

Thema | 타이타네이트 나노튜브 기술 동향

1. 서론

광촉매 TiO_2 나노분말은 자외선을 에너지원으로 사용하여 유해성분의 분해, 항균 탈취 및 자기정화성 등의 특징을 가지고 있는 새로운 환경 재료로서 최근 4-5년 사이에 재료 및 용도의 개발이 급속하게 진행되어져 오고 있다. 이러한 TiO_2 나노 분말에 관한 연구 개발은 일본이 가장 앞서 나가고 있다. 일본에서는 광촉매 TiO_2 나노 분말을 이용한 항균도료, 항균 필터, 자기정화용 유리, 방음판 등의 광촉매 응용제품 및 광촉매를 이용한 폐수 처리장치, 공기청정 장치 및 친환경도료 등의 개발에 박차를 가하고 있으며 최근에는 물을 광분해하여 청정에너지인 수소가스 발생장치를 개발하는 연구들이 진행되고 있다.

한편 21세기 들어 에너지를 둘러싼 국제 정세는 예상을 초월하는 속도로 급변하고 있다. 특히 에너지 문제와 환경문제의 연계 강화에 따라 화석 연료를 중심으로 한 에너지 소비구조가 지구 온난화를 비롯한 환경오염의 주범이라는 인식으로부터 온실가스 감축 등 국제환경규제가 강화되고 있다. 이러한 환경규제의 강화와 고유가의 장기화 가능성을 배경으로 한 대체에너지원 개발의 급속한 확대와 더불어 에너지 산업은 기존의 굴뚝 산업의 이미지에서 탈피해 최첨단 기술 경쟁의 장으로 거듭나고 있다. 따라서 에너지 효율 향상과 고정에너지 저장 및 변환 소재개발을 위하여, 수소에너지 및 리튬이차전지 등을 이용한 하이브리드(Hybrid) 소재 개발은 국가의 사활을 건 필수 연구과제이며, 에너지 자원기술개발을 위한 필수불가결한 선택이라 할 수 있다.

앞서 언급한 대체 에너지원의 개발 및 광촉매의 다양한 산업적 적용 가능성을 바탕으로, 최근 타이타네이트 나노튜브(Titanate Nanotube)에 관한 연구가 주목을 받고 있다. 타이타네이트 나노튜브는 연구개발 초기에는 TiO_2 나노튜브라 명명되었으나, 구조적 특성이 밝혀진 후에는 타이타네이트 나노튜브라 명명된 물질로, 구조적으로 CNT와 매우 비슷하고, 화학적 안정성, 높은 Aspect Ratio 및 비표면적, 또 속이 비어있다는 특성을 가지고 있다. 또한, 강한 산화능력, 화학부식 방지와 광부식 방지기능을 가지고 있어 태양 에너지 전환 및 광전기화학반응을 이용한 태양전지, 수소에너지 생산, 수소저장체, 이차전지의 커패시터, 폐수처리, 환경정화, 센서, 도료, 화장품, 촉매 등 영역으로의 적용이 가능하다.

김동현 전임연구원
(한양대 디스플레이공학연구소)

최덕균 교수
(한양대 신소재공학부)

김선재 교수
(세종대 나노신소재공학부)

이경섭 교수
(한양대 신소재공학부)

본고에서는 타이타네이트 나노튜브의 제조 방법, 적용 연구 결과, 그리고 문제점에 대해 고찰하고 최근의 연구 개발 동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 타이타네이트 나노튜브 제조방법

1998년 Template를 이용하여 Titanate Nanotube를 Sol-gel법으로 합성하는 연구가 보고된 이후에 Replication 방법으로 TiO_2 - SiO_2 계 분말의 화학적 처리방법, 그리고 TiO_2 분말을 후처리하여 만드는 방법 등이 계속적으로 발표되고 있다. Titanate Nanotube를 제조하는 방법에 따라 합성된 일방향성 구조(Nanotube, Nanowire, Nanofiber, Nanoribbon)의 직경, 형상 그리고 생성되는 상(Phase)이 영향을 받게 된다.

2.1.1 Sol-gel법을 이용한 Template 방법

Titanate Nanotube는 1998년 처음으로 제조되었으나, 그 당시에는 구조적 특성이나 상(Phase)에 대한 정확한 연구결과가 뒷받침 되지 않아, TiO_2 나노튜브라 명명되어 발표되었다. 최초의 나노튜브 형태의 TiO_2 는 다공체 알루미늄($Porous Al_2O_3$)를 이용하여 Template를 만든 후 그 pore에 TiO_2 를 합성함으로써 나노튜브를 제조하였다. 이러한 방법을 Template Method라 명칭하며, 알루미늄 혹은 알루미늄에 의해 만들어진 유기재료들이 Template로 사용되며 다른 방법들에 비해 비교적 균일하고 방향성

을 가지고 있는 나노튜브의 제조가 가능하지만, 상대적으로 나노튜브의 직경이 크고, Template 제거 과정에 많은 비용이 들고 불순물이 잔존한다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 다공체 알루미늄 막의 나노채널에 TiF_4 를 입혀서 직접적인 Anatase상의 TiO_2 를 합성하는 방법이 제시되었다. 즉, 산성상태에서 TiF_4 가 수산화기(OH)에 결합하려는 성질을 이용하여 알루미늄 벽의 내부에 과포화된 Ti가 코팅되는 방법이다. 이러한 공정은 열처리가 필요 없기 때문에 모양에 변형이 없다는 장점이 있으나 공정이 복잡하다는 단점을 가지고 있다.

한편, 다공체 알루미늄 막의 Pore내에 Sol-gel 공정반응을 일으켜 Ti를 코팅한 후 나노튜브를 만드는 방법은 Sol형태의 Titanium Isopropoxide 혼합용액(에탄올과 HCl을 알맞게 혼합한 것)에 알루미늄을 담지한 후 꺼내는 방식으로 알루미늄 막에 TiO_2 를 코팅한 뒤에 알루미늄을 제거하는 방법이다. 알루미늄 용액에 담지하는 시간과 주변의 온도에 따라 나노튜브의 두께가 결정된다. 그러나 Template의 두께가 일정하므로 나노튜브의 바깥직경은 일정하나 내부의 직경은 차이가 있으며 외부 직경이 거의 200 nm 정도로 매우 크다는 단점을 가지고 있어 많이 사용되는 방법은 아니다.

2.1.2 TiO_2 - SiO_2 계 분말의 화학 처리 방법

순수한 TiO_2 분말을 이용한 것이 아니라 약간의 SiO_2 를 도핑한 후 나노튜브 형태의 TiO_2 를 제조하고 SiO_2 를 제거하는 방식을 사용하여 Titanate Nanotube를 제조한 이 방법은 Template를 사용하지 않은 최초의 방법이라 할 수 있다. 이 방법은 8:2의 비율로 TiO_2 와 SiO_2 조성을 가진 혼합용액을 에탄올과 HCl 수용액을 섞어 인큐베이터를 사용하여 Gel을 형성하고 열처리 후 Anatase 분말을 만들고 알칼리 용액에 유지 후 세척을 통해 Titanate 나노튜브를 제조하는 방법이다. 100 nm 길이(Length)에 8 nm 정도의 두께(Diameter)를 가진 나노튜브의 제조가 가능하지만, SiO_2 를 제거해야 한다는 번거로움과 도핑된 SiO_2 로 인해 광촉매 활성이 감소된다는 단점을 가지고 있으며, TiO_2 - SiO_2 계 분말은 SiO_2 가 반도체 특성을 가지고 있지 않기 때문에 분말의 광촉매 특성을

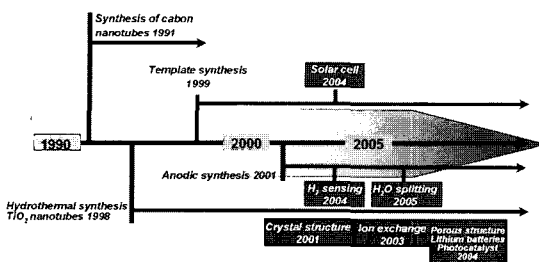


그림 1. 타이타네이트 나노튜브 제조 및 적용 기술 발전 모식도.

떨어뜨린다.

2.1.3 TiO₂ 분말을 후처리하여 만드는 방법 (Hydrothermal Method)

다른 산화물이나 첨가물을 혼합시키지 않고 TiO₂ 광촉매 분말을 후처리 과정을 거쳐 Titanate Nanotube를 제조하는 방법으로 비용이 저렴하고 공정이 간편하여 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 방법이다. 분말상태의 TiO₂를 강알칼리 (NaOH, KOH, LiOH) 수용액에 담근 후 100-180 °C에서 24-72 hr 동안 수열합성과정을 통해 나노튜브 형태의 새로운 분말이 제조된다. 이 방법은 출발원료 (Precursor)의 상(Phase)과 형상(Powder, Sol, Etc)에 따라 크게 좌우된다고 보고되고 있으며, 강알칼리 용액의 몰수, 알칼리 용액의 선택 (NaOH, KOH, LiOH), 수열합성 반응시간과 온도, 세척과정에 사용되는 HCl의 몰수에 따라 합성되는 나노튜브의 모양과 상(Phase)이 결정된다는 연구결과가 발표되고 있다.

표 1. 다양한 제조방법에 의해 제조된 타이타네이트 나노튜브의 제조 조건 및 구조에 관한 다양한 연구결과.

Precursor	NaOH treatment	Post-treatment
Nanotube structure : Anatase TiO₂		
Rutile	hydro/110/20	HCl + water
Anatase	chem/110/20	HCl + water
Anatase	chem /150/12	water
Anatase	hydro/110/20	HNO ₃ + water
Nanotube structure : Anatase TiO₂/H₂Ti₃O₇·0.5H₂O		
Rutile	chem /110/4	HNO ₃ + water
Nanotube structure : A₂Ti₂O₇·H₂O		
TiO ₂ powder	chem /110/20	HCl + water
Anatase	chem /110/20	HCl + water
Nanotube structure : A₂Ti₃O₇		
Anatase	hydro/130/72	HCl + water
Nanotube structure : H₂Ti₄O₉·H₂O		
Anatase/Rutile	hydro/110/96	HCl + water
Nanotube structure : Lepidocrocite Titanates		
Anatase	hydro/150/48	HCl + water

최근 NaOH 수용액을 이용한 Titanate Nanotube 제조에 관한 연구에 대하여 표 1에 정리하였다.

3. 나노튜브 형성 메카니즘(Formation Mechanism)과 상(Phase)

불과 3-4년 사이에 TiO₂ 나노튜브를 만드는 방법에 대한 수많은 연구결과가 발표되었다. 현재까지도 많은 논란이 되고 있는 부분은 제조된 나노튜브를 이루고 있는 상(Phase)에 관한 문제이다. 앞서 언급한 바와 같이 처음 나노튜브가 발견되었을 당시에는 TiO₂ 나노튜브라고 명명되었으며, 물질의 상(Phase)도, 기존의 TiO₂가 가지고 있는 상(Phase)들인 아나타제(Anatase), 루타일(Rutile), 브룩카이트(Brookite) 등이라고 보고되었으나, 최근 나노 구조 분석에 대한 많은 연구 후에는, 그러한 결과에 대한 많은 반론 및 반론에 대한 증명이 발표되고 있다.

제조된 나노튜브의 상은 H₂Ti₃O₇(Titanate), Na₂Ti₂O₄(OH)₂, H_xTi_{2-x}□_{x/4}O₄(Lepidocrocite Titanate)라는 논문들이 발표 되었으며, 아직까지도 구조에 대한 명확한 증명이 없는 상태이며 Ab Initio 등의 Computational Simulation을 통해 구조적 예측을 시도한 바 있으나, 각각의 재료들에 대한 Reference가 존재하지 않고 제조된 물질의 구조들이 매우 비슷하기 때문에 구조적인 분석을 정확히 밝히는 매우 어려운 상황이다.

▶ Titanate Nanotube(TNT)의 상(Phase) 분석이 어려운 이유

- (1) TNT에 많은 Crystal(Anatase, Rutile, Brookite, and Protonated Form(H_{2m}Ti_nO_{2n+m}))들의 공존 가능성
- (2) 나노 크기를 가지기 때문에 X-ray 등의 구조적 분석 시의 Peak Broadening현상으로 정확한 구조분석의 어려움
- (3) 축을 따라서 Wrapping(Folding)되는 튜브의 특성으로 Miller Index가 용이치 않음
- (4) Post Treatment에 따른 상변태(Phase Transformation)

한편, 나노튜브의 형성 메커니즘에 대한 연구 역시 정확하게 증명된 바는 없으며, 여러 가지 가설을 토대로 많은 연구자들이 메커니즘 분석에 관해 연구 중에 있다. 그 중 가장 신빙성 있는 연구로는 출발물질의 Crystalline이 강알칼리 용액에 의해 Ti-O-Ti Bonding이 Ti-O-alkali(Na, K, Na) Bonding으로 변하면서 층상구조(Layered Structure)를 형성한 후, 수열합성 시의 열에너지에 의해 각 층(Layer)이 말리면서(Scroll Up) 튜브를 형성한다고 보고되고 있다.

한편, 중국 연구진에서 발표된 결과에 따르면, 아나타제(Anatase) 또는 루타일(Rutile) 및 비정질 TiO₂를 염기성 조건에서 나노튜브로 전환시킬 때 단층 나노편의 말림(Curling)현상으로 나노튜브의 형성 메커니즘을 증명하였다. 이들은 타이타네이트 나노튜브의 형성 기구가 다층 탄소 나노튜브 형성 메커니즘과 비슷하고 밝히면서, 3D에서 2D, 다음

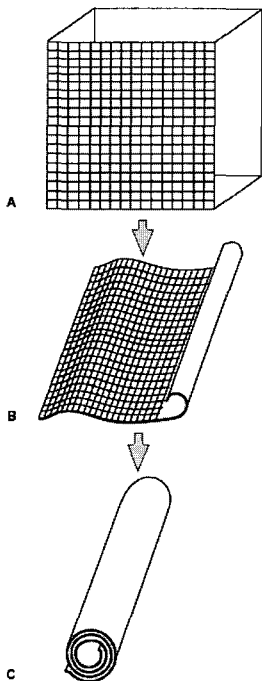


그림 2. Titanate Nanotube의 형성 메커니즘 모식도.

1D로 되는 조합의 과정으로 설명하였다. 즉, 수열합성 과정에서 고압, 고온과 강염기 작용 하에 TiO₂는 (110)결정면을 따라 Sheet형태로 변화하게 되고 그 양쪽의 끝면에 Dangling된 원자들이 수열합성 반응 중에 생긴 열에너지에 의해 표면에너지 증가를 낮추기 위해 굽어들면서 튜브 상태가 된다고 발표하였다.

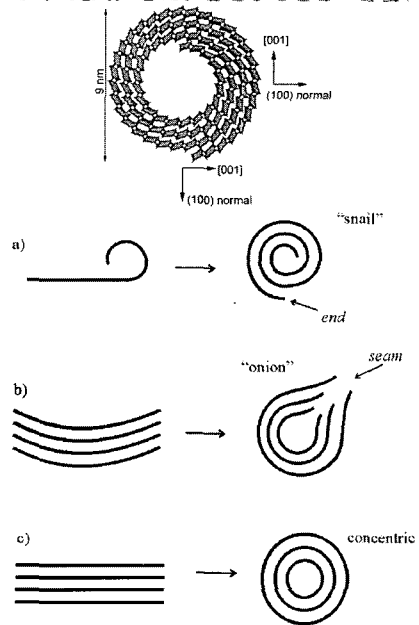
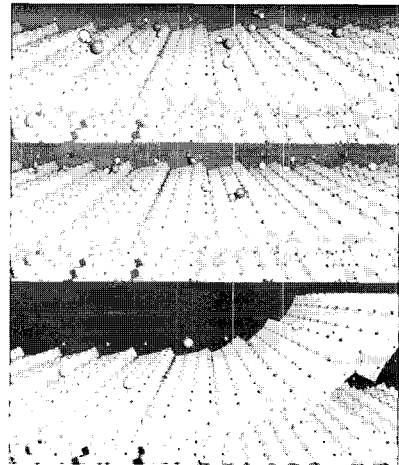


그림 3. 여러 연구자들에 의한 Titanate Nanotube 형성 메커니즘 모식도.

한편, 튜브 제조 후의 열처리(Sintering 혹은 Heat Treatment)를 통한 구조적 특성에 관해서도 많은 연구가 이루어지고 있으며, 본고의 연구팀에서도 이와 같은 연구결과를 국내최초로 발표하고 특허를 출원한 바 있다. 중국에서 발표된 논문에서 TiO₂를 출발 물질로 나노튜브를 제조한 후 열처리를 통해 서로 다른 온도에서 온도가 나노튜브의 결정상태, 비표면적에 미치는 영향을 고찰하였다. 연구결과, 300 °C와 400 °C 열처리과정에서 두 차례 비표면적이 급격히 낮아지고 합성된 나노튜브는 400 °C에서 비표면적이 제일 작게 되고 튜브의 구조는 파괴된다고 보고하였다. 이러한 결과 뿐 아니라, 많은 연구 결과에서도 타이타네이트 나노튜브의 상변태, 즉 고온에서의 Anatase, Rutile로의 상변태나 합성방법에 따라 나노튜브의 열안정성이 기인된다는 연구 결과도 많이 보고되고 있는 실정으로, 나노튜브의 구조 및 상(Phase) 그리고 형성 메커니즘(Formation Mechanism)에 관한 연구는 아직 많은 노력이 필요하다고 할 수 있다.

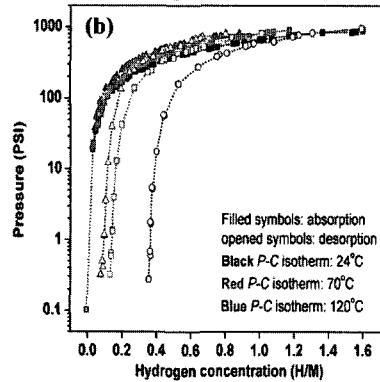
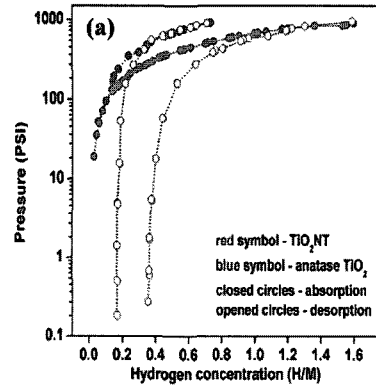
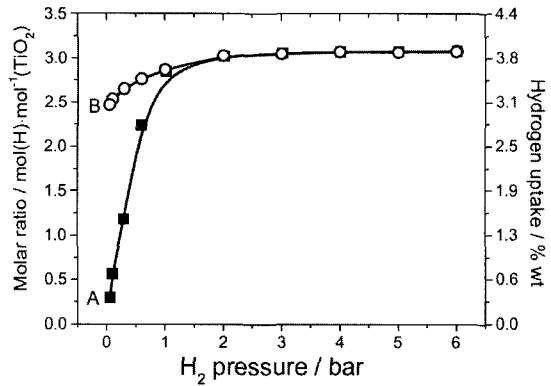
4. Titanate Nanotube의 적용

타이타네이트 나노튜브가 1998년 개발된 이래로, 현재까지 역동적인 연구가 이루어지지 않았던 이유는 제조된 나노튜브의 산업적 적용에 대한 아이디어나 가능성이 부족했기 때문이다. 그러나 최근 수소제조, 수소저장, 태양전지, 그리고 리튬이차전지용 커패시터 등 산업에 직접적으로 적용하고 미래 에너지원으로서 사용가능한 가능성이 속속 발표됨에 따라 타이타네이트 나노튜브가 새롭게 주목을 받고 있다.

4.1 수소저장체로서의 TiO₂ 나노튜브

1997년 미국 IBM의 Bethune 등에 의해 CNT를 이용한 수소저장이 처음 시도된 이후, 현재까지 미국 DOE에 의해 전략적인 연구가 이루어져 왔으나 최근 그 한계성에 직면하여 연구의 지속성 여부에 대한 논의가 계속되고 있다. CNT의 경우, 전기방전법(Arc-discharge), 레이저 증착법(Laser Vaporiza-

tion), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced CVD), 열화학 기상증착법(Thermal Chemical



(a) P-C Isotherms of TiO₂ Nanotubes and Bulk TiO₂ at Room Temperature
(b) P-C Isotherms of TiO₂ Nanotubes at 24, 70, and 120 °C

그림 4. 각기 다른 온도와 압력에서의 Titanate Nanotube의 수소저장 특성(P-C-T) 결과

Vapor Deposition) 등 다양한 제조방법을 통해 제조되고 있으나, 제조 방법에 따른 재현성 문제, 상온 및 고온에서 탄소표면과 수소분자간의 물리적 흡착이 불안정하여 CNT에 저장된 수소가 상압에서 자발적으로 빠져나오는 Desorption 현상, 그리고 수소를 물리적으로 흡착하기 때문에 극저온의 온도 조건이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 그러나 타이타네이트 나노튜브의 경우 진공 중이나 수소분위기에서 Annealing 시키면, n-Type Rutile 또는 Hypostoichiometric Phase인 Ti_nO_{2n-1} 상이 형성된다. 이러한 상들은 화학적으로 아주 중요한 Catalysts로 쓰이고 있으며, 특히, c-axis를 통한 수소의 확산속도는 기존 Ti 동위원소의 수소 확산계수 $D=2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{S}^{-1}$ at 400°C 보다 빠르다고 보고되고 있다. 또한 Titanate Nanotube의 경우, CNT의 가장 큰 취약점인 물리적 흡착을 개선하여 물리·화학적으로도 수소저장이 가능하기 때문에 수소저장을 위한 획기적 대체 재료를 개발할 수 있으며, 생산단가가 적고 대량생산이 가능하여 산업적 적용이 매우 우수하다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 보다 많은 수소를 저장하기 위해서는 수소저장을 위한 보다 많은 Site, 한꺼번에 많은 양의 수소와 반응할 수 있는 표면적의 증가, 그리고 수소의 용이한 반응성이 고려되어야 한다. 이를 볼 때, 타이타네이트 나노튜브는 수소 분자를 저장할 수 있

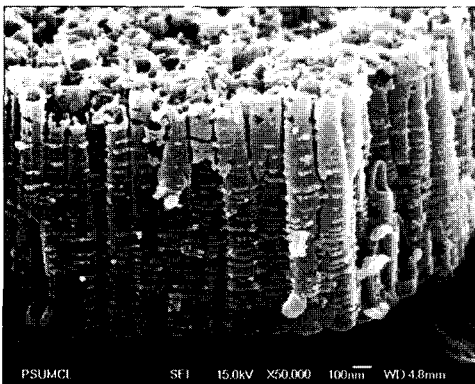


그림 5. 수소 제조를 위한 Titanate Nanotube의 주사전자현미경(SEM) 사진.

는 기다란 나노채널과 높은 비표면적으로 인해 좋은 수소 저장체로 기대되고 있다. 그러나 아직까지 CNT와 같은 흡착기구의 규명, 그리고 재현성의 문제점 및 일방향성 물질 제조 시에 필수적인 제조 공정으로 보고되고 있는 NaOH 첨가 시, Na 이온들의 잔류로 인한 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 등의 구조적 문제점과 함께 수소 Trap Site의 감소 등의 문제점을 가지고 있다.

한편 타이타네이트 나노튜브를 이용한 수소저장 물질 제조 및 수소저장특성에 관한 연구 개발은 세계적으로도 2006년 NUS(National Univ. of Singapore) 화학과와 영국의 Southampton Univ.의 전기화학 그룹에서만 최초로 발표한 바 있으며, 아직 국내에서는 한양대-세종대 연구팀에서 공동으로 나노튜브 제조 및 수소 저장물질에 관한 연구가 유일하다.

4.2 수소 제조용 나노튜브

광촉매를 이용한 광전기화학 반응을 이용한 물 분해 수소생산은 국가 수소사업단의 핵심 기술 중의 하나로 수소생산 시, 태양전지를 이용한 방법보다는 비용이 덜 들고 미생물을 이용하는 방식보다는 수소를 더 많이 생산할 수 있기 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 TiO_2 가 가진 밴드갭의 특성(Potential) 때문에 가시광 영역을 이용할 수 없어 햇빛 속에 약 4%밖에 들어있지 않은 자외선만을 이용할 수 있다는 한계성을 가지고 있다. 또한 전이 금속 등의 도핑을 통해 가시광선에서 반응 가능한 광촉매 TiO_2 의 경우, 물 분해를 위해 수용액에 담지 되었을 때, 물속에서의 안정성이 떨어지기 때문에 그 연구가 한정되어왔다. 그러나 최근 펜실베이니아 주립대학교의 연구진은 길이 $6 \mu\text{m}$ 의 타이타네이트 나노튜브를 써서 자외선 영역에서 물을 광분해하여 수소로 전환시키는 효율을 12%까지 높였다고 보고하였다. 이러한 이유는 튜브 속에서 전자들이 자유로운 상태로 더 오래 있을 수 있으므로 물 분자를 분해할 기회가 더 많기 때문이다. 이 나노튜브에서는 자외선 1 W당 매시간 80 ml의 비율로 수소가 발생했는데 이는 광촉매만 사용한 장치에서는 현재 최고 기록이다.

현재 오스틴 소재 텍사스대학교의 연구진과 펜실베이니아 주립대학교의 연구진은 공동연구로 가시광선에 반응하는 타이타네이트 나노튜브를 만들기 시작했다. 이들은 타이타네이트 나노튜브에 탄소를 첨가해서 튜브가 흡수하는 빛의 파장을 가시광선 영역으로 이동시켜 자외선과 가시광선을 인위적으로 혼합한 빛에서 효율이 2배나 높아졌다고 보고하고, 향후 연구로 순수한 가시광선에서 높은 효율을 갖는 나노튜브 물질을 만드는 것이라고 보고하였다. 한편, 이들 연구진은 가시광선 영역에서 타이타네이트 나노튜브의 물 분해 효율을 미국 정부에서 2010년까지 달성하고 싶어 하는 10% 이상으로 높이는 것을 목표로 하고 있다. 미국 각 가정의 지붕을 가시광선에서 12% 효율을 갖는 광촉매 장치로 덮는다면 하루에 휘발유 11ℓ에 해당하는 수소를 각 가정에서 생산할 수 있을 것으로 예상된다.

4.3 리튬 이온 배터리의 저장체로의 적용

최근 수년간의 과학기술의 발전과 발맞추어 고밀도 에너지원의 개발이 요구되어 지고 있다. 그중에서 특히 휴대용 전자기기의 전원으로 리튬 이차전지에 대한 관심이 고조되고 있다. 이차전지는 많은 양의 에너지를 공급하는 곳에 적합한 에너지원이거나, 최근의 휴대용 전자·통신기기 및 전기자동차 등의 구동용 전원은 고에너지 밀도뿐만 아니라 고출력의 에너지원을 요구하고 있으며, 이와 동시에 안정성이 높은 새로운 리튬이차전지 개발의 중요한 요소가 되고 있다. 현재 상용화 되고 있는 리튬이차전지의 Anode물질로서 흑연과 같은 탄소계와 실리콘계의 음극물질이 주로 사용되고 있다.

이들 물질은 양극재료에 비해 아주 높은 이론용량을 가지고 있으나, 리튬이차전지의 전체용량은 Cathode재료에 의해 결정되어지므로 Anode재료의 이론용량이 아무리 높아도 전체 용량에 관여하지 못한다. 따라서 리튬이차전지의 Cathode재료의 선정에 있어서 우선시 되어야 하는 것은 Cathode물질의 구조적 안정성, 사이클특성, 열적안정성, 높은 출력밀도 등과 같은 것이 고려되어야 한다.

영국의 세인트 앤드류대학(Univ. of St. Andrews)의 피터 브루스(Peter Bruce) 교수 연구진은 TiO₂ 나

노튜브를 개발하여 Chemical Communication에 그 연구결과를 발표하였다. 그는 최근 TiO₂ 나노 Wire 및 Tube를 이용하여, TiO₂ 일방향성 물질의 새로운 응용분야로 "Super Capacitor"라고 불리는 고출력 리튬이온 충전지(High Power Rechargeable

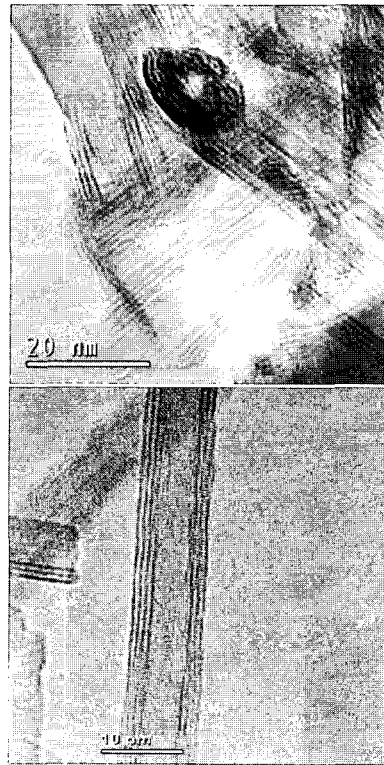
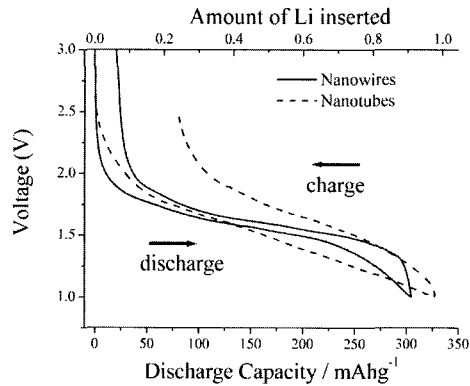


그림 6. Titanate Nanotube의 충전전 실험결과 및 투과전자현미경(TEM) 사진.

Lithium-ion Battery), 즉, 리튬이온이 거주하는 집과 같은 역할을 하는 "호스트 소재(Host Materials)"로서 TiO_2 를 활용하는 방안을 모색하고 있다고 말하였다. 그는 연구 결과에서 일방향성을 가진 TiO_2 는 일반적인 TiO_2 에 비해 리튬이온이 쉽게 삽입되는 특징(Intercalation)을 가지고 있어서 다른 물질보다 리튬이온 배터리의 전기용량이 늘어난다고 보고하였다. 즉, 리튬이차전지용 Cathode재료로서의 Titanate Nanotube를 기반으로 Li 이온의 저장용량이 큰 $TiO_2(B)$ 구조로의 결정구조 변화가 용이할 뿐만 아니라 1.5 V의 작동전압을 가지며, 전압변화에 따른 구조적인 변화가 없으며, 사이클 특성이 좋기 때문에 리튬이차전지의 Cathode 대체 재료로 매우 뛰어난 특성을 가지고 있다. 또한, 이러한 연구결과로 리튬이 0.98까지 Titanate Nanotube 형태의 $TiO_2(B)$ 내에 삽입되었을 때 305 mAh/g의 용량을 가지고 있음을 규명하였다. 한편 한양대-세종대 연구팀에서는 전이금속의 도핑을 통해 이미 열역학적 안정영역을 넓힌 연구결과를 확보하고 있기 때문에 Titanate Nanotube 제조 시 Li 이온의 추가 저장을 위한 공간이 확보될 수 있다는 가능성을 확인하였으며, 이에 대한 연구를 계속하고 있다.

4.4 염료감응형 태양전지로의 적용

한편, 앞서 언급한 수소제조에 관한 타이타네이트 나노튜브를 적용시켰던 펜실베이니아 주립대학의 연구원들은 염료 감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell : DSSC) 안에서 이산화 티타늄 나노입자(TiO_2 Nano-particle)를 대신할 타이타네이트 나노튜브 배열을 개발하고 이 결과를 발표하였다. 아주 짧은 음극을 사용해 고밀도의 광전류를 공급하기 때문에 광전환 효율성이 증대되고 만일 나노튜브의 길이가 늘어나도 이 성질을 유지한다면 이론적 용량과 같은 효율을 가진 염료감응형 태양전지를 생산할 수 있다고 보고하였다. 즉, 광반응에 의해 생성된 전자들의 장애물로 작용되었던 나노 입체들이 튜브형태의 일방향성이 되면서 매우 뛰어난 전자이동도를 가지게 된다는 것이다. 연구팀은 500 nm 두께의 티타늄 필름을, 불소가 첨가된 산화주석을 입힌 유리기판 위에 스퍼터(Sputter) 처리를 해서 나노

튜브를 제조하였다고 보고하였다. 연구자들은 불소화 수소산과 초산의 전해질 안에서 12볼트로 필름을 양극(Anodization) 처리한 후, 마지막으로 결정이 생기도록 산소분위기에서 필름을 성장시켜, 마침내 구멍 지름이 46 nm이고, 벽 두께가 17 nm, 길이 360 nm인 투명한 타이타네이트 나노튜브 배열이 탄생했다. "굉장히 질서 정연한 이산화 티타늄 나노튜브 배열은 뛰어난 전하 전달성과 광흡수 성질을 지니고 있다. 전하 전달 성질이 뛰어나기 때문에 염료 태양전지에 잘 적용된다. 나노튜브 배열은 기본적으로 전자 고속도로(Electron Highway)로 간주된다"고 연구팀은 설명했다.

5. 국내·외 관련기술 현황

5.1 국외기술 현황

국외의 경우, 앞서 언급한 대로 제조 후 연구결과 적용을 위한 다양한 접근이 이루어지고 있다. 올해 펜실베이니아 주립대학에서 타이타네이트 나노튜브형 물질을 제조하여 길이 224 nm, 벽두께 34 nm인 나노튜브를 제조하여 물 분해 수소생산에 관한 연구를 진행한 바 있으며, 영국의 세인트 앤드류 대학교에서는 TiO_2 나노튜브 및 나노 와이어를 제조하여 Li의 커패시터 적용을 위한 연구를 진행 중에 있다. 그러나 이들 연구는 아직은 연구 개발의 기초단계이

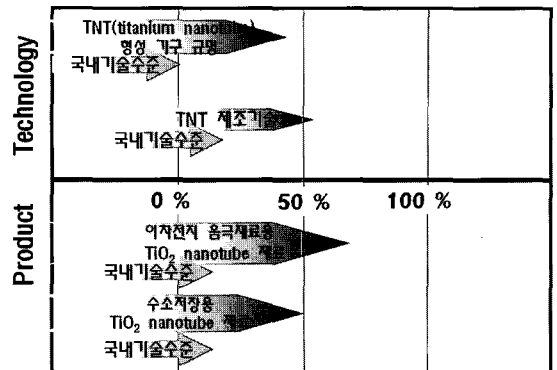


그림 7. 타이타네이트 나노튜브 Road Map.

며 전 세계적으로도 TiO₂ 나노튜브에 대한 핵심적 연구는, 아직은 제조공정상의 입자 성장, 균일한 입자들의 방향성 여부 등의 문제점을 가지고 있다.

5.2 국내 기술 현황

국내에서의 나노튜브 물질에 관한 연구는 주로 Carbon Nanotube를 중심으로 이루어지고 있으며, TiO₂ 일방향성(Tube, Wire, Sheet Etc) 물질에 관한 연구는 극히 드문 현실이다. 성균관대학교에서는 주형 합성법을 이용하여 나노튜브 타입의 TiO₂를 제조하여 폐수처리에 응용한 연구를 진행한 바 있으며, 포항공대에서는 알루미늄 일방향성 물질의 제조를 통해 수소 저장체로서의 적용 가능성에 관한 연구를 수행한 바 있으나 그 효과는 매우 미비한 수준이다. 또한 지금까지의 제조방법 즉, 주형 합성법(Template Method) 또는 졸-겔 방법(Sol-gel)의 경우, 별도의 열처리가 필요하여 열처리 중입자 성장의 문제점을 가지고 있으며, 공정이 복잡하다는 단점을 내포하고 있다. 한편, 앞서 언급된 바와 같이 올해 영국의 P. Bruce 교수 뿐 아니라, 염료감응형 태양전지의 세계적 대가로 알려진 스위스의 Gratzel 박사 역시 리튬이온전지에 대한 TiO₂의 적용성에 관한 연구를 수행 중에 있다. 또한, 광촉매 연구에 있어 세계적인 선도를 하고 있는 일본에서도 NIRIM(National Institute for Research in Inorganic Materials)를 중심으로 나노튜브 형태, 즉 일방향성 물질에 대한 중요성을 깨닫고 집중적으로 투자와 연구를 진행 중에 있다. 그러나 우리나라에서는 아직 CNT(Carbon Nano Tube)에 대한 연구만이 집중되어 있으며 아직 타이타네이트 나노튜브의 제조 및 산업적 적용 가능성에 관한 연구는 거의 전무한 현실이다.

5.2.1 국외

번호	특허명	보유 기관명	출원일
1	Crystalline Titania and Process for Producing the Same	Chubu Electric Powder co. Inc	1997.09.25
2	Crystalline Titania Having Nanotube Crystal Shape and Process for Producing the Same	Chubu Electric Powder co. Inc	1998.08.24
3	Titania Nanotube Arrays for use as Sensors and Method of Producing	The Penn Research Foundation	2004.04.02

5.2.2 국내

번호	특허명	보유 기관명	출원일
1	나노튜브형 티타니아 분말 제조법	조선대학교	2000.07.03
2	주형합성법을 이용한 나노 구조화된 튜브형의 이산화티타늄 광촉매의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 이산화티타늄 광촉매의 용도	성균관대학교	2002.12.17
3	폴리카보네이트 멤브레인을 이용한 나노구조체 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매용 이산화티타늄 나노구조체	성균관대학교	2003.06.20
4	주형합성법을 이용한 튜브타입의 이산화티타늄 나노구조체 및 이의 제조방법	성균관대학교	2003.08.11
5	티타니아 나노튜브의 제조방법	한국화학연구원	2004.02.24
6	전이금속이 도핑된 티타네이트 나노튜브 제조방법	한양대학교	2006.09.27
7	티타네이트 나노튜브의 제조방법	세종대학교	2006.12.19

6. 타이타네이트 나노튜브의 산업적 파급 효과

수소저장 물질에 대한 연구는 각국의 친환경 문제 및 차세대 성장 동력을 위한 핵심 연구로 장기적 근본적 과제로 인식되고 있다. 현재 국내의 수소저장 물질 제조 기술은 프론티어 사업 수소사업단에서 수소저장합금 및 CNT를 통한 수소 저장체 개발을 중심으로 학·연 체제로 연구되고 있으며, 현대기아자동차 연료전지 연구그룹에서도 연료전지 자동차 개발을 위한 핵심과제로 제조공정기술 개발에 대한 연구가 이루어지고 있다. 또한 리튬이온 저장체의 경우, 삼성 SDI, LG화학을 중심으로 차세대 리튬이온 저장체에 대한 연구개발이 산·학·연 컨소시엄 구성을 통해 활발히 연구되고 있다. 그러나 수소 및 리튬이온 저장체 모두를 수행할 수 있는 차세대 물질에 관한 연구는 아직 보고된 바 없으며, 수소 저장체로서의 시장 동향은 아직 그 수요를 예측하기 어렵지만 그 파급력은 에너지 저장체에 관한 새로운 이슈로서 매우 막대하다 할 수 있다. 앞서 언급한 대로, TNT의 경우, 수소 및 리튬이온 저장체로서의 적용뿐만 아니라, 유기 오염물질 제거를 위한 광촉매

로서의 적용, 염료감응형 태양전지의 전극, 수소 센서, 차세대 반도체 등 나노 구조의 디바이스, 테라비트급 정보스트로지, 광통신용 초고속 디바이스 등에 적용 가능한 정보전자 소자에 응용이 가능하며, 생체재료 혁신적 약물전달 시스템, 바이오센서 등의 의약·바이오 등의 BT 에도 활용이 가능하다. 따라서 본 연구가 실현될 경우, 나노 일방향성 물질의 실제 산업적용의 기반연구가 될 수 있으며, 일방향성 물질의 소재 생산성 문제 해결이 가능할 것으로 사료된다. 또한 연료전지 자동차 적용을 통해, 생산성 문제를 해결할 수 있다.

7. 결론

Titanate Nanotube(TNT) 제조 공정기술을 통한 수소저장물질 개발 및 에너지변환 재료에 관한 연구는 국내에서는 전무하며, 세계적으로도 아직은 그 기초단계의 연구만이 이루어지고 있다. 또한 구조적 특성, 튜브 형성 메커니즘의 규명 등은 세계적으로도 Titanate Nanotube가 해결해야 할 문제점으로 남아있다. 그러나 TNT는 수열합성법을 통해 분말을 제조하기 때문에 그 제조 방법이 간단하고, 생산이 용이하며, 인체에 무해하다는 장점을 가지고 있으며, 차세대 반도체 등 나노구조의 디바이스, 테라비트급 정보스트로지, 광통신용 초고속 디바이스 등에 적용 가능한 정보전자 소자에 응용이 가능하며, 혁신적 약물전달 시스템, 바이오센서 등의 의약·바이오 등의 BT에도 활용이 가능하다. 또한 태양전지, 수소저장체, 리튬이온저장체, 나노 촉매, 환경오염 측정용 고감도 바이오 센서 등의 에너지·환경 물질에도 응용의 가능 등, TNT의 활용방안은 그 무한한 잠재력의 끝을 알 수 없다. 따라서 Titanate Nanotube는 21세기 나노 기술을 기반으로 전통산업분야 뿐만 아니라, E(Energy)T, IT, BT, ST, E(Environment)T 핵심 산업분야에 이르기까지 전체 산업스펙트럼에서 효과적이고 혁신적인 소재개발 기술로 자리 잡을 것이다.

참고 문헌

- [1] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Adv. Mater., 18, 2807-2824, 2006.
- [2] Z.Y. Yuan, B.L. Su, Colloids & Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, 241, 173-183, 2004.
- [3] X. Sun and Y. Li, Chem. Eur. J., 9, 2229-2238, 2003.
- [4] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, and F.C. Wals, J. Phy. Chem. B, 109, 19422-19427, 2005.
- [5] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, Langmuir, 14, 3160-3163, 1998.
- [6] C.C. Tsai, and H. Teng, Chem. Mater., 18, 367-373, 2006.
- [7] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, Chemical Physics Letter, 365. 427-431, 2002.
- [8] G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, Chem. Commun., 2454-2456, 2005.
- [9] S.H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, and J. Lin, Inorganic Chemistry, 44, 4124-4126, 2005.
- [10] F. Cheng, and J. Chen, J. Mater. Res., 21, 2744-2757, 2006.

저자약력



성명 : 김동현

◆ 학력

- 2000년
홍익대 재료공학 공학사
- 2002년
한양대 신소재공학 공학석사
- 2007년
한양대 신소재공학 공학박사

◆ 경력

- 2007년 - 현재
한양대 디스플레이공학연구소 전임연구원

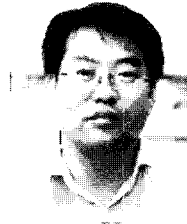


성명 : 최덕균

- ◆ 학력
- 1978년 서울대 요업공학과 공학사
- 1980년 한국과학기술원 재료공학과 공학 석사
- 1988년 Stanford Univ. 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1980년 - 1981년 한국전자기술연구소 Bipolar실
- 1981년 - 1983년 한국과학기술원 재료공학부 내화재료실
- 1988년 - 1990년 Stanford Research Institute
- 1990년 - 1996년 한양대 무기재료공학과 조교수
- 1996년 - 2001년 한양대 무기재료공학과 부교수
- 2001년 - 현재 한양대 신소재공학부 교수

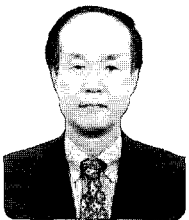


성명 : 김선재

- ◆ 학력
- 1986년 서울대 금속공학과 공학사
- 1988년 한국과학기술원 재료공학과 공학 석사
- 1992년 한국과학기술원 재료공학과 공학 박사

◆ 경력

- 1995년 - 1998년 충남대 강사
- 1992년 - 2001년 한국원자력연구소 선임연구원
- 2001년 - 현재 세종대 나노공학과 교수
- 2001년 - 현재 세종대 나노신소재공학연구소 소장



성명 : 이경섭

- ◆ 학력
- 1968년 서울대 금속공학과 공학사
- 1973년 Rensselaer Polytechnic Institute 공학석사
- 1976년 Rensselaer Polytechnic Institute 공학박사

◆ 경력

- 1976년 - 1982년 Brookhaven National Lab.
- 1983년 - 현재 한양대 신소재공학부 교수
- 1997년 - 2001년 한양대 신소재공정공학원 사업단장
- 2001년 - 2002년 한양대 공과대학 학장
- 2001년 - 2004년 한양대 BK21 총괄사업단 단장
- 2001년 - 현재 POSCO 석좌교수

