

Preparation of TiO₂ nanopowder using titanium tetra-isopropoxide and effect of pH

Jeong Ho Ryu, Chang Sung Lim^{*†}, Won Chun Oh^{*} and Keun Ho Auh

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

^{*}Institute of Advanced Materials, CPRC, Hanseo Univ., Seosan 356-820, Korea

(Received November 16, 2001)

Abstract TiO₂ nanopowder was successfully prepared using a titanium tetra-isopropoxide. Subsequently, the effect of pH on the characteristics of the prepared TiO₂ nanopowder was evaluated depending on the amounts of the catalysts such as HCl and NH₄OH. The morphology and phase transformation of TiO₂ powder prepared by hydrolysis of titanium tetra-isopropoxide were strongly influenced by the presence of the catalysts. In the case of using NH₄OH, the morphology of the TiO₂ powder exhibited powder form. For the HCl catalyst, it showed bulk or granule form. The phase transformations of amorphous Ti(OH)₄ to anatase TiO₂ and the anatase to rutile was significantly influenced by the kind and amount of the catalysts.

Key words TiO₂ nanopowder, Catalyst, pH, Phase transformation

Titanium tetra-isopropoxide를 이용한 TiO₂ Nanopowder 제조와 pH의 영향

류정호, 임창성^{*†}, 오원춘^{*}, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, CPRC, 서울, 133-791

^{*}한서대학교 신소재연구소, CPRC, 서산, 356-820

(2001년 11월 16일 접수)

요약 Titanium tetra-isopropoxide의 가수분해 반응을 이용하여 nanosize의 TiO₂ powder를 합성하고, 가수분해 반응에 있어서 촉매로 사용되는 HCl 과 NH₄OH의 첨가량에 따른 반응양상과 생성된 TiO₂ 분말의 특성의 변화를 조사하였다. 염기성 촉매인 NH₄OH를 사용하였을 경우에 균질한 형상의 powder 형태의 TiO₂를 합성할 수 있었으며, 산성 촉매인 HCl을 사용하여 pH가 5.04 이하일 경우에는 괴상이나 과립의 형태로 생성되었다. 사용한 촉매의 종류와 양에 따라 저온의 결정상인 anatase의 생성속도와 보다 안정한 rutile 상으로의 상전이 속도가 영향을 받았다.

1. 서론

TiO₂ 분말은 파장이 400 nm 이상의 가시광선 영역에서 높은 굴절률에 의한 은폐력과 우수한 빛의 산란효과에 의한 백색도료, 잉크, 화장품 등의 백색 안료로 널리 사용되고 있다. 특히 400 nm 이하의 자외선 파장영역에서는 자외선 파장영역에서는 자외선 흡수능력이 탁월하며, 화학적으로 안정하여 자외선 차단제로도 이용되고 있다. 또한 band gap 에너지가 약 3 eV로서 광 반도체 특성을 가진다[1]. Wide band gap 반도체에서 생성된 전자와 정공은 반응성이 매우 높아 주위의 유기물을

산화 분해할 수 있다[2]. 이 현상을 광촉매 작용이라 하고, TiO₂의 이러한 광촉매 특성을 이용하여 환경오염 물질 제거에 이용하고자 하는 연구가 아주 활발히 진행되고 있다[3-5].

금속 산화물의 미립자를 만드는 방법에는 oxalate, citrate, carbonate 등의 염들을 열분해 하는 열분해법, 이들 염용액으로부터 산화물을 공침시켜 열처리하는 공침법, 원료 분말을 고온으로 가열하여 산화시키는 고상반응법, 금속 alkoxide를 가수분해시켜 분말을 만드는 sol-gel 법 등이 있다. 이 중에서 sol-gel[6] 법은 다른 방법에 의하여 만들어진 분말들보다 입경이 미세하며 입도제어가 용이하다는 장점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 titanium tetra-isopropoxide(Ti(OCH(CH₃))₄, TTIP)의 가수분해 반응을 이용하여 nano size의 TiO₂ powder를 제조하였으며, 촉매의 종류와 첨

[†]Corresponding author
Tel: +82-41-660-1445
Fax: +82-41-660-1445
E-mail: cslim@hanseo.ac.kr

가량, pH가 생성된 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 열처리 온도에 대한 분말의 상변화와 입경의 변화 양상을 조사하였으며, 촉매의 사용과 상전이 속도의 변화양상과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 반응용액 제조

TTIP(Fluka chemie)와 2-propanol을 1 : 10의 몰비로 각각 취한 후 자석교반기로 1시간 동안 교반하였다(용액-1). 다음 H₂O(molar ratio of H₂O/TTIP = 10)와 2-propanol(molar ratio of 2-propanol/TTIP = 10)을 혼합한 용액에 가수분해 촉매인 HCl과 NH₄OH(molar ratio of HCl or NH₄OH/TTIP = 1~0.05)를 첨가하여 용액-2를 제조하였다. 용액-1에 용액-2를 떨어뜨리면서 2시간 동안 자석 교반기로 혼합시켰다. 용액-2를 첨가하면서 백색의 분말이 침전되는 것을 확인하였다. 침전된 용액을 건조 오븐에서 100°C에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2. 생성물의 특성 분석

생성된 분말을 200~600°C에서 3시간 동안 하소하고, 하소한 분말의 결정상을 X-ray Diffractometer(Rigaku)로 분석하였다. 또한 각 분말에서의 rutile상의 무게 비율을 다음 식(1)을 사용하여 계산하였다[7].

$$X = 1/(1 + 0.8 I_A/I_R) \quad (1)$$

X : weight fraction of rutile in the powders

I_A : X-ray integrated intensities of the strongest peaks of anatase (2θ = 25.3°, (101) plane)

I_R : X-ray integrated intensities of the strongest peaks of rutile (2θ = 27.5°, (110) plane)

또한, 다음의 식(2) Scherrer's equation[8]을 이용하여

평균 분말입도(D_{hkl})을 계산하고 pH의 변화와 하소온도에 따른 입도변화를 고찰하였으며, SEM(Jeol 5900)을 사용하여 제조된 TiO₂ 분말의 입자 형상을 관찰하였다.

$$D_{hkl} = K\lambda/(B_{hkl} \cos\Theta) \quad (2)$$

λ : wavelength of X-ray

B_{hkl} : full width at half maximum

K : constant (0.9-1.4)

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 TiO₂ 분말의 형상변화

Table 1에 각각의 조건에서 합성되고 건조된 분말의 형상과 결정상의 변화 양상을 나타내었다. 촉매의 종류와 TTIP의 몰비에 따른 pH의 변화에 따라 입자의 형상과 결정상이 변하는 것을 확인할 수 있다. 촉매를 첨가하지 않은 경우와 NH₄OH를 사용하여 졸의 pH를 5.04 이상으로 조절하였을 경우에는 원하는 형태의 TiO₂ 분말을 얻을 수 있었으나, HCl을 사용하였을 경우에는 과상이나 과립형태로 침전되는 것을 확인하였다. Fig. 1에 촉매를 첨가하지 않은 경우와 NH₄OH를 사용하여 졸의 pH를 염기성으로 조절한 경우의 건조된 sample의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 해당 sample 모두 원형의 균일한 형상과 100~200 nm 정도의 균질한 입도 분포를 나타내었고, pH가 감소할수록 입자의 형태와 입도 분포가 다소 불균질해 지는 경향을 확인할 수 있었다. NH₄OH 대신 HCl을 사용한 경우에는 아주 미량 첨가한 경우에도 TiO₂ 침전물의 응집이 급속도로 진행되는 것을 확인하였으며(Fig. 2 sample H 0.05) pH를 2.95 이하로 조절하였을 경우에는 과립이나 과상의 형태로 나타남을 확인하였다.

또한 XRD 분석결과 대부분의 건조된 sample의 경우 amorphous 상이었으나, sample H 0.25(pH 2.12)의 경우와 sample H 0.5(pH 1.9)경우에는 anatase상을 확인

Table 1
Effect of catalyst amounts on the morphology and crystalline structure of the TiO₂

Samples	Catalyst	Catalyst/TTIP molar ratio	pH	Morphology	Crystal structure
N 1.0	NH ₄ Cl	1.0	10.07	Powder	Amorphous
N 0.5	NH ₄ Cl	0.5	9.45	Powder	Amorphous
N 0.25	NH ₄ Cl	0.25	7.77	Powder	Amorphous
N 0.0	No catalyst	0.0	5.04	Powder	Amorphous
H 0.05	HCl	0.05	3.96	Agglomerate	Amorphous
H 0.1	HCl	0.1	2.95	Granule	Amorphous
H 0.25	HCl	0.25	2.12	Bulk	Anatase
H 0.5	HCl	0.5	1.90	Bulk	Anatase

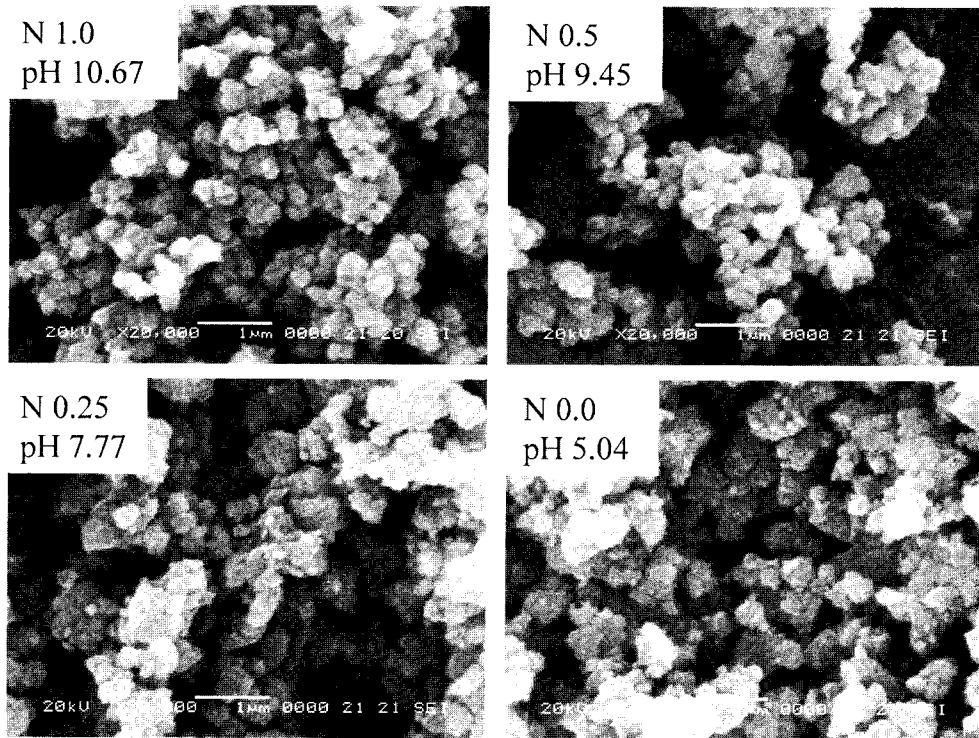


Fig. 1. Scanning electron micrographs of the TiO₂ powders dried at 100°C in the case of a catalyst of NH₄OH.

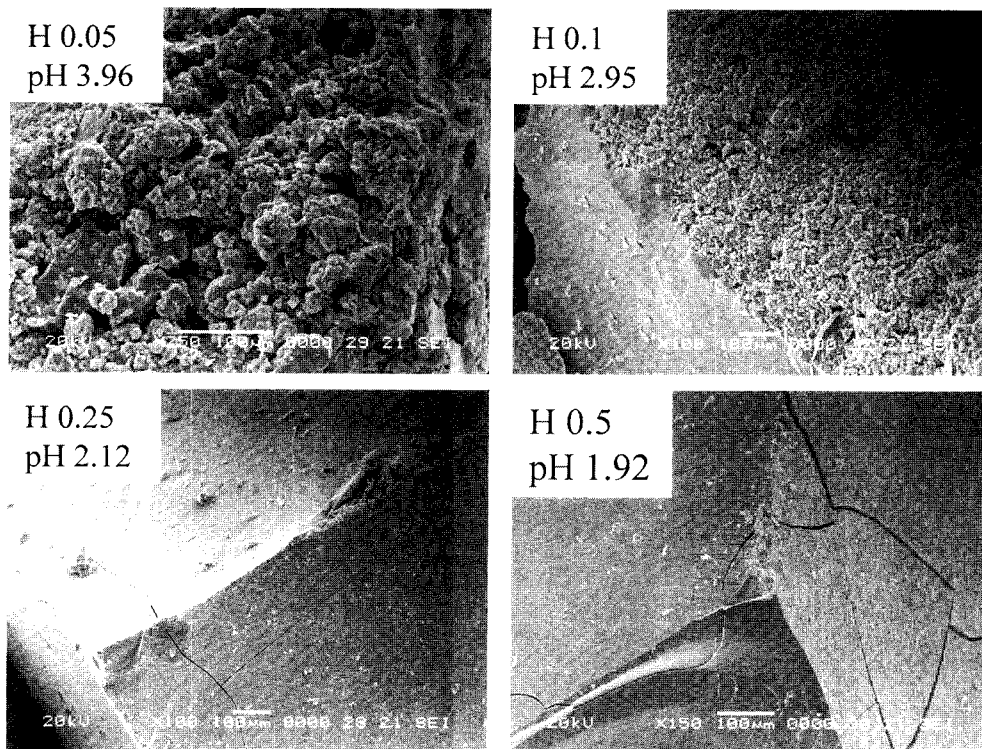


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the TiO₂ powders dried at 100°C in the case of a catalyst of HCl.

할 수 있었다. 이것은 sol의 pH가 산성일 때 Ti(OH)₄ 형태의 amorphous상이 anatase 결정상으로 전이하는 속도가 증가한다는 것을 보여준다.

3.2. TiO₂ 분말의 상변화와 pH의 영향

각각의 건조된 분말들을 200~500°C에서 각각 3시간

동안 하소하고, X-ray diffractometer로 분석하여 Table 2에 나타내었다. pH가 2.12 이하의 강산성일 경우에는 하소하지 않은 sample에서도 anatase상을 발견할 수 있었으며, 상대적으로 그 이상의 pH에서는 300°C 이상에서 하소한 경우에서만 anatase 상이 나타났다. 또한 pH 2.12 이하의 강산의 조건에서 보다 낮은 온도에서 rutile 상이 생성될 수 있음을 확인할 수 있었다.

Table 2
Formation of various phases for the TiO₂ powders as a function of pH and calcination temperature (Am : amorphous, A : anatase, R : rutile)

Sample	pH	Dried	200°C	300°C	400°C	500°C
N 1.0	10.07	Am	Am	A	A	A + R
N 0.5	9.45	Am	Am	A	A	A + R
N 0.25	7.77	Am	Am	A	A	A + R
N 0.0	5.04	Am	Am	A	A	A + R
H 0.05	3.96	Am	Am	A	A	A
H 0.1	2.95	Am	Am	A	A	A
H 0.25	2.12	A	A	A	A + R	A + R
H 0.5	1.90	A	A	A + R	A + R	A + R

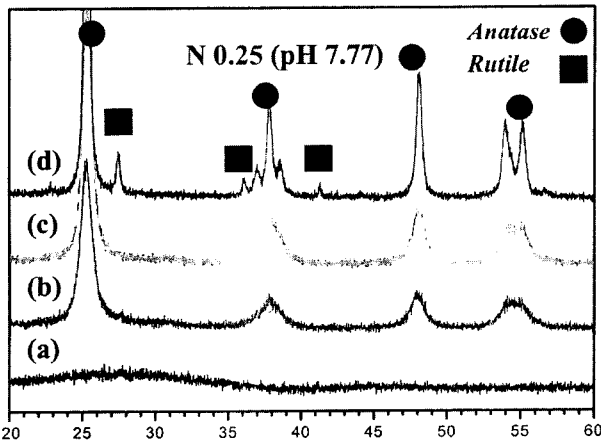
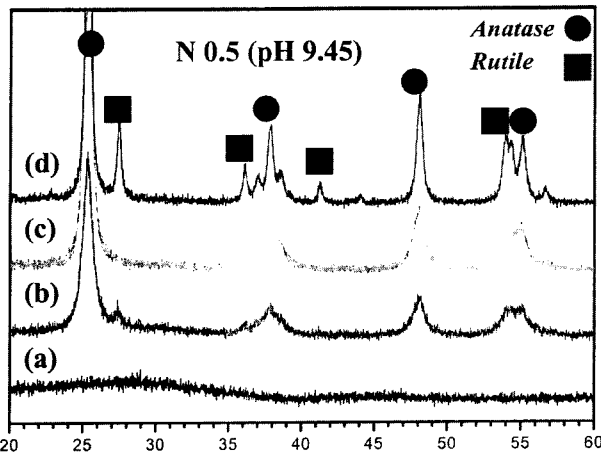


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂ powders calcined for 3 hours at (a) 200, (b) 300, (c) 400 and (d) 500°C in case of a catalyst of NH₄OH.

NH₄OH와 TTIP의 몰비가 0.5인 경우와 0.25인 경우의 XRD pattern 변화를 Fig. 3에 나타내었고, HCl와 TTIP의 몰비를 각각 0.25, 0.5로 조정하였을 경우의 XRD

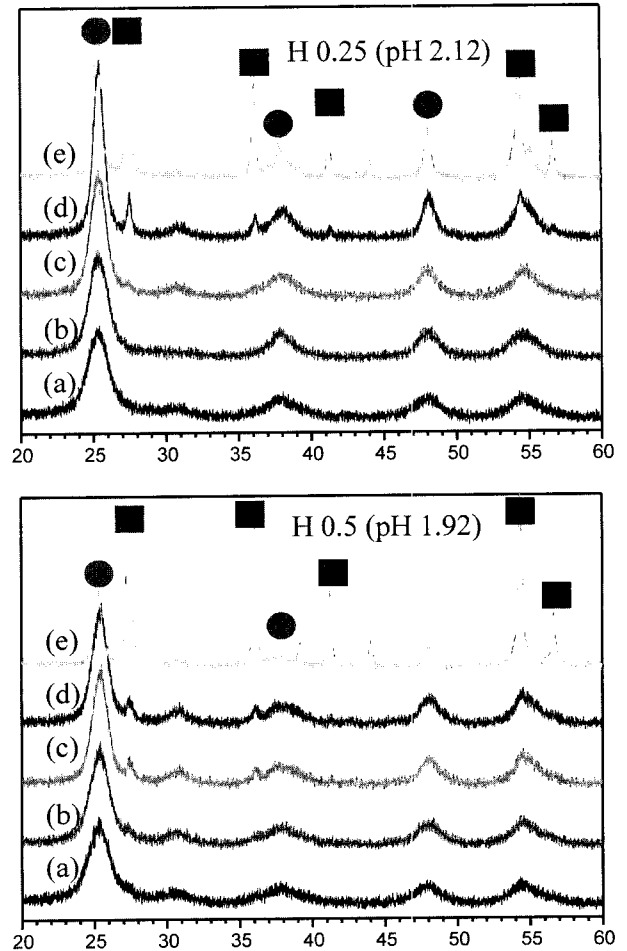


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ powders calcined for 3 hours at (a) dried, (b) 200, (c) 300 and (d) 400 and (e) 500°C in case of a catalyst of HCl.

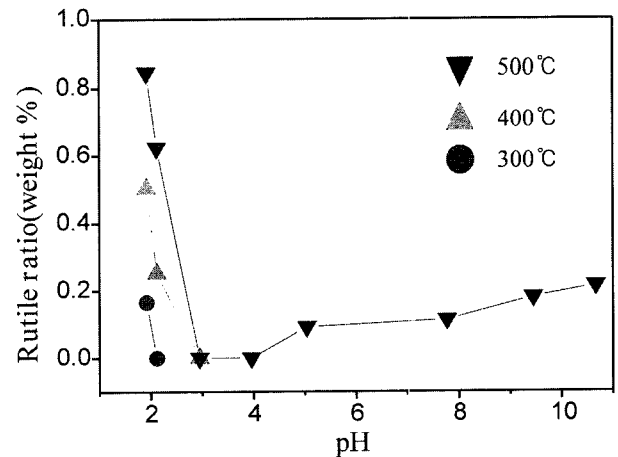


Fig. 5. Calculated rutile weight fractions of the TiO₂ powders as a function of pH.

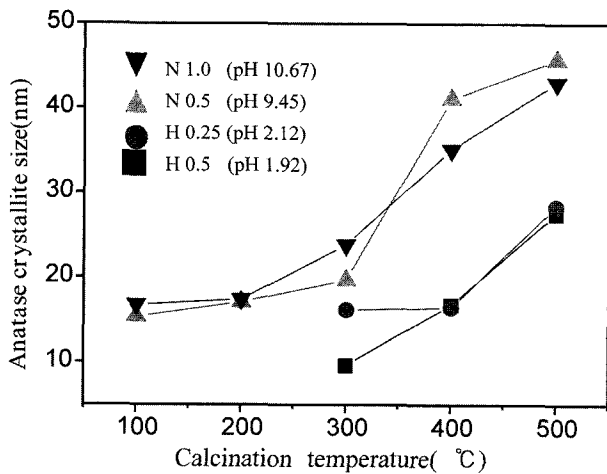


Fig. 6. Average grain size of anatase as a function of calcination temperature.

pattern을 Fig. 4에 나타내었다. 두 그래프에서 모두 온도증가에 따라 anatase 상이 rutile 상으로 전이하는 과정을 관찰할 수 있었으며, 특히 산성용액 하에서의 경우 amorphous 상에서 anatase 결정상의 생성과 rutile 상으로의 전이가 NH₄OH를 촉매로 사용할 경우에 비해 훨씬 활발히 진행되는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 5는 XRD data를 이용하여 분말의 rutile 함량비를 계산한 결과를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 결과에서 pH가 감소할수록 rutile의 함량비가 증가되는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다. 결과적으로 TTIP의 가수분해 반응을 이용하여 TiO₂ 분말을 제조할 경우 산과 염기를 통한 pH 조절과 하소온도의 조절로 amorphous 상에서 결정상으로의 생성과 rutile 상으로의 전이 과정을 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6에는 N1.0, N0.5, H0.25, H0.5의 경우에 하소온도의 변화에 따른 평균 결정입径의 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 바와 같이 NH₄OH를 사용한 경우의 평균입径이 HCl을 사용한 경우에 비해 상대적으로 작은 경향을 보였고, 모든 sample의 경우 하소온도가 증가하면서 입径이 점차 증가하였다. 입径이 작을수록 비표면적이 크고, 비표면적의 증가로 인해 nucleation site가 증가하였다. 이러한 nucleation site의 증가로 인해, 위에서 설명한 대로 pH 변화에 따른 상전이 속도의 차이가 발생한 것으로 사료된다[9].

TiO₂를 광촉매로 사용할 경우, 일반적으로 anatase상의 광촉매 특성이 rutile상에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있으며, 고효율의 광촉매 반응에 필요한 두 결정상의 최적의 혼합비율에 대한 연구가 현재 진행되고 있다[10]. 따라서 광촉매용 TiO₂ nanopowder 제조시에 pH와 하소온도를 조절함으로써 원하는 결정상의 혼합비율을 쉽게 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Titanium tetra-isopropoxide의 가수분해 반응을 이용하여 nanosize의 균일한 입도분포를 가지는 TiO₂ 분말을 합성하였다. NH₄OH를 촉매로 사용하여 sol의 pH를 염기성으로 조절하였을 경우에는 분말 형태의 TiO₂ 침전물을 얻을 수 있었으나, HCl을 사용하여 pH가 3.96 이하였을 경우에는 분말 형태가 아닌 과립이나 괴상형태의 침전물이 생성되었다. 하소한 분말을 XRD로 분석한 결과 HCl을 사용하였을 경우에 amorphous 상에서 anatase 상으로의 전이와 anatase에서 rutile상으로의 변화가 활성화 되는 것을 확인하였고, 반대로 NH₄OH를 사용하였을 경우에는 결정상의 생성과 상전이 속도가 현저히 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, "Subnanosecond relaxation dynamics in TiO₂ colloidal sols (Particle Sizes R_p = 1.0~13.4 nm), relevant to heterogeneous photocatalysis", *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655.
- [2] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M.A. Fox and M. Anpo, "Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO₂ powder catalysis", *J. Catalysis* 158 (1996) 97.
- [3] K. Tanaka, K. Abe and T. Hisanaga, "Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation", *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 101 (1996) 85.
- [4] D.H. Kim and M.A. Anderson, "Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin film electrode", *Environ. Sci. Technol.* 28(3) (1994) 479.
- [5] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, "Crystal structure of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid", *J. Mat. Sci.* 29 (1994) 5911.
- [6] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing" (Academic, New York, 1990).
- [7] R.A. Spurr and H. Myers, "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer", *Anal. Chem.* 29 (1957) 760.
- [8] K.-N.P. Kumar, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Textural evolution and phase transformation in titania membranes : part 1. unsupported membranes", *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1141.
- [9] X.Z. Ding, X.H. Liu and Y.Z. He, "Grain size dependence of anatase to rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powder", *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1789.
- [10] Tai, K. Lee, D.H. Kim, Suh, H. Cho, P.C. Auh and J.W. Yang, "The photocatalytic destruction of trichloroethylene and phenol in aqueous system", *Proceedings of ISES Solar World Congress Budapest* (1993).