

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.3.186

실리카가 첨가된 연소합성 TiO₂ 나노입자의 열처리에 따른 상변환 특성

김민수* · 이교우†

(2008년 10월 9일 접수, 2009년 1월 21일 수정, 2009년 1월 22일 심사완료)

Effect of Silica Addition on Phase Transformation Characteristics of Heat-Treated Combustion-Synthesized TiO₂ Nanoparticles

Min Su Kim and Gyo Woo Lee

Key Words: Combustion Synthesis(연소합성), TiO₂ Nanoparticles(TiO₂ 나노입자), Silica(SiO₂) Crystalline Structure(결정구조), Phase Transformation(상변환), Heat Treatment(열처리)

Abstract

In this article, the effect of silica addition on the phase transformation characteristics of TiO₂ nanoparticles synthesized by using an O₂-enriched coflow, hydrogen, diffusion flame was investigated. TTIP(titanium tetra-isopropoxide) and TEOS(tetraethyl-orthosilicate) were used as precursors for TiO₂ and SiO₂ nanoparticles, respectively. Based on the results from TEM and XRD analysis, it is believed that the silica addition on the flame synthesis of TiO₂ nanoparticles reduces the particle size distribution and raises the temperature of the phase transition from anatase to rutile. But the reduced sizes of the synthesized particles due to the silica addition made the sintering and phase transformation of particles more easily.

1. 서론

TiO₂ 나노입자는 아나타제 (anatase), 루타일 (rutile), 브룩카이트 (brookite) 상이 존재하나 브룩카이트 상은 상업적으로 사용되지 않고 아나타제와 루타일 상이 주로 사용된다. 아나타제와 루타일은 같은 정방정 구조를 갖지만, 광촉매 특성에 있어서는 저온상인 아나타제가 더 우수하다. 광촉매는 광을 에너지로 이용하여 광화학 반응을 촉진시키는 물질을 통칭한다.⁽¹⁾

TiO₂ 나노입자의 생성에는 기상반응 또는 액상반응을 이용하여 합성되고 있는데, 기상반응은 액상반응에 비해 입자크기를 제어하기 쉽다.

본 연구에서 사용한, 화염을 이용하는 방법이

기상반응으로 TiO₂ 나노입자를 합성하는데 많이 사용되는데, 이는 다른 합성방법에 비하여 비교적 저렴한 비용으로 열원을 공급하여 입자를 합성할 수 있다. 또한 다른 물질을 첨가하여 입자를 제조할 경우인 도핑(doping)을 용이하게 할 수 있는 장점도 가지고 있다.

TiO₂ 나노입자가 광촉매로 각광받는 이유는 빛에 의한 부식성이 없고, 생물학적, 화학적으로 무해하여 인체에 영향을 미치지 않으며 산, 염기, 유기용매에 매우 안정적이기 때문이다. 하지만 TiO₂ 나노입자는 열적으로 안정하지 못하여 고온에서 쉽게 상변환이 일어나고 소결되어 비표면적이 크게 줄어들기도 한다.

이러한 고온에서의 상변환에 대한 단점을 보완하기 위하여 Al₂O₃/TiO₂, ZrO₂/TiO₂, CdS/TiO₂, CdSe/TiO₂, ZnO/TiO₂, SnO₂/TiO₂, PbS/TiO₂, WO₃/TiO₂, SiO₂/TiO₂ 등의 합성입자에 대하여 많은 연구가 진행되었다. 이 중에서 Ping 등⁽²⁾은 열

* 전북대학교 대학원 기계설계공학부

† 책임저자, 회원, 전북대학교 기계설계공학부

E-mail : gwlee@chonbuk.ac.kr

TEL : (063)270-3997 FAX : (063)270-2460

적, 구조적으로 안정한 실리카(SiO₂)를 지지체로 이용하여 TiO₂를 코팅해 복합화 함으로써 높은 비표면적을 그대로 유지시킬 수 있었던 SiO₂/TiO₂ 합성 나노입자가 TiO₂ 나노입자에 비해 광촉매로서 더 뛰어나다고 보고하였다.

실리카 첨가 시 상변환 온도의 영향에 대하여 Okada 등⁽³⁾은 실리카 첨가가 TiO₂ 나노입자의 상변환 온도에 영향을 미치는 요소로 양이온 불순물, 음이온 불순물, 결정크기, 반응 조건 등이 있을 수 있다고 보고하였으며, 전기로에서 합성한 TiO₂ 나노입자의 소결에 있어서 실리카 첨가의 영향을 보고하였다. 실리카를 첨가할 경우 실리카 첨가가 없는 경우보다 아나타제에서 루타일로의 상변환이 지연되어 결과적으로 상변환 온도가 높아짐을 보여주고 있다.

또한 Wang 등⁽⁴⁾은 스퍼터링 방법을 이용하여 실리카 등과 같은 산화물을 TiO₂ 박막에 첨가하여 고온에서의 미세 구조 및 결정상 변화를 연구한 결과, 아나타제 상에서 루타일 상으로의 상전이가 억제되어 광분해 특성이 향상됨을 보여주고 있다.

한편, Lee 등⁽⁵⁾은 광촉매로 사용되는 TiO₂ 나노입자와 SiO₂ 입자를 sol-gel 법을 이용하여 안정한 형태로 제조하여 혼합한 후, 고온 소성한 입자에 대하여 아나타제로의 상전환 억제 및 광촉매 특성 향상을 확인하였다. 또한 SiO₂의 함량이 증가할수록 아나타제에서 루타일로의 상변환이 감소하지만, 30wt%를 첨가한 경우는 20wt%일 때 보다 상변환이 많이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

Kornman 등⁽⁶⁾은 TiO₂/SiO₂ 나노 합성물이 순수한 TiO₂보다 더 효율적인 광촉매이며, 광촉매적 유용성의 증가는 반응중심 근처에서 반응물의 농도와 흡착을 개량하는데 기여하고 있으며, 동시에 SiO₂는 TiO₂의 운반체로서 작용하고 적당한 다공성 구조물 뿐 아니라 큰 표면적을 얻는데 도움을 준다고 보고하고 있다.

Lee 등⁽⁷⁾은 나노크기의 TiO₂ / SiO₂ 입자를 음이온 계면활성제 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하고 W/O(water-in-oil) 마이크로에멀전에서 TEOS의 물분율은 0.1로 사용하여 TTIP와 TEOS의 가수분해 반응에 의해 제조하였다. 제조된 TiO₂ / SiO₂ 나노입자는 열처리 온도 105℃, 300℃에서 비결정구조를 가지며, 소성온도 800℃에서는 TiO₂ 결정입자 내에 무정형의 SiO₂로 인해 열적 안정성이 증가되었고, 여전히 아나

타제 결정상을 유지하였다. 그리고 TiO₂-SiO₂ (90-10) 입자에서 SiO₂ 결정은 관찰되지 않았고, 제조된 촉매는 대체로 구형이며 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었다. W/O (H₂O/AOT) 비가 증가할수록 결정크기는 증가되었고, 표면적은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성은 순수한 TiO₂보다 TiO₂/SiO₂(90/10) 촉매가 우수하다고 보고하였다.

이상의 기존연구들을 바탕으로 본 연구에서는 산소부화(oxygen-enriched)된 수소화염을 통한 연소합성법에 의하여 생성된 실리카 첨가 TiO₂ 나노입자의 상변환 특성을 연구하였다. TiO₂와 실리카(SiO₂), 두 종류의 전구물질을 각각 화염 내로 투입하여 입자를 합성하고 포집하여, 열처리를 거친 후 여러 특성분석을 통해서 TiO₂ 나노입자의 상변환에 미친 실리카 투입의 영향을 연구하였다. 본 연구의 궁극적인 목적은 고온 열안정성을 가지는 TiO₂ 광촉매를 연소합성 하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험과정을 Fig. 1에 나타냈다. 실리카가 첨가된 TiO₂ 나노입자의 제조는, TiO₂ 나노입자의 경우 전구체로는 TTIP (titanium tetra-isopropoxide)를 사용하였으며, 실리카의 첨가는 실리카의 전구체인 TEOS (tetraethyl silicate)를 사용하여 TiO₂ 나노입자에 실리카를 첨가시켰다. 각각의 전구체 증발기 내에서 TTIP는 80℃, TEOS

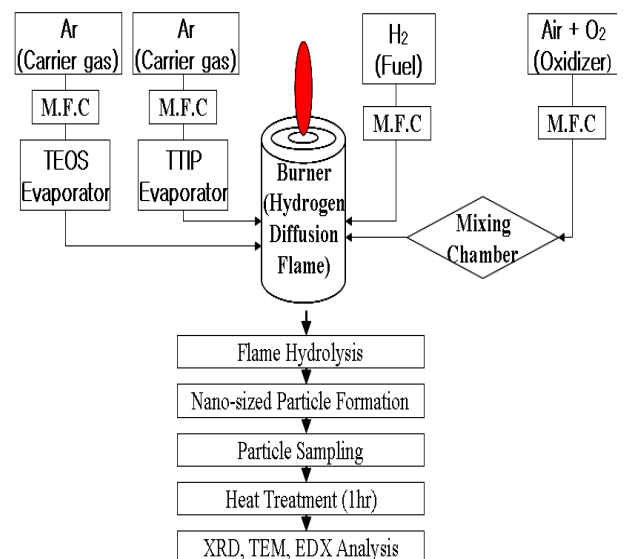


Fig. 1 Experimental procedure

는 60°C로 유지되는 상태에서 아르곤(Ar) 가스를 운반기체로 하여 반응기 역할을 하는 화염 내로 공급하였다. 화염의 연료로는 수소가 사용되며, 산화제로는 산소를 추가한 공기(약 29.9%의 산소 농도)를 사용하였다.

버너는 3중 동축관으로 구성되어 있으며, 전구체가 운반기체와 함께 공급되는 가장 중앙의 관은 내경 3.87mm, 연료인 수소를 공급하는 두 번째 관은 내경 16.57mm, 그리고 산화제를 공급하는 세 번째 관은 내경 70.0mm이다. 외부 공기에 의한 화염의 교란을 막기 위하여 길이 200mm의 파이렉스 관이 버너 위에 위치한다.

전구체 TTIP, TEOS가 아르곤 가스와 함께 버너에 공급되며, 산소부화 수소화염으로 형성된 화염대를 지나며 가수분해(hydrolysis) 및 열분해(thermal decomposition) 과정을 통하여 분말상의 입자를 생성한다. 화염을 통하여 생성된 입자의 포집은 입자의 소결과 변화를 배제하기 위하여 충분히 화염의 하류인 버너 팁에서 230mm 하류에서 입자를 스테인리스 스틸 기관을 사용하여 열영동 포집하였다.

전구체 TEOS의 투입량을 조절하기 위해서 운반기체인 아르곤 가스의 양을 조절하였다. 화염 길이 등의 화염특성을 유지하기 위하여 두 종류의 전구체 운반기체의 투입량의 합을 일정하게 유지하였다. TTIP와 TEOS의 운반기체인 아르곤의 투입량 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1은 본 연구의 유량조건을 나타내었다.

본 실험의 장치 및 조건은 TEOS를 투입하는 것을 제외한 나머지는 Choi와 Lee⁽⁸⁾가 사용한 연소합성 TiO₂ 나노입자의 생성조건을 사용하였다. 전구체 투입 없이 운반기체만을 투입한 상태에서의 가시 화염길이는 대략 80mm 이내로 나타났다.

생성된 입자를 포집하여 전기로를 이용하여 200°C와 1000°C의 온도로 열처리 한 후, 열처리 전후의 특성변화를 XRD (DMAX-2500, Rigaku Inc.), TEM (CM-30, Philips Co.) 등을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 TEM 및 EDX 분석을 통한 특성변화 관찰

먼저 실리카가 첨가되지 않은 TiO₂ 나노입자와 실리카가 첨가된 TiO₂ 나노입자의 열처리 전후의 입자특성을 TEM 이미지를 통하여 분석하였다.

Fig. 2는 200°C에서 한 시간 동안 열처리된 입자들의 모습인데, (a)는 실리카가 첨가되지 않은 TiO₂ 나노입자를 보여주고 있고, (b)는 실리카의 전구체인 TEOS를 운반하기 위한 아르곤 가스 유량이 0.02LPM (liters per minute) 일 때이며, (c)는 아르곤 가스 유량이 0.04LPM 일 때의 투과전자 현미경(TEM)의 이미지를 보여주고 있다. 이미지는 오른쪽 하단의 눈금이 100nm를 나타낸다.

일반적으로 아나타제에서 루타일로의 상변화는 600°C에서 700°C 정도에서 시작된다고 알려져 있기 때문에 200°C는 상변화 또는 소결과는 관계없는 온도로서, 합성 후 포집된 시료의 건조를 목적으로 설정된 온도이다. Fig. 2(a)에서 입자의 직경이 약 30-50nm 수준임을 볼 수 있다. 같은 배율임에도 불구하고 (b)의 이미지에 나타난 입자의 직경이 보다 작아진 것을 볼 수 있다. (c)의 이미지에 나타난 입자의 직경은 역시 같은 배율임에도 불구하고 대부분 입자들이 30nm보다 작은 직경을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

이러한 결과가 나타난 이유는 실리카 입자가 생성됨으로 인해 소결이 저하되었기 때문으로 사료된다. Table 1에 나타난 것과 같이 TEOS 전구체를 투입함에 따라 감소된 TTIP 전구체의 양은 비교적 크지 않기 때문에 TTIP 전구체의 감소가 주요한 원인은 아니라고 볼 수 있다. 전구물질이 화염 내에 유입되면 연소반응의 부산물인 수분(H₂O)과의 가수분해 반응 및 열분해 반응을 통해 입자를 생성하게 되며, 이렇게 생성된 기본입자들은 화염대를 거치면서 고온의 환경에서 소결(sintering)된다. 소결과정에서 소량이지만 첨가된 실리카가 소결을 더디게 하여 보다 큰 입자로의

Table 1 Experimental conditions

CASE	Flowrate (Liters/min.)					
	Gas	Ar	Ar	H2	Air	O2
	Function	TTIP	TEOS	Fuel	Oxidizer	
#1	Flowrates	0.30	0.00	2.00	30.00	3.70
#2		0.28	0.02			
#3		0.26	0.04			
	Tube Inner Diameter	3.87 mm		16.57 mm	70 mm	

생성을 지연시키는 것으로 판단된다. 이는 서론에서 언급한 여러 연구들에서도 이미 지적된 바

와 같다.

Fig. 3은 1,000℃에서 열처리된 입자의 TEM 이

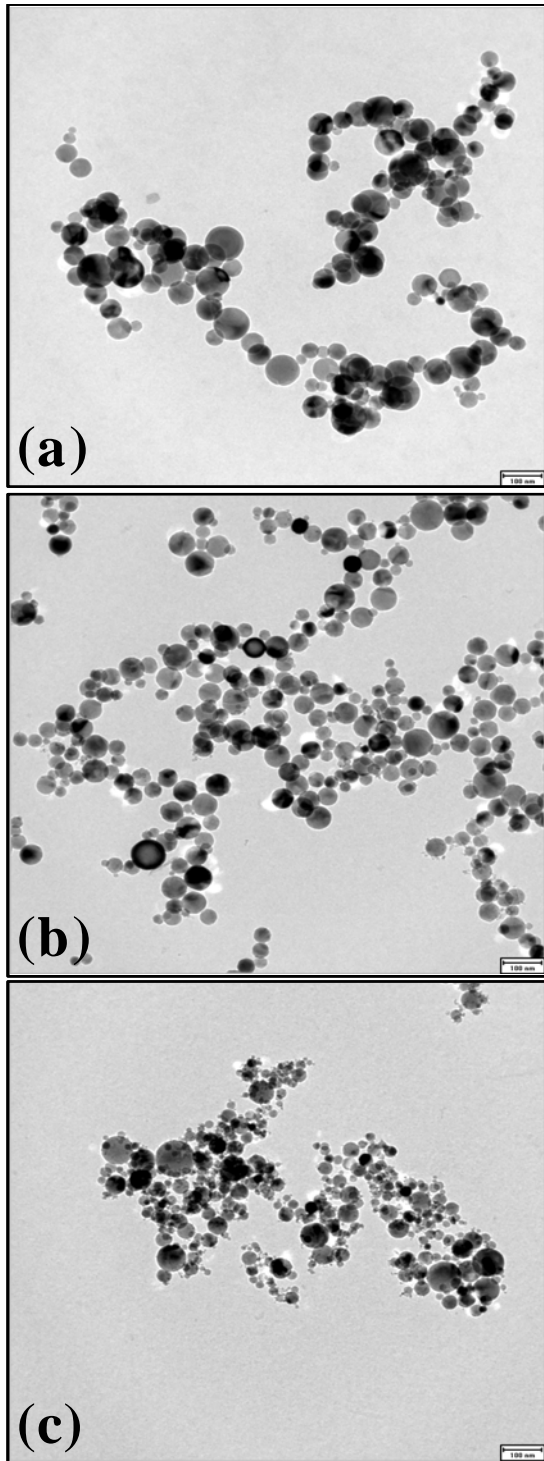


Fig. 2 TEM images of TiO₂ nanoparticles heat-treated at 200°C for 1 hour, with flowrates of TEOS carrier gas (a) 0LPM, (b) 0.02LPM (c) 0.04LPM (Scale bar = 100nm)

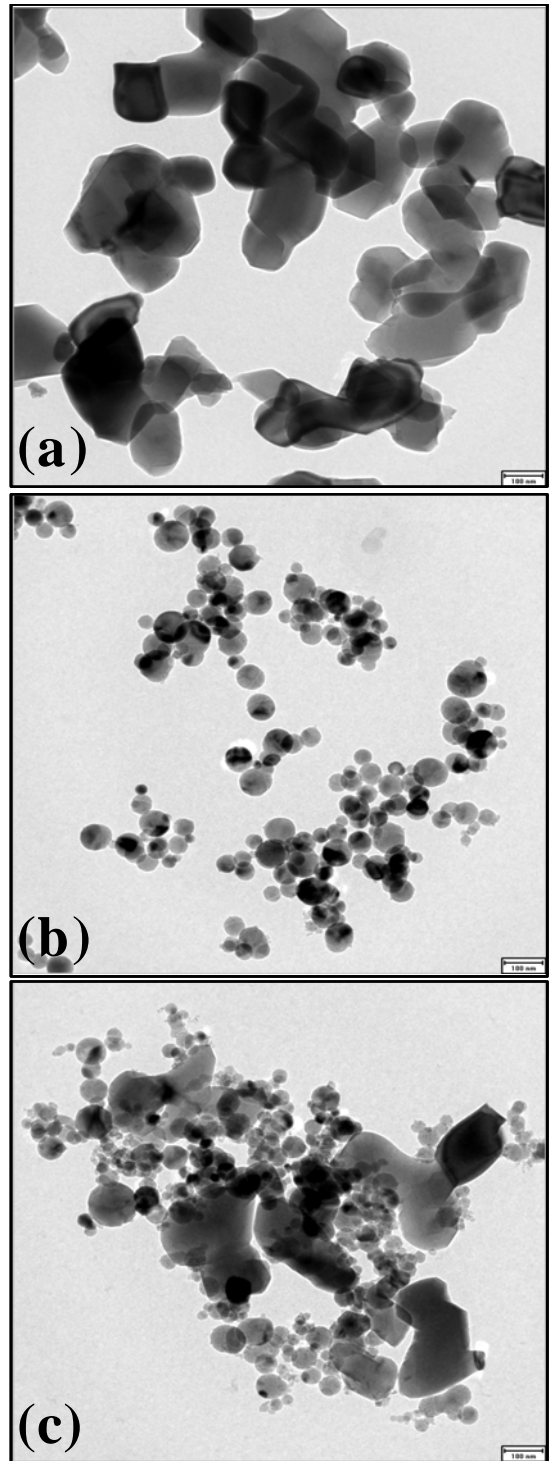


Fig. 3 TEM images of TiO₂ nanoparticles heat-treated at 1,000°C for 1 hour, with flowrates of TEOS carrier gas (a) 0LPM, (b) 0.02LPM(c) 0.04LPM (Scale bar = 100nm)

미지이다. 이미지의 오른쪽 하단의 눈금은 100nm를 나타낸다. 200°C와는 달리 1,000°C는 상변환이 충분히 발생할 수 있는 온도이다. 실리카가 첨가되지 않은 입자의 이미지인 Fig. 3(a)에 나타난 입자의 형태는 소결로 인해 매우 큰 입자로 변화한 것을 알 수 있다. 일반적으로 입자간의 소결 온도는 입자크기, 불순물 첨가량 등을 비롯한 여러 인자에 의해서 좌우되며 그 중에서 특히 입자크기가 주요한 인자로 알려져 있다. 본 연구에서 생성한 입자의 경우에는 동일한 화염조건에서 기 수행된 연구에서 입자간의 소결은 800°C 이후에 본격적으로 나타나는 것으로 보고한 바 있다.⁽⁸⁾ Fig. 2(a) 상태에서 Fig. 3(a) 상태로 변화한 것이다. 하지만 Fig. 3(b)는 같은 1,000°C에서 열처리하였음에도 불구하고, 입자의 형상이 여전히 유지되고 있다. 실리카가 첨가되지 않은 입자의 경우는 1,000°C의 온도에서 대부분 소결되어 외형

적으로 크게 변화하였지만, 실리카가 첨가된 입자의 경우에는 부분적으로 소결을 보이는 곳도 있기는 했지만 대부분은 거의 변화가 없는 것으로 관찰 되었다. 즉, 연소합성 후에 1,000°C의 온도에서 열처리를 시도할 때 실리카를 첨가한 경우에는 소결이 지연됨을 알 수 있다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(b)보다 TEOS의 투입량이 증가한 경우인데도 불구하고 이미지에서 보는 바와 같이 일부에서 소결이 발생하여 큰 입자로 변환되었음을 보여주고 있다. 하지만 Fig. 3(c)와 같은 경우는 TEM 그리드 전체적인 현상은 아니고 일부에서 제한적으로 나타나고 있다.

Fig. 2와 3을 통해서 외형적으로 열처리 특성을 살펴본 결과, 실험한 범위 내에서 실리카가 첨가될수록 초기입자의 생성단계에서 입자간의 소결이 저해되어 최종 포집되는 입자의 크기는 작아지지만, 포집 후에 소결 및 상변환이 가능한 온도인 1,000°C의 열처리에 대해서는 보다 잘 견디는 것을 알 수 있었다.

한편, 합성된 입자에 실리카의 포함 여부를 정확하지는 않지만 정성 및 정량적으로 확인하기 위하여 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 시도하였다. Fig. 4는 TEOS 운반기체 유량에 따라 합성된 세 종류의 TiO₂ 나노입자에 대한 EDX를 통하여 입자의 성분을 분석한 결과이다. TTIP만 투입하여 입자를 만든 경우인 (a)는 실리카의 성분이 검출되지 않지만, 화염 내로 TEOS를 함께 유입시킨 (b)와 (c)의 경우는 실리카의 성분이 검출됨을 정성적으로 확인할 수 있었다. 정량적으로는 각각 2 wt% 내외로 확인되었다.

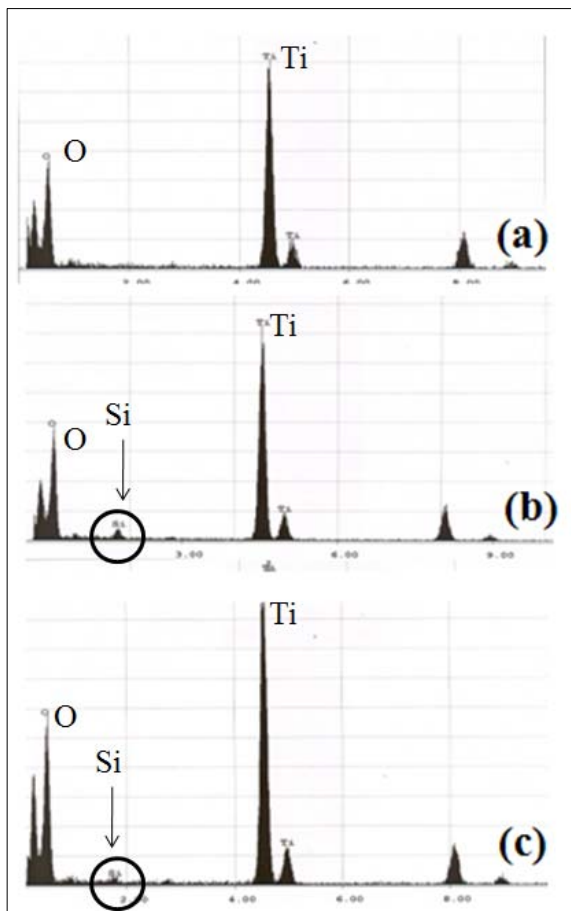


Fig. 4 EDX results of TiO₂ nanoparticles heat-treated at 200°C for 1 hour, with flowrates of TEOS carrier gas (a) 0LPM, (b) 0.02LPM (c) 0.04LPM

3.2 XRD 분석을 통한 특성변화 관찰

서론에서 언급한 바와 같이 광촉매로서의 활성이 더 우수한 아나타제 결정상의 입자는 약 700-800°C 이상의 고온에 노출되면 Fig. 3(a)의 TEM 분석에서 본 것처럼 입자 간에 소결이 발생하여 입자의 크기가 커지게 된다. 소결이 발생하면 단순히 입자의 외형만 변화하는 것이 아니라 결정상 등의 특성이 변하게 된다. 실리카가 첨가되지 않은 TiO₂ 나노입자와 실리카가 첨가된 TiO₂ 나노입자의 열적 상변환 특성을 확인하기 위하여 열처리 전후의 개별 시료에 대한 XRD 분석을 시도하였다. X-선의 입사각과 관계되는 x-축의 값이

25.3°와 27.5°에서 각각 아나타제와 루타일 상의 제 1 피크가 나타난다.

Fig. 5(a), (b), 그리고 (c)는 열처리 전후에 실리카가 첨가량의 변화에 따른 연소합성 입자의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 동일한 XRD

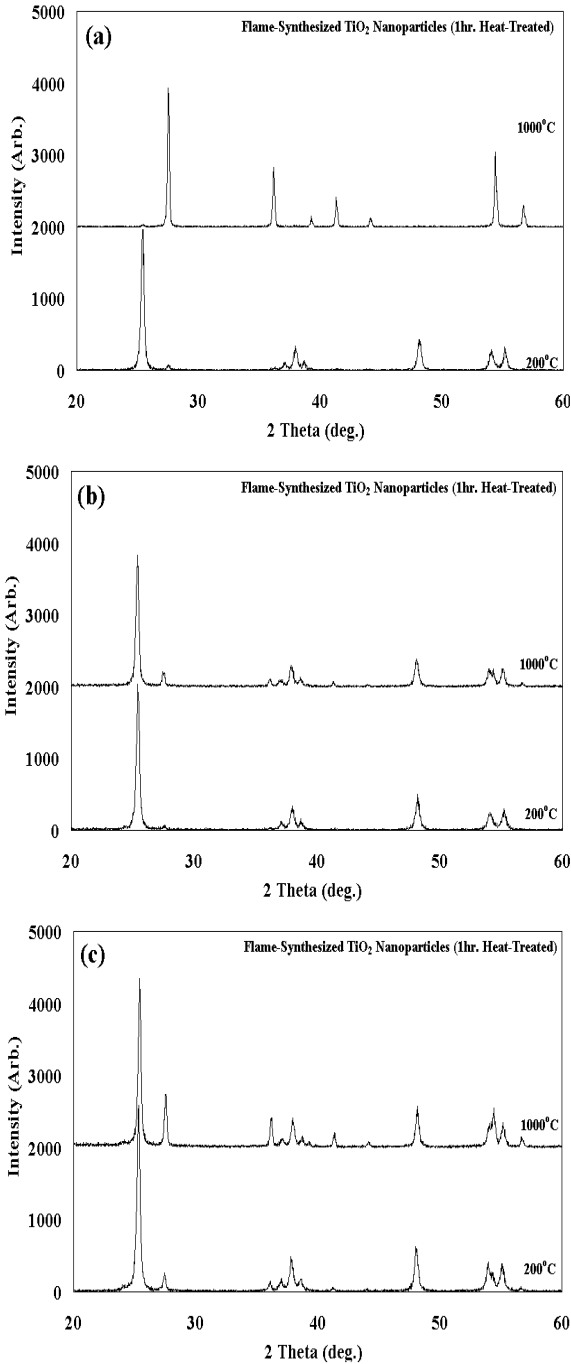


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanoparticles with flowrates of TEOS carrier gas (a) 0LPM, (b) 0.02LPM and (c) 0.04LPM

분석결과를 Fig. 6의 (a), (b)에서는 각각 (a) 200°C, (b) 1000°C의 열처리 온도를 기준으로 보여주고 있다.

먼저, Fig. 5(a)는 실리카가 첨가되지 않은 상태에서 합성된 입자에 대하여 200°C와 1,000°C의 온도에서 1시간 동안 열처리 한 후의 결과로서, 건조만 이루어진 200°C 열처리의 경우에는 거의 대부분이 아나타제 결정상을 유지하는 상태이다. 27.5°에서 루타일 상의 제1피크가 우주 미약하게 나타나고 있다. 이와는 달리 1,000°C에서는 거의 모든 입자가 루타일 결정상으로 변환하였음을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 2와 3에서 본 TEM 분석에서 1,000°C에서 열처리한 입자들이 소결되어 매우 큰 입자로 바뀌어 있는 결과와 잘 부합한다고 할 수 있다. Fig. 5(b)는 실리카의 전구물질인 TEOS의 운반기체인 아르곤 가스의 유량을

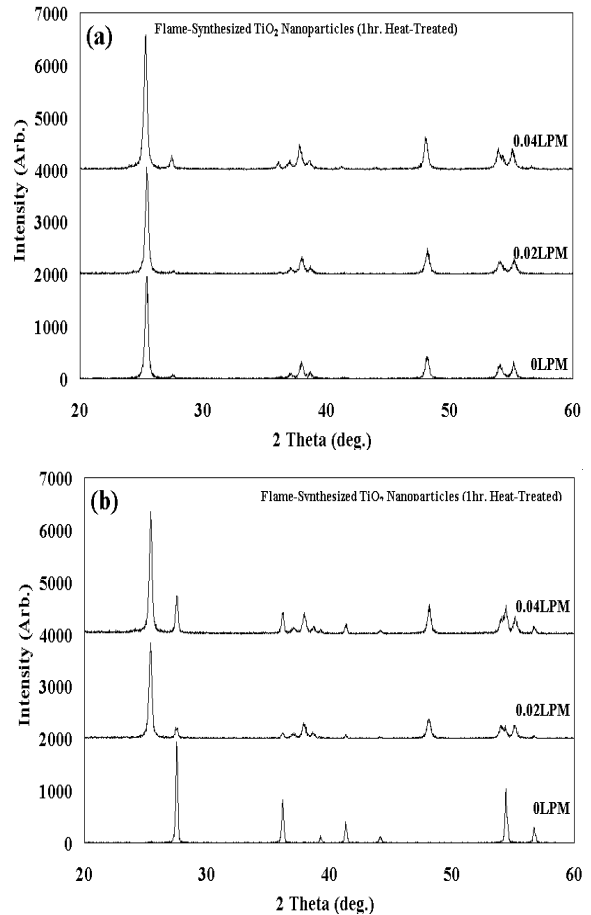


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanoparticles with heat-treatment temperatures at (a) 200°C and (b) 1,000°C

0.02LPM으로 하여 실리카를 첨가시켜 생성된 입자에 대하여 각 온도에서 1시간 동안 열처리 한 후의 결과로서, 이 경우는 1,000°C에서 열처리 했음에도 불구하고 아나타제 결정상을 비교적 잘 유지하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 5(c)는 아르곤 가스의 유량이 0.04LPM 인 경우로서 0.02LPM 인 (b)의 경우와 비교하면, 실리카의 투입을 증가했음에도 불구하고 오히려 루타일 상으로의 변환이 더 증가한 결과를 보여주고 있다. (b)와는 실리카 첨가의 영향이 반대로 나타나고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과의 원인으로는 Fig. 2에서 본 입자 직경의 감소에서 원인을 생각해 볼 수 있다. 입자의 소결은 일반적으로 직경이 작을수록 보다 낮은 온도에서 가능해진다. 본 연소합성에서는 실리카의 첨가로 인해 생성단계에서 기본입자에서 보다 큰 입자로의 소결과정이 저하될 수 있으며, 그 결과로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 실리카 첨가의 1차적인 영향은 생성입자의 직경 감소로 나타나고 있다. 생성 후 포집된 입자를 열처리 하면 입자에 포함된 실리카의 영향으로 Fig. 3과 5에서 보는 것과 같이 외형 및 결정구조 측면에서 보다 높은 열안정성을 보이지만, 입자 직경이 작은 것은 오히려 열안정성에는 부정적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 Fig. 5(c)에서는 5(b)보다 입자 크기가 작은 원인으로 인해서 루타일 상의로의 상변환이 더 많이 나타났다고 볼 수 있다.

같은 XRD 분석결과를 열처리 온도인 200°C와 1,000°C 기준으로 나타난 Fig. 6을 통하여 실리카가 첨가된 입자가 첨가되지 않은 입자에 비해 열

적으로 안정하다는 것을 다시 확인할 수 있다. 아울러 TEOS 운반기체 유량이 0.02LPM일 경우와 0.04LPM일 때의 차이로서, 실리카 첨가의 일차적인 영향으로 생성입자의 직경감소가 나타나며 이로 인해 입자 간의 소결이 촉진되어 열안정성은 오히려 감소할 수 있음을 잘 보이고 있다.

Fig. 5와 Fig. 6의 XRD 결과와 앞의 TEM 결과를 미루어 볼 때, 실리카가 첨가가 생성되는 TiO₂ 입자에 미치는 영향은 입자직경의 감소로 나타나며, 포집 후에 열처리한 입자에 미치는 영향으로는 열안정성을 증가시킴을 알 수 있다.

XRD 분석의 x-축 값 25.3°와 27.5°에서 각각 나타나는 아나타제와 루타일 상의 제 1피크 값을 이용하여 Spurr와 Myers⁽⁹⁾는 다음 식으로 전체 입자에 대한 아나타제 결정상의 무게 비율을 산정하였으며, 본 연구에서도 이를 사용하였다.

여기서, f 는 아나타제 상의 무게비율(weight fraction)이고, I_R 과 I_A 는 XRD 결과 중에서 루타일과 아나타제 결정상의 제 1피크 값이다.

$$f = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

Fig. 7은 이상에서 언급한 아나타제 결정상의 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 이는 Fig. 5의 데이터로부터 나온 결과이다. 먼저 실리카가 첨가되지 않은 입자와 TEOS에 유입되는 아르곤 가스의 유량이 0, 0.02, 0.04LPM 일 때, 200°C 열처리의 경우는 아나타제 결정상의 비율이 각각 95.1%, 97.8% 그리고 88.5%로 계산되었다. 아나타제 결정상의 비율이 모두 88% 이상으로 유지되고 있다. 다만 입자직경은 상당히 감소할 수 있음을 TEM 결과로부터 알고 있다. 1,000°C에서는 열처리의 결과로 인해 실리카가 첨가되지 않은 입자의 아나타제 상의 비율은 0.7%로 나타났다. 이는 거의 모든 입자가 소결의 결과로 루타일 상으로 상변환 되었음을 정량적으로 보여주고 있다. 이에 반해서 TEOS에 운반기체인 아르곤 가스를 0.02LPM, 0.04LPM 유입시킨 경우의 아나타제 상의 비율은 각각 87.2, 71.6%의 비율을 각각 보이고 있다. 좌측의 경우와 비교해보면 각각 11%와 19%의 상변환을 보이고 있다. 실리카 첨가량이 보다 많은 아르곤 가스 유량 0.04LPM 일 때 보다 0.02LPM 일 때의 아나타제 비율이 높은

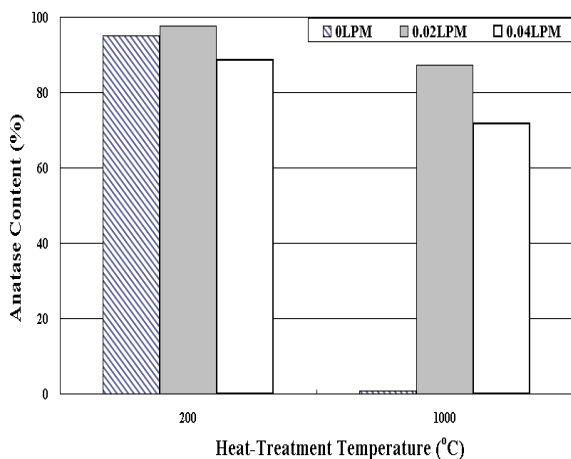


Fig. 7 Fractions of anatase-phased TiO₂ nanoparticles with heat-treatment temperatures

것은 생성된 입자의 크기가 감소하여 상변환이 먼저 일어나기 때문임을 앞의 고찰에서 이미 언급하였다.

4. 결 론

본 연구는 실리카가 첨가된 연소합성 된 TiO₂ 나노입자의 열처리에 따른 상변환 특성을 관찰하기 위하여, 실리카의 첨가량을 변화시켜 생성된 각각의 나노입자에 대하여 전기로를 이용하여 열처리를 수행한 후, 열처리 전후의 나노입자의 특성을 TEM, EDX, XRD 등의 특성분석 방법으로 분석하였다.

TEM 이미지를 이용한 결과에서 실리카가 첨가되지 않은 나노입자의 경우 1,000℃의 열처리에서 거의 모든 입자에서 소결이 일어나는 반면, 실리카가 첨가된 입자의 경우 1,000℃의 고온에서도 입자의 소결이 많이 발생하지 않았다. 또한 실리카의 첨가량을 증가시킬수록 입자의 직경이 감소하였다. 실리카 첨가 유무를 확인하기 위하여 EDX 분석을 실험한 결과 실리카의 첨가를 확인할 수 있었다. 200℃와 1,000℃의 온도에서 각각 열처리 한 결과 실리카를 첨가한 입자의 경우 고온에서도 아나타제 결정상의 비율이 높게 유지되는 것을 알 수 있었다. 즉, 실리카의 첨가는 1차적으로 입자생성 단계에서 입자간의 소결을 저하시켜 생성입자의 직경을 감소시키며, 이는 열처리 할 때 입자의 열안정성을 감소시키는 요인이 될 수 있다. 또한 2차적으로는 생성된 TiO₂ 입자에 함유된 실리카는 열처리 시에 입자간의 소결을 어렵게 하여 열안정성을 높이는 요인이 될 수 있다.

본 연구의 최종목적은 고온 열안정성을 가지는 TiO₂ 광촉매를 연소합성 하는 것이므로 향후에는 광촉매로서의 성능을 확인할 계획이다.

참고문헌

- (1) Nishide, T., Sato, M. and Hara, H., 2000, "Crystal Structure and Optical Property of TiO₂ Gels and Films Prepared from Ti-edta Complexes as Titania Precursors," *J. Materials. Sci.*, Vol. 35, No. 2, pp. 465~469.
- (2) Ping, C., Maoping, Z., Yanping, J., Qiang, H. and Mingyuan, G., 2003, "Preparation and Characterization of Silica-Doped Titania Photocatalyst Through Sol-Gel Method," *Materials Letters.*, Vol. 57, pp. 2989~2994.
- (3) Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A. and Mackenzie, K. J. D., 2001, "Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, No. 7, pp. 1591~1596.
- (4) Xinrong, W., Hiroshi, M., Yoshihiro, S. and Toshio, H., 1999, "Micro-Structure and Optical Properties of Amorphous TiO₂-SiO₂ Composite Films Synthesized by Helicon Plasma Sputtering," *Thin Solid Films*, Vol. 338, pp. 105~109.
- (5) Lee, M. J., Jun, A. K., Lee, J. Y. and Yoon, K. H., 2004, "Preparation of TiO₂-SiO₂ Sol and Its Photo-Catalyst Properties for High Temperatures," *K. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 41, No. 6, pp. 471~475.
- (6) Kornman, C., Bahnemann, D. and Hoffmann, M., 1991, "Photolysis of Chloroform and Other Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions," *Environmental Science and Technology*, Vol. 25, pp. 494~500.
- (7) Lee, M. S., Ju, C. S., Lee, G. D. and Hong, S. S., 2003, "Effect of the Water/Surfactant Molar Ratio (W0) on Synthesis of Nanosized TiO₂/SiO₂ by W/O Microemulsion and Their Photocatalytic Activity," *The Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 41, No. 4, pp. 432~438.
- (8) Choi, S. M. and Lee, G. W., 2008, "Phase Transformation Characteristics of Combustion Synthesized TiO₂ Nanoparticles," *Trans. of the KSME(B).*, Vol. 32, No. 3, pp. 224~230.
- (9) Spurr, R. A. and Myers, H., 1957, "Quantative Analysis Of Anatase-to-Rutile Mixture with an x-ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, Vol. 29, No. 5, pp. 760~761.

(1) Nishide, T., Sato, M. and Hara, H., 2000, "Crystal Structure and Optical Property of TiO₂