

## 막대 모양의 이산화티탄 결정 제조에 관한 연구

윤창연, 차순우, 강성구, 정경원<sup>†</sup>, 강민수<sup>†</sup>, 이종협\*

서울대학교 응용화학부

<sup>†</sup>대주정밀화학주식회사

## Shape control technique for preparation of rod-shaped titania crystals

C. Y. Yun, S. Chah, S. K. Kang, K. W. Chung<sup>†</sup>, M. S. Kang<sup>†</sup>, J. Yi\*

School of chemical engineering, Seoul national University

<sup>†</sup>Dae Joo Fine Chemical Co. LTD.

## 서론

이산화티탄( $\text{TiO}_2$ )은 반도체 물질로써 띠틈(band gap) 에너지 이상의 빛을 조사받게 되면 전자와 홀의 분리가 유도되고 이들의 강한 산화반응과 환원 반응에 의해서 난분해성 유기물의 분해, 대기수질 정화, 항균 작용 등 여러 적용분야에 널리 이용되고 있다.[1-3] 뿐만 아니라 이산화티탄은 다른 광촉매에 비하여 활성이 우수하고 무독성이며 산이나 염기 등에 의해 침식되지 않기 때문에 환경친화적 재료로써 각광을 받고 있다.

물질의 크기가 나노 수준으로 작아지게 되면 벌크상태에서 가지지 못한 특이한 광학적, 화학적, 전자기적 성질을 보이게 된다. 이산화티탄 입자의 경우도 크기를 나노 수준으로 제조함으로써 활성을 향상시킬 수 있다는 연구가 보고 되고 있다.[4,5] 이는 입자의 크기가 작아지면서 입자 표면에 존재하는 원자의 비율이 상대적으로 증가하기 때문인데, 특히 광촉매나 촉매, 전지 등의 분야에서는 입자의 크기를 줄임으로써 얻을 수 있는 특이한 성질에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

이산화티탄의 경우 입자의 크기가 나노 수준으로 작아지면서 벌크상태일 경우보다 우수한 활성을 보인다는 장점을 보인다. 이는 입자의 크기가 약 10 nm이하로 작아지게 되면 전도띠(conductin band)와 가전자대(valance band)의 에너지 틈이 점점 원자 수준으로 점차 접근하면서 구동력이 커지기 때문이다. 그러나 크기를 줄임으로써 광활성을 향상시킬 수 있다는 이점도 있는 반면에 이산화티탄이 활성을 나타낼 수 있도록 하기 위해서는 좀 더 짧은 파장대의 광자를 요구하게 된다는 단점도 있게 된다. 일반적으로 띠틈 에너지가 커질수록 전공과 전자의 산화 환원 반응의 구동력은 커지는 장점을 가지는 반면에 활성을 가지기 위해서 높은 에너지의 광자가 요구되기 때문에 태양광을 효율적으로 이용하지 못한다는 단점을 가지고 있다. 반대로 띠틈 에너지가 작아지면 태양광을 좀더 효율적으로 이용할 수 있지만 산화 환원 반응에 대한 구동력이 떨어지게 된다.

반도체 물질의 형태가 구형의 형태가 아닌 막대(rod) 형태로 형성[6-8]이 되면 여러 가지 성질이 변하게 되는데 그 중 가장 큰 변화는 광학특성이 변한다는 점이다. 대부분의 반도체 물질의 경우 입자의 종횡비가 길이가 증가함에 따라서 UV-Vis.의 흡수 파장대와 Luminescence의 흡수 파장대가 점차 왼쪽으로 이동하는 것을 살펴볼 수 있다.[9] 이러한 특성은 이산화티탄의 경우도 같은 경향성을 나타낼 것으로 예측된다.

따라서 이산화티탄의 입자의 형태를 제어하여 막대 모양의 입자를 형성하게 되면 나노 입자가 가지는 광특성을 유지하면서 입자의 크기가 작아짐에 따라 좀더 단파장의 광자를 요구되는 단점을 극복할 수 있게 된다. 따라서 본 연구에서는 여러 종류의 폴리펩제(peptizer)를 사용하여 구형 입자와 막대 모양의 입자를 제조하고 그 입자에 대한 광특성과 전기적 특성을 분석을 목적으로 하고 그 첫 단계로 입자의 제조에 초점을 두었다.

\* Corresponding author

## 실험

실험 단계는 크게 세단계로 구성된다. 첫 번째 단계로 이산화티탄 침전물을 형성하는 과정이다. 이산화티탄의 전구물질로는 TTIP(titanium-tetra-iso-propoxide)가 사용되었다. TTIP 25 ml를 질소 분위기 하에서 물 100 ml에 방울방울 떨어뜨려 반응시킨다. 이 경우 강한 교반을 유지 시켜준다. 약 1시간 정도 교반을 더 진행하여 반응이 충분히 일어날 수 있도록 한다. 이렇게 형성된 침전물은 여과와 초 순수수를 통한 세척과정을 반복하여 존재할 수 있는 불순물들을 제거한 후 상온에서 건조시킨다.

두 번째 단계는 이산화티탄 침전물을 폴리머를 이용하여 해교하는 과정이다. 이 경우 폴리머를 어떤 물질로 선택하느냐에 따라서 입자의 형태를 제어 할 수 있게 된다. 폴리머로 사용한 물질은 HNO<sub>3</sub>, TMAH(tetra-methyl-ammonium-hydroxide), TEAH(tetra-ethyl-ammonium-hydroxide), TBAH(tetra-butyl-ammonium-hydroxide) 등 여러 가지 물질을 사용하였다. 실험 과정은 먼저 앞에서 제조한 이산화티탄 침전물 2.5 g과 2.5 mol 폴리머 10 ml를 오토클레이브에 함께 첨가해 준 다음 약 120도에서 18시간 정도 반응을 시킨다. 그러면 반투명한 우유 빛 해교된 용액을 얻을 수 있다.

마지막 단계로 입자의 형태가 제어된 이산화티탄을 얻는 과정이다. 두 번째 단계에서 얻은 해교된 용액에 물 약 100 ml와 과산화수소 4 ml를 첨가 시켜준다. 과산화수소를 첨가 시켜주면 반투명한 우유 빛 용액이 노란색으로 변하게 된다. 이 용액을 오토클레이브에 넣고 250도 이상에서 10시간 이상 반응을 시키면 입자의 모양이 제어된 불투명한 우유 빛 이산화티탄 용액을 얻을 수 있다. 이 용액을 초 순수수와 원심분리기를 이용하여 세척, 분리하면 입자상의 이산화티탄을 얻을 수 있다. 마지막으로 입자상의 이산화티탄의 응집을 막기 위해서 에탄올을 사용하여 세척한 후 상온 건조를 통하여 분말화 시킨다.

## 결과

이산화티탄 침전물을 어느 폴리머를 사용하느냐에 따라서 형성되는 입자의 형태가 달라진다. 본 연구에서 사용한 폴리머는 모두 아민기를 포함하고 있는 물질이다. 이산화티탄 침전물을 해교하기 위해서는 이산화티탄과의 친화력이 있는 아민기를 포함하고 있어야 해교가 잘 일어나는 것으로 나타났다. 전체적으로 경향성을 살펴보면 산성의 폴리머의 경우에는 구형의 미세한 입자가 형성되는 반면에 염기성 폴리머를 사용하는 경우는 막대 형태의 입자가 형성됨을 볼 수 있었다. 그림 1은 각각의 폴리머를 사용하여 얻은 입자의 TEM(transmission electron microscopy) 영상과 그 결정성을 알아보기 위한 XRD(X-ray diffraction) 결과이다.

산성조건인 HNO<sub>3</sub>를 폴리머로 사용하였을 경우의 입도분포를 그림 1의 (a)에 나타내었다. 그림에서 보듯이 HNO<sub>3</sub>를 사용한 경우에는 약 10 nm 이하의 입자들이 고분산 되어 있음을 알 수 있다. 회절 영상의 띠 간격으로부터 형성된 입자가 anatase와 rutile 상의 결정성이 함께 공존하고 있음을 알 수 있었으며 XRD 분석결과로부터 입자의 대부분이 anatase 상이며 약간의 rutile 상이 함께 공존함을 확인 할 수 있었다. 그림 1의 (b)와 (c)에는 TMAH와 TEAH를 폴리머로 사용했을 경우의 입도분포를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 염기성 조건에서는 막대 모양의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있었으며 회절 영상과 XRD 분석결과로부터 이 입자는 anatase의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었으며 특성곡선의 세기로부터 결정성은 HNO<sub>3</sub>를 폴리머로 사용하였을 경우보다 매우 우수한 것으로 나타났다. 같은 염기성의 경우 폴리머의 종류에 따라서 입자의 종횡비가 달라지는데 사용된 폴리머에 포함되어 있는 알킬기의 길이가 길어질수록 종횡비는 점점 작아지고 결정성도 다소 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 같은 몰수의 폴리머를 사용하더라도 염기도에 따라서 pH가 다르게 형성되고 또한 질소 주위에 존재하는 알킬기들이 입자의 성장을 방해하는 요인으로 작용을 하기 때문인 것으로 사료된다. 이때 첨가해 준 과

산화수소는 해교되어 있는 이산화티탄의 환원을 도와주기 위한 것으로 사용하지 않았을 경우보다 좀더 높은 수율의 분말을 얻을 수 있었다.

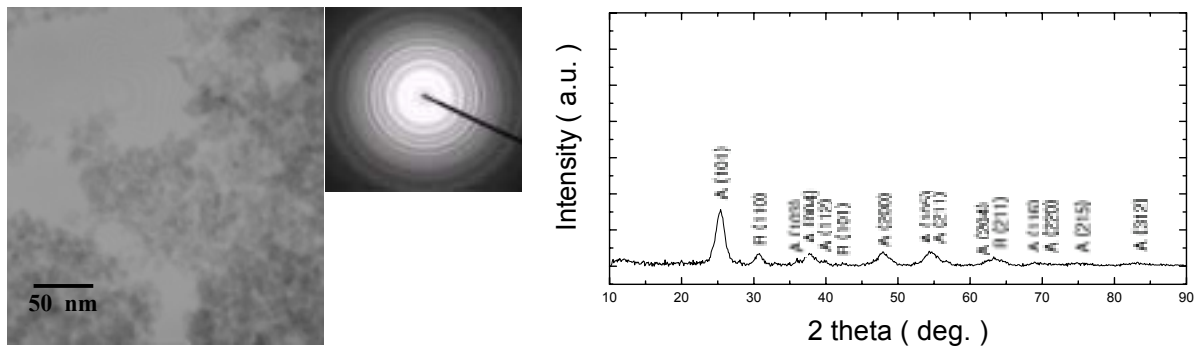
막대 모양의 입자를 형성하는 경우 분말화 하지 않고 졸 상태로 형성 할 수 있었다. 졸 상태로 형성하는 방법은 앞의 방법과 유사하나 세 번째 단계에서 초음파를 사용하게 된다. 두 번째 과정에서 얻은 반투명한 해교된 용액을 초 순수수를 이용하여 약간 희석을 시킨 후 산을 이용하여 pH를 8부근으로 낮춘다. 이렇게 되면 바로 하얀색 침전물이 형성 이 됨을 볼 수 있다. 이 용액을 50도를 유지하면서 주파수 40 kHz, 290W 초음파를 약 한 시간가량 조사하게 되면 그림 2의 (a)에서 보는바와 같이 불투명 하던 용액의 색이 반투명한 우유 빛으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있게 된다. 그림 2의 (b)는 TMAH 용액을 풀림제로 사용하여 초음파를 이용하여 형성한 졸 용액의 TEM 영상이다. 그림에서 보는 바와 같이 분말의 경우와는 비교하여 보면 입자의 크기는 작아졌지만 입자의 종횡비는 향상되었음을 볼 수 있다.

### 결론

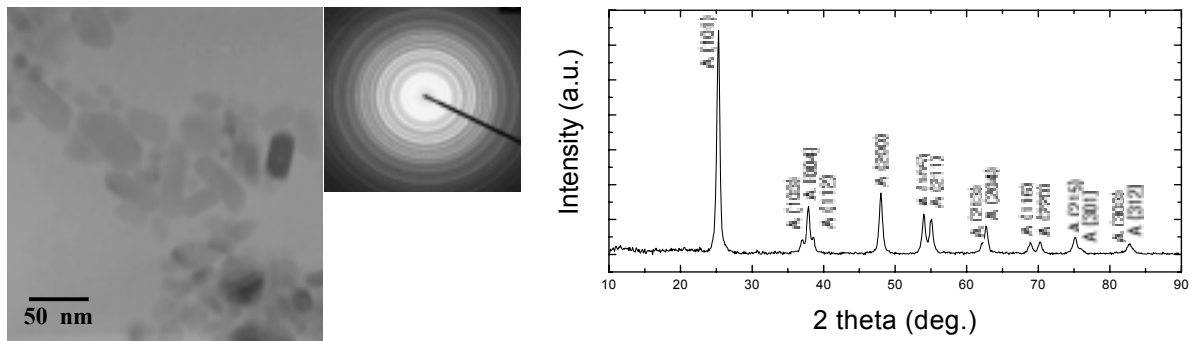
이산화티탄의 입자의 모양제어를 위하여 아민기가 포함된 여러 가지 풀림제를 이용하여 분말을 제조 하였다. 그 결과 산성조건의 풀림제를 사용하였을 경우 구형의 입자가 형성되고 TEM 회절 분석과 XRD분석을 통해 대부분의 anatase 상에 소량의 rutile이 포함되어 있음을 알 수 있었으며, 염기성 조건의 풀림제를 사용하였을 경우 막대 모양의 입자가 형성되며 결정성은 전부 anatase 형태로 되며 결정성은 매우 우수한 것으로 나타났다. 이 경우 과산화수소를 사용하여 되면 환원 반응을 촉진하여 입자의 분산도가 증가함을 관찰 할 수 있었다. 염기성 풀림제를 사용하는 경우 질소 주위에 존재하는 알킬기의 길이가 증가하면 입자의 종횡비는 감소하는 것으로 나타났다. 초음파를 이용하면 분말의 형태가 아닌 졸 상태의 막대 모양의 입자를 제조 할 수 있었다. 또한 이렇게 제조된 입자들은 대부분 anatase 상을 형성하고 있기 때문에 별도의 처리 없이 바로 이용가능 함을 확인할 수 있었다. 본 연구는 양자 수율이 보통 수 %에 머물고 있는 반도체 광촉매의 효율을 증대 시킬 수 있는 한 방안으로 이용 될 수 있으리라 사료된다.

### 참고문헌

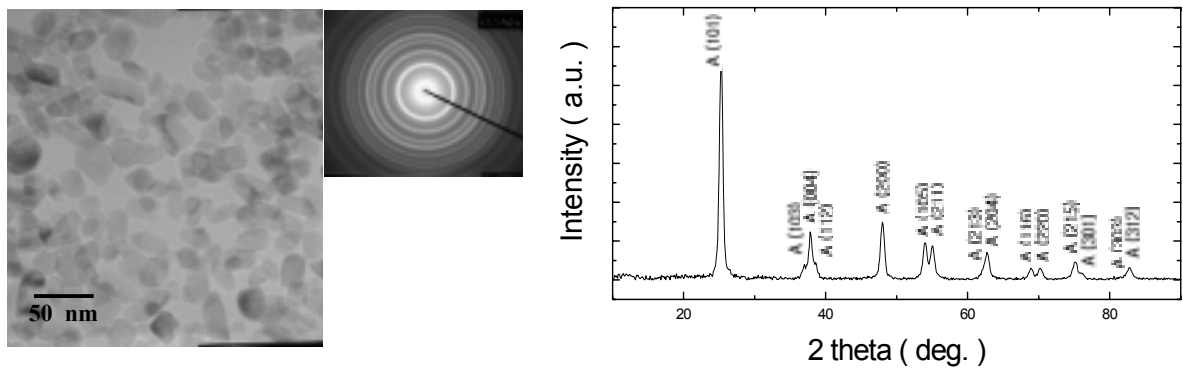
1. Guillard, C., et al., *Catalysis Today*, **54(2-3)**, 217, 1999
2. Han, Y., et al., *Mater. Lett.*, **3669**, 1, 2002
3. Phani, G., et al., *Renewable Energy*, **22(1-3)**, 303, 2001
4. Lifshitz, E., et al., *J.Phys. Chem. B*, **103(33)**, 6870, 1999
5. Gao, L., et al., *Sensors and Actuators B.*, **71(3)**, 179, 2000
6. Burnside, S. D., et al., *Chem. Mater.*, **10**, 2419, 1998
7. Gao, Y., et al., *Mater. Lett.*, **44**, 228, 2000
8. Miao, Z., et al., *Nano Lett.*, **2(7)**, 717, 2002
9. Hu, J., et al., *Science*, **292**, 2060, 2001



(a) HNO<sub>3</sub>를 폴리머로 사용한 경우



(b) TMAH를 폴리머로 사용한 경우



(c) TEAH를 폴리머로 사용한 경우

그림 1. 폴리머에 따른 TEM 영상과 XRD 회절 패턴

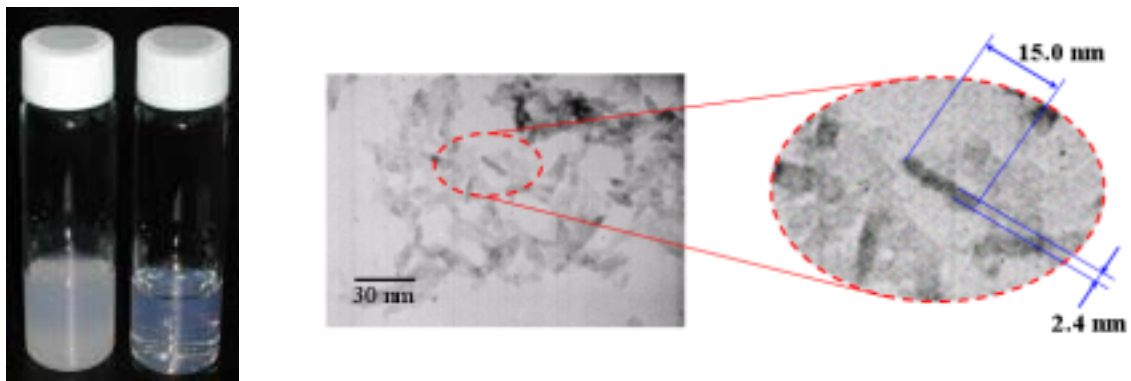


그림 2. 초음파를 이용하여 만든 졸 용액과 TEM 영상