

## 아나타즈형 $\text{TiO}_2$ 나노관으로 구성된 다공성 미크로구의 합성에 대한 연구

리진혁, 고성국, 김별, 류권일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학은 현시대 과학기술발전의 핵심기초기술입니다.》

(《김정일선집》 증보판 제22권 20~21페이지)

2산화티탄의 고차구조는 색소증감형태양빛전지의 빛산란효과를 높이고 색소흡착량을 늘이며 전자수송능력도 개선할수 있다. 2산화티탄고차구조를 형성하는 각이한 제조방법들중에서 수열법이 가장 널리 리용되는 효과적인 방법인데 각이한 모양과 결정상, 마이크로 및 나노구조를 가진 2산화티탄막은 수열반응조건을 변화시키는 방법으로 제조되고있다.[1]

현재까지 다양한 2산화티탄의 마이크로 및 나노구조(관, 막대기, 띠와 그것들의 혼합구조 및 꽃모양)들이 합성되어 색소증감형태양빛전지의 빛전극재료로 리용되고있다.[2] 그중에서 2산화티탄나노관이 2산화티탄나노립자에 기초한 빛전극에 비하여 1차구조와 적은 알갱이장벽에 의하여 전자수송을 개선하고 전자수명을 늘일수 있는것으로 하여 큰 관심을 모으고있다.[3] 연구결과들은 2산화티탄나노관막에 기초한 색소증감형태양빛전지의 빛전기특성을 1차구조의 나노관직경을 작게 하고 유지하는것으로 개선할수 있다는것을 보여준다.

우리는 P25(20nm, 아나타즈 70%, 루틸 30%)를 선구체로 하고 알카리수열과정과 산후처리과정, 소결과정을 거쳐 높은 비표면적( $160\text{m}^2/\text{g}$ )을 가진 나노관으로 이루어진 다공성미크로구립자(AMS)를 합성하고 그것을 분석하였다.

### 재료와 방법

재료합성은 다음과 같이 진행하였다.

2산화티탄나노관으로 이루어진 다공성미크로구(AMS)는 P25나노립자(20nm, 아나타즈 70%, 루틸 30%, 《Degussa》)를 선구체로 하여 알카리수용액을 리용한 수열처리와 소결과정을 거쳐 합성하였다. 8.0mL의 과산화수소용액(분석순, 30%)을 60mL의 10mol/L 가성소다용액에 강한 교반조건에서 첨가하고 0.5g의 P25나노립자를 이 용액에 첨가하였다. 30min동안의 강한 교반후에 이 혼합용액을 100mL의 수열반응기에 넣고  $160^\circ\text{C}$ 에서 2h동안 가열처리하였다. 결과물을 무이온수와 무수에틸알콜로 3번 세척한 후 선구물질들을 얻고 이것을 0.2mol/L 염산용액에 넣어  $\text{Na}^+$ 을  $\text{H}^+$ 으로 치환하였다. 원심분리한 후 혼합용액을 무이온수와 무수에틸알콜로 세척하였으며 진공건조기에서 8h동안 건조하고  $500^\circ\text{C}$ 에서 3h동안 소결하여 AMS를 얻었다.

나노재료의 특성량들을 다음과 같이 측정하였다.

X선회절분석은 X선회절분석기(《Miniflex 600》,  $\lambda=0.15418\text{nm}$ )를 리용하여 진행하였다.

주사속도는  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ 의  $2\theta$ 범위에서  $4^{\circ}/\text{min}$ 이었다. 2산화티탄고차구조의 형태는 전자현미경들(《FESEM》, 《LaB6 JEM-2100》)을 리용하여 관측하였다. 액체질소흡탈착등온곡선은 Micrometrics ASAP 2010체계를 리용하여 77K의 온도조건에서 측정하였다.

## 결과 및 논의

### 1) AMS막의 X선회절분석

얻어진 AMS와 P25나노립자의 X선회절곡선을 그림 1에 보여주었다.

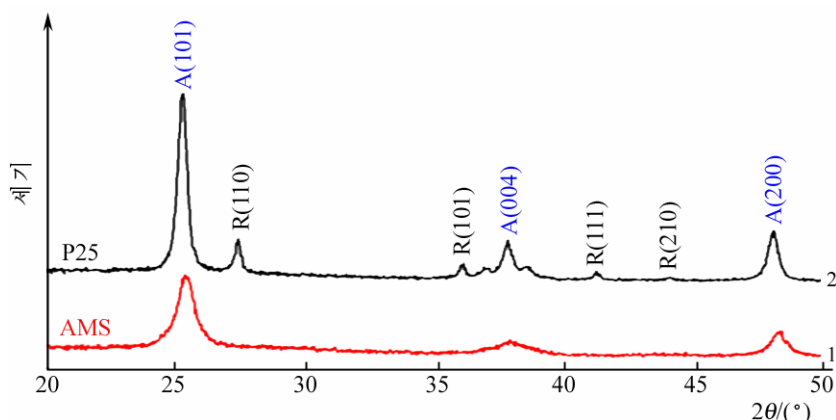


그림 1. AMS(1)와 P25(2)나노립자의 X선회절곡선

R는 루틸, A는 아나타즈

그림 1에서 보는바와 같이 AMS의 경우  $2\theta = 25.3^{\circ}$ ,  $37.9^{\circ}$ 와  $48.3^{\circ}$ 에서 아나타즈의 전형적인 흡수봉우리가 나타났는데 이것은 각각 (101)면, (004)면, (200)면[4]에 대응되는것이다. AMS에서는 P25에서 나타난 루틸에 해당하는 봉우리는 나타나지 않았는데 이것은 P25가 수열반응과 후처리반응과정을 통하여 완전히 아나타즈로 전환되었다는것을 보여준다. 더우기 X선회절곡선에서 티탄산나트륨에 해당하는 봉우리가 나타나지 않았는데 이것은 후처리과정을 통하여  $\text{Na}^{+}$ 이 완전히  $\text{H}^{+}$ 으로 치환되었다는것을 보여준다. 이외에도 AMS의 결정성이 P25에 비해 대단히 낮은것으로 나타났는데 이것은 P25의 수열처리와 후처리과정을 통한 결정상과 미크로구조의 변화에 의한것이라고 볼수 있다.

### 2) AMS와 P25나노립자의 전자현미경사진분석

AMS의 FESEM 및 TEM사진은 AMS가 수백nm의 긴 섬유모양의 나노구조로 된 직경이  $5\mu\text{m}$ 이하인 미크로구모양의 형태를 가진다는것을 보여준다. TEM사진에서 보면 AMS는 직경이 10nm이하인 섬유모양의 나노구조가 겹치고 꼬여서 이루어진 3차원적인 그물망형식의 다공성구조로 되어있다. 또한 HRTEM사진으로부터 2산화티탄나노판의 직경과 벽두께가 각각 약 7nm와 2nm라는것을 알수 있다. AMS의 이 독특한 섬유모양의 아나타즈형2산화티탄나노판으로 이루어진 다공성미크로/나노구조의 립자는 빛전극재료로서 비표면적이 더 크며 따라서 색소흡착량도 많을것이다.

### 3) AMS와 P25나노립자의 기공분포특성

AMS와 P25나노립자의  $\text{N}_2$ 흡탈착등온곡선과 BJH기공크기분포곡선은 그림 2와 같다.

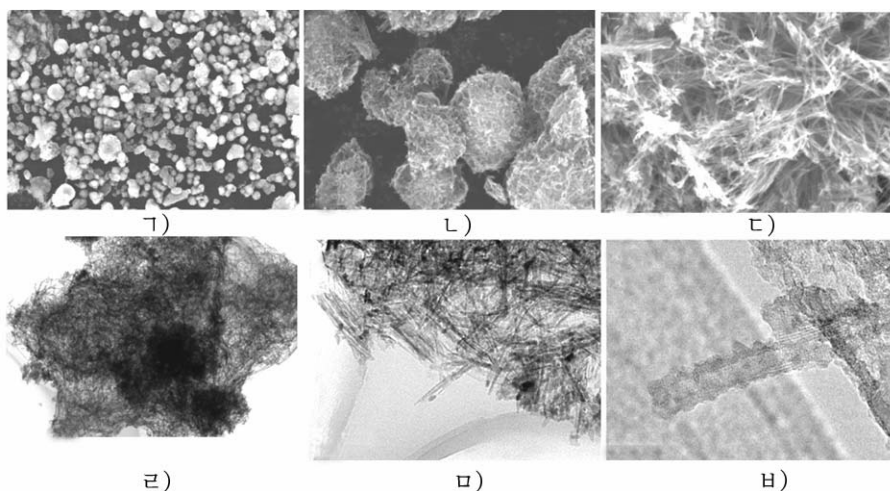


사진. AMS의 FESEM(㉠-㉢)), TEM(㉤)와 ㉥)) 및 HRTEM(㉦))사진

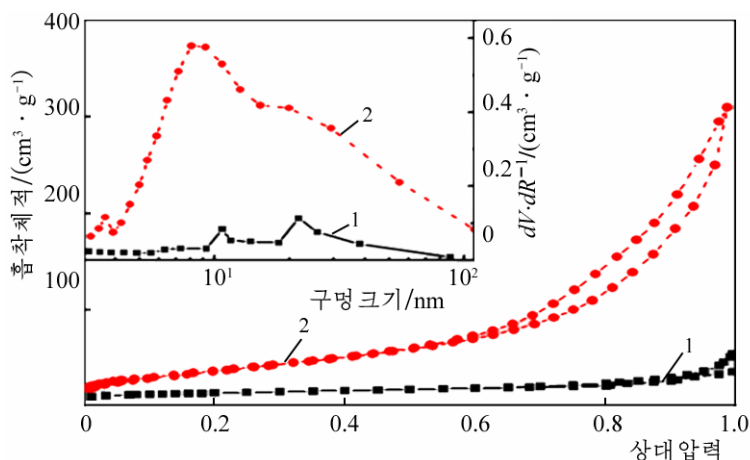


그림 2. AMS와 P25나노립자의  $N_2$ 흡탈착 등온곡선과 BJH기공크기분포곡선  
1-P25, 2-AMS

그림 2에서 보는바와 같이 AMS의  $N_2$ 흡탈착등온곡선은 전형적인 IV형을 보여주는데 이것은 메조다공성이 우세[4]한것과 관련된다. BJH기공크기분포곡선은 AMS가 세가지 형태의 기공을 포함하고있다는것을 보여준다.

그림 2로부터 계산한 파라미터들은 표와 같다.

표. P25와 AMS의 비표면적 및 기공크기분포특성파라미터

재료	비표면적/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	기공체적/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	기공크기분포/nm
P25	45	0.08	10.8, 22
AMS	160	0.48	3.6, 8.6, 20

표에서 보는바와 같이 AMS의 대응되는 BET비표면적은  $160m^2/g$ 으로서 P25나노립자의 비표면적( $45m^2/g$ )의 3.6배나 된다. AMS의 첫째 형태는 3.6nm정도의 작은 기공인데 이것은 미

크로구를 이루고있는 나노판과 관련되며 둘째 형태와 셋째 형태의 기공크기는 각각 8.6, 20nm 정도로서 이것은 섬유모양의 나노판이 겹치고 꼬여있는것과 관련된다. 한편 P25의 기공은 10.8, 22nm로서 보다 작은 기공분포를 보여주었다. 더우기 AMS는 P25의 기공체적( $0.08\text{cm}^3/\text{g}$ )에 비하여 대단히 큰 기공체적( $0.48\text{cm}^3/\text{g}$ )을 보여주었다. 마이크로구안에서 2산화티탄나노판의 겹침과 꼬임에 의한것으로 볼수 있는 AMS의 이 특성들은 AMS가 빛전극재료로 리용될 때 색소흡착과 겔전해질의 막전극재료의 침투에 유리하다.

이러한 결과들은 P25가 앞에서 진행된 반응과정에 다공구조와 섬유모양의 아나타즈형 2산화티탄나노판을 포함하는 3차원적인 그물망구조의 마이크로구로 전환될수 있다는것을 보여준다. 선행연구자료[4]에 비추어볼 때 가능한 전환과정을 다음과 같이 설명할수 있다. P25 나노립자는 수열반응조건에서 NaOH와 반응하여 티탄산나트륨판으로 전환되고 이것이 꼬여서 섬유모양의 나노판구조로 전환된다. 염산용액에서 티탄산나트륨나노판은  $\text{Na}^+$ 과  $\text{H}^+$ 의 치환에 의하여 티탄산나노판으로 전환되며 500°C의 소결과정에 아나타즈형2산화티탄으로 넘어간다.

이 AMS는 직경이 10nm이하의 섬유모양 아나타즈형2산화티탄나노판의 겹침과 꼬임에 의하여 3차원적인 그물망구조를 가진다. 마이크로구막전극에서 이 작은 크기의 섬유모양 2산화티탄나노판은 색소흡착량의 증가와 전자의 직접적인 수송경로의 제공에서 중요한 역할을 하며 보다 큰 기공체적은 겔전해질의 침투가 쉽게 진행되게 한다. 이 두가지 인자는 모두 색소증감형태양빛전지의 빛전기특성개선에 유리하다. 한마디로 섬유모양의 2산화티탄나노판이 겹치고 꼬여서 형성된 교차구조의 AMS는 큰 비표면적과 기공크기, 더 높은 전도성과 낮은 전자재결합능을 가지고있는데 이것은 전통적인 1차원나노구조와 나노립자가 가지고있는 비표면적이 작고 겔전해질이 침투하기 어려운 등의 결함들을 퇴치한것으로 된다.

## 맺 는 말

큰 비표면적을 가진 섬유모양의 아나타즈형2산화티탄나노판이 응집된 다공성미크로구(AMS)가 P25나노립자를 선구체로 하여 알카리수용액을 리용한 수열반응과 산후처리, 높은 온도의 소결과정을 통하여 합성되었다. 얻어진 AMS는 직경이  $5\mu\text{m}$ 로서 직경이 10nm이하인 섬유모양2산화티탄나노판이 겹치고 꼬여서 이루어진 3차원적인 그물망모양의 다공성구조를 가지고있다.

## 참 고 문 헌

- [1] J. L. Xu et al.; Nanoscale, 8, 18771, 2016.
- [2] J. Wang et al.; J. Phys. Chem., C 113, 4026, 2009.
- [3] X. J. Feng et al.; Nano Lett., 8, 3781, 2008.
- [4] J. Wang et al.; Chem. Mater., 20, 1257, 2008.

## **Preparation of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubes-Aggregated Porous Microspheres**

*Ri Jin Hyok, Ko Song Guk, Kim Pyol and Ryu Kwon Il*

The fibrous anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes-aggregated porous microspheres (AMS) with a high specific surface area are prepared through hydrothermal process assisted by alkali solution, followed by acid post-treatment and sintering at the high temperature with commercial TiO<sub>2</sub> nanopowder (P25) being used as raw material. The resultant AMS with an average diameter of ~5  $\mu\text{m}$  have three-dimensional network-like porous structures formed by the accumulation and winding of fibrous TiO<sub>2</sub> nanotubes less than 10 nm in diameter.

Key words: anatase, nanotube, microsphere