

## 고순도 · 미립 TiO<sub>2</sub> 분말 제조에 관한 연구 - 미립화 연구(III) -

최병현 · 허혜경 · 지미정 · 정경원\* · 김무경  
요업기술원 뉴세라믹부, \*대주정밀화학(주)  
(2000년 1월 28일 접수)

## Studies on Preparation of TiO<sub>2</sub> Powder with High Purity and Fine Particle - A Study of Fine Particle (III) -

Byung-Hyun Choi, Hye-Kyung Huh, Mi-Jung Jee, Kyung-Won Jung\* and Moo-Kyung Kim

Institute of Ceramic Engineering Technology, Seoul, 153-023, Korea

\*Dae Joo Fine Chemical Corporation, Kyungido, 429-450, Korea

(Received January 28, 2000)

### 초 록

TiCl<sub>4</sub>, 물 및 propanol의 혼합용액으로부터 가수분해하여 미립의 TiO<sub>2</sub>분말을 제조할 때 HPC첨가와 HPC존제하에서 TiCl<sub>4</sub> mole농도 및 유기용매 처리를 했을 때 입자크기, 응집성 및 형태등을 관찰하였다. HPC는 TiO<sub>2</sub> 합성시 steric dispersant로 작용하여 응집을 적게 하는 경향을 나타내었고 HPC를 첨가한 상태에서 TiCl<sub>4</sub>의 mole농도 변화는 입자크기에 크게 영향을 주었는데 TiCl<sub>4</sub> mole 농도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하였다. 또한 유기용제 처리는 분산 효과가 있었다.

### ABSTRACT

It was observed particle size, agglomeration and shape in case of treating a mole concentration of TiCl<sub>4</sub> and organic solvent under the HPC addition and HPC when it was prepared the TiO<sub>2</sub> powder of fine particle after hydrolyzing from TiCl<sub>4</sub>, water and a mixed solution of 1-propanol. HPC was indicated the result that agglomeration is being reducing as acting with steric dispersant under the synthesis of TiO<sub>2</sub> and in the condition of adding the HPC, the variation of the TiCl<sub>4</sub> mole concentration influenced quilty to the particle size and particle size increased as increasing of TiCl<sub>4</sub> mole concentration. Also the treatment of the organic solvent showed the dispersion effect.

**Key words :** Fine particle, TiO<sub>2</sub> powder, HPC addition, Organic solvent, Steric dispersant, TiCl<sub>4</sub> mole con

### 1. 서 론

전도 특성이 뛰어나 고기능성 전자세라믹스의 유전체, 압전체, 광촉매, 센서, 시너지등에 사용되는 티타니아(TiO<sub>2</sub>)는 순도가 99%이상이고 입자크기가 1.0 μm 이하이면서 동시에 응집이 없어야 한다. TiO<sub>2</sub>분말의 입자크기가 미립이면서 응집이 없이 분포가 균일하면 소결시 입자간의 접촉점이 많아 구동력이 커지고 소결을 위한 물질 이동거리도 짧아져 높은 성형밀도를 얻을 수 있고 또한 광촉매로 사용시는 광활성도가 뛰어나게 된다.<sup>1)</sup>

그러나 유전체등의 전도 특성 재료로는 입자가 응집되어 있으면 소결시 결정 입자내의 작은 기공들은 쉽게 제거되나 응집입자와 응집입자 사이에 큰 기공들은 그대로 남게되고, 응집된 큰 입자와 작은 입자 사이에 소결속도 차이로 잔존 용량이 발생하게 된다.<sup>2,3)</sup> 또한 광촉매로 활용시는 비표면적이 작아 활성도가 낮게되는 원인이 되기도 한다. 따라서 미

립이면서 입자가 잘 분산된 분말을 합성할 수 있는 방법에 대해 많은 연구가 진행 중이다.<sup>4,5)</sup>

TiO<sub>2</sub>분말의 응집에 관해서는 H. K. Park등이 TiCl<sub>4</sub>로 TiO<sub>2</sub>를 제조할 때 용액의 유전율, 점도, zeta potential등의 상관 관계를 검토한 바 있고, 또한 Ti-알콕사이드를 이용하여 박막 제조시 PEG등의 분산제를 첨가하여 nano의 구형 TiO<sub>2</sub>입자에 대해 연구되고 있으나 TiCl<sub>4</sub>의 금속염을 이용하여 TiO<sub>2</sub>미분말을 제조할 때 분산제 첨가나 유기용제에 의한 효과에 대하여는 연구된 바가 없다.<sup>6,7)</sup>

따라서 본 연구에서는 Ti 금속염을 이용하여 응집이 없는 TiO<sub>2</sub>분말을 제조하기 위해 분산제와 유기용제 분산에 따른 효과를 연구하고자 하였고 연구목적을 달성하기 위한 연구 방법은 먼저 TiO<sub>2</sub>로부터 TiCl<sub>4</sub>를 염소화법으로 제조한 후 제조된 TiCl<sub>4</sub>로부터 TiO<sub>2</sub>로 분말화시킬 때 TiCl<sub>4</sub>의 mole농도, 분산제 첨가 및 유기용제 처리에 따른 입자들의 미립화 및 응집성에 대해 검토하였다.

## 2. 실험

입자의 분산 정도를 검토하기 위한 시료는 TiO<sub>2</sub>를 출발 원료로 하여 염소법으로 TiCl<sub>4</sub>를 제조하고, 제조된 TiCl<sub>4</sub>수 용액에 전보에서 보고한 바와 같이 최적 반응 조건을 선택, 즉 Table 1과 같이 R/H를 2로 하고 반응온도를 70°C로, 반응시간을 30분으로 하고, TiCl<sub>4</sub>의 몰농도를 0.2로 하여 Ti-수화물로 침전시키기 위해 가수분해하였다.<sup>8)</sup> 이때 분산제로는 Hydroxy Propyl Cellulose(이하 HPC)를 첨가하였고 첨가량은 0~0.02 v/o로 변화시키면서 실험하였다. 또한 유기용제 처리에 따른 효과를 검토하고자 에탄올, 이소프로판올, 아세톤등의 용제를 사용하여, Ti수화물과 용제를 1:1로 혼합한 후 침전물을 3000 rpm의 속도로 원심분리기를 사용하여 침전물과 용액을 분리한 후 세척 · 건조 과정을 거쳐 600°C에서 3시간 하소 처리하여 입자의 응집(agglomeration)여부를 관찰하였다.

한편 TiCl<sub>4</sub>의 몰농도에 따른 입자크기의 영향을 검토하고자 HPC첨가량과 R/H를 각각 0.012 v/o와 2로 고정하고 TiCl<sub>4</sub>몰농도를 0.1~0.4로 변화시키면서 실험하였다. TiO<sub>2</sub>의 입자크기와 응집여부는 주사전자현미경과 입자크기 측정기로 행하였고, 입자의 비표면적은 비표면적측정기(Digisorb 2600, Micromeritics Instrument Co., USA)로 측정하였는데 이때 비표면적 측정 조건은 350°C에서 5시간 동안 degassing한 후 질소가스로 흡착시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HPC 첨가량에 따른 영향

전보에 보고한 바와 같이 입자크기가 작고 입자크기분포가 좁은 영역 즉 Table 1에 나타난 반응조건인 R/H=2, 반응온도는 70°C, 유지시간은 30분, TiCl<sub>4</sub> 몰농도는 0.2 mole/l(시료 6) 선정하여 TiCl<sub>4</sub>를 가수분해할 때 TiO<sub>2</sub> 입자들의 응집을 제거하고자 분산제 HPC를 0.004~0.02 v/o 첨가하고 HPC 첨가량에 따른 입자형태, 크기 · 분포 및 비표면적값을 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.<sup>8)</sup>

Fig. 1의 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 보면 입자형

태는 구형을 갖고 있었으며, 응집여부는 HPC를 첨가함에 따라 응집 정도가 적어지다가 HPC양이 0.02 v/o이상이 되면 다시 응집이 되었다. 자세히 설명하면 첨가하지 않은 (a)의 경우 0.5 μm이하의 입자들이 서로 응집되어 있음이 관찰되었으며 HPC를 0.004 v/o 첨가하여 합성한 시료 6-1인 (b)의 경우는 0.3~0.5 μm 크기의 입자들이 무첨가에 비해 잘 분산되어 있지만 0.3 μm 이하의 작은 입자들이 함께 존재되어 있었다. 또한 0.012 v/o의 HPC를 첨가한 시료 6-2의 경우 입자크기가 0.3~0.5 μm 정도이고, 균일하게 분산되어 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 0.02 v/o의 HPC를 첨가한 시료 6-3인 (d)의 경우는 0.3~0.5 μm의 입자들로 분산이 이루어졌으나 약간의 응집이 존재하였다.

따라서 적당량의 HPC첨가는 화학적인 binding에 의한 것이 아니고 입자표면에 물리적으로 흡착되어 입자들 사이에 입체적인 반발력을 갖게 함으로써 단순히 colloidal용액의 분산으로 입자간의 응집을 억제하는 역할을 할 뿐만 아니라 steric dispersant로 작용하여 submicrometer범위에서 입자의 크기를 감소시키는 역할을 하였다.<sup>9,10)</sup>

Fig. 2의 입자크기 분포에서 보면 HPC첨가량이 증가함에 따라 평균입자크기는 감소하고, 입자분포는 좁은 영역에 걸쳐 분포되었으나 HPC양이 0.02 v/o로 증가하면 오히려 입자크기는 커지고 분포도 넓은 영역에서 나타나는 경향을 나타내었다. 자세하게 말하면 HPC를 첨가하지 않은 (a)의 경우는 평균입자크기가 1 μm정도로 나타났고 입자크기 분포도는 미세한 입자들과 1 μm 이상의 입자들로 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있고, 0.004 v/o와 0.012 v/o의 HPC를 첨가한 (b), (c) 및 (d)의 경우는 평균 입자크기가 각각 0.6~0.7 μm 정도로 작게 나타났고 입도분포도로 평균 입자를 중심으로 좁은 영역에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있다. 종합해 보면 HPC첨가에 의해 입자들이 분산되어 0.6~0.7 μm를 중심으로 bell형 분포를 나타내었다.

한편 HPC 첨가량에 따른 TiO<sub>2</sub> 분말의 비표면적값을 측정 한 Fig. 3에서 보면 HPC를 0.004 v/o에서 0.012 v/o까지 첨가함에 따라 비표면적값은 증가하다가 HPC양이 0.02 v/o가 되면 감소하는 경향을 나타내었다. 감소한 현상은 excess의 HPC첨가가 침전에 대한 핵생성자리(nucleation site)로서 작용하는데 따른 것이다.<sup>6)</sup>

Table 1. Experimental Conditions for HPC Addition

Conditions Sample no.	R/H	Reaction temp.(°C)	Reaction time(min.)	TiCl <sub>4</sub> (mole/l)	HPC (v/o)
6-1	2	70	30	0.2	0.004
6-2	2	70	30	0.2	0.012
6-3	2	70	30	0.2	0.02
6-2-1	2	70	30	0.1	0.012
6-2-2	2	70	30	0.3	0.012
6-2-3	2	70	30	0.4	0.012

### 3.2. TiCl<sub>4</sub> mole 농도에 따른 영향

분산제 HPC를 첨가했을 때 입자크기는 TiCl<sub>4</sub>의 mole농도에 따라 크게 영향을 받는 것은 전보에서 알 수 있었으므로 TiCl<sub>4</sub> mole농도에 따른 입자크기 및 응집정도가 어떻게 변화되는가를 알아보기 위해 R/H=2, 반응온도 70, 반응유지시간 30분, HPC 첨가량은 0.012 v/o로 고정하고 TiCl<sub>4</sub>의 mole농도를 Table 1에서 처럼 0.1~0.4 mole/l로 변화시켜 실험한 후 입자의 응집 및 크기를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. TiCl<sub>4</sub> mole농도가 증가할수록 입자들의 크기는 증

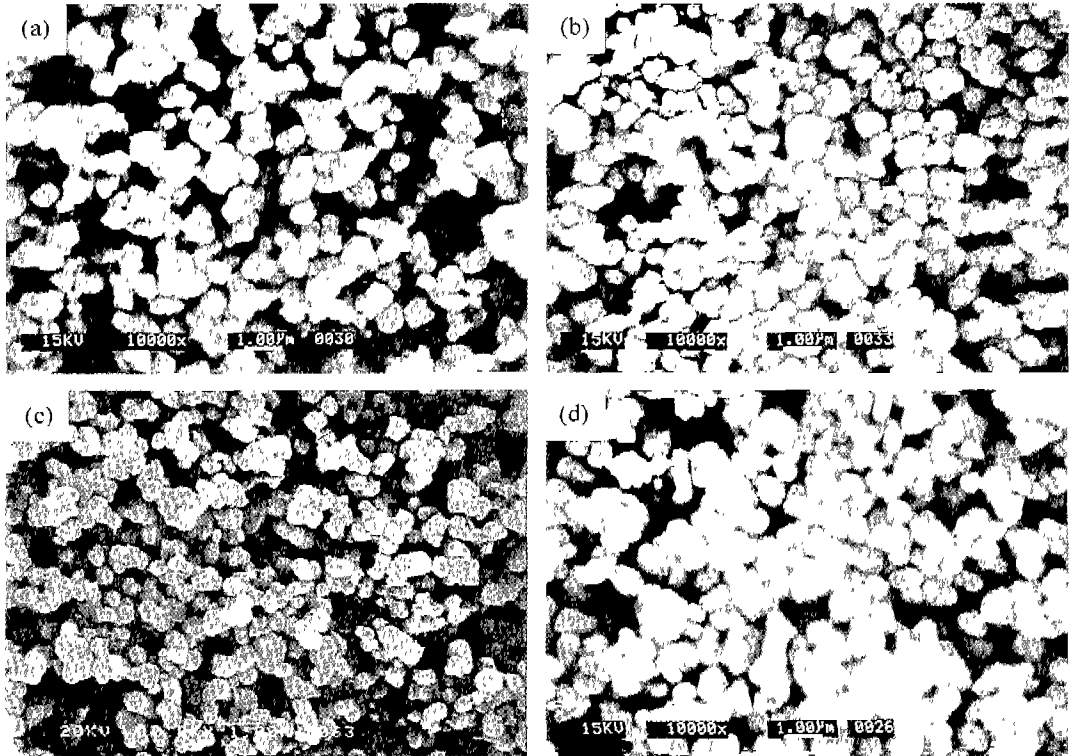


Fig. 1. SEM photographs of synthesized  $TiO_2$  powder with amount of HPC addition. (a) No additive, (b) 0.004 v/o, (c) 0.012 v/o and (d) 0.02 v/o.

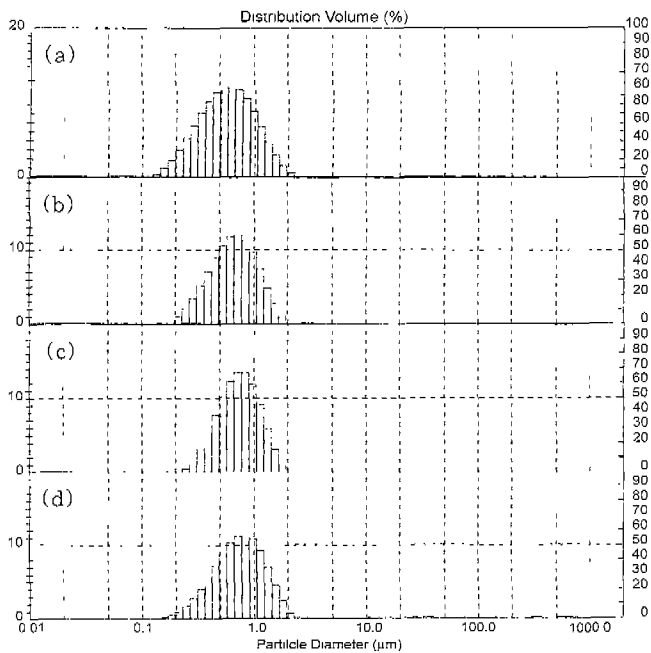


Fig. 2. Particle distribution of synthesized  $TiO_2$  powder with amount of HPC addition. (a) No additive, (b) 0.004 v/o, (c) 0.012 v/o and (d) 0.02 v/o.

가하였으나 응집이 커짐을 알 수 있었다.  $TiCl_4$ 의 mole수가 0.2 mole/l인 (a)에서 보면 입자크기는 0.3~0.5  $\mu m$ , 0.3

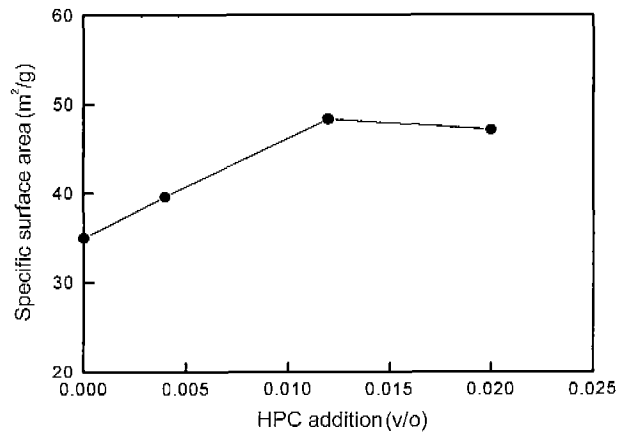


Fig. 3. Specific surface area of synthesized  $TiO_2$  powder with the amount of HPC addition.

mole/l인 (b)의 경우는 입자 하나 하나는 0.5  $\mu m$  정도이나 agglomeration되어 1  $\mu m$  이상으로 나타났다. 0.4 mole/l인 (c)의 경우는 1  $\mu m$  이상의 크기를 갖는 입자가 대부분이었는데 이는  $TiCl_4$ 의 mole농도가 전해질에 따라 유전상수가 감소하여 입자의 크기가 증가하는 것이다. 약간 입자들이 다소 응집되어 있기는 하지만 낮은 mole농도의 경우보다는 입자들이 덜 응집되어 있었는데, 이는 구형 입자들의 생성 이론 중 핵생성-성장 에 의한 입자들의 거동으로 생각되어진다.<sup>6)</sup>

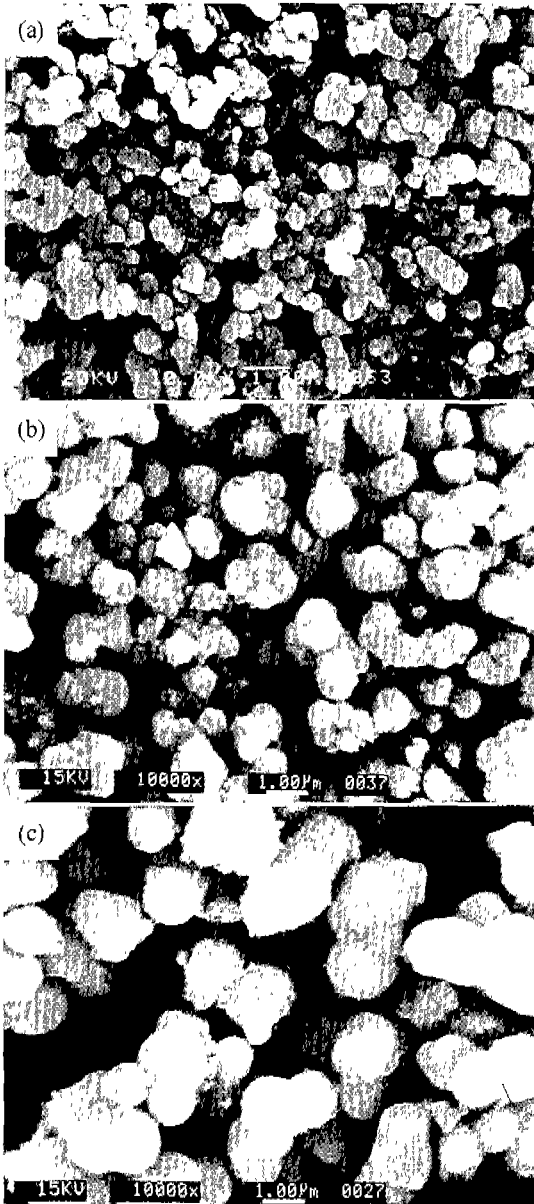


Fig. 4. SEM photographs of synthesized TiO<sub>2</sub> powder with TiCl<sub>4</sub> mole concentration. (a) 0.2 mole/l, (b) 0.3 mole/l and (c) 0.4 mole/l.

3.3. 유기용제 분산처리에 따른 영향

Fig. 5는 TiCl<sub>4</sub> 0.2 mole/l 수용액에 R/H=2, HPC를 0.012 v/o로 첨가하여 70°C에서 30분 반응시킨 후 에탄올, 이소프로판올 및 아세톤의 유기용제로 처리하여 건조, 하소 처리한 TiO<sub>2</sub>의 입자크기 분포를 나타낸 것이다. 유기용제로 분산시킨 경우가 분산시키지 않을 때보다 1 μm 이상의 크기를 갖는 입자는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Fig. 5의 (a)의 경우 분포도 상에서 0.3 μm 이하의 크기를 갖는 입자들이 (b), (c)의 경우보다 다소 많이 존재함을 나타내었는데 미세한 1차 입자로 부터 aggregation된 2차 입자로서

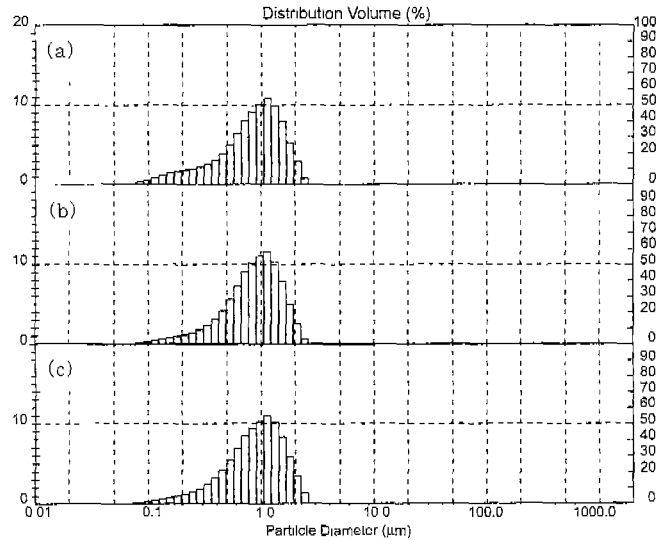


Fig. 5. Particle distribution of synthesized TiO<sub>2</sub> powder after treatment of solvent. (a) Ethanol, (b) Iso-propanol, (c) Aceton.

서히 성장되어 나타나는 결과이며 유기용제(알코올) 안에 있는 탄소수가 증가함에 따라 2차 응집체의 크기는 감소함을 나타내었다.<sup>6)</sup>

4. 결 론

미립의 TiO<sub>2</sub>분말을 제조하기 위하여 TiCl<sub>4</sub>를 가수분해할 때 HPC첨가, TiCl<sub>4</sub>의 mole농도 조절과 가수분해 후 유기용매로 혼합하여 분산시켰을 때 입자크기와 응집에 미치는 영향을 검토한 본 실험 범위에서는 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 가수분해시 HPC의 첨가는 입자크기를 작게하고 응집을 적게하여 구형이었으나 많은 양의 첨가는 오히려 반대현상을 나타내었다.
2. HPC를 첨가한 상태에서 TiCl<sub>4</sub>의 mole농도는 입자크기에 크게 영향을 주었다.
  - ① TiCl<sub>4</sub>의 mole농도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하였다.
  - ② TiCl<sub>4</sub>의 mole농도는 0.2 mole/l이 적당하였으며 분산된 입자크기는 0.3~0.5 μm였다.
3. HPC등의 분산제를 첨가하고 알코올등의 유기용제로 처리한 경우 알코올의 탄소 수가 증가함에 따라 2차 입자 크기는 다소 감소하였다.

REFERENCES

1. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Growth Mechanism of Monodispersed ZrO<sub>2</sub> Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72

- (3), 421~426 (1989).
2. K. Kato, "Morphology and Photocatalytic Property of Alkoxy-derived TiO<sub>2</sub> Powders," *Ceramic Powder Science IV*, 63~68 (1991).
  3. K. Malhotra, S. Okabe and Y. Sakabe, "Growth and Agglomeration Mechanism of Colloidal TiO<sub>2</sub> particles," *Ceramic Powder Science IV*, 57~62 (1991).
  4. S. J. Kim, S. D. Park, C. J. Jeon, K. H. Kim and H. G. Lee, "Preparation of Monodispersed Ultrafine TiO<sub>2</sub> Crystalline Powders by Homogeneous Spontaneous Precipitation from Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(11), 1212~1221 (1998).
  5. J. L. Lock and C. F. Zukoski, "Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology : Influence of Short-Range Repulsions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 21~32 (1995).
  6. H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 743~749 (1997).
  7. N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Preparation of Transparent TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity," *Chemistry Letters*, **5**(29), 841~842 (1995).
  8. B. H. Choi, H. K. Huh, H. Kim and M. K. Kim, "Studies on Preparation of TiO<sub>2</sub> Powder with High Purity and Fine Particle -Properties of Powder with Reaction Condition of Hydrolysis(II)-," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(10), 938~943 (2000).
  9. J. H. Jean and T. A. Ring, "Processing Monosized TiO<sub>2</sub> Powders Generated with HPC Dispersant," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12), 1574~1577 (1986).
  10. C. W. Ahn and K. S. Park, "Change of Particle Size of Spherical Alumina Powders Prepared by Emulsion Method in the Region," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(5), 594~600 (1995).