

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0080055 (43) 공개일자 2011년07월12일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C25D 11/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0000211 (22) 출원일자 2010년01월04일 심사청구일자 2010년01월04일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 탁용석 서울특별시 서초구 잠원동 신반포 한신 APT 336동 906호 최진섭 경기도 부천시 중동 무지개마을 LG 아파트 1212동 401호 조윤경 인천광역시 남동구 만수2동 5-458 현일맨션 104동 B02호 (74) 대리인 특허법인태백	

전체 청구항 수 : 총 5 항

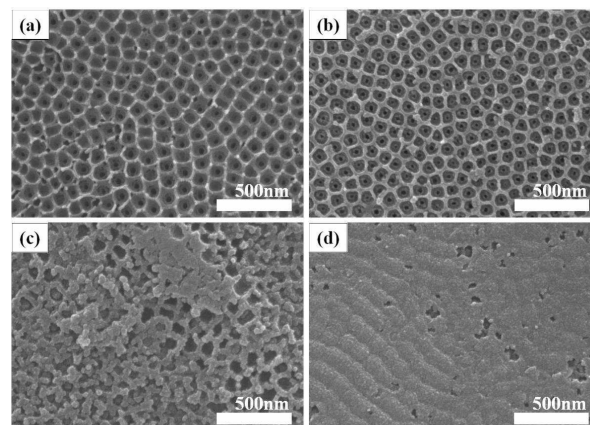
(54) 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가하는 단계, 및 상기 전기 충격에 의하여, 상기 TiO_2 나노튜브의 다공층 하부에 폐쇄되어 있는 배리어층을 오픈함에 따라, 관통된 형태의 TiO_2 나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법을 제공한다.

개시된 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법에 따르면, 양극산화된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가함에 따라 배리어층이 균일하게 제거된 TiO_2 나노멤브레인 구조를 단시간에 용이하게 제공할 수 있는 이점이 있다. 또한, 전기 충격 방법으로서 단계적 전압 하강 방법을 이용하는 경우, 시작 전압의 크기와 전압 하강 속도 조절을 통해 포어의 오픈 정도를 조절할 수 있다. 또한, 전압 상승 방법을 이용하는 경우, 양극산화 전압보다 높은 전압을 설정된 시간 동안 유지함으로써 포어의 오픈 정도를 조절할 수 있다.

대표도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2088202461

부처명 교육인적자원부

연구관리전문기관

연구사업명 기초연구과제지원(이공분야)

연구과제명 전기화학법에 의한 나노구조를 갖는 염료감응 태양전지용 TiO₂ 전극 합성 연구

기여율

주관기관 한국학술진흥재단

연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

양극산화에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가하는 단계; 및

상기 전기 충격에 의하여, 상기 TiO_2 나노튜브의 다공층 하부에 폐쇄되어 있는 배리어층을 오픈함에 따라, 관통된 형태의 TiO_2 나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 전기 충격을 가하는 단계는,

상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 Ti 박판 상에 전압의 크기를 단계적으로 낮추면서 인가하되, 시작 전압의 크기와 전압 하강 속도를 조절하여 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 전기 충격을 가하는 단계는,

상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 양극산화시 사용된 전압보다 높은 전압을 상기 Ti 박판 상에 인가하되, 설정된 시간 동안 전압 인가 상태를 유지하면서 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법.

청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 양극산화 용액은 플루오라이드 이온(F^-)이 포함된 용액이고,

상기 전압 인가에 따라 상기 배리어층을 향해 이동하는 상기 플루오라이드 이온(F^-)의 속도를 빠르게 하여 상기 배리어층을 파괴시켜서 오픈하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 TiO_2 나노튜브는 상기 다공층의 분포가 균일하도록, 상기 양극산화를 복수 회 거친 나노튜브인 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 양극산화방법에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브에 전기충격을 가하여 배리어층이 제거된 타이타늄 산화물 나노멤브레인 구조를 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

석유자원의 고갈로 에너지에 대한 수요가 높아지면서 대체에너지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 현재 태양에너지를 이용한 연구 중 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell)는 기존의 p-n 접합 태양전지와

달리 투명하게 만들 수 있고, 얇고 가볍기 때문에 플렉서블한 태양전지를 구현할 수 있다.

[0003] 염료감응형 태양전지에 가장 많이 응용되고 있는 전극은 TiO_2 (타이타늄 산화물)로서, 애너테이즈(anatase) 상에서 10% 대의 효율을 보이고 있으며, 다른 물질과의 복합체 형태를 이루어 구성한 염료감응형 태양전지의 경우 11.04% 정도의 효율을 갖는 것으로 보고되고 있다. 그러나, 이 효율은 이론적 효율인 33%에 크게 못 미치고 있다. 태양전지의 효율을 증가시키기 위한 방법으로는 TiO_2 전극 구조개발, 염료의 개발, Cell 구조 개선 등이 있다.

[0004] 최근 양극산화방법에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브가 많은 관심을 끌고 있다. 양극산화방법에 의해 제조된 TiO_2 는 상기 염료감응형 태양전지뿐만 아니라, 화학/기체/생물학적 센서, 광촉매 등 여러 분야에 응용될 수 있다.

[0005] 이러한 TiO_2 나노튜브는 넓은 표면적을 가지는 반면, 결정 입계(grain boundary)로 인하여 전자전달의 손실 문제가 있다. 즉, TiO_2 나노튜브는 여러 기공(pore)들로 형성된 다공층과, 다공층의 바닥에 막혀있는 배리어층(barrier)으로 구분되는데, 나노튜브의 바닥 부분에 있는 배리어층은 결정 입계의 존재에 의한 전자전달의 손실을 일으켜서 셀(Cell)의 성능 저하를 가져온다.

[0006] 따라서, 염료감응형 태양전지에 TiO_2 나노튜브를 광전극으로 적용할 경우, 그 효율을 향상시키기 위해서는 상기 배리어층의 제거가 필수적이다. 상기 배리어층은 불산용액에서 화학적 처리를 통해 제거될 수 있고, 이렇게 배리어층이 제거된 나노튜브 구조는 멤브레인 형태를 띄게 된다. 그러나, 상기의 화학적 처리를 통한 방법은 배리어층을 불균일하게 제거함에 따라, 각각의 포어별로 균일하고 고른 오픈을 기대할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 양극산화방법으로 제조된 타이타늄 나노튜브에 전기충격을 가하여 배리어층을 균일하게 제거할 수 있는, 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가하는 단계, 및 상기 전기 충격에 의하여, 상기 TiO_2 나노튜브의 다공층 하부에 폐쇄되어 있는 배리어층을 오픈함에 따라, 관통된 형태의 TiO_2 나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법을 제공한다.

[0009] 그 일 실시예로서, 상기 전기 충격을 가하는 단계는, 상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 Ti 박판 상에 전압의 크기를 단계적으로 낮추면서 인가하되, 시작 전압의 크기와 전압 하강 속도를 조절하여 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절할 수 있다.

[0010] 다른 실시예로서, 상기 전기 충격을 가하는 단계는, 상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 양극산화시 사용된 전압보다 높은 전압을 상기 Ti 박판 상에 인가하되, 설정된 시간 동안 전압 인가 상태를 유지하면서 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절할 수 있다.

[0011] 그리고, 상기 양극산화 용액은 플루오라이드 이온(F^-)이 포함된 용액이고, 상기 전압 인가에 따라 상기 배리어층을 향해 이동하는 상기 플루오라이드 이온(F^-)의 속도를 빠르게 하여 상기 배리어층을 파괴시켜서 오픈할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 TiO_2 나노튜브는 상기 다공층의 분포가 균일하도록, 상기 양극산화를 복수 회 거친 나노튜브일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법에 따르면, 양극산화된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가함에 따라 배리어층이 균일하게 제거된 TiO_2 나노멤브레인 구조를 단시간에 용이하게 제공할 수 있는 이점이 있다. 또한, 전기 충격 방법으로서 단계적 전압 하강 방법을 이용하는 경우, 시작

전압의 크기와 전압 하강 속도 조절을 통해 포어의 오픈 정도를 조절할 수 있다. 또한, 전압 상승 방법을 이용하는 경우, 양극산화 전압보다 높은 전압을 설정된 시간 동안 유지함으로써 포어의 오픈 정도를 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은 플루오라이드 이온이 포함된 양극산화 용액 내에서 TiO_2 나노튜브의 성장 모습을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 사용되는 TiO_2 나노튜브의 제작을 위한 양극산화 장치의 구성도이다.

도 3은 본 발명에 따른 단계적 전압 하강 방법을 설명하는 구성도이다.

도 4는 본 발명에 따른 양극산화법에 의한 TiO_2 나노튜브의 바닥 정렬도 비교이다.

도 5는 본 발명에 따른 1단계 양극산화 및 2단계 양극산화로 형성된 TiO_2 나노튜브의 바닥의 FE-SEM 이미지이다.

도 6은 상기 1단계 양극산화 이후, 40V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다.

도 7은 상기 2단계 양극산화 이후, 40V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다.

도 8은 상기 1단계 양극산화 이후, 100V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다.

도 9는 상기 2단계 양극산화 이후, 100V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다.

도 10은 상기 2단계 양극산화 이후, 전압을 100V로 상승시킨 다음 일정 시간 유지했을 경우 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 11은 상기 2단계 양극산화 이후, 다양한 전압에서 5초간 유지했을 경우 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 12는 포어 오픈 이후, TiO_2 나노튜브의 바닥 부분에 존재하는 F^- 이온의 양을 XPS 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 양극산화 후 전기충격에 의한 타이타늄 산화물 나노멤브레인 제조 방법에 관하여 상세히 알아본다. 다만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아님은 자명하다.

[0016]

먼저, 양극산화(Anodization) 방법에 의해 TiO_2 나노튜브를 제조한다.

[0017]

상기 TiO_2 나노튜브가 형성되는 원리는 다음과 같다. 상기 양극산화 방법은 정렬이 잘 된 TiO_2 나노튜브를 합성하는 가장 간단한 기술 중 하나이다. 나노튜브의 길이는 양극산화 반응 동안 Ti의 용출속도에 영향을 받는다.

[0018]

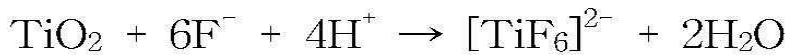
양극산화 용액으로서 에틸렌글리콜, 글리세린, DMSO(Dimethyl Sulfoxide; 디메틸설폭사이드) 등의 유기용매를 이용하여 TiO_2 나노튜브를 성장시키면, 잘 정렬된 TiO_2 나노튜브를 형성할 수 있다. 또한, 플루오라이드 이온(F^-)이 포함된 용액 내에서 Ti를 양극산화하면 다음과 같은 반응에 의해 TiO_2 나노튜브가 형성된다.

화학식 1

[0019]



화학식 2



[0020]

[0021]

TiO₂ 나노튜브가 형성되는 반응은 전기적, 화학적 조건의 영향을 받는데, 그 조건은 인가된 전압, 용액의 조성 및 pH 영향 등이 있으며 이것이 TiO₂ 나노튜브의 모양을 결정한다.

[0022]

도 1은 플루오라이드 이온이 포함된 양극산화 용액 내에서 TiO₂ 나노튜브의 성장 모습을 나타낸다. TiO₂ 나노튜브는 F⁻ 이온이 포함된 용액에서 용출반응(dissolution)과 산화막 형성반응(oxide formation)이 동시에 발생하면서 형성된다. 화학식 1의 반응은 TiO₂ 형성반응식이고, 화학식 2의 반응은 TiO₂ 용출반응식이다.

[0023]

두 화학식은 TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분에서 발생하며, 반응은 도 1을 참조하여 다음과 같이 이루어진다.

[0024]

1. F⁻ 이온은 인가된 전압, 즉 전기장에 의해 TiO₂층을 통과한다.

[0025]

2. F⁻ 이온은 Ti⁴⁺ 이온과 TiF₆²⁻ 형태의 복합체를 이루어서 다시 TiO₂ 층을 통과하여 용액 상으로 용출된다(F⁻ 이온은 원자반경이 작기 때문에 TiO₂의 격자 사이를 통과한다).

[0026]

3. 2의 반응과 동시에 전기장으로 인하여 TiO₂ 층을 통과한 O²⁻가 경쟁적으로 이동해온다. O²⁻는 Ti⁴⁺와 반응하여 TiO₂를 형성한다.

[0027]

TiO₂ 나노튜브의 성장방향은 Ti 면에 수직으로 성장하며, 옥사이드층의 성장 및 용출방향은 도 1의 화살표 방향과 같다. 위와 같은 반응은 일정한 전기장, 즉 일정한 전압 또는 일정한 전류를 가하였을 경우 발생하는 반응이다. 일정한 전압 또는 전류를 가하고 있을 경우, TiO₂ 용출반응과 TiO₂ 성장반응은 Ti 금속면의 수직방향으로 평행상태를 유지하며 나노튜브 형태로 성장하게 된다.

[0028]

상기 형성된 TiO₂ 나노튜브는 여러 기공들로 형성된 다공층(pore)과, 다공층의 바닥 부분에 있는 배리어층(barrier)으로 나뉘며, 바닥 부분에 존재하는 배리어층은 전자전달의 손실을 일으켜서 셀(Cell)의 성능 저하를 가져온다.

[0029]

따라서, 상기 TiO₂ 나노튜브의 바닥부분에 해당되는 배리어층만을 선택적으로 제거하기 위해서는 TiO₂층의 용출과 성장의 평형을 깨고 용출반응을 빠르게 진행시켜야 한다. 이는 TiO₂의 성장반응에 대비한 용출반응의 상대 속도를 증가시킨다는 것을 의미한다. 즉, TiO₂층의 용출속도를 상대적으로 빠르게 하거나 TiO₂층의 성장속도를 상대적으로 느리게 함으로써 TiO₂ 배리어층을 제거할 수 있다.

[0030]

이하에서는, TiO₂ 나노튜브를 형성하고, 이 나노튜브에 전기충격을 가하여 배리어층을 제거하는 방법에 관하여 상세히 설명한다.

[0031]

< 실시예 1> 양극산화 방법을 이용하여 TiO₂ 나노튜브 형성

[0032]

먼저, 알드리치(Aldrich)사에서 제조된 순도 99.7%, 두께 0.127mm의 Ti 박판(Ti foil)을 준비한 다음, 초음파가 가해진 상태의 아세톤, 이소프로판올, 메탄올 용액을 이용하여 상기 Ti 박판을 10분씩 세척하였다.

[0033]

양극산화 용액은 0.25wt% NH₄F(암모늄플루오라이드)와 1.0wt% 증류수를 혼합한 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol) 용액이 사용되었다. TiO₂ 나노튜브는 양극산화를 1단계 방법과 2단계 방법을 적용한 것을 포함하여 두 종류의 샘플을 준비하였다. 상기 1단계 방법과 2단계 방법은 후술할 것이다.

[0034]

도 2는 본 발명에 사용되는 TiO₂ 나노튜브의 제작을 위한 양극산화 장치의 구성도이다. 전극 구성 방법은 2전극 시스템을 사용하였으며, 작업전극에는 Ti 박판을, 상대 전극에는 백금 와이어(Pt wire)를 사용하였다.

- [0035] 1단계 양극산화 방법에서는 정전압 방법으로 40V 전압을 3시간 동안 인가하여 제작한다. 2단계 양극산화 방법에서는 정전압 방법으로 40V 전압을 2시간 동안 인가한 후에 형성된 첫 번째 TiO_2 층을 제거하고, 이 첫 번째 TiO_2 층이 제거된 Ti 박판에 다시 40V의 전압을 3시간 동안 인가하여 제작한다.
- [0036] < 실시예 2 > TiO_2 나노튜브의 배리어층 제거 및 포어 오프닝(pore opening)
- [0037] 양극산화 후 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을, 상기 양극산화 용액과 동일한 용액 즉, 플루오라이드 이온(F^-)이 포함된 용액 내에 배치한 다음, 전기충격을 가하여 상기 TiO_2 나노튜브 하부의 막혀 있는 배리어층을 제거하여 오픈하는 실험을 시행하였다. 즉, 상기 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브에 전기 충격을 가하면, 상기 전기 충격에 의하여, TiO_2 나노튜브의 다공층 하부에 폐쇄되어 있는 배리어층이 오픈됨에 따라, 상하로 관통된 형태의 TiO_2 나노튜브 즉, TiO_2 나노멤브레인 구조를 형성할 수 있다.
- [0038] 사용되는 전기 충격 방법은 크게 두 가지가 있으며, 하나는 '단계적 전압 하강 방법(stepwise reduction)'이고, 다른 하나는 '전압 상승 방법(step increase)'이다.
- [0039] 먼저, 상기 단계적 전압 하강 방법은, 상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 Ti 박판 상에 전압의 크기를 시간 간격마다 단계적으로 낮추면서 인가하되, 시작 전압의 크기와 전압 하강 속도를 조절하여 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절한다.
- [0040] 도 3은 이러한 본 발명에 따른 단계적 전압 하강 방법을 설명하는 구성도이다. 상기 단계적 전압 하강 방법은 도 3의 (a)와 같이 40V 에서 10V로 낮추는 실험과, 도 3의 (b)와 같이 100V에서 10V로 낮추는 실험을 실행하였다.
- [0041] 다른 한 방법인, 상기 전압 상승 방법은, 상기 양극산화에 사용된 양극산화 용액과 동일한 용액 내에 상기 TiO_2 나노튜브가 형성된 Ti 박판을 배치하고, 상기 양극산화시 사용된 전압(ew, 40V)보다 높은 전압을 상기 Ti 박판 상에 인가하되, 설정된 시간 동안 전압 인가 상태를 유지하면서 상기 배리어층의 오픈 정도를 조절한다. 즉, 전압 상승 방법은 일정전압으로 양극산화를 수행한 뒤, 양극산화 전압(ew, 40V)보다 높은 전압으로 상승시키고 일정시간 유지하는 방법이다.
- [0042] < 분석 방법 > TiO_2 나노튜브 바닥의 형상 및 성분 분석
- [0043] TiO_2 나노튜브 바닥의 형상은 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4300)을 통해 분석하였고, TiO_2 나노튜브 바닥의 성분은 X-선광전자분광기(thermo Fisher Scientific, K-alpha)를 통해 분석하였다.
- [0044] < 결과 1 > 양극산화법에 의한 TiO_2 나노튜브의 바닥 정렬도 비교
- [0045] 초기 Ti 금속의 표면상태는 연마상태에 따라서 표면이 불균일하고 불순물이 많은 상태이다. 또한 표면 위에 생긴 자연 산화막 역시 불균일한 형태를 지니고 있어, 1단계 양극산화를 진행하였을 경우 TiO_2 나노튜브의 바닥(bottom)의 정렬도가 떨어진다.
- [0046] 도 4는 본 발명에 따른 양극산화법에 의한 TiO_2 나노튜브의 바닥 정렬도 비교이다. 도 4의 윗 그림은 상기 1단계 양극산화를 이용한 경우이고, 아래 그림은 2단계 양극산화 방법을 이용한 경우이다.
- [0047] TiO_2 나노튜브의 바닥이 균일하지 못한 1단계 양극산화의 경우, 양극산화 후 전기충격을 통한 포어 오프닝 과정에서 도 4의 윗 그림과 같이 불균일한 전하분포를 가져옴에 따라, 포어 오프닝 또한 불균일하거나 잘 이루어지지 않게 된다.
- [0048] 도 5는 본 발명에 따른 1단계 양극산화 및 2단계 양극산화로 형성된 TiO_2 나노튜브의 바닥의 FE-SEM 이미지이다. 도 5의 (a)는 1단계 양극산화, (b)는 2단계 양극산화를 이용한 것이다. 즉, 1단계 양극산화로 형성된 TiO_2 나노튜브의 바닥보다, 2단계 양극산화로 형성된 TiO_2 나노튜브의 바닥 정렬도가 더욱 우수한 것을 알 수 있다. 이상과 같이, 상기 TiO_2 나노튜브는 상기 양극산화를 복수 회 거쳐 제조된 경우, 상기 다공층의 분포 및 정렬을 더욱 균일하게 형성할 수 있음이 확인된다.

[0049] < 결과 2 > 단계적 전압 하강 방법(40V→10V)에 따른 TiO₂ 나노튜브 바닥부분 변화

[0050] 일정전압에서 양극산화를 수행한 이후, 일정전압 상태에서 전압을 단계적으로 감소시킬 경우, 전압 감소 직후 이미 형성된 TiO₂층을 통해서 수퍼옥사이드 이온(O²⁻)과 플루오라이드 이온(F⁻)이 움직이게 된다. 여기서, 이온의 이동은 도 1을 참조한다. 이때, 감소된 전압만큼 O²⁻ 이온과 F⁻ 이온의 움직임 속도 또한 느려지게 되는데, 이온의 크기가 작은 F⁻ 이온이 O²⁻ 이온보다 더 빠른 속도로 TiO₂의 두께를 극복하고 격자를 통과하게 되므로, 용출속도가 전압감소 초기에 상대적으로 빨라진다. 어느 정도 용출이 일어나고 난 뒤에는 TiO₂의 두께가 얇아짐에 따라, 다시 O²⁻ 이온이 TiO₂를 통과하게 되므로 다시 산화층 형성이 시작된다. 따라서, 전압 하강속도가 빠를수록 TiO₂ 나노튜브 바닥의 용출반응이 우세하게 일어나게 된다.

[0051] 도 6은 상기 1단계 양극산화 이후, 40V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다. 그리고, 도 7은 상기 2단계 양극산화 이후, 40V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다. 도 6과 도 7 모두, (a)는 0.01V/sec, (b)는 0.1V/sec, (c)는 1V/sec, (d)는 5V/sec의 속도로 전압을 하강시킨 것이다.

[0052] 도 6을 참조하면, 상기 1단계 양극산화로 실험한 TiO₂ 나노튜브는 고르지 못한 전하 분포로 인해 배리어층이 잘 제거되지 않아 포어의 바닥 오픈이 제대로 이루어지지 않은 것을 볼 수 있다. 도 7을 참조하면, 상기 2단계 양극산화로 실험한 TiO₂ 나노튜브는 전압 하강속도가 빠를수록 배리어층이 잘 제거되어, 바닥 부분에 더 많은 개수의 포어가 오픈된 것을 알 수 있다. 반면, 전압하강속도가 느리면 용출 후 산화층 형성이 시작되기 때문에, 도 7의 (a) 부분과 같이 바닥 부분에 산화막이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0053] 상기와 같은 결과에 따르면, 40V부터 10V까지의 전압하강에 따른 차이는 크지 않으며 빠른 시간 내에 용출이 종료되기 때문에, 바닥 부분의 균일한 포어 오픈을 기대할 수 없었다. 따라서, 더 큰 전압하강을 통한 포어의 오픈 실험을 아래와 같이 수행해 보았다.

[0054] < 결과 3 > 단계적 전압 하강 방법(100V→10V)에 따른 TiO₂ 나노튜브 바닥부분 변화

[0055] 도 8은 상기 1단계 양극산화 이후, 100V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다. 도 9는 상기 2단계 양극산화 이후, 100V부터 10V까지 단계적 전압 하강을 수행한 TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분의 FE-SEM 이미지이다. 도 8과 도 9 모두, (a)는 1V/sec, (b)는 5V/sec, (c)는 10V/sec, (d)는 20V/sec의 속도로 전압을 하강시킨 것이다.

[0056] 결과를 살펴보면, 도 8 및 도 9 모두, 도 6 및 도 7의 경우에 비해, 바닥이 오픈된 포어의 개수가 증가하였을 뿐만 아니라, 바닥 부분의 전면에 걸쳐 포어가 고르고 균일하게 오픈 되었음을 알 수 있다.

[0057] 그러나, 앞서 40V에서 10V까지의 전압 하강 결과와는 달리, 전압 하강속도가 빠를 때보다 느릴 때, 포어의 바닥 오픈이 더욱 균일하게 이루어진 것을 도 8 및 도 9를 통해 확인할 수 있다. 이것은, 양극산화에 사용된 전압(40V)보다 큰 전압 즉, 100V에서 단계적 전압 하강을 시작했을 경우, TiO₂ 나노튜브의 바닥 부분에서 강한 전기장이 걸리면서 용출이 빠르게 시작되기 때문이다.

[0058] 즉, 단계적 전압 하강 방법의 경우는, 시작 전압이 높으면서 시작 전압에 일정시간 노출이 되어야 바닥 부분의 포어 오픈이 더욱 잘 이루어짐을 알 수 있다. 다시 말해서, 단계적 전압 하강을 시행할 경우, 시작 전압의 크기와 전압 하강속도가 중요한 요인으로 작용한다. 또한, 전하의 분포로 인해 2단계 양극산화를 통해 형성된 도 9의 TiO₂ 나노튜브의 경우, 1단계 양극산화에 의해 형성된 도 8의 경우에 비해 더욱 고른 포어 오픈의 분포를 나타냄을 알 수 있다.

[0059] < 결과 4 > 전압 상승 방법에 따른 TiO₂ 나노튜브 바닥부분 변화

[0060] 앞서, 단계적 전압 하강 실험을 통해서 전압 하강 시 하강속도와 초기 전압의 변화를 통해서 용출속도와 산화층 형성속도를 조절하여 포어 오픈의 균일도를 조절할 수 있었다.

[0061] 초기전압의 영향을 자세히 알아보기 위해서, 전압 상승 방법으로 실험을 진행하였다. 도 10은 상기 2단계 양극

산화 이후, 전압을 100V로 상승시킨 다음 일정 시간 유지했을 경우 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 10의 (a)는 1 sec, (b)는 5 sec, (c)는 10 sec, (d)는 15 sec 동안 각각 상기 100V 전압을 유지한 경우이다.

[0062] 도 10의 (a)를 참조하면, TiO_2 나노튜브의 바닥은, 고전압의 산화막 파괴(oxide breakdown) 현상만으로도 포어 오픈이 발생한 것을 알 수 있다. 또한, 도 10의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 100V 전압 유지시간이 1초에서 10초로 길어질수록, 포어가 좀 더 균일하고 더 많은 개수로 오픈된 것을 관찰할 수 있다.

[0063] 그러나, 도 10의 (d)를 참조하면, 100V를 15초 동안 유지한 TiO_2 나노튜브의 바닥은, 산화막 용출반응과 형성반응이 평형을 이루면서 나노튜브가 다시 성장하기 시작하기 때문에 포어 구조가 다시 막히게 된다. 또한, 도 10의 (a)를 보면, 100V로 전압 상승을 하였을 경우, 아주 짧은 시간인 1초만 유지해도 포어가 열리게 된다.

[0064] 따라서, 100V 이외에 40V보다 높은 다양한 전압으로 전압 상승 방법의 실험을 진행하였다. 도 11은 상기 2단계 양극산화 이후, 다양한 전압에서 5초간 유지했을 경우 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 11의 (a)는 60V, (b)는 80V, (c)는 100V, (d)는 150V, (e)는 200V 전압을 사용한 경우이다.

[0065] 도 11의 결과를 살펴보면, 60V에서 100V까지 전압이 높아질수록, 포어의 개수뿐만 아니라, 포어(Pore) 내의 홀(Hole)의 개수가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다(크게 생긴 구멍을 포어(Pore), 튜브 내부와 직접 연결된 통로로 뚫린 가운데 작은 구멍을 홀(Hole)로 본다).

[0066] 그러나, 100V를 넘어서면서, 높은 전압에 의해 용출 반응이 점점 강해짐에 따라, 도 11의 (d)를 참조하면, 150V부터는 일부는 포어가 형성되고 일부는 튜브구조 자체가 강한 전압에 의해 붕괴된 모습이 관찰된다. 또한, 도 11의 (e)를 보면, 200V에서는 튜브 구조의 대부분이 붕괴되거나 붕괴된 것을 확인할 수 있다.

[0067] < 결과 5 > 플루오라이드 이온(F^-)이 포어 오픈에 미치는 영향

[0068] 상기 플루오라이드 이온, 즉 F^- 이온은 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분에서 TiF_6^{2-} 형태로 존재한다. 전압을 가하여 반응을 일으킬 경우, TiF_6^{2-} 형태로 존재하던 F^- 이온은 양극에 의해 TiO_2 의 격자 사이를 통과하여 TiO_2 나노튜브의 바닥 가장 아래쪽으로 이동하게 된다.

[0069] 앞서, 단계적 전압 하강 방법의 경우 산화막 형성속도를 조절함으로써 상대적인 F^- 이온의 이동 빠르기를 빠르게 하여 포어 바닥을 오픈시키는 메커니즘을 가지고 있다. 전압 상승 방법의 경우 F^- 이온이 빠르게 움직이도록 강한 전압을 가함으로써 바닥 부분이 파괴되고 포어가 오픈된다. 따라서, 포어의 오픈은 F^- 이온에 의해 바닥 부분 즉, 배리어층이 파괴되는 현상이므로, 배리어층의 제거가 완전히 진행될수록 바닥에 존재하는 F^- 이온의 양도 적어지게 된다. 요약하면, 상기 전압 인가에 따라 상기 배리어층을 향해 이동하는 상기 F^- 이온의 속도를 빠르게 하여 상기 배리어층을 파괴시켜서 포어의 바닥 부분을 오픈하는 것이다.

[0070] 도 12는 포어 오픈 이후, TiO_2 나노튜브의 바닥 부분에 존재하는 F^- 이온의 양을 XPS 분석한 결과이다. (a)는 2단계 양극산화 이후, 100V에서 5초간 유지한 경우이고, (b)는 1단계 양극산화 이후, 100V에서 5초간 유지한 경우이고, (c)는 2단계 양극산화 이후, 60V에서 5초간 유지한 경우를 나타낸다.

[0071] 그 결과를 보면, 바닥 부분 전체에 걸쳐 배리어층이 고르게 제거된 TiO_2 나노튜브인 (a) 경우에서 F^- 의 함량이 가장 적었고, 배리어층이 덜 제거된 TiO_2 나노튜브인 (c)에서 F^- 의 함량이 더 많음을 알 수 있다.

[0072] 상기의 모든 결과들을 요약하면 다음과 같이 정리된다.

[0073] 본 발명에서는 염료감응형 태양전지의 광전극에 적용할 TiO_2 나노튜브를 전기화학적으로 제조하고, 전자의 재결합 현상 및 전자전달 방해를 감소시키고자, TiO_2 나노튜브 바닥의 막혀있는 배리어층을 전기화학적으로 오픈하여 관통된 형태의 나노튜브를 형성하는 실험을 진행하였다.

[0074] 여기서, 1단계와 2단계의 두 가지 방법의 양극산화를 개별 수행한 후, 각각에 대해 전기충격을 통해 TiO_2 나노튜브

브의 바닥 부분을 오픈하는 실험을 수행하였다. 바닥 부분의 전하 분포가 균일할수록, 균일한 포어 분포를 나타내기 때문에, 상기 2단계 또는 그 이상의 단계를 거쳐 양극산화를 수행한 TiO_2 나노튜브에서 더욱 균일한 포어 분포를 보였다.

[0075] 전기화학적으로 포어를 오픈하는 두 가지 방법으로서, 단계적 전압 하강 방법, 그리고 전압 상승 방법이 있다. 이 두 가지 방법은 나노튜브 상에서 TiO_2 의 용출과 형성속도를 조절하는 방법이다.

[0076] 단계적 전압 하강 방법의 경우, 양극산화에 사용된 전압인 40V부터 10V까지 전압을 하강시키되, 전압 하강속도를 다양하게 조절한 결과, 전압 하강속도가 빠를수록 오픈된 포어의 개수가 증가하였다. 이는 전압하강시 반응 초기의 TiO_2 형성속도가 단시간 동안 낮아지는 현상을 이용한 것으로서, 상기 형성속도에 대비한 상대적 용출속도가 증가하기 때문이다. 단계적 전압하강 방법에서, 100V부터 10V까지 전압 하강속도를 조절하였을 경우, 초기 전압이 40V인 앞서의 경우와는 달리 하강속도가 오히려 느릴수록 오픈된 포어의 개수가 증가하였다. 이는 고전압에 의한 파괴 현상으로서, TiO_2 바닥 부분이 급격히 빠르게 용출되기 때문이다.

[0077] 고전압에 의한 용출 현상을 규명하기 위해, 전압 상승 방법을 이용하여, 100V로 전압을 상승시킨 결과, 100V에 머무르는 시간이 어느 정도 유지되면 포어가 뚫려서 오픈되고 홀이 관찰되며, 15초 이상에서는 다시 산화층 형성이 진행되어 포어가 막히는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한, 40V보다 높은 전압에 일정시간 노출되면, 포어가 뚫리기 시작하며, 고전압으로 갈수록 포어의 오픈 분포를 더욱 고르게 형성할 수 있으나, 150V부터는 강한 용출에 의해 튜브 구조가 무너지는 것을 알수 있었다.

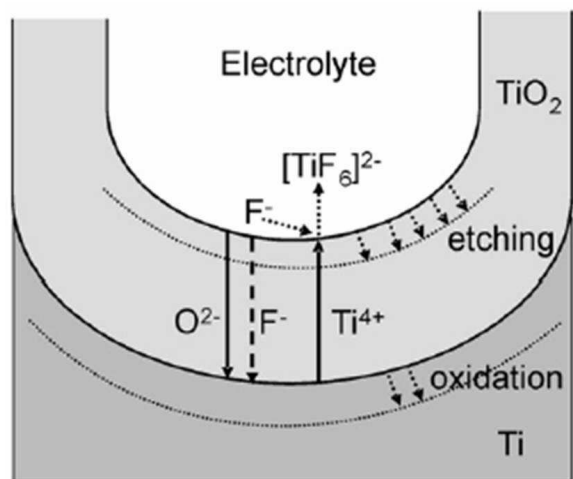
[0078] XPS 데이터의 정량분석을 통해 알 수 있는 것은, 배리어층이 전체에 걸쳐 고르게 제거된 TiO_2 나노튜브의 경우, F^- 이온의 함량이 가장 적은 것으로 나타났다. 이는 포어가 형성되면서 TiO_2 나노튜브의 바닥에 분포한 F^- 이온이 TiO_2 나노튜브의 바닥 부분과 함께 용출되기 때문이다.

[0079] 상기와 같은 방법의 나노멤브레인 제조 방법에 따르면, 멤브레인 구조를 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하기 때문에, 향후 타이타늄을 양극 산화한 후 멤브레인 구조를 만드는 모든 공정에 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 상기한 제조 방법은 염료감응형 태양전지 용도뿐만 아니라, 광촉매, 나노 멤브레인, 임플란트, 바이오센서에 적용되어 사용될 수 있음은 물론이다.

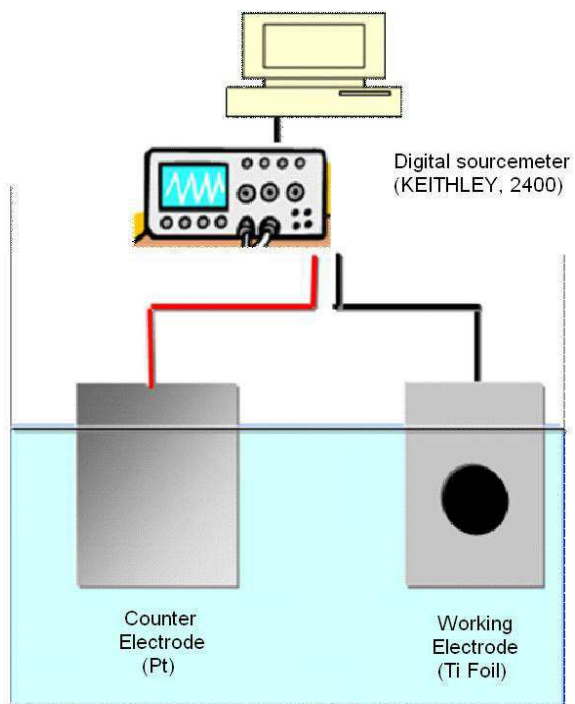
[0080] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능한 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

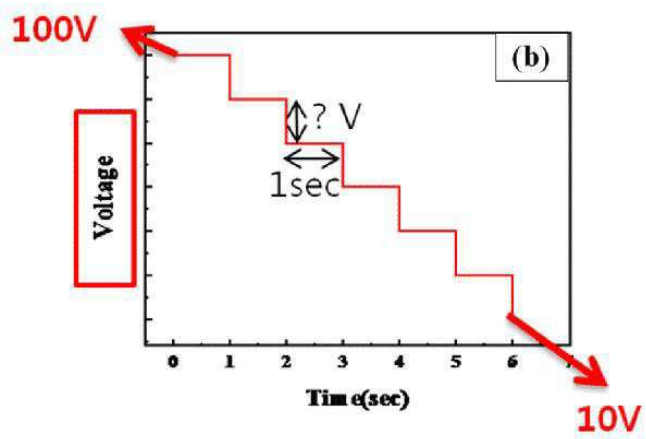
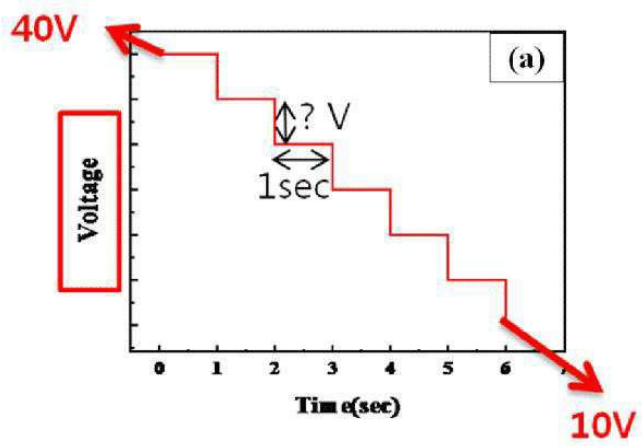
도면1



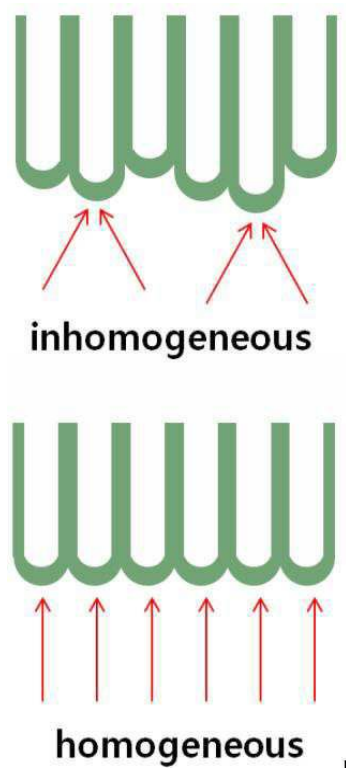
도면2



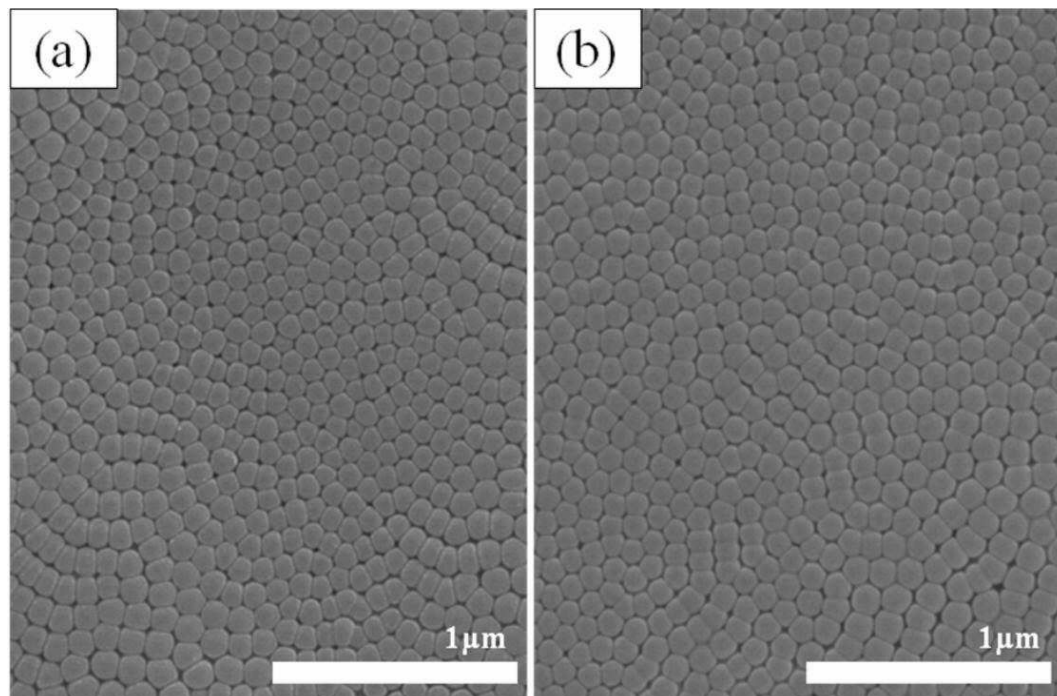
도면3



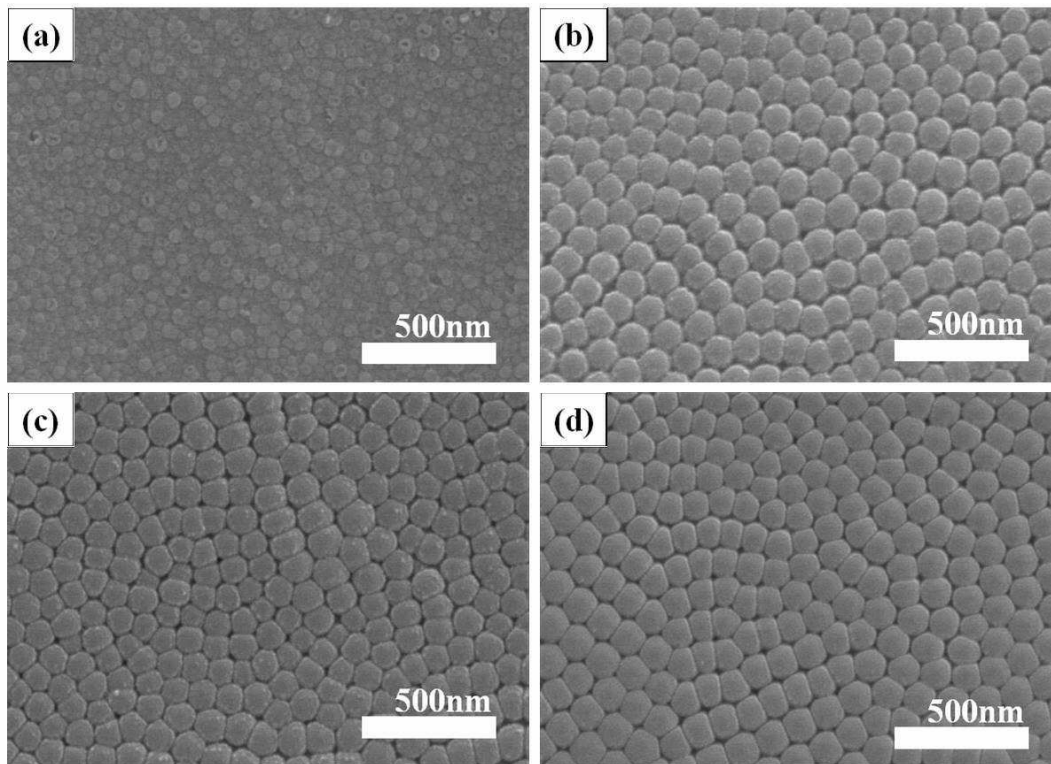
도면4



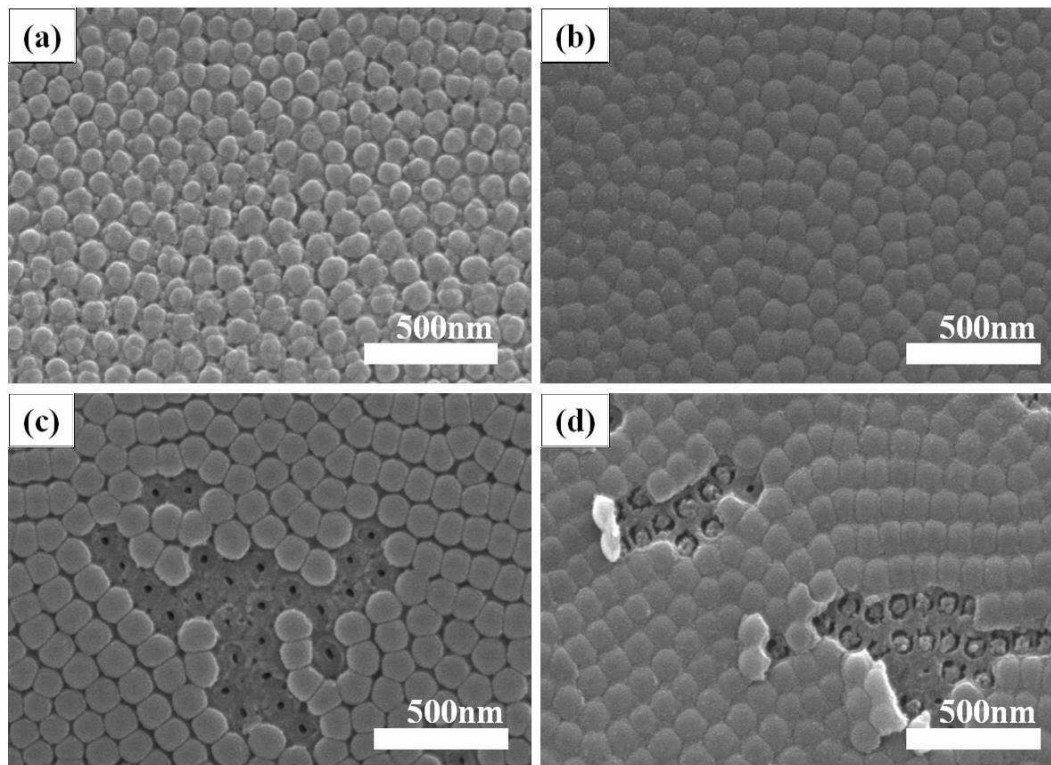
도면5



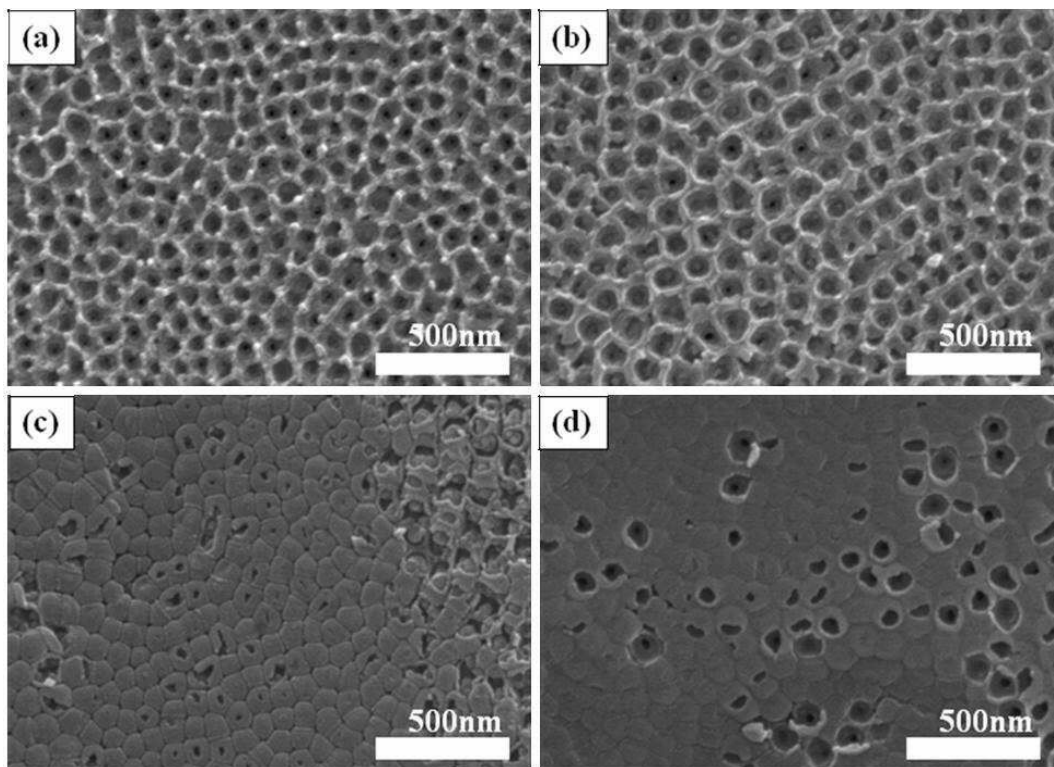
도면6



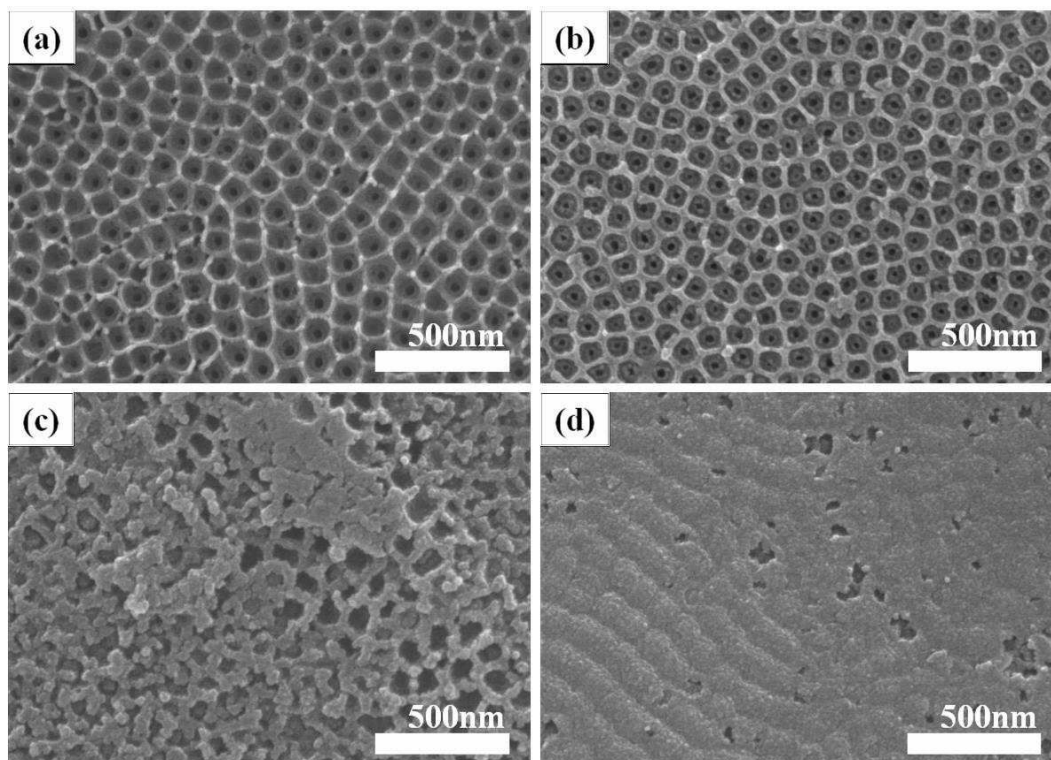
도면7



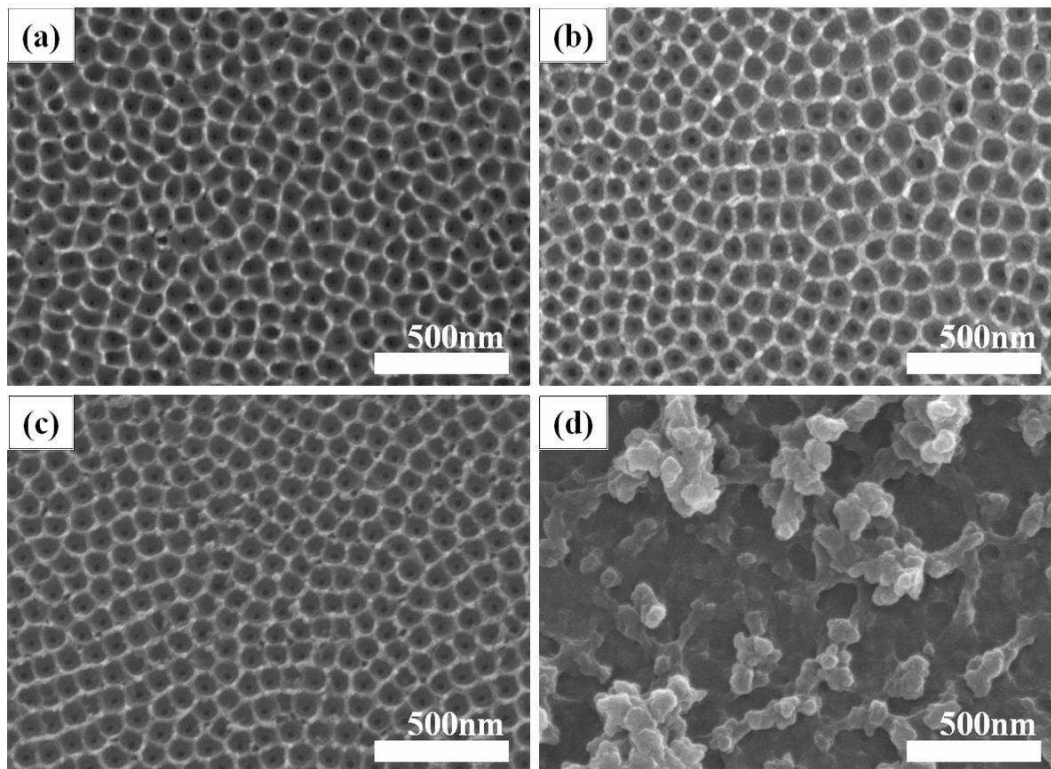
도면8



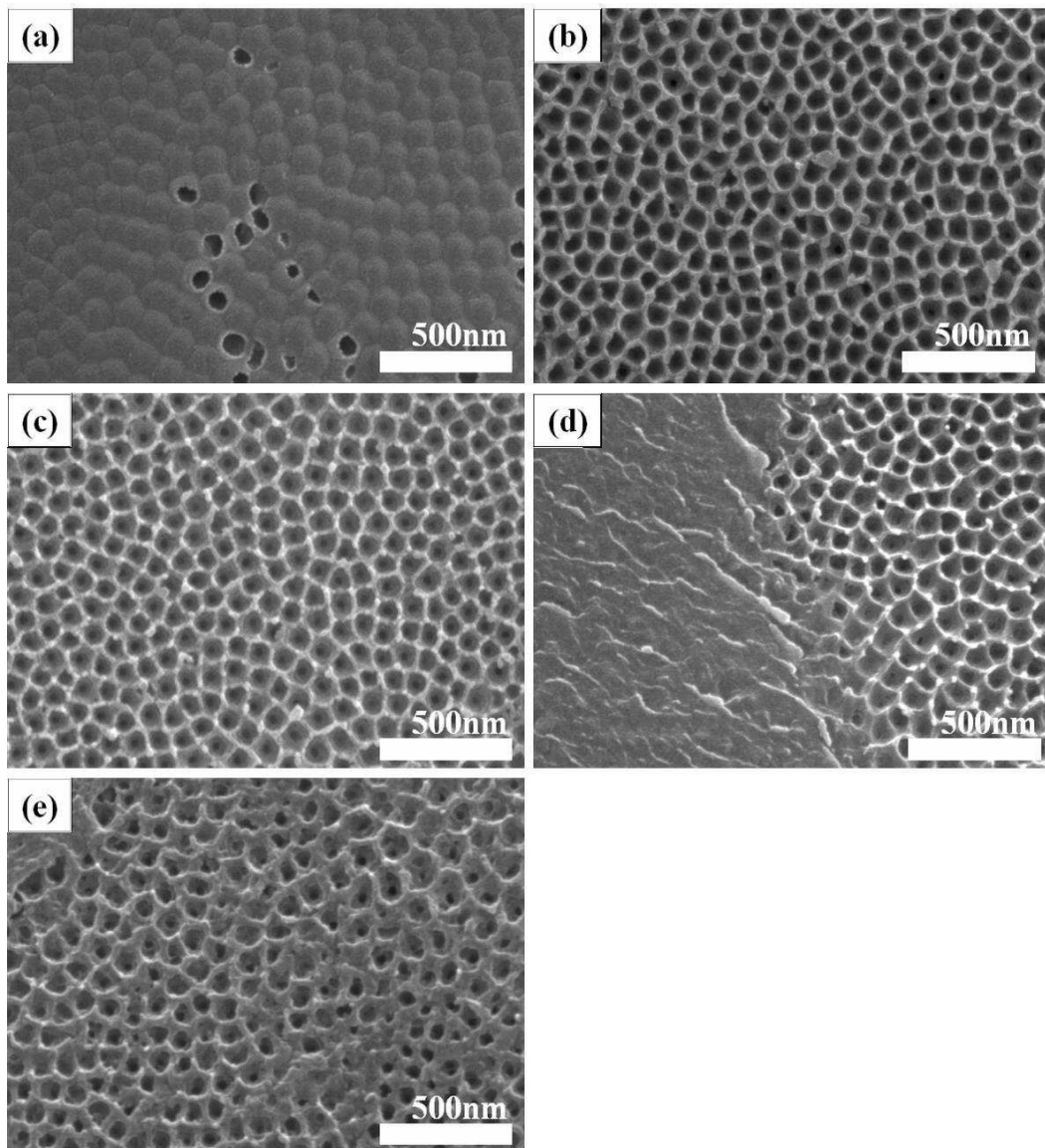
도면9



도면10



도면11



도면12

