

액상법에 의한 가시광감응성 티타니아 나노튜브의 제조

이현미 · 소원욱 · 백진욱 · 공기정 · 문상진[†]

한국화학연구원 에너지소재 연구센터
305-600 대전시 유성구 장동 100번지
(2011년 4월 7일 접수, 2011년 4월 18일 채택)

Preparation of Visible-light Active TiO₂ Nanotubes by Solution Method

Hyun-Mi Lee, Won-Wook So, Jin-Ook Baeg, Ki-jeong Kong and Sang-Jin Moon[†]

Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong 100, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 7 April 2011; accepted 18 April 2011)

요 약

TiCl₄와 히드라진/암모니아수를 사용하여 졸겔 및 강알칼리 수열합성법의 신규 2단 합성법을 통해 N도핑된 TiO₂ 나노튜브를 제조하였다. 제조된 나노튜브는 튜브형상의 손상이 없이 10 nm 전후의 직경과 3 nm 이하의 벽두께를 가지며, 잘 발달된 아나타제 결정상을 나타내었다. 또한 N이 도핑되어 일반 도핑되지 않은 TiO₂ 나노튜브와 아나타제상입자에 비해 각각 ~35 nm, ~25 nm 정도 적색편이 된 우수한 가시광 흡수능과 노란색 색상을 보여 주었다.

Abstract – N-doped TiO₂ nanotubes have been newly prepared by two stage sol-gel and strong-alkali hydrothermal process using TiCl₄ and hydrazine/ammonia aqueous solution as raw materials. These nanotubes revealed a well developed anatase crystalline phase and perfect nanotube morphology with the diameter around 10 nm and the wall thickness below 3 nm. Also, they showed a superior visible light activity and yellowish color due to the light absorption red-shifted by ~35 nm and ~25 nm compared to undoped TiO₂ nanotubes and anatase nanoparticles, respectively.

Key words: Titania, Titanium Oxide, Nanotube, Visible Light, N-Doped

1. 서 론

TiO₂는 화학적 안정성과 산화력이 크고, 색상, 경제성 등이 우수하여 폐수처리, 대기정화, 탈취, 항균과 같은 광촉매, 촉매, 안료, 태양전지분야 등에 널리 활용되어 오고 있다[1]. 특히 최근의 환경정화용 광촉매 용도에서는 인공적인 자외광뿐만 아니라 햇빛의 가시광흡수능을 향상시키기 위해 TiO₂ 격자에 전이금속이나[2,3], C, N, F, S 등과 같은 음이온을 도핑시키는 연구도 진행되었다[4,5]. 한편 TiO₂는 제조조건에 따라 구, 판, 막대, 선, 튜브 등 다양한 형상을 띌 수 있는데, 특히 튜브형상은 카본나노튜브처럼 1차원 나노구조와 균일한 채널, 큰 비표면적으로 인해 고감도의 센서나 촉매 등에 활용이 기대되고 있다[6]. 그러나 수 nm 이하의 벽두께를 갖는 TiO₂ 나노튜브(이하 “TNT”라 칭함)는 이른바 “양자크기효과”로 인해 벌크 상태의 TiO₂보다 더 큰 밴드갭을 갖게 되고 이로 인해 가시광에서의 활성은 더욱 떨어지게 된다. 따라서 최근에는 TiO₂ 나노입자 뿐만 아니라 TNT에도 불순물을 도핑하여 가시광감응성을 증가시키려는 연구가 주목받고 있다. 나노튜브 형상을 깨트림이 없이 효과적으로 양이온이나

음이온을 TiO₂ 격자 내에 도핑할 수 있는 몇가지 방법들이 모색되었다. 먼저 전기화학적 양극산화공정으로 TNT 층을 제조한 후, 이온주입[7], CVD[8] 등의 방법으로 N, C, F, B, Cr 등을 TNT에 도핑하는 연구가 보고되었다. 하지만 이러한 공정들은 고가의 장비가 요구되고 처리량이 많지 않아 그렇게 경제적인 방법은 아닐 것으로 여겨진다. 다른 방법으로는 액상의 알칼리 수열합성법을 이용하여 TNT를 합성한 후, 도핑하고자 하는 물질의 가스분위기에서 어닐링하는 방법[9]과 액상에 담구는 방법[10] 등이 보고되었다. 그러나 이러한 공정들은 나노튜브의 회수율이 떨어지며 튜브 형상에 손상을 받는 점이 지적되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 TiO₂의 격자에 질소(N)가 치환되어 가시광 감응성을 나타내는 TNT를 저가의 액상법으로 만들되 상기액상법의 순서를 바꾸는 것이 새롭게 시도되었다. 즉, 먼저 N이 충분히 도핑된 TiO₂ 나노입자를 만들고 이를 알칼리수열합성법으로 후처리하여 N이 도핑되어 있는 TNT를 제조하는 것이다. 이때 수열처리 공정시기 도핑되어 있는 N이 제거되지 않고 바뀐 TNT 형상 안에서도 그대로 유지되는가 하는 점이 핵심이었다. N이 도핑된 TNT는 TEM, XRD, XPS, UV-Visible 흡수스펙트럼 등을 이용하여 평가하였다.

먼저 N이 도핑된 TiO₂ 나노입자를 합성하기 위해 TiCl₄와 히드라진(N₂H₄ hydrate)암모니아수용액을 반응시켰다. 0 °C의 TiCl₄ 수용

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

[‡]이 논문은 KAIST 입전기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

액(0.1 M 농도)에 교반과 함께 히드라진을 pH 7이 될 때까지 천천히 첨가하고, 여기에 다시 암모니아수를 히드라진 첨가량의 2배까지 첨가하여 상온에서 3시간 동안 정치시켰다. 여기서 제조된 TiO_2 졸을 과량의 증류수로 세척하고 여과를 거친 후 120°C 진공오븐에서 충분히 건조하면 아주 짙은 노란빛의 입자 형태가 얻어 졌다. 이 입자들을 TNT 형태로 전환하기 위해 Kasuga 등[11]의 방법에 의한 알칼리 수열합성법을 적용하였다. PTFE로 라이닝된 고압수열 합성반응기(용량 750 cc)에 10 M 농도의 NaOH 수용액을 넣고 앞서의 노란 빛 TiO_2 입자 일정량을 첨가한 다음 110°C 에서 20시간 동안 수열 반응시켰다. 반응 후 상온에서 0.1 M의 HCl 용액으로 일정시간 처리하였으며 수차례의 세정과 여과, 건조과정을 거쳐 N이 도핑된 TNT를 합성하였다. 합성된 TNT의 특성평가를 위해 Transmission Electron Microscope (JEOL JEM3010, 가속전압 300 kV)으로 입자 및 TNT의 형상을, UV-Visible fiber optic spectrometer (Ocean Optics, HR4000)로 샘플의 diffuse reflectance spectra(DRS)를 측정하였다. 결정구조는 X-ray diffraction 분석(RigaKu, $\text{CuK}\alpha$)으로, 그리고 샘플 표면의 화학조성 분석은 X-ray photoelectron spectroscopy(KRATOS, AXIS NOVA)를 이용하였다. 샘플의 BET 표면적은 부피법으로 77°K 에서 N_2 의 물리 흡착으로 계산하였다(Micromeritics ASAP 2400).

다음 Fig. 1은 TEM 전자현미경 사진으로서, 히드라진/암모니아 수용액 하에서 TiCl_4 를 원료로 하여 합성된 TiO_2 1차나노입자(a)와, 이를 원료로 수열합성법에 의해 다시 합성한 TNT의 120°C 건조 후(b), 그리고 400°C 소결 후(c) 모습을 보여 주고 있다. 잘 분산된 1차나노입자는 5 nm 이하의 평균크기를 나타내었으며 120°C 건조 후 짙은 노랑색을 나타내는 것으로 보아 상당량의 가시광 흡수성을 가질 것으로 추정되었다. N 도핑 매체로서 암모니아만을 사용한 다른 연구들[10]에 비해 본 히드라진을 사용한 경우가 훨씬 노랑색의 정도가 선명하였다. 주지하는 대로 히드라진은 암모니아보다 훨씬 환원성이 강한 매체로서, Ti^{4+} 이온으로부터 TiO_2 구조가 만들어지는 과정에 깊이 관여하여 N 도핑 내지는 산소결핍 site의 생성을 촉진시키는 것으로 추정된다. TiO_2 격자 내의 산소결핍 site 역시 밴드갭 내에 중간갭 state를 생성함으로써 가시광 흡수능을 가지는 것으로 알려져 있다[12]. Fig. 1(b)와 1(c)는 각각 1(a) 입자를 사용하여 만들어진 TNT의 400°C 소결(공기분위기하) 전후 모습을 보여주고 있는데, 소결 후에도 나노튜브의 형상이 거의 완벽하게 유지되고 있음을 볼 수 있다. 나노튜브의 벽 두께는 3 nm 이하의 다층벽으로서 기

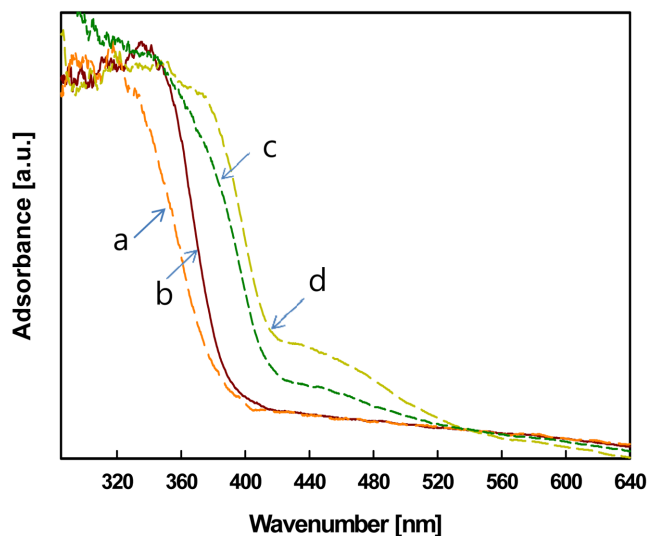


Fig. 2. UV-visabsorption spectra of TiO_2 samples; (a) undoped nanotubes, (b) undoped anatase nanoparticles (c) N-doped nanotubes, (d) N-doped nanoparticles.

존의 결과들과 상당히 일치된 값을 보여주었다[11].

Fig. 2에 DRS 기법으로 측정된 여러 TiO_2 샘플의 UV-Visible 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 먼저 (b)는 비교 목적의 표준물질로 상업용 아나타제입자(Ishihara ST-01)의 흡수 스펙트럼을 나타내는데, 아나타제상의 밴드갭 3.2 eV에 해당하는 약 390 nm 이하의 자외선 흡수를 볼 수 있다. 이 샘플을 원료로 하여 알칼리수열합성법에 의해 N이 도핑되지 않은 순수한 TNT를 합성하였는데, (a)는 이의 UV-Visible 흡수 스펙트럼을 보여준다. (b)에 비해 오히려 약간 “청색”편이 하였음을 알 수 있다. 이는 앞서도 언급한 것처럼 나노튜브의 얇은 벽 두께에 기인하는 “양자크기효과”의 영향이 아닌가 추정된다. 한편 본 연구의 핵심인 N이 도핑된 TNT의 UV-Visible 흡수스펙트럼은 Fig. 2(c)에서 볼 수 있으며, (d)는 이 TNT 제조의 원료로 쓰인 N 도핑된 TiO_2 나노입자의 흡수스펙트럼이다. N 도핑된 TiO_2 나노입자는 430 nm 정도까지 가장 적색편이 된 주 흡수밴드 외에도 420~540 nm 장파장대에 걸쳐 강한 흡수 shoulder를 나타내었다. 이 장파장 shoulder는 밴드갭 내에 갭 state를 야기하는 산소결핍 site나 interstitial-N에 기인하는 것으로 생각된다[5]. 비교목적으로, 암모니아수만을 사

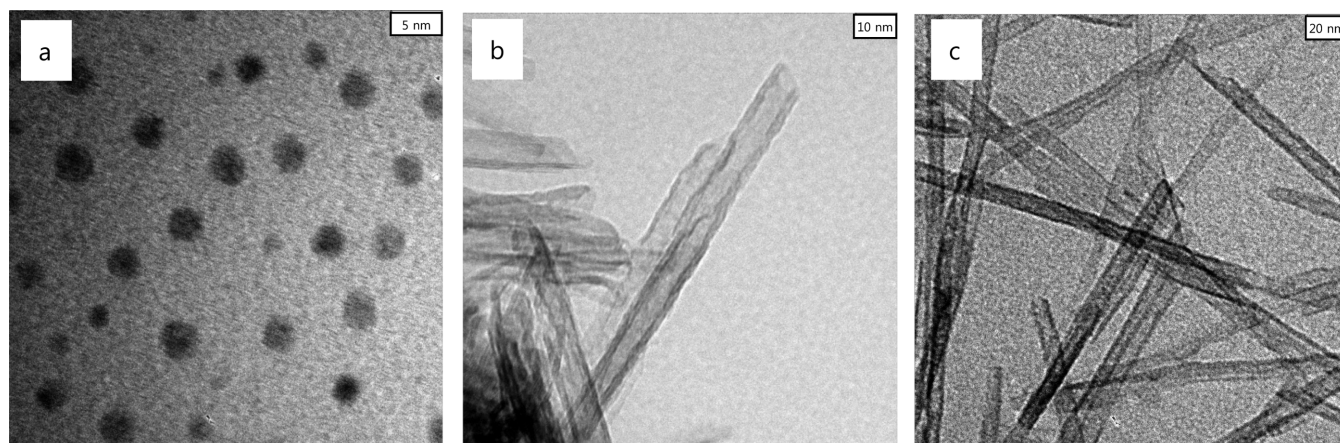


Fig. 1. TEM images of N-doped TiO_2 samples; (a) nanoparticles, (b) nanotubes before annealing, (c) nanotubes after annealing at 400°C for 1 h.

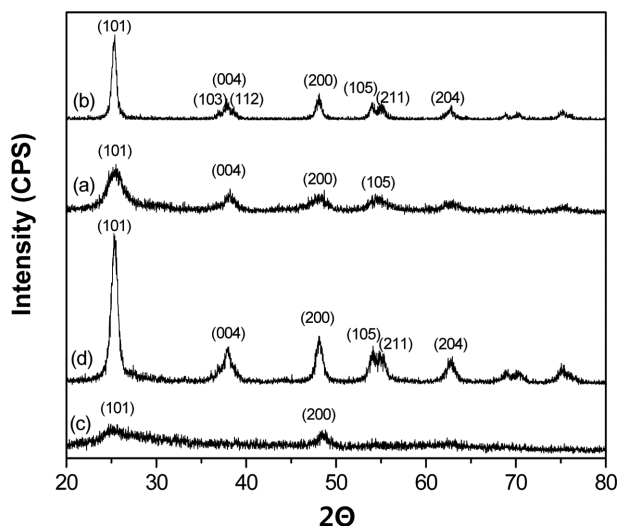


Fig. 3. XRD patterns of N-doped TiO_2 samples; (a) nanoparticles before annealing, (b) nanoparticles after annealing, (c) nanotubes before annealing, (d) nanotubes after annealing at 400 °C for 1 h.

용하여 N 도핑한 경우에는 주흡수 밴드가 390 nm 이하에 머물렀으며, 다만 390~500 nm 파장대의 빛을 shoulder 형태로 약하게 흡수하였다. 결과적으로 히드라진/암모니아수에 N 도핑된 TNT(Fig. 2(c))는 N이 도핑되지 않은 TNT에 비해 주 흡수밴드가 35 nm 이상 장파장대로 적색편 이하였으며, 일반 아나타제입자에 비해서도 25 nm 이상 적색편이 하였다. 또한 N 도핑된 TiO_2 나노입자에 비해 약하기는하지만 420~540 nm 장파장대에서 여전히 어느 정도의 가시광 감응성을 나타내었다. 이처럼 N 도핑한 TiO_2 의 주 흡수파장 영역이 장파장쪽으로 이동하는 것은 TiO_2 격자내부의 산소(O) 일부가 N으로 치환될 때 TiO_2 결정구조의 가전자대를 주로 구성하는 O(2p) 에너지 밀도함수(DOS) 위에 N(2p) DOS가 겹쳐지면서 전체 에너지 밴드갭이 좁아지기 때문으로 해석되고 있다[5,13].

Fig. 3은 이들 TiO_2 나노입자와 TNT의 XRD 결정구조 분석 결과를 보여준다. 각각 입자(a,b)와 TNT(c,d)의 400 °C 소결(공기 분위기 하) 전후 결과를 나타내고 있는데, 나노입자는 120 °C 건조만으로도 어느 정도 아나타제상이 생성되었음을 알 수 있으며(a), 400 °C 소결 후에는 거의 완벽히 아나타제상을 나타낸다(b). 어닐링 전의 TNT는 거의 무정형에 가까우나(c), 400 °C에서의 어닐링 과정을 거침으로써 결정성이 우수한 전형적인 아나타제 특성 피크를 나타내었다(d). 즉, N도핑된 TNT는 N 치환이나 산소 결핍 site의 존재에도 불구하고 아나타제상을 기본 결정구조로 유지하고 있으며, 알칼리 수열합성법에 의해 TiO_2 의 형상이 입자에서 튜브로 거시적으로 바뀌더라도 그 기본 결정구조는 유지됨을 볼 수 있다.

TiO_2 격자구조 내 N 원자의 존재와 그 화학적 상태에 대한 정보를 확인하기 위해 N 도핑된 TNT 샘플에 대해 XPS 연구를 수행하였는데(Fig. 4), 우리 샘플은 ~398 eV 근처에서 N1s에 기인하는 명백한 피크를 보여주었다. Saha 등[14]은 titanium nitride의 산화연구를 통해 N1s XPS 스펙트럼을 조사하여 atomic $\beta\text{-N}$ (~396 eV)과 분자상태에서 화학적으로 흡착된 $\gamma\text{-N}_2$ (400~402 eV)를 제안한 바 있다. 최근에 Lee 등[5]도 3가지 다른 방법으로 N 도핑한 TiO_2 입자의 N1s XPS 스펙트럼 연구에서 O를 치환한("substituted") N 원소에 398.3 eV를, TiO_2 격자 사이에 갇힌("interstitial") N 원소에 401.5 eV

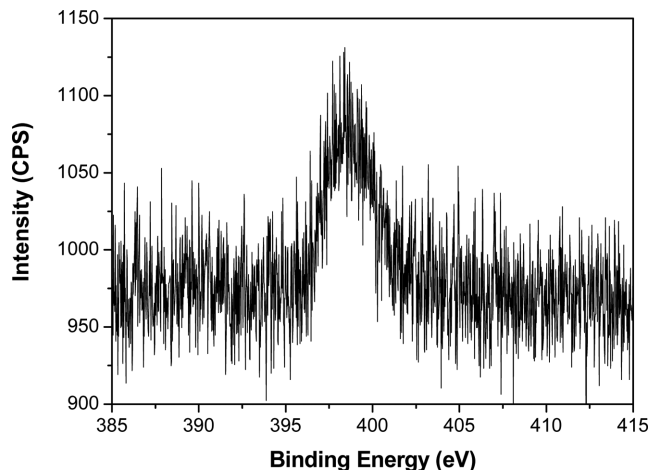


Fig. 4. N1s XPS spectra of N-doped TiO_2 nanotubes.

값을 할당하기도 하였다.

결론적으로, TiCl_4 를 전구체로 하고 환원성이 강한 히드라진 수용액을 사용함으로써 값싼 액상법에 의해 N이 충분히 도핑된 TiO_2 나노튜브를 제조할 수 있었다. 제조된 나노튜브는 10 nm 전후의 직경과 3 nm 이하의 벽두께를 가지며, 잘 발달된 튜브형상과 아나타제 결정상을 나타내었다. 또한 N이 도핑되어 ~420 nm 까지의 주흡수 밴드와 ~540 nm 정도까지의 흡수 shoulder를 가지는 우수한 가시광 흡수능을 보여 주었다.

감 사

이 연구(논문)은 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지사업단)과 지식경제부 한국에너지기술평가원(KETEP: 2008-N-PV08-9)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Liang, Y. Q., Cui, Z. D., Zhu, S. L., Liu, Y. and Yang, X. J., "Silver Nanoparticles Supported on TiO_2 Nanotubes as Active Catalysts for Ethanol Oxidation," *J. Catal.*, **278**, 276-287(2011).
2. Nagaveni, K., Hegde, M. S. and Madras, G., "Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\delta}$ (M=W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) Synthesized by Solution Combustion Method," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20204-20212(2004).
3. Ly, C., Zhou, Y., Li, H., Dang, M., Guo, C., Ou, Y. and Xiao, B., "Synthesis and Characterization of Gd^{3+} -Doped Mesoporous TiO_2 Materials," *Applied Surface Sci.*, **257**, 5104-5108(2011).
4. Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., Nishijima, K., Miyamoto, Z. and Majima, T., "Photocatalytic Oxidation Reactivity of Holes in the Sulfur- and Carbon-doped TiO_2 Powders Studied by Time-resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19299-19306(2004).
5. Lee, S., Cho, I. S., Lee, D. K., Kim, D. W., Noh, T. H., Kwak, C. H., Park, S., Hong, K. S., Lee, J. K. and Jung, H. S., "Influence of Nitrogen Chemical States on Photocatalytic Activities of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanoparticles Under Visible Light," *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **213**, 129-135(2010).
6. Patzke, G. R., Krumeich, F. and Nesper, R., "Oxidic nanotubes and Nanorods-Anisotropic Modules for a Future Nanotechnol-

- ogy,' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2446-2461(2002).
7. Ghicov, A., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Kunze, J., Haeublein, V., Frey, L. and Schmuki, P., "Ion Implantation and Annealing for An Efficient N-Doping of TiO₂ Nanotubes," *NanoLett.*, **6**, 1080-1082(2006).
8. Su, Y., Zhang, X., Han, S., Chen, X. and Lei, L., "F-B-codoping of Anodized TiO₂ Nanotubes Using chemical Vapor Deposition," *Electrochem. Commun.*, **9**, 2291-2298(2007).
9. Japan Patent, "Preparation of Titania Nanotube," P2004-35362A (2004).
10. Huang, L., Sun, C. and Liu, Y., "N-doped TiO₂ Nanotubes with Visible Light Photo-activity for Degradation of Methyl Orange in Water," *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 28-31(2007).
11. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Niihara, K., "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, **14**, 3160-3163(1998).
12. Chang, H., Kong, K., Choi, Y. S., In, E., Choi, Y., Baeg, J. O. and Moon, S. J., "Electronic Structures of InTaO₄, a Promising Photocatalyst," *Chemical Physics Letters*, **398**, 449-452(2004).
13. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides," *Science*, **293**, 269-271(2001).
14. Saha, N. C. and Tompkins, H. G., "Titanium Nitride Oxidation Chemistry: An x-ray Photoelectronspectroscopy Study," *J. Appl. Phys.*, **72**, 3072-3079(1992).