

## 나노입자들의 자기조립에 의한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 다공체 제조

오경준<sup>1)</sup> · 김선경<sup>1, 2)</sup> · 장한권<sup>1)</sup> · 장희동<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>한국지질자원연구원 산업원료화학연구소, <sup>2)</sup>서강대학교 산업바이오학과  
(2011년 7월 27일 투고, 2011년 9월 23일 수정, 2011년 9월 27일 게재확정)

## Synthesis of Porous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Particles by Self-assembly of Nanoparticles

Kyoung Joon Oh<sup>1)</sup> · Sun Kyung Kim<sup>1, 2)</sup> · Hankwon Chang<sup>1)</sup> · Hee Dong Jang<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>*Industrial Materials Research Department, Korea Institute of Geoscience and mineral Resources*

<sup>2)</sup>*Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University*

(Received 27 July, 2011; Revised 23 September, 2011; Accepted 27 September 2011)

### Abstract

Porous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  particles were synthesized by co-assembly of nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  in evaporating aerosol droplets. Poly styrene latex (PSL) particles were employed as a template of porous particles. Flowrate of dispersion gas, weight ratio of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  concentration in the precursor, and PSL size were chosen as process variables. The morphology, crystal structure, chemical bonding, and pore size distribution were analyzed by FE-SEM, XRD, FT-IR, BET. The morphology of porous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  particles was spherical and the average particle size range were from 1 to 10  $\mu\text{m}$ . The particles were composed of meso and macro pores. The average particle diameter and pore volume of the as prepared particles were dependant on process variables. It was found that UV-Vis absorption of the porous particles was comparable with pure  $\text{TiO}_2$  nanoparticles even though  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ratio is low in the porous particles.

**Keywords** : Self-assembly, Spray drying, Porous particles, Nanoparticles,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

---

\* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-3612, E-mail : hdjang@kigam.re.kr

## 1. 서 론

현대의 산업과 기술은 새로운 기능을 갖는 소재의 개발을 요구하고 있다. 신소재의 개발과 공학적 이용은 정보통신 산업의 발달과 전기·전자 및 고기능성 세라믹 산업에서 생산기술 공정의 개선 및 개발을 통해 급속한 발전을 지속하고 있다. 앞으로의 산업화에서 제품 및 소재의 성능 개선에 대한 요구는 더욱이 증가되고 있으며, 고기능성 소재 개발을 위한 노력은 물질 고유의 물리, 화학적 특성을 갖는 입자의 합성에 깊은 관심이 집중되고 있다.

기능성 입자로 대표적인 세라믹 물질인  $TiO_2$ 는 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브루카이트(brookite)의 3가지 결정상을 가진다. 이 중 루틸 결정상이 열적으로 가장 안정하며, 아나타제 및 브루카이트 결정상에 열을 가하면 비가역적으로 루틸 결정상으로 상전이가 일어난다. 브루카이트의 경우 500~600°C의 온도범위에서 루틸 결정상으로, 아나타제의 경우 600~1100°C의 온도범위에서 루틸 결정상으로 상전이가 일어난다. 아나타제 결정상의  $TiO_2$  나노분말은 환경오염물질을 분해시키는 광촉매, 촉매, 가스센서, 박테리아 발생 억제물질 등으로 널리 사용되고, 루틸 결정상의  $TiO_2$  나노분말은 페인트와 같은 안료 혹은 화장품용 UV차단제 등으로 응용되고 있다(Fu et al., 1996; Wang et al., 2000; Jang et al., 2001; Diebold, 2003; Son et al., 2004; Jang et al., 2008).

그러나 이와 같은 나노분말은 입자 크기가 매우 작아서 공업적으로 취급하기 까다로울 뿐만 아니라 회수 및 재활용이 매우 어렵기 때문에 추가적인 공정비용이 발생하게 되고, 2차적인 환경오염이 우려된다. 또한, 최근에는 나노분말의 인체 유해성 및 작업장 안전문제, 환경적 영향에 관한 문제가 이슈화되고 있다. 따라서 비록 나노분말의 성능이 매우 우수할지라도 나노분말의 공업적 활용성은 매우 제한적일 수밖에 없다. 이러한 나노분말을 마이크로 또는 서브마이크론 크기의 분말로 만드는 방법이 주목을 받고 있다(Velev et al., 1997; Holland et al., 1998; Iskandar, 2001; Stein, 2001; Iskandar et al., 2007; Jang et al., 2008). 이를 위한 제조방법 중 에어로졸 공정 기술은 기체상에 에어로졸이 형성된 뒤에는 그대로 분말로서 회수하여 최종 제품을 위한 원료로 이용할 수도 있고, 에어로졸 입자를 관성력

충돌, 확산, 열영동(thermophoresis) 등의 메커니즘을 이용하여 원하는 고체 표면에 부착시킬 수 있는 공정을 병렬로 연결하여 목표물에 박막을 입힐 수도 있다. 기상 공정을 통한 분말 제조의 일반적인 장점은 고순도의 분말제조, 화학적 균질성 유지, 비공성 또는 다공성 분말을 cluster 크기로부터 5 $\mu$ m의 크기 범위까지 생산할 수 있으며 또한 단위 무게당 표면적이 넓은 분말을 생산할 수 있다. 그 외에도 에어로졸 경로를 통한 분말의 생성의 장점은 기존 공정에 비해 공정이 간단하고 깨끗하며 에너지 절약형이며 시간이 적게 걸리고 대량 분말 생산에 유력하다(Iskandar et al., 2007; Jang et al., 2008; Nandiyanto and Okuyama, 2011).

본 연구에서는 루틸형  $TiO_2$  나노분말을 대상으로 공업적 활용성 증대, 잠재적 인체 유해성 저하 등을 위해 비표면적이 큰 특성을 유지하는 마이크로 크기의 다공체를 제조하고자 하였다. 이를 위해  $TiO_2$  나노분말과  $SiO_2$  나노분말이 혼합된 현탁액으로부터 분무된 액적들의 증발과정을 통해 액적 내부에 존재하고 있는 나노입자들 간의 자기조립에 의해 다공성  $TiO_2/SiO_2$  복합체를 제조하고 생성된 복합체의 형상, 기공 특성 및 UV 흡수 특성 등을 측정하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 분무건조 공정을 이용하여 이류체 노즐에 의해 분무된 콜로이드용액의 액적으로부터 마이크로 크기의 다공체를 제조하였다. Figure 1에는 이류체 노즐을 이용하여 다공체를 제조하는 분무건조기(B-191, Buchi, Switzerland)를 나타내었다. 분무건조기는 전구체 이송펌프, 전기가열기, 이류체 노즐(직경: 0.7 mm), 분말 포집기(cyclone, bagfilter) 부분으로 구성되었다. 전구체는 이송펌프를 통해 이동하여 노즐과 분산가스의 압력에 의해 미세액적으로 분무되는데, 분무된 미세액적은 건조공기와 함께 건조되고 분말 수거를 유효하게 하기 위하여 제작된 사이클론 형식의 포집장치에서 다공체 분말을 수거하였다.

실험에 사용된 전구체로서는 결정형이 루틸형인  $TiO_2$  나노분말(MT-500B,  $D_p$ : 20nm)과 비정형인  $SiO_2$  나노분말(Aerosil 200, Degussa,  $D_p$ : 20nm)로 이루어

진 콜로이드 용액을 이용하였다. 또한, 조대기공 (macro pore)의 형성을 위해 주형입자로서 Poly styrene latex(PSL)를 콜로이드 용액에 첨가하였다. TiO<sub>2</sub> 나노분말과 SiO<sub>2</sub> 나노분말, PSL 입자를 첨가하여 콜로이드 상태의 혼합용액으로부터 분무, 건조 및 template 제거공정을 거쳐 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체 분말을 제조하였다.

실험조건으로는 전구체의 유량을 4.5 ml/min로 하였고, 건조공기유량 6 l/min, 건조온도 190℃로 고정하였고, 출구온도 100℃이상을 유지하였다. 실험 변수로 분산가스(Ar)의 유량, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비, SiO<sub>2</sub> 초기농도 및 기공크기 제어를 위하여 첨가한 PSL의 크기를 변수로 하여 각각 실험을 진행하였다. 제조된 다공체 중의 PSL 입자들은 700℃에서 30분동안 열처리에 의해 제거하였다. Table 1은 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체를 제조하기 위해 진행한 실험 조건을 나타내었다.

제조한 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 형상과 표면 관찰 및 목적에 의한 평균입자크기 측정을 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Sirion, FEI)을 사용하였고, 다공체 분말의 비표면적, 기공 크기 분포, 기공의 부피를 알아보기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET)식, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 적용한 질소흡착분석기(Quadrasorb SI,

Quantachrome)를 사용하여 분석하였다. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 분말의 농도에 따른 결정성을 확인하기 위해 X-ray diffractometry (XRD; RTP 300 RC, Rigaku)를 사용하였고, UV차단 효과를 분석하기 위하여 Photo Diode array (PDA)방식의 UV-Vis spectroscopy (S-4100, Scinco)를 사용하였다. Organic template로 사용된 PSL의 제거 정도를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, NICOLET 380, Thermo electron co.)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 토론

에어로졸 공정에서 이류체 노즐 분무방식의 분산 가스 유량은 전구체가 분무될 때 전단력에 의해 생성되는 미세액적의 크기에 영향을 끼친다. 이류체

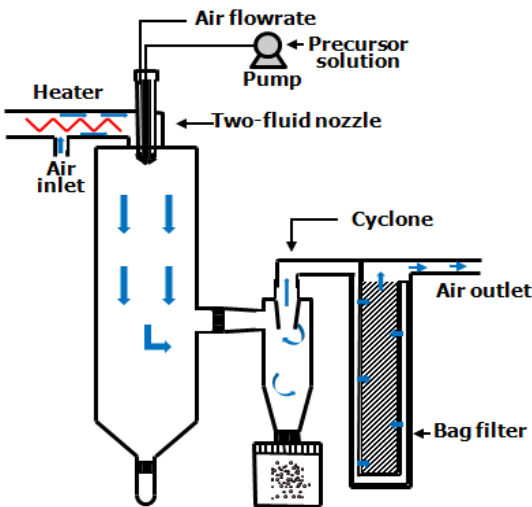


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus for the preparation of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles.

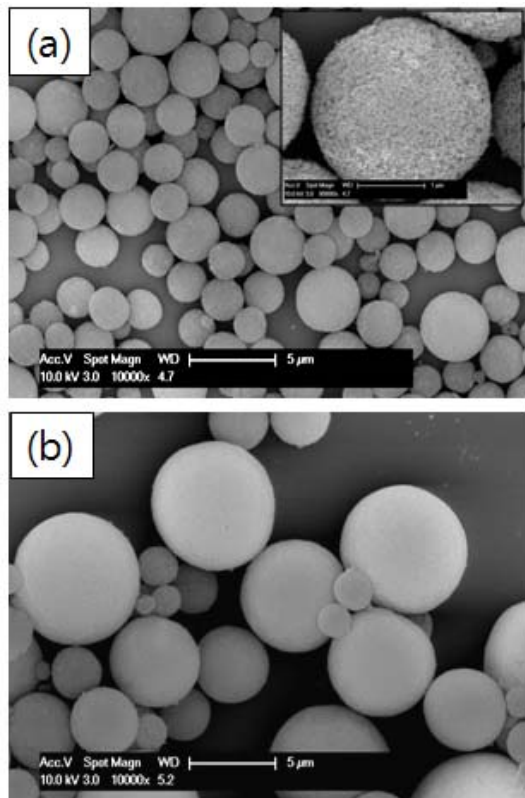


Fig. 2. Fe-SEM images of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles with respect to the dispersion gas flowrate: (a) 10 l/min, (b) 6 l/min.

Table 1. Experimental conditions for the synthesis of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles.

Temperature (°C)	Feedrate of precursor (ml/min)	Dispersion gas flowrate (l/min)	Weight ratio of TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (wt%)	PSL size (nm)
190	4.5	6	0.1	5	-
190	4.5	8	0.1	5	-
190	4.5	10	0.1	5	-
190	4.5	10	0.2	5	-
190	4.5	10	0.01	5	-
190	4.5	10	0.1	2.5	-
190	4.5	10	0.1	1	-
190	4.5	10	0.1	5	60
190	4.5	10	0.1	5	100
190	4.5	10	0.1	5	200

노즐의 분산가스 유량이 증가하면 분무된 미세액적과 분산가스의 전단력이 크게 적용되어 분무된 미세액적의 크기가 작아지고, 분산가스의 유량이 감소하면 반대로 분무된 미세액적의 크기가 커지게 된다. 이로부터 미세액적크기를 조절하면 최종적으로 생성되는 입자의 크기를 제어할 수 있음을 알 수 있다. 이에, 본 연구에서는 일정한 실험 조건(온도: 190°C, 현탁액 주입속도: 4.5 ml/min, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비: 0.1, SiO<sub>2</sub> 농도: 5 wt%)에서 분산가스의 유량을 6, 8, 10 l/min으로 변화시키며 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였으며 이때 생성된 분말의 FE-SEM 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2의 결과에서 보면 생성된 입자의 형상은 구형이며 입자의 표면이 미세한 기공으로 구성되었음을 확인할 수 있었다. 이때, 분말의 평균직경은 분산가스의 유량을 6에서 10 l/min으로 증가시 3.7에서 2.6 μm로 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 분산가스 유량변화에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 기공크기분포를 나타내었다. 제조한 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 기공크기 분포는 BJH 법을 적용한 질소흡착 분석기를 이용하여 측정하였고, 측정결과 100 nm 이하의 크기를 갖는 메조 및 매크로 기공들이 많이 발달된 것을 알 수 있었다. 분산가스의 유량이 10 l/min에서 6 l/min으로 감소하면서 기공의 부피가 감소하였는데 이는 유량이 감소함에 따라 반응기내에서의 체류시간이 늘어나면서 다공체를 구성하는 나노입자들 간의 결합이 치

밀하게 이루어짐에 기인한 것으로 판단되었다. 또한, 일정한 실험조건(온도: 190°C, 현탁액 주입속도: 4.5 ml/min, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비: 0.1, 분산가스 유량: 10 l/min)에서 SiO<sub>2</sub>의 초기농도를 5 wt%에서 1 wt%로 감소시키며 실험한 결과 초기농도가 감소함에 따라 기공부피가 조금 감소하였으며 1 wt%에서 제조된 분말의 10 nm 이하의 메조 기공 부피가 증가하는 것을 알 수 있었다(Figure 4). 이는 SiO<sub>2</sub>의 초기농도가 감소할수록 생성되는 다공체 입자의 크기가 작아지면서 입자들간의 결합이 좀 더 치밀하게 이루어진 것이라고 판단되었다.

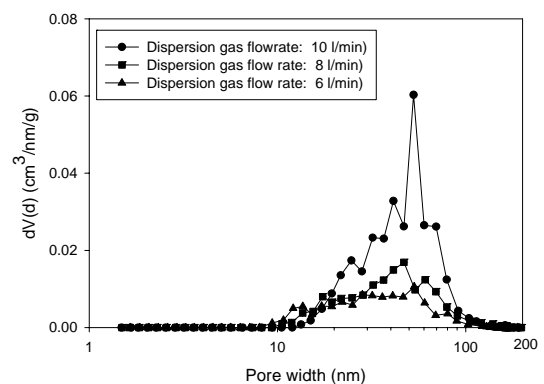


Fig. 3. The pore size distributions of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles prepared at different dispersion gas flowrate (Temperature: 190 °C, Precursor feed rate: 4.5 ml/min, SiO<sub>2</sub> concentration: 5 wt%, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> weight ratio: 0.1).

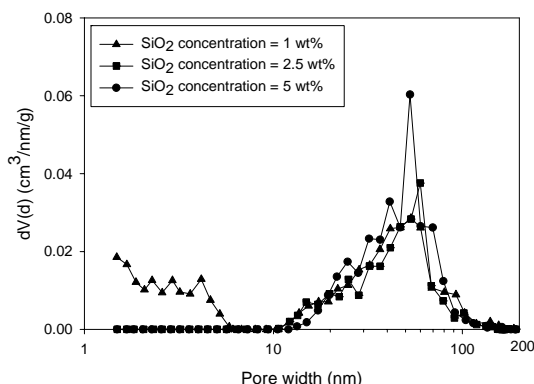


Fig. 4. The pore size distributions of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles with respect to SiO<sub>2</sub> concentration in the colloidal precursor(Temperature: 190 °C, Precursor feed rate: 4.5 ml/min, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> weight ratio: 0.1, Dispersion gas flow rate: 10 l/min).

Figure 5에는 일정한 실험 조건(온도: 190 °C, 현탁액 주입속도: 4.5 ml/min, 분산가스유량: 10 l/min, SiO<sub>2</sub> 농도: 5 wt%)에서 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비가 0.01에서 0.1로 증가함에 따라 생성된 결정성을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비가 0.01인 경우에는 주입된 TiO<sub>2</sub>의 양이 상대적으로 작아 복합체의 결정성이 나타나지 않았음을 알 수 있었다. 무게비가 0.1 이상인 경우에는 루틸형의 peak가 선명하게 나타나는 것을 확인하였다.

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 다공체 제조시 60, 100, 200 nm 크기의 organic template인 PSL 입자를 투입하여 매크로 기

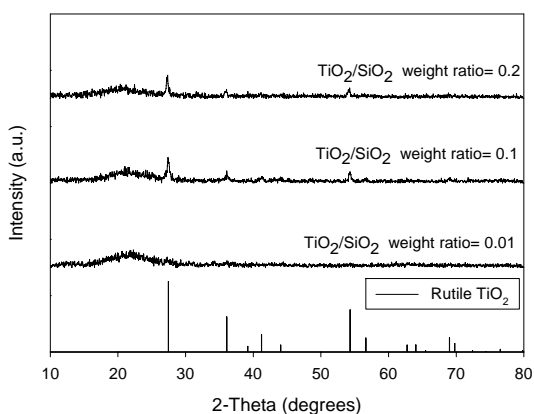


Fig. 5. XRD patterns of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles produced at different TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> weight ratio.

공크기를 증대시키기 위한 실험을 수행하였다(온도: 190 °C, 현탁액 주입속도: 4.5 ml/min, 분산가스유량: 10 l/min, SiO<sub>2</sub> 농도: 5 wt%, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비: 0.1). PSL을 주입 후 제거하게 되면 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 입자의 표면 및 내부에 존재하는 기공의 크기가 증가하게 되

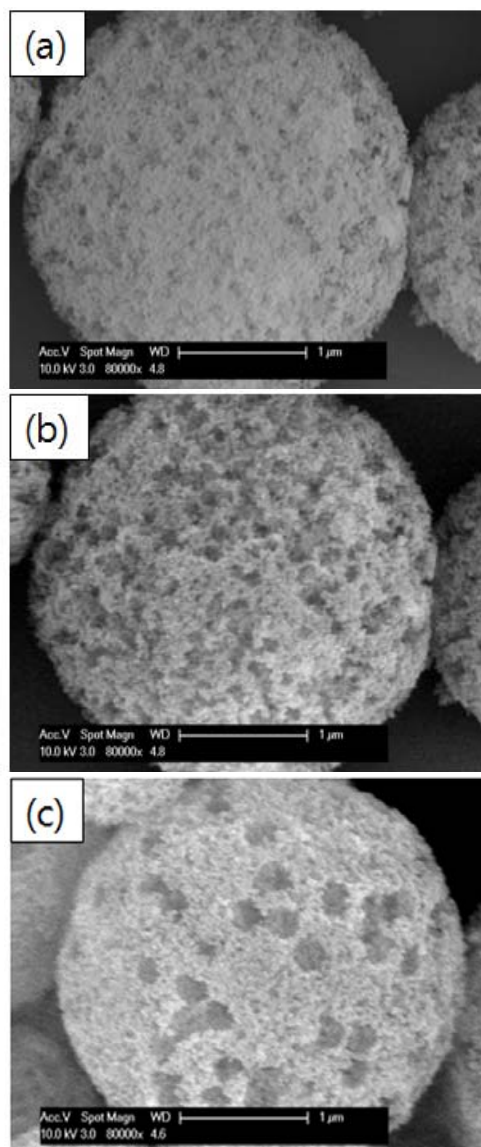


Fig. 6. Fe-SEM images of porous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles fabricated from a colloidal mixture of PSL, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles with respect to PSL size ((a) 60, (b) 100, (c) 200 nm) at the fixed process conditions.

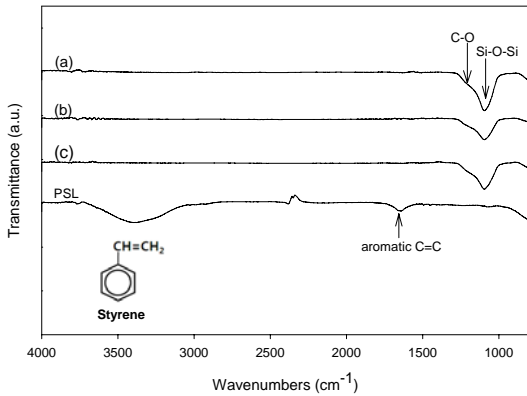


Fig. 7. FT-IR spectra of porous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  particles after organic template (PSL) of different size ((a) 60, (b) 100, (c) 200 nm) were removed by heat treatment.

고 입자로 조사되는 빛을 입자 내부까지 흡수하게 됨으로써 다공체를 구성하는 입자의 무게가 감소하여도 높은 광활성을 유지할 것으로 기대되었다. Figure 6에는 생성된 분말을 700°C에서 30분동안 열처리에 의해 PSL 입자를 제거한 후에 얻어진  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  다공체 분말의 FE-SEM 분석 결과를 나타낸 것으로 입자 표면에 거대 기공이 존재하는 형상을 관찰할 수 있었다. 이때 거대 기공의 크기는 PSL 입자크기에 비해 하였다. Figure 6의 분말들은 FT-IR 분석을 통해 분말 중의 PSL이 완전히 제거되었음을 확인하였다(Figure 7). PSL이 제거된 다공체의 기공들은 열처리에 의해 PSL 입자들이 제거되면서 PSL

크기와 비슷한 조대 기공들이 존재하고 있으나 미세기공의 부피가 다소 감소되었음이 확인되었다.

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  무게비 및 PSL의 입자크기의 변화에 따라 제조된 다공체 분말의 UV 흡수특성을 알아보기 위하여 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 분석하였다(Figure 8).  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  무게비 변화에 따라 생성된 다공체의 경우 무게비가 0.1 이상에서는 본 실험에 사용된 루틸형  $\text{TiO}_2$  나노분말을  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 와 같은 무게로 사용한 경우의 광흡수율과 대등한 결과를 나타내었다. 이로부터 마이크론 크기의  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  다공체의 경우 소량의  $\text{TiO}_2$ 의 주입에 의해서도  $\text{SiO}_2$  입자들과의 자기조립을 통하여 두 종류의 입자들이 균일하게 분포된 다공체가 제조되었으며, 메조와 매크로 기공을 동시에 갖는 기공특성에 의해 순수한  $\text{TiO}_2$  나노분말과 높은 광흡수율을 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 또한, PSL의 주입하여 매크로 기공의 크기를 증가시킨 경우에는 PSL 입자크기가 증가할수록 다공체를 구성하는 입자의 무게가 감소하여도 입자 표면 및 내부의 기공 크기가 증가하게 되고 기공 내에 빛을 더 많이 흡수하게 됨으로써 높은 광흡수율을 유지하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 루틸형  $\text{TiO}_2$  나노분말과 비정형  $\text{SiO}_2$  나노분말이 혼합된 현탁액으로부터 분무건조 공정을 이용하여 마이크론크기의  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  나노다

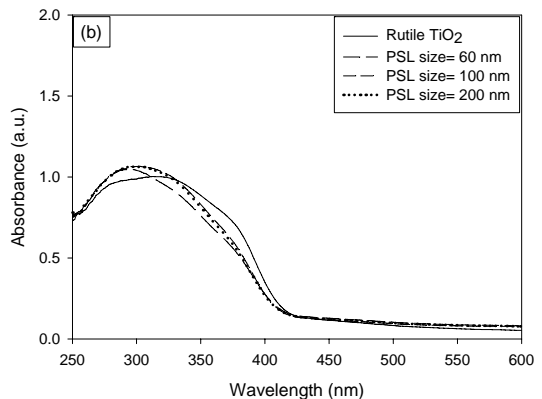
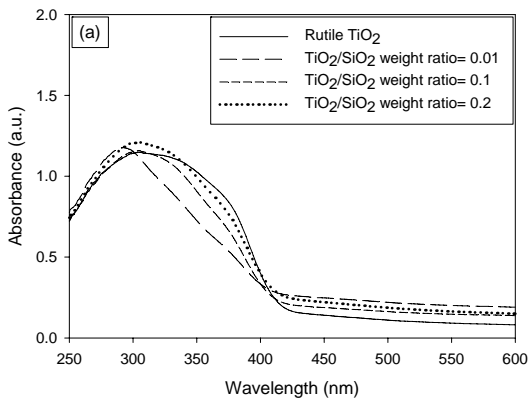


Fig. 8. Absorption spectra of the porous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  particles in the UV-Vis range with respect to  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  weight ratio (a) and employed PSL size (b).

공체 분말을 제조하였다. 제조한 다공체 분말은 평균입자크기가 1 - 10  $\mu\text{m}$ 이고, 분산가스의 유량 및 나노분말의 초기농도를 변화시킴에 의해 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 평균입자크기를 제어 할 수 있었다. 또한, 분산가스의 유량, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 무게비 및 첨가한 PSL 입자의 크기 변화에 의해 기공크기 및 기공의 부피 등을 조절 할 수 있었다. UV-Vis 흡수율 분석을 통해 제조한 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 다공체 분말은 UV 차단효과에 효과적인 소재임을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반연구사업인 “광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조 기술”에 관한 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide, *Surface science reports*, 48, 53-229.
- Fu, X., Clark, L.A., Yang, Q., and Anderson, M.A. (1996). Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 647-653.
- Holland, B. T., Blanford, C. F. and Stein, A. (1998). Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids, *Science*, 281, 538-540.
- Iskandar, F., Lenggoro, I.W, Xia, B, Okuyama, K. (2001). Functional nano-structured silica powders derived from colloidal suspensions by sol spraying, *J. Nanoparticle Res.*, 3, 263-270.
- Iskandar, F., Nandiyanto, A. B. D., Yun, K. M., Hogan, C. J., Jr., Okuyama, K. and Biswas, B. (2007). Enhanced photocatalytic performance of brookite TiO<sub>2</sub> macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating, *Adv. Mater.*, 19, 1408-1412.
- Jang, H.D., Kim, S.K., Kim, S.J. (2001). Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. Nanoparticle Res.*, 3, 141-147.
- Jang, H.D, Chang, H.K., Cho, K., Kim, S.J., Park, J.H., Choi, J.W., Okuyama, K. (2008). Fabrication of porous nanostructured TiO<sub>2</sub> particles by an aerosol templating method", *Ultramicroscopy*, 108, 1241-1245.
- Nandiyanto A.B.D., and Okuyama K. (2011). Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges, *Adv. Powder Technol.*, 22, 1-19.
- Son, H.S, Lee, S.J, Cho, I.H, and Zoh, K.D. (2004). Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Chemosphere*, 57, 309-317.
- Stein, A. (2001). Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids, *Microporous Mesoporous Mater.*, 44-45, 227-239.
- Velev, O. D., Jede, T. A., Lobo, R. F. and Lenhoff, A. M. (1997). Porous Silica via Colloidal Crystallization, *Nature*, 389, 447-448.