

TiO₂ 나노분말과 수산화알칼리와의 반응으로부터 티탄산 나노튜브의 형성과 나노구조의 전개

진은주 · 류도형* · 허승헌 · 김창열 · 황해진^a
요업(세라믹)기술원 나노소재팀, ^a인하대학교 신소재공학과

Titanate Nanotube Formation and Nanostructure Development from the Reaction of TiO₂ Nanopowder and Alkalihydroxide

Eun-Ju Jin, Doh-Hyung Riu*, Seung-Hun Huh, Chang-Yeoul Kim and Hae-Jin Hwang^a
Nano Materials Team, KICET (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology),
Seoul, 153-801, Korea

^aMaterials Science & Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

(Received March 18, 2008; Accepted April 11, 2008)

Abstract TiO₂ nanotubes for photocatalytic application have been synthesized by hydrothermal method. TiO₂ nanotubes are formed by washing process after reaction in alkalic solution. Nanotubes with different morphology have been fabricated by changing NaOH concentration, temperature and time. TiO₂ nanoparticles were treated inside NaOH aqueous solution in a Teflon vessel at 110°C for 20 h, after which they were washed with HCl aqueous solution and deionized water. Nanotube with the most perfect morphology was formed from 0.1 N HCl washing treatment. TiO₂ nanotube was also obtained when the precursor was washed with other washing solutions such as NH₄OH, NaCl, K₂SO₄ and Na₂SO₃. Therefore, it was suggested that Na⁺ ion combined inside the precursor compound slowly comes out from the structure, leaving nanosheet morphology of TiO₂ compounds, which in turn become the nanotube in the presence of hydroxyl ion. To stabilize the sheet morphology, the different type of washing treatment solution might be considered such as amine class compounds.

Keywords : TiO₂ nanotube, Washing procedure

1. 서 론

광촉매는 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛이 닿아 작용하는 촉매 즉, 빛에너지로 작용하는 촉매이다 [1-11]. 요즘 과도한 화학약품 및 화석연료의 대량 소비로 유해물질이 증가하여 환경호르몬 등 환경오염의 심각성이 대두되고 있다. 그에 대응하여 광촉매는 유해한 약품을 사용하지 않고 태양광 등의 자연적인 빛 에너지로 분해하기 어려운 유해물질을 안전하고 쉽게 분해할 수 있으며, 아주 높은 온도에서만 일어날 수 있는 어려운 반응도 실온에서 진행시킬 수 있고, 빛의 조사를 멈추면 바로 반응을 멈출 수 있다.

친환경 광촉매와 차세대 태양전지 등 환경과 에너지 관련 산업 분야의 이용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 광촉매는 빛을 흡수하여 에너지가 높은 상태가 되고 그 에너지를 반응물질에 전달하여 산화 또는 환원시키는 등의 화학반응을 일으킨다 [5]. 대표적인 광촉매로는 갈륨인(GaP), 갈륨비소(GaAs), 황화카드뮴(CdS), 산화주석(SnO₂), 산화티탄(TiO₂), 산화아연(ZnO), 산화철(Fe₂O₃), 산화텅스텐(WO₃) 등이 있다 [6]. 이들은 통상 전기를 통하지 않는 절연체이지만 빛을 쬐어주면 전기가 통하는 반도체가 된다. 하지만 대부분의 광촉매 반도체는 물에 넣고 빛을 쬐으면 양이온과 음이온으로 나뉘는 광용해 반응으로

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3282-2497; E-mail : dhriu15@kicet.re.kr]

녹아 없어진다. 따라서 다른 종류의 반도체는 광촉매로 사용할 수 없으나, TiO_2 는 빛과 물에 의해 녹지 않아 내구성과 내마모성이 우수하고 산출량이 많아 저렴하게 생산할 수 있어 경제적이며, 화학적으로 불활성이고 부식에 대해 안정하다는 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 $TiO_2(\text{anatase}) > TiO_2(\text{rutile}) > ZnO > ZnO_2 > SnO_2 > V_2O_3$ 의 순으로, TiO_2 가 가장 큰 활성도를 보이고 있다[7]. 또한 TiO_2 는 유기물 분해, 세균을 없애는 항균 작용, 공기 중이나 수중에 있는 악취 및 유해물질 등을 제거작용을 하는 등 친환경적인 광촉매 재료로 매우 중요하다.

이러한 TiO_2 와 같은 고체 촉매에서 반응이 일어나려면 반응물이 촉매표면에 부딪혀야 한다. 반응물이 촉매의 표면에 흡착하여 생성물이 만들어지기 때문에, 촉매 표면적이 넓으면 반응물이 촉매 표면에 접촉하기 쉬워져서 반응이 빠르게 진행된다. 따라서 광촉매나 광전기반응은 표면 반응으로서 비표면적이 큰 재료의 설계가 필요하다. 이러한 이유 때문에 나노사이즈의 구형입자를 제조하여 활용했으나 보다 더 큰 비표면적을 얻기 위해 나노판(nanosheet) 이나 나노튜브(nanotube) 등의 나노구조체 제조가 필요하다.

TiO_2 나노튜브 제조 방법은 일반적으로 3가지 방법으로 알려져 있다. 막대기 상태의 단결정 양극산화 알루미늄 또는 탄소나노튜브 유기 콜로이드 졸을 형판으로 하고 다공 양극에서 생성한 산화알루미늄을 원료로 하여 전기화학처리를 하는 형판법(Template method), HF 용액을 전해질 용액으로 하고 순수한 Ti 금속편을 양극으로 양극산화를 진행하여 한 끝이 밀폐되고 다른 한 끝이 열린 정렬된 고밀도 나노튜브가 제조되는 양극산화법(Anodizing method), 마지막으로 $TiCl_4$ 또는 TiO_2 를 이용하여 알칼리 용매와 함께 수열합성 (Hydrothermal synthesis) 한 후 산으로 처리하여 얻는 화학방법이 있다[8].

Kasuga는 알칼리 매질에서 수열합성으로 TiO_2 나노튜브를 제조하였는데, 이 수열합성법은 다른 방법보다 안정되고 간단한 방법으로 나노튜브를 제조할 수 있다[1, 2, 7, 11] 하지만 아직 나노튜브 형성과정에 대해 정확히 알려진 바는 없으며, 가장 근거 있는 주장으로는 수열합성과정에서 TiO_2 가 조각편으로 형성되고, 세척과정을 통해 그 조각편의 두면에 불포화 결합이 존재하게 되는데, 반응이 진행하면 불포화 결

합이 증가되어 얇은 막 편이 표면활성이 증가되고 굽어 들어 말리게 되어 튜브가 된다는 이론이 지지되고 있다.

본 연구에서는 수열합성법을 통해 TiO_2 나노튜브를 제조하는 공정에서 용액의 농도변화, 온도변화를 통하여 최적의 TiO_2 나노튜브 제조조건을 얻은 후에 수열합성 반응물의 세척공정을 관찰하여 세척공정변수가 나노튜브의 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 세척과정에 따라 어떠한 나노구조체로 형성되는지 연구한다면 응용분야에 따라 나노사이즈의 TiO_2 나노구조체의 morphology 컨트롤을 통해 광범위한 분야에 더 효율적인 효과를 보일 것으로 기대하였다. 세척액의 농도와 종류를 변화시키면서 순차적으로 세척하는 공정중의 수열합성물의 형상의 변화를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰하였고, 나노시트상으로 제조가능한지를 평가하기 위하여 다양한 세척액을 사용하였다.

2. 실험방법

출발물질인 TiO_2 나노입자분말은 상업적으로 널리 사용되고 있는 독일 Degussa사의 P25를 사용하였다. FE-SEM과 TEM 관찰 결과, P25가 20~30 nm의 크기를 가지는 나노입자임을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 분석결과를 통해 P25는 아나타제와 루타일 결정이 혼합되어 있는 물질임을 확인할 수 있다. 이 TiO_2 나노입자 분말을 10 M 수산화나트륨(NaOH, 98%, DAEJUNG)에 초음파를 통해 분산시킨 후 테플론 용기에 담아 오븐에 넣고 110°C에서 20 시간 반응시켰다. 반응생성물을 0.1 N HCl과 증류수를 사용하여 원심분리를 통한 세척과정을 거쳐 나노사이즈의 TiO_2 튜브를 제조하였다. 이 때 TiO_2 나노튜브(이하 TNT)가 형성되는 조건이 NaOH의 농도와 반응온도에 따라 달라지는지 실험하였으며, 이 실험을 통해 튜브가 형성되는 가장 큰 이유는 세척과정이라는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TiO_2 나노튜브를 재현하고, 세척과정에서 세척용액을 변화하여 얻을 수 있는 나노판이나 다른 형태의 나노구조체 제조에 대해 연구하였다(그림 1).

TiO_2 나노튜브나 나노구조체의 크기와 형상을 확인하기 위해 제조한 TiO_2 나노튜브를 증류수에 분산시켜 샘플 마운트 위에 올려 충분히 건조 시킨 후 Pt

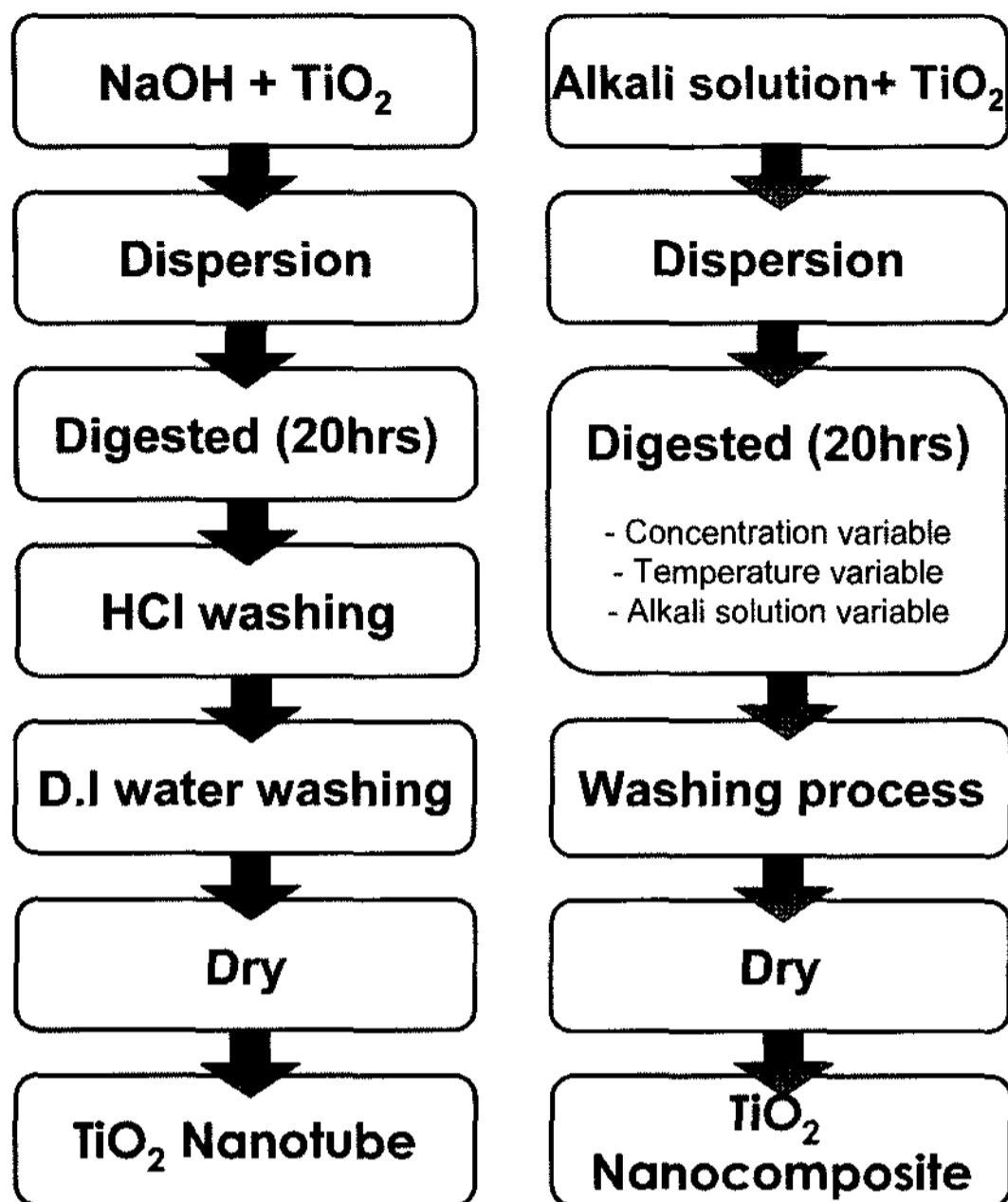


Fig. 1. Procedure for formation of TiO₂ nanotube and nanostructure.

코팅을 하여 전계방출 주사현미경(FE-SEM, JEOL JSM 6700F)과 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2000EX(200 kV))을 사용하여 관찰하였다. TEM 관찰은 TiO₂ 나노튜브와 나노구조체를 에탄올에 분산시켜 카본 그리드 위에 떨어뜨려 건조한 후 하였다. 또한 X-Ray Diffractometer(XRD, Enraf-Nonius FR-150) 측정으로 CuK α radiation($\lambda=1.54056\text{\AA}$)을 사용하여 TiO₂ 나노튜브와 다른 나노구조체의 결정상과 구조를 확인 하였으며, 광촉매와 광전기반응에 가장 중요한 비표면적 측정을 위해 TiO₂ 나노구조체를 동결건조한 후 Brunauer-Emmet-Teller(BET, Quantachrome NOVA4000)로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaOH의 몰수에 따른 영향

NaOH는 TiO₂와 수열반응에 의하여 Na₂Ti₃O₇nH₂O 층상화합물을 생성하는 것으로 알려져 있다[8,11,18] 따라서 NaOH의 농도, 즉 pH나 반응온도에 따라서 나트륨티타늄산의 생성정도가 달라지는 것을 예측할 수 있다. NaOH 농도를 변화하였을 때 어떠한 형상의 TiO₂ 나노구조체가 되는지 실험하였는데, 본 실험

에서는 테플론 용기 안에서 NaOH 용액에 분산시킨 TiO₂를 넣고 20 시간 반응시킨 후 0.1N HCl과 증류수를 사용하여 수세한 후 미세구조를 그림 2에 나타내었다. 비교적 묽은 농도에서 반응을 마친 (a)와 (b)에서는 P25와 비슷한 나노입자 형태를 가지고 있으나, 진한 농도의 (e)와 (f)에서는 TiO₂ 나노입자들이 NaOH와 합성되어 서로 덩어리져있다. 반면 (c)와 (d)는 나노판과 나노입자들 사이에 침상형의 TiO₂가 관찰되었다. 그림 3(a)는 10 M NaOH에서 반응시킨 나노튜브의 모습이다. 가늘고 긴 나노튜브들로 짐작되는 침상형태의 나노구조물들이 곧게 형성되지 못하고 서로 뒤엉켜 응집되어 있으며 10 nm의 직경을 가지고 수십~수백 nm의 길이를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다. 하지만 속이 비어 있는 튜브상태인지는 관찰할 수가 없기 때문에 그림 3(b)와 같이 TEM을 이용해 관찰한 결과 서로 덩어리져 있지만 끝이 막히지 않고 속이 비어 있는 튜브형태를 관찰할 수 있다. 이로 인해 나노튜브가 제조되는 데에는 적절한 농도의 NaOH가 필요하다는 것을 확인 할 수 있었으며, 몰 변화에 따라 실험한 결과 10 M임을 확인 할 수 있었다.

NaOH 몰 농도 변화에 따라 서로 다른 형태의 나노구조체의 결정상과 구조를 알아보기 위해 XRD 측정을 실시하였다. 그림 4에서 보듯이 3 M NaOH에서는 아나타제와 루타일의 결정을 모두 가지고 있는 순수한 P25와 거의 동일한 결정특성을 가지고 있다. 8 M에서부터 피크가 브로드해지면서 피크강도가 낮아지고 있는 현상을 보였으며, 10 M 및 15 M에서 생성된 반응물도 같은 결정구조를 나타내었다. TiO₂ 나노튜브의 결정구조는 H₂Ti₃O₇(OH)₂와 일치하였다 [13-15]. $2\theta=10^\circ$ 부근에서 피크가 생성되는데 이것은 TiO₂가 나노판이나 나노튜브 형태로 형성되었음을 나타내는 결과로 예측되며 H₂Ti₃O₇과 일치하였다.

3.2. 반응온도에 따른 영향

NaOH가 TiO₂ 나노입자와 수열반응에 의하여 나트륨 티타늄산을 형성하기 위해서는 충분한 반응온도가 필요하고, 100°C 이하의 낮은 온도에서는 그 구동력을 제공하지 못한다고 알려져 있다[17]. 그림 5는 온도에 따른 나노튜브 형상을 관찰한 FE-SEM과 TEM사진이다. 모두 10 M NaOH, 20 시간 조건에서 온도를 110°C, 125°C, 160°C로 각각 다르게 하

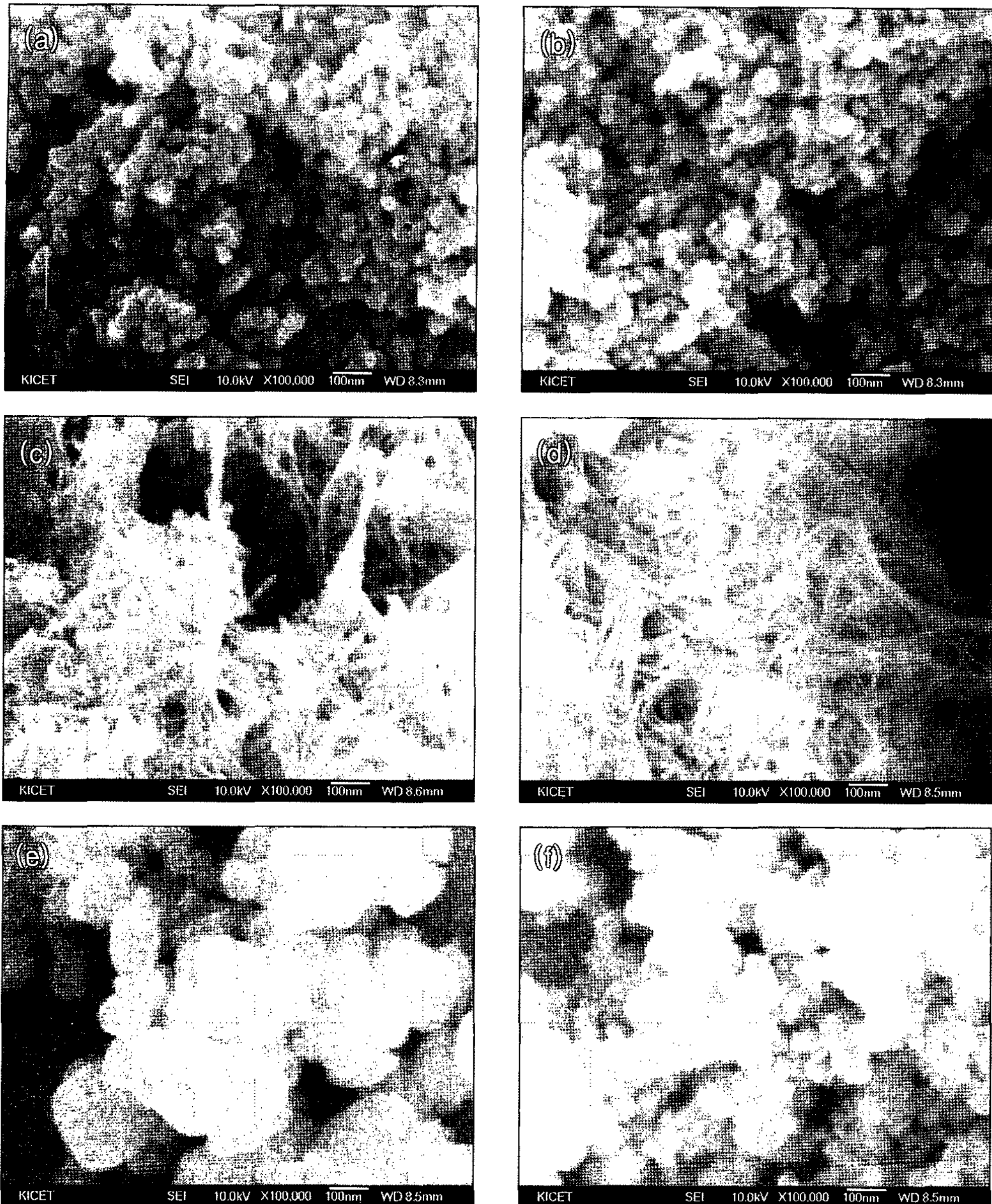


Fig. 2. FE-SEM images of TNT prepared from different NaOH concentrations. (a) 1 M, (b) 3 M, (c) 5 M, (d) 8 M, (e) 12 M and (f) 15 M

여 반응시켰으며, 세척 또한 0.1 N HCl과 증류수로 동일하게 처리하였다. 그 때 110°C에서 반응시킨 시료(a)는 가늘고 긴 침상형이었고, 125°C에서 반응시킨 시료(c)는 침상형의 TiO_2 나노구조물이 서로 엉켜 붙어 나노튜브로 형성되지 않거나 나노판의 형태로 남아 있었다. (e)는 160°C에서의 반응으로 대부분이 튜브로 형성되지 못하고 나노판들이 엉켜있는 산호

모양의 형태로 남았다. FE-SEM 사진과 마찬가지로 역시 TEM 사진에서도 (b)는 나노튜브형상을 갖추고 있지만, (d)와 (f)는 나노튜브가 형성되지 않고 나노판 형태로 남아 있음을 관찰 할 수 있다. 이것은 높은 온도에서 더 많은 양의 NaOH가 침투 결합되어, 세척과정을 거쳐도 침투된 Na^+ 이온이 모두 빠져나오지 못해서 나노튜브로 형성되지 않는다고 추측된다.

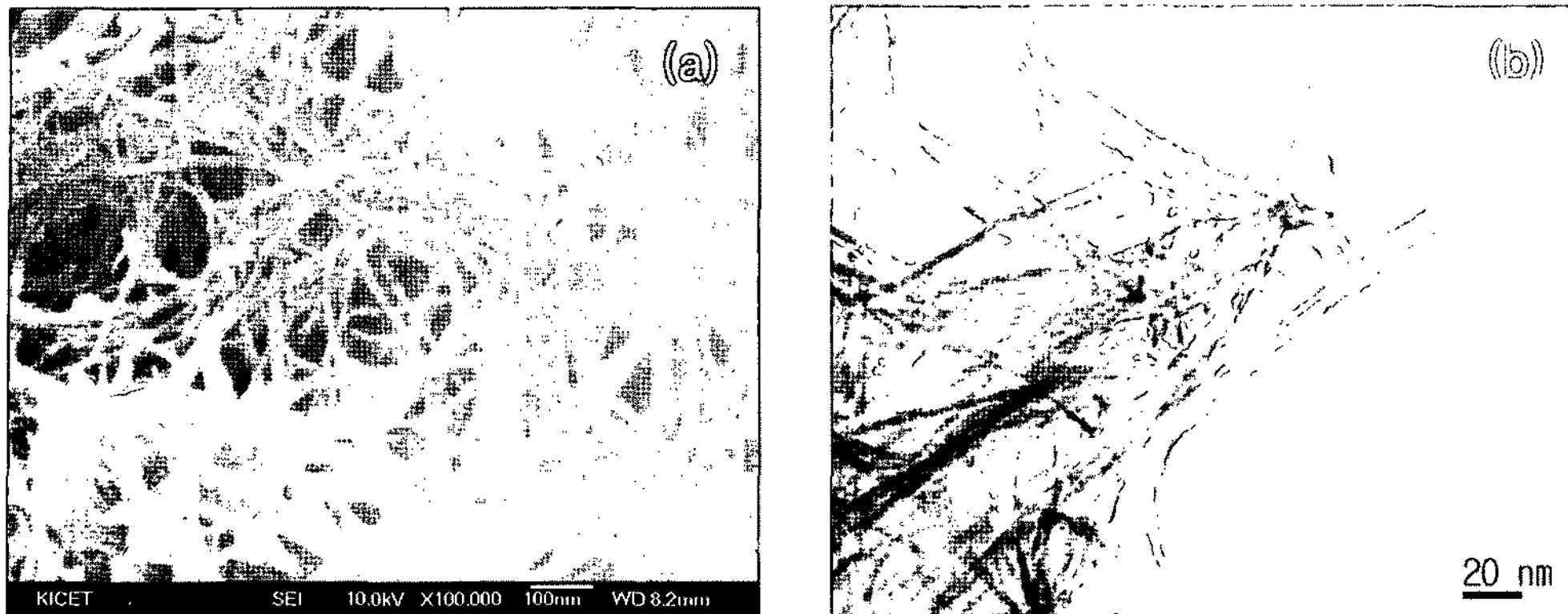


Fig. 3. Formation of TNT from 10 M NaOH. (a) FE-SEM and (b) TEM

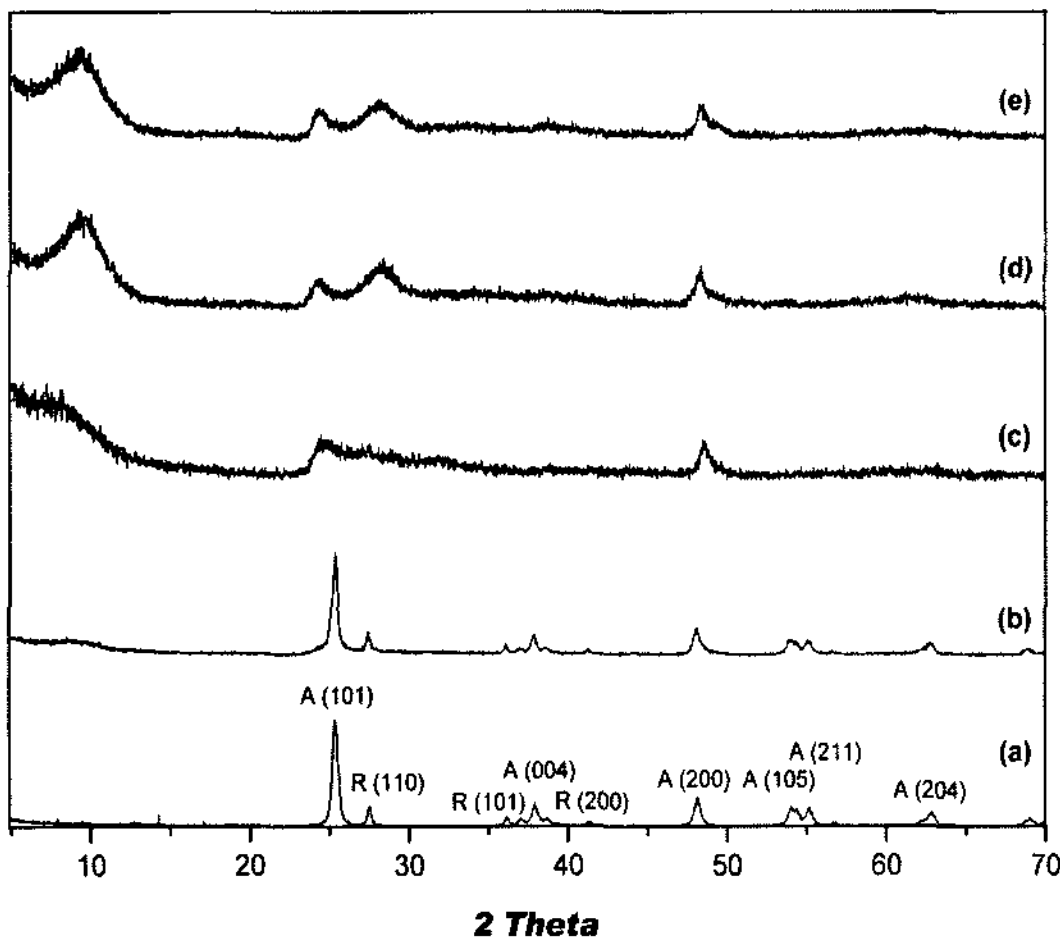


Fig. 4. XRD pattern of TiO₂ nanocomposite by NaOH concentration. (a) 3 M, (b) 5 M, (c) 8 M, (d) 10 M and (e) 15 M

따라서 반응온도 또한 NaOH의 몰농도와 마찬가지로 110°C의 적절한 온도에서 반응이 필요함을 나타낸다.

3.3. 알칼리 매질에 따른 영향

수열합성을 통해 TiO₂ 나노튜브를 제조하는 데 있어 대표적으로 NaOH를 사용하지만 KOH를 사용하여도 나노튜브가 생성된다는 연구 결과가 있다[16] 따라서 NaOH와 KOH에서 제조되는 나노튜브를 비교해보았다. 그림 6은 NaOH와 마찬가지로 10 M KOH(Potassium Hydroxide, 85%, DAEJUNG)에서 P25를 110°C에서 20 시간 반응하고 HCl과 증류수의 세척과정을 거쳐 제조된 나노튜브(이하 TNT2)를 FE-SEM과 TEM으로 관찰한 결과이다.

FE-SEM과 TEM 사진을 통해 TNT2는 TNT1와 마찬가지로 서로 엉키고 뭉쳐 있지만 10 nm보다 작은 직경과 수십~수백 nm의 길이를 가지는 가늘고 긴 나노튜브들을 확인 할 수 있다. 하지만 NaOH에서 반응시킨 TNT1보다 더 가늘고 곧은 모습의 나노튜브를 관찰할 수가 있다. 정확한 메커니즘은 이 실험에서는 확인할 수 없지만, KOH와 TiO₂ 나노입자와의 반응하여 칼륨 티탄산 화합물을 형성하는 속도와 층간 사이에 인터칼레이트 되는 칼륨과 나트륨의 이온크기 등이 TNT형성에 영향을 주는 것으로 사료된다.

그림 7은 KOH에서 반응시킨 TNT2의 XRD 측정 결과이다. (b)가 실험에서 얻어낸 나노튜브의 결과로 P25와 거의 동일하게 아나타제와 루타일 상을 나타내고 있다. 역시 NaOH에서 반응시킨 TNT1처럼 매우 broad한 peak을 볼 수가 있다. 이것은 KOH와 TiO₂가 반응하여 칼륨티탄산을 형성하고 다시 K이온과 H이온의 이온교환에 의하여 H₂Ti₃O₇nH₂O의 티탄산 나노튜브가 형성되는 것을 나타내고 있다. 하지만, KOH를 사용한 경우 TiO₂ 결정상이 남아 있는 것을 통하여 NaOH를 사용하였을 때보다 반응속도가 늦게 일어나는 것을 알 수 있다.

그림 8은 P25와 나노튜브들의 비표면적 측정 데이터를 나타낸다. 그 결과 Degussa의 P25가 54.64 m²/g 인데 반해 NaOH에서 합성한 TNT1은 307.9 m²/g, KOH에서 합성한 TNT2의 비표면적은 399.96 m²/g 로 나노입자인 P25보다 비표면적이 훨씬 크다는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 광촉매와 광전기 반응의 효율에서 TNT1, TNT2가 구형의 나노입자보

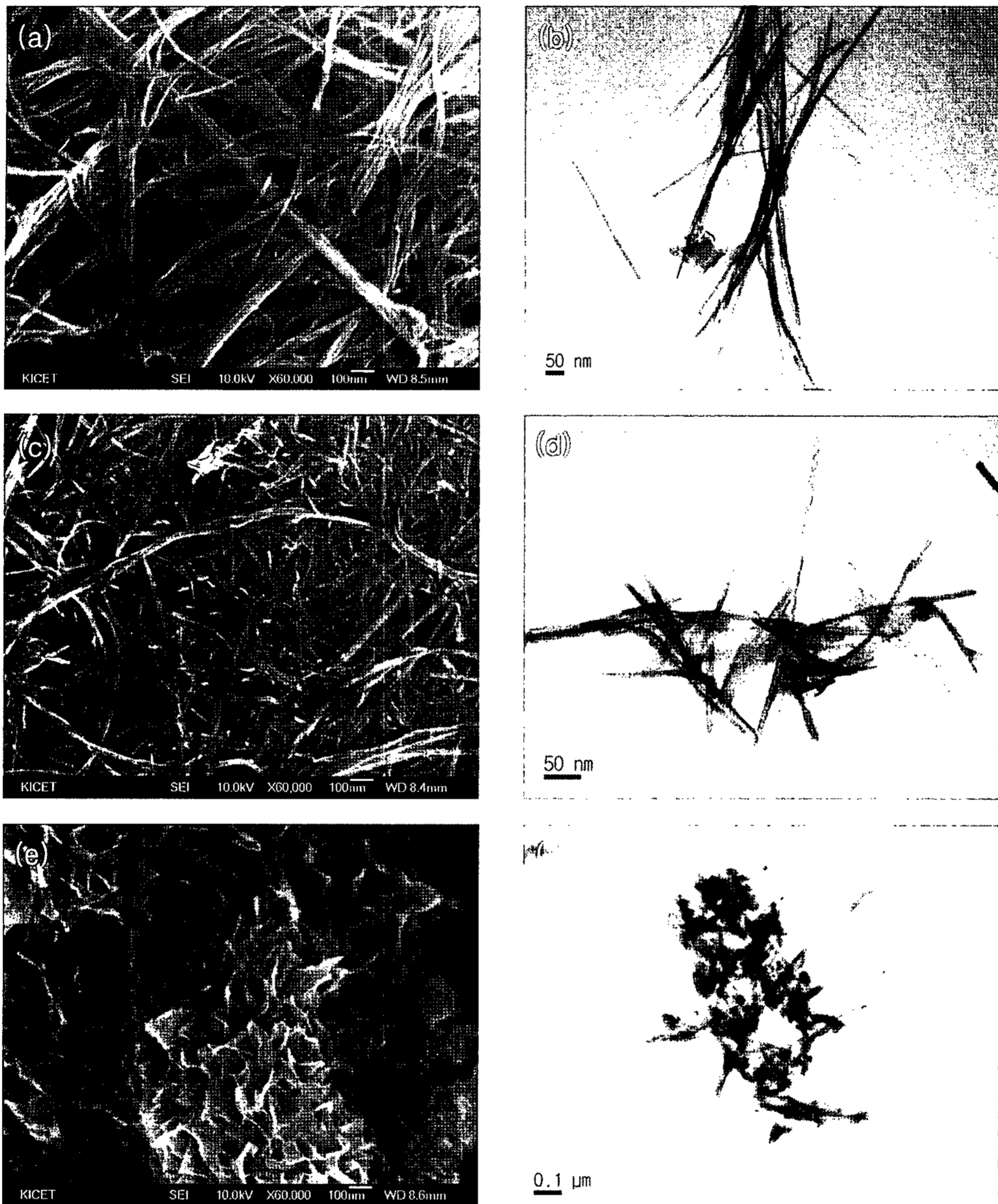


Fig. 5. FE-SEM images of TNT by prepared at different reaction temperature. (a), (b) 110°C, (c), (d) 125°C, (e) and (f) 160°C

다 우수할 것이라고 예상된다.

3.4. 세척에 따른 영향

앞서 실험한 결과를 토대로 나노튜브는 10 M의 NaOH에서 110°C에서 20 시간 반응을 시키고 HCl 과 증류수로 원심분리를 통한 세척 과정에 의해 제조되기 때문에 나노튜브제조를 위해서는 다양한 공정조건들이 최적화 되어야 할 것으로 생각된다.

NaOH의 몰농도, 반응온도와 시간이 그 조건들에 해당하지만 이 조건들은 나노튜브의 제조를 위한 전구체물질인 나노판이 형성되는 단계이다. NaOH에서 합성이 되면 판상이 되고 그 판상들이 세척을 통해 Na⁺ 이온이 빠져 나와 표면이 불안정하여 표면이 활성화 되면서 굽어 말리는 과정에 의해 생성되는 것이 나노튜브기 때문에 튜브가 되는데 가장 중요한 과정은 세척과정이라고 할 수 있다. 따라서 세척과정에

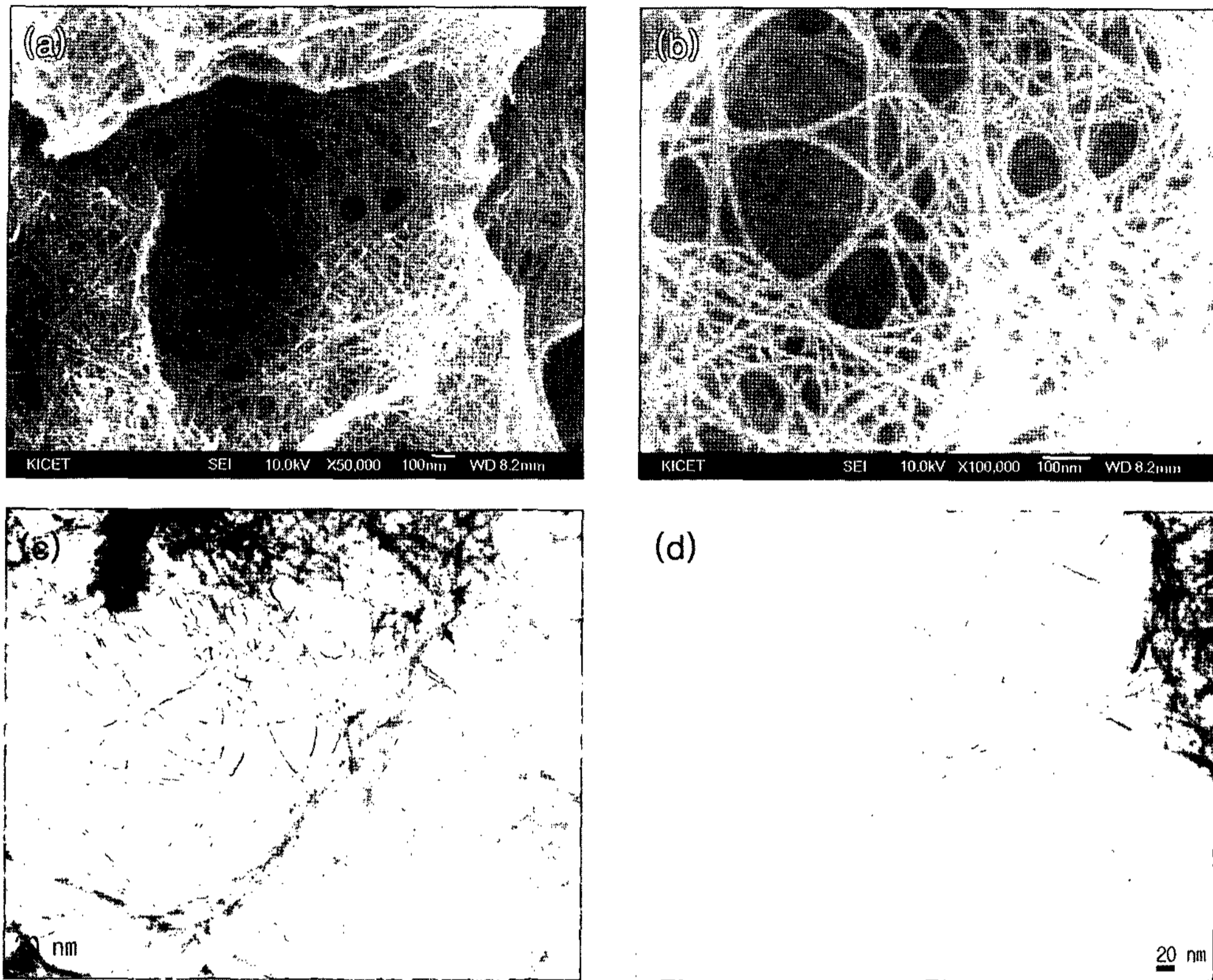


Fig. 6. FE-SEM & TEM images of TNT by 10 M KOH. (a), (b) FE-SEM and (c), (d) TEM

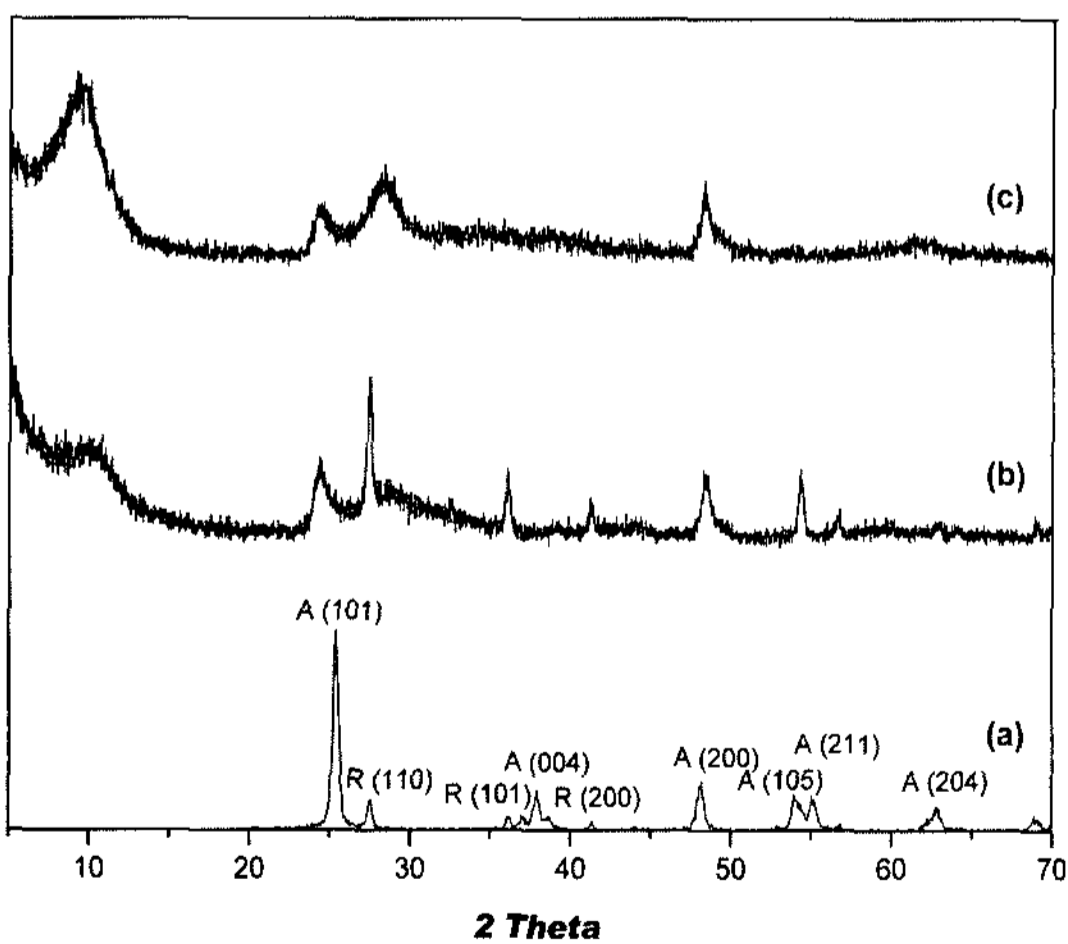


Fig. 7. XRD pattern of TNT. (a) P25, (b) TNT2 (KOH) and (c) TNT1 (NaOH)

따라 어떠한 나노구조체로 형성되는지 연구한다면 응용분야에 따라 나노사이즈의 TiO₂ 나노구조체의 morphology 컨트롤을 통해 광범위한 분야에 더 효율

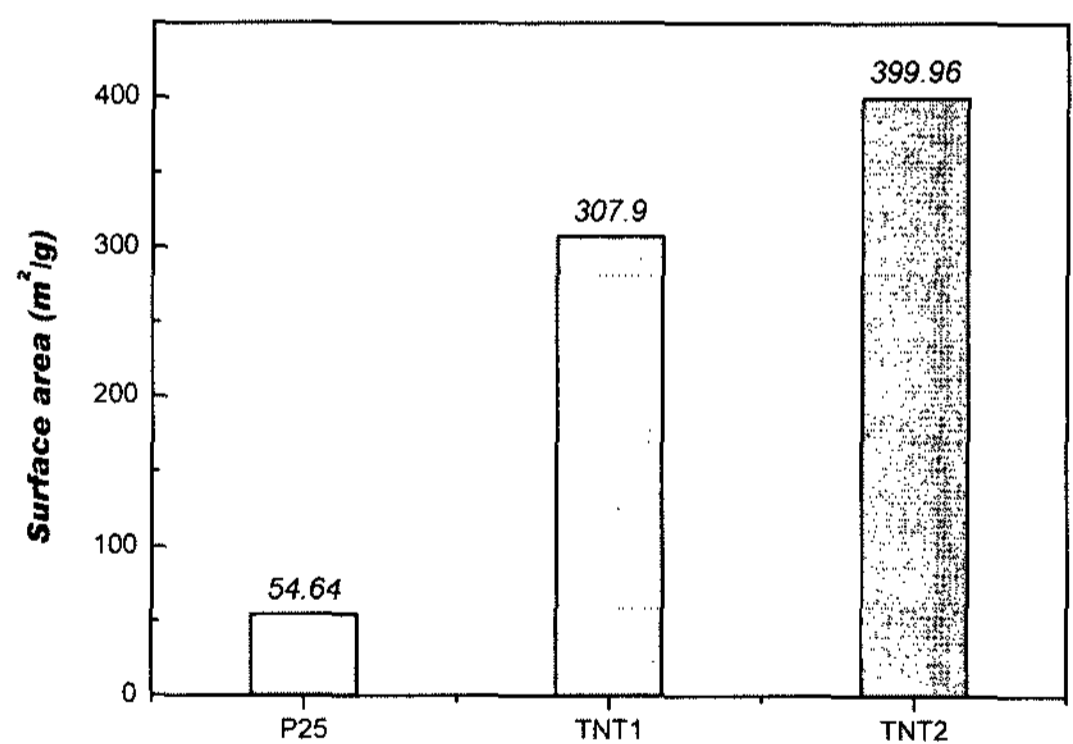


Fig. 8. Specific surface area of TNT & P25.

적인 효과를 보일 것으로 기대 하였다.

그림 9(a)는 NaOH에서 110°C에서 20 시간의 반응을 마치고 어떠한 세척과정도 거치지 않은 합성물의 FE-SEM 사진이다. P25의 나노입자들이 NaOH와 반응을 마치면 입자들의 모습을 보이지 않고 NaOH와 합성된 Na_xH_yTi_zO_w로 예상되는 판상의 덩어리들이 한데 뭉쳐 있으며 겹겹이 층을 이루어 존재

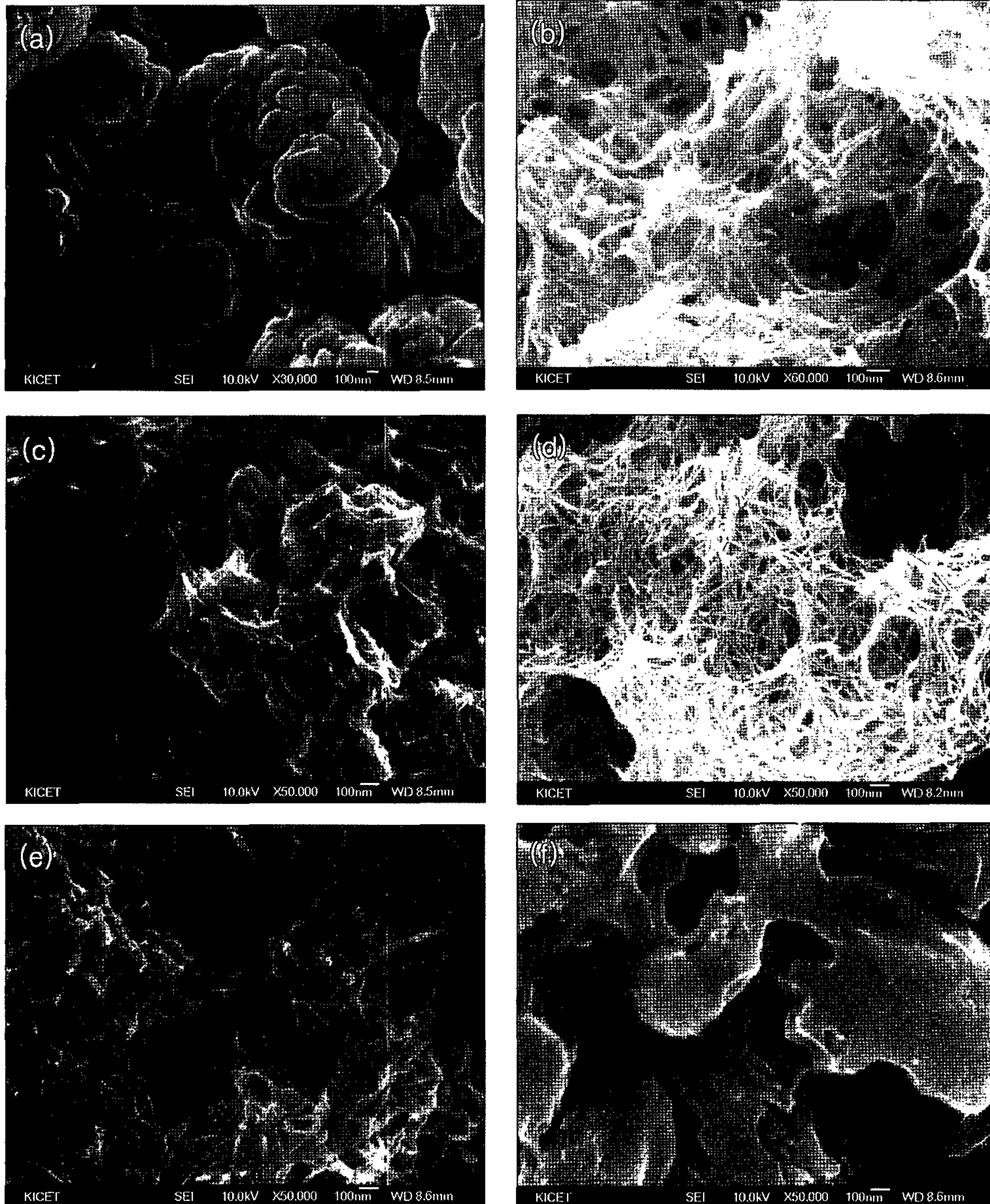


Fig. 9. Formation of TNT by HCl concentration. (a) NaOH and TiO_2 compound (10 M NaOH, 20 hrs). (b) 0 N, (c) 0.01 N, (d) 0.1 N, (e) 0.5 N and (f) 1 N Washing process

하고 있는 모습을 살펴볼 수 있다. 이로써, NaOH와 TiO_2 나노분말의 반응이 끝나면 세척과정을 통해 굵어 말리기 전 상태인 전구체 물질로 존재함을 알 수 있다.

나노튜브 제조시 세척에는 HCl을 사용하였으며, NaOH와 TiO_2 의 합성물속에서 Na^+ 이온을 빠져나오게 하는 역할을 한다. 따라서 세척 시 사용되는 HCl의

농도에 따라 TiO_2 나노구조체의 형상의 변화를 고려할 필요가 있다. 그림 9(b)는 HCl이 전혀 들어가지 않은 순수한 증류수, (c)는 0.01 N, (d)는 0.1 N, (e) 0.5 N, (f) 1 N의 HCl로 세척하여 관찰한 수열 합성물의 FE-SEM사진이다. (b)와(c), (e)는 나노튜브와 나노판이나 또 덩어리진 형태의 나노구조물이 같이 존재하고 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 아직

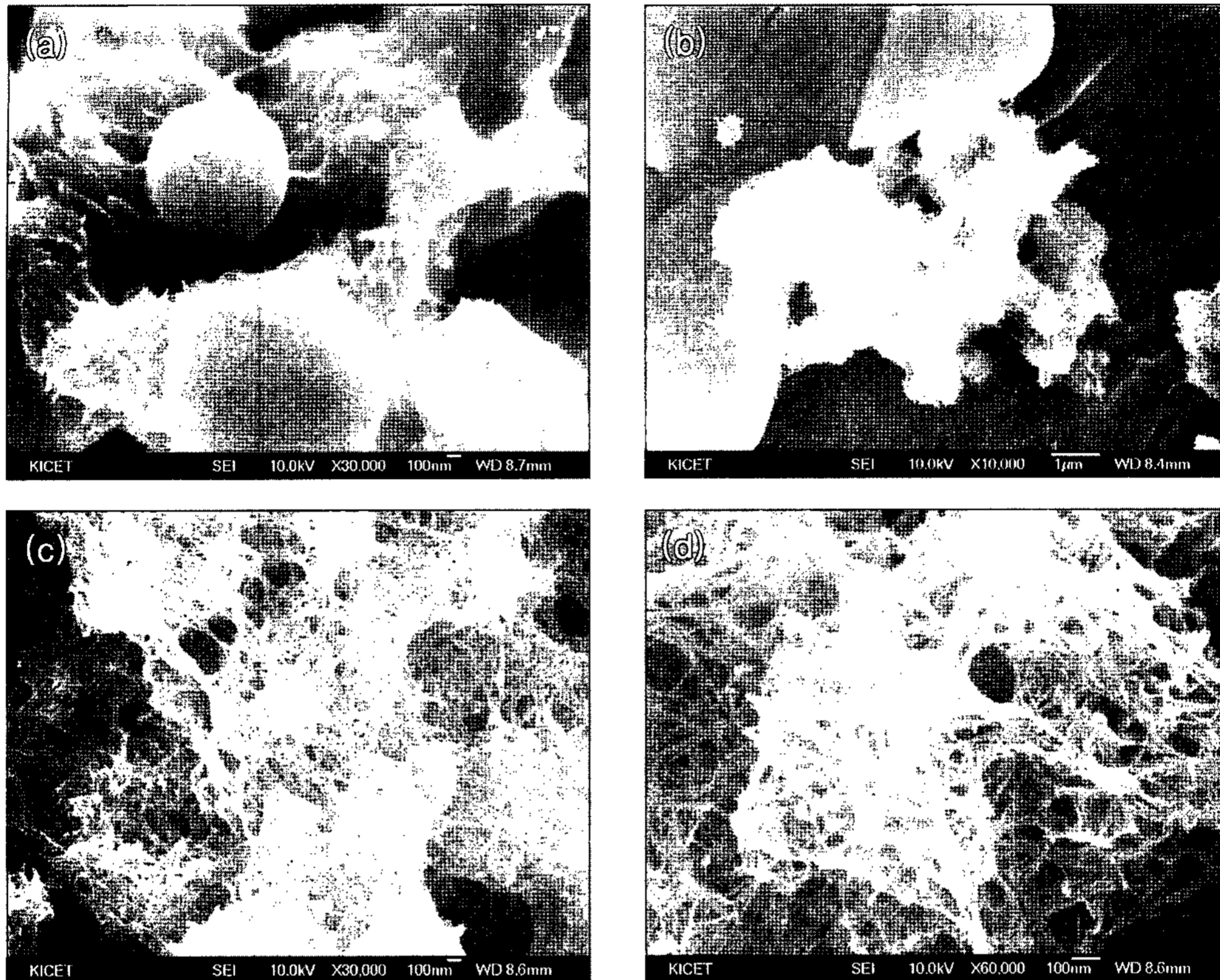


Fig. 10. FE-SEM images of TNT by 0.1 N HCl washing time. (a) Once, (b) Twice, (c) Three time and (d) Four time

Na이온이 덜 빠져나간 나트륨티탄산 화합물의 형태로 생각된다. (d)는 가늘고 긴 나노튜브들을 관찰할 수 있었고, (f)는 짙은 농도임에도 불구하고 나노튜브가 형성되지 않았다. 이 때 1 N의 HCl로 1회 세척했을 시에는 나노튜브형태의 TiO₂를 얻을 수 있었으나, 2회 이상 세척시에는 튜브형의 TiO₂를 찾을 수 없다. 여기서, 세척이 반복됨으로 인해서 나노튜브형상이 짙은 HCl에서 녹아서 형태가 사라진 것으로 추측되어 진다.

그렇다면 0.1 N의 HCl을 사용하여 세척을 할 때 NaOH와 P25의 합성물은 염산과 증류수의 세척과정을 거치면서 어떠한 형태로 나노튜브가 제조되는지 관찰하기 위해 세척횟수에 따라 형성된 나노 구조체를 순차적으로 FE-SEM을 통해 관찰하였다(그림 10). 세척은 원심분리를 이용한 0.1 N HCl과 증류수에 의해 진행되었다. (a)는 세척과정을 1회, (b)는 2회, (c)는 3회, (d)는 4회 실시한 것이다. 1회 세척을 하였을 경우에는 나트륨이온의 교환이 덜 되어 구형의 나트륨티탄산화합물이 남아 있는 것이 보이며, 2

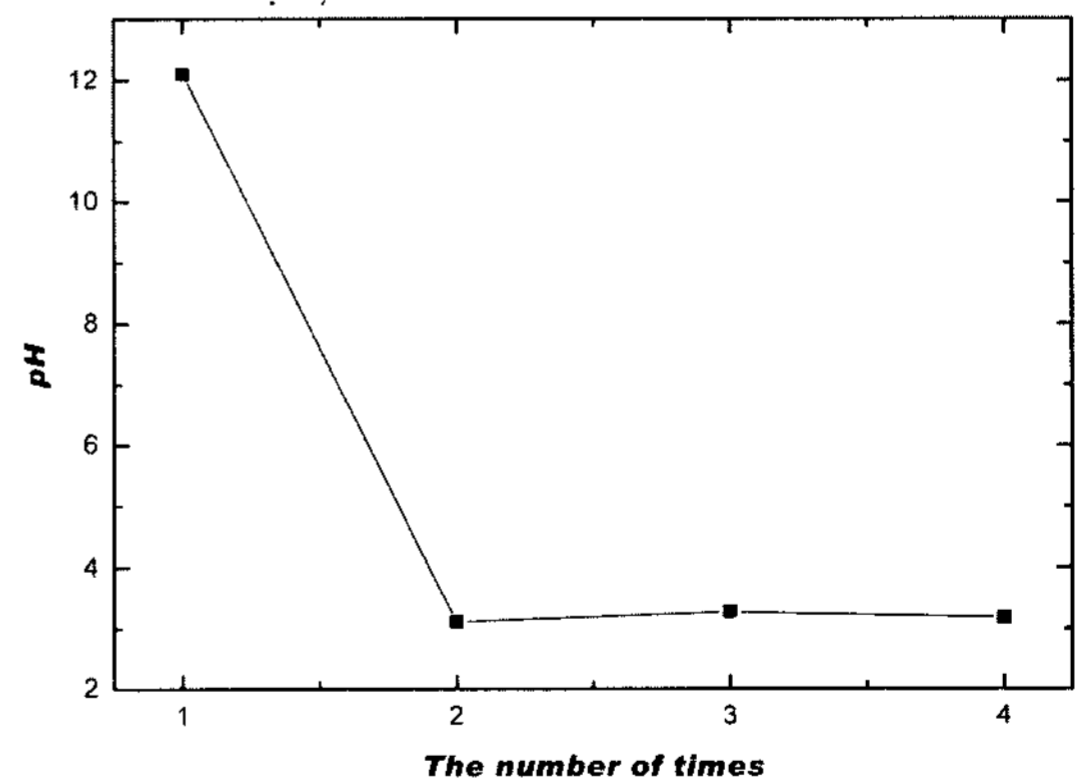


Fig. 11. pH of TNT by 0.1 N HCl washing time.

회 세척 시에는 판상의 티탄산형태가 나타나고 이러한 티탄산 쉬트가 말려서 나노튜브상을 형성하기 시작하는 모습을 보이기 시작한다. 3회 이상 세척한 샘플인 (c)와 (d)에서는 완전히 나트륨 이온의 교환이 이루어지고 H₂Ti₃O₇·nH₂O의 티탄산 나노튜브가 잘 형성되고 있음을 알 수 있다. 이러한 나트륨이온의 교

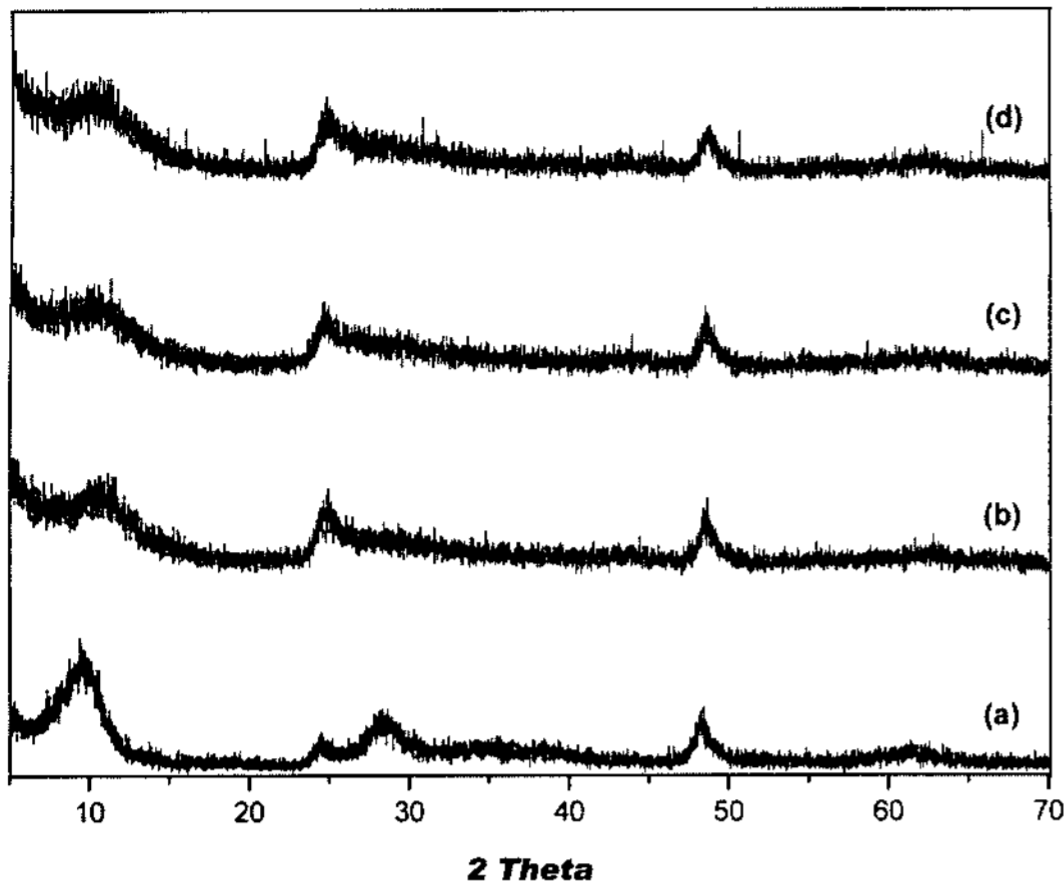


Fig. 12. XRD pattern of TNT by 0.1 N HCl washing time. (a) Once, (b) Twice, (c) Three time and (d) Four time

환에 의하여 티탄산 나노튜브가 형성되는 것은 그림 11에서 보는 바와 같이 1회 세척 시는 나트륨 이온이 잔류하여 pH가 12.11, 2회 이상 세척 시는 3 정도 되는 것을 통하여 확인할 수 있다. 그림 12에서

세척의 횟수에 따라 XRD 패턴을 비교해보면 1회 세척을 하였을 때 10도 부근과 28도 부근의 피크 강도가 크게 나타난다. 하지만 2회 세척 시 부터는 10도와 28도 부근의 피크가 작아져서 브로드 해진다. 28도 부근의 피크는 나트륨 티탄산에 의한 피크로 생각되는데, 세척과정을 통하여 나트륨이온이 프로톤 이온과 완전히 교환되면 이 피크가 사라지는 것을 알 수 있다.

그림 13은 (a) NaCl, (b) K₂SO₄, (c) NH₄OH, (d) Na₂SO₃로 각각 세척한 TiO₂의 FE-SEM 사진이다. 앞서 가정했던 것과 달리 서로 다른 네 가지 세척용액을 사용하여 세척했으나 모두 나노판으로 형성되지 않고 HCl로 세척했을 때 형성되는 나노튜브와 같은 침상형의 TiO₂를 확인 할 수 있다. 이는 H₂O가 Na_xH_yTi_zO_n의 판 상표면에서 Ti₃O₇²⁻ 비대칭적 층이 형성되어 박리가 일어나게 하고 층간 사이의 나트륨이온을 프로톤 혹은 OH이온으로 이온교환하여 H₂Ti₃O₇(OH)₂ 나노튜브를 형성하기 때문이라고 생각된다.

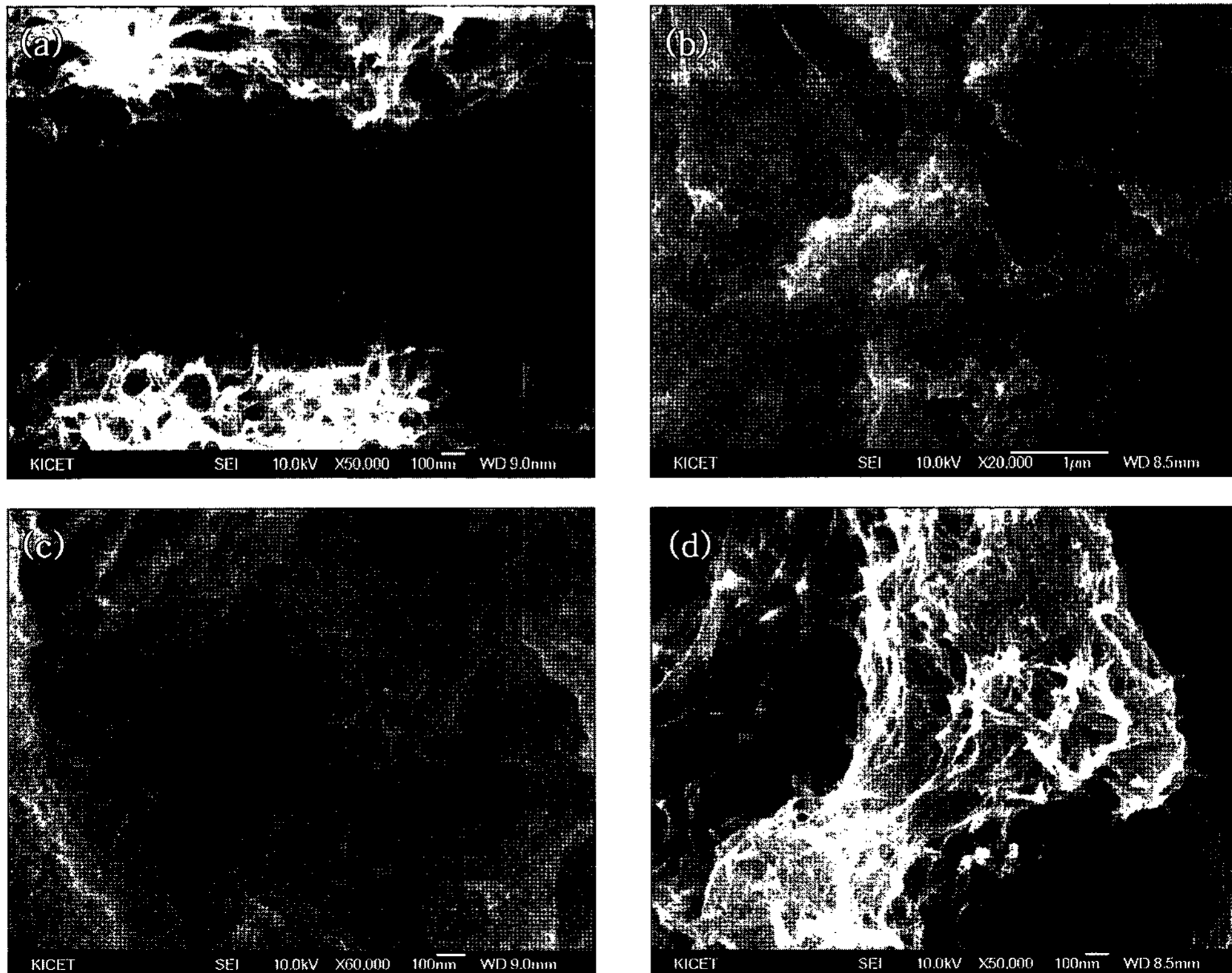


Fig. 13. TiO₂ nanostructure by washing solution. (a) NaCl, (b) K₂SO₄, (c) NH₄OH and (d) Na₂SO₃

4. 결 론

참고문헌

본 연구에서는 넓은 표면적으로 광촉매나 광전기 반응에서 유리한 특성을 가지는 TiO₂ 나노튜브를 간단한 화학적인 방법으로 제조하고 나노튜브가 제조되는 다양한 공정조건들을 변수로 하여 생성되는 TiO₂ 나노구조체의 형상과 특성을 연구하였다. 알칼리 매질의 몰농도, 반응온도, 세척공정 최적화를 통하여 균일한 크기의 나노튜브를 제조함과 동시에 그 공정들의 변수로 하여 나노구조체를 제조하였다.

1) TiO₂ 나노튜브 제조의 첫 번째 공정조건인 NaOH 몰 농도는 10 M에서 가장 완전한 형태의 나노튜브를 합성하는 것이 가능했다. 또 다른 공정조건인 반응온도는 NaOH가 10 M일 때 110°C가 적정 온도임을 확인 하였다.

2) KOH의 경우 NaOH와 마찬가지로 10 M에서 이상적인 형태의 나노튜브를 제조할 수 있었다. 또한 NaOH보다 더욱 가늘고 곧은 형태의 나노튜브가 제조되어 더 넓은 비표면적을 확인하였다.

3) 마지막으로 나노튜브가 생성에 가장 중요한 공정조건인 세척과정에 따른 TiO₂ 나노구조체의 morphology 변화를 관찰하였다. 적정 몰농도와 반응 온도에서 0.1 N HCl과 증류수로 세척 시 가장 완전한 형태의 TiO₂ 나노튜브를 얻을 수 있었다. 또한 세척횟수에 따른 나노튜브 제조과정을 확인 할 수 있었으며, 나노튜브는 pH가 3 이하인 2~3회 세척이 끝나면 생성됨을 알 수 있었다.

4) 비표면적의 특성은 우수하면서 유리판 등의 기판 위에 코팅이 유용하려면 나노입자나 나노튜브보다는 나노판이 더 적절할 것이다. 따라서 세척과정에서 세척용액을 달리하여 TiO₂ 나노판을 제조하였다. 하지만 나노튜브가 제조 되었고 나노판이 제조되는 세척용액에 대한 연구가 앞으로 더 필요하다.

- [1] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: Adv. Mater., **11** (1999) 1307.
- [2] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara: Langmuir, **14** (1998) 3160.
- [3] M. Kaneko and I. Okura: Photocatalysis Science and Technology, Kodansha & Springer, Japan, (2002) 33.
- [4] A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
- [5] T. Hiroshi: Story of intelligible photocatalyst, Chonnam national university press, (2004) 12.
- [6] M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara and H. Arakawa: Solid State Commun., **133** (2005) 493.
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano and A. Hoson: J. Mater. Res., **12** (1997) 607.
- [8] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang and N. Wang: Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 281.
- [9] H. K. Shin and H. Kim: J. Kor. Ass. Cryst. Growth, **9** (1999) 493 (Korean).
- [10] D. S. Seo, J. K Lee and H. Kim: J. Cryst. Growth, **229** (2001) 428.
- [11] T. Kasuga: Thin Solid Films, **496** (2006) 141.
- [12] X. Wu, Q. Z. Jiang, Z. F. Ma, M. Fu and W. F. Shang-guan: Solid State Commun., **136** (2005) 513.
- [13] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh: J. Mater. Chem., **14** (2004) 3370.
- [14] Y. Q. Wang, G. O. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun and Q. K. Xue: Chem. Phys. Lett., **365** (2002) 427.
- [15] M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang and Z. Zhang: J. Mol. Catal. A-Chem., **217** (2004) 203.
- [16] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng and H. T. Chiu: Mater. Chem. Phys., **81** (2003) 39.
- [17] D. S. Suh, J. K. Lee and W. Kim: J. Kor. Ceram. Soc., **37** (2000) 700 (Korean).
- [18] S. Zhang, L.-M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson and W. Z. Zhou: Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 256.