

에탄올/황산 혼합액에서 양극산화법을 이용한 자기정렬된 ZnO 줄무늬 구조 제조 연구

김성중 · 최진섭[†]

요업(세라믹)기술원, 청정 바이오소재팀
153-801 서울시 금천구 가산동
(2008년 3월 20일 접수, 2008년 5월 6일 채택)

Self-assembly of ZnO Stripes Prepared by Anodization in an Ethanolic Sulfuric Acid

Sung Joong Kim and Jinsub Choi[†]

Nanomaterial Application Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-801, Korea
(Received 20 March 2008; accepted 6 May 2008)

요 약

산화아연은 광학적/전기적 특성 때문에 많이 연구되고 있는 재료이지만 산, 염기분위기에 약하기 때문에 양극 산화법을 이용하여 제조하기 힘들며, 현재 보고 되어 지고 있는 연구결과 역시도 많지 않다. 본 논문에서는 일반적인 전해질인 수용액이 아닌 에탄올과 H₂SO₄의 혼합용액을 사용하여 양극산화 하였으며 수용액에서 제조된 ZnO와는 다른 자기 정렬된 줄무늬의 육각관상구조를 가진 ZnO를 제조할 수 있었다. 이는 H₂SO₄를 함유한 에탄올용액에서 H₂SO₄에 미량 포함된 H₂O가 ZnO의 선택적인 용해를 함으로서 자기 정렬된 구조를 만드는데 기인한다. H₂SO₄의 농도, 인가전압, 양극산화 시간, 물 첨가 등에 따른 영향 및 자기 정렬된 줄무늬의 육각관상구조를 생성하는 메커니즘을 다루었다.

Abstract – There are no many research reports on the preparation of ZnO by electrochemical oxidation since the zinc oxide is very easily dissolved in an acidic or basic environment, even though zinc oxides have attracted many attentions because of their optical/electrical properties. In this paper, we describe the fabrication of self-ordered stripes of ZnO by anodization of Zn in an ethanolic sulfuric acid. The formation of stripes of ZnO originating from Zn is attributed to water-selective dissolution of ZnO during anodization. We study in detail the effects of concentration of H₂SO₄, applied potential, anodization time, and addition of a small amount of water on the fabrication of stripes of ZnO. Mechanisms for the fabrication of ZnO stripes are discussed in terms of the above-mentioned effects.

Key words: ZnO, Anodization, Etching, Stripe, Nanostructure

1. 서 론

최근 나노 구조화된 반도체 재료에 대한 관심이 증가하고 있으며 이는 광전기적(photoelectric)적 특성을 향상시킬 수 있고 이로 인하여 다양한 활용이 가능하기 때문이다. 이들 중 산화아연은 3.37 eV의 넓은 direct bandgap의 반도체물로 wurtzite 구조체이며 60 meV의 높은 exciton binding energy와 가시광선영역의 높은 투과도, 전기전도도, 압전 특성 등의 좋은 성질을 가지고 있다[1, 2]. 이 때문에 UV 발광체, 태양전지, 가스센서, 바이오/화학센서 등의 다양한 활용이 가능하여 매우 광범위하게 연구가 진행되고 있다[3].

나노 구조화된 금속산화물을 제조하는 방법으로는 고온의 분위기에서 기상증착법(gas-phase deposition)을 많이 사용하며 이는 양질의 나노 구조체를 제조할 수 있지만[4-7] 많은 에너지를 소모하고

넓은 면적에 활용하기 힘들다는 단점이 있다[8, 9]. 이에 반해 전기 화학적 방법을 이용한 금속표면개질방법은 공정제어가 매우 간단하고 경제적인 장점이 있다. 특히, 전기화학적 증착법에 비하여 양극 산화법은 금속산화물을 넓은 면적으로 제어 할 수 있고 제조 중에 음이온으로 도핑 할 수 있으며, 매우 균일하고 규칙적인 나노 구조 산화물을 제조할 수 있는 장점이 있다[10-13]. 최근에는 알루미늄 및 타이타늄을 양극산화공정을 통하여 기능성 알루미늄 및 타이타니아 다공구조 및 나노튜브를 제조하는 연구가 진행되고 있으며, 독특한 물리, 화학적 성질을 갖는 금속 표면에 나노 구조 산화막을 제조한후 이를 바이오, 에너지, 센서등 광범위한 분야에 적용하는 연구가 이루어지고 있다[14-16]. 예를 들어 타이타늄을 Ethylene glycol을 기반으로 한 NH₄F 전해질에서 양극산화하면 무정형(amorphous phase)의 100 μm 이상의 TiO₂ 나노튜브를 제조할 수 있고 이를 활용하여 염료 감응형 태양전지와 바이오센서로서의 활용하는 연구가 진행 중에 있다[17]. 하지만 산화아연은 산알칼리 분위기에서 쉽게 용해되기 때문에 양극산화를 통해 나노 구조화된 산화아연을 제조

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jinsub@kicet.re.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

하는 방법은 거의 알려지지 않았다[18]. 전해질로 NaOH 용액과 HF를 함유한 에탄올용액을 사용하여 양극 산화된 산화아연을 제조하는 연구가 일부 보고 되어져 있으나 구체적인 제조 메커니즘에 대한 자세한 연구는 보고되어 있지 않다[19-21]. 또한 최근 높은 방향성의 산화아연 나노니들(nanoneedle)이 아연산염이 포화된 수용액 전해질에서 양극산화법 및 전기화학적 증착법에 의해 제조되는 연구가 보고되었다[22]. Kuan 그룹은 NH_4Cl 과 H_2O_2 의 혼합용액에서 양극산화를 통해 단결정 아연 마이크로팁(microtip) 제조를 발표했고 마이크로팁의 형성은 전해에 의한 국부적인 용해에서 야기된 균열(crack)에 의해서 기여된 것이라 주장한다[23]. 최근 본 연구팀은 F^- 이온이 함유된 전해질에서 양극산화를 통해 산화아연 나노와이어 제조가 제조될 수 있음이 보고하였다[18]. 이론에 의하면, H^+ 이온은 저 전압에서 주로 산화아연 용해를 주도하는 반면 고전압에서는 음이온이 산화아연 용해를 주도함을 알 수 있다. H^+ 이온의 용해반응을 줄이기 위해 중성인 NH_4F 를 전해질로서 사용하였으며 니들 다발로 구성된 꽃모양(flower-like morphology) 산화아연을 여러 전압 범위에서 제조할 수 있었다. Han 그룹은 formamide와 물의 혼합용액으로 아연 위에 높은 방향성의 산화아연 나노와이어를 제조하였다[24, 25]. 본 논문에서는 줄무늬모양의 산화아연구조의 형성에 대한 양극산화조건에 대해서 논의할 것이며, 전류변화에 따라 예상되는 생성 메커니즘을 논의할 것이다.

2. 실험

본 실험의 출발물질로는 0.25 mm의 두께와 순도 99.9%의 Zn 디스크(Goodfellow, UK)를 사용하였고 전해질로서 높은 순도의(reagent grade)의 에탄올(99%)과 H_2SO_4 (98%)를 혼합하여 0.2 M~4 M의 농도로 사용하였다. 양극산화를 위한 실험은 일반적인 전기화학 2 전극 cell 시스템을 사용하였다(Fig. 1). 전극으로는 양극에 1 cm^2 넓이의 Zn 디스크와 음극에는 Pt mesh를 사용하였으며 실험 전 Zn 디스크는 에탄올로 초음파 세척한 후 N_2 가스로 건조 시켜 실험 하였다. 제어 가능한 전압인가를 위해 power supply(SourceMeter 2400, Keithley)를 사용하여 1 V~40 V인가하였으며 양극산화 과정 중에는 stirrer를 이용하여 용액을 계속적으로 순환시켰다. 이렇게 제조된 ZnO 기판의 표면관찰은 sputter coater(108 auto sputter coater, Cressington Scientific Instruments, USA)을 이용하여 Pt 코팅을 한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM 6700F, JEOL, Japan)으로 15 kV의 가속전압을 인가하여 관찰하였다. 또한 양극산화 후 Zn 기판 위에 생성된 필름의 조성과 결정성

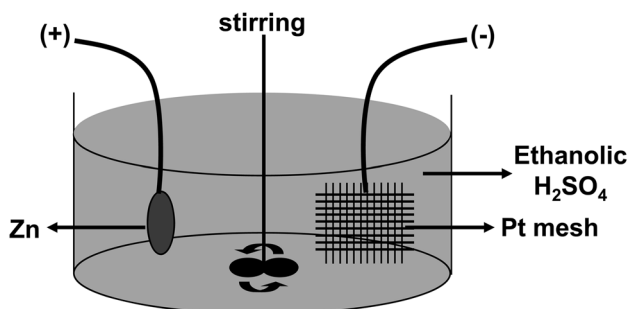


Fig. 1. Experimental setup for electrochemical oxidation of Zn for the fabrication of ZnO nanostructures.

을 측정하기 위해 micro-Raman spectrometers(Jasco, NRS-3300)의 Raman peak를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 아연과 산화아연은 수용액에서의 산성과 알칼리분위기에서 주어지면 매우 쉽게 산화, 에칭되는 성질을 가지고 있으며 전압을 인가한다면 그 속도 또한 증가할 것이다. 또한 산성분위기에서는 아연의 산화과정으로 산화아연이 생성된다. 이때 아연이 산화되는 속도와 산화아연이 용해되는 속도의 구비에 의해 표면에 생성되는 구조와 조성이 결정된다.

Fig. 2는 여러 산성의 수용액에서 Zn 기판을 양극 산화한 결과이다. Fig. 2(a)는 0.2 M H_2SO_4 수용액분위기에서 양극 산화한 결과로 Zn 기판의 에칭되는 속도가 산화에 의한 산화아연의 형성속도보다 빨라서 마치 계단의 모양으로 에칭된 모습을 보인다. 또한 산화아연은 용해되어 거의 남아있지 않은 모습이며 에칭의 속도가 매우 빠르기 때문에 1시간 동안의 양극산화를 하였을 때 0.25 mm의 Zn 기판의 바닥이 뚫리는 결과를 보였다. Fig. 2(b)와 (c)는 대표적인 산성용액인 HCl과 H_3PO_4 용액을 전해질로 사용하여 양극 산화한 결

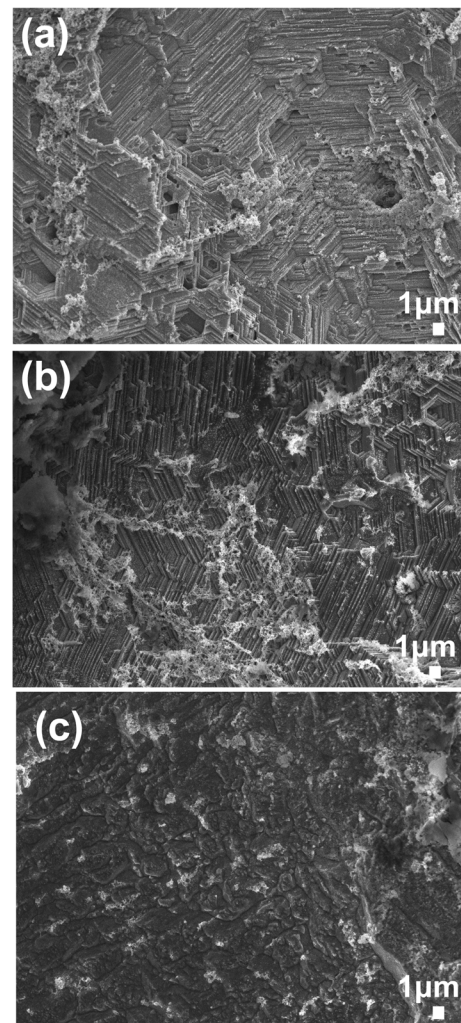


Fig. 2. FE-SEM images of anodization of Zn in an acidic media: (a) 0.2 M H_2SO_4 , 1 V, 30 min, (b) 0.3 M HCl, 1 V, 1 h, (c) 0.2 M H_3PO_4 , 1 V, 1 h.

과로 (a)와 마찬가지로 표면전체가 에칭된 모습을 보이며 이들의 에칭속도는 다르지만 계단의 모양으로 에칭된 모습을 볼 수 있다. Zn은 H_2SO_4 수용액에서 Zn^{2+} 이온이 용출되며 Zn^{2+} 이온은 황산염을 형성하게 된다. 또한 황산염은 물에서 매우 잘 녹는 성질을 가지고 있지만 에탄올에서는 잘 녹지 않는다. 이러한 성질을 이용하여 에탄올과 H_2SO_4 의 혼합용액의 농도를 달리하여 실험한 결과가 Fig. 3이며 Fig. 3(a)와 (c)에서 0.2 M~1 M의 황산을 포함한 에탄올 용액에서 육각의 판상모양이 줄무늬의 형태로 자기 정렬되는 현상을 관찰할 수 있으며 Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 저배율 이미지로 Zn 기판에 전체적으로 에칭과 용해가 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 3(f)은 Fig. 3(a)의 단면 이미지로 줄무늬로 자기정렬된 육각의 판상구조를 확인할 수 있다. 고농도의 4 M 황산용액에서는 자기정렬된 산화막은 볼 수 없으며 또한 이들이 용해된 것을 볼 수 있는데 이는 황산(98%)의 용액내의 물이 포함되어 있기 때문에 아연황산염(ZnSO_4)이 물에 의해 선택적으로 용해된 것이라 볼 수 있다. 이때의 용해는 물의 H^+ 이온에 의한 것이며 Fig. 3(a)와 (c)를 비교하여 보면 줄무늬로 자기정렬된 형태는 같지만 줄과 줄 사이의 간격은 농도가 증가할수록 간격 역시 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 결과는 에탄올과 황산용액에 물을 첨가하면 H^+ 이온의 양이 증가하여 이와 비슷한 결과가 일어날 것이라 예측할 수 있다. 또한 Fig. 3(e)는 용액을 저어주지 않고 양극산화 하였을 때의 결과로 자기정렬되지 않는 모습을 관찰할 수 있었고, 이는 stirring이 줄무늬로 자기정렬된 산화막 제조에 영향을 줌을 알 수 있다.

Fig. 4는 줄무늬 형태의 ZnO형성 시에 인가전압이 미치는 영향을 보여준다. 줄무늬구조는 양극산화 시 인가전압 1 V부터 10 V까

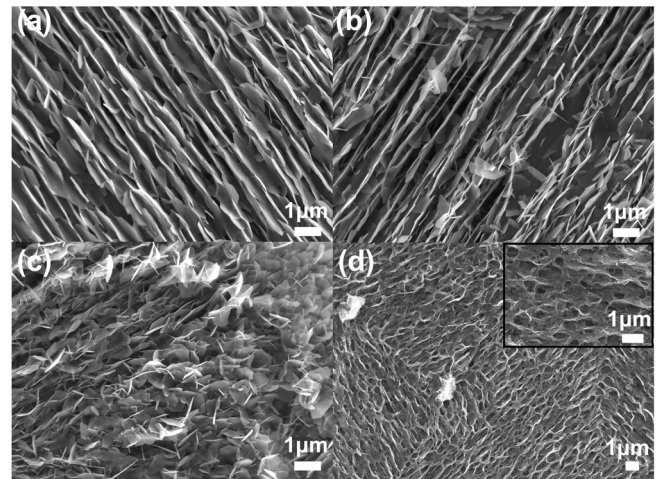


Fig. 4. Effects of applied potential on the fabrication of self-ordered stripes of ZnO. Note that anodization is carried out in ethanolic 0.2 M H_2SO_4 at (a) 3 V, (b) 5 V, (c) 10 V and (d) 20 V.

지 관찰할 수 있었으며 (a)와 (b)의 이미지를 비교해 볼 때 줄과 줄의 간격은 전압증가에 따라 비례적으로 넓어지고 있음을 볼 수 있고 이는 전해용액에 황산의 농도가 증가했을 때와 마찬가지로 물의 H^+ 이온이 산화막을 용해시키는 결과로 볼 수 있다. 또한 인가전압의 증가로 인해 H^+ 이온이 산화막을 용해시키는 속도가 더욱 빨라지는 결과라 생각된다. Fig. 4(c)에서 인가전압이 10 V일 때 역시도 줄무늬의 형태는 유지하고 있지만 육각판상은 관찰할 수 없고 이는 전압증가에 따라 산화막의 용해 역시도 빨라졌기 때문이다. Fig. 4(d)의 이미지를 보면 20 V를 인가하였을 때는 판상의 산화막은 관찰할 수 없다. 하지만 저배율의 이미지를 봤을 때 줄무늬의 구조를 형성하고 있었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 황산을 포함하는 에탄올 전해질에서 양극산화 과정 중의 current-time의 그래프로 3단계로 나누어 볼 수 있다. 초기 전류 밀도 곡선의 기울기가 완만하게 감소하는 부분의 영역(I)과 급격하게 감소되는 부분(II), 다시 평형을 이루어 완만하게 감소하는 부분(III)으로 나눌 수 있다. (I)까지의 양극산화 시간은 24.45분 지점이며 (II)까지의 반응 시간은 46.53분 지점이다. (I)영역과 (II)영역의 표면 이미지는 Fig. 6에 나타내었고 (III)영역의 이미지는 Fig. 2(a)

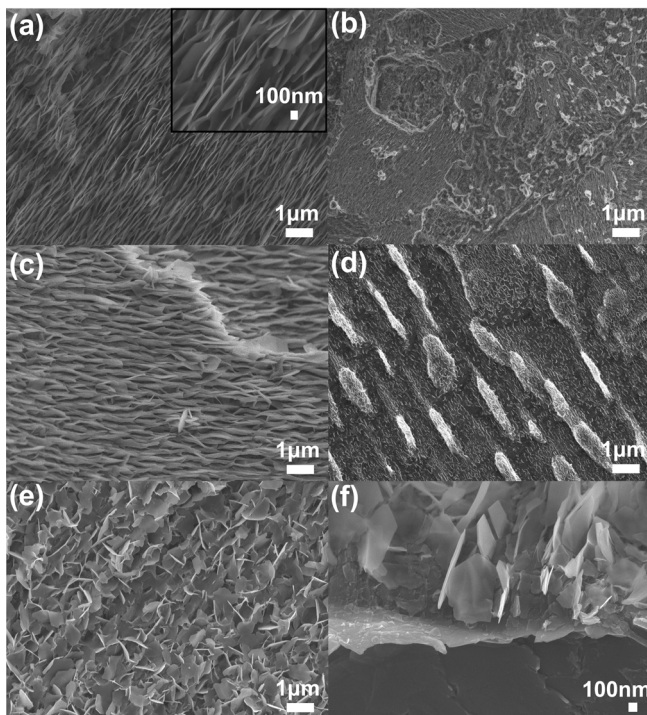


Fig. 3. FE-SEM images of anodization of Zn in ethanolic H_2SO_4 at 1 V for 1 h: the concentration of H_2SO_4 is (a) 0.2 M, (c) 1 M, (d) 4 M. Note that Fig. 3(b) is a low magnification view of Fig. 3(a), Fig. 3(e) shows the result if anodization is carried out in 0.2 M ethanolic H_2SO_4 without stirring. Fig. 3(f) is the cross-sectional view of Fig. 3(a).

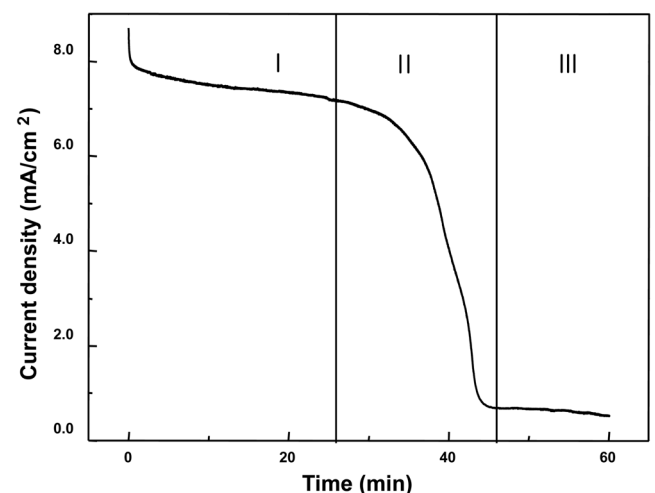


Fig. 5. Current density transient as a function of anodization time.

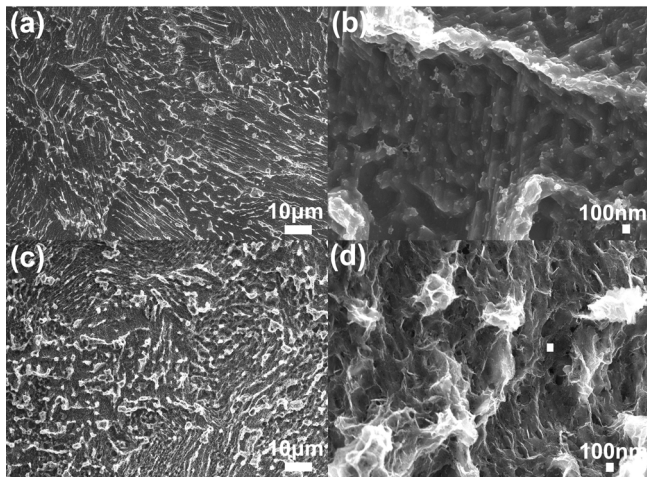


Fig. 6. Effects of anodization time on the fabrication of ZnO stripes: (a, b) 30 min (I region of Fig. 5) and (c, d) 40 min (II region of Fig. 5).

에 나타내었다. (I)영역의 이미지인 Fig. 6(a)와 (b)를 보면 인가된 전압에 의해 표면에 국부적으로 전기화학적 용해가 일어나며 표면에 전체적으로 줄무늬의 관상구조를 형성할 핵생성의 모습을 확인할 수 있다. (II)영역은 황산에 의해 Zn의 용출이 일어나고 이에 Zn 황산염을 형성한 모습이며 황산염은 에탄올에 의해 잘 용해되지 않아 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 Fig. 5의 전류밀도 그래프의 전류 값이 급격히 감소함을 이해할 수 있다. 또한 이들 황산염은 산화막의 용해를 방해하고 황산염 근처의 표면에는 이미 형성되어있던 줄무늬구조의 계속적이고 선택적으로 용해되어진다. 때문에 자기정렬된 ZnO 산화막이 형성되며 이후 황산염은 형성되는 시간보다 용해되는 시간이 더욱 빠르게 일어나 표면으로부터 제거되고 자기정렬된 줄무늬의 구조를 전 표면에 걸쳐서 형성하게 된다.

Fig. 7은 자기정렬된 판상의 줄무늬 구조가 생성되는 메커니즘을 나타내는 모식도이다. 먼저 Zn 표면에 인가된 전압에 의해 국부적으로 용해가 일어나기 시작하며 줄무늬 형태의 ZnO 핵생성이 시작된다. 그 후 국부적으로 용출된 Zn^{2+} 이온과 황산의 SO_4^{2-} 이온과 결합하여 $ZnSO_4$ 의 황산염을 생성하고 황산염에 의해 표면의 ZnO 산화막의 용해는 방해 받으며 이미 생성되었던 줄무늬 형태의 바닥

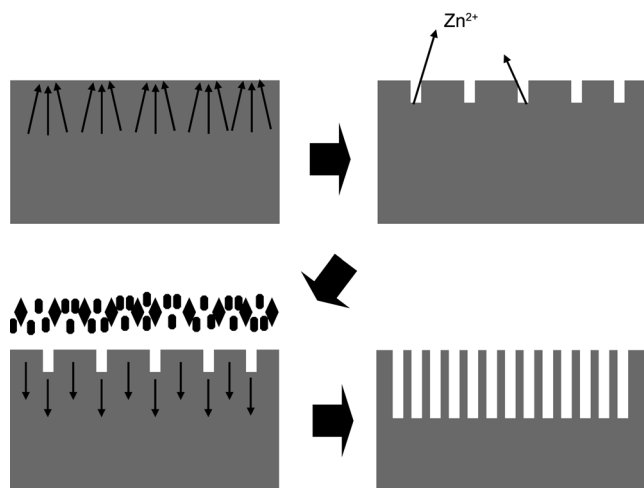


Fig. 7. Schematic diagram of mechanism of self-ordered stripes of ZnO.

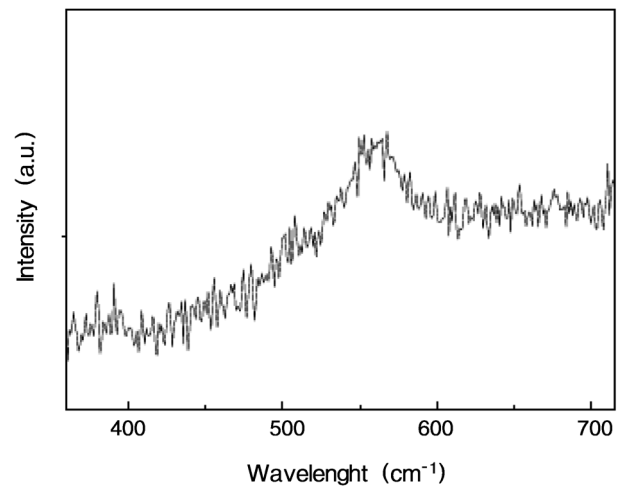


Fig. 8. Raman spectroscopy result of ZnO prepared by anodization of Zn in 0.2 M ethanolic H_2SO_4 at 1 V for 1 h.

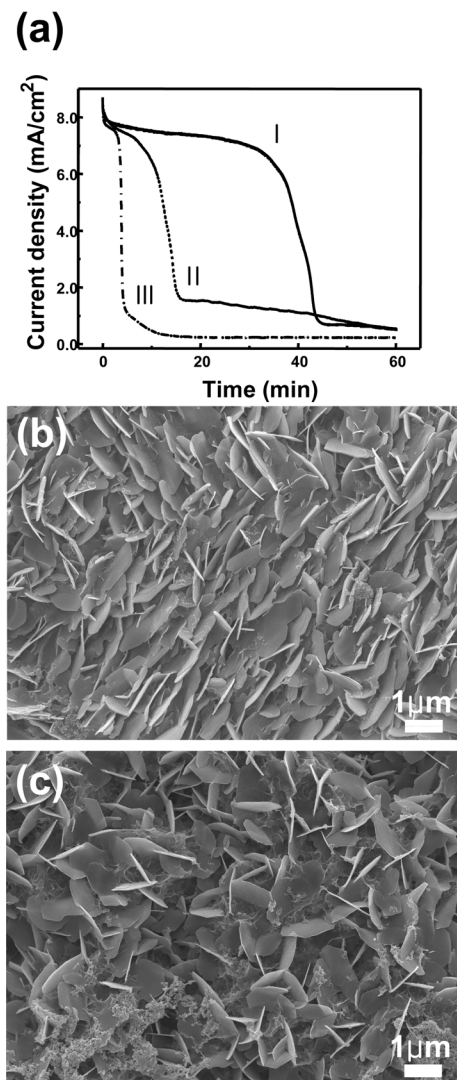


Fig. 9. Effects of the addition of water on the formation of ZnO stripes. Fig. 9(a) show the change of current density transients as a function of anodization (I: without water addition, II: 0.5 ml addition, III: 1 ml addition). Note that anodization is carried out at 1 V for 1 h in ethanolic 0.2 M H_2SO_4 with an addition of water (b) 0.5 ml and (c) 1 ml.

부분은 물에 의한 선택적이고 계속적인 용해가 일어난다. 마지막으로 황산염의 제거와 함께 자기정렬된 ZnO의 줄무늬구조가 제조된다.

Fig. 8은 0.2 M H_2SO_4 의 에탄올 용액에서 인가전압 1 V로 1시간 동안 양극 산화하여 제조된 줄무늬로 자기정렬된 ZnO 필름을 Raman 분광법을 이용하여 조성과 구조를 분석한 결과로 산소공극(oxygen vacancy)을 갖는 ZnO를 나타내는 파장의 길이 561이 관측되었다[26].

Fig. 9는 0.2 M H_2SO_4 의 에탄올용액을 전해질로 사용하여 물 첨가에 따른 영향을 나타내는 이미지이다. Fig. 9(a)는 current-time 그래프로 물을 첨가하는 양에 따라 $ZnSO_4$ 의 황산염을 나타내는 영역의 곡선이 더욱 빠른 시간에 나타나며 이는 황산염이 더욱 빨리 생성된 것을 의미한다. 또한 물 첨가에 따라 기울기 역시도 더욱 급격한 기울기를 나타내며 이는 황산염이 물에 의해 더욱 빨리 용해되어 제거됨을 알 수 있다. (b)와 (c)는 각각 II와 III의 표면이미지이며 자기 정렬되지 않은 모습을 보인다. 또한 (b)와 (c)를 비교하면 물 첨가 양에 따라 줄무늬의 정렬구조는 더욱 나타나지 않음을 보이며 물의 H^+ 이온에 의해 Zn 표면의 용해가 전 표면에 더욱 빨리 되며 용해의 속도가 자기정렬에 큰 영향을 주는 황산염의 생성속도를 더욱 빠르게 하였음을 알 수 있다. 또한 이들 황산염의 생성속도와 용해속도의 차이가 바닥부분의 줄무늬형태의 자기정렬을 형성할 충분한 시간을 주지 못하였음을 알 수 있다.

본 연구로부터 얻은 결과는 표면적이 넓고 일정한 방향으로 나노 구조를 제조함으로써 향후 고감도 바이오센서 및 고효율 염료감응 태양 전지등에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 논문은 ZnO 제조 시 양극 산화법을 사용하였고 H_2SO_4 를 포함한 에탄올용액을 전해질로 사용함으로써 기존의 수용액을 전해질로 사용하였을 때와는 다른 구조의 ZnO를 제조할 수 있었다. 수용액을 전해질로 양극산화를 하였을 경우 육각의 계단형태의 산화막이 생성되지만 H_2SO_4 를 함유한 에탄올용액을 전해질로 사용할 경우 줄무늬로 자기 정렬된 800 nm 크기의 육각의 판상구조를 볼 수 있었다. 이는 에탄올용액의 사용과 H_2SO_4 용액 내 H^+ 이온의 미량 존재로 인하여 국부적으로 에칭된 결과이며 H_2SO_4 의 농도가 증가할수록, 인가전압이 높아질수록 판상의 줄무늬 간격은 넓어지고 결국에는 줄무늬가 없어지는 결과를 알 수 있었다. 이는 전류밀도 그래프에 따른 시간별 실험결과로 줄무늬패턴이 먼저 생성된 후 그 위에 아연염($ZnSO_4$)이 생성되며 물에 의한 선택적인 용해가 발생하여 줄무늬의 ZnO가 생성됨을 확인하였다. 또한 인위적으로 H^+ 이온의 양을 늘려주기 위해 물을 첨가하여 실험함으로써 위의 메커니즘을 증명하였다.

참고문헌

- Chick, H., Liang, J., Cloutier, S., Kouklin, N. and Xu, J., "Periodic Array of Uniform ZnO Nanorods by Second-order Self-assembly," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3376-3378(2004).
- Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P., "Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers," *Science*, **292**, 1897-1899(2001).
- Pearlton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W. and Steiner, T., "Recent Advances in Processing of ZnO," *J. Vac. Sci. Technol.*, B22932-22948(2004).
- Park, W., Yi, G., Kim, M. and Pennycook, S., "ZnO Nanoneedles Grown Vertically on Si Substrates by Non-catalytic Vapor-phase Epitaxy," *Adv. Mater.*, **14**, 1841-1843(2002).
- Kong, Y., Yu, D., Zhang, B., Fang, W. and Feng, S., "Ultraviolet-emitting ZnO Nanowires Synthesized by a Physical Vapor Deposition Approach," *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 407-409(2001).
- Zhang, H., Sun, X., Wang, R. and Yu, D., "Growth and Formation Mechanism of c-oriented ZnO Nanorod Arrays Deposited on Glass," *J. Cryst. Growth*, **269**, 464-471(2004).
- Wu, J. and Liu, S., "Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, **14**, 215-218(2002).
- Peterson, R., Fields, C. and Gregg, B., "Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions," *Langmuir*, **20**, 5114-5118(2004).
- Tian, Z., Voigt, J., Liu, J., McKenzie, B., McDermott, M., Rodriguez, M., Konishi, H. and Xu, H., "Complex and oriented ZnO nanostructures," *Nat. Mater.*, **2**, 821-826(2003).
- Choi, J., "Fabrication of Monodomain Porous Alumina Using Nanoimprint Lithography and its Applications," Martin-Luther-Universitt (2004).
- Birss, V., Xia, S., Yue, R. and Rateick, R. G., "Characterization of Oxide Films Formed on Mg-based WE43 Alloy Using AC/DC Anodization in Silicate Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B1-B10(2004).
- Takebe, J., Itoh, S., Okada, J. and Ishibashi, K., "Anodic Oxidation and Hydrothermal Treatment of Titanium Results in a Surface that Causes Increased Attachment and Altered Cytoskeletal Morphology of Rat Bone Marrow Stromal Cells in Vitro," *J. Biomed. Mater. Res.*, **51**, 398-407(2000).
- Delplancke, J. L., Degrez, M., Fontana, A. and Winand, R., "Self-color Anodizing of Titanium," *Surf. Technol.*, **16**, 153-162(1982).
- Choi, J., Lim, J. H., Lee, S. C., Chang, J. H., Kim, K. J. and Cho, M. A., "Porous Niobium Oxide Films Prepared by Anodization in HF/H_3PO_4 ," *Electrochim. Acta*, **51**, 5502-5507(2006).
- Macak, J. M., Tsuchiya, H. and Schmuki, P., "High-Aspect-Ratio TiO_2 Nanotubes by Anodization of Titanium," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2100-2102(2005).
- Lim, J. H. and Choi, J., "Titanium Oxide Nanowires Originating from Anodically Grown Nanotubes: The Bamboo-Splitting Model," *Small*, **3**, 1504-1507(2007).
- Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. and Grimes, C. A., "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications," *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **90**, 2011-2075(2006).
- Kim, S. J. and Choi, J., *Electrochim. Acta*, submitted for publication.
- Chang, S. S., Yoon, S. O., Park, H. J. and Sakai, A., "Luminescence Properties of Anodically Etched Porous Zn," *Appl. Surf. Sci.*, **158**, 330-334(2000).
- Chang, S. S., Yoon, S. O., Park, H. J. and Sakai, A., "Luminescence Properties of Zn Nanowires Prepared by Electrochemical

- Etching," *Mater. Lett.*, **53**, 432-436(2002).
21. Huang, G. S., Wu, X. L., Cheng, Y. C., Shen, J. C., Huang, A. P. and Chu, P. K., "Fabrication and Characterization of Anodic ZnO Nanoparticles," *Appl. Phys.*, **A86**, 463-467(2007).
22. Wu, X., Lu, G., Li, C. and Shi, G., "Room-temperature fabrication of Highly Oriented ZnO Nanoneedle Arrays by Anodization of Zinc Foil," *Nanotechnology*, **17**, 4936-4940(2006).
23. Kuan, C. Y., Chou, J. M., Leu, I. C. and Hon, M. H., "Formation and Field Emission Property of Single-crystalline Zn Microtip Arrays by Anodization," *Electrochem. Commun.*, **9**, 2093-2097 (2007).
24. Yu, H., Zhang, Z., Han, M., Hao, X. and Zhu, F., "A General Low-temperature Route for Large-scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/nanotube Arrays," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2378-2379(2005).
25. Zhang, Z., Yu, H., Shao, X. and Han, M., "Near-room-temperature Production of Diameter-tunable ZnO Nanorod Arrays through Natural Oxidation of Zinc Metal," *Chem. Eur. J.*, **11**, 3149-3154(2005).
26. Bouchard, M. and Smith, D. C., "Catalogue of 45 Reference Raman Spectra of Minerals Concerning Research in Art History or Archaeology, Especially on Corroded Metals and Coloured Glass," *Spectrochim. Acta*, **59**, 2247-2266(2003).