

## 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 합성 변수에 따른 미세구조 및 밴드 갭 에너지 변화

윤강섭<sup>1</sup>, 구혜경<sup>1</sup>, 강우승<sup>2,a</sup>, 김선재<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup> 세종대학교 나노신소재공학부

<sup>2</sup> 인하공업전문대학 금속재료학과

### Effect of Processing Parameters on the Microstructure and Band Gap Energy of 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

Kang-Seop Yun<sup>1</sup>, Hye-Kyung Ku<sup>1</sup>, Woo-Seung Kang<sup>2,a</sup>, and Sun-Jae Kim<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup> Institute/Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

<sup>2</sup> Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

(Received May 10, 2012; Revised July 24, 2012; Accepted July 24, 2012)

**Abstract:** Nano-structured one-dimensional Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> particles were synthesized by a molten salt process. Effects of processing parameters on the microstructure and band gap energy of the Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> powder were studied in this paper. For the synthesis of the Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> particles, two different raw materials of tubular shaped Na-titanate (Na-TiNT) and spherical shaped TiO<sub>2</sub> were utilized. Synthesizing with the raw material of Na-TiNT, around 70nm thick 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> with the bandgap energy of 3.5 eV was obtained at 810°C. Below 810°C or without the presence of NaCl, 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was in a relatively short in length and agglomerated state. With the processing temperature increased, the thickness of the 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was also observed to be increased. On the other hand, when TiO<sub>2</sub> was employed as a raw material, the mixed amount of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> played an important role in transforming the morphology and phase of the raw material, affecting the bandgap energy of the synthesized product. Specific surface area of the synthesized 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was significantly affected by the raw and mixed materials as well as processing temperature. When Na-TiNT was processed at 810°C with NaCl, the specific surface area of the 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> showed the best value of 30.63 m<sup>2</sup>/g.

**Keywords:** Molten salt process, 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, Specific surface area, Band-gap energy

#### 1. 서론

일차원 나노구조를 갖는 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>계 재료는 높은 광촉매능을 보이는 반도체 재료로써 염료감응형 태양전지 [1], 물 분해 [2] 그리고 RhB 용액 분해 [3]

등의 분야와 관련하여 많은 연구결과가 보고되어 왔다. Zhu 등과 Qamar 등의 연구에서 나노튜브 형상의 NaHTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Na-TiNT)는 700°C 이상의 온도에서 Na-hexatitanate로의 형성을 이끄는 입자 간 합체화가 일어나 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 결정구조로 변화함을 확인하였으나 길이가 짧고 응집이 심한 형태를 갖고 있었다 [4,5].

반면, TiO<sub>2</sub>를 이용하여 합성하는 방법으로는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 또는 Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> 사이의 고상반응을

a. Corresponding author; wkang651@inhac.ac.kr,

b. Corresponding author; sjkim1@sejong.ac.kr

이용하는 방법 [6,7], titanium butoxide와 sodium tert-butoxide의 sol-gel 반응을 이용하는 방법 [8], molten NaCl에서  $TiO_2$  입자가 균질하게 분산된 상태에서 반응을 시키는 molten salt 합성 방법 등이 보고되었는데, 이는 모두 1,100°C 이상의 높은 합성 온도를 필요로 하였고 [9], Zhen 등은 동일한 molten salt 합성 방법을 이용하여 합성온도를 825°C 까지 낮출 수 있었으나 NP-9과 같은 촉매제의 첨가가 필수적이었다 [3]. 또한 그들이 합성한 입자는 200 nm 이상의 두께를 갖고 있었고 100 nm 이하의 크기로 합성하는 데에는 실패하였다.

한편, Zhen 등의 molten NaCl을 이용한 연구와 Lee 등의 oyster shell을 이용한 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$  합성 연구들 [3,10]에서 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 는 400 nm 부근에서, K. Theshima 등의 연구 [9]에서는 360 nm 부근에서 밴드갭을 갖는다고 보고되고 있으며, M. Leticia의 sol-gel 방법을 이용하여 합성된 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 밴드갭 에너지는 합성 온도에 따라 3.2~3.5 eV인 것으로 보고되었다 [11]. 이것은 연구자들에 따라  $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 밴드갭 에너지 값이 다르게 보고되고 있다는 것을 의미한다. 즉, 기존연구들에서 밝혀진  $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 광흡수도 밴드갭 에너지 값은 동일한 재료임에도 불구하고 각각의 연구결과마다 그 값의 차이가 크게 나타나 그 응용분야에 있어서 밴드갭 디자인 또는 광 에너지의 적절한 이용 예측이 어려웠다.

본 연구에서는 NaCl의 액상상태에서 일차원 나노 구조인 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$  재료의 합성과 관련하여, 원료 물질, 합성온도 등의 공정변수에 따른 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 미세구조 및 밴드 갭 에너지 변화를 재료학적으로 분석하였다.

## 2. 실험 방법

나노 크기의 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$  (길이 약 10  $\mu m$ )를 균질하게 합성하기 위한 시작 물질로 Na-TiNT (Na-titanate nanotube, Na= -7 wt%, 평균입자 두께 = ~20 nm)와  $TiO_2$  (Degussa P-25, 평균입자크기 = ~30 nm)를 이용하였다. Na-TiNT를 시작 물질로 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 를 합성하는 경우 130°C에서 36시간 수열합성하여 얻은 나노튜브 형상의 Na-TiNT와 NaCl (녹는점= 801°C)을 1:10의 무게비로 20분 간 유발에서 혼합하였다. 한편,  $TiO_2$ 를 이용하여 막대 입자 형태의 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 를 합성하기 위한 원료물질은 NaCl

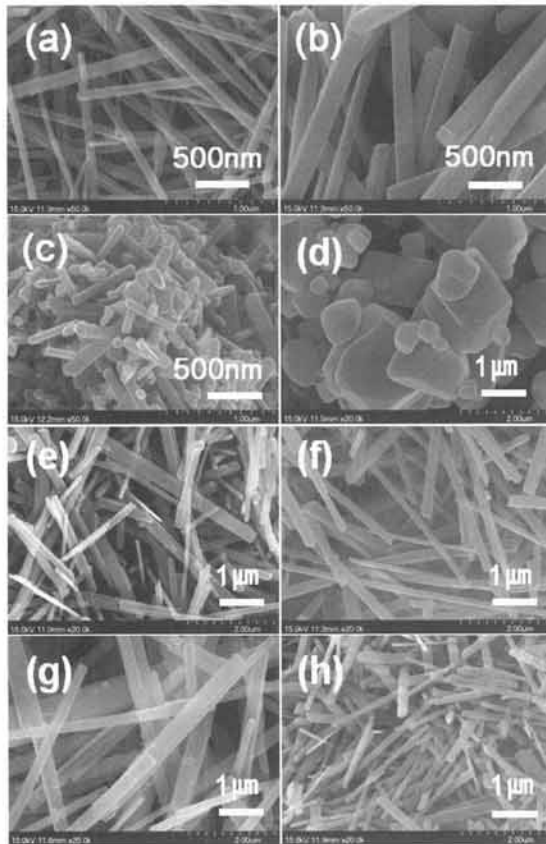
(Samchun chem.)과  $Na_2CO_3$  (KANTO chem.)를 사용하였다. 원료물질의 균일한 혼합을 위해 0.172 M의 NaCl과 각각 0, 1.29, 1.54, 2.57 mol%의  $Na_2CO_3$  (녹는점= 851°C)를 적당량의 증류수에 녹인 후, 여기에 0.0126 M의  $TiO_2$ 를 넣어 20분 동안 유발에서 혼합하였다.

원료물질 혼합체를 혼합물질에 따른 입자 형상 변화를 관찰하고자 합성온도를 1,000°C로 고정된 후 2시간 동안 열처리하였다 (승온속도 18°C/min, 냉각속도 6°C/min) 합성이 끝난 후 응고되어 있는 여분의 NaCl은 증류수로 용해, 제거함과 동시에 남아있는 Na 이온도 계속적인 세척으로 제거한 후 80°C에서 24시간 건조하였다. 또한 합성 온도에 따른 합성물의 미세구조 변화를 관찰하였다. Na-TiNT를 시작 물질로 합성하는 경우 합성 온도범위는 810~1,000°C이었으며,  $TiO_2$ 를 시작 물질로 합성하는 경우에는  $Na_2CO_3$  녹는점을 기준으로 850~1,000°C로 합성 온도를 변화시켰다.

원료 물질 및 합성 온도에 따른 입자 형상 변화 및 상변태의 관찰을 위해 SEM (scanning electron microscopy, Hitachi S-4700), TEM (transmission electron microscope, Tecnai 20), XRD (X-Ray diffraction, Rigaku D/MAX 2500), 그리고 Raman spectroscopy (Renishow, invia Raman Microscope)을 이용하였다. 합성된 분말에 대한 광 흡수도는 UV-Vis (Avantes AvaLight-DHS)를 사용하여 평가하였으며, 밴드 갭 에너지 변화는 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Na-TiNT와  $TiO_2$ 를 원료물질로 이용하여 합성한 1D- $Na_2Ti_6O_{13}$ 의 합성 온도 변화에 따른 형상 변화를 나타내는 SEM 사진이다. NaCl의 녹는점인 810°C의 낮은 온도에서 Na-TiNT를 원료물질로 이용하여 합성한 그림 1(a)의 경우, 평균 70 nm의 두께를 갖는 막대 형상의 나노입자가 합성된 것을 관찰할 수 있다. 온도를 높여 1,000°C에서 합성한 그림 1(b)의 경우 200 nm 이상의 두께를 갖는 막대입자로 변화됨이 관찰되어, 합성온도가 막대 형상입자의 두께형성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 이때, 원료물질의 녹는점 보다 낮은 온도도 합성하거나 Na-TiNT만을 810°C에서 열처리한 경우는



**Fig. 1.** SEM photographs for powders obtained shape changing according to raw materials and synthesizing temperature. (a) Na-TiNT + NaCl at 810°C, (b) Na-TiNT + NaCl at 1,000°C, (c) Na-TiNT only at 810°C, (d) TiO<sub>2</sub> + NaCl at 1,000°C, (e) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 1.29 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 1,000°C, (f) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 1.54 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 1,000°C, (g) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 2.57 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 1,000°C, and (h) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 1.54 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 850°C.

그림 1(c)에서 보는 것처럼 막대 입자가 심하게 응집이 되는 것을 확인할 수 있었다. 원료물질로 Na-TiNT와 NaCl을 사용한 경우의 실험 데이터로부터 합성온도가 합성된 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 aspect ratio (두께/길이)에 크게 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 높은 aspect ratio (길이/두께)를 갖는 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 입자를 합성하기 위해서는 합성 온도는 최소한 NaCl 용융점 보다는 높아야 하지만 너무 높은 경우는 오히려 반대의 결과를 보여 주었다.

그림 1(d-g)는 약 30 nm의 입경을 갖는 TiO<sub>2</sub> 분말과 NaCl을 혼합하고 이에 다양한 양의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 열처리했을 경우에 얻어진 입자들을 관찰한

SEM 사진이다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하지 않고 TiO<sub>2</sub>와 NaCl만을 혼합하여 열처리하여 얻은 분말 (그림 1(d))은 100 nm부터 1 μm 정도의 크기를 갖는 구형 또는 각진 입자들로 성장한 것이 관찰되었다. 이 결과로부터 TiO<sub>2</sub>가 성장하는데 있어서 NaCl 자체는 막대모양으로의 형상 변화에는 관여하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나 그림 1(e-g)에 보인 것처럼, 추가로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 열처리 하면 구형의 TiO<sub>2</sub> 입자가 막대모양의 입자형태로 변한다는 것을 알 수 있다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 막대모양의 입자는 직경 및 길이가 다양한 크기로 성장하고 있다 (직경: 100~200 nm, 길이: 10 μm까지). 특히 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 혼합량이 많을수록 막대입자의 직경이 더 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 같은 양 (e.g. 1.54 mol%)의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 합성온도에 따른 변화를 관찰한 경우, 원료물질로 Na-TiNT를 사용한 경우와 유사하게 낮은 온도에서 합성된 입자가 보다 얇은 막대형상으로 변형됨을 확인할 수 있었다. (그림 1(f) at 1,000°C vs. 그림 1(h) at 850°C).

Na-TiNT와 TiO<sub>2</sub>를 원료물질로 이용하여 합성한 합성물 (그림 1)의 상 변태를 확인하기 위하여 XRD와 Raman spectroscopy를 이용하여 그림 2에서 제시된 것처럼 결정구조 분석을 하였다. Na-TiNT와 NaCl을 혼합하여 합성한 경우 (그림 2(a)) 혼합 원료들의 복잡한 첨가량 조절 없이 쉽게 단일상의 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 막대 입자로 합성된 것을 확인할 수 있었다. (JCPDS No. 73-1398 [12]) 반면, TiO<sub>2</sub>와 NaCl만을 혼합하여 합성된 등근 입자의 경우 (그림 2(b)) 2θ = 27°, 36°, 54° (JCPDS No. 89-4202)의 Rutile TiO<sub>2</sub> 회절 피크들이 관찰되고 Raman spectroscopy 역시 Rutile TiO<sub>2</sub> 상의 특성인 143, 242, 450, 610 cm<sup>-1</sup>에서 Raman 밴드가 검출되고 있다 [13]. 이것은 TiO<sub>2</sub> (P25 - 70% anatase + 30% rutile) 분말이 완전한 Rutile 결정구조로 변화된 것을 의미한다. 1.29 mol%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합한 경우 (그림 2(c)), Rutile TiO<sub>2</sub> 상의 변태가 일어나면서 2θ = 11°, 14° (JCPDS No. 73-1398)에서 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 주요 피크들이 나타나기 시작하였고, Raman spectroscopy 분석 결과 역시 135, 192, 223, 273 cm<sup>-1</sup>에서 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 특성밴드가 관찰되었다 [12]. 이는 여전히 Rutile의 결정구조가 존재하는 것을 의미하며 그림 4에서 두 개의 밴드 갭 에너지가 관찰되는 이유를 설명해준다. 1.54 mol%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합한 그림 2(d)의 경우 TiO<sub>2</sub>가 모두 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>로 변화하였음을 분석결과로부터 확인할 수 있었다.

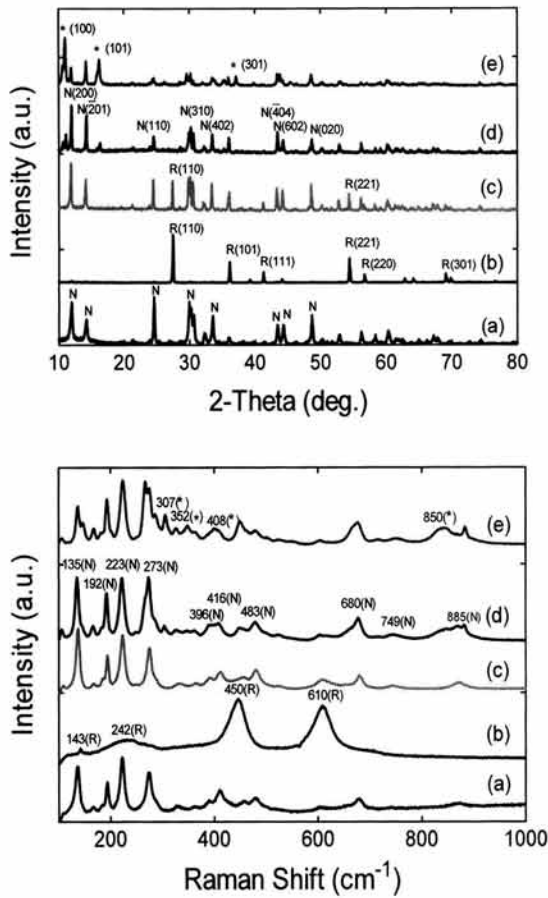


Fig. 2. XRD patterns and Raman spectra of synthesized powders using Na-TiNT and TiO<sub>2</sub> (a) Na-TiNT + NaCl, (b) TiO<sub>2</sub>+NaCl, (c) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 1.29 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (d) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 1.54 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and (e) TiO<sub>2</sub> + NaCl + 2.57 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

그러나 2.57 mol%의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합한 그림 2(e)의 경우 2θ = 10°, 16°의 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS No. 72-0148)의 구조와 일치하는 회절 피크와 307, 352, 450, 885 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 Raman 밴드 값이 나타난다 [14]. 이것은 열처리 온도의 변화에 의해 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 화합물이 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>으로 분리된다는 A-L. Sauvet 등의 연구결과 [15]와 비교해 볼 때, 열처리 온도뿐만 아니라 상변태의 촉진제로 작용하는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양에 따라서도 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>가 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>과 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>로 직접 상 분리가 일어난다는 것을 보여준다. 그러나 Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>은 밴드 갭 에너지가 약 3.5 eV로써 [16] Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>과 거의 유사하기 때문에 이 복합 상의 밴드 갭은 그림 4에서 관찰된

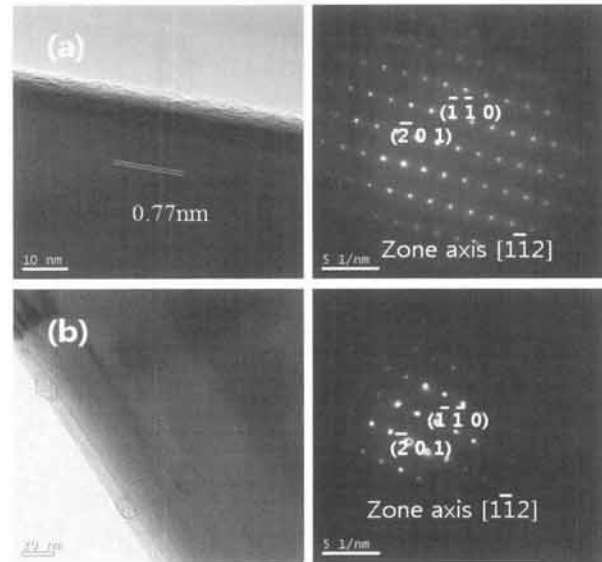


Fig. 3. TEM analysis for (a) obtained after heat-treatment with Na-TiNT and NaCl at 810°C and (b) the powders of obtained after heat-treatment with 1.54 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> added to a mixture of TiO<sub>2</sub> and NaCl at 1,000°C.

Table 1. Results of BET analysis according to raw materials and synthesizing temperature.

Raw Materials	Na-TiNT+NaCl				TiO <sub>2</sub> +NaCl + 1.54 mol% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	Temperature (°C)	810	850	900	1,000	851	900
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	30.63	23.52	22.45	15.22	14.36	10.13	9.75

것처럼 상 분리에 의해 크게 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

그림 3은 Na-TiNT와 TiO<sub>2</sub>를 원료물질로 이용하여 합성한 막대 입자 형태의 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 분말의 TEM 분석 결과를 보여준 것이다. 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>는 0.77 nm의 평행한 줄무늬로 구성된 막대 형태이며, TiO<sub>2</sub>를 막대입자로 성장시킨 경우 막대입자 표면에 TiO<sub>2</sub>의 흔적이나 불순물로 추정되는 동그란 입자가 관찰되었다. 이렇게 합성된 입자들의 diffraction pattern 관찰 결과 원료 물질과 합성 조건이 다르더라도 최종적으로는 동일한 [1-12]의 zone axis를 갖는 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

표 1은 Na-TiNT와 TiO<sub>2</sub>를 각각 이용하여 1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 막대입자로 합성할 때 합성온도의 변화에 따른 BET 분석 결과를 나타낸 것이다.

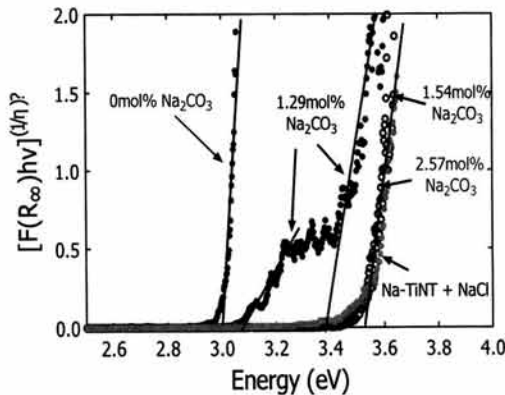


Fig. 4. Optical absorbance for the powders obtained after heat-treatment with amounts of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  added to a mixture of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NaCl}$  at  $1,000^\circ\text{C}$  for 2 hrs in air, compared with that of pure  $\text{TiO}_2$  alone with the same heat-treatment.

Na-TiNT를 이용하여  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  분말을 합성한 경우  $\text{NaCl}$ 의 녹는점인  $810^\circ\text{C}$ 의 온도에서부터 합성할 수 있었으며, 합성온도가 높아짐에 따라 그림 1에서 관찰된 것처럼 막대입자의 두께가 증가하여 표면적은 합성온도 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다.  $\text{TiO}_2$ 를 이용하여 합성하는 경우는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 녹는점인  $851^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  분말을 합성할 수 있었으며 Na-TiNT의 경우와 유사하게 합성온도 증가에 따라 비표면적은 감소하였다.  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  막대입자 합성에 있어 높은 표면적의 입자를 얻기 위해서는 Na-TiNT가  $\text{TiO}_2$ 보다 효율적인 것을 알 수 있다.

그림 4는 그림 1의 분말들에 대해 광 흡수도를 측정하고 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 합성된 분말의 광학적 특성을 나타낸 것이다 [17]. Na-TiNT와  $\text{NaCl}$ 을 혼합하여 합성한 막대 형상 분말의 경우  $3.5\sim 3.55$  eV의 밴드 갭 에너지를 갖는 것으로 확인되었다.

한편,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  없이  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{NaCl}$ 만을 혼합한 경우 밴드 갭 에너지는 전형적인 루타일 (rutile) 상의 밴드 갭 에너지에 가까운  $2.95\sim 3.0$  eV로 측정되었다 [17]. 그러나  $1.29$  mol%의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 혼합한 경우  $3.03\sim 3.08$  eV와  $3.38\sim 3.42$  eV로 두개의 밴드 갭 에너지 값이 측정되었다. 이는 그림 2(c)에서 확인된 것처럼 합성분말에 Rutile  $\text{TiO}_2$  상과  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  상이 병존함으로써 발생한 것으로 추정된다.  $1.54$  mol% 이상의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 존재하는 경우에는 밴드 갭 에너지가  $3.5\sim 3.55$  eV로

상당히 증가하였다. 그림 1에서 관찰된 등근 입자 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 이 존재하지 않는 경우: Rutile  $\text{TiO}_2$  상)와 막대 형상의 입자 (Rutile  $\text{TiO}_2$  상/ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  상)는  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  상으로의 변화 정도에 따라 서로 다른 밴드 갭 에너지를 갖고 있음을 확인하였으며, 상변태 및 밴드 갭 에너지 값이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  첨가량에 민감하게 영향을 받음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

$810^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 나노튜브 형상의 Na-TiNT는  $\text{NaCl}$ 의 존재 하에서 응집되지 않은 상태의 약  $70$  nm의 두께 및  $3.5$  eV의 밴드 갭 에너지를 갖는 막대 형상의  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 로 합성되었다.  $\text{NaCl}$ 이 혼합되지 않은 경우는 짧고 응집된 상태의  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 이 합성되었으며, 합성온도가 높을수록 막대의 두께가 두꺼워져 혼합물 및 합성온도가 주요한 공정변수로 작용함을 알 수 있었다. 반면, 시작물질을 Na-TiNT 대신  $\text{TiO}_2$ 를 사용하게 되는 경우에는  $\text{NaCl}$  뿐만 아니라  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 혼합 량에 따라 막대 형상으로의 변화 및 상 변태에도 크게 영향을 받는 것으로 확인되었다. 초기의 rutile  $\text{TiO}_2$ 가 합성 반응 후 여전히 존재하는 경우에는 합성물의 밴드 갭 에너지에도 영향을 주게 되어 단일상의  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 를 합성하기 위해서는 혼합물 질량의 조절이 중요한 공정 변수임을 알 수 있었다.

합성된  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  막대 입자의 경우  $0.77$  nm의 평행한 줄무늬로 구성된 형태이며,  $\text{TiO}_2$ 를 이용하여 합성한 경우  $\text{TiO}_2$ 의 성장 흔적이나 불순물로 추정되는 입자가 존재함을 관찰하였으나 최종적으로는 동일한 [1-12]의 zone axis를 갖는  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 특히, Na-TiNT를 시작 물질로 이용하여 합성한  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  막대 입자의 경우 합성온도의 증가에 따라 막대입자의 직경이 증가되어, 최저 합성온도인  $810^\circ\text{C}$ 에서 합성된  $1\text{D-Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  막대 입자가  $30.63$   $\text{m}^2/\text{g}$ 의 가장 높은 비표면적을 가지는 것으로 측정되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2011-0026477).

## REFERENCES

- [1] S. H. Kang, S. H. Choi, M. S. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim, T. Hyeon, and Y. E. Sung, *Adv. Mater.*, **20**, 54 (2008).
- [2] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, and Y. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 179 (1999).
- [3] L. Zhen, C. Y. Xu, W. S. Wang, C. S. Lao, and Q. Kuang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4149 (2002).
- [4] K. R. Zhu, Y. Yuan, M. S. Zhang, J. M. Hong, Y. Deng, and Z. Yin, *Solid State Commun.*, **144**, 450 (2007).
- [5] M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, D. H. Kim, J. H. Jho, K. S. Lee, W. J. Lee, H. G. Lee, and S. J. Kim, *Nanotechnology*, **17**, 5922 (2006).
- [6] M. Holzinger, J. Maier, and W. Sitte, *Solid State Ion.*, **86**, 1055 (1996).
- [7] M. Holzinger, A. Benisek, W. Schnelle, E. Gmelin, J. Maier, and W. Sitte, *J. Chem. Thermodyn.*, **35**, 1469 (2003).
- [8] S. Baliteau, A. L. Sauvet, C. Lopez, and P. Fabry, *Solid State Ion.*, **178**, 1517 (2007).
- [9] K. Teshima, K. Yubuta, T. Shimodaira, T. Suzuki, M. Endo, T. Shishido, and S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 465 (2008).
- [10] K. B. Lee, S. W. Lee, and S. B. Park, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4365 (2009).
- [11] L. M. Torres-Martinez, I. Juarez-Ramirez, K. D. Angel-Sanchez, L. Garza-Tovar, A. Cruz-Lopez, and G. D. Angel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **47**, 158 (2008).
- [12] E. Morgado Jr, B. Marinkovic, P. Jardim, M. Abreu, and F. Rizzo, *J. Solid State Chem.*, **182**, 172 (2009).
- [13] X. Qin, L. Jing, G. Tian, Y. Qu, and Y. Feng, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1168 (2009).
- [14] S. Papp, L. Korosi, V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, and I. Dekany, *J. Solid State Chem.*, **178**, 1614 (2005).
- [15] A. L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, and P. Fabry, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4508 (2004).
- [16] B. L. Wang, Q. Chen, R. H. Wang, and L. M. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 726 (2003).
- [17] D. H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song, and K. S. Lee, *J. Alloy. Compd.*, **375**, 259 (2004).