

화염법에서 TiO₂ 나노분말의 결정구조에 미치는 공정변수의 영향

Effect of processing variable on crystal structure of nanophase TiO₂ synthesized by flame method

#고려대학교 공과대학 재료금속공학부 지현석* · 허무영
한국과학기술연구원 나노재료연구센터 안재평 · 박종구

1. 서 론

나노재료는 분말, 박막, 벌크, 복합재료 등 다양한 형태를 가지며 이중 나노분말재료는 기술적, 경제적 측면에서 활용 단계까지 이르게 되었다. 나노분말을 제조하는 방법은 매우 다양한데 기존의 습식공정에 의해 제조된 나노분말들은 불순물 문제 및 공정후의 응집 문제를 근본적으로 갖고 있었다. 이러한 습식공정의 문제점을 극복하기 위하여 도입한 방법이 기상반응법이다. 본 연구에서 채택한 기상반응법은 가스형태의 전구체를 고온에서 반응시켜 산화물계 나노분말을 만드는 방법으로 전구체의 순도를 조절함에 따라 고순도의 나노분말을 제조할 수 있고, 다양한 전구체를 이용하여 다양한 분말을 제조할 수 있으며, 그 제조공정이 단순하다는 장점을 갖고 있다.[1]

나노분말 합성에 있어서 기술상의 관건은 제조공정의 안정성 (분말 특성 제어)과 경제성 (낮은 제조단가)의 확보가 중요한데, 이러한 측면에서 독일, 일본 등에서는 이미 상업적인 생산공정으로 채택 사용되고 있다. 그러나 아직까지 전구체의 종류, 버너의 형상, 가스의 종류 등의 공정변수가 합성공정에 미치는 영향이 명확하게 밝혀져 있지 않기 때문에 합성공정을 안정화하는 것이 용이하지 않다.

최근 SiO₂와 함께 합성공정이 활발히 연구되고 있는 TiO₂ 나노분말은 태양전지, 센서, 안료, 화장품, 광촉매 등에 사용되고 있으며, 환경문제가 대두됨에 따라서 광촉매 특성을 갖는 TiO₂ 나노분말은 환경오염 물질들을 분해하는 소재로써 각광을 받고 있다. n-TiO₂ 광촉매 특성은 결정구조, 결정성 및 입자 크기와 같은 분말 특성에 직접 연관된 것으로 보고되었다. n-TiO₂는 주로 아나타제와 루틸상으로 제조되는데, 광촉매 특성을 향상시키기 위해서는 아나타제상을 갖도록 합성공정을 제어하는 것이 필요하며, TiO₂가 갖는 고유한 에너지 밴드갭을 적절하게 제어하는 것이 필요하다[2]. 본 연구에서는 화염법에서 가장 중요한 버너 형태를 확산형 및 건형버너로 설계하여 합성공정의 변수를 제어하여 n-TiO₂의 분말특성을 추적하였다. 특히 아나타제, 루틸 및 비정질 상을 갖는 TiO₂ 나노분말의 합성기구를 분말의 온도변화 측면에서 고찰하였다.

2. 실험방법

화염법을 이용하여 TiO₂ 나노분말을 합성하기 위해 사용된 전구체는 비교적 손쉽게 구입할 수 있는 TTIP(tetra titanium isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄)를 사용하였다. 기상반응법에 의한 나노분

말 합성장지에서 버너는 분말의 생산량과 품질을 결정하는 가장 중요한 부분이다. 본 연구에서는 일반적인 원통 모양의 확산형 버너와 새롭게 설계된 건형버너를 이용하였다. 확산형 버너는 불꽃과 전구체 기체가 서로 경계면을 가지면서 분말을 형성하므로 분말의 크기를 조절하는데 한계가 있다. 본 연구에서는 확산형 버너의 형태를 건(gun)형태의 혼합형 버너(건형 버너)를 제조하여 합성에 사용하였다. 이송가스, 산화가스, 연료가스는 각각 N_2 , O_2 , CH_4 였고 버너에 공급되는 전구체 양, 가스 유량 및 산화가스/연료가스의 비 등이 TiO_2 의 제조를 위한 실험조건으로 사용되었다. 제조된 분말은 XRD, TEM, SEM, SMPS 등을 이용하여 구조분석 및 크기측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

버너의 종류에 따라 합성되는 TiO_2 의 대표적인 투과전자현미경 미세조직이 그림 1에 제시되었다. 제조된 나노분말은 모두 완전한 구형에 가까운 모양이었고, 응집정도는 대단히 적었다. 건형 버너에 의해 제조된 TiO_2 분말은 약 80nm의 평균 크기를 갖는 구형이었으며 확산형 버너에 비해 좁은 입도 분포를 나타내었다. 이것은 기화된 전구체가 화염에 도달되기 전 균일하게 반응가스와 혼합된 후 화염에 도달함으로써 비교적 균일하게 핵 생성되었기 때문이다. 또한 기상반응법에서 증발조의 온도를 높여주고 전구체 공급라인의 온도를 적정하게 유지할 때 좀더 균일한 크기의 TiO_2 나노분말이 얻어졌다.

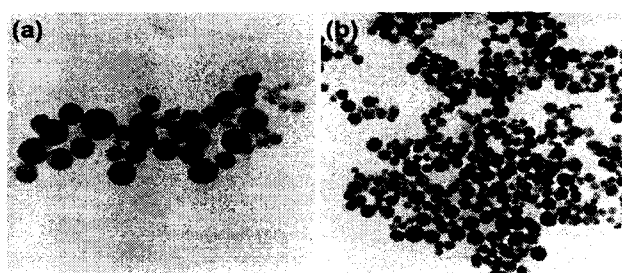


Fig. 1. TEM micrographs of TiO_2 synthesized by (a) diffusional burner and (b) gun-type burner. The powders were synthesized under same condition, which was the temperature of precursor: $200^\circ C$, the flow rate of carrier gas: 0.5 slm, O_2 : 0.5 slm and CH_4 : 0.3.

확산형 버너에서 제조되는 TiO_2 는 모두 약 10%의 루틸상을 포함하는 아나타제상이 얻어지는데 반하여 건형버너에서 제조되는 TiO_2 분말은 그림 2의 XRD 결과와 같이 다양한 결정구조로 제조되었다. 그림 2는 건형 버너에서 연료비(O_2/CH_4)에 따라 제조되는 TiO_2 의 상변화에 대한 XRD 측정 결과이다. 연료비 높아질수록, 즉 공급되는 산소가스의 유량이 많아질수록 합성되는 TiO_2 에서 아나타제상이 증가하였고, 연료비가 3.3 이상에서 루틸상은 거의 관찰되지 않았다. 또한 동일한 연료비에서 이송가스의 양을 0.2 slm으로 줄일 때 100% 아나타제상이 제조되었다.

4. 결론

본 연구에서는 화염법을 이용하여 티타늄에톡사이드 전구체를 기상반응시켜 나노 TiO_2 분말을 합성하였다. 확산형 버너와 본 연구실에서 새로 설계한 건형버너로부터 합성된 TiO_2 분말은 버너형에 상관없이 모두 구형이었으며 응집도는 매우 낮았다. 확산형 버너에 비해 건형버너는 TiO_2 분말의 아나타제상과 루틸상 비를 제어할 수 있었다.

본 연구에서는 연료비 또는 이송가스의 유량과 같은 공정변수에 따라 제조되는 TiO_2 분말의 상

비가 바뀌었으며 이러한 결과는 화염 반응구역에서의 온도 분포를 이용한 냉각속도 변화를 이용하여 해석되었다.

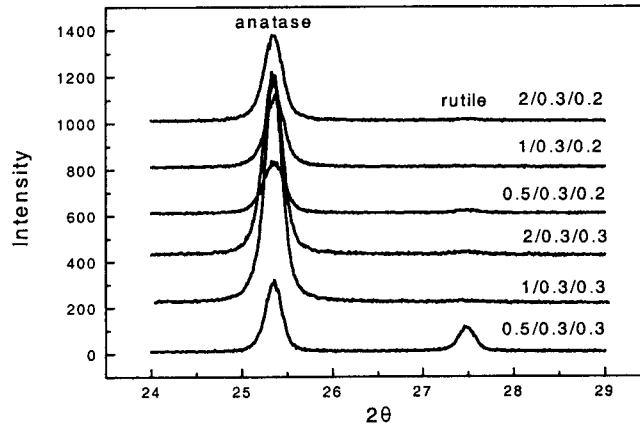


Fig. 2. XRD spectra showing the variation of crystal structure in TiO_2 with various flow rates of oxygen, methane and carrier gas in gun-type burner. Figs. 2(a) and (b) show the effect of the flow rate of carrier gas on the phase of TiO_2 . In the flow rate of 0.2 slm N_2 , nanopowder TiO_2 was a fully anatase phase in crystal structure.

참고문헌

- [1] S. Vemury, S. E. Pratsinis and L. Kibbery, J. Mater. Res., 12, 1031 1997.
- [2] K. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65(1), 1992.