

기상 가수분해에 의한 순수 TiO_2 초미립자의 제조

이 수 근

신성대학 포장시스템과

Preparation of TiO_2 Pure Nanoparticles by Vapor-Phase Hydrolysis

Soo-Keun Lee

Dept. of Packaging System, Shinsung College

Abstract

The pure TiO_2 particles have been prepared in vapor-phase hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP). The rate of TTIP hydrolysis was so fast that the overall rate of formation of TiO_2 was controlled by the rate of mixing of TTIP and H_2O . Thus, the primary TiO_2 particles were prepared in nano sizes to form chainlike aggregates due to rapid coagulation.

The pure TiO_2 particles as prepared were amorphous at the reactor set temperatures below 400°C and became anatase at the temperatures of 450°C above while the weak rutile peaks were also observed above 800°C . The actual size of primary particles as prepared were reduced by increasing the reactor set temperature while their crystalline sizes as well as BET sizes increased by post-sintering.

서 론

전기, 자기, 촉매, 전기화학 및 광학적 성질이 뛰어난 TiO_2 입자의 용도는 매우 다양하다.⁽¹⁾ 고굴절률에 기인한 고백색도를 가지고 있어 백색안료 및 각종 안료의 조제에

사용되며,⁽²⁾ 자외선 차폐능이 뛰어나 화장품 업계 및 의장 업계에서 연구가 활발히 진행되고^(3,4) 있고 초미립자의 특성으로 인해 비표면적이 크고⁽⁵⁾ 내구성이 강하며 광촉매능이 뛰어나 각종 촉매, 촉매 support, 살균매체, 센서 또는 포장재의 기능성 향상을 위한 첨가제 등^(6,7)으로 사용되며, 특히 물의 광분해,⁽⁸⁾ 각종 폐수 속의 유기물 및 유출기름의 광분해,⁽⁹⁾ 질소산화물의 광환원⁽¹⁰⁾ 등의 photocatalyst로의 사용이 최근 각광을 받고 있다. 또한 Sn, Al, Pb, Fe, Cu, Si 등과 그

Corresponding author : Soo-Keun Lee, Department of Packaging System, Shinsung College, 49, Duckma-Ri, Jungmi-Myun, Dangjin-Gun, Chungnam, 343-861, Korea

들의 화합물을 TiO_2 에 doping하여 그 기능을 높이는 연구도 사람들의 많은 관심이었고 또한 지금도 계속 연구 중이다.^(11, 14)

이렇게 제조된 초미립자를 태양전극, 디스플레이, 광촉매 반응기, 각종 센서 등에 사용을 위해서는 막으로 고정화하는 공정이 필수적이며 또한 생성되는 TiO_2 에 기능성이 높은 물질을 첨가하여 사용될 막의 기능을 높이는 것도 연구 대상이라 할 것이다.

이렇게 쓰임새가 많은 TiO_2 초미립자의 제조방법에는 TiCl_4 의 수화 및 산화반응, 열분해 등의 방법^(15, 20)과 titanium alkoxide의 열분해, 수화반응 등⁽²¹⁾⁽¹⁵⁾⁽²²⁾으로 구분될 수 있고 또한 액상제조와 기상제조로 구분될 수 있으며 막으로의 고정화에는 spin-coating, sputtering, dip-coating, CVD의 방법들이 사용되고 있다.

이러한 공정에 관한 연구는 이전 연구자에 의해서도 많은 연구가 진행되어 있다. 이에 관한 몇 연구자의 연구경향에 대해 간단히 살펴보면 K. Okuyama^(21, 22)는 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 기상에서 열분해하여 각 공정변수에 따른 입도분포와 그에 대한 수학적 해석에 연구의 중점을 두었으며, K. Kirkbir⁽⁵⁾는 TTIP의 기상 가수분해에 의해 생성된 입자의 반응온도에 따른 입경분포와 그 메커니즘을 연구하였고 A. Kobata⁽¹⁶⁾는 TiCl_4 의 산화에 의해 생성되는 입자의 연구를 행하여 그 입자 생성 경로와 특성을 밝히려고 노력하였다. 제조된 입자를 S. D. Mo⁽¹¹⁾는 그 전기적, 광학적 성질을 알아보기 위해 격자구조나 결정구조, 밀도, 부피, 결합구조들을 연구하였다.

그리고 Y. Toyama⁽²³⁾는 일찍이 TiCl_4 를 사용하여 TiO_2 를 기상에서 제조하고 SiCl_4 로 그 기능성을 높이는 것을 연구하였으며 S. Okanish⁽²⁴⁾는 TTIP로 TiO_2 를 제조한 후 AAS를 첨가하여 그 기능성을 높이는 연구를 진행하였다. 이러한 이전의 연구는 입자 생성, 전구체, 변수조건, 막 제조 등의 단편적 연구로서 전반적 연구에 대한 많은 지식

과 가능성을 제시하였지만 일관된 고정에 관한 연구는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기상법에서 대량생산의 가장 큰 장애물이라 여겨지는 반응물질의 도입방법을 기존의 증발법의 한계를 극복하려는 시도에서 초음파분무에 의해 반응물질의 공급량을 조절하고, 향후 초음파노즐 및 동시분무의 방법을 통해 다량의 반응물질을 공급하여 양산의 가능성을 열고자 초음파분무를 사용한 alkoxide의 기상 가수분해 반응에 의해 TiO_2 와 초미립자를 제조하는 공정과 그 장치를 개발하고 제조한 입자의 특성을 분석하는데 그 목적이 있다.

실험장치 및 방법

본 실험은 alkoxide의 기상 가수분해 반응에 의해 순수 TiO_2 입자를 구현하여 그 특성을 분석하는데 목적이 있다. 실험은 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 반응물질로 하여 기상가수분해 반응에 의해 순수 TiO_2 입자를 제조하였다. TiO_2 순수입자의 제조시 평균입자크기 조절을 목적으로 하여 반응물질의 농도 및 반응기 온도 등, 여러 변수들을 조절하여 실험하였다. 본 실험을 위한 반응관은 기체주입형을 사용하여 실험을 수행하였고, 그 결과를 분석하였다.

실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험장치는 크게 시료주입부, 반응부, 입자회수부로 구성되어 있다. 본 실험의 공정변수를 Table 1에 나타내었다

시료 주입부

Carrier gas로 사용한 N_2 gas는 gas내의 수분 및 먼지를 제거하기 위하여 silica gel를 충전한 filter를 통과시켰으며, 통과한 N_2 gas는 TTIP, DI-water가 들어있는 증발기

를 통과해 시료를 반응관으로 주입하게 되며 gas의 유량은 범위가 $1\sim 5\text{ l/min}$ 인 유량계로서 조절하였다.

시료의 공급은 65°C 의 항온수조(JISICO Model J-pwb2)에 담겨있는 DI-water, TTIP, TEOS의 증발기로 공급하였다. 이때 증발기로 들어가는 N_2 gas와 항온수조 온도의 차이를 없애기 위해 증발기로 들어가는 운반기체를 heating band로 가열하여 65°C 를 유지하도록 하였다. 그러나 항온수조의 온도와 운반기체의 온도의 차를 조절함으로써 vapor phase와 droplet phase의 두 반응에서 각각 다른 크기의 입자를 얻을 수 있도록 하였다. 반응을 시작하기 전에 반응관 내의 공기 및 기타 불순물을 제거하기 위하여 N_2 gas를 1 l/min 의 유량으로 반응관 내부로 주입하여 비활성 분위기를 유지시켰다. 증발기에 있는 TTIP 및 H_2O 는 각각 $2.78\times 10^{-6}\text{ mol/s}$, $1.54\times 10^{-4}\text{ mol/s}$ 로 증발시킨 후, 각각 1 l/min 의 유량으로 반응관으로 공급하였다.

반응부

반응장치 부분은 전기로 및 반응관으로 구성되어 있다.

반응온도를 조절하기 위해서는 전기로(명성 ENG)를 사용하였으며, 2개의 전기로를 직렬로 연결하여 설치하여 반응부분에서의 온도를 전기로의 설정온도와 일치시키도록 하였고, 두 개의 전기로는 항상 같은 온도를 유지하도록 하였다. 각각의 전기로는 독립적으로 제어하였으며, 반응관의 설계시 각각의 전기로의 중앙에 반응부가 위치하도록 하였다.

반응관은 Fig 1에서 보는 바와 같이 동심원 형태의 3중관으로 구성되어 있으며, 3중 반응관의 가운데 것은 내경이 12mm, 두 번째 것은 22mm이고 바깥쪽 관의 내경은 30mm이며, 반응관의 길이는 각각 750mm, 700mm, 480mm이며 결합했을 때의 총 길이는 920mm이다.

입자 회수부

반응관에서 생성된 입자는 두가지 형태의 포집기로 포집하였다. 소량인 경우 기공크기가 $10\mu\text{m}$ 이고 직경이 90mm인 paper filter를 pyrex로 제작한 포집기 사이에 부착하여 포집하였으며, 포집량이 많을 경우에는 직경이 60mm이고 길이가 200mm인 여과포를 사용한 bag filter로 포집하였으며 포집부분에서 수분으로 인해 filter가 젖어 포집을 방해하는 것을 막기 위해 dryer로 수분이 증발되도록 하였다.

bag filter를 사용한 경우 filter housing 내부의 압력의 측정 및 유지를 위해 압력계 및 vacuum pump를 설치하여 일정한 압력을 유지하도록 하였으며, 또한 반응관을 빠져나오는 입자는 열영동 현상으로 인해 입자 포집의 효율이 떨어지므로 반응기 뒤쪽으로 냉각가스(N_2)를 0.7 l/min 으로 주입하여 반응기 뒷부분 벽면의 퇴적이 감소되도록 하였다.

Table 1. Variation in process variables

Process variables	Range
Bath temp.($^\circ\text{C}$)	25 45 65
Carrier-gas temp.($^\circ\text{C}$)	25 65 100 200
Reactor temp.($^\circ\text{C}$)	250 350 450 550 650 750 850 950
Sintering temp.($^\circ\text{C}$)	380 480 580 680 780 880 980

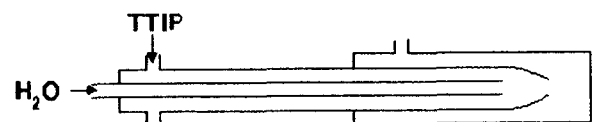


Fig.1 Schematic diagram for reaction

분석방법

반응이 완료된 후 포집된 입자는 60°C 로 유지되는 dry oven에서 충분히 건조시킨 후 분석을 시행하였다. 순수 TiO_2 입자의 크기 및 형상은 scanning electron microscope

(SEM, I.S.I- DS 130)으로 관찰하였으며 시료를 gold coating 후 분석을 시행하였다. 응집입자의 크기, 수농도는 condensation particle counter, aerosol neutralizer, electrostatic classifier로 구성되어 있는 scanning mobility particle size analyzer(SMPS, TSI Inc.)를 통해 반응기에서 직접 분석하였다. 제조된 초미립자의 열적 안정성을 관찰하기 위해 thermogravimetric-differential thermal analysis(TG-DTA, MAC Science TG-GTA 200)를 이용하였으며, x-ray diffraction (XRD, Scintag Co. SDS2000)으로 소성된 초미립자의 결정구조와 결정립의 크기를 연구하였다.

결과 및 검토

본 연구에서는 alkoxide에 의한 기상 제조방법에 의해 TiO_2 단독입자를 만들어 분말 자체의 결정화 경향, 입경, 열적 안정성을 파악한 후 입자의 특성을 살펴보았다.

순수 TiO_2 입자의 제조와 특성

기상 가수분해에 의해 TiO_2 초미립자를 만들 때 전구체가 증발 후 핵생성과 성장을 끝낸 액적이 반응을 하는 droplet phase와 증발된 전구체가 반응을 끝낸 후 입자생성과 성장을 하는 gas phase의 두 가지 제조하는 방법에 의해 미립자를 만들 수 있었다.

이는 전구체의 수농도, 반응기의 온도, 전구체의 증발 속도, H_2O 의 수농도 등 여러 변수에 따라 그 성질과 특성이 다르다. 여기서는 이러한 성질에 대하여 논하였다.

TiO_2 입자를 생성시킬 때 있어서 증발관 온도와 운반 기체의 온도차가 클수록, 즉 증발 후에 전구체들이 그들이 가지는 증발 온도를 유지하지 못하면 입자들은 액적 상의 반응이 일어난다.

Fig.2에서는 반응상이 다른 이러한 입자

들의 모양을 SEM 사진을 통해서 보여주고 있다. SEM사진에서 알 수 있듯이 기상 반응에서 얻어진 입자는 약 50nm의 크기인데 비해 액적상에서 만들어진 입자는 약 1000nm의 큰 구형 입자가 만들어짐을 알 수 있다. 또한 이들이 공존하여 대소입자가 함께 나타나는 상도 있음을 알 수 있고 이는 입자의 크기를 조절할 수 있는 큰 변수라 여겨진다. 이를 알아보기 위해 기상에서 입자를 직접 SMPS를 통과시켜 그 입자의 크기를 측정하여 보았다. Fig.3에서 불 때 운반기체와 항온조의 온도차가 커져서 전구체의 증기가 증발관에서 나와 쉽게 응축할 수 있는 여건이 되면 그 증기들이 액적을 만들게 되어 액적 상의 반응을 하는 것으로 생각되며 또한 Fig.4에서 불 때는 운반 기체의 온도가 증발기에 담겨있는 액체의 온도 보다 높으면 입자의 생성량도 많아질 뿐 아니라 생성되는 입자의 입경도 작아짐을 알 수 있다. 이는 온도가 높아짐에 따라 증기 상태를 운반기체 안에서 오래 유지할 수 있게 되어 증기-입자 상 전이로 직접 입자 생성이 이루어지는 것으로 생각된다. 높은 온도에서 만들어진 입자를 증류수에 분산시켜보면 운반기체의 온도가 100℃ 이상에서 만들어진 입자는 응집이 되지 않고 분산능이 뛰어남을 알 수 있었다.

순수 TiO_2 입자의 열적 안정성 및 열처리 효과

액적 반응에 의해 생성된 입자와 기체상 반응에서 생성된 입자는 TG-DTA의 관찰 결과에서도 다른 모습을 보인다. Fig.5에서 보는 바와 같이 액적 반응에서 생성된 입자는 256℃에서와 392℃에서의 발열반응 피크를 보이고 있으며 256℃ 까지 현저한 질량 감소를 보이고 있다. 이는 아직 반응하지 못한 수분이나 TTIP가 존재함을 알 수 있다. 여기서 256℃의 발열반응 피크는 아직 가지고 있는 TTIP의 propoxide group($-OC_4H_7$)의

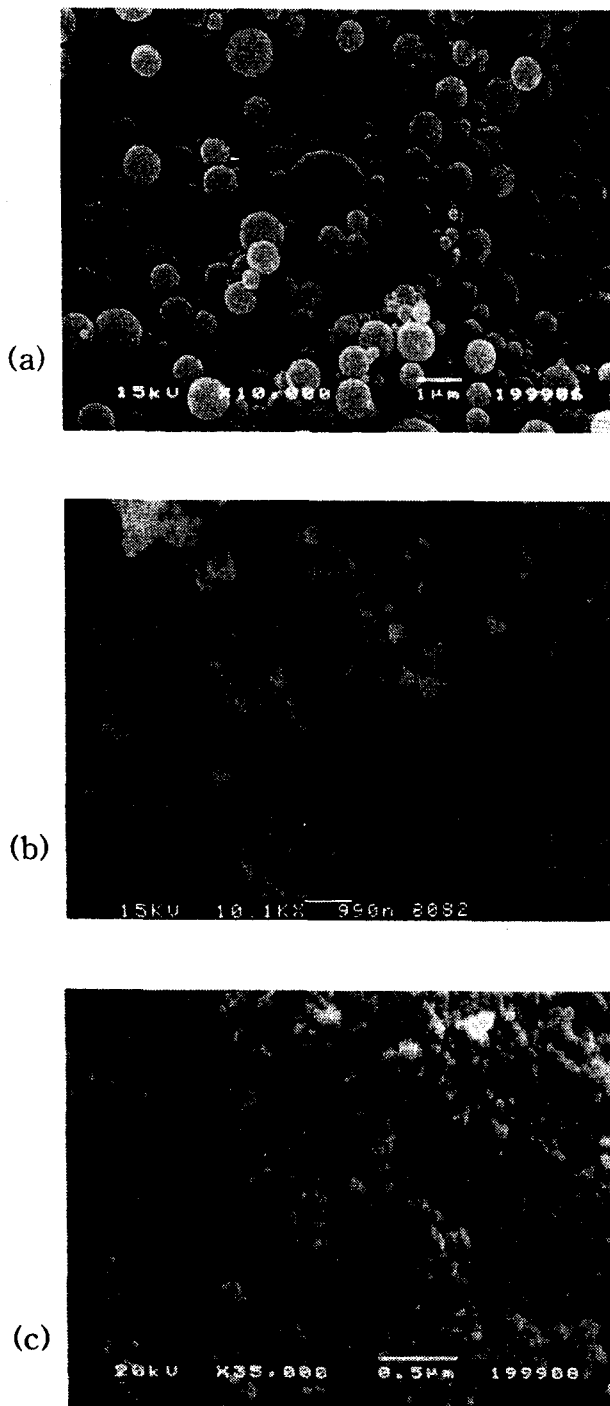


Fig.2 SEM micrographs of TiO_2 particles prepared

- (a) from droplet phase (carrier gas temp. : 25°C)
- (b) from mid phase (carrier gas temp. : 45°C)
- (c) from vapor phase (carrier gas temp. : 65°C)
(reactor temp. : 550°C and bath temp. : 65°C)

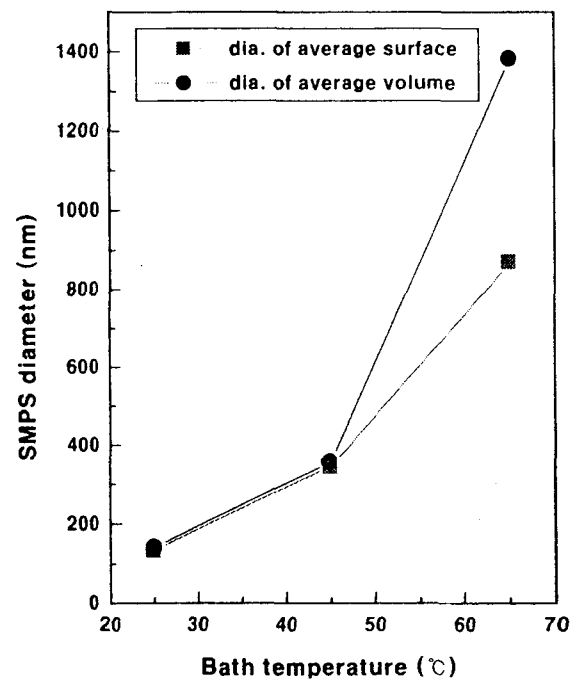


Fig.3 Effect of bath temp. on SMPS diameter of TiO_2 particles (reactor temp. : 250°C and carrier gas temp. : 25°C)

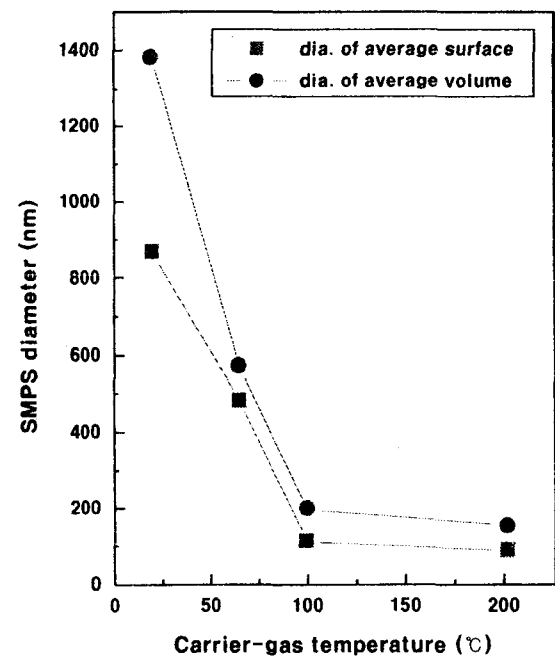


Fig.4 Effect of carrier gas temp. on SMPS diameter of TiO_2 particles (reactor temp. : 250°C, bath temp. : 65°C)

연소로 보여지며 392°C의 피크는 TiO_2 의 결정화에 기인하는 것으로 여겨진다. 반면 완전한 기상반응에서 생성된 입자는 완전히 반응한 초미립자이기 때문에 완전한 중량감소를 보이며 발열반응의 피크도 아주 낮게 나타남을 알 수 있다.

Fig.6은 순수 초미립자의 XRD분석결과를 나타내고 있다. TiO_2 초미립자는 입구에서 바로 받은 것은 amorphous 형태로 존재하

다가 400°C 근처에서 anatase로 변하며 600°C 근처에서 rutile의 피크가 약간씩 존재하다가 900°C 이상이 되면 완전한 rutile의 형태가 되는 것을 알 수 있고 이렇게 변화하는 온도에 따라서 그 결정 입자의 크기도 따라서 변화하는데 이도 Fig.7에서 보는 바와 같이 온도의 상승에 따라 15에서 40nm까지 증가하여 소성 현상에 의한 효과를 반영하고 있다. 그러나 450°C에서 800°C까지는 결정입자 크기의 성장이 거의 정지되어 있거나 오히려 약간 감소하는 듯한 경향을 보이는 것은 amorphous에서 anatase로 다시 rutile로 전이되는 과정에서 나타나는 특이성으로 보인다.

Fig.8에서는 생성된 입자의 소성 온도에 따른 비표면적과 BET 입경을 보여주고 있다. 소성온도가 높아짐에 따라 입자들이 덜 다공성의 구조를 가지고 있으며 많이 엉글어지는 소성 현상에 의한 것으로 판단된다.

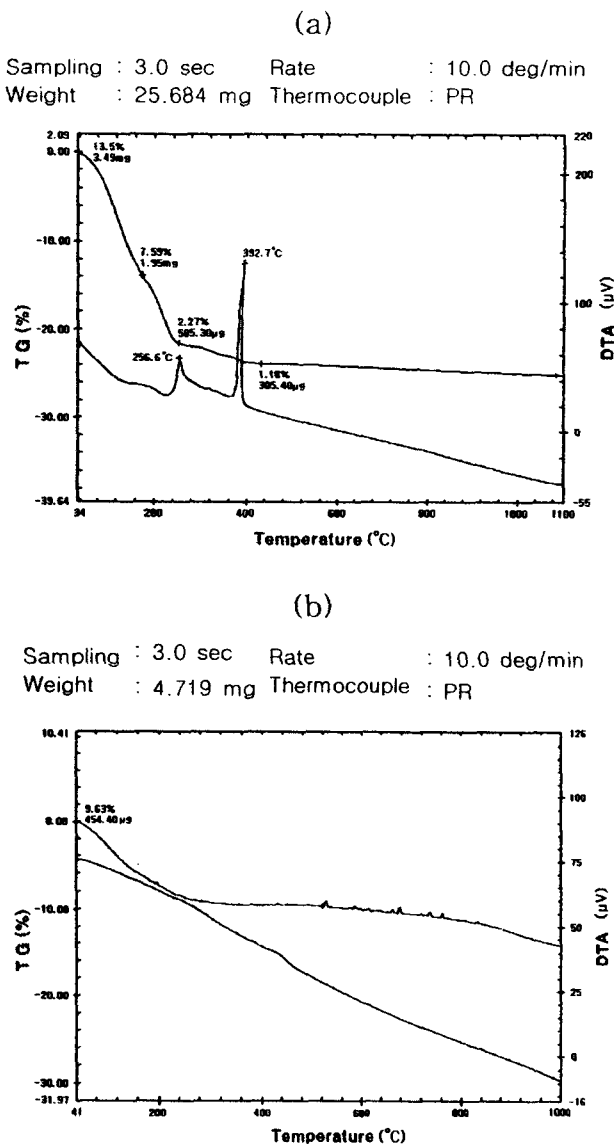


Fig.5 TG-DTA analysis TiO_2 particles prepared by
(a) droplet-phase reaction
(b) gas-phase reaction

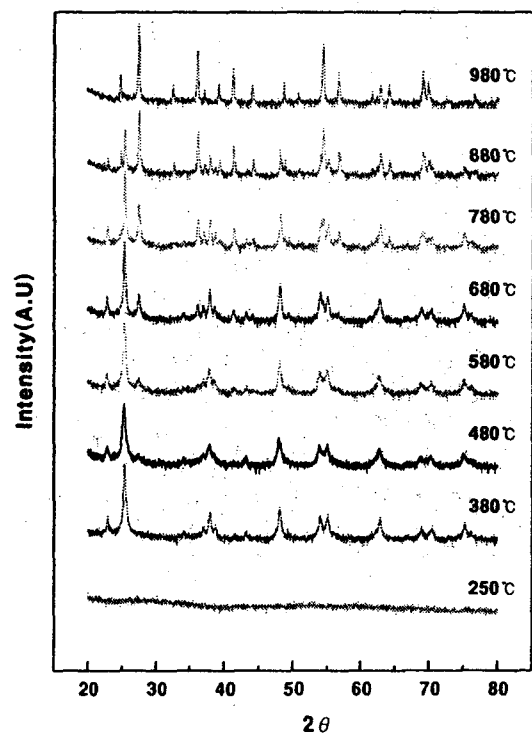


Fig.6 X-ray diffraction patterns of TiO_2 particles sintered under different temp. (reactor temp. : 250°C)

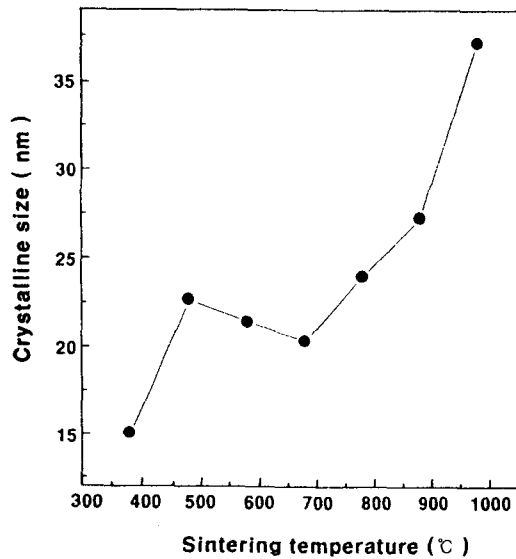


Fig.7 Crystalline size vs. sintering temp.

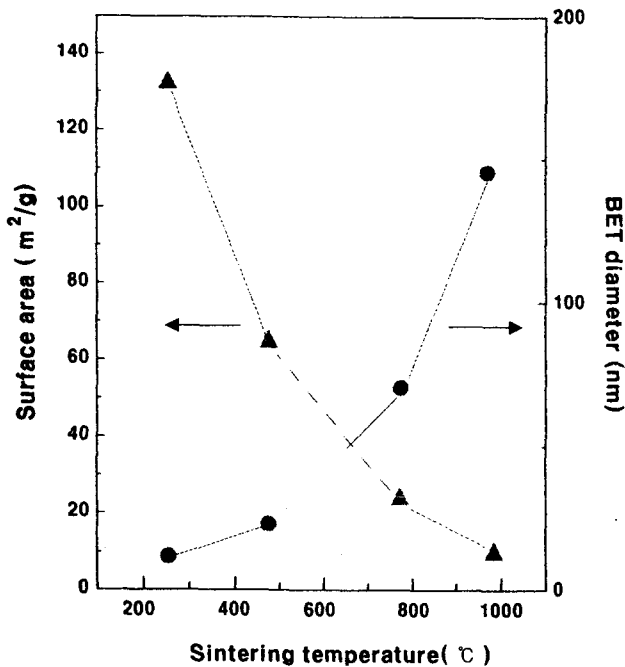


Fig.8 BET surface area and diameter vs. sintering temp.

결론

본 연구에서는 관형 에어러졸 반응기 안에서 titanium tetraisopropoxide를 단독으로

증기상태에서 가수분해하여 TiO_2 초미립자를 제조하였다. 사용한 반응기는 기체주입형 반응기를 사용하였다. 제조된 입자는 일차 입자의 입도, 이들의 응집상태, 결정구조, 복합입자의 경우 성분 및 그 분포를 분석하였다.

TTIP의 기상 가수분해반응에서는 반응 속도가 매우 빨라 diffusion-control인 만큼 반응물질간의 mixing junction의 설계가 중요하였다.

순수 TiO_2 초미립자의 결정성은 반응 온도 400°C 이하에서는 amorphous, 그리고 450°C 이상에서 anatase가 유지되었다. 저온에서 얻어진 무정형 분말을 소성하면 소성 온도가 높아짐에 따라 amorphous에서 anatase로, 그리고 rutile로 변화하였으며, 그 동안 결정립은 커지고 표면적은 줄어들었다.

문헌

1. Mo, S. D. and Ching, W. Y., Phys. Rev. B, 51, 13023-13032(1995)
2. Kampfer, W. A. and Jr, F. S., Color Eng., 35-40(1967)
3. Okanishi, S., 粉體工學會誌, 31, 40-43(1994)
4. 黒田 章裕, 荻野 和男, Fragrance J., 2, 17-20(1994)
5. Kirkbir F., Komiyama H., "Continuous production of fine TiO_2 powders by vapor-phase hydrolysis of titanium tetraisopropoxide", Adv. Ceram. Mat, 3, 511-515(1988)
6. Lepore, G. P., Persaud, L. & Langford, C. H., J. of photochem. and Photobio. A : chemistry, 98, 103-111(1996)
7. Wang, A., Edwards, J. G. and Davies, J. A., Solar Energy, 52, 459-466(1994)
8. Fredrich, M. F. and Day, V. W., J.

- of the Ame. Chem. Soc., 101, 4373-4374(1979)
9. Heller, A. and Brock, J. R., Aquatic and Surface Photo chemistry, 1994
10. Schrauzer, G. N. and Guth, J. D., J. of the Ame. Chem. Soc., 99, 7189-7193(1977)
11. Soe, K. K. K., Maeda, M. and Suzuki, I., J. Phys. Chem. Solids, 57, 259-266(1984)
12. Cornell, R. M., Posner, A. M. and Quirk, J. P., J. Chem. Tech. Biotech., 30, 187-199(1980)
13. Park, S. S. and Macenzie, J. D., J. Ame. Ceram. Soc., 78, 2669-2672 (1995)
14. Atik, M., Neto, D. L., Aegerter, M. A. and Avaca, L. A., J. of App. Electrochem., 25, 142-148(1995)
15. Suyama, Y. and Kato, a., J. of the Ame. Cera. Soc., 59, 146-149(1976)
16. Kobata, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., AIChE J., 37, 347-359(1991)
17. Xiong Y. and Pratsinis, S. E., J. Aero-sol Sci., 22, 637-655(1991)
18. Akhatar, M. K., Vemury, S. and Pratsinis S. E., AIChE J., 40, 1183-1192 (1994)
19. Shi L., Li C., Chen A., Zhu Y., Fang D., "Morphology and structure of nano-sized TiO_2 particles synthesized by gas-phase reaction", Materials Chemistry and Physics, No.66, 51-57(2000)
20. Xia B., Huang H., Xie Y., "Heat treatment on TiO_2 nanoparticles prepared by vapor-phase hydrolysis", Materials Science and Engineering, B57, 150-154 (1999)
21. Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C. and Seinfeld J. H., AIChE J., 32, 2010-2019(1986)
22. Okuyama, K., Jeung, J. T. & Kousaka R. C., chem. Eng. Sci., 44, 1369-1375 (1989)
23. Suyama Y., Ura E., Kato A., " TiO_2 Powders Produced by the Vapor Phase Reaction of the TiCl_4 - SiCl_4 - O_2 System", The Chemical Society of Japan(Jap), No.3, 356-360(1978)
24. 岡西 茂實, 島川一, 川田襄, 化學工學論文集, 18, 303-307(1992)