Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 9, No. 2, 2002

기계적 합금화법으로 제조된 Cu/TiO_2 촉매용 분말의 상변화 특성

안인섭 · 배승열 · 이영란 · 고봉석
경상대학교 재료공학부 및 공학연구원

Phase Transformation Properties of Cu/TiO_2 Photocatalyst Powders Fabricated by Mechanical Alloying

In Shup Ahn, Seoung Ryul Bae, Young Ran Lee and Bong Seok Ko
Department of Materials Science & Engineering, and ERI, Gyeong Sang National University, Chinju, Gyeong-nam, Korea 660-701
(Received 6 March 2002 ; Accepted form 15 April 2002)

Abstract In order to obtain the nano size 10wt%Cu-TiO_2 composite powders by mechanical alloying method for useful composite catalysis, the effects of mechanical alloying time on the formation of 10wt%Cu-TiO_2 composite powders were analyzed. The phase transformation behaviors were experimented as the heat treating temperature increased. Homogeneous 10wt%Cu-rutile type TiO_2 composite powders were synthesized in 40 hours by mechanical alloying. After 60 hours mechanical alloying, 50 ㎚ size TiO_2 powders were obtained. Both the phase of mechanically alloyed 10wt%Cu-TiO_2 and pure TiO_2 powders were not transformed to anatase after annealing at the temperature range between 350 to 500°C. The intermetallic compound of Cu_2Ti_4O was formed after 10 hours mechanical alloying, however it could be considered that this intermetallic phase dose not prevent the transformation fo rutile TiO_2 to the anatase phase after heat treatment at the temperature between 350 and 550°C.

Keywords : Mechanical alloying, TiO_2, Photocatalyst

1. 서 론

합금원소를 구성하는 성분원소 분말을 합금화시키거나 모합금에 산화물을 분산강화시켜서 복합화시키는데 주로 이용되어 온 기계적합금화법(Mechanical Alloying: MA)에 대한 연구는[1-3] 재료개발을 위한 기존의 방법에 비해 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경문제의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에 응용이 되고 있다.[4-6]

최근에는 산업이 급속하게 발달함에 따라서 환경문제에 대한 관심이 높아지고 있으며 물이나 공기 중에 함유되어 있는 유해물질을 처리하는데 기존의 산화처리공정을 조합한 새로운 처리 공정이 요구되고 있어 촉매제조공정에도 MA법이 도입되고 있고 그 중에 하나로는 산화물 광촉매 제조공정을 들 수 있다.[7-11]

광촉매는 미약한 자외선만으로도 대기중에 존재하는 NOx, SOx 등의 유해 가스를 분해할 수 있으며, 대량의 물질처리보다는 환경정화를 위한 미량의 오염물질 분해에 많이 이용된다. 이러한 광촉매 반응은 유기물질 분해시 빛에너지를 사용하기 때문에 다른 분해방법과는 달리 처리 후 환경오염의 문제가 없다는 장점이 있다. 광촉매 반응이란 반도체 재료에 band gap energy이상의 빛에너지를 조사하면 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로의 전자전이가 일어나며, 이때 생성된 전자와 정공(hole)이 흡착물질로 이동함으로서 흡착된 유기물질을 산화 · 분해하는 반응을 말한다.

광촉매물질로 이용할 수 있는 것으로는 ZnO, TiO_2 ,ZnS, CdS 등이 있으나 반도체 촉매의 기본적인 특성, 즉 광학적 활성, 가시광선 및 자외선 영역빛의 이용도, 생물학적·화학적인 안정성 그리고 경제적인 측면에서 살펴볼 때 TiO_2가 가장 우수한 것으로 알려져 있다.[12] TiO_2광촉매는 용액이나 기체상에서 반응이 가능하며, 분말상태로 사용시 광촉매반응이 일어날 수 있는 반응면적을 넓게 제공할 수 있어 유기화합물의 산화처리 효과가 매우 뛰어나다. 이러한 TiO_2는 크게 세가지 결정구조를 가지는데 정방정계(tetragonal) 구조를 가지는 anatase상과 rutile상이 있고, 사방정계(orthorhombic)구조의 brookite상이 있다. 이중 anatase상은 600°C 이하의 저온에서 형성되며 광촉매 특성이 가장 우수하고, rutile상은 고온 안정상으로 열적으로 안정하며 높은 굴절률 및 광투과율을 가지고 있다.[12]

이러한 광촉매반응은 빛에너지를 이용한 반응으로 약한 광원(3.2 eV이상)에서도 높은 효율과 반응이 진행될 수 있다. 하지만 그 광원이 자외선 영역을 벗어나거나 광원이 닿지 않는 곳에서는 절대로 반응이 일어나지 않는다는 단점이 있다.

따라서, 광촉매의 이러한 한계점을 극복하기 위해서 활성탄 및 Zeolite등의 흡착제와 TiO_2를 혼합하여 사용하는 방안과 또 다른 반응촉매인 Pt, Ag, Cu 등과의 복합재료로 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자의 방법은 흡착제가 오염물질을 흡착하고, 흡착제의 표면확산 반응에 의해 이동된 반응물질이 TiO_2의 광촉매 반응에 의해 분해되는 방법이다. 후자의 방법은 TiO_2 광촉매에 Pt, Ag, Cu 등의 금속촉매를 첨가하여 광원이 없을 때에도 촉매반응을 할 수 있게 고안된 방법이다.[13] 이러한 전자와 정공의 재결합 과정을 억제하기 위해서 TiO_2표면에 금속을 붙여서 전자의 역행을 막는 전자 수용체를 만들어 주는 것이다. 이러한 반응이 활발히 이루어지기 위해서는 반응표면적이 넓어지는 것이 중요하며 금속과 TiO_2분말입자의 나노화로 이러한 요구를 충족시킬 수가 있다.[14]

따라서 본 실험에서는 금속으로는 가격이 비교적 저렴하면서 촉매특성이 좋은 Cu를 이용하여 빛이 존재하지 않을 때에도 광촉매 반응이 일어날 수 있는 nano 크기의 Cu/TiO_2 광촉매 복합분말을 MA방법으로 제조가 가능한지 여부를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 분말은 CERAC사의 anatase 형 TiO_2(purity: 99.9%, -325 mesh) 분말과 창성(주)사에서 제조한 Cu(purity: 99.9%, -325 mesh)분말을 사용하였다. MA 장치로는 독일의 Zoz사에서 제작한 Simoloyer(수평식 고에너지 볼밀)를 사용하였으며, 용기의 용량은 500 cc이며, 볼은 직경 5 mm인 스테인레스 스틸 볼을 사용하였다. 용기벽, 분말 그리고 볼과의 마찰에 의한 온도상승으로 발생하는 과잉압접을 방지하기 위해서 용기 주위에 2 liter/min의 냉각수를 흘려 주었으며 용기내의 압력을 1기압으로 유지하였다. 볼과 분말의 비는 16:1로 하였으며 분말의 양을 100 g으로 하였다. 실험에 사용된 분말은 10 wt.%Cu/TiO_2의 조성으로 대기분위기에서 800 rpm의 속도로 1~60시간 동안 MA하였다.

MA시간에 따른 Cu/TiO_2분말의 형상과 크기변화를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)으로 관찰하였다. 또한 제조된 Cu/TiO_2복합분말에서 TiO_2와 Cu원소 분포의 균일정도를 조사하기 위해 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) mapping을 하였다.

MA시간에 따른 상변화는 X-선 회절 시험(X-ray Diffraction :XRD)과 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 조사하였다. Target으로는 Cu-Kα를 이용하였고, scanning 속도는 4°/min으로 하였으며 측정범위는 20~80°까지 측정하였다. 또한 XRD 실험결과 얻어진 피이크로부터 TiO_2 및 Cu의 결정립 크기를 측정하였다.

MA복합분말에서 환원된 Cu와 anatase 형 TiO_2결정상을 얻기위하여 2시간동안 350-500°C의 범위의 수소분위기에서 열처리하였다. 열처리한 복합분말의 상변화특성을 XRD 및 DSC를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 원료분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 1(a)는 TiO_2로서 평균 0.5 μm 크기를 가지며 둥근 형상의 미세한 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림1(b)는 Cu분말로 평균 15 μm 크기의 불규칙한 형상을 보여준다. 본 실험에서는 anatase 형의 TiO_2를 사용하였다.

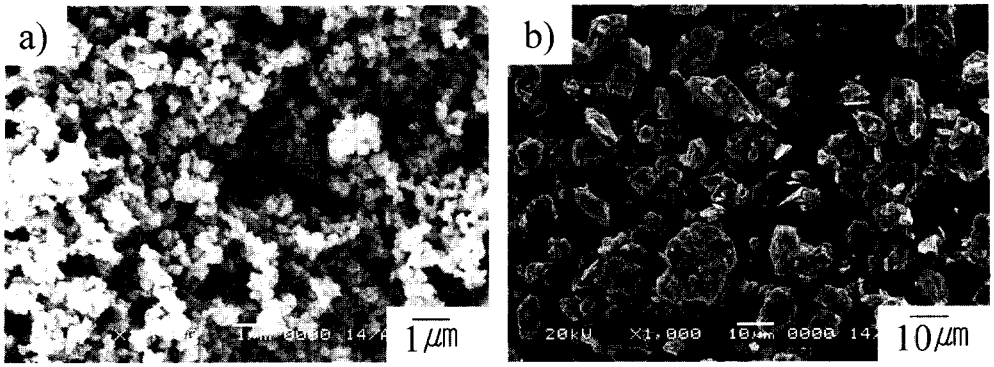

Fig. 1. SEM photographs of (a) TiO_2 and (b) Cu powders.

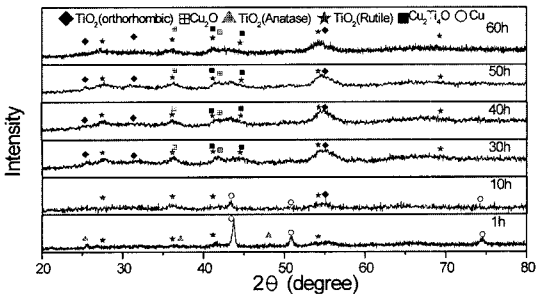

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed 10wt.%Cu/TiO_2 powders for various times; 1, 10, 30, 40, 50, 60 hours.

그림 2는 Cu/TiO_2 복합분말을 1, 10, 30, 40, 50, 60시간 기계적합금화하는 동안 상변화를 XRD로 분석한 그래프이다. 그림에서 1시간동안 MA한 경우는 anatase TiO_2상 외에 새로운 rutile형의 TiO_2가 생성된 것을 관찰할 수 있다. 또한 합금화 30시간 이후에는 Cu 피이크의 강도는 현저히 감소하였으며, anatase상은 거의 소멸되었고 rutile상 외에 orthorhombic결정구조를 갖는 TiO_2상과 Cu의 산화물인 Cu_2O 그리고 Cu와 TiO_2의 화합물로 여겨지는 Cu_2Ti_4O 상이 나타남을 볼 수가 있었다. 이 Cu_2Ti_4O상은 MA시간이 증가할수록 강도가 더욱 뚜렷이 증가하였다. MA 30시간 이후에는 anatase TiO_2상은 완전히 사라지고 Cu 산화물 및 화합물 그리고 고온에서 안정한 orthorhombic상과 rutile상만 남아있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 상변화가 일어나는 이유는 MA시 분말내부의 잔류응력이 증가함으로써 초기 anatase TiO_2가 고온에서 안정한 TiO_2 (orthorhombic)상으로 변하고 최종적으로 rutile상으로 변한다고 알려져 있다.[15] 그런데 광촉매효과를 이용한 복합촉매의 특성을 극대화 시키기위해서는 Cu_2Ti_4O와 같은 상이 생성되지 않도록 해야하며 TiO_2상도 anatase상을 유지하도록 하는 조건하에서 입자크기를 나노화 하여야 한다. 입자크기를 나노화하려면 MA시간을 증가시켜야 하는데 MA시간이 길어질수록 Cu_2Ti_4O상의 출현을 방지하기는 어렵다. 따라서 Cu_2Ti_4O상의 출현을 방지하면서 나노 복합광촉매를 제조하기 위해서는 30시간 이하로 MA 하여야 한다고 생각된다.

그림 3은 Cu와 TiO_2분말을 1시간에서 60시간까지 기계적 합금화 한 후 분말의 형태와 크기 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 3(a)는 1시간동안 합금화한 분말로 원료분말에 비해 모양과 크기에 큰 변화가 없으나 분말이 서로 응집되어 덩어리져 가는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3(b)는 10시간 기계적 합금화한 분말로 1시간 MA한 분말보다 크기가 현저히 증가하였고 판상압접이 되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Cu와 TiO_2가 압접지배단계에서 판상화된 결과라고 생각된다. 그림 3(d)는 40시간동안 MA한 분말로 분말의 형태가 각형의 판상에서 임의방향 압접으로 이루어진 구형화 된것을 관찰할 수 있다. 또한 입자의 크기도 미세한 입자에서부터 큰 입자까지 넓은범위에 분포되어 있다. 이는 압접단계에서 판상화 된 분말이 40시간동안 합금화되면서 과잉압접과 동시에 부분적으로 입자가 파괴되어 생긴 결과이다. 40시간 이상 MA시키면 그림 3(e,f)에서 보여주는 바와 같이 분말의 크기는 점차 작아지고, 형태는 구형으로 유지되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 MA 50시간 이후로는 합금분말이 정상상태로 되어 압접

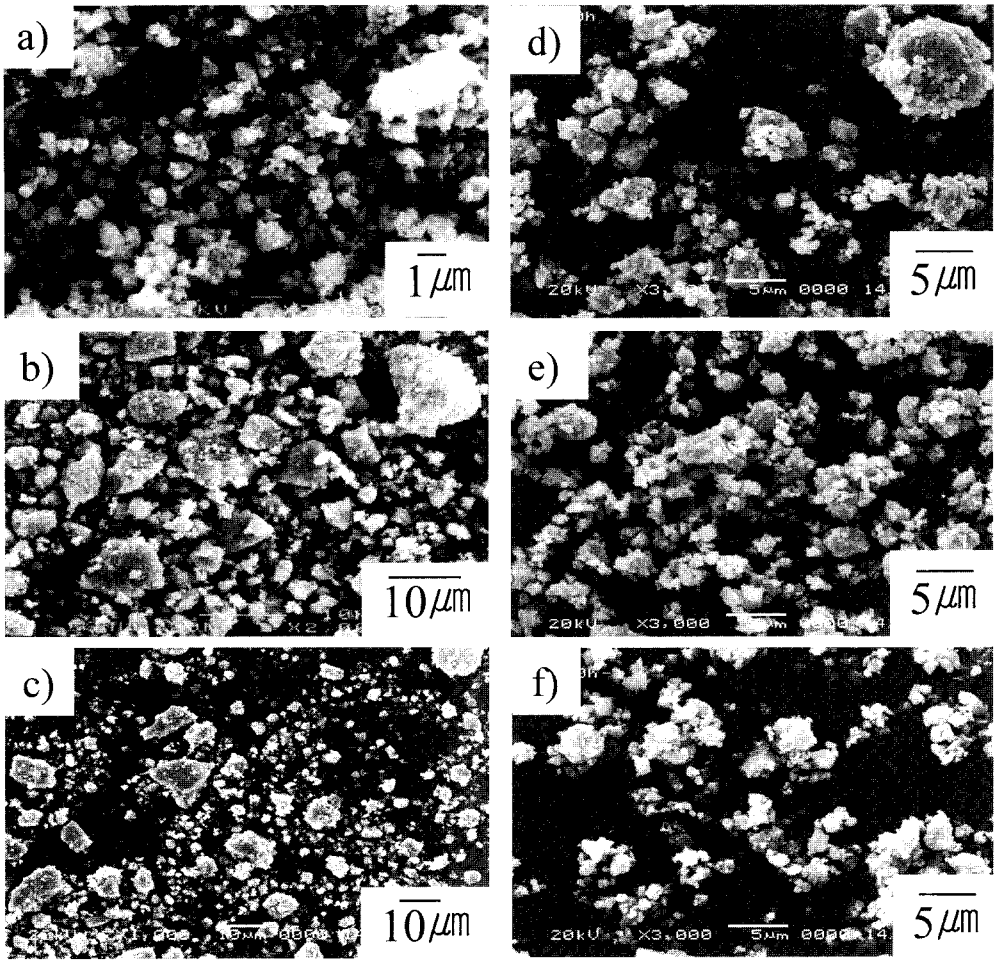

Fig. 3. SEM photographs of 10wt.%Cu/TiO_2 powders by mechanical alloying for various time intervals. (a) 1 hour (b) 10 hours (c) 30 hours (d) 40 hours (e) 50 hours (f) 60 hours

과 파괴의 평형을 유지하며 더 이상의 크기 및 형상에는 변화가 없는 것으로 생각된다.

그림 4는 MA시간에 따른 Cu/TiO_2 복합분말의 EDS mapping 결과이다. 그림 (a),(b)는 1시간 및 10시간 MA시킨 분말로 Cu와 TiO_2가 불균일하게 분포하고 있어 아직 분말의 복합화가 이루어지지 않았음을 확인 할 수 있으며, MA시간이 40시간으로 증가하면 임의방향 압접이 이루어진 큰 구형의 입자에서 Cu와 TiO_2가 균일하게 분포하고 있으며 파쇄되어 떨어진 작은 입자들은 아직 복합화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 50시간 이후부터는 압접과 파괴가 반복되면서 Cu/TiO_2 분말이 정상상태로 되면서 합금화되어 파괴되어 떨어진 작은 입자까지도 Cu와 TiO_2의 분포가 매우 균일함을 관찰할 수 있다.

그림 5는 Cu와 TiO_2 복합분말을 60시간 MA 후 550°C의 수소분위기에서 1시간 및 2시간 열처리를 하여 X선 회절 분석을 한 그래프이다. 60시간 MA하였을 때는 입자의 미세화와 잔류응력에 의해 피이크의 broadening 현상이 나타나 있다. 주피이크의 반가폭을 측정하여 결정립을 계산해 본 결과 Cu 및 TiO_2 입자의 크기는 평균 85 nm이었다. 이들 혼합분말을 2시간 까지 열처리를 한 결과 Cu산화물이 소멸하면서 Cu피이크의 강도가 크게 증가하였으며 피이크의 폭이 감소한것으로 보아서 입자의 성장까지도 일어난 것으로 추측된다. 60시간 MA시킨 분말을 열처리를 함으로써 orthohombic 결정구조를 갖는

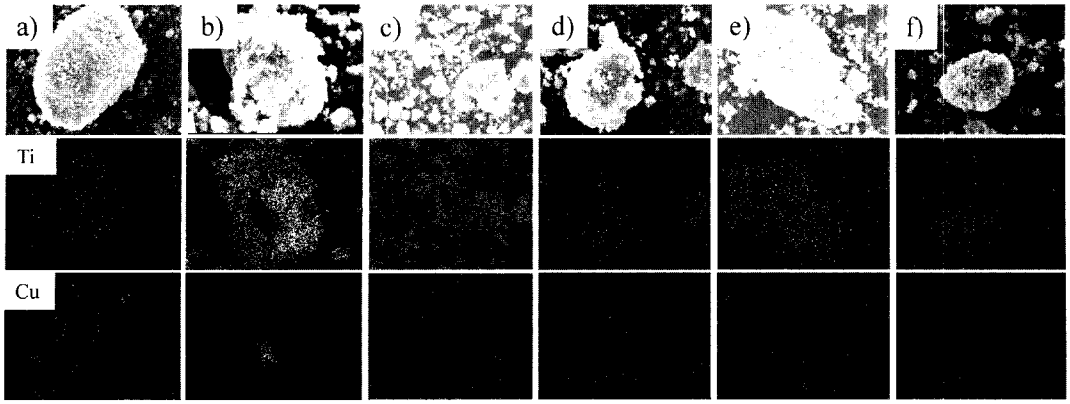

Fig. 4. SEM photographs and EDS mapping obtained from 10wt.%Cu/TiO_2 powders by mechanical alloying for various time intervals. (a) 1 hour (b) 10 hours (c) 30 hours (d) 40 hours (e) 50 hours (f) 60 hours

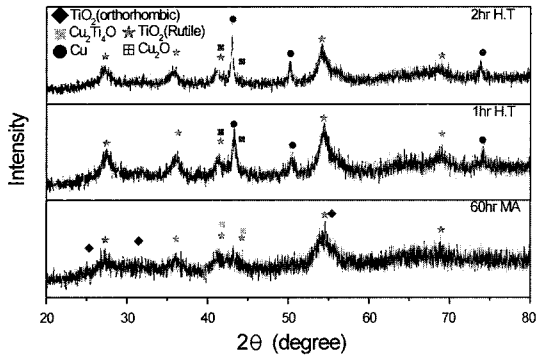

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed and heat treated 10wt.%Cu/TiO_2 powders at 550°C.

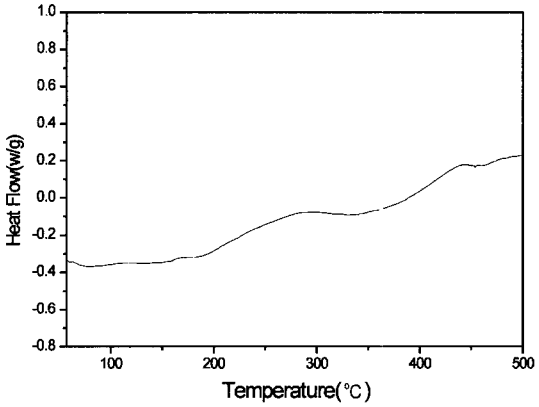

Fig. 6. DSC curve of Cu/TiO_2 powders mechanically alloyed for 60 hours.

TiO_2는 소멸되었으나 MA하였을 때 생성된 rutile형 TiO_2는 antase형으로 바뀌지 않았다. 이러한 현상은 350°C 및 400°C에서 2시간 동안 열처리를 했을 때도 마찬가지 결과를 보였다. 일반적으로 알려진 바에 의하면 rutile형 TiO_2는 600°C 이하에서 열처리에 의해 쉽게 anatase형 TiO_2로 변화한다고 되어 있다. 이와같이 열처리에 의해서 anatase형 TiO_2로 상변태가 되지 않은 원인을 조사하기 위하여 DSC 분석을 한 결과 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보여주는 바와 같이 MA시킨 복합분말은 200°C부터 온도가 증가함에 따라 지속적으로 약간의 발열반응이 일어났을 뿐 500°C 이하에서 어떤 상변화도 나타나지 않았다. 이러한 발열반응은 MA에 의해 분말이 심하게 변형되며 축적된 변형에너지가 승온과정중에 재결정화하는 과정에서 생성되는 것으로 추측된다.

열처리에 의해서도 rutile형 TiO_2가 anatase로 변화하지 않는 것이 복합제로 첨가된 Cu로 인해 생성되는 Cu_2Ti_4O 복합화합물의 영향이 때문인지를 확인해 보았다. 즉, 첨가된 Cu가 Cu_2Ti_4O 복합화합물을 형성함으로써 TiO_2의 anatase로의 상변화를 저해하는지 여부를 조사하기 위하여 Cu를 첨가하지 않은 상태로 똑같이 60시간 MA를 하여 이를 열처리하였다. 그림 7은 순수한 TiO_2를 60시간 MA시키고 열처리 한 후 X선 회절장치로 분석한 그래프이다. 그림 7에서 보여주는 바와같이 Cu가 첨가되지 않은 경우에도 열처리에 의해 anatase형 TiO_2로 상변태가 일어나지 않았다. 따라서 rutile의 결정구조를 갖는 TiO_2를 anatase로 변화시키는데 Cu_2Ti_4O가 저해 요소는 아니라고 판단된다.

본 실험을 통해서 Cu/rutile형 TiO_2의 고온복합촉

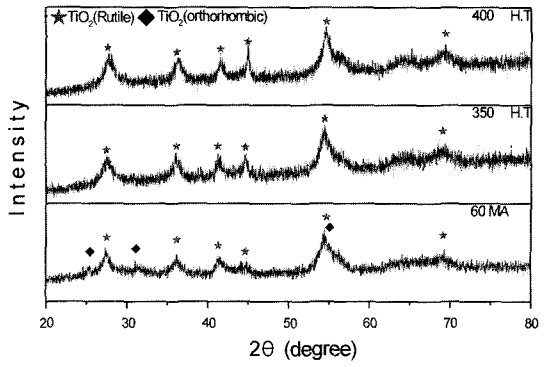

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of TiO_2 powders mechanically alloyed and heat treated at 350°C and 400°C.

매는 MA에 의해 수십나노크기로 제조하는 것이 가능하였다. 그러나 보다 더 양질의 복합촉매를 제조하기 위해서는 금속원소에 의한 화합물의 생성을 방지해야하는 연구도 앞으로의 과제로 생각되며, 또한 MA시킨 경우 600°C 이하의 온도에서 열처리를 하여도 anatse형 TiO_2로 상변태가 일어나지 않는 원인에 대해서는 후속적인 연구를 통하여 규명해야할 과제라 생각된다.

4. 결 론

10wt.%Cu/TiO_2의 조성으로 기계적 합금화한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MA 40시간 이후에 합금분말의 정상상태에 도달하였으며 분말의 평균입자크기는 5 μm이었다.

2. MA를 60시간 한 후 TiO_2 결정립의 크기는 85 nm이었으며, TiO_2분말과 Cu분말의 분포가 균일하였다.

3. MA를 30시간했을 때 새로운 화합물상인 Cu_2Ti_4O가 생성되었고, MA시간이 증가함에 따라 anatase상으로 부터 rutile상의 TiO_2로 변하였다.

4. MA시킨 분말을 350-550°C 사이에서 2시간 열처리 함으로 Cu_2O 로부터 Cu로 환원된 나노크기의 분산상은 얻을 수 있었으나 rutile형의 TiO_2는 anatase형으로 변화되지 않았다.

후 기

본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-005-E00005)에 의하여 연구되었으며 이에 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
2. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat Sci., **25** (1990) 399.
3. L. Schultz: J. Less-Common Metals., **145** (1988) 233.
4. R. Sundaresan and F. H. Froes: J. of Metals., **39** (1987) 22.
5. A.Calka: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1568.
6. I. S. Ahn, K. C. Jung and D. K. Park: J of Korean Powder Metallurgy Institute., **8** (2001) 253.
7. A. Fujishima and K. Honda: Nature (London)., (1972) 238.
8. A. L. Pruden and D. F. Ollis: J. Catal., **82** (1983) 404.
9. M. A. Fox. and M. T. Dulay: Chem. Rev., **93** (1993) 341.
10. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann: Chem. Rev., **95** (1995) 69.
11. 김선재: J. Kor. Inst. Met. and Mater., **39** (2001).
12. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: TiO_2 Photocatalysis, BKC, inc., (1999) 124.
13. 이상훈, 임형섭: TiO_2광촉매 반응의 원리 및 응용, 세라미스트., **2** (1999).
14. Flora Boccuzzi, Anna Chiorino, Maela Manzoli: Materials Science and Engineering., **15** (2001).
15. A. Gajovic, M. Stubicar, M. Ivanda: Raman spectroscopy of ball-milled TiO_2, Journal of Molecular Structure., (2001) 563.
16. J. S. Benjamin and T. S. Volin, Metall Trans., **5** (1974) 1929.