



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0084426
(43) 공개일자 2010년07월26일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0003914

(22) 출원일자 2009년01월16일

심사청구일자 2009년01월16일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

성윤모

경기 성남시 분당구 정자동 정든마을 한진아파트
604-2501

유민규

서울특별시 노원구 월계3동 그랑빌아파트 124동
306호

(74) 대리인

특허법인대아

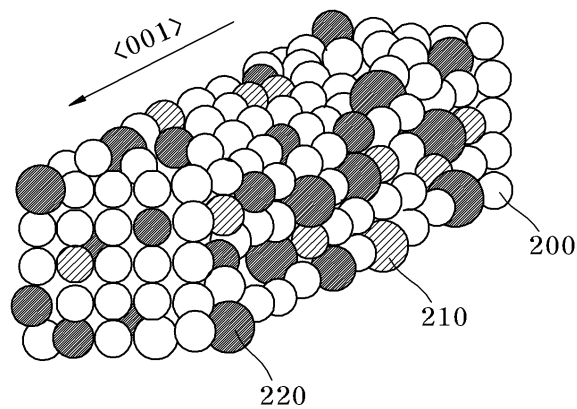
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 구리가 도핑된 티타니아 나노로드 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 구리가 도핑된 티타니아 나노로드 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 티타늄 소스를 올레익산 계면활성제에 용해시킨 제 1 용액을 제조하는 단계와, 구리 소스를 올레일아민과 TOP(trioctylphosphine)에 용해시킨 제 2 용액을 제조하는 단계와, 제 1 용액에 제 2 용액을 첨가해주어 구리가 도핑된 티타니아 나노로드를 생성시키는 단계와, 구리가 도핑된 티타니아 나노로드를 일정 크기로 성장시키는 단계와, 성장된 구리가 도핑된 티타니아 나노로드를 세척해주는 단계를 포함하는 제조 방법을 제공하는 발명에 관한 것이다.

대표도 - 도5c



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 티타늄 소스를 올레익산 계면활성제에 용해시킨 제 1 용액을 제조하는 단계;
- (b) 구리 소스를 올레일아민 및 TOP(trioctylphosphine)에 용해시킨 제 2 용액을 제조하는 단계;
- (c) 상기 제 1 용액에 상기 제 2 용액을 첨가하는 방식으로 구리가 도핑 된 티타니아 나노라드를 생성시키는 단계;
- (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 구리 도핑 티타니아 나노라드를 성장시키는 단계; 및
- (e) 상기 구리 도핑 티타니아 나노라드를 세척하는 단계를 포함하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 티타늄 소스는 사염화티타늄($TiCl_4$)을 이용하며, 상기 제 1 용액 내에서의 몰수는 3 ~ 5 mM이 되도록 하는 것을 특징으로 하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용액은 250 ~ 270℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 구리 소스는 아세트산 구리를 사용하는 것을 특징으로 하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제 2 용액은 60 ~ 80℃로 유지시키는 것을 특징으로 하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 제 2 용액은 상기 제 1 용액의 온도가 270℃가 되었을 때에 첨가해주는 것을 특징으로 하는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조 방법.

청구항 7

청구항 제 1항에 기재된 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 구리 도핑 티타니아 나노라드.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 구리 도핑 티타니아 나노라드는 아나타제(anatase) 구조를 가지도록 제조되는 것을 특징으로 하는 구리 도핑 티타니아 나노라드.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 구리 도핑 티타니아 나노라드는 10 ~ 40nm의 두께 및 50 ~ 100nm의 길이를 가지도록 제조되는 것을 특징으로 하는 구리 도핑 티타니아 나노라드.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 티타니아 나노라드에 구리가 도핑되면서 발생시키는 산소 공격자점에 의해 기존의 티타니아 나노라드에서 나타나지 않는 자기적 특성을 나타내도록 하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 티타니아(TiO_2)는 우수한 광학적 특성 및 화학적 불활성 등의 특성을 가지고 있으며 따라서, 반도체 광촉매, 가스 센서, 광소자, 광전지 등에 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 최근 나노 크기의 티타니아가 제조되어 폐수처리 및 수소 제조용 광촉매, 광전지 등에 사용되는 등 그 응용분야가 점차 확대되고 있다. 작은 크기의 티타니아 나노구조의 큰 표면적은 티타니아 기반의 소자구현에 장점을 가지고 있으며, 소자와 다른 재료와의 표면 접촉을 촉진하는 작용을 한다. 희석된 자기 반도체는 반도체의 특성뿐 아니라 자기적 특성으로 인하여 큰 잠재력을 가지고 있다.

[0004] 반도체로서의 특성은 효과적이고 즉각적인 수행력의 전기소자로 응용 가능하고, 자기적 특성은 많은 데이터의 저장을 가능하게 한다. 그래서 이 재료는 두 특성으로 인하여 동시에 빠른 처리 능력과 우수한 정보의 저장능력을 가지고 있다. 이러한 재료는 밴드갭 에너지가 큰 ZnO , GaN , GaAs , ZnSe , InAs , TiO_2 같은 반도체에 전이 금속을 도핑하여 희석된 자기 반도체로 형성되며, 이를 만들기 위해 많은 사람들이 노력을 기울이고 있다. 이러한 자기 반도체 중에서 상온에서 강자성 특성을 보이는 물질로 전이금속이 도핑된 티타니아에 큰 관심이 집중되고 있다.

[0005] 이전의 연구 결과로는 티타니아 박막에 코발트를 도핑할 경우 상온에서 강자성 특성을 보여주고 있는 것으로 보고되고 있다. 그 후에 더 향상된 반도체로서의 특성 및 자기적 특성을 얻기 위하여 많은 사람들이 티타니아 박막에 다른 원소를 도핑하는 것을 연구하였고, 나노선이나 나노라드에서도 같은 시도를 하고 있으나 아직까지 큰 성과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명은 티타늄소스를 염화물 액체소스인 사염화 티타늄(TiCl_4)를 이용하고 간단한 수용액 합성 방법을 통해 단일 공정으로 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 제조 방법을 제공하는데 그 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 단결정 티타니아 나노라드와 비교하여 자기적 특성을 나타내는 구리 도핑 티타니아 나노라드를

제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 제조방법은 (a) 티타늄 소스를 올레익산 계면활성제에 용해시킨 제 1 용액을 제조하는 단계와, (b) 구리 소스를 올레일아민 및 TOP(trioctylphosphine)에 용해시킨 제 2 용액을 제조하는 단계와, (c) 상기 제 1 용액에 상기 제 2 용액을 첨가하는 방식으로 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 생성시키는 단계와, (d) 상기 (c) 단계에서 생성된 구리 도핑 티타니아 나노라드를 성장시키는 단계 및 (e) 상기 구리 도핑 티타니아 나노라드를 세척하는 단계를 포함한다.
- [0009] 여기서, 상기 티타늄 소스는 사염화티타늄($TiCl_4$)을 이용하며, 상기 제 1 용액 내에서의 몰수는 3 ~ 5 mmol이 되도록 하는 것을 특징으로 하고, 상기 제 1 용액은 250 ~ 270℃로 가열하는 것을 특징으로 하고, 상기 구리 소스는 아세트산 구리를 사용하는 것을 특징으로 하고, 상기 제 2 용액은 60 ~ 80℃로 유지시키는 것을 특징으로 하고, 상기 (c) 단계에서 상기 제 2 용액은 상기 제 1 용액의 온도가 270℃가 되었을 때에 첨가해주는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 아울러, 본 발명에 따른 구리 도핑 티타니아 나노라드는 상기 방법으로 제조된 것을 특징으로 한다.
- [0011] 여기서, 상기 구리 도핑 티타니아 나노라드는 아나타제(anatase) 구조를 가지도록 제조되는 것을 특징으로 하고, 상기 구리 도핑 티타니아 나노라드는 10 ~ 40nm의 두께 및 50 ~ 100nm의 길이를 가지도록 제조되는 것을 특징으로 한다.

효과

- [0012] 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 합성방법은 기존의 티타니아 나노라드 용액합성법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있으며, 이와 같이 합성된 구리 도핑 티타니아 나노라드는 단일 공정으로 제조되므로, 생산원가를 절감할 수 있는 효과가 있다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 용액합성방법은 상온에서 강자성을 띠는 구리 도핑 티타니아 나노라드를 형성할 수 있어 반도체의 자기적 특성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 용액합성법에 의한 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 제조방법은 티타늄 소스를 올레익산 계면활성제에 용해시킨 제 1 용액을 제조하는 단계와, 구리 소스를 올레일아민과 TOP(trioctylphosphine)에 용해시킨 제 2 용액을 제조하는 단계와, 제 1 용액에 제 2 용액을 첨가해주어 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 생성시키는 단계와, 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 일정 크기로 성장시키는 단계와, 성장된 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 세척해주는 단계를 수행한다.
- [0015] 이하에서는 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 및 이를 제조하는 방법에 관하여 상세히 설명하는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0017] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조 방법을 도시한 개략도들이다.

- [0018] 도 1a는 티타늄 소스로서 사염화 티타늄(TiCl_4)을 계면활성제인 올레익산과 혼합하는 단계를 도시한 것이다. 사염화 티타늄(TiCl_4) 및 올레익산을 용기에 넣고 이를 혼합한다. 이때, 용기는 3넥플라스크(3-neck flask)를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0019] 그 다음에는, 혼합 용액을 250 ~ 270℃까지 가열을 한다. 이때, 사염화 티타늄(TiCl_4) 전구체는 올레익산에 의해 분해되며 이후 결과 용액은 붉은색에서 불투명한 검은색으로 변함에 따라 제 1 용액(120)이 완성된다.
- [0020] 여기서, 제 1 용액(120)의 제조에 사용되는 계면활성제의 부피를 15 ml로 할 경우, 제 1 용액 내의 포함되는 사염화 티타늄(TiCl_4)의 몰수는 3 ~ 5 mmol이 되도록 하는 것이 좋으며, 더 바람직하게는 0.05 mM로 조절한다.
- [0021] 사염화티타늄의 몰수가 3mmol 미만 이거나 5mmol 이상이 될 경우 계면활성제의 영향으로 나노라드의 길이와 두께가 달라 질 수 있다. 따라서, 사염화 티타늄(TiCl_4)의 농도를 상기 범위 내에서 고정 시킨 후, 반응 시간으로 나노라드의 길이를 조절하면 용이하게 균일한 크기의 티타니아 나노라드 형성할 수 있다.
- [0022] 아울러, 티타늄 소스의 용해도를 증가시키고 티타늄 소스에 함유되어 있는 기타 유기물들을 탈리(secession)시키고, 탈가스시켜 주기 위하여 제 1 용액(120)을 가열을 해주게 되는데, 가열온도는 사용되는 소스의 종류에 따라 달라지게 되나, 일반적으로 250 ~ 270℃ 정도의 온도로 가열하여 주는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기와 같이 제 1 용액(120)의 제조에 있어서 가열을 통하여 티타늄 소스에 잔류하는 유기물들을 탈리시켜 주는 이유는 후속 공정에서 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 합성에 있어서 캡핑리간드(capping reagent)의 역할에 영향을 주기 때문이다. 즉, 잔류 유기물이 캡핑리간드 대신에 나노라드에 붙어있을 경우 성장이 잘 안되고 합성 후에 분산이 잘 안되는 경향이 나타날 수 있다. 따라서, 온도를 250 ~ 270℃로 유지시킴으로써, 유기물들의 탈리를 용이하게 하는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위 외의 영역에서는 탈리 작용 외에도 길이와 두께 형성에 영향을 주는 변수가 증가하기 때문에, 이러한 불완전한 요소를 감소시키기 위해서는 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0024] 도 1b는 제 2 용액(130)을 제조하는 단계를 도시한 것으로, 제 2 용액(130)은 아세트산 구리를 올레일아민과 TOP(trioctylphosphine) 용액 내에 녹여서 제조하게 되는데 완전히 용해를 시켜주기 위해서 제 2 용액(130)을 60 ~ 80℃로 유지시켜 주는 것이 바람직하다.
- [0025] 60℃ 이상으로 온도를 유지하는 것은 아세트산 구리에 있는 아세트산을 제거하기 위해 하는 것이다. 즉, 60℃ 미만의 온도에서는 아세트산 제거가 정상적으로 수행되지 않을 수 있다. 또한, 나노라드 합성은 제 1 용액과 제 2 용액의 온도차이에 의한 핵생성을 원리로 하여 이루어지는데, 제 2 용액의 온도가 80℃를 초과하는 경우 온도 차이가 급격해져 나노라드 합성이 용이하게 수행되지 않을 수 있다.
- [0026] 도 1c는 다시, 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 제조하는 공정을 도시한 것으로, 제 1 용액(120)에 제 2 용액(130)을 첨가해주는 방식으로 티타니아 나노라드를 성장시켜 준다. 이때, 제 1 용액(120)의 온도가 270℃가 되는 시점에 제 2 용액(130)을 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서, 도 1c에는 제 1 용액(120) 및 제 2 용액(130)을 각각 새로운 용기에 첨가하는 것으로 도시하였으나, 도 1a의 단계에서 완성된 제 1 용액(120)이 담겨있는 용기에 제 2 용액(130)을 첨가하는 방식도 무방하다.
- [0027] 상기와 구리가 도핑된 티타니아 나노라드가 형성되기 시작하면서 제 1 용액(120) 및 제 2 용액(130)이 혼합된 제 3 용액(140)의 색이 검은색에서 흰색으로 변한다.
- [0028] 다음으로, 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 원하는 길이로 성장시켜주게 된다.
- [0029] 티타니아 나노라드는 그 성장 온도 및 성장시간에 따라서 길이가 변화하게 되는데, 이때 성장시간은 원하는 자기적 특성을 고려해 필요한 시간만큼 성장시키는 방식으로 진행하게 된다.
- [0030] 여기서, 티타니아 나노라드에 자성 물질이 아닌 구리를 도핑 하였는데 자성 특성이 나오는 이유는 구리를 도핑 하면서 생기는 산소 공공에 의한 것이다. 구리를 도핑하게 되면 원래 있던 산소 공공 보다 많은 산소 공공이 생

기는데 이것이 원자 구조를 변화 시켜 자성 특성이 나오게 된다.

- [0031] 마지막으로, 상기와 같이 원하는 크기로 성장된 구리가 도핑된 티타니아 나노라드를 톨루엔과 메탄올을 이용하여 세척해준다.
- [0032] 상기와 같은 공정을 통하여 제조되는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드는 아나타제(anatase) 구조를 가지며, 두께는 약 10 ~ 40 nm, 길이는 50 ~ 100 nm 정도가 되도록 제조하는 것이 바람직하다.
- [0033] 도 2는 본 발명에 따른 용액합성법을 통해 제조된 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 XRD분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0034] 도 2를 참조하면, 실시예1 은 구리가 도핑된 것 중 상대적으로 길이가 제일 긴 티타니아 나노라드이고, 실시예2 는 구리가 도핑된 것 중 상대적으로 길이가 제일 짧은 티타니아 나노라드이고, 실시예3 은 구리가 도핑되기 직전의 티타니아 나노라드이다. 그래프 상에서 (001)면(XRD분석용 JCPDS카드에서는 (004)면)의 픽 강도가 증가되고 있으므로 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 결정상은 아나타제 상을 가지며 같은 결정구조 사이에서도 길이에 따라 인텐서티가 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 길이에 따라서 결정성이 증가하여 나타나는 것이며, (001)방향으로 성장하는 것도 결정성 증가에 기여하고 있다.
- [0035] 도 3a 내지 도 3d는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 촬영한 사진들이다.
- [0036] 도 3a 및 도 3c는 개별적인 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 저배율 TEM 사진을 나타낸 것이고, 도 3b 및 도 3d는 고배율 TEM 사진을 나타낸 것이다. 고배율 TEM 사진을 참조하면, (001)방향으로 나노라드가 성장한 것을 알 수 있으며, 면간 거리는 아나타제 구조의 c-axis의 d-spacing 거리와 일치하는 2.38Å인 것을 확인할 수 있다.
- [0037] 이와 같이 삽입된 시드(SAED) 패턴은 구리가 도핑된 티타니아 나노라드가 완전한 고품질의 단결정이며 (001)방향으로 제조된 것을 증명해준다.
- [0038] 도 4는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 VSM(vibration sample magnetometry) 분석결과를 나타낸 그래프이다.
- [0039] 도 4는 하기 실시예4와 같이 제조된 구리 도핑 티타니아 나노라드의 VSM(vibration sample magnetometry) 분석결과를 나타낸 것이다.
- [0040] 실시예4
- [0041] 제 1 용액에 사염화티타늄 5mmol을 넣고 제 2 용액에 아세트산 구리를 0.5mmol을 넣고 합성하여 10분 동안 성장시킨 샘플이다.
- [0042] 그래프상의 히스테리시스 루프가 정확히 강자성의 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0043] 도 5a 내지 도 5c는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 성장기구를 도시한 개략도들이다.
- [0044] 도 5a는 제 2 용액에 첨가되는 TOP가 산소(200)와 티타늄(210)의 결합을 약화시키고, 이로 인하여 구리(220)가 도핑되는 것을 나타낸 것이다.
- [0045] 도 5b 및 도 5는 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드가 (011)방향으로 성장되는 것을 나타낸 것이다.

[0046] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 합성방법은 기존의 티타니아 나노라드 용액합성법을 이용하여 용이하게 합성할 수 있으며, 단일 공정으로 제조되므로 생산원가를 절감시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 구리 도핑 티타니아 나노라드는 상온에서 강자성을 띠므로 반도체의 자기적 특성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공한다.

[0047] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명에 따른 구리가 도핑된 티타니아 나노라드 제조 방법을 도시한 개략도들이다.

[0049] 도 2는 본 발명에 따른 용액합성법을 통해 제조된 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 XRD분석 결과를 나타낸 그래프이다.

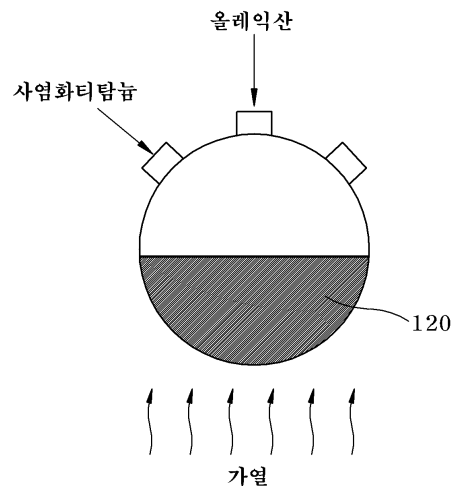
[0050] 도 3a 내지 도 3d는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 촬영한 사진들이다.

[0051] 도 4는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드에 대한 VSM(vibration sample magnetometry) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

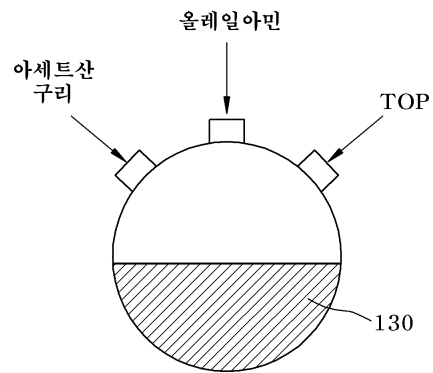
[0052] 도 5a 내지 도 5c는 구리가 도핑된 티타니아 나노라드의 성장기구를 도시한 개략도들이다.

도면

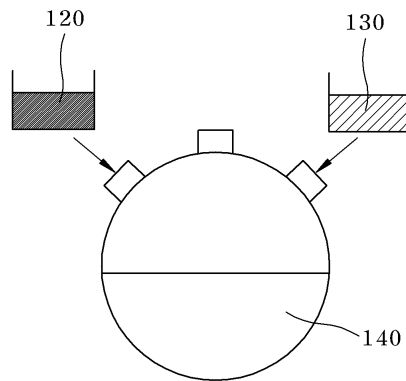
도면1a



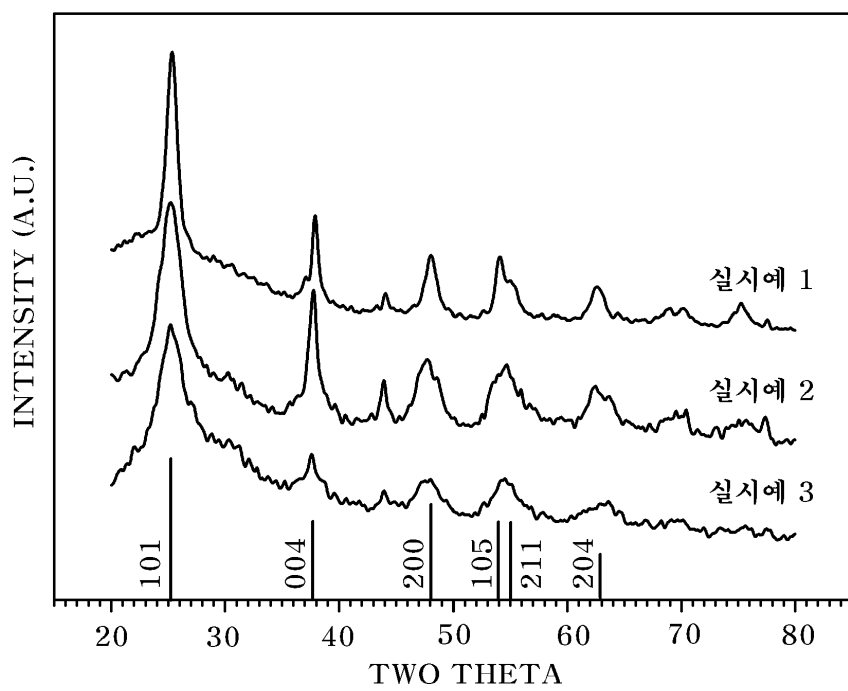
도면1b



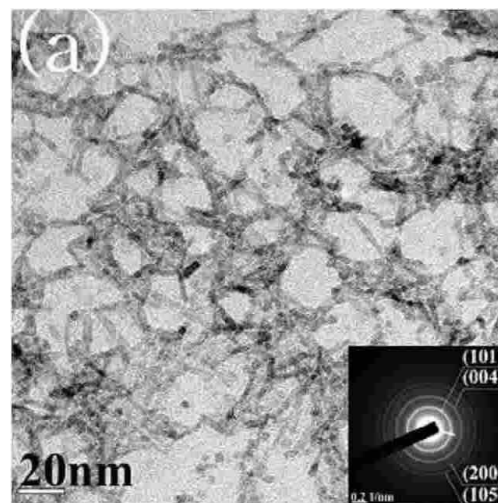
도면1c



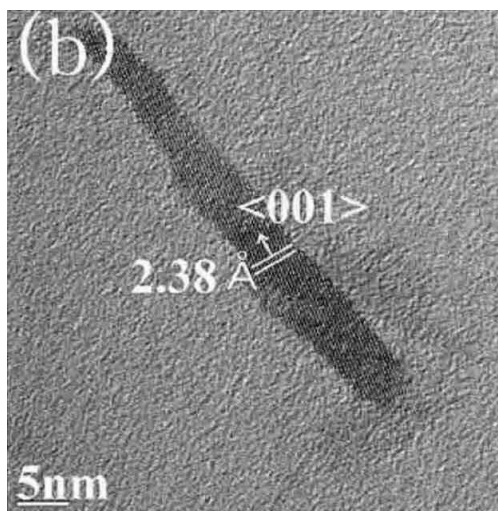
도면2



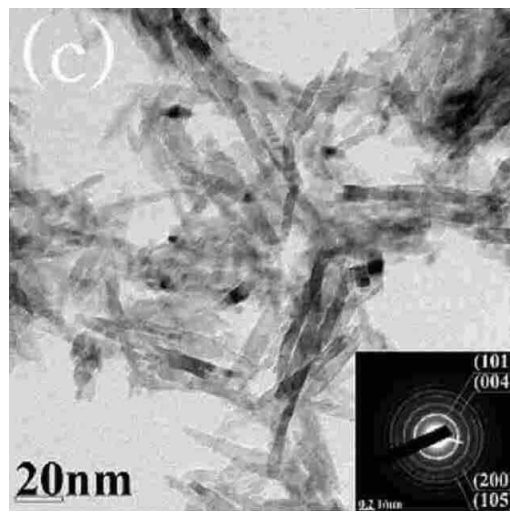
도면3a



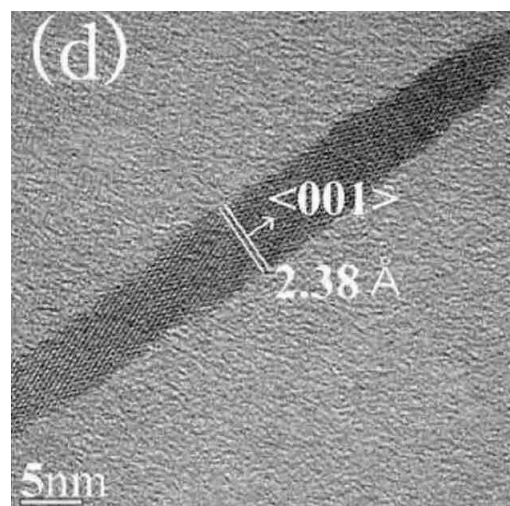
도면3b



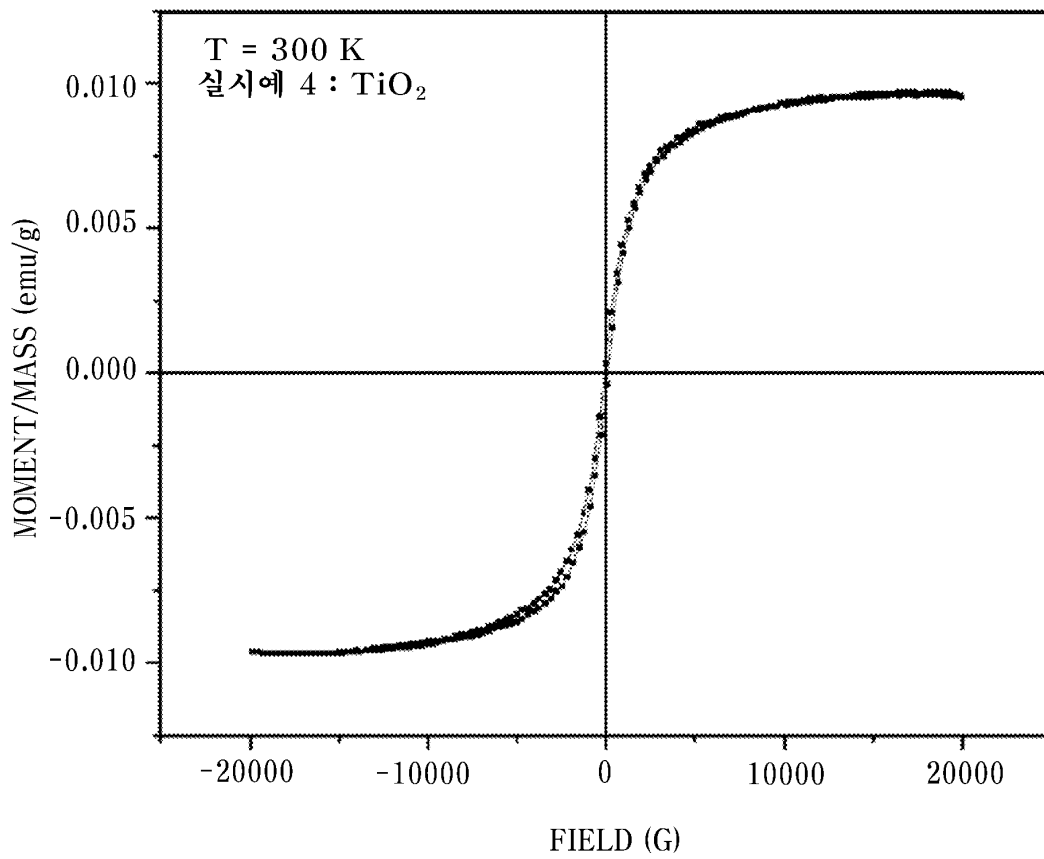
도면3c



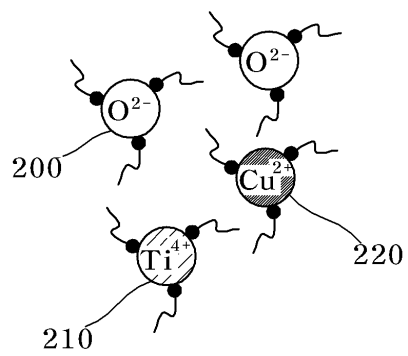
도면3d



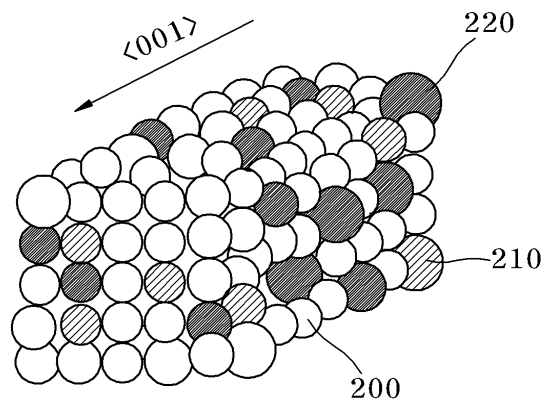
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

