(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0069346
(43) 공개일자 2021년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 23/047 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0159043
(22) 출원일자 2019년12월03일
심사청구일자 2019년12월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)
송의석
경기도 부천시 소사로 838-15, 101동 104호 (원종동, 옥일아파트)
김용태
인천광역시 미추홀구 경인로 38, 다우림 201동 708호 (숭의동)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 9 항

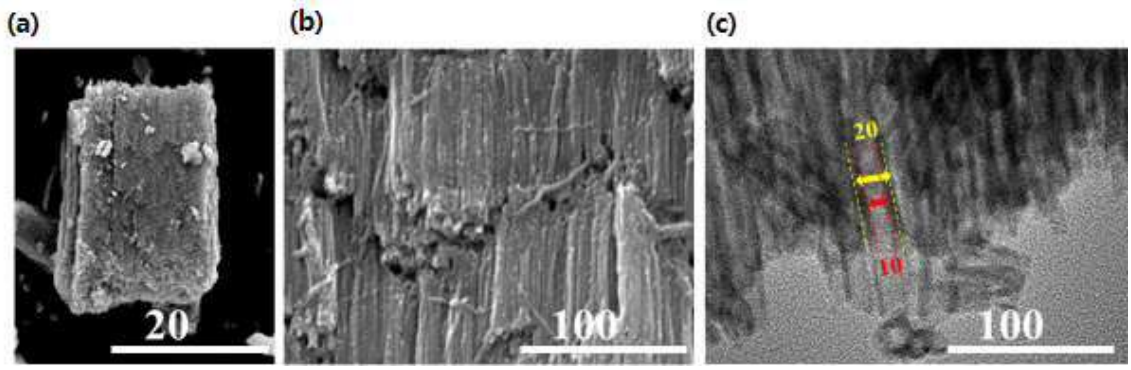
(54) 발명의 명칭 **비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 인산염 또는 황산염의 음이온 첨가제(anion additives)를 사용하여 단일과정인 급속파괴 양극산화법(rapid breakdown anodization; RBA)을 통해 인(P) 또는 황(S)의 비금속원소가 도핑된 다발(bundle) 형태의 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

이렇게 제조된 본 발명에 따른 이산화타이타늄 나노튜브 분말은 밴드갭 에너지(bandgap energy, Eg)가 감소하여 광촉매로서 더욱 유용하게 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 37/348 (2013.01)
C01P 2004/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415163504
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지인력양성(전력기금)(R&D)
연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율 1/1
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 과염소산 수용액에 음이온 첨가제인 인산염(phosphate) 또는 황산염(sulfate)을 첨가하여 전해액을 준비하는 단계; 및

(b) 상기 전해액에 환원전극으로 백금(Pt)과 산화전극으로 타이타늄(Ti)을 침지하고 전압을 인가하여 급속파괴 양극산화(rapid breakdown anodization; RBA)하는 단계를 포함하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 인산염 또는 황산염은 0.01 내지 0.05 M의 농도인 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 인산염 또는 황산염은 0.05 M의 농도인 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계를 거친 이산화타이타늄 나노튜브는 아나타제(anatase) 결정형이 유지되는 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 양극산화는 10 내지 30 V 범위 내의 전압을 인가하여 수행하는 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전해액은 음이온 첨가제로서 0.01 내지 0.05 M 농도의 질산염(nitrate)을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법으로 제조된 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말로서,

상기 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄의 밴드갭 에너지(Eg_1)는 이산화타이타늄의 밴드갭 에너지(Eg_2)와 대비하여 0.1 내지 0.5 eV 범위 내로 밴드갭 에너지가 감소된 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 나노튜브는 평균 내경이 5 내지 15 nm 이며, 평균 외경이 10 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말.

청구항 9

제 8 항의 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 포함하는 광촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 인산염 또는 황산염의 음이온 첨가제(anion additives)를 사용하여 단일과정인 급속파괴 양극산화법(rapid breakdown anodization; RBA)을 통해 인(P) 또는 황(S)의 비금속원소가 도핑된 다발(bundle) 형태의 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이렇게 제조된 이산화타이타늄 나노튜브 분말은 밴드갭 에너지(bandgap energy, Eg)가 감소하여 광촉매로서 더욱 유용하게 활용될 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 산업이 발달하고 생활 주변에서 환경오염 요인들이 증가함에 따라 환경에 대한 문제가 심각하게 대두되고 있으며, 종래에는 단순히 오염 물질의 정제, 배출 등을 통해 이러한 환경오염 문제를 해결하고자 하였으나 점차 오염 물질들을 완전 분해하는 방향으로 연구가 진행 중이다.

[0004] 최근에는 태양에너지와 같은 무공해 에너지원을 구동력으로 하는 반도성 광촉매를 사용한 고도 산화 처리 기술을 이용하여 환경오염 유기물을 이산화탄소와 수증기로 분해하는 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 광촉매는 환경 오염물을 상온에서 완전히 분해하기 위해 특정 파장대의 태양광을 흡수해 화학 반응을 일으키는 보조물로서, 처리 효율이 높고 반응 생성물이 환경 오염을 유발시키지 않을 뿐만 아니라 반응 공정이 간단하여 경제적이다. 광촉매로 적용되는 물질은 우선 빛에 의해 쉽게 활성화되고 화학적으로 안정해야 한다. 즉, 광촉매용 반도체 물질의 입자가 매우 미세해야 하며 다른 물질과의 반응성이 낮아야 한다. 또한 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용하기 위해서는 충분히 낮은 밴드갭을 갖고 있어야 하며, 전자-정공 쌍의 재결합 속도가 충분히 느려야 한다.

[0006] 광촉매로 사용되는 물질로서 대표적인 이산화타이타늄(TiO_2) 산화물은 광촉매 활성을 나타내며 안정성도 우수하다고 널리 알려져 있다. 또한, 이산화타이타늄(TiO_2) 미립자는 화학적으로 안정하고 활성이 크며 기계적 성질이 양호하여 안료나 고분자 충진제, 화장품 첨가제, 광촉매, 촉매 담체 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0007] 그러나 이산화타이타늄(TiO_2) 밴드갭이 3.2 eV로 상대적으로 높아 가시광선을 이용하지 못하고 파장이 400 nm 이하의 빛을 흡수하여 활성을 나타낸다는 한계가 있다.

[0008] 이에 이산화타이타늄(TiO_2)의 광촉매 활성을 향상시키고 광촉매 또는 광기 전 응용을 위한 이산화타이타늄의 밴드 구조를 엔지니어링함으로써 자외선에서 가시광 영역으로 흡수 한계(absorption edge)를 이동시키기 위한 몇

가지 접근법이 제안되어 왔다.

[0009] 가장 유망한 전략 중 하나는 질소(N), 인(P) 및 황(S)과 같은 비금속으로 이산화타이타늄(TiO_2)을 도핑하여 와이드 밴드갭 반도체(Wide band-gap semiconductor)의 광학 흡수 한계(absorption edge)를 확장시키는 방법이다.

[0010] 고효율적으로 이산화타이타늄(TiO_2)에 비금속 도핑시키기 위해, 졸-겔법(sol-gel method), 수열법(hydrothermal method) 및 마이크로파 수열법(and microwave hydrothermal synthesis) 등 많은 기술이 제안되어 왔다. 그러나, 이들 방법은 고온 조건에서 수행되어야 하며, 시간도 많이 걸린다는 한계가 있다.

[0011] 이에 비금속 도핑된 이산화타이타늄(TiO_2) 나노튜브 분말을 효율적으로 제조하기 위한 방법이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

[0012] 이러한 배경 하에서, 본 발명의 발명자들은 타이타늄 산화물의 밴드갭을 줄이기 위하여, 전해질에 인산염 또는 황산염의 음이온 첨가제를 첨가하여 단일 과정의 급속파괴 양극산화 과정(RBA)을 통해 나노튜브 번들 형태의 이산화타이타늄(TiO_2)을 제조하였고, 제조한 이산화타이타늄(TiO_2) 분말의 밴드갭 에너지를 조사한 결과 밴드갭이 상당히 감소하였다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1609953호(2016.03.31)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 이에 본 발명자들은 간단한 공정을 거치되 고수율로 보다 쉽게 인(P) 또는 황(S) 등의 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조하는 방법을 고안하던 중, 과염소산 수용액에 음이온 첨가제인 인산염 또는 황산염 첨가하여 급속 파괴 양극산화 과정(RBA)을 거치는 경우 단일 공정을 통해 경제적이고 효율적으로 비금속이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 다량으로 수득할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 밴드갭 에너지가 감소한 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제공하는데 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 포함하는 광촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 위와 같은 본 발명의 과제 해결을 위해, 본 발명에서는 (a) 과염소산 수용액에 음이온 첨가제인 인산염(phosphate) 또는 황산염(sulfate)을 첨가하여 전해액을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 전해액에 환원전극으로 백금(Pt)과 산화전극으로 타이타늄(Ti)을 침지하고, 전압을 인가하여 급속파괴 양극산화(rapid breakdown anodization; RBA)하는 단계를 포함하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 파우더의 제조방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 이산화타이타늄 나노튜브 분말로서, 상기 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄의 밴드갭 에너지(Eg_1)는 이산화타이타늄의 밴드갭 에너지(Eg_2)와 대비하여 0.1 내지 0.5 eV 범위 내로 밴

드갭 에너지가 감소된 것을 특징으로 하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 포함하는 광촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말 제조방법에 따르면, 수분 내지 수십분 동안의 짧은 시간 내에 단일 과정(one-step)으로 긴 종횡비를 가지는 나노튜브를 생성할 수 있어 매우 효율적이며, 70 % 이상의 수득율을 갖는바 경제성도 갖는다.

[0025] 또한 이렇게 제조된 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브는 국부적으로 다발(bundle) 형태인 나노튜브 형태를 갖으며, 인(P) 또는 황(S)의 도핑으로 인해 일반적인 이산화타이타늄과 대비하여 0.1 내지 0.5 eV 범위 내로 밴드갭 에너지가 감소하였는바, 400 nm 이상의 가시광선 빛을 흡수하여 활성을 나타내어 광촉매로서 적극 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따라 급속파괴 양극산화를 통해 얻어진 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 2는 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 X선 회절 분석(XRD) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 X선 광전자 분광법(XPS) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 타우-플롯(Tauc-Plot) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명자는 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 제조방법에 대해 연구하던 중, 과염소산 수용액에 음이온 첨가제로서 인산염 또는 황산염을 첨가하여 급속 파괴 양극산화 과정(RBA)을 거치는 경우, 경제적이고 효율적으로 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 다량으로 생성할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하였다. 또한 이렇게 제조된 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브는 밴드갭 에너지가 감소하여 400 nm 이상의 가시광선 빛을 흡수하여 활성을 나타낼 수 있는바 광촉매로서 우수한 효과를 갖음을 알게 되었다.

[0029] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명은 (a) 과염소산 수용액에 음이온 첨가제인 인산염(phosphate) 또는 황산염(sulfate)을 첨가하여 전해액을 준비하는 단계; 및 (b) 상기 전해액에 환원전극으로 백금(Pt)과 산화전극으로 타이타늄(Ti)을 침지하고 전압을 인가하여 급속파괴 양극산화(rapid breakdown anodization; RBA)하는 단계를 포함하는, 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0031] 본 발명에서 급속파괴 양극산화(rapid breakdown anodization; RBA)라 하면, 차아염소산염 또는 염화 이온을 포함한 용액 하에서 양극산화 피막의 급속한 파괴로 인한 금속 산화물을 제조하는 방법을 의미한다. 본 발명에 따른 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브는 타이타늄(Ti) 표면에 고르게 성장하지 않고 국부적으로 다발(bundle) 형태의 나노튜브가 형성하게 된다.

[0032] 본 발명에서 비금속이라 하면 금속이나 준금속이 아닌 화학 원소를 의미하는 것으로 전도체인 금속과는 달리 부도체이거나 반도체이다. 구체적으로 인(P), 또는 황(S)이며, 바람직하게는 황(S)일 수 있다.

[0033] 상기 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브는 짧은 반응 시간 동안 긴 종횡비를 가질 수 있다.

[0034] 또한, 상기 과염소산 수용액은 0.1 내지 0.5 M의 농도일 수 있다.

[0035] 또한, 상기 인산염 또는 황산염은 0.01 내지 0.05 M의 농도일 수 있다. 바람직하게는 인산염 또는 황산염은 0.05 M의 농도이다.

[0036] 상기 전해액은 음이온 첨가제로서 질산염(nitrate)을 추가적으로 포함할 수 있다. 질산염은 이산화타이타늄 나노튜브에 질소(N)로 도핑되지 않으나, 많은 양의 이산화타이타늄 나노튜브가 형성되는데 기여한다. 이때 잘산염은 0.01 내지 0.05 M의 농도일 수 있다.

[0037] 상기 전해액은 과염소산 수용액 총 100 중량부에 대해 인산염 또는 황산염을 0.01 내지 0.05 중량부로 첨가할 수 있다.

[0038] 상기 질산염의 경우 과염소산 수용액 총 100 중량부에 대해 0.06 내지 0.3 중량부로 첨가할 수 있다.

[0039] 상기 (b) 단계의 양극산화단계에서 전압은 10 내지 30 V로 인가할 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 25 V, 보다 바람직하게는 20 V이다.

[0040] 이때 상기 양극산화하는 단계는 타이타늄이 이산화타이타늄 나노튜브로 모두 전환될 때까지 진행하면 되는 것으로 수행 시간이 제한되는 것은 아니다.

[0041] 아울러, 본 발명에 따라 제조된 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브의 밴드갭 에너지(Eg_1)는 비금속원소가 도핑되지 않은 이산화타이타늄의 밴드갭 에너지(Eg_2)와 대비하여 0.1 내지 0.5 eV 범위 내로 밴드갭 에너지가 감소한다.

[0042] 따라서, 본 발명은 밴드갭 에너지가 0.1 내지 0.5 eV 범위 내로 감소한 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제공한다.

[0043] 일 구현예로서, 어느 원소도 도핑되지 않은 이산화타이타늄 나노튜브의 밴드갭 에너지가 3.36 eV 라고 할 때, 인(P)이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브의 밴드갭 에너지는 3.24 eV로서 이산화타이타늄 나노튜브와 대비하여 0.12 eV 감소하였고, 황(S)이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브의 밴드갭 에너지는 2.93 eV로서 이산화타이타늄 나노튜브와 대비하여 0.43 eV 감소하였음을 후술한 실험예를 통해 확인할 수 있었다.

[0044] 또한 본 발명에 따른 이산화타이타늄 나노튜브는 밴드갭 에너지의 감소로 인해 400 nm 이상의 가시광선 빛을 흡수하여 활성을 나타낼 수 있어 광촉매로서 적극 활용될 수 있다. 특히 황(S)이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브는 아나타아제 결정형이 잘 유지되어 광촉매로서 더욱 적합니다.

[0045] 또한 본 발명에 따른 나노튜브는 평균 내경이 5 내지 15 nm 이며, 평균 외경이 10 내지 30 nm일 수 있다.

[0046] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화타이타늄 나노튜브 분말 제조방법은 인(P) 또는 황(S) 등의 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조함에 있어서, 과염소산 수용액에 음이온 첨가제로서 인산염 또는 황산염을 넣어서 음이온 첨가제의 농도와 인가 전압을 조절함으로써, 짧은 시간 동안 다량의 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조한다.

[0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **<실시예> 비금속원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말 제조**

[0051] 타이타늄 호일(Titanium foil, 두께 0.127 ㎜, 순도 99.7 %)을 아세톤, 에탄올, 증류수로 각각 15 분 동안 초음파 세척을 한 뒤, 질소 분위기에서 건조시켰다. 2 전극 전기화학 장치로 애노드 전극(anode)에 타이타늄 호일(Titanium foil), 캐소드 전극(cathode)에 메쉬(mesh) 형태의 백금(platinum)을 배치하여 2 전극 시스템을 구성하였다.

[0052] 전해욕의 전해질은 0.1 M 농도의 과염소산($HClO_4$) 수용액에 하기 표 1에 나타낸 다양한 농도의 인산염 또는 황산염을 추가하여 사용하였다.

표 1

[0053]

전해액[a]		과염소산	음이온 첨가제		
			인산염	황산염	질산염[b]
비교예 1		0.1M	-	-	-
실시예 1 (인 도핑)	실시예 1-1	0.1M	0.01M	-	-
	실시예 1-2	0.1M	0.02M	-	-
	실시예 1-3	0.1M	0.05M	-	-
실시예 2 (황 도핑)	실시예 2-1	0.1M	-	0.01M	-
	실시예 2-2	0.1M	-	0.02M	-
	실시예 2-3	0.1M	-	0.05M	-
실시예 3		0.1M	-	0.05M	0.01M

a) 전해액은 과염소산 수용액 100 중량부에 대해 음이온 첨가제(인산염 또는 황산염) 0.01 중량부를 넣어 제조함.
b) 질산염은 과염소산 수용액 100 중량부에 대해 0.1 중량부로 넣었음.

[0054] 상기 준비된 전해 전지에 직류전원 공급기(DC power supply, N8761A, Agilent Technologies)를 사용해서 20 V의 전압을 인가하여 양극산화를 수행하였다. 수행하는 동안 전류는 0.1 A cm^{-2} 내지 0.3 A cm^{-2} 의 값을 갖는다.

[0055] 이렇게 양극산화한 뒤, 실시예 1 내지 3에서 얻은 샘플을 증류수로 씻고 60℃ 온도의 오븐에서 건조시켜 이산화산화타이타늄 나노튜브 분말을 수득하였다.

[0057] **<비교예> 이산화타이타늄 나노튜브 분말 제조**

[0058] 실시예 1 내지 3과 동일한 조건에서 이산화타이타늄(TiO_2) 나노튜브 분말을 제조하되, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 전해액에 음이온 첨가제를 넣지 않고 이산화타이타늄 나노튜브 분말(비교예 1)을 제조하였다.

[0060] **<실험예 1> 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 형태학적 특징**

[0061] 상기 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄(TiO_2) 나노튜브 분말에 대하여, 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)와 투과전자현미경(transmission electron microscope)을 사용하여 나노튜브에 대한 형태학적 관찰을 하였고, 그 결과를 도 1에 나타냈다.

[0062] 도 1을 살펴보면, 음이온 첨가제의 종류나 농도에 관계없이 외경 20 nm, 내경 10 nm를 갖는 나노튜브가 번들 형태로 이루어진 이산화타이타늄 나노튜브 분말이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0063] 본 발명에 따른 금속 파괴 양극산화법(RBA)에 의해 이산화타이타늄 표면에 다발(bundle) 형태의 이산화타이타늄 나노튜브가 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0065] **<실험예 2> 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 결정형 및 표면 구조 분석**

[0066] 나노튜브 분말의 결정성을 확인하기 위해, 상기 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 CuKa 방사선을 사용한 X선 회절 분석기 (X-ray diffraction; XRD, Rigaku D/max-RB, Japan)로 분석하였고, 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0067] 도 2를 살펴보면, X선 회절 분석기로 분석한 결과, 비교예 1의 경우 아나타제(anatase) 결정 구조를 갖는 타이타늄 산화물(TiO_2)이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 아울러, 전해질에 황산염이 첨가된 실시예 2-1 내지 2-3의 경우 아나타제(anatase) 결정성이 그대로 유지됨을 확인할 수 있었다. 반면 인산염을 첨가한 실시예 1-1 내지 1-3의 경우 결정성이 무정형(amorphous)으로 다소 변한 것을 확인할 수 있었다.

[0068] 나아가, 분말의 표면 구조 분석을 위해, 상기 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 CuKa 방사선을 사용한 X선 회절 분석기 (X-ray diffraction; XRD, Rigaku D/max-RB, Japan)로 분석하였고, 그

결과를 도 3에 나타냈다.

[0069] 도 3을 살펴보면, 인(P) 및 황(S) 원자가 나노튜브에 각각 Ti-O-P 또는 Ti-O-S의 형태의 표면 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 이산화타이타늄 나노튜브에 인(P) 또는 황(S)이 도핑되었음을 의미한다.

[0071] **<실험예 3> 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 밴드갭 에너지 측정**

[0072] 상기 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브 분말에 대한 밴드갭 에너지를 측정하기 위해 타우-플롯(Tauc-Plot)법을 통해 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 표 2에 나타내었다.

표 2

[0073]

구분		EDX (at.%)	Band gap (eV)
비교예 1	TiO_2	-	3.36
실시예 1-1	P-0.01 M	3.22	3.36
실시예 1-2	P-0.02 M	4.78	3.36
실시예 1-3	P-0.05 M	5.11	3.24
실시예 2-1	S-0.01 M	1.42	3.08
실시예 2-2	S-0.02 M	1.94	2.99
실시예 2-3	S-0.05 M	2.08	2.93

[0074] 도 4 및 표 2를 살펴보면, 인산염 및 황산염의 농도가 증가함에 따라 도핑된 인 및 황의 양이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 전해질에 인산염을 첨가하여 얻어진 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 밴드갭 에너지는 3.36 eV에서 3.24 eV으로 감소하였고, 전해질에 황산염을 첨가하여 얻어진 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 밴드갭 에너지는 3.36 eV에서 2.93 eV으로 감소하였음을 확인할 수 있었다.

[0076] **<실험예 4> 수득율 확인**

[0077] 상기 비교예 및 실시예에서 제조한 이산화타이타늄 나노튜브에 대한 수득율을 패러데이 효율(Faraday efficiency) 방법으로 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0078]

구분		수득율(%)
비교예 1	TiO_2	71.7
실시예 1-3	P-0.05 M	47.6
실시예 2-3	S-0.05 M	68.0
실시예 3	S-0.05 M 및 N-0.01 M	73.2

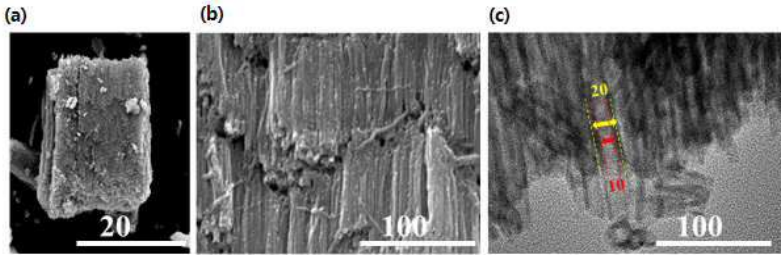
[0079] 상기 표 3을 살펴보면, 실시예 3과 같이 질산염을 추가하는 경우 황이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말의 수득율이 70 % 이상으로 향상되었음을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 나노튜브 분말의 제조방법은 급속 파괴 양극산화를 통해 비금속원소를 이산화타이타늄에 도핑함에 있어서 경제적으로도 효율적임을 확인할 수 있었다.

[0080] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 이산화타이타늄 나노튜브 분말 제조방법은 인(p) 또는 황(S) 등의 비금속 원소가 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조함에 있어서, 과염소산 수용액에 음이온 첨가제로서 인산염 또는 황산염을 넣어서 음이온 첨가제의 농도와 인가 전압을 조절함으로써, 짧은 시간 동안 다량의 비금속이 도핑된 이산화타이타늄 나노튜브 분말을 제조할 수 있었다.

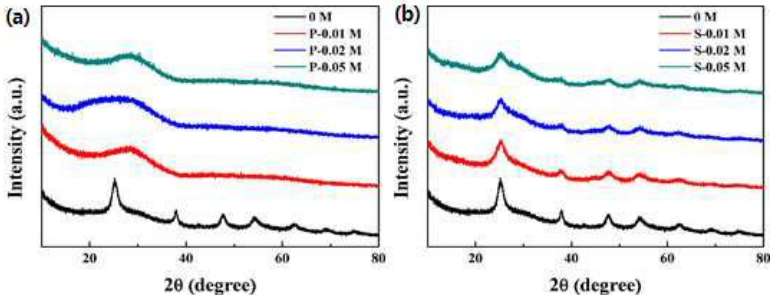
[0082] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

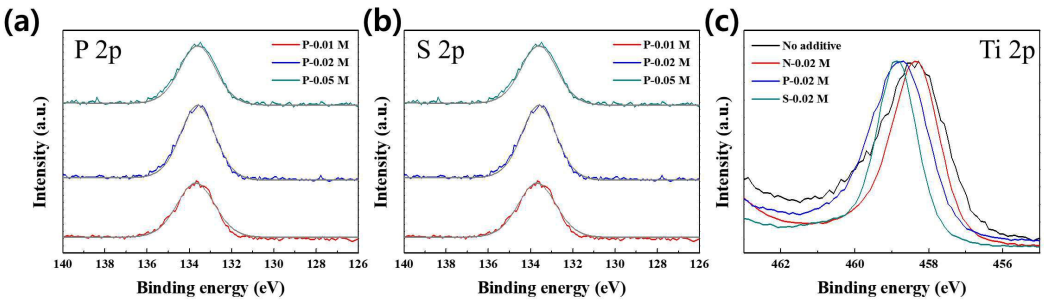
도면1



도면2



도면3



도면4

