

화학기상응축 공정을 이용한 TiO₂ 중공 나노입자의 합성

Synthesis of TiO₂ Hollow Nanoparticles by Chemical Vapor Condensation Process

한양대학교 이창우*, 김우병, 이재성

1. 서론

금속산화물 중공입자는 낮은 밀도, 거대한 비표면적, 우수한 기공특성, 다양한 유기용매에 대한 뛰어난 분산성 등의 장점을 갖고 있으며, 용매에 대한 내구성이나 기계적 특성이, 유기물이나 고분자를 바탕으로 한 중공입자에 비해 우수하다. 이와 같은 특성 때문에 최근, 나노 반응기(nano-reactor), 약물 캡슐화 또는 전달체 등의 NT-BT 소재 분야에서 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 또한, 중공입자의 크기를 100 nm 이하로 감소시켜 비표면적의 증가와 함께, 광학적, 전기/전자, 화학적 특성을 향상 시키려는 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 그러나 종래의 template법, 에멀전법, 그리고 spray를 이용하는 공정으로는 100 nm 이하의 입자를 제조하기가 매우 어렵다. 이는 입자합성 후에 열처리 또는 표면처리가 필요하고, 상압조건에서 반응이 일어나므로, 입자성장이 일어나거나, 생성되는 액적이 매우 크기 때문이다.

최근, Lee 등은 화학기상응축 공정을 이용하여 20 nm 미만의 평균입도를 갖는 산화철 중공나노입자를 합성하였고, 중공구조의 형성이 금속-유기 전구체를 구성하는 유기그룹의 분해속도와 응축중의 핵생성-성장속도의 상관관계에 기인하고 있음을 보고하였다^{1,2)}. 이에 본 연구에서는 동일한 β -diketonate 화합물인 titanium oxide acetylacetonate를 이용하여 TiO₂ 나노입자를 합성하였고, 공정변수로서 반응온도가 중공구조의 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 TiO₂ 중공 나노입자의 응용가능성을 조사하기 위하여, 광학적 특성으로서 투과율과 밴드갭 에너지를 측정하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 중공 나노입자를 제조하기 위하여 화학기상응축 공정을 사용하였으며, 전구체로는 titanium oxide acetylacetonate(TiO (C₅H₇O₂)₂, Sigma-Aldrich Co.)를 사용하였다. 전구체의 기화온도는 titanium oxide acetylacetonate의 녹는점(200°C)과 기화열을 고려하여, 250°C를 유지하였다. 반응기내의 압력은 400 mbar로 일정하게 유지하였으며, 반응온도는 800~1000°C 범위에서 변화시켰다. 수송기체와 반응기체는 각각 헬륨(He)과 산소(O₂)를 사용하였으며 He과 O₂의 비는 1:2로 유지하였다.

분말의 특성평가에 있어서 결정구조와 평균결정크기는 XRD를 이용하여 조사하였고, 입자형상 및 평균입도는 TEM을 이용하여 관찰하였다. 투과율 및 밴드갭 에너지 등의 광학적 특성은 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 또한 전구체의 열분해 거동을 조사하기 위하여 thermogravimetry를 이용하여 40°C/min의 승온속도로 700°C까지 대기 분위기에서 열처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

TEM을 이용하여 각 온도조건에서 합성된 TiO₂ 나노입자의 미세구조를 관찰한 결과, 800°C에서 중공입자들이 합성되었으며, 반응온도가 증가할수록 중공입자의 개수농도가 감소하는 것을 확인하였다. 800°C에서 합성된 TiO₂ 나노입자의 경우, 5 nm 두께의 껍질들이 중공구조를 형성하고 있었으며, 입도분포는 20~30 nm를 나타내었다. 중공입자에 대한 SAD패턴 분석결과, rutile상의 (110), (101), (111), (211)면과 anatase상의 (101), (213)면에 대한 패턴이 나타나, 중공구조는 rutile상과 anatase상에서 모두 나타날 수 있는 구조임을 알 수 있었다. 900°C에서 합성된 중공입자는 입자간 응집이 활발하게 진행되었으며, 50 nm 이상의 입도를 갖는 중공입자들이 관찰되어 온도증가에 따른 입자성장이 일어났음을 알 수 있었다. 또한 1000°C의 경우, 중공입자들은 거의 발견되지 않았으며, 대부분의 입자들은 solid 형태를 나타내었다. 특히, 중공입자의 기공크기는 800°C, 900°C의 경우보다 크게 감소했는데, 이는 온도증가에 따른 입자간 소결과 중공입자의 치밀화에 의한 결과로 판단된다. 따라서 TiO₂ 나노입자가 중공구조를 갖기 위해서는 입자 성장과 치밀화의 영향이 적은 800°C 이하의 온도에서 합성되어야 함을 알 수 있었다.

XRD 분석결과, 모든 온도조건에서 rutile상이 anatase상보다 많이 존재하였다. 이는 일반적으로 모든 온도영역에서 rutile상이 anatase상보다 안정하고, 반응관에 응축된 anatase상의 일부가 소결에 의해 입자가 성장하여 rutile상으로 상변화 되었기 때문으로 판단된다. 800°C에서 합성한 TiO₂ 나노입자의 경우, 평균결정크기는 rutile상과 anatase상이 각각 21 nm와 22 nm를 나타내었으며, rutile상과 anatase상의 부피비는 7:3이었다. UV-Visible spectrophotometer를 이용한 TiO₂ 나노입자의 광투과도를 분석한 결과, 400 nm 이하의 자외선 영역에서 광흡수가 활발하게 일어나며, 400~420 nm에 해당하는 일부의 가시광선 영역에서도 광흡수가 일어나는 것을 알 수 있었다. 투과도를 이용한 TiO₂ 나노입자의 파장에 따른 광흡수계수로부터 광학적 밴드갭 에너지를 계산한 결과, TiO₂ 나노입자의 밴드갭 에너지는 2.9 eV를 나타내었다.

Thermogravimetry를 이용한 전구체의 열분해 거동분석 결과, titanium oxide acetylacetonate는 140°C, 300°C, 그리고 480°C 부근에서 무게감소가 일어나는 것을 알 수 있었다. 초기 140°C에서 나타난 피크는 전구체에 흡착되어 있던 수분이 증발된 것으로 판단된다. 또한, 300°C와 480°C 부근에서 피크들이 나타남으로써 기화된 전구체의 TiO와 결합된 두개의 acetylacetonate 그룹들이 해당 온도에서 하나씩 분해되는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

Titanium oxide acetylacetonate를 구성하는 acetylacetonate 그룹이 온도가 증가함에 따라 단계적으로 분해되는 것을 thermogravimetry 분석을 통하여 확인하였고, 이를 통하여 TiO₂ 핵생성-성장 속도와와의 상관관계에 의하여 중공구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 800°C, 400 mbar의 조건에서 합성된 TiO₂ 나노입자는 5 nm의 두께를 갖는 껍질들과 입자내부의 기공으로 이루어져 있었으며 20~30 nm의 입도분포를 나타내었다. XRD 분석결과, 고온안정상인 rutile과 anatase상의 부피비가 7:3으로 혼재되어 있었다. UV-Visible spectrophotometer 분석결과, 420 nm 이하의 파장 영역에서 광흡수가 일어나는 것으로 나타났다. 광투과도를 통하여 구한 광학적 밴드갭 에너지는 2.9 eV를 나타내었으나, 이는 rutile상과 anatase상의 혼재에 의한 것이며, 중공구조에 의한 밴드갭 혹은 투과율의 큰 변화는 없는 것을 알 수 있었다. 하지만, 중공구조가 갖는 거대한 비표면적과 TiO₂가 갖는 밴드갭 에너지의 계산결과로부터 전자재료 특히, 전하이동시 전자의 손

실을 줄일 수 있는 전극재료로의 응용이 가능함을 확인할 수 있었다. 따라서, 향후 연구를 통하여 미세구조와 결정상의 제어가 가능하고, 전기화학 셀의 구성이 가능하다면, 태양전지용 전극재료로의 응용 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. S. Lee, S. S. Im, C. W. Lee, J. H. Yu, Y. H. Choa and S. T. Oh, *J. Nanoparticle Res.*, 6(6) (2004) 627.
2. C. W. Lee, S. G. Kim and J. S. Lee, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) in Publication.