

초임계 유체를 이용한 초미립 TiO₂ 제조

송정환 · 임대영

배재대학교 공과대학 무기재료공학과
(1998년 6월 24일 접수)

Fabrication of Ultra-Fine TiO₂ Powders Using Supercritical Fluid

Jeong-Hwan Song and Dae-Young Lim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, PaiChai University
(Received June 24, 1998)

요 약

습식화학법의 단점을 극복하는 이상적인 분말을 제조하기 위해서는 용질분자가 용액내에서 활발하게 움직여 분자단위의 혼합이 가능하고 용매는 낮은 점도를 가져 용질분자의 움직임에 도움을 주어야 하며 얻어진 분말도 결정질이어야 한다. 이러한 조건을 동시에 만족시키는 분말제조방법으로 물질의 임계온도, 임계압력을 넘어 응축된 기상상태로 존재하는 초임계 유체를 이용하여 분말을 제조하였다. 용매인 에탄올이 초임계 유체 상태에서 분해될 때 생성된 몰로 titanium(IV) ethoxide를 가수분해시켜 이용도가 높은 TiO₂ 분말을 제조하였고, 이때 에탄올의 초임계 유체 조건인 270±3°C, 7.3 MPa에서 일차입자 크기가 20 nm인 결정질 아나타제 분말을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

In order to fabricate ideal powders, new processing is necessary in which the solute atoms in solution rapidly move to mix each other to the degree of molecular level, the viscosity of solution should be low not to effect the moving of solute atoms, and the powders could be directly obtained as crystalline. Supercritical fluid is defined as condensed gas state up to its critical pressure and temperature. In this paper, supercritical fluid methods were studied as a new ceramic processing of powder preparation. The crystalline powders of TiO₂ which are useful for electronic ceramic materials were fabricated by hydrolysis of titanium (IV) ethoxide using ethanol as a supercritical fluid at the condition of 270±3°C, 7.3 MPa for 2 hr. The crystalline anatase powders could be directly obtained and its primary particle size was 20 nm.

Key words : *Supercritical fluid method, New ceramic processing, Primary particle, Anatase TiO₂ powder*

1. 서 론

세라믹스의 최종물성을 결정짓는 분말을 제조하는데 있어서 분말이 가져야 할 특성으로서는 고순도이며, 화학적으로 균질할 것, 1차입자가 치밀하여 조직이 균질할 것, 1차입자의 입경이 작을 것, 입도분포가 좁을 것, 그리고 형상이 구형일 것 등이 요구된다.¹⁾ 특히 결정질이고 구형형태의 분말은 불순물 및 수축이 동반되지 않아 이론밀도에 근접한 소결체를 제조할 수 있으므로 최종적으로 세라믹스 물성의 향상에 크게 기여하리라 믿는다. 이런 요구에 부응하기 위해서 습식화학법(Wet Chemical Technique) 등이 연구되어 왔다.^{2,5)}

그러나 습식화학법에서도 공정의 특성상 많은 단점을

갖고 있다. 습식화학법의 대표적인 졸-겔법을 예를들면, 용액상태에서는 용질분자들이 균일하게 혼합되어 있으나 분말을 얻기 위해 첨가되는 산·알칼리 등의 첨가제에 의해서 용질분자들이 균일하게 침전되지 못하고 이때 사용되는 첨가제들은 분말의 표면등에 불순물로 남게 된다. 이렇게 얻어진 분말도 비정질이기 때문에 열처리가 필수적이며 이때 입자성장이나 부분적인 소결이 일어나므로 분말로서의 특성은 좋지 않게 된다.^{2,6,8)}

이러한 문제점을 해결하기 위해서는 용질분자가 용액내에서 활발하게 움직여 분자 단위의 혼합이 가능하고 용매의 점도가 낮아 용질분자의 움직임에 영향을 주지 않아야 하며 얻어진 분말도 결정질이어야 한다. 그러나 지금까지의 연구된 습식화학적 방법으로는 한계가 있어

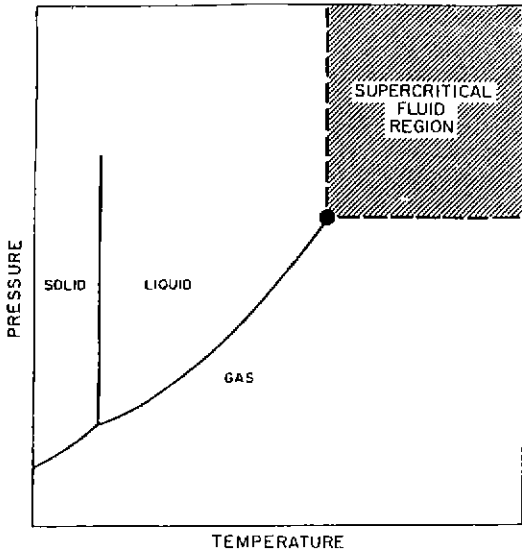


Fig. 1. Supercritical fluid region of a pure component.

이것을 해결할 수 있는 새로운 공정이 필요하게 된다. 초임계 유체는 Fig. 1과 같이 물질의 임계점보다 높은 온도, 압력에서 존재하는 응축된 가스 상태로 정의된다.^{9,10} 초임계 유체는 액체상도 기체상도 아닌 단일 유체상으로 액체상의 반응성 및 기체상의 침투성, 낮은 점도, 높은 용질 확산계수 등의 장점을 모두 갖추고 있다. Table 1은 초임계 유체 반응에 이용되는 물질의 임계상수인 임계온도, 압력, 그리고 밀도를 나타내었다.¹⁰ 극성 화합물 특히 수소결합에 영향을 받기 쉬운 물과 암모니아의 임계상수는 비극성 화합물의 임계상수보다 매우 높고 순수한 탄화수소의 임계압력은 거의 변하지 않으나 사슬길이, 환식, 방향족 구조에 따라 임계온도는 증가하게 된다. 초임계 유체의 특성은 유체의 용매특성과 유체 밀도와 관련되어 있다. 실험에서 많이 사용되는 에탄올의 임계밀도는 0.276 g/cm³로 액체밀도 0.795 g/cm³의 약 1/3 정도이며, 이 밀도의 변화가 용액상태에서의 에탄올과 다른 초임계 유체 상태의 에탄올 특성을 갖게

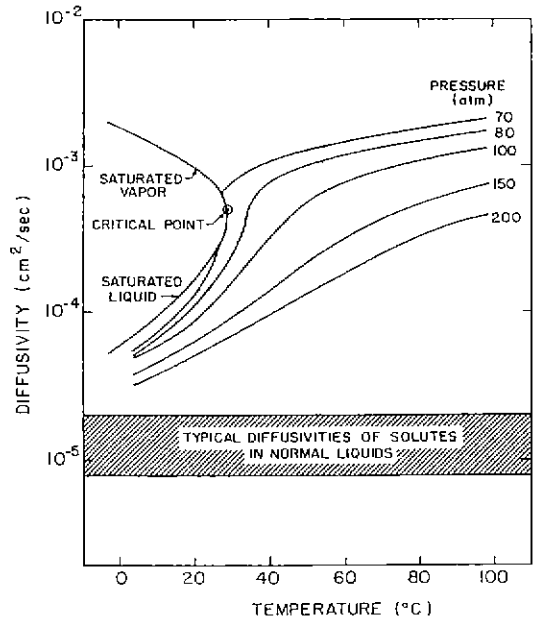


Fig. 2. Diffusivity of solutes in supercritical fluid and normal liquids.

한다. 일반적으로 반응속도는 용질분자의 이동도와 관계가 깊다. 용액 상태에서의 용질의 이동도는 10⁻⁵ cm²/sec로 온도에는 큰 관계가 없다. 그러나 초임계 유체 상태가 되면 용질분자의 이동도가 Fig. 2와 같이 10⁻⁴~10⁻³ cm²/sec로 최고 100배까지 증가하게 된다. 그러므로 초임계 유체는 반응속도에 관여하는 용질의 이동도가 용액보다 크게 향상되며 유체의 밀도가 용액의 1/3 정도로 작아지면서 점도가 급격히 저하되어 용질이 이동하는데 저항이 작아지고, 압력을 조절하면 반응에 관여하는 분자수를 크게 늘릴 수 있어 용액반응과는 비교도 안될 정도의 큰 반응성을 얻을 수 있어 이것을 이용하면 습식화학법의 단점을 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구는 BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 전자재료와 광촉매제

Table 1. Critical Parameters of Common Fluids

Compound	Boiling point(°C)	Critical temperature(°C)	Critical pressure (atm)*	Critical density (g/cm ³)
Carbon dioxide	-78.5	31.0	72.8	0.468
Ammonia	-33.5	132.5	111.3	0.235
Water	100.0	374.1	217.6	0.322
Methanol	64.6	239.4	79.9	0.272
Ethanol	78.3	243.0	63.0	0.276
1-Propanol	97.2	263.5	51.0	0.275
2-Propanol	82.2	235.1	47.0	0.273

*1atm ≈ 1.013 × 10⁵ Pa.

료로 널리 이용되는 TiO₂ 분말¹¹⁻¹⁴⁾을 제조하는데 있어서 습식화학법의 문제점을 개선한 초임계 유체 방법으로 화학적으로 균질한 결정질 분말을 얻고자 하였다. 또한 가수분해에 필요한 물의 첨가방법을 초임계 유체 상태에서 에탄올의 분해시 생성되는 물을 이용하여 분자단위에서의 균일한 가수분해가 가능한 새로운 공정의 응용 가능성을 살펴 보았다.

2. 실험방법

본 실험에서는 TiO₂ 분말의 출발원료로서 titanium(IV) ethoxide(Ti(OC₂H₅)₄, ALDRICH)와 용매로서 ethanol(C₂H₅OH, Hayman Limited, 99.9%)와 acetic acid(CH₃COOH, TEDIA, 99.7%)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 초임계 유체 장치는 Fig. 3과 같은 autoclave로서 용적은 800 ml이고 400°C, 300 atm(≈30 MPa)에서 사용할 수 있도록 stainless steel로 제작하였다. 초임계 유체 상태는 실험온도가 상승함에 따라 에탄올이 증발하여 기체상태가 되고 더 높은 온도조건에서 초임계 유체 상태가 된다.

출발물질인 alkoxide 원료는 습도에 매우 민감하기 때문에 가수분해 억제제로 CH₃COOH을 첨가하여 습도가 30% 이내로 조절된 glove box내에서 실험을 하였다. Table 2의 A와 같은 조성으로 균일 혼합하여 magnetic stirrer로 3시간 혼합하였다. 1회 실험한 양은 Ti(OC₂H₅)₄ 1 ml와 에탄올 20 ml이었다. 여러가지 조건에서 제조된 분말중 물성이 좋은 조건을 채택하여 대량의

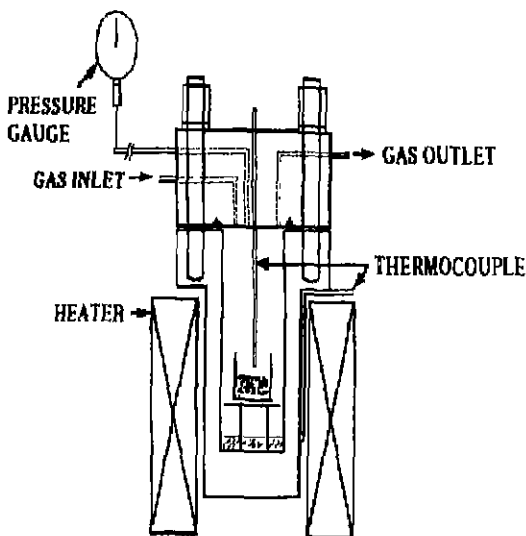


Fig. 3. Schematic diagram of the autoclave for supercritical treatment.

Table 2. Chemical Composition of Starting Materials

	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	Quantities of solution
A	0.115 mol	16.420 mol	0.058 mol	10 ml
	0.230 mol	"	0.115 mol	"
	0.460 mol	"	0.230 mol	"
	0.920 mol	"	0.460 mol	"
	1.840 mol	"	0.920 mol	"
B	0.230 mol	16.420 mol	0.115 mol	20 ml
				40 ml
				60 ml
				80 ml

미분말을 제조하기 위해 Table 2의 B와 같은 조성으로 실험을 하였다. 분말은 초임계 유체 반응 후, 원심분리기를 사용하여 3000 rpm 회전수로 10분간 침전시키고, 알코올로 세척후 다시 증류수로 2차 세척하여 dry oven에서 건조시켰다.

얻어진 분말의 형상과 크기를 주사전자현미경(TOPCON ABT-32)으로 관찰하였고 상관계와 결정화의 여부를 규명하기 위해 X-선 회절분석 장치(SHIMADZU XD-D1w)를 이용하였으며, 열화학적 변화는 TG-DTA(NETZSCH STA 409)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에탄올의 초임계 유체 조건 및 분해

에탄올의 초임계 유체 조건은 Table 1에서와 같이 T_c=243°C, P_c=63 atm(≈926.1 psi)이다. Fig. 4에 온도에 따른 에탄올의 양과 압력변화를 나타내었다. 에탄올은 autoclave 내의 온도가 상승함에 따라 액상에서 일부 기상으로 바뀌며 액-기상의 두 개의 상이 공존한다. 이 때는 온도에 따른 압력의 증가가 뚜렷하지 않다. 그러나 150°C 이상에서는 급격하게 압력이 증가한다. 이것은 에탄올이 전부 기체로 바뀌어 활발하게 움직이는 분자의 수가 증가하여 압력에 영향을 주기 때문이다. 이상기체 방정식으로 환산한 이론 에탄올의 양으로는 기체상태에서 초임계 상태로 변화하지 못하고 이론량의 1.75 배 이상에서 에탄올의 초임계 유체 상태로 변화하였다. 초임계 유체 상태로 변화하기 위해서는 그에 상응하는 기체 분자수가 필요하다.

에탄올의 분해과정은 다음과 같이 두가지로 예상된다.¹⁵⁾ 한 분자의 알코올에서 물 한 분자가 제거됨으로써 한 분자의 올레핀이 생기고, 에탄올 두 분자가 분해하여 diethylether와 H₂O가 생성된다. 에탄올이 초임계 유체 조건인 T_c=243°C, P_c=63 atm 이상에서 분해되어 생성된 H₂O의 양은 Karl Fischer법으로 분석한 결과 2.6%

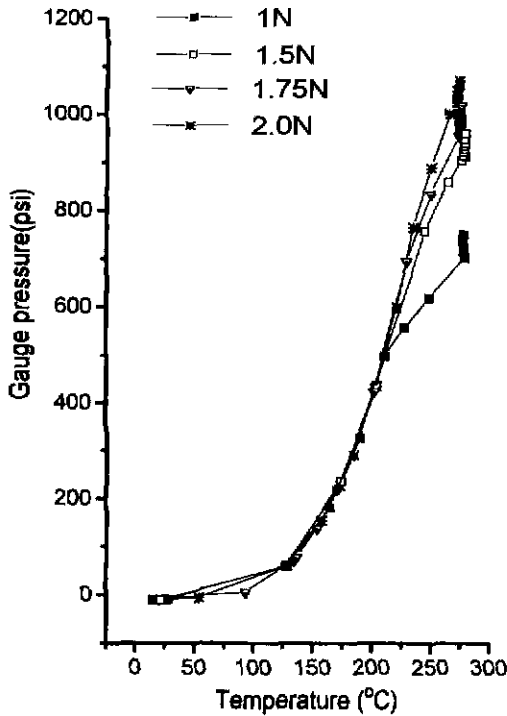
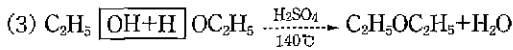
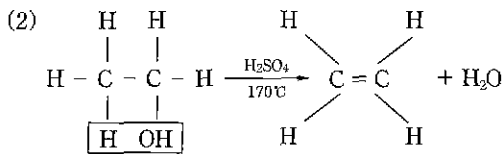
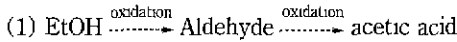


Fig. 4. Change in ethanol quantities and pressure with temperature.

이였으며 이 양은 $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 가수분해할 수 있는 이론치의 물양보다 충분히 많은 양이었다.¹⁶⁾



3.2. 초임계 유체법으로 제조된 분말의 특성

습식화학법의 대표적인 줄-겔법은 분말을 얻기 위해 알콕사이드 원료를 가수분해시키기 위한 물을 첨가하게 되는데 이때 급격히 가수분해가 일어나는 $Ti(OC_2H_5)_4$ 와 같은 원료는 물의 확산으로 인하여 용액의 표면과 내부에서의 가수분해 반응이 불균일하게 일어난다. 초임계 유체법은 이런 물의 첨가 방법을 개선할 수 있다. 용액 상태로 혼합되어 있는 에탄올과 $Ti(OC_2H_5)_4$ 는 초임계 유체 상태로 되면서 분자상태까지 균일하게 혼합되어 있는 상태가 되고 이때 에탄올이 분해되어 물이 생성되면 $Ti(OC_2H_5)_4$ 와 균일하게 분자상태까지 물을 첨가하게

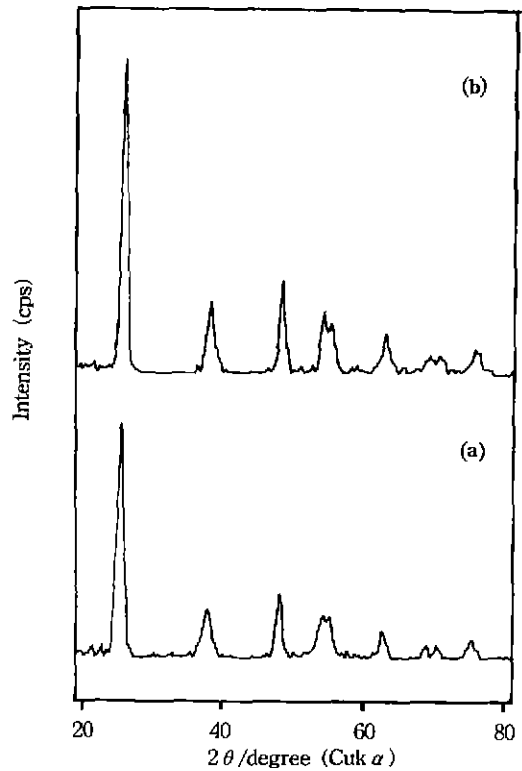


Fig. 5. XRD pattern for powders which was obtained in supercritical fluid treated at various temperature and pressure. (a) $270 \pm 3^\circ\text{C}$, 7.3 MPa for 2 hr and (b) 300°C , 9.2 MPa for 2 hr.

되는 것처럼 가수분해 반응이 균일하게 진행된다. Fig. 5은 초임계 유체에서 얻어진 분말의 X선 회절분석 결과이다. $270 \pm 3^\circ\text{C}$, 7.3 MPa의 에탄올 초임계 유체 조건에서 처리하여 얻어진 분말은 결정질 아나타제(anatase)

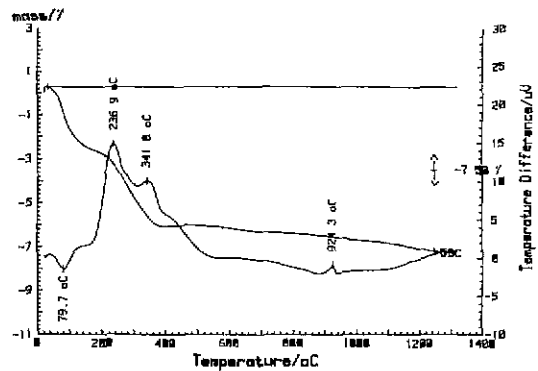


Fig. 6. TG-DAT curves for powders which were obtained in ethanol supercritical fluid at the condition of $270 \pm 3^\circ\text{C}$, 7.3 MPa for 2 hr.

분말로 얻을 수 있었다. 초임계 유체 조건을 300°C, 9.2 MPa로 변화시키면 peak의 폭이 좁아지고 모양이 sharp하게 되어 결정도가 더욱 좋아진 아나타제 분말을 얻을 수 있었다.

에탄올의 초임계 유체 조건 270±3°C, 7.3 MPa에서 얻어진 분말의 TG-DTA 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 80°C 부근에서 분말 세척시 부착된 에탄올과 수분의 증발에 관계되는 흡열 peak가 나타난다. 240°C 부근에서는 잔유 유기물의 제거에 따른 발열 peak가 나타난다. 400°C 부근에서의 발열 peak는 분말중의 일부가 아나타

제로 결정화하는데 기인된 것이고 1000°C 부근에서의 발열 peak는 분말이 아나타제에서 루틸로 상전이하는데 기인한 것이다. TG 결과, 측정된 감량은 약 7.5%로서 졸-겔법으로 제조된 분말의 일반적인 감량인 약 50% 보다 월등히 작았다. 이것은 초임계 유체법으로 제조된 분말이 유기물 등의 불순물 함량이 적기 때문으로 사료 된다.

초임계 유체내의 용질의 농도 변화에 의해 입자의 형상과 입경을 변화시킬 수 있었다. 270±3°C, 7.3 MPa의 초임계 유체 조건하에서 Table 2의 A와 같이 Ti(OC₂H₅)₄ 농도를 0.230, 0.920, 1.840 mol/l로 조절하여 얻어진 분말

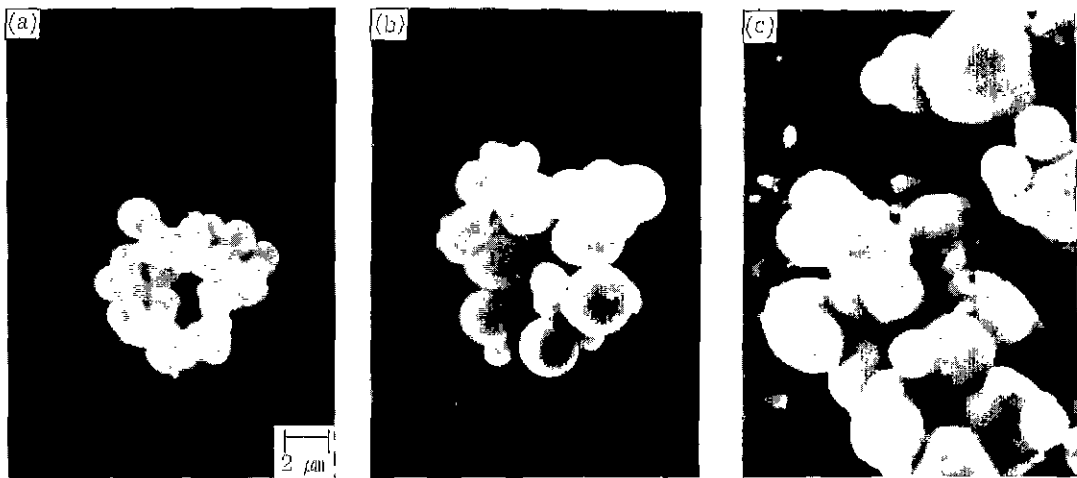


Fig. 7. SEM micrographs of anatase particles which were obtained in ethanol supercritical fluid at the condition of 270±3°C, 7.3 MPa for 2h r from various titanium(IV) ethoxide concentration. (a) 0.230 mol, (b) 0.920 mol and (c) 1.840 mol.

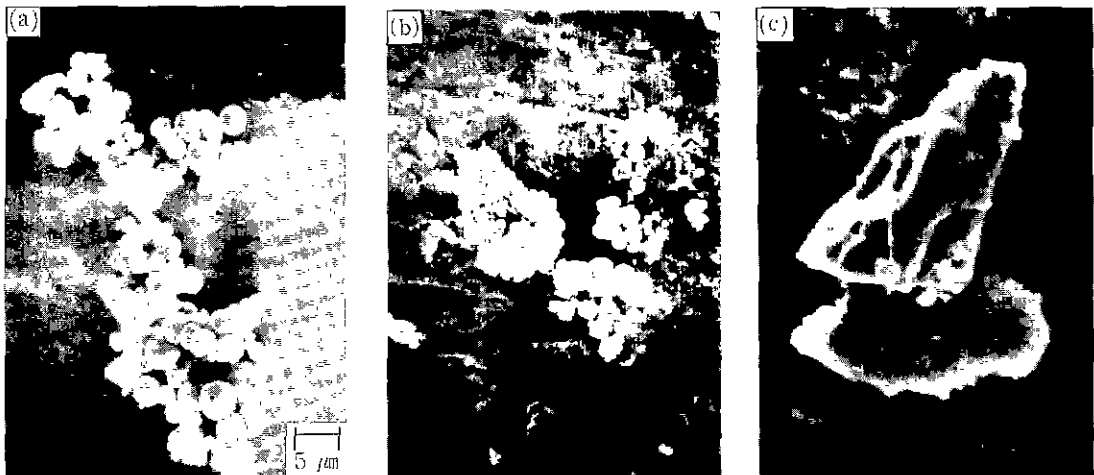


Fig. 8. Dependence of particle shape and size on quantities of 0.230 mol/l titanium(IV) ethoxide solution which was treated in ethanol supercritical fluid at the condition of 270±3°C, 7.3 MPa for 2 hr. (a) 40 ml, (b) 60 ml and (c) 80 ml solution quantities.

의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. $Ti(OC_2H_5)_4$ 농도의 증가에 관계없이 모두 구형 형태의 응집체를 얻을 수 있었다. 전반적으로 용질의 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하고 각 조성에서 응집체의 크기가 각각 0.7~1 μm 의 균일한 입도 분포를 가졌다.

$Ti(OC_2H_5)_4$ 의 농도가 0.230 mol/l일 때, 구형 입자의 형태를 유지하면서 한번에 최대로 처리할 수 있는 용액의 양을 알기 위해 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 40~60 ml까지는 구형의 입자를 유지하나 80 ml 이상에서는 구형이 아닌 다른 형태의 분말을 얻었다. 이것은 용액의 양이 60 ml일 경우 $270 \pm 3^\circ C$, 7.3 MPa의 실험조건에서 초임계 유체 상태가 되나, 용액의 양이 증가하여 80 ml가 넘으면 상기 온도, 압력 조건에서 액상이 전부 초임계 유체 상태로 변화되지 못하고 일부 액상으로 존재하여 수열합성과 같은 기-액상반응이 일어났기 때문으로 사료된다. 용액의 양을 조절하면 입자의 형태를 제어할 수 있는 가능성을 보였다.

4. 결 론

초임계 유체는 액체상과 기체상의 장점을 지닌 새로운 상의 형태로 세라믹스의 최종물성을 좌우하는 분말을 제조하는데 있어서 습식화학법등의 단점을 해결할 수 있는 새로운 공정으로 제시할 수 있었다.

연구결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 초임계 유체 상태에서 에탄올의 분해시 생성되는 물로 가수분해를 활용하면 고품위의 분말을 효과적으로 합성할 수 있다.
2. TiO_2 분말을 직접 아나타제 결정질로 제조할 수 있는 에탄올의 초임계 유체조건은 $270 \pm 3^\circ C$, 7.3 MPa 이었다.
3. 초임계 유체법에서도 용액반응과 같이 용질의 농도에 따라 분말의 입자크기를 조절할 수 있었다.
4. 초임계 유체법에서 구형형태를 유지하면서 한번에 최대로 처리할 수 있는 용액 양은 autoclave 용적이 800 ml일 때 $270 \pm 3^\circ C$, 7.3 MPa의 조건하에서 60 ml이었다.

감사의 글

본 연구는 1996년 한국과학재단 핵심전문연구(과제 번호:961-0804-028-2) 연구지원비에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Gary L. Messing and William T. Minehan, "Synthesis of Ceramic Powders from Metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 1036-1046 (1991).
2. Terry A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic press, San Diego, 340-350 (1996).
3. W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," *Ceram. Bulletin*, **67**(10), 1673-1678 (1988).
4. Y. Oguri, R. E. Riman and H. K. Bowen, "Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2897-2904 (1988).
5. J. H. Jean and T. A. Ring, "Nucleation and Growth of Monosized TiO_2 Powders from Alcohol Solution," *Langmuir*, **2**, 251-255 (1986).
6. 오영제, 김승현, "Sol-Gel 반응공정의 원리, 평가 및 응용," *요업기술*, **10**(2), 141-151 (1995).
7. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), c119-21 (1982).
8. K. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, Tatsuya Okubo, H. Nagamoto and S. Morooka, "Densification of Nanostructured Titania Assisted by a Phase Transformation," *Nature Lett.*, **358**, 48-51 (1992).
9. Val J. Krukons and Mark A. McHugh, *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston, 1-11, 1986.
10. D. W. Matson and R. D. Smith, "Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 871-81 (1989).
11. Yoshiharu Ozaki, "Ultrafine Electroceramic Powder Preparation from Metal Alkoxides," *Ferroelectrics*, **49**, 285-296 (1983).
12. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane. "Preparation of TiO_2 Fine Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(8), 702-707 (1994).
13. Pradcep P. Phule and Subhash H. Risbud, "Review Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO- TiO_2 System," *J. Ceram. Soc. Japan*, **25**, 1169-1183 (1990).
14. M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Low Temperature Sintering of TiO_2 ," *Mats. Sic. Eng.*, **61**, 59-66 (1983).
15. 具原會 外, 一般化學, pp.715-747, 清文閣, 1989.
16. 崔圭源, 分析化學, pp 420-421, 박영사, 1985.