

Nanotube형 TiO₂ 분말의 제조

서동석 · 이종국 · 김 환*

조선대학교 재료공학과, B.K 21, 핵심분야 지능재료 개발 및 산업화 사업단
*서울대학교 재료공학부
(2000년 5월 24일 접수)

Preparation of Nanotube-shaped TiO₂ Powder

Dong-Seok Seo, Jong-Kook Lee and Hwan Kim*

Department of Materials Engineering, Chosun University,
B.K 21, Development of Intelligent Materials & Its Application, Kwang-ju, 501-759, Korea
*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea
(Received May 24, 2000)

초 록

0.5 M TiOCl₂ 수용액과 5 M 암모니아수를 반응시켜 titanium hydroxide 침전물을 제조한 후, 열처리한 분말을 5 M NaOH 수용액에 온침시켜 나노튜브 형상을 갖는 아나타제상 TiO₂ 미분말을 제조하였다. 나노튜브는 아나타제상 TiO₂ 분말을 100°C 이상의 온도에서 온침시킨 경우에만 형성되었고, 온침 온도가 높아짐에 따라 생성되는 나노튜브의 양과 그 길이가 증가하였다. 150°C에서 12시간 동안 온침시킨 분말의 경우, 생성된 튜브의 길이는 100~150 nm, 직경은 10~20 nm, 튜브의 양 쪽 벽 두께는 2 nm 정도였으며, 비표면적은 약 270 m²/g으로 가장 높은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Titanium hydroxide precipitate was obtained by the reaction of 0.5 M TiOCl₂ and 5 M NH₄OH solutions, then anatase TiO₂ powder with nanotubes was prepared by the digestion of the heat-treated powder in 5 M NaOH solution. Nanotube was formed for anatase TiO₂ powder digested at 100°C above, and the amount and length of nanotube increased with the digestion temperature. In the case of the powder digested at 150°C for 12 h, the formed nanotube was 100~150 nm in length, 10~20 nm in diameter, and 2 nm in width of the walls on both sides of the nanotube. The powder digested at 150°C for 12 h showed the highest specific surface area of 270 m²/g.

Key words : TiO₂ nanotube, Anatase, Digestion

1. 서 론

광촉매 반응은 촉매에 의하여 광화학 반응이 가속화되는 일련의 촉매반응을 의미한다. 광촉매란 빛에 의해 화학반응을 활발화시키는 성질을 갖는 물질로서 일정한 시간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 광촉매에 조사하여 생성된 전자와 정공이 각각 자발적인 환원과 산화반응을 일으키는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그 중에서도 산화티탄 광촉매는 400 nm 이하의 광원 조사에 의해 형성된 산화티탄의 전자 대 정공의 산화력이 대단히 높기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있을 뿐 아니라 주위의 각종 유기물을 산화 분해할 수 있다.²⁾ 이러한 광촉매 산화 반응을 이용하여 바다에 유출된 원유나 공기 중의 질소산화물의 분해는 물론 주변 생활공간에서의 냄새, 오물, 잡균 소거 등에 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{3,4)} 광촉매 물질로는 TiO₂, ZnO,⁵⁾ CdS,⁶⁾ Zr TiO₄⁷⁾ 등이 있는데, TiO₂가 광촉매로 가장 각광을 받는 것

은 화학적인 안정성, 내마모성, 탁막 투명성, 경제성 등에서 타 재료보다 우수하기 때문이다.⁸⁾

광촉매 반응은 표면 반응이기 때문에 질소산화물의 분해, 다양한 형태의 오염물 제거 및 각종 유기물을 효과적으로 분해하기 위해서는 제거하고자 하는 물질과 TiO₂가 반응할 수 있는 면적, 즉 입자의 비표면적을 크게 해야 한다. 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 SiO₂를 도핑하는 방법은 비표면적을 높게 할 수는 있지만, SiO₂를 제거해야 하는 번거로움과 도핑된 SiO₂로 인해 광촉매 활성이 감소된다는 단점이 있다.⁹⁾ 최근에 replication 방법¹⁰⁾ 또는 TiO₂-SiO₂계 분말의 화학적 처리 방법¹¹⁾을 통해 TiO₂ 나노튜브(nanotube)를 제조함으로써 TiO₂ 분말의 비표면적을 크게 하는 연구가 진행되고 있으나, replication 방법으로 얻은 나노튜브 분말은 사용하는 몰드의 기공 크기에 따라 나노튜브의 치수가 정해지므로 작은 직경을 갖는 나노튜브 분말을 제조하기가 어렵고, 알록 사이드를 이용한 TiO₂-SiO₂계 분말은 SiO₂가 반도체 특성

을 가지고 있지 않기 때문에 분말의 광촉매 특성을 떨어뜨리게 된다.

본 실험에서는 다른 산화물이나 첨가물(dopants)를 혼합시키지 않고, 출발원료로서 TiCl₄를 이용하여 얻은 침전 분말을 온침(digestion)시키는 방법으로 나노튜브 형상을 갖는 TiO₂ 분말을 제조한 후, 나노튜브 입자의 크기를 제어함으로써 비표면적을 크게 향상시키고 동시에 고순도의 TiO₂ 분말을 제조하고자 하였다. 또한, 침전 분말의 결정구조가 나노튜브 형성에 미치는 영향과 온침 온도에 따른 TiO₂의 미세구조 및 물성 변화 등을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

나노튜브형 산화티탄 분말을 제조하기 위해서 출발물질로는 titanium tetrachloride (TiCl₄, Aldrich Co.)를 사용하였고, 얼음 중탕 하에서 0°C 이하로 충분히 냉각된 TiCl₄ 용액에 증류수를 천천히 첨가하여 0.5 M TiOCl₂ 수용액을 제조하였다. 이 용액에 5 M NH₄OH 수용액을 1 ml/min 씩 적하시켜 titanium hydroxide 침전물을 얻고, 생성된 침전물에 포함되어 있는 Cl⁻ 이온이 완전히 제거될 때까지 세척과 원심분리를 반복하였다. 세척 후 여과된 침전물을 건조하여 열처리 한 다음, 열처리 한 결정형 TiO₂ 분말을 5 M NaOH 수용액에 넣고 상온에서부터 200°C까지의 온도 구간에서 12시간 동안 각각 온침시켰다. 온침시켜 얻은 분말의 pH가 7 이하가 될 때까지 세척과 원심분리를 반복하여 Na⁺ 이온을 제거한 후, 건조하여 나노튜브형 TiO₂ 분말을 제조하였다. 온침 처리 시에는 고온 및 고압의 조건이 필요한 autoclave를 사용하는 대신에 간단한 refluxing 방법을 이용하였는데, 콘덴서를 사용하여 냉각수를 계속 공급하면서 물의 증발을 억제하였으며, 모든 반응은 가열과 교반을 동시에 행하였다.

열처리 분말의 결정상이 온침 후 분말의 미세구조에 미치는 영향, 온침 온도에 따른 입자의 크기 및 형상 등의 미세구조 변화를 투과 전자현미경(JEOL JEM 2000 FXII)으로 관찰하였고, 분말의 결정상을 확인하고자 XRD(X-ray diffractometer)로 상분석을 행하였다. 또한, 온침 온도 및 분말의 미세구조 변화에 따른 비표면적을 BET 방법으로 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성이 미세구조에 미치는 영향

TiOCl₂ 수용액과 암모니아수를 반응시켜 얻은 침전물을 건조한 후 열처리한 분말의 상변화를 Fig. 1에 나타내었다. 침전물을 건조한 분말은 비정질을 나타냈으나 400°C에서부터는 아나타제(anatase)상이 형성되기 시작하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 아나타제상의 결정성이 증가하였으며,

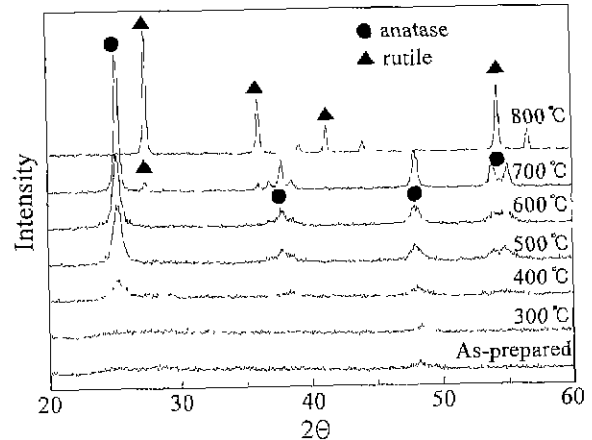


Fig. 1. XRD patterns of titanium oxide heat treated for 1 h.

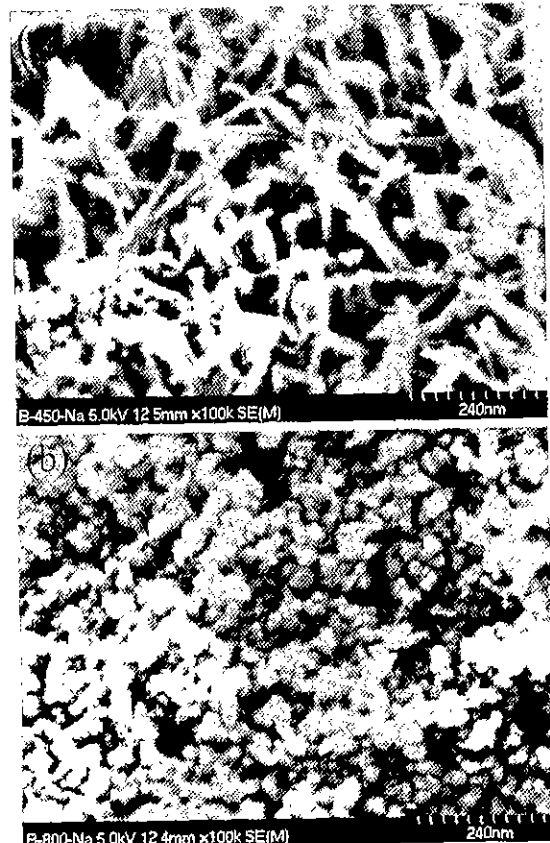


Fig. 2. SEM photographs of (a) anatase TiO₂ and (b) rutile TiO₂ powders digested at 100°C for 12 h.

700°C에서부터는 루틸(rutile)상으로 상변태가 시작되었고, 800°C 이상에서는 루틸상만 관찰되었다.

Fig. 2에는 450°C에서 열처리한 아나타제상 TiO₂ 분말과 800°C에서 열처리한 루틸상 TiO₂ 분말을 100°C에서 12시간 동안 각각 온침시켜 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 나타내었다. 아나타제상 분말을 온침시킨 경우(Fig. 2(a))에서는 약 20 nm이하의 직경을 갖는 가늘고 긴 대롱

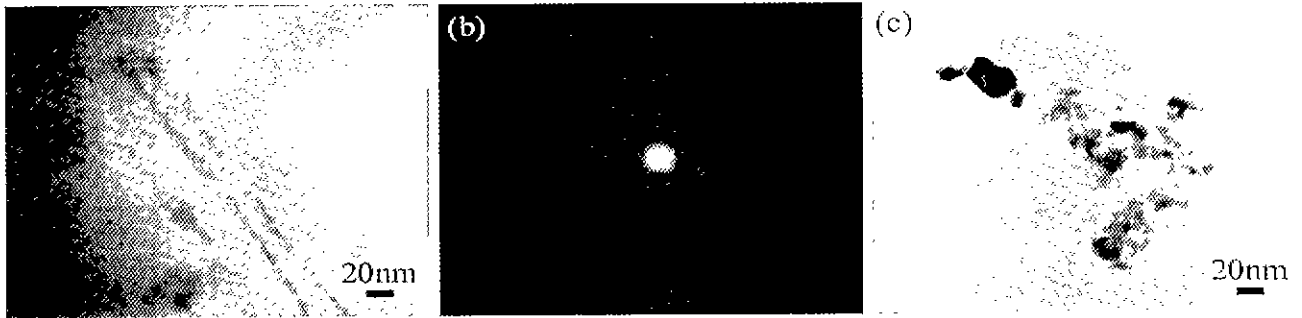


Fig. 3. TEM photographs of (a) anatase TiO_2 powder, (b) SAD(Selected Area Diffraction) pattern of (a), and (c) rutile TiO_2 powder digested at 100°C for 1 h.

모양의 입자들이 관찰되었으며, 이러한 길쭉한 입자들은 구형 입자들과 함께 존재하였다. 반면에, 루틸상 분말을 온침시킨 경우(Fig. 2(b))에서는 온침 후에도 입자 형상에 아무런 변화없이 약 25 nm의 구형 분말만 존재하였다. Fig. 2(a)에 나타난 입자들의 내부구조를 알아보려고 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 아나타제상 TiO_2 분말을 온침한 경우인데 Fig. 2(a)에서 가늘고 긴 모양의 입자들이 속이 빈 나노튜브 구조로 이루어져 있었으며, 약 2 nm 두께의 벽(wall)이 튜브를 형성하고 전체 직경은 20 nm 정도임을 알 수 있었다. 형성된 아나타제상 TiO_2 나노튜브 분말(Fig. 3(a))에 대해 TEM을 이용하여 구한 SAD(selected area diffraction) pattern(Fig. 3(b))을 관찰한 결과, 튜브(tube)의 양 쪽 벽(wall)으로부터 나온 회절 점(spot)도형이 선명하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이로 부터 가늘고 긴 입자들이 나노튜브임을 다시 한번 확인할 수 있었다. Fig. 3(c)는 루틸상 TiO_2 분말을 온침한 경우로서 모두 25 nm 이하의 구형 분말로 이루어져 있었다.

TiO_2 에서 나노튜브의 형성기구에 대한 연구 결과는 발표된 바 없지만 본 실험 결과로부터 다음과 같이 추측되었다. 아나타제와 루틸은 모두 정방정상(tetragonal)이지만 아나타제의 경우는 $c=9.515 \text{ \AA}$, $a=b=3.784 \text{ \AA}$ 으로 루틸의 $c=2.953 \text{ \AA}$, $a=b=4.585 \text{ \AA}$ 에 비해 c 축이 a 축보다 훨씬 길다. 이러한 결정학적 특성에 의해 루틸상보다는 아나타제상

TiO_2 입자가 온침 처리 중에 특정한 방향으로 계속 성장하여 나노튜브 형상을 이루는 것으로 판단되었다.

3.2. 온침 온도에 따른 미세구조의 변화

Fig. 4에는 아나타제상 TiO_2 분말을 온침 처리하지 않은 경우와 60°C 에서 12시간 동안 온침시킨 경우의 TEM 관찰 결과를 나타내었다. 온침 처리하지 않은 경우(Fig. 4(a)), 약 10 nm 이하의 균일한 입자 크기를 갖는 구형 분말로 이루어져 있음을 알 수 있는데, 광촉매용 P-25(Degussa Co. Germany) 분말의 입자 크기가 25-30 nm인 것에 비하면 본 실험으로부터 제조된 분말은 매우 미세한 단분산 미립자임을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 이 분말을 60°C 에서 온침한 후 건조하여 얻은 분말로서 구형의 입자모양과는 달리 20-30 nm의 입자크기를 갖는 침상형 입자들이 형성되어 있었다. 이러한 결과는 60°C 의 온침 온도가 나노튜브를 형성하기에는 충분한 온도는 아니지만 온침 중 수용액으로 사용된 NaOH의 영향에 의해 구형 분말이 침상형으로 성장 중인 것으로 판단된다. 이 침상형 분말이 결정상 TiO_2 분말인지를 확인하기 위해 SAD pattern을 조사해 본 결과(Fig. 4(c)), 입자들이 결정질임을 나타내는 환(ring) 도형의 회절원을 보였으며 XRD에서도 아나타제 결정 피크를 확인하였다.

Fig. 5에는 100°C , 150°C , 200°C 에서 각각 12시간 동안 온침시킨 다음 건조하여 얻은 분말의 TEM 사진을 나타내



Fig. 4. TEM photographs of TiO_2 powder (a) undigested, (b) digested at 60°C for 12 h and (c) SAD pattern of (b).

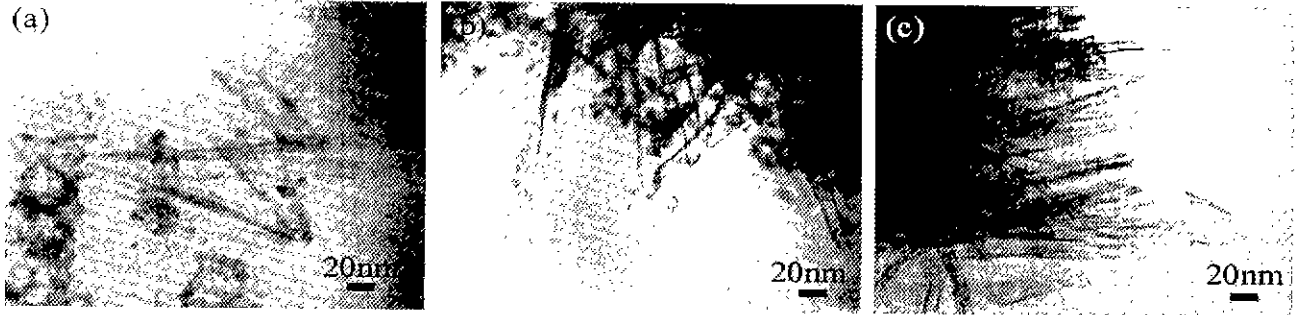


Fig. 5. TEM photographs of TiO₂ powder digested at (a) 100°C, (b) 150°C and (c) 200°C for 12 h.

었다. 온침 온도가 100°C 이상에서 나노튜브가 형성되었는데 온침 온도가 증가함에 따라 튜브의 형태 및 생성되는 튜브의 양이 변화하였다. 100°C에서 온침시킨 경우(Fig. 5(a))에서는 튜브보다 구형의 입자들이 더 많이 존재하였는데, 형성된 튜브의 길이는 약 60~100 nm, 직경은 10~30 nm 정도로 전체적으로 균일하지 못하였다. 150°C로 온침 온도를 올렸을 경우(Fig. 5(b))에는 Fig. 5(a)에 비해 나노튜브 입자의 양이 훨씬 더 증가하여 전체적으로 구형 대 나노튜브 입자의 비율이 1:1을 나타내었다. 튜브 입자의 크기는 길이 약 150 nm, 직경 15~20 nm 정도로 증가하였으며, 형상은 비교적 균일하였다. 온침 온도를 더 높게 하여 200°C로 하였을 경우(Fig. 5(c))에는 온도 증가에 따라 튜브 입자의 양이 Fig. 5(b)보다 더 증가하여 전체적으로는 튜브가 구형 입자보다 더 많이 존재하였고, 튜브 입자의 외경은 약 10 nm, 내경은 7~8 nm 정도로 다소 감소하면서 그 길이는 200~250 nm 정도까지 증가하였다. 대체적으로 아나타제형 산화티탄 나노튜브는 온침 온도가 증가함에 따라 그 양이 증가하면서 튜브의 길이도 증가하는 경향을 나타내었으며, 튜브 입자들과 함께 존재하는 구형 입자들은 온침 온도에 상관없이 약 10 nm의 입자 size를 유지하였다. 이러한 결과로부터 온침은 나노튜브 분말을 합성하기 위한 필수적인 공정이며, 저온보다는 100°C 이상의 높은 온도에서 구형이 나노튜브 형상으로 성장할 수 있는 충분한 에너지가 공급되는 것으로 판단되었다.

온침 후 분말의 결정상태를 알아보기 위하여 450°C에서 열처리한 분말을 150°C에서 12시간 동안 온침시킨 다음 세척하고, 건조하여 얻은 분말의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었는데, 온침 전 열처리 분말의 결정상인 아나타제상이 온침 후에도 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3. 미세구조 변화에 따른 비표면적 특성

Fig. 7에는 온침 온도에 따른 TiO₂ 분말의 비표면적을 나타내었다. 온침시키지 않은 분말은 비표면적 값이 160 m²/g으로 P-25(55~60 m²/g) 분말보다 높게 나타났는데, 이는 나노튜브 입자는 형성되지 않았지만 약 10 nm 이하의 단분

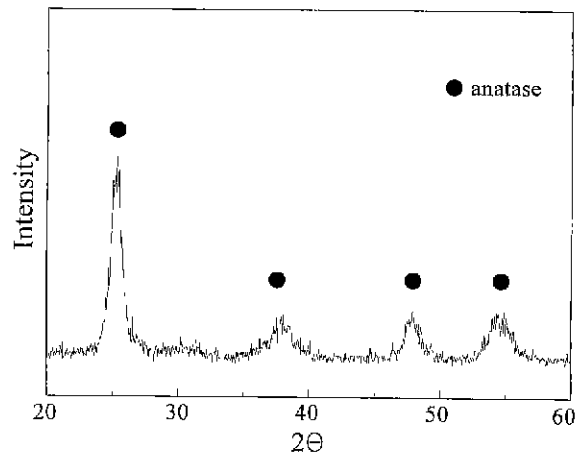


Fig. 6. XRD pattern of TiO₂ powder digested at 150°C for 12 h.

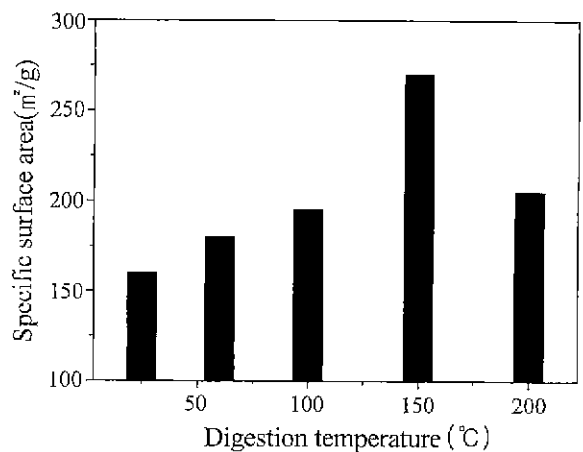


Fig. 7. Specific surface area of TiO₂ powder with digestion temperature.

산 미립자로 이루어져 있기 때문이었다. 온침시킨 분말은 온침시키지 않은 분말에 비해 비표면적 값이 높게 나타났고, 온침 온도가 높아짐에 따라 비표면적 값이 증가하였으며, 150°C에서 270 m²/g의 가장 높은 값을 나타내었다. 즉, 구형 입자보다는 침상형이나 속이 빈 나노튜브형 입자에 의해 분말의 비표면적이 높아졌으며, 나노튜브 입자 양이 많을수록 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 그러나, 200°C로 온

침 온도를 더욱 증가시키면, Fig. 5(c)의 결과에서 보듯이 나노튜브 입자가 가장 많이 형성되었음에도 불구하고 비표면적이 오히려 감소하게 되는데 그 이유는, 나노튜브 입자는 비록 많이 형성되었지만 튜브 입자의 외경과 내경은 다소 작아지면서 길이만 200 nm 이상으로 길어졌기 때문에 오히려 비표면적이 감소한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

출발원료로서 $TiCl_4$ 를 희석시킨 0.5 M $TiOCl_2$ 수용액과 5 M 암모니아수를 반응시켜 얻은 침전물을 건조 및 열처리 하고, 이 열처리한 분말을 상온에서부터 200°C까지의 온도 구간에서 5 M NaOH 수용액상에 온침(digestion)시키는 방법으로 높은 비표면적을 갖는 나노튜브형 TiO_2 분말을 제조하였다. 열처리한 분말은 400°C에서부터 아나타제상이 형성되었고, 700°C에서 아나타제상으로부터 루틸상으로 상변태가 일어났으며 800°C에서 완전한 루틸상을 나타내었다. 나노튜브는 450°C에서 열처리한 아나타제상 TiO_2 분말을 온침시킨 경우에서만 형성되었고, 루틸상 분말에서는 온침 후에도 구형의 입자 모양을 그대로 유지하였다. 나노튜브는 온침 온도가 100°C 이상에서 형성되었으며, 온침 온도가 증가함에 따라 생성되는 튜브의 양 및 길이가 증가하였는데, 200°C에서 가장 많은 나노튜브가 형성되었고 튜브의 길이 또한 200 nm 이상으로 가장 길었다. 반면, 비표면적값은 온침 온도를 150°C로 하였을 경우에 약 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었고, 이때 형성된 나노튜브의 길이는 100~150 nm, 직경은 15~20 nm, 그리고 벽 두께는 2 nm 정도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비(대학부설연구소 지원과제)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. D. Bahnemann, D. Bockelmann and R. Goslich, "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO_2 Suspensions," *Solar Energy Materials*, **24**, 564-583 (1991).
2. D. M. Blake, J. Webb, C. Turchi and K. Magrini, "Kinetic and Mechanistic Overview of TiO_2 -photocatalyzed Oxidation Reactions in Aqueous Solution," *Solar Energy Materials*, **24**, 584-593 (1991).
3. K. Terabe and K. Kato, "Microstructure and Crystallization Behaviour of TiO_2 Precursor Prepared by the Sol-Gel Method Using Metal Alkoxide," *J. Mat. Sci.*, **29**, 1617-1622 (1994).
4. A. L. Linsebigler, L. Guangquan and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758 (1995).
5. I. Poulos, M. Kositzi and A. Kouras, "Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Semiconductor Suspensions," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **115**, 175-183 (1998).
6. B. J. Liu, T. Tormoto and H. Yoneyama, "Photocatalytic Reduction of CO_2 using Surface-modified CdS Photocatalysts in Organic Solvents," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **113**, 93-97 (1998).
7. J. A. Navio, G. Colvin and J. M. Herrmann, "Photoconductive and Photocatalytic Properties of $ZrTiO_4$ Composition with the Parent Oxides TiO_2 and ZrO_2 ," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **108**, 179-185 (1997).
8. D. F. Ollis and E. Pelizzetti, "Destruction of Water Contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523-1528 (1991).
9. T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano and A. Hwon, "Preparation of TiO_2 -based Powders with High Photocatalytic Activities," *J. Mater. Res.*, **12**(3), 607-609 (1997).
10. P. Hoyer and H. Masuda, "Electrodeposited Nanoporous TiO_2 Film by a Two-step Replication Process from Anodic Porous Alumina," *J. Mat. Sci. Lett.*, **15**, 1228-1230 (1996).
11. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, **14**, 3160-3163 (1998).