

초임계 유체를 이용한 나노크기 TiO_2 분말제조 및 소결특성

송정환 · 이정석 · 박인석 · 임대영
배재대학교 공과대학 신소재공학부
(1999년 8월 14일 접수)

Preparation and Sinterability of Nano-Size TiO_2 Powders Using Supercritical Fluids

Jeong-Hwan Song, Jung-Suk Lee, In-Seok Park and Dae-Young Lim

Division of Advanced Materials Engineering, Paichai University, Dae-Jon, 302-735, Korea
(Received August 14, 1999)

초 록

본 연구에서는 졸-겔법과 초임계 유체법으로 초미립 TiO_2 분말을 제조하여 각각 제조한 분말의 특성과 소결성을 검토하였다. 졸-겔법에 의해 얻어진 분말은 비정질이었으며 가수분해시 첨가된 물량의 변화에 따라 입자크기와 모양이 변화되었다. 이 분말을 약 $400^\circ C$ 에서 열처리를 하면 비정질에서 아나타제로 결정화되었다. 에탄올의 초임계 유체상태인 $270 \pm 3^\circ C$, 7.3 MPa에 의해 얻어진 TiO_2 는 일차입자 크기가 20 nm인 결정질 아나타제 분말로써 $0.7 \sim 1 \mu m$ 의 구형 응집체로 존재하였다. 졸-겔법에 의해 제조된 분말을 $900^\circ C$ 에서 소결하였을 때 입자의 이상 성장 등으로 치밀하게 소결되지 못하였으나 초임계 유체법에 의해 얻어진 분말은 $800^\circ C$ 의 비교적 낮은 온도에서도 치밀하게 소결되었다.

ABSTRACT

In this study, the characteristics and sinterabilities of TiO_2 powders which were fabricated on sol-gel process and supercritical fluid process were examined. The powders fabricated on sol-gel process were amorphous. The particle size and shape were changed with the amount of water used for hydrolysis of titanium ethoxide. The powders were changed from amorphous to crystalline by heating at $400^\circ C$. The crystalline anatase TiO_2 powders were directly prepared in ethanol supercritical fluid condition that temperature was $270 \pm 3^\circ C$ and pressure was 7.3 MPa. It's primary crystalline size was 20 nm and agglomerated as spherical shape whose size was $0.7 \sim 1 \mu m$. The powders prepared on so-gel process were not sintered densely at $900^\circ C$ because of abnormal grain growth. However, the powders which prepared on supercritical fluid process were sintered densely at the comparatively low temperature of $800^\circ C$ by ideal growth of grain, which are fired at $900^\circ C$.

key words : TiO_2 powder, Sol-gel process, Supercritical fluid process

1. 서 론

세라믹스 미분말 제조에 관한 연구는 최종물성의 향상을 위하여 소결체의 균질성과 재현성을 높일 수 있도록 다양하게 진행되고 있다. 세라믹스 재료의 최종물성은 입자, 기공, 입계 및 불순물 석출 등에 영향을 받으며 또한, 각각의 크기, 형상, 분포 등에 의해서 크게 영향을 받는다. 세라믹재료의 물성을 향상시키기 위해서는, 소결 후에 결함을 제거하는 것이 중요하다. 소결 후의 제어는 실제적으로 불가능하기 때문에 소결 이전의 공정인 성형공정의 제어가 중요하다. 이러한 성형공정은 출발원료인 분말의 특성에 크게 영향을 받으므로 이상적인 분말의 제조가 중요하게 된다. 특히 결정질이고 불순물이 함유되지 않은 구형형태의 분말을 제조할 수 있으면 이 분말을 이용하여 수축이 동반되지 않는 이론밀도에 근접한 소결체를 제조할

수 있다.¹⁻⁵⁾

이러한 요구에 부응하기 위해서는 입자형상의 제어가 어렵고, $1 \mu m$ 이하의 분말을 제조하기 어려운 고상 반응법으로는 한계가 있으므로 용액 반응인 습식화학법이 많이 연구되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 습식화학법의 대표적인 침전법은 용액상태에서는 용질이 균일하게 혼합되어 있으나 분말로 침전시키기 위해 넣는 산 또는 알칼리에 의해 각 용질의 침전 속도가 달라져서 조성이 불균질하게 침전할 뿐만 아니라 이렇게 얻은 분말은 비정질이기 때문에 하소에 의해 결정화된다. 열처리 도중 입자의 성장이나 부분적인 소결 현상이 일어나 소결 특성이 우수한 분말로 제조되기 어렵다.

세라믹스 분말을 제조할 때 고상반응과 액상반응에서 나타나고 있는 문제점을 해결하고 새로운 재료개발의 요구에 부응하기 위해 저자들이 제시한 것이 초임계 유체법에 의한 분말 제조이다.¹⁰⁾ 초임계 유체⁹⁻¹¹⁾는 물질의 임계온도 및 임

제압력을 넘어서 존재하는 매우 압축되어 있는 단일 상으로 정의되며 기체도 액체도 아닌 상으로서 두 상의 물리적, 화학적 장점을 모두 갖추고 있다. 초임계 유체상태에서는 용매의 밀도가 액체상태의 1/3정도로 낮게되어 용질의 확산이 용이하며, 반응에 관여하는 분자수가 크게 증가하게 되므로 반응성이 급격히 증가하게 된다. 또한 가스상태의 침투성을 보유하고 있어 표면과 내부에서 동시에 반응을 일으킬 수 있어 반응성은 액체상태 보다 크게 향상되고 분말의 직접 결정화가 가능하다.

본 연구에서는 고상반응법과 습식화학법의 문제점을 개선한 초임계 유체법으로 TiO_2 결정질 분말을 제조하고 그 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 TiO_2 분말을 제조하기 위한 출발원료로서 titanium(IV) ethoxide [$Ti(OC_2H_5)_4$, Aldrich]와 용매로서 ethyl alcohol [C_2H_5OH , 99.9% in purity, Hayman Limited] acetic acid [CH_3COOH , 99.7% in purity, TEDIA]를 사용하였다. 본 실험의 개략적인 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 졸-겔법을 이용한 분말제조

Table 1과 같이 $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 가수분해하기 위한 물의 양을 변화시켜 실험을 수행하였고, 그중 우수한 형태의 분말을 얻은 조성인 B조성을 선택하여 다량분말을 제조하였다. 가수분해시 물의 첨가방법은 물을 에탄올에 분산시켜 티타늄 알콕사이드를 분산시킨 에탄올용액 중에 자연 낙하하면서 magnetic stirrer를 사용하여 1시간 동안 혼합하였다. 가수분해하여 얻어진 수화 티타니아의 침전은 3000 rpm, 15분간 원심분리기로 고액 분리하였다. 이렇게 하여 얻어진 침전물을 세척 후 건조하여 분말을 얻었으며, 모든 실험은 실온에서 행하였다.

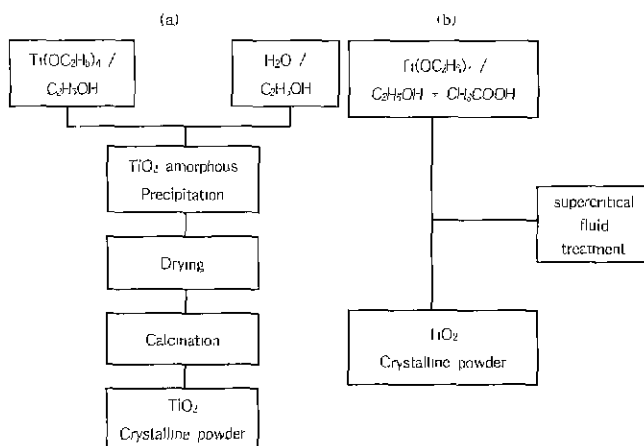


Fig. 1. Preparation procedure of TiO_2 powders by sol-gel process (a) and supercritical fluid process (b).

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

	$Ti(OC_2H_5)_4$	H_2O	quantities of solution
A	0.1 mol/l	0.05 mol/l	60 ml
		0.10 mol/l	
		0.30 mol/l	
		0.50 mol/l	
		1.00 mol/l	
B	0.1 mol/l	0.50 mol/l	120 ml
			180 ml

2.2. 초임계 유체법을 이용한 분말 제조¹⁰⁾

본 실험에서 이용한 autoclave 장치는 물의 임계점인 $400^\circ C$, 300 atm(≈ 30 MPa)에서 사용할 수 있도록 stainless steel로 제작하였다. 발열체를 이용하여 autoclave장치의 온도를 올려주면 용매로 사용한 에탄올이 증발하여 기체가 되고 기체는 다시 초임계 유체상태로 된다. 고온고압에서 에탄올의 분해로 생성된 물을 이용, 가수분해하여 분말을 제조하였다. 에탄올의 초임계 유체상태는 $T_c=243^\circ C$, $P_c=63$ atm이다. 본 실험에서는 에탄올의 초임계 유체상태를 유지하기 위해 필요한 에탄올 양은 이론치의 1.75배를 넣었다.

TiO_2 분말은 에탄올의 초임계 유체상태에서 생성되는 물과 $Ti(OC_2H_5)_4$ 와의 가수분해 반응을 이용하여 제조하였고, 초임계 유체의 빠른 반응속도를 이용하여 결정화시켰다. 초임계 유체를 이용한 초미립 TiO_2 제조에 관한 실험의 결과에서 여러 가지 조건으로 제조된 분말중 물성이 좋은 조건을 채택하여 다량의 미분말을 제조하였다. 본 실험에서 채택한 조성은 0.230 mol $Ti(OC_2H_5)_4$, 16.420 mol C_2H_5OH , 0.115 mol CH_3COOH 이며, 총 용액량은 60 ml로 magnetic stirrer를 이용하여 3시간 균일 혼합한 후 초임계 유체 반응시켰다. 생성된 분말은 원심분리기를 사용하여 3000 rpm 회전수로 10분간 처리한 후 침전시켰고, 그 후 세척·건조시켰다.

2.3. 미세구조 및 특성 분석

졸-겔법과 초임계 유체법에서 제조된 분말중 물성이 가장 좋은 조건을 채택하여 다량 생산하고, 이렇게 제조된 분말을 사용하여 소결체의 미세구조 등을 살펴보았다. 얻어진 분말들의 성형은 0.6φ의 원형 금형몰드로 일축 가압 프레스를 사용하여 1000 kgf/cm^2 의 성형압에서 행하였다. 소결은 전기로를 사용하여 대기중에서 $600^\circ C$ 에서 $1200^\circ C$ 까지 $100^\circ C$ 간격으로 하여 승온속도 $5^\circ C/\text{min}$ 조건으로 각 소결온도에서 1시간 유지시킨 후 노냉하였다. 각각의 소결온도에서 소결된 소결체를 미세한 알루미늄 분말로 연마한 후 각각의 소결온도보다 $100^\circ C$ 낮은 온도에서 열적 에칭하여 미세구조를 관찰하였다.

얻어진 분말의 형상과 크기는 주사전자현미경으로 살펴보고, 결정구조는 X-선 회절분석 장치로, 열화학적 변화는 TG-DTA로 분석하였다. 또한 소결현상을 알아보기 위해 선 수축률을 측정하였고 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸-겔법 및 초임계 유체법으로 제조된 분말의 특성

Fig. 2는 졸-겔법과 초임계 유체법으로 얻어진 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 졸-겔법으로 제조된 분말은 대부분의 습식화학법에서 얻어지는 분말과 마찬가지로 비정질이었으며, 반면에 270±3°C, 7.3 MPa의 에탄올 초임계 유체 조건에서 처리하여 얻어진 분말은 결정질 아나타제 분말이었다. 이와같이 초임계유체를 이용하여 분말을 제조할 경우에는 분말의 결정화를 위한 하소과정을 생략할수 있는 장점이 있다.

이렇게 얻어진 분말의 TG-DTA 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 졸-겔법으로 제조된 분말은 알코올의 증발과 수분의 탈착에 의한 흡열 peak가 80°C 부근에서 나타났고 비정질 분말이 아나타제로의 상전이에 따른 발열 peak가 426°C 부근에서 나타났다. TG 결과는 분말에 함유되고 있는 유기 화합물의 분해로 300°C 부근까지 감량이 진행되고 총 26%의 감량이 일어났다. 에탄올의 초임계 유체 조건인 270±3°C, 7.3 MPa에서 얻어진 분말의 DTA 결과는 유기 화합물의 분해나 결정화에 기인하는 어떠한 흡열이나 발열의 peak가 나타나지 않아 X-선 회절분석 결과에서처럼 초임계 유체법으로 얻어진 분말이 결정질 아나타제의 분말이라는 것을 알 수 있다. TG 결과에서도 감량이 거의 일어나지 않아서 초

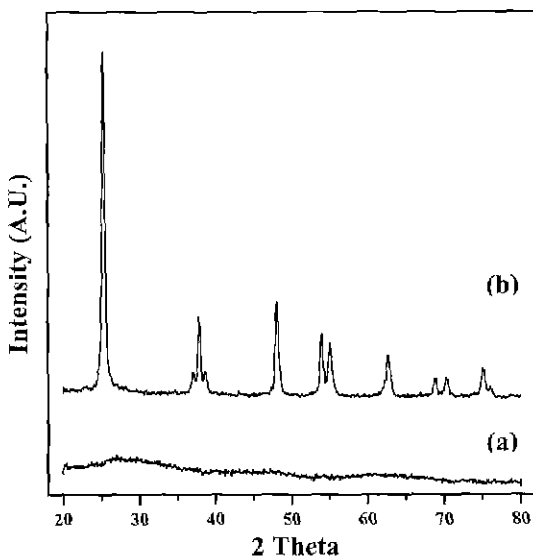


Fig. 2. XRD patterns for powders obtained by sol-gel process. (a) and supercritical fluid process at 270 ± 3°C, 7.3 MPa for 2 h (b).

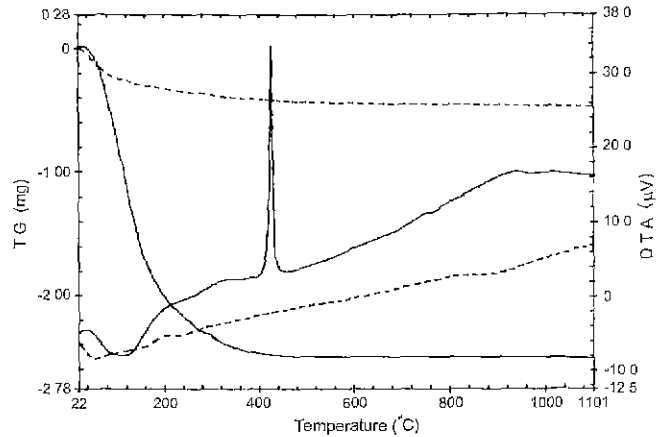


Fig. 3. TG-DTA curves for powders obtained by sol-gel process(—) and supercritical fluid process at 270 ± 3°C, 7.3 MPa for 2 h (-----).

임계 유체법으로 제조된 분말은 유기물 등의 불순물이 거의 함유되지 않았다는 것을 알 수 있다.

졸-겔법에서 물의 첨가량을 변화하여 이에 따른 입자의 형상과 단분산성 및 입경의 차이에 관해서 조사하였다. Table 1의 A에서처럼 졸-겔법을 이용하여 0.1 mol/l의 Ti(OC₂H₅)₄ 농도에 물의 함량을 0.05, 0.10, 0.30, 0.50, 1.00 mol/l로 변화시켜 얻어진 분말들의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. H₂O/Ti(OC₂H₅)₄의 몰비가 1 보다 작은 조성(Fig. 4 (a))에서 얻어진 분말은 전형적인 액상반응으로 얻어지는 미립자가 응집된 상태로 존재하고, 몰비가 1 보다 큰 조성(Fig. 4(c), (d), (e))에서의 입자는 구상에 가깝게 되지만 단분산의 입자가 얻어지는 것은 Ti(OC₂H₅)₄ 0.1 mol/l, H₂O 0.5 mol/l의 조성이었다. 이때 입자의 크기는 약 1 µm 정도 이었다. 상기조성에서 단분산 구형 입자의 형태를 유지하는 최대 반응 용액량의 범위를 알아보기 위하여 실험을 수행하였다. Fig. 4(f)와 같이 용액량 120 ml까지는 입자 형상, 단분산성 및 입경에 큰 변화는 없었으나 180 ml 이상에서는 단분산성이 나빠지는 것을 볼 수 있었다.

270±3°C, 7.3 MPa의 초임계 유체 조건하에서 Ti(OC₂H₅)₄ 농도를 0.230 mol/l로 하여 얻어진 분말의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 구형 형태의 응집체를 얻을 수 있었고 입도 분석결과 입자의 크기가 0.7~1 µm 범위의 입도분포를 가졌다.

졸-겔법으로 얻어진 분말을 각각의 온도에서 열처리한 후 결정상의 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절분석 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 300°C까지는 분말이 비정질로 존재하다가 400°C에서 비정질 분말이 아나타제 결정으로 전이하였고, 900°C에서 아나타제에서 루틸로 상전이가 일어나기 시작하여 1000°C 이상에서 완전히 루틸로 상전이 되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 초임계 유체법으로 얻어진 분말을 각각의 온도

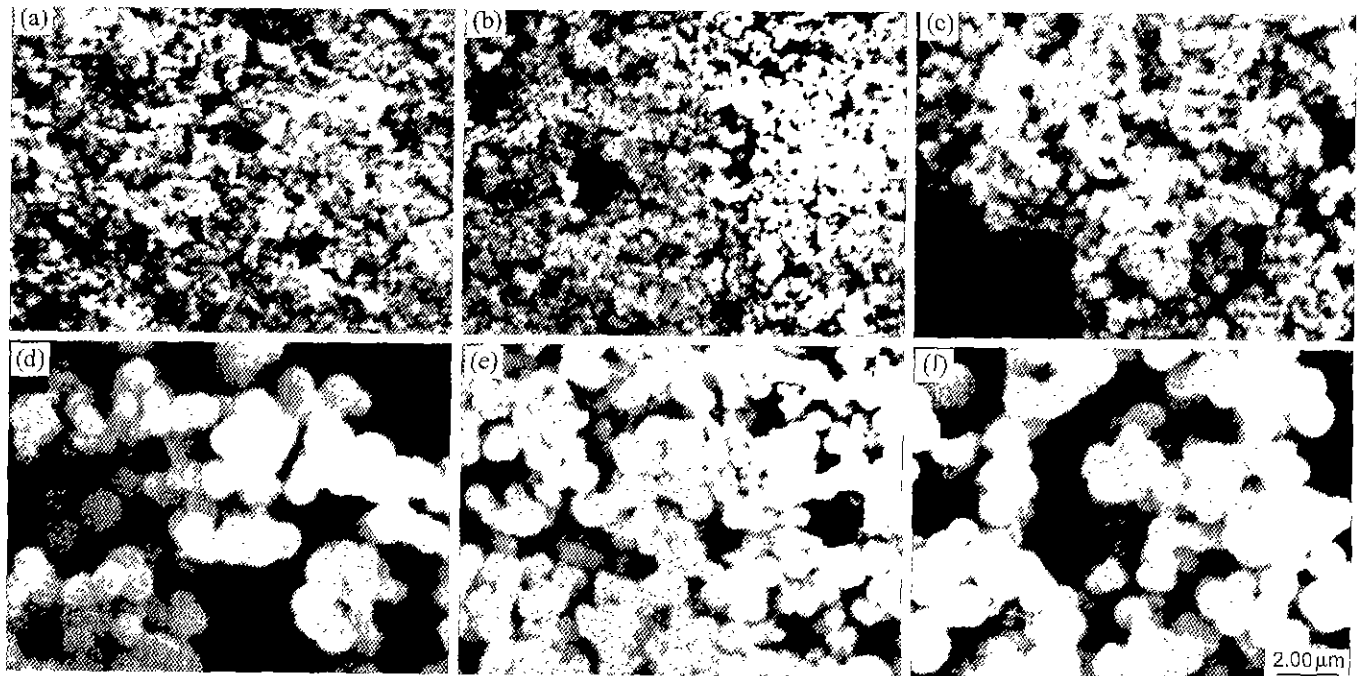


Fig. 4. SEM photographs of powders obtained by sol-gel process with a various H_2O content : (a)~(e)=60 ml, (f)=120 ml. $T=Ti(OC_2H_5)_4$, $H=H_2O$.

(a) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 0.05 \text{ mol/l}$, (b) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 0.10 \text{ mol/l}$
 (c) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 0.30 \text{ mol/l}$, (d) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 0.50 \text{ mol/l}$
 (e) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 1.00 \text{ mol/l}$, (f) $T : 0.1 \text{ mol/l}$, $H : 0.50 \text{ mol/l}$

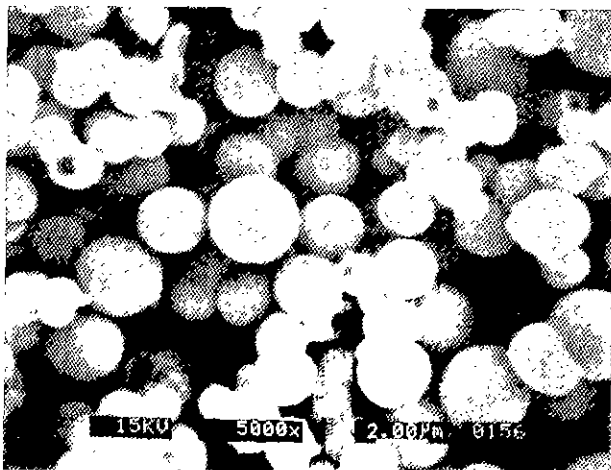


Fig. 5. SEM photograph for anatase particles obtained in ethanol supercritical fluid at the condition of 270°C , 7.3 MPa for 2 h with 0.230 mol of titanium(IV) ethoxide concentration.

에서 열처리한 후 결정상 변화를 관찰한 결과이다. 700°C 까지 아나타제로 존재하고 800°C 의 비교적 낮은 온도에서 아나타제에서 루틸로 상전이가 일어나기 시작하며, TiO_2 의 일반적인 아나타제에서 루틸로 상전이 시작되는 온도인 1000°C 보다 100°C 낮은 900°C 에서 상전이가 완전히 일어

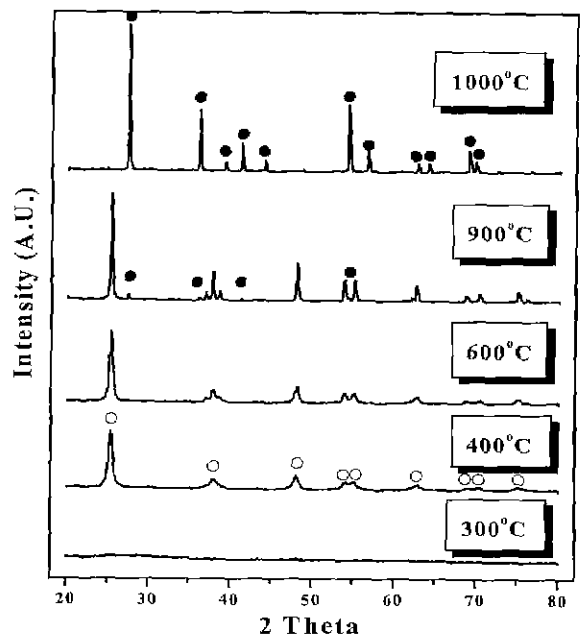


Fig. 6. XRD patterns for the powders fired at various temperatures for 1 h after preparing on sol-gel process. (○ : anatase, ● : rutile)

났다. 초임계 유체법으로 얻어진 분말은 졸-겔법에 의한 분말보다 반응성이 좋은 분말인 것을 알 수 있다.

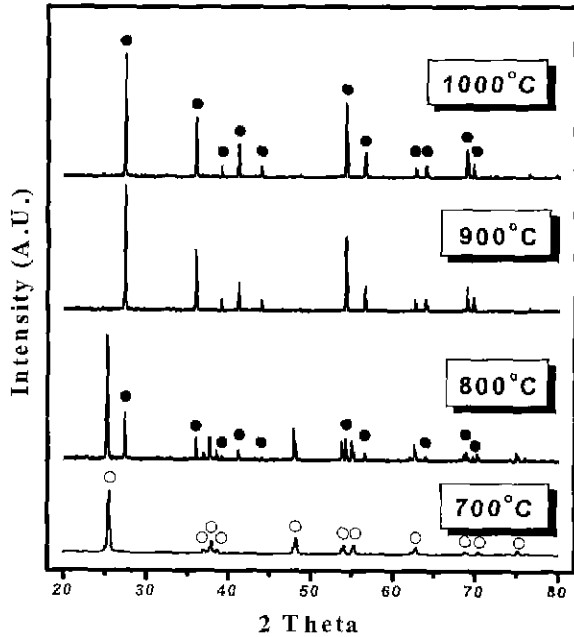


Fig. 7. XRD patterns for the powders fired at various temperatures for 1 h after preparing on supercritical fluid process. (○ : anatase, ● : rutile)

3.2. 졸-겔법 및 초임계 유체법으로 제조된 분말의 소결체 미세구조

Fig. 8은 졸-겔법으로 제조된 분말을 소결한 소결체의 미세구조 사진들이다. 소결 온도가 높아져도 치밀화 되지 않고 기공이 그대로 존재하는 것을 볼 수 있고 일부 입자들이

매우 크게 이상 성장을 일으켜 불균질한 것을 볼 수 있었다. 이것은 졸-겔법으로 분말을 제조시 구형 형태를 유지하고 있으나 약 26%의 불순물을 함유하고 있어 열처리 도중 불순물 분해에 의한 형태 변형, 결정화 과정시 분말의 이상 성장 등에 기인한 것으로 사료된다. 그러므로 졸-겔법으로 얻어진 분말은 하소과정을 거쳐야 되며, 이때 분말의 부분 소결 및 이상입성장이 일어날 수 있으며, 이것은 분말로서는 바람직하지 못하다.

초임계 유체법으로 제조한 분말을 소결한 소결체의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 1000°C의 비교적 낮은 소성 온도에서도 치밀하게 소결되었고 소성 온도가 높아져도 결정의 이상 성장 등의 결함이 발견되지 않았다.

초임계 유체법으로 제조된 분말들의 반응성을 보기 위해 1000°C에서 1시간 열처리한 분말의 미세구조를 Fig. 10에 나타냈다. 구형의 분말들이 형태를 유지하면서 neck이 형성되어 있고 소결된 구형 입자 안에 나노크기의 작은 입자들이 치밀하게 소결되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이것은 나노 크기의 일차 입자들이 약하게 응집되어 구형의 이차 입자를 형성하고 있다가 열처리에 의해 일차 입자들이 치밀하게 된 것을 보여주고 있다.

Fig. 11은 초임계 유체법에 의해 제조된 분말을 이용한 성형체의 선수축률 결과이다. 600°C의 매우 낮은 온도에서도 14%의 수축이 일어났으며 800°C의 비교적 낮은 온도에서도 1000~1140°C 소성시 일어나는 약 20%의 선수축과 거의 비슷하게 나타내어 800°C의 비교적 낮은 소성온도에서도 거의 소결이 완료되는 것을 알 수 있었다.

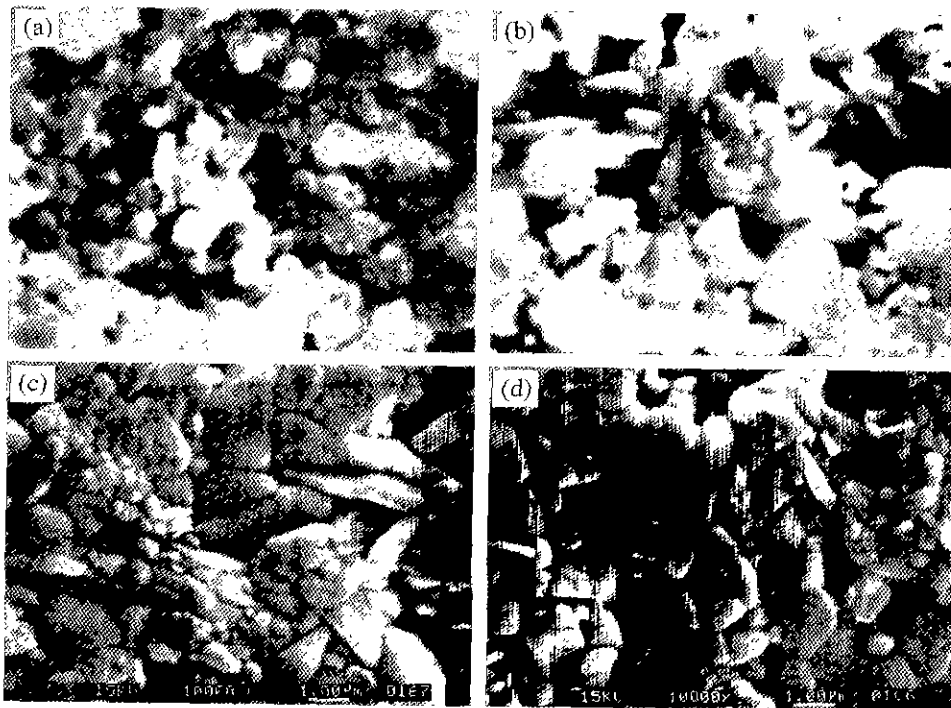


Fig. 8. SEM photographs of the specimen sintered at (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C and (d) 1100°C for 1 h (sol-gel process).

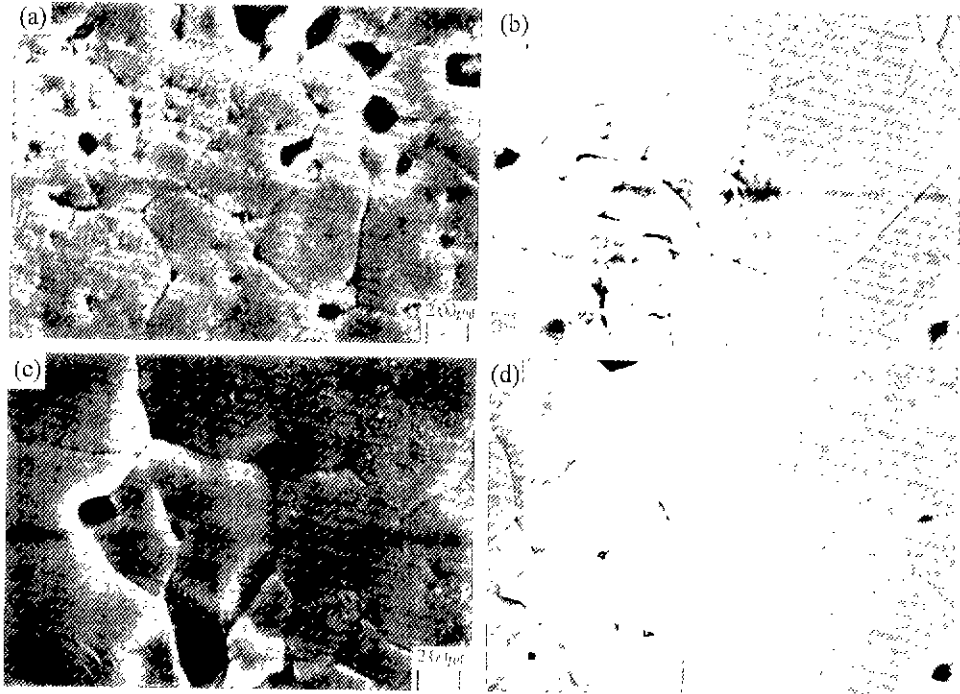


Fig. 9. SEM photographs of the specimen sintered at (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1090°C, (d) 1140°C for 1 h. (supercritical fluid process).

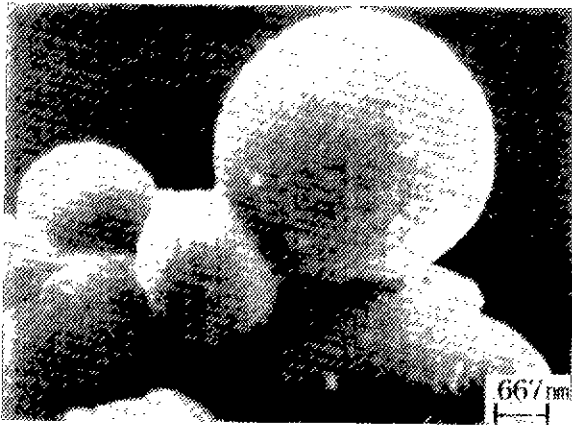


Fig. 10. SEM photograph of powders fired at 1000°C for 1 h after preparing on supercritical fluid process.

4. 결 론

세라믹스의 최종 물성을 좌우하는 분말을 제조하는데 있어서 기존의 방법과는 다른 초임계 유체법으로 제조된 TiO₂ 분말의 열적 특성과 소결 후 미세구조 등을 살펴보았다.

이 방법으로 제조된 분말은 1차입자의 크기가 20 μm이고, 입도분포가 0.7~1 μm의 구형 응집체인 화학적으로 균질한 이타나제였다. 또한 습식화학법으로 제조된 분말보다 우수한 소결성과 치밀화를 나타내었다.

이러한 결과로써 습식화학법으로 제조된 분말의 열처리

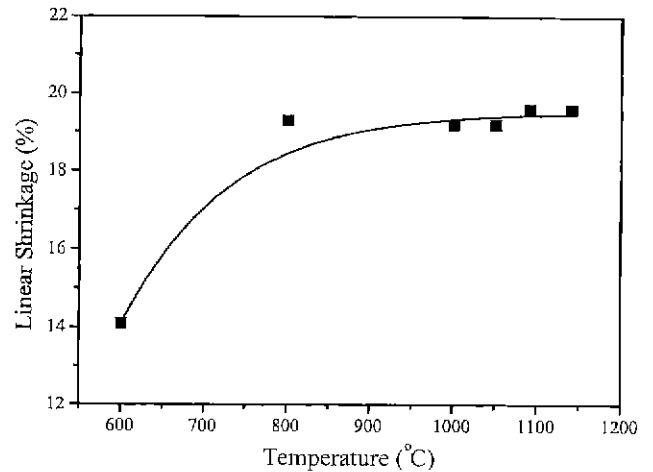


Fig. 11. Linear shrinkage of the sintered specimens at various temperatures for 1 h.

도중 입자의 성장이나 부분적인 소결 현상이 일어나는 단점을 해결할 수 있는 새로운 공정으로 초임계유체법을 개발하였다.

REFERENCES

1. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), c199-201 (1982).
2. 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).
3. M. Kondo, K. Shinozaki, R. Ooki and N. Mizutani, "Crystallization Behavior and Microstructure of Hydrothermally Treated Monodispersed Titanium Dioxide Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(8), 742-746 (1994).
 4. M. Kondo, H. Funakubo, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Formability and Sinterability of Hydrothermally Crystallized Monodispersed Titanium Dioxide Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(6), 552-556 (1995).
 5. M. F. Yan and W. W. Rhodes, "Low Temperature Sintering of TiO₂," *Mats. Sci. Eng.*, **61**, 59-66 (1983).
 6. T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of Ti(OC₂H₅)₄," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(5), 261-266 (1985).
 7. J. H. Jean and T. A. Ring, "Nucleation and Growth of Monosized TiO₂ Powders from Alcohol Solution," *Langmuir*, **2**, 251-255 (1986).
 8. Y. Oguri, R. E. Riman and H. K. Bowen, "Processing of Anatase Prepared from Hydrothermally Treated Alkoxy-derived Hydrated Titania," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2897-2904 (1988).
 9. D. W. Matson and R. D. Smith, "Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6), 871-81 (1989).
 10. J. H. Song and D. Y. Lim, "Fabrication of Ultra-Fine TiO₂ Powders Using Supercritical Fluid," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(10), 1049-1054 (1998).
 11. 임대영, "초임계 유체를 이용한 초미립 TiO₂," *The 1st Kor-Jpn. Inter. Sym. Ceram. Raw Matls.*, 81-91 (1996).