

에멀전법에 의한 TiO_2 미립자의 합성 및 광흡수 특성

전형탁 · 최연규 · 김복희
전북대학교 신소재공학부, 신소재개발연구소
(1999년 5월 14일 접수)

Synthesis of TiO_2 Powder by Emulsion Method and Photo Absorption Properties

Hyung-Tak Jun, Youn-Kyu Choi and Bok-Hee Kim

Faculty of New materials Engineering, Research institute of
Advanced Materials Development, Chonbuk National University,
1-664-14, Duckjin-dong, Duckjin-ku Chonju-city, Chonbuk 561-756, Korea
(Received May 14, 1999)

초 록

본 연구에서는 에멀전을 이용하여 미립의 TiO_2 분말을 제조하였다. 출발물질은 $TiCl_4$ 를 증류수로 희석하여 사용하였으며, 암모니아수를 가하여 $TiO(OH)_2$ 침전물을 제조하였다. 제조된 $TiO(OH)_2$ 침전물을 질산에 용해하여 $TiO(NO_3)_2$ 수용액을 제조하였다. 유기상은 kerosene, paraffine oil과 span 80으로 제조하였으며, 농도를 달리하여 제조한 $TiO(NO_3)_2$ 수용액과 유기상의 비율 2:1로 혼합하여 에멀전을 제조하였다. 제조한 에멀전은 석유 증발법으로 160~170°C의 온도에서 건조하였으며, 400~1000°C의 범위에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말은 600°C까지 anatase 단일상을 보였고, 700°C에서부터 rutile이 생성하기 시작 하여, 900°C이상의 온도에서 단일상의 rutile이 되었다. 0.1M의 농도에서 제조하고 500°C에서 하소한 분말의 비표면적은 141 m^2/g 을 보였다 또한 출발 수용액의 농도 및 하소온도가 증가함에 따라 비표면적은 감소하였다. 다양한 농도로 제조하고 500°C에서 하소한 분말이 380 nm부근에서 광흡수 특성을 보였다.

ABSTRACT

TiO_2 powder was prepared by emulsion method $TiCl_4$ was used as a starting material. $TiO(OH)_2$ was precipitated with NH_4OH due to removal of Cl^- . $TiO(NO_3)_2$ aqueous solution was made by dissolving $TiO(OH)_2$ with HNO_3 . Kerosene, paraffin oil and span 80 were used to prepare organic phase. Various concentrations of $TiO(NO_3)_2$ aqueous solutions were emulsified with organic phase and dropped into kerosene heated at 160~170°C to evaporate water in emulsion. As-dried powders were calcined at 400~1000°C for 2 h. Anatase was formed at 170°C. Rutile began to form at 700°C and became single phase above 900°C. The specific surface area of the powder prepared in 0.1M aqueous solution was 141 m^2/g after calcination at 500°C. As the concentration of $TiO(NO_3)_2$ aqueous solution and calcined temperature increased, the specific surface area decreased. UV spectrum of powders, calcined at 500°C with various concentration, showed absorbance in the vicinity of 380 nm.

key words : Synthesis, TiO_2 powder, Emulsion method, Photo absorption properties

1. 서 론

1970년대 초, TiO_2 에 태양 광을 조사하면 표면에 존재하는 물이 수소와 산소로 분해한다는 것이 확인 된 뒤부터 광촉매 연구가 시작되었으며 유기화합물이 산화 분해하는 것도 밝혀졌다. TiO_2 의 밴드 갭은 약 3.2 eV이고, 파장이 380 nm이하의 자외선을 조사함으로써 광촉매 반응이 진행된다.^{1,2)} 광촉매 반응이란 TiO_2 에 밴드 갭 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 여기하면, 내부에 전

자·정공쌍이 생성 된다. 이 전자·정공이 표면에서 흡착된 물질과 반응하여 산화, 환원 반응이 진행된다. 즉, 전자에 의한 반응(환원 반응), 정공에 의한 환원 반응(산화 반응)이 동시에 일어나게 된다. 이를 광촉매 반응이라 한다. 이때 TiO_2 에 발생하는 에너지를 열에너지와 비교하면, 350 nm의 광자가 갖는 에너지는 36,000K의 열 에너지에 상당한다. 즉, TiO_2 에 광을 조사하면 표면이 36,000K로 가열된 것과 같은 상태이다. 이러한 고온에서는 유기물질이 곧 산화되어 이산화탄소와 물로 전환된

다. 광촉매 반응은 이것을 상온에서 달성하고 있는 것이다. TiO_2 를 여기할 수 있는 에너지대의 파장은 자외선 영역으로서, 인공적으로 자외선을 만드는 데는 상당한 비용이 소요된다. 따라서 자연에 존재하는 자외선 강도나 실내 형광등의 자외선 강도만으로 처리할 수 있는 물질을 대상으로 광촉매의 강력한 산화 분해를 응용한 항균, 방오, 탈취 등 환경 정화 기술이 활발히 연구되게 되었다. 따라서 이러한 광촉매를 응용한 제품을 사용함으로써 인류의 건강증진 환경오염 방지에 지대한 역할을 할 것으로 기대된다.

TiO_2 합성은 다양한 방법, 즉 기수분해법,³⁴⁾ 졸겔법,³⁵⁾ 수열법⁷⁾ 등에 의해서 이루어지고 있다. 그러나 기수분해법의 경우에는 미세한 입자가 생성하지만 이들이 응집하여 2차 입자를 생성하게 되며, 졸겔법의 경우 출발 물질의 값이 매우 비싸고 수분에 민감하여 취급이 어렵다. 또한 수열법의 경우는 대량 생산이 어렵다는 점이 있다.

에멀전법은 균질한 원료 용액을 유기상으로 미세하게 분할하여 에멀전을 제조 하고 짧은 시간에 건조시킴으로써 입자의 형상이 구형이고 미세한 1차 입자로 이루어져 비표면적이 큰 분말의 합성이 가능한 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 에멀전법을 도입하여 1차 입자가 미세하고 비표면적이 큰 anatase 형 TiO_2 를 합성하고 광흡수 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구의 실험과정은 Fig. 1과 같다.

2.1. $TiCl_4$ 로부터 $TiO(NO_3)_2$ 수용액제조

$TiCl_4$ 는 상온에서 매우 불안정하고 증기를 발생하므로 취급이 어려워 원료로 사용하기가 어렵다. 따라서 $TiCl_4$ 를 안정한 수용액으로 제조하기 위하여 얼음을 가득 채운 수조 안에서 증류수를 가하여 상온에서 안정한 $TiOCl_2$ 수용액을 제조 하였다. 수용액에는 열 분해시키고

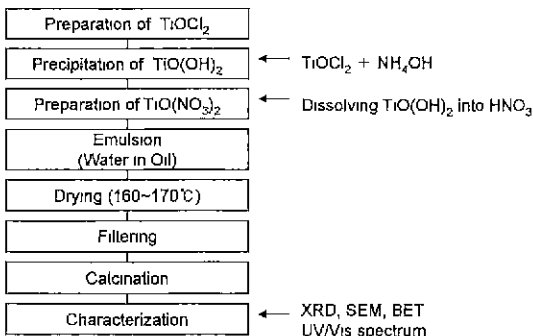


Fig. 1. Experimental procedure

은까지 상당량 잔존할 수 있는 Cl^- 가 다량 존재 하므로 이를 제거하기 위해 암모니아수를 가하여 $TiO(OH)_2$ 침전물을 제조하고 충분히 여과·세척하여 $AgNO_3$ 용액으로 Cl^- 제거를 확인하였다. 제조된 $TiO(OH)_2$ 침전물을 유기상과 함께 미세한 액적으로 균일하게 분할할 수 있는 수용액으로 만들기 위해 60% 질산에 용해하여, $TiO(NO_3)_2$ 수용액을 제조하였으며 이를 출발 물질로 하였다.

2.2. 에멀전법에 의한 분말 합성 및 특성조사

$TiO(NO_3)_2$ 수용액의 농도를 0.1, 0.2, 0.5M이 되도록 증류수를 가하여 희석하였다. 유기상은 계면 활성제로서 span 80을 5 v/v%, 용매로서 kerosene을 92 v/v%, 액막 강화제로 paraffin oil을 3 v/v% 혼합하여 제조하였다.

다양한 농도로 희석한 $TiO(NO_3)_2$ 수용액은 자력교반기 위에서 24시간 교반하였으며, 이 용액과 유기상의 비를 2:1이 되도록 하여 혼합하고 4000 rpm의 고속으로 5분 동안 회전하여 에멀전을 제조하였다. 제조된 에멀전은 석유증발법으로 160~170°C³¹⁾에서 건조시켰고, 다시 12시간 동안 120°C의 건조기에서 잔존하는 kerosene을 증발시켰다. 건조분말은 전기로에 넣어 승온속도 5°C/min으로 400~1000°C로 가열하고 각 최고온도에서 2시간동안 유지한 다음, 냉각하였다. 건조분말의 열간 변화를 관찰하기 위하여 10°C/min의 승온속도로 DT-TGA 분석을 실시하였고, 건조분말과 합성한 분말의 형상은 주사전자 현미경으로 관찰하였고, 결정상은 X선 회절분석기로 분석하였으며, BET법으로 비표면적을 측정하였다. 또한 하소온도 및 농도에 따라 제조한 분말을 quartz 기판에 부착시켜 흡수 파장과 흡수 강도가 어떻게 변하는지를 UV/Vis 스펙트럼을 이용하여 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 건조 분말의 특성

건조분말의 DT-TGA 분석결과는 Fig. 2와 같다. 329°C와 436°C에서 2개의 발열피크가 관찰되었으며, 160~450°C에서 열중량 감소가 나타났다. 329°C와 436°C에서의 발열피크는 에멀전 제조 시에 사용한 유기상인 Span 80, paraffin oil 및 kerosene의 산화에 의한 것으로 판단 된다.

농도를 달리하여 제조한 건조분말을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig 3과 같다. 대부분 구형의 분말이었으나 약간 응집되어있음을 볼 수 있다. 이러한 분말의 응집은 건조과정에서 갑작스런 수분의 증발로 인하여 응집되었다고 생각된다. 이 주사전자 현미경 사진으로부터 측정된 평균 입경은 0.1M 용액에서는 0.5 μm 이고,

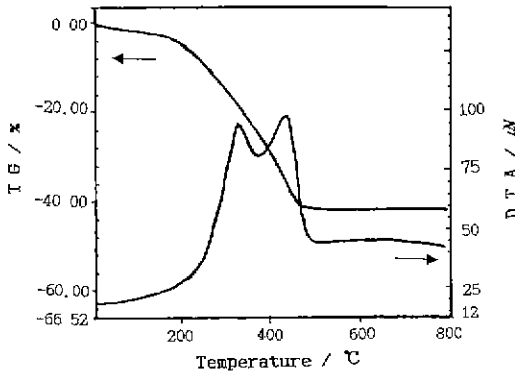


Fig. 2. DT-TGA curve of the powder dried at 170°C.

농도가 0.2, 0.5M로 증가함에 따라 입경이 각각 1 μm, 2 μm로 증가하였다.

3.2. 가소분말의 특성

Fig. 4는 출발 물질의 농도가 0.1M 용액에서 제조한 분말을 400~1000°C에서 2시간 동안 하소한 분말을 X선 회절 분석한 결과이다. 건조 분말은 anatase구조이였으나, 에멀전 제조 시에 사용한 유기상이 공존하고 있기 때문에, 유기상을 산화시키기 위하여 건조분말을 하소하였다. 400°C에서 하소한 결과, 결정상은 anatase구조이었지만, 유기상이 완전히 산화되지 못하고 부분적으로 유기상의 탄화물이 잔존 하였다. 500°C에서 하소한 분말은 백색의 분말로서 유기상이 완전히 산화되어 잔존하는 탄화물이 보이지 않았다. 이는 Fig.2의 DT-TGA에서의 두 번째 발열 피크가 436°C에 나타난 것으로 보아 500°C에서의 하소가 유기상을 완전히 산화시킨 것을 알 수 있다. 또한 700°C에서부터 rutile이 형성되기 시작하고 900°C에서 rutile 단일상이 생성하였다. 이러한 현상은 TiO(NO₃)₂의 농도가 증가하여도 유사한 결과를 보였다.

에멀전법으로 제조한 분말의 하소온도에 따른 anatase와 rutile의 생성을 대략적으로 비교하기 위하여, 각 온도에서 하소한 분말의 X선 회절 강도로부터 anatase의 주 피크인 (101)의 회절강도 I_a와 rutile의 주 피크인 (110)의 회절강도 I_r을 이용 하여 (1)식과 같이 강도 비를 계산하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

$$\text{Relative intensity of rutile} = (I_r / (I_r + I_a)) \times 100 \dots (1)$$

600°C까지는 anatase 단일상을 보였고, 700°C에서부터 38% 정도의 rutile이 생성하기 시작하여, 800°C에서는 86%정도로 증가하였으며, 900°C에서는 단일상의 rutile을 보여주었다.

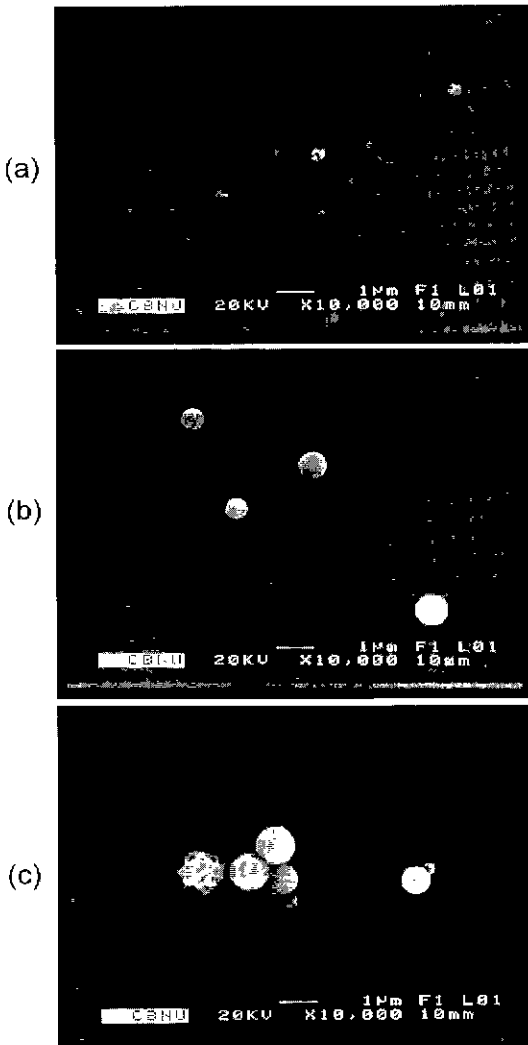


Fig. 3. SEM photographs of the powder prepared with various concentration and dried at 170°C: (a) 0.1M, (b) 0.2M and (c) 0.5M.

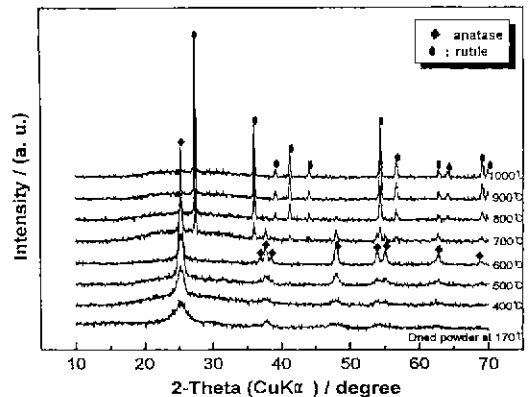


Fig. 4. XRD patterns of the powder calcined at various temperatures.

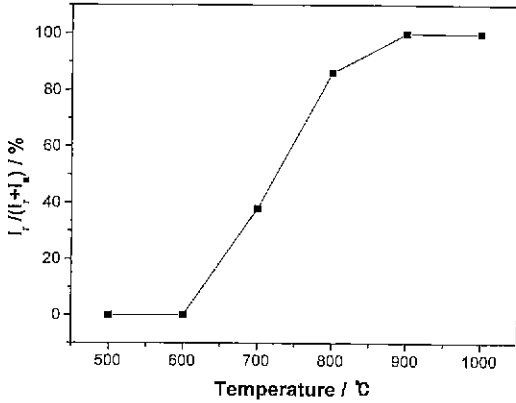


Fig. 5. Relative intensity of rutile calcined at various temperatures, where I_r is intensity of rutile (110) plane and I_a is intensity of anatase (101) plane

Fig. 6은 출발용액의 농도를 달리하여 제조한 분말을 500°C에서 2시간 동안 하소하고 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 이때의 입경은 농도 0.1M, 0.2M 그리고 0.5M에 따라 각각 0.2, 0.7 μm 그리고 0.8 μm 로 농도가 증가함에 따라 입경이 증가함을 볼 수 있다. 농도가 증가함에 따른 평균 입경의 증가는 각 농도에서의 에멀전 제조시, 에멀전의 크기는 동일하더라도 농도가 높을수록 에멀전에 포함되어 있는 용질의 양이 많아지기 때문에 건조 및 분해과정에서 농도가 높을수록 분말의 평균 입경은 커지는 것으로 생각된다

Fig 7은 출발 용액의 농도를 달리하여 제조한 분말을 500°C에서 하소하여 BET법을 이용해서 측정한 비표면적이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 출발 용액의 농도가 0.1M일 때 가장 큰 비표면적인 141 m^2/g 를 보였고, 0.2, 0.5M일 때는 각각 104, 33 m^2/g 를 보였다. 비표면적으로부터 계산한 평균 입경은 출발용액의 농도가 0.1M일 때 11 nm이고, 0.2M, 0.5M일 때 각각 15, 47 nm로 나노 사이즈의 미립자임을 알 수 있었다. 이상의 SEM 사진과 BET 비표면적으로부터 알 수 있는 것은 분말입자가 염이 분해하여 생성한 것이므로 submicron 크기의 구형 형상이지만 다공성이고 매우 미세한 나노 사이즈의 1차 입자로 생성되었음을 추측 할 수 있었다.

3.3. UV/Vis 스펙트럼에 의한 흡수강도 변화측정

Fig. 8은 하소온도 증가에 따른 UV/Vis 흡수 강도 변화를 측정된 결과이다. 시료는 여러 온도에서 하소한 분말을 quartz 홀더에 부착하여 특성을 측정하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 anatase 단일상으로 되어있는 600°C까지의 온도에서 하소한 분말은 500~380 nm 파장 범위에서는 흡수를 보이지 않다가 380 nm 부근에서 급격

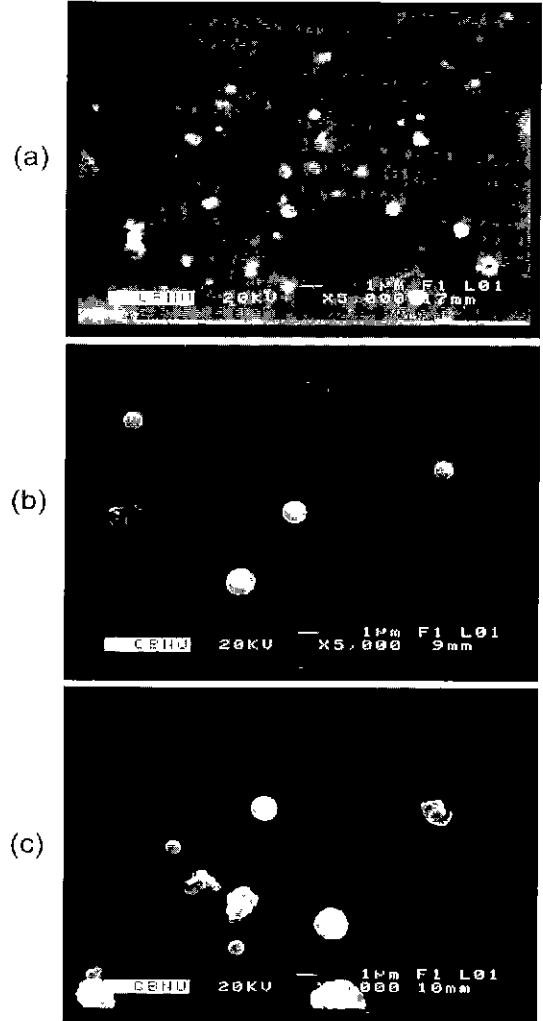


Fig. 6. SEM photographs of powder prepared with various concentration and calcined at 500°C. (a) 0.1M, (b) 0.2M and (c) 0.5M.

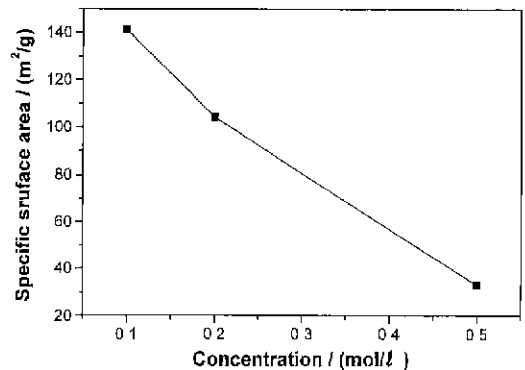


Fig. 7. Specific surface area of powders prepared with various concentration and calcined at 500°C.

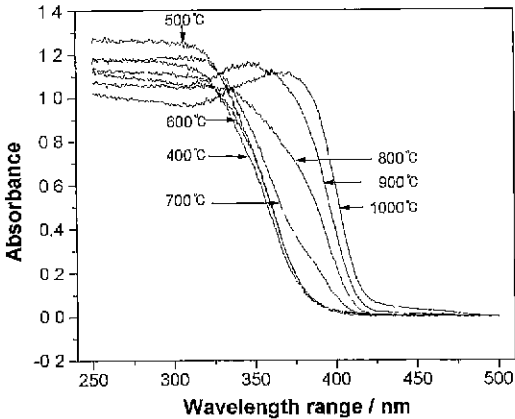


Fig. 8. UV/Vis absorption spectra of powders calcined at various temperatures.

한 광 흡수를 보이고 320 nm 부근에서 평탄한 영역을 보였다. 그러나 rutile이 생성되기 시작하는 700°C에서부터는 흡수단이 점점 장파장 영역으로 이동됨을 확인할 수 있고, 1000°C에서 하소한 분말은 420 nm 부근에서 급격한 광흡수를 시작하여 380 nm 부근에서 최고치를 보여주고 있다. 이러한 현상은 600°C까지는 anatase 단일상만의 광흡수 특성을 보여주고, 700°C부터는 anatase와 rutile이 공존함으로써 anatase와 rutile의 광 흡수특성이 동시에 나타나는 것으로 보여지며, rutile 단일상이 생성되는 900°C부터는 rutile의 광흡수 특성이 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 X선 회절분석으로부터 rutile 단일상으로 동정되는 900과 1000°C 하소분말의 경우에 흡수특성이 하소온도가 높은 1000°C가 더욱 장 파장쪽으로 이동되었는데 이것은 rutile 결정이 좀더 발달된 것에 기인한다고 생각된다.

Fig. 9는 출발용액의 농도를 달리하여 500°C에서 하소

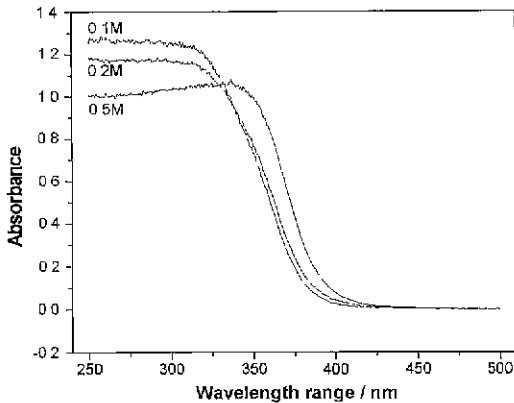


Fig. 9. UV/Vis absorption spectra of powders calcined at various concentration and calcined at 500°C.

한 분말의 UV/Vis 흡수 강도 변화를 측정한 결과이다. Fig. 9에서 농도가 0.1M에서 0.5M로 증가함에 따라 광 흡수가 380 nm~400 nm으로 점점 장파장으로 이동되는데 이러한 현상은 결정입자의 성장에 의한 영향으로 생각된다. 반면에 농도가 감소함에 따라 광 흡수 강도가 증가하는데 이는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 출발 용액의 농도가 감소함에 따라 분말의 비표면적이 커져서 자외선을 흡수할 수 있는 면적이 커지기 때문이라 생각된다. 최대 흡수 강도를 나타내는 농도는 비표면적이 가장 큰 0.1M에서 제조한 분말이었다.

4. 결 론

에멀전법으로 합성한 TiO₂ 분말의 특성에 대한 결과는 다음과 같다.

- 1) 건조한 분말의 결정상은 anatase이었고, 700°C부터 rutile이 형성되기 시작하였으며, 900°C에서 단일상의 rutile이 생성되었다
- 2) 출발용액의 농도가 낮아질수록 비표면적이 증가하였다. 출발용액의 농도가 0.1M 일 때, 비표면적은 141 m²/g이었으며, 비표면적으로 계산한 평균 입경은 11 nm 이었다.
- 3) 600°C까지의 하소분말에서는 anatase의 광흡수 특성을 보였고 하소온도가 높아 질수록 rutile상의 생성으로 광흡수가 장파장으로 이동되었다.
- 4) UV/Vis 흡수강도는 출발용액의 농도가 0.1M이고 500°C에서 하소한 분말이 380 nm부근에서부터 가장 큰 흡수 강도를 보였다.

REFERENCES

1. T Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, "Effect of Activated Carbon Content in TiO₂-loaded Activated Carbon on Photodegradation Behaviors of Dichloromethane," *J. Photochem and Photobiology A : Chem*, **103**, 153-157 (1997).
2. 이태규, 김동형, 조서현, 오정무, "Slurry batch형 광화학 반응기를 이용한 페수내 의 Trichloroethylene의 분해," *Solar Energy*, **12**(3), 10-20 (1992).
3. T. Ikemoto, K Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of Ti(OC₂H₅)₄," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **93**(5), 261-266 (1985).
4. 김선재, 박순동, 전치중, 김정호, 이희균, "TiOCl₃ 수용액으로부터 자발적으로 일 어나는 균일침전에 의한 결정상 TiO₂ 단분산 초미분체의 제조," *요업학회지* **35** (11), 1212-1221 (1998).
5. 김동형, 이태규, 김광복, 이승원, "Sol-Gel법으로 제조한

- TiO₂의 광촉매 활성도.” 한국 재료학회지, 6(3), 282-288 (1996).
6. T. Hashishin, J. Murashita, A. Joyama and Y. Kaneko, “Oxidation-Resistant Coating of Fibers with TiO₂ by Sol-Gel Method,” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 106 (1), 1-5 (1998).
 7. 전치중, 박순동, 김선재, 김경호, 유석범, 정용환, “반응 압력이 나노크기 결정 TiO₂ 초미립 분말 형성에 미치는 영향,” 요업학회 춘계총회 연구발표회 초록집, p 173 (1999).
 8. B. H. Kim, J. W. Moon, J. Y. Lee and Y. K. Choi, “Synthesis of Perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Powder by Emulsion Method.” *J. Ceram. Soc Jpn* 107(2), 115-118 (1999).
 9. Y. K. Choi and B. H. Kim, “Synthesis of Li Mn₂O₄ Cathode Materials by Emulsion Method and Its Electrochemical Properties,” *Kor. J. Ceram.*, 5(3), 250-254 (1999)
 10. 최연규, 김복희, “에멀전법을 이용한 LiFe_xMn_{2-x}O₄ 양극 활물질 합성 및 전기화학적 특성,” 요업학회 춘계총회 연구발표회 초록집, p 83 (1999).
 11. Y. K. Choi and B. H. Kim, “Synthesis of Li-Ni_xMn_{2-x}O₄ Cathode Materials by Emulsion Method and Its Electrochemical Properties,” Proceedings of NCF₃ & IMA'99, pp 172-173 (1999).