

주형을 이용한 티타니아 나노구조체 합성

김효중^{*†} · 곽중협^{*} · 서태수^{*} · 서동수

충남대학교 재료공학과

^{*}한국화학연구원 화학소재부

(2002년 2월 9일 접수, 2002년 3월 18일 채택)

Template Synthesis of Titania Nanostructures

Hyo-Joong Kim^{*†}, Chung-Heop Kwak^{*}, Tae-Soo Suh^{*} and Dong-Soo Suh^{*}

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{*}Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology Daejeon 305-600, Korea

(Received 9 February 2002; accepted 18 March 2002)

요 약

나노미터 직경을 갖는 침상형 주형(hydroxyapatite)을 이용한 새로운 접근 방법으로 티타니아 나노구조체를 졸-겔법을 근간으로 하여 합성하였다. 본 합성법은 나노전구체(실리카 피복 주형) 제조, 나노전구체 소성 및 주형제거 과정으로 구성되어 있다. 나노전구체에 대한 주사 전자현미경(SEM), 투과 전자현미경(TEM), X-선 회절 분석(XRD) 및 광전자 분광 분석(XPS) 결과를 통해 주형의 표면에 티타니아가 원활히 피복되어 있음을 확인할 수 있었다. Ti 2p_{3/2} 결합에너지에 대한 고분해능 XPS 분석에서 결합 에너지의 화학전이가 일어남이 관찰되었는데, 이는 피복된 TiO₂와 주형 사이에 화학적 결합에 기인된 것으로 추정된다. 균일한 티타니아 나노구조체 형성은 물 부가량에 의존함을 보였으며, 나노구조체 직경은 50-400 nm 정도의 크기로 주형의 직경과 동일한 양상을 보였다. 이상의 결과를 통해 본 연구에서 제안한 방법이 나노구조체의 새로운 합성방법으로 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract – A novel technique for synthesis of titania nanostructures with needle-like template, hydroxyapatite, having particle size of nanometer diameter was investigated in this study. The synthetic routes involve the preparation of nanoprecursor(silica-coated templates), calcination of nanoprecursor and removal of templates. The analysis of nanoprecursor by means of scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) showed that titania particles were successfully deposited onto the surface of templates. Considering the chemical shift of binding energy of Ti 2p_{3/2} on the titania-coated template, it was inferred that TiO₂ in the coating thin-film is combined onto template surface through chemical bond. TEM images of titania nanostructures showed that the formation of uniform titania nanostructures was dependent on the addition amount of water. The diameters of the synthesized nanostructures, mainly in the range of 50-200 nm, correspond with the diameters of the templates. The results confirm that the proposed technique in this study can be utilized as a new method to fabricate the nanostructures.

Key words: Nanostructure, Sol-Gel, Template, Hydroxyapatite, Titania

1. 서 론

나노미터 직경의 1차원 구조를 갖는 나노구조체로서 카본 나노튜브가 1991년 Iijima[1]에 의해 발견된 이래로 최근에 정보, 전자산업 및 촉매, 전기화학, 효소고정화 등의 화학공업 분야에 응용하기 위한 나노튜브, 나노와이어 및 나노로드 등의 무기계 나노구조체 합성에 관심이 집중되고 있다. 지금까지 연구된 나노구조체 합성방법으로 laser ablation 법[2, 3] 등이 알려져 있으나, 대부분의 경우에 주형(template)을 이용한

졸-겔법에 의해 행하여지고 있다. 적용되는 주형에는 크게 카본 나노튜브와 양극산화 멤브레인으로 대별된다. 탄소 나노튜브를 주형으로 이용한 실리카 나노구조체는 졸-겔법으로 주형의 표면 혹은 동공에 실리카를 피복하고 주형을 용해시켜 나노구조체를 제조하게 되며 Al₂O₃, V₂O₅, MoO₃ 등의 무기 나노튜브 합성이 보고되어 있다[4]. 또한 알루미늄 멤브레인을 주형으로 적용한 경우도 나노튜브와 동일한 방법으로 나노구조체가 제조되며 TiO₂, WO₃, ZnO 및 Co₃O₄ 등의 무기 나노튜브 합성이 보고된 바 있다[5-7]. 한편 이 방법들은 다성분계 물질 조성을 갖는 나노구조체 합성에도 이용될 수 있는 매우 유용한 방법으로 알려져 있다.

그러나 지금까지의 나노구조체 합성에서 이용한 주형은 대부분 고가이거나 대량생산이 어려운 물질로서 나노구조체의 응용분야에 적용하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: potech@pado.kriict.re.kr

기 위한 대량 생산 측면에 아직은 여러 문제점이 내제되어 있다고 볼 수 있다.

따라서 본 연구에서는 나노구조체 대량 생산의 새로운 방안으로서 저가에 생산 가능한 나노미터 직경의 침상입자인 hydroxyapatite(HAp)를 주형으로 하여 졸-겔법에 의해 티타니아 나노구조체를 합성하고, 이의 성장과 물리화학적 특성 및 대량생산 가능성에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

주형(HAp) 합성에는 ammonium acetate(시약 1급, Junsei Chemical), calcium acetate(시약 1급, Junsei Chemical) 및 ammonium dihydrogen phosphate(시약 1급, Junsei Chemical)를, 티타니아 나노구조체 합성에는 (titanium(IV) butoxide(TBOT, >97%, Aldrich사), 에탄올(>99.9%, Aldrich사) 및 암모니아 수(시약 1급, 동양화학)를 정제과정 없이 사용하였다. 물은 역삼투압 방식에 의해 제조된 3차 정제수(비저항: >18.3 MΩcm)를 사용하였다.

2-2. 주형 및 나노구조체 합성

나노직경의 침상 주형은 다음과 같이 합성하였다. 우선 냉각기가 부착된 3구 플라스크에 1.3 M ammonium acetate 용액 2.0 l를 부가하고 80 °C로 유지시켰다. 여기에 0.1 M calcium acetate 1.0 l와 0.06 M ammonium dihydrogenphosphate 1.0 l를 일정속도로 동시에 부가한 후, 80 °C에서 3시간 유지한 후 상온에서 방냉시키고 24시간 숙성하여 반응 생성물을 얻었다. 반응 생성물은 여액의 pH가 약 7이 되도록 물로 충분히 세척하고 에탄올로 치환하여 60 °C에서 24시간 건조하여 주형을 획득하였다[8].

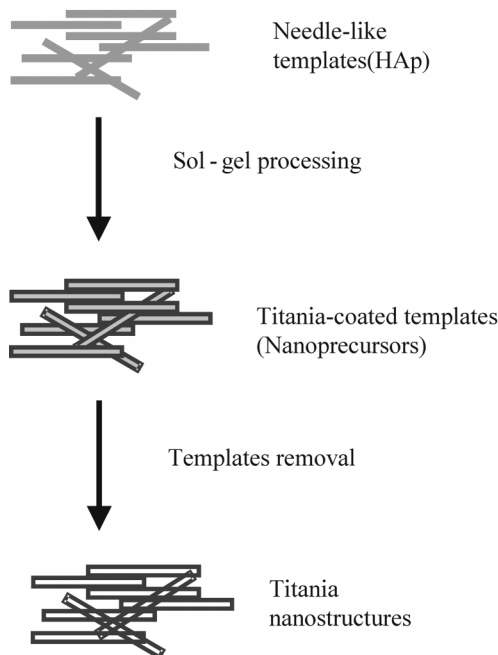


Fig. 1. Schematic drawing for the preparation of titania nanostructures by template method.

한편 획득한 주형을 이용한 티타니아 나노구조체 합성 개념도 및 조건을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 합성의 한 예를 들면, 우선 0.3 g의 주형과 에탄올 100.0 ml 혼합물을 초음파로 10분간 조사하여 충분히 분산시키고, 이를 TBOT 모액 4.0 ml를 에탄올 100.0 ml에 희석(TBOT 농도 23×10^{-4} mol)하고 충분히 혼합한 다음, 여기에 상기 주형 분산액을 부가하여 1시간 교반·유지하였다. 이어서 물 0.08 mol을 부가하고 상온에서 1.5시간 교반하면서 가수분해하여 티타니아를 주형에 피복시켰으며, 반응에서 에탄올의 총 부피는 250.0 ml로 고정하였다[9]. 반응 종료 후, 슬러리를 여과하고 50 ml 에탄올로 3회 수세하였으며 70 °C에서 24시간 진공건조하여 티타니아가 피복된 주형(이하 나노전구체)을 얻었다. 이 나노전구체를 승온 속도 2 °C/분으로 400 °C에서 1시간 소성하고, 3 N 염산용액 250 ml로 상온 1시간 처리하여 주형을 제거한 다음 증류수로 충분히 세척하고 90 °C에서 24시간 진공건조하여 티타니아 나노구조체를 얻었다.

2-4. 특성분석

주형의 결정상과 형상, 나노전구체에서의 티타니아의 피복특성 및 티타니아 나노구조체의 형상은 X-선회절기(XRD, Rigaku, D/MAX IIB, CuK α radiation), 주사 전자현미경(SEM, Philips, XL30S FEG), 투과전자현미경(TEM, LEO, EM912 OMEGA), 적외선 분광기(FT-IR, Digilab, FTS-165) 및 광전자 분광분석기(XPS, VG Scientific, ESCALAB 200R) 등으로 검토하였다. 그리고 합성된 티타니아 나노구조체의 조성은 에너지 분산 X-선 분석기(EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)측정에 의해 확인하였다. 한편, 광전자분광분석기를 이용한 주형에 대한 티타니아 피복특성 검토에서 광전자분광 스펙트럼을 얻기 위하여 5×10^{-10} torr 진공에서 Al-K α 선원을 300 W(15 kV 20 mA) 출력으로 이용하였다. X-선은 시료에 대하여 67°로 조사하고 90°에서 광전자를 검출하여 스펙트럼을 측정하였으며, 0-1,100 eV에서의 넓은 영역에 걸친 저분해능 X-선 광전자 스펙트럼을 기록할 경우에는 동심반구 에너지 분석기(Concentric Hemispherical Analyzer; CHA)를 고정 분석기 투과에너지(Fixed Analyzer Transmission; FAT) 모드에서 통과에너지(pass energy)를 100 eV로 두고 측정하였으며, O 1s, Ti 2p의 특정한 봉우리에 대한 고분해능 스펙트럼을 얻을 경우에는 통과에너지를 20 eV로 두고 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성한 주형의 주사전자현미경 사진과 XRD 패턴을 보인 것이다. 주형 입자의 직경은 약 50-200 nm, 길이 수 μ m에 이르는 침상형으로 존재함을 알 수 있었고 XRD 패턴은 HAp 단일상이 생성되었음을 보여주고 있으며, JCPDS 카드와 일치하는 결과를 나타내고 있다. Fig. 3(a), (b) 및 (c)는 각각 합성한 주형, 나노전구체(Table 1의 시료 2), 티타니아 나노구조체(Table 1의 시료 2로부터 주형 제거 후 획득한 시료)의 FT-IR 스펙트럼을 보인 것이다. 주형[Fig. 3(a)]의 스펙트럼에서 571, 601, 961.5, 1,044 cm^{-1} band는 PO_4^{3-} 에 의한 흡수를, 631 및 3,571 cm^{-1} band는 OH의 신축운동에 의한 흡수를 각각 나타낸다. 이들 흡수피크는 HAp에 관한 보고와 일치하고 있다[10, 11]. 한편, 3425.9-3431.5 cm^{-1} 및 1,620 cm^{-1} 의 흡수 피크의 세기가 표준 스펙트럼보다 크게 나타남이 관찰되었는

Table 1. Sample morphology and titania loading of samples investigated

Sample code	Templates(g)	Alkoxide(10×10^{-4} mol)	Water(mol)	Atomic % TiO $_2$ by EDS	Sample morphology
1	0.3	12.5	0.16	4.93	Particle aggregate
2	0.3	12.5	0.04	5.40	Isolated nanostructures
3	0.3	12.5	0.03	4.12	Isolated nanostructures
4	0.3	25.0	0.03	4.93	Isolated nanostructures

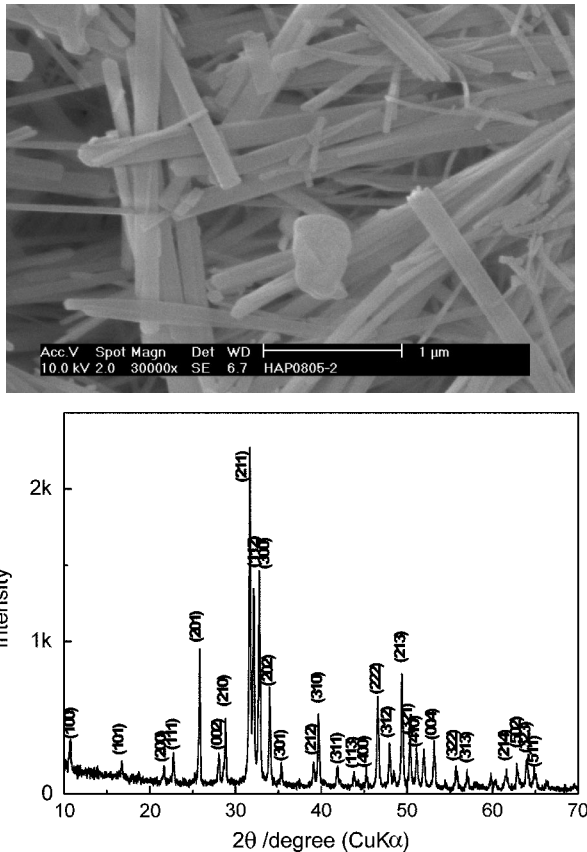


Fig. 2. SEM micrograph and XRD pattern of templates(HAp).

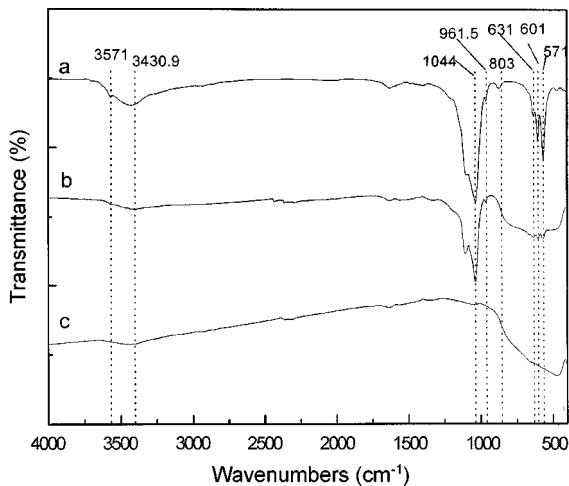


Fig. 3. FT-IR spectra of samples: (a) templates; (b) nanoprecursors (c) titania nanostructures.

데, 이는 대기 중에서 흡착된 자유수에 의해 기인된 것으로 판단된다 [11]. 한편, 나노전구체[Fig. 3(b)]의 경우는 티타니아 피복에 기인한 $1,000\text{--}1,250\text{ cm}^{-1}$ 에서 약간의 변화를 보이고 있음이 관찰된다. 이상의 결과는 나노전구체에서 티타니아가 주형 표면에 원활히 피복되어 있음을 시사한다고 사료되며, 이를 다음의 XPS 검토를 통해서 검증하였다.

Fig. 4는 주형과 나노전구체(Table 1의 시료 2)의 저분해능의 넓은 영역 XPS 스펙트럼을 보인 것이다. 주형 주사 스펙트럼[Fig. 4(b)]을 살펴보면, Ca 2p와 P 2p 피크의 결합에너지가 각각 347.2와 133.0 eV에 나타나고 있는데, 이는 HAp의 전형적인 피크로 알려져 있다[12]. 또한

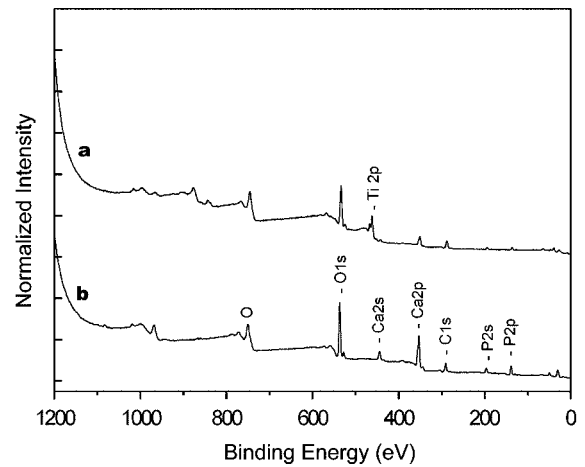


Fig. 4. XPS survey spectra of samples: (a) nanoprecursors; (b) templates.

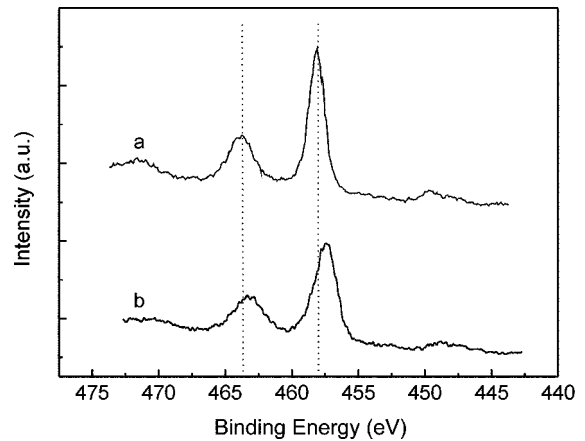


Fig. 5. High-resolution XPS Ti 2p spectra of samples: (a) pure titania; (b) nanoprecursors.

C 1s 피크는 대기 중에 흡착된 유기물에 기인된 것으로 보고되어 있다 [13]. 나노전구체의 주사 스펙트럼[Fig. 4(a)]에서 Ti 2p, C 1s, O 1s 피크가 나타난 반면에 Ca 2s, Ca 2p, P 2s 및 P 2p 피크 세기는 감소하는 경향이 관찰된다. 이는 주형 표면에 피복된 티타니아 박막에 기인한 것으로 고찰된다.

한편, 457.4 eV 가운데에 존재하는 단일피크[Fig. 4(a) 및 5(b)]는 Ti(IV)에 대한 특성 피크를 나타내는 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 시그널인 것으로 보고되어 있다[14]. $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 의 고분해능의 좁은영역 XPS 분석 결과(Fig. 5)에서 나노전구체의 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ [Fig. 5(b)] 피크(457.4 eV)는 이와 같은 합성 조건에서 제조된 순수 티타니아의 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ [Fig. 5(a)] 피크(458.1 eV)보다 0.7 eV 낮은 결합 에너지로 화학전이가 일어남이 관찰된다. 이러한 결합에너지의 감소는 티타니아와 주형사이의 화학적 결합에 의해 Ti 표면의 산화상태가 변환에 기인한 것으로 추정되며, 주형과 피복된 티타니아 사이의 미약한 전자적 상호작용이 있음을 시사하는 것으로 사료된다[15]. 한편, 나노전구체의 고분해능 XPS 분석에 의해 관찰되는 넓고 비대칭적인 O 1s 피크(Fig. 6)를 검토하면 여러 종류의 산소가 존재함을 볼 수 있는데, 결합에너지 529.2 eV에 존재하는 서브피크[Fig. 6(b)]는 티타니아(TiO_2)에 의해, 서브피크 530.7 eV[Fig. 6(a)]는 Ca-O와 P-O 결합 그리고 주형 표면에 흡착된 OH 기에 의해 나타나는 피크로 판단된다[16].

Fig. 7 및 Fig. 8(b)는 나노전구체(Table 1의 시료 2)의 주사 전자현미경 사진 및 XRD 패턴을 보인 것이다. 주사전자현미경 사진에서 티타니아

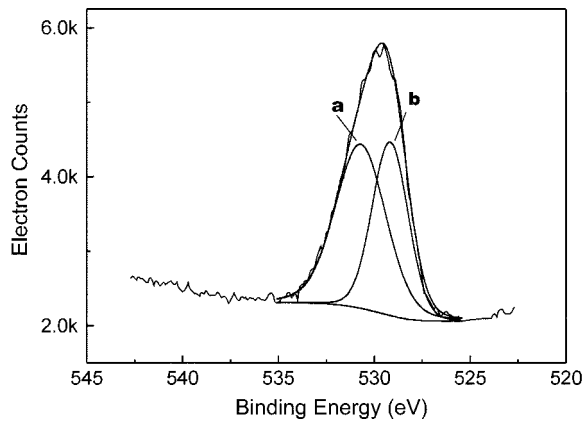


Fig. 6. Curve-fitting of the oxygen XPS spectra for nanoprecursors.

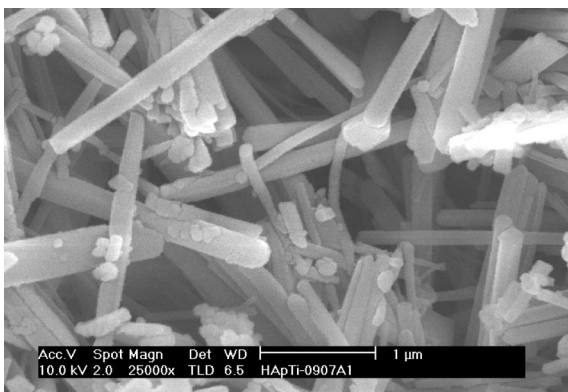


Fig. 7. SEM micrograph of nanoprecursors.

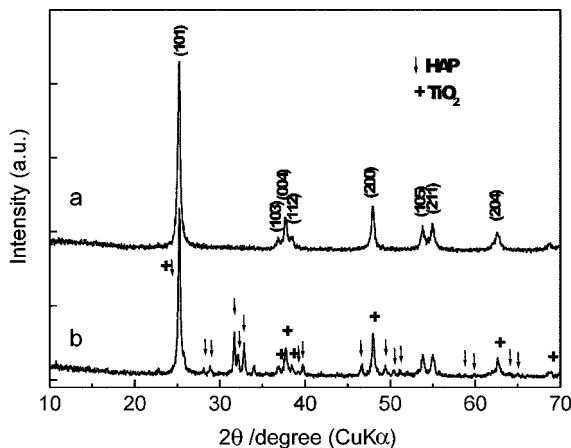


Fig. 8. XRD patterns of samples: (a) titania nanostructures; (b) nanoprecursors.

박막이 주형 표면에 연속적으로 균질하게 피복되어 있음이 관찰되고 있으며, XRD 패턴에서는 주형과 티타니아의 결정상이 혼재되어 나타나 이 관찰되고 있다. 그리고 Fig. 8(a)는 Fig. 8(b)의 시료에서 주형을 염산 용액으로 제거한 후에 획득된 나노구조체의 XRD 패턴을 보인 것으로 합성된 나노구조체의 결정상은 아나타제형 TiO_2 임을 나타내고 있다. Table 1의 실험조건에 의해 얻어진 나노구조체의 저배율 및 고배율 투과 전자현미경 사진을 Fig. 9 및 Fig. 10에 보였다. 전자현미경 사진을 검토

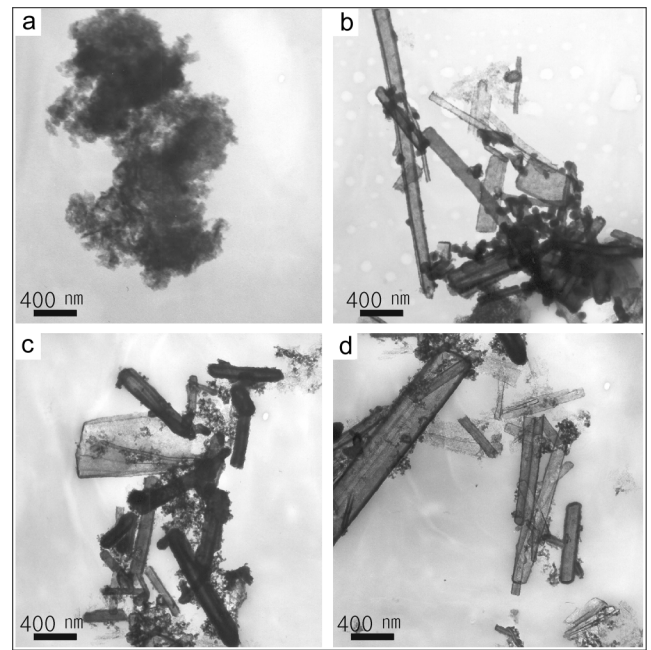


Fig. 9. TEM micrograph of titania nanostructures: (a) sample 1; (b); sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4 in table 1.

해 보면, 본 실험조건하에서 균일한 나노구조체 형성은 부가된 물의 양에 의존하는 양상이 관찰된다. 즉, 물 부가량 0.16 mol 경우에는 0.04 mol 이하의 부가량보다 가수분해 속도가 빨라 티타니아 입자가 주형에 피복되면서 이루어진 석출보다는 피복되지 않은 티타니아 입자 자체에 의한 석출이 주로 일어남에 기인하여, 나노구조체의 주형 제거 후 나노구조체가 얻어지지 아니하는 경향을 보였다고 추정된다. 한편, 나노구조체의 내부 동공경과 형태는 합성조건에 관계없이 주형의 직경과 형태에 의존하는 양상을 보임이 관찰되는데, 이는 용해된 주형 성분이 피복된 티타니아 박막에 존재하는 동공으로 원활히 용출된다는 사실과 합성된 티타니아 나노구조체의 크기나 직경은 주형으로 쉽게 제어할 수 있음을 시사해 주는 결과라고 판단된다.

한편, 나노구조체의 직경과 크기는 대부분 약 50-400 nm, 길이 수 μm 정도임을 보여주고 있다. 사진에서 약 0.2-0.4 μm 정도의 크기가 작은 티타니아 나노구조체가 관찰되는데, 이는 크기가 작은 주형에 의해 만들어졌거나 혹은 주형에 피복된 티타니아 박막 두께가 얇아 주형을 용해·제거하여 티타니아 나노구조체를 형성시키는 과정에서 그 구조가 쉽게 깨지는 현상에 의해 본래 주형 보다는 그 크기가 작아지게 되었다고 사료된다. 또한, 티타니아 나노구조체의 개개입자의 형상을 관찰해 보면, 일부 입자는 한쪽 혹은 양쪽 말단이 뿔린 형태를 보이는 반면에 다른 일부는 양쪽 말단이 막힌 형태를 갖는 나노튜브들이 관찰된다. 이 역시 상술의 주형 용해과정에서 튜브구조가 깨져서 일어난 현상이라고 판단된다. 합성된 나노튜브의 벽두께는 대략 4-30 nm 정도로서 합성조건에 따른 의존성이 명확하게 나타나지 않음을 보여주고 있는데 (Fig. 10), 이는 Table 1의 각 합성조건에 따른 나노구조체의 티타늄소 함량분석(EDS) 결과에서도 알 수 있다. 이러한 티타니아 피복 두께의 합성조건에 대한 비의존성은 일단 모든 주형 입자 표면에서의 균질한 핵생성이 이루어지지 않았음에 기인된 것으로 판단되며, 추후에 이에 대한 보다 정량적인 연구를 수행할 예정이다. 한편, 합성된 나노구조체 (Table 1의 시료 2)의 XRD와 EDS 스펙트럼 결과(Fig. 11)를 검토해 보면, 이 나노구조체는 산소와 티탄이 주성분으로 이루어진 아나타제형 결정상을 갖는 티타니아 나노튜브임을 보여주고 있다.

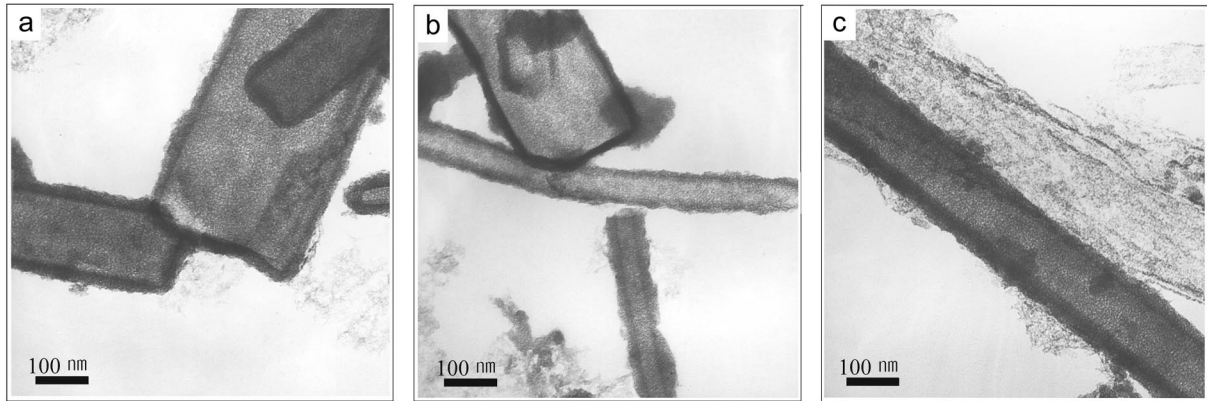


Fig. 10. High magnification TEM micrographs of titania nanostructures: (a) sample 2; (b); sample 3;(c) sample 4 in Table 1.

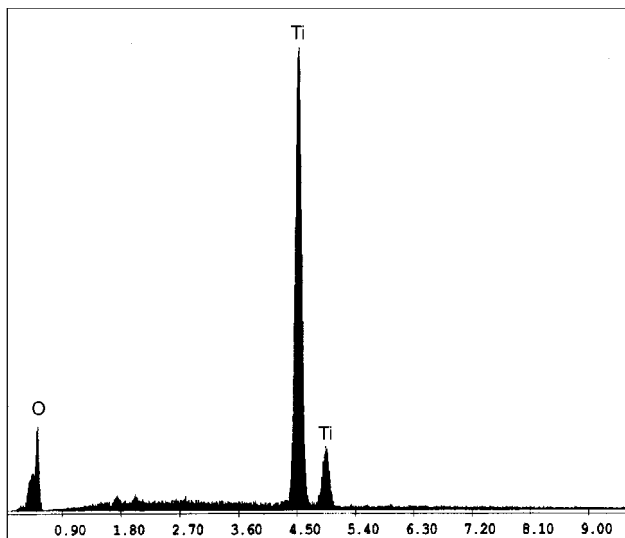


Fig. 11. EDS spectrum from nanostructures obtained from sample 2.

4. 결 론

졸-겔법을 근간으로 하여 나노미터 직경의 침상입자를 주형으로 한 새로운 접근 방법에 의해 티타니아 나노구조체의 합성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 지견을 얻었다. XRD, FT-IR, SEM 및 TEM 분석을 통하여 주형의 표면에 실리카가 원활히 피복되어 있음을 확인할 수 있었으며, 순수한 티타니아와 나노구조체에 대한 Ti 2p_{3/2} 결합에너지를 비교한 결과 나노구조체의 Ti 2p_{3/2} 결합에너지의 화학전이가 관찰되는데, 이는 피복된 TiO₂와 주형 사이에 화학적 결합 기인된 것으로 추정된다. 또한 나노구조체의 O 1s의 curve-fitting에서는 여러 종류의 산소가 존재함을 보여주는 결과를 보였다. 한편, 주형 표면에서의 티타니아 피복은 부가한 물의 농도에 의존하는 경향을 나타내었다. 합성된 나노구조체는 티탄과 산소가 주성분인 티타니아 나노튜브임을 보였고, 그 직경과 길이는 50-400 nm 및 수 μ m 정도로서 주형의 직경과 길이와 동일한 양상을 보였다. 이는 실리카 나노튜브의 성상을 주형으로 원활히 제어할 수 있음을 보여주는 것일 뿐만 아니라 제안된 방법이 티타니아 나노구조체의 대량합성에 적용 가능성을 시사해 주는 것이다. 본 합성 방법은 TiO₂, V₂O₅, ZnO, WO₃ 등의 다른 무기 나노구조체의 합성에도 적용할 수 있다고 판단된다.

감 사

본 연구는 과학기술부 차세대 정밀화학 기술개발사업(환경개선용 자용조습 재료의 개발 및 실용화 연구; KN-0133; 참여기업, 선보)의 연구비 지원으로 이루어진 것이며, 연구비 지원으로 이루어진 것이며, 이에 깊은 감사드립니다.

참고문헌

- Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56(1991).
- Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Vogl, E. M., Basumallick, L. and Rao, N. R.: *J. Mater. Res.*, **12**(3), 604(1997).
- Lakshmi, B. B., Dorhout, P. K. and Martin, C. R.: *Chem. Mater.*, **9**, 857(1997).
- Schlottig, F., Textor, M., Georgi, U. and Roewer, G.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 599(1999).
- Zhang, M., Bando, Y., Wada, K. and Kurashima, K.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1911(1999).
- Nakamura, H. and Matsu, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2651(1995).
- Morales, A. M. and Lieber, C. M.: *Science*, **279**, 208(1998).
- Zhang, Y., Suenaga, K., Colliex, C. and Iijima, S.: *Science*, **281**, 973(1998).
- Okazaki, M., Yoshida, Y., Yamaguchi, S., Kaneno, M. and Elliott, J. C.: *Biomaterials*, **22**, 2459(1999).
- Hanprasop, W. A., Srinivasan, S., Sault, A. G. and Datye, A. K.: *Langmuir*, **12**, 3137(1996).
- Walters, M. A., Leung, Y. C., Blumenthal, N. C., LeGeros, R. Z. and Konsker, K. A.: *J. Inorg. Biochem.*, **39**, 193(1990).
- Joschek, S., Nies, B., Krotz, R. and Gopferich, A.: *Biomaterials*, **21**, 1645(2000).
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D.: "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy," 2nd ed., Chastain, J. and King, Jr. R. C., Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, MN(1995).
- Xiao, S. J., Textor, M., Spencer, N. D., Wieland, M., Keller, B. and Sigrist, H.: *J. Mater. Sci., Med.*, **8**, 867(1997).
- Clarke, T. A. and Rizkalla, E. N.: *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 523(1976).
- McCormick, R. L. and Alptekin, G. O.: *Catalysis Today*, **55**, 269(2000).
- Milella, E., Cosentino, F., Licciulli, A. and Massaro, C.: *Biomaterials*, **22**, 1425(2001).