

침전법을 이용한 이산화티탄 입자 제조에 알콜과 온도가 미치는 영향에 관한 연구

김덕술[†]

[†]동명대학교 의용공학과
(2012년 9월 4일 접수 ; 2012년 9월 18일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

Study about The Effect Alcohol and The Temperature Exert on TiO₂ Particle Production by Sedimentation Method

Duck-Sool Kim[†]

[†]*Dept. of Biomedical Engineering, Tongmyong University,
179 Sinseseono, Nom-gu, Busan, 608-711, Korea*
(Received September 4, 2012 ; Revised September 18, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 본 연구에서는 TiO₂ 입자를 얻을 수 있는 침전법을 이용하여 TiO₂ 입자를 제조하였다. TiO₂ 입자 제조시 사용되는 알콜 용매의 종류와 온도 변화 등의 매개변수가 TiO₂ 입자의 결정 구조, 입자의 크기 및 형태에 미치는 영향을 조사하였다. TiO₂ 입자제조시 용매로 사용한 알콜 종류인 methyl alcohol, iso-propylalcohol, 그리고 tert-butylalcohol를 scanning electron microscope(SEM) 분석한 결과 iso-propylalcohol이 가장 좋은 결과를 가져왔다. 그리고 온도 변화를 열분석법을 사용한 결과 200 ℃에서 500 ℃까지는 아나타제 구조를 유지하였으나, 800 ℃에서는 루틸 구조로 전환되었다.

주제어 : 침전법, 이산화티탄, SEM, 열분석, 아나타제 구조, 루틸 구조.

Abstract : Using the Sedimentation method it's possible to get TiO₂ particle from which by this research, TiO₂ particle was produced. The parameter in the kind of the temperature and the alcohol solvent used TiO₂ particle production investigated crystal structure of TiO₂ particle and the influence exerted on the size of the particle and the form. After scanning electron microscope (SEM) analyzed methyl alcohol, iso-propylalcohol and tert-butylalcohol used by a solvent at the TiO₂ particle production, iso-propylalcohol was most effective. And after an thermogravimetric analyzer method was used, the anatase structure was maintained 500 ℃ by 200 ℃, but it was converted by the rutile structure by 800 ℃.

Keywords : Sedimentation method, TiO₂, thermogravimetric analyzer, scanning electron microscope(SEM), anatase structure, rutile structure.

[†]주저자 (E-mail : dskim@tu.ac.kr)

1. 서론

이산화티탄(이하 TiO_2)은 대표적인 백색안료로서 도료, 제지, 플라스틱, 고무 등에 사용되면서 실생활에 널리 적용되는 아주 중요한 무기 화합물로서, 한 국가의 경제발전도를 1인당 TiO_2 사용량으로 비교하기도 한다. TiO_2 는 백색안료중 가장 높은 굴절률을 가지고 있으므로 은폐력, 착색력이 아주 우수하고 물리적으로 아주 안정하며 또 화학적으로 무독성이기 때문에 화장품, 의약품 등에 널리 사용되고 있다[1-3]. 그리고 전자적 특성을 이용하여 전자재료, 용접봉 피복재 등 그 쓰임새가 광범위하여 실생활 중에서 항상 접할 수 있는 제품이다.

최근에는 TiO_2 의 특성을 이용한 새로운 제품들이 개발되어 적용되는 추세가 급속도로 진행되며, 국가간의 경쟁이 치열하다. 이러한 TiO_2 는 결정구조에 따라 루틸형(Rutile), 아나타제형(Anatase) 및 브루카이트형(Brookite)으로 구분되는데 저온상인 아나타제형과 고온상인 루틸형이 보편적으로 관찰된다. 보통 루틸형은 빛의 산란효과가 우수하여 백색안료, 전자장치등의 유전체 재료로 사용되며, 또 화학적 안정성의 이점으로 광학렌즈의 코팅재료로의 응용연구[4-5]가 활발하게 이루어지고 있으며, 아나타제형은 광촉매반응과 광전기 화학적 적용을 위해 많은 연구가 이루어지고 있다[6-7]. 그러나 브루카이트형은 아나타제형이나 루틸상의 혼합없이 순수한 브루카이트형의 제조는 매우 어려운 것으로 알려져 있으며[8], 이와 같은 제조상의 어려움이 광촉매와 촉매지지체로의 응용이 제한되는 원인중의 하나가 되고 있다.

그리고 TiO_2 는 입자크기, 형태 및 결정구조에 따라 그 응용분야가 달라지기 때문에 다양한 제조방법에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 TiO_2 제조방법은 수열합성법[9], CVD법[10], 침전법[11-12], 졸겔법[13], 황산법과 염산법등이 있다. 주로 분체 원료를 얻을 수 있는 수열합성법은 장치가 복잡하고 연속적인 작업이 어려우며, 그리고 출발물질을 기상으로 공급하여 화학반응에 의해 박막을 증착시키는 화학증착법(Chemical Vapor Thposition, CVD)이 있다. 졸겔법은 현재 TiO_2 를 얻는 방법으로 많이 이용되고 있지만, 불순물의 잔존에 의해 순수한 TiO_2 를 얻기 힘들고

생성된 TiO_2 는 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 그리고 황산법과 염산법은 입자크기가 100-200nm로 조밀하고 공정 중 유기가스가 발생하는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 사용되는 용매의 종류에 따라 다양한 결정 형태의 TiO_2 입자를 얻을 수 있는 침전법을 이용하여 TiO_2 입자를 제조하였다. TiO_2 입자 제조시 사용되는 알콜 용매의 종류와 소성온도 변화 등의 매개변수가 TiO_2 입자의 결정 구조, 입자의 크기 및 형태에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

TiO_2 입자 제조에 사용된 원료로는 먼저 Titanium isopropoxide(이하 TTIP : $Ti(OC_3H_7)_4$, 97%)는 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 용매로 사용한 알콜 종류인 methyl alcohol (MeOH), iso-propylalcohol(i-PrOH), 그리고 tert-butylalcohol(t-BuOH)는 모두 Aldrich사 특급시약을, 증류수는 Water Deionizer (DF-500, Crystalab. Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 3차 증류수를 사용하였다. 상업용 TiO_2 (Anatase형, Rutile형) 대정화금(주)에서 판매하는 것을 이용하였다.

2.2. 실험방법

일정량의 용매[14]가 들어있는 250mL, three-neck flask에 TTIP를 첨가한 후 교반기로 충분히 교반을 시킨 후에 상온건조를 시킨 다음 소성온도를 각각 200°C, 500°C, 그리고 800°C에서 3시간동안 시켜 TiO_2 입자를 얻을 수 있었다. 자세한 합성방법은 Fig.1에 나타내었다.

2.3. 분석

상업용인 TiO_2 입자와 합성된 TiO_2 입자의 열적 안정성을 확인하기 위해 열분석 시스템(Thermal Analysis System; TAS, SSC5200, Seiko, Japan)을 사용하였다. TiO_2 의 결정성은 X선 회절장치(X-ray Diffractometer; XRD,

Model X PERT, Philips, Netherland)로 측정하였으며 그 측정 조건은 scan mode : Continuous Scan, scan range : 10-70, scan speed : 2.0 (deg/min), sampling pitch : 0.05(deg), preset time : 1.50(sec), X-ray tube target Cu, voltage : 30.0 (kV), current:30.0(mA) 이다. 또한 TiO₂의 입자 크기 및 균일성은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, Model S-4200, Hitachi, Japan)으로 확인하였다. TiO₂를 소성하기 위하여 관형 전기로(Tube furnace, 고려전기, Korea)를 사용하였다.

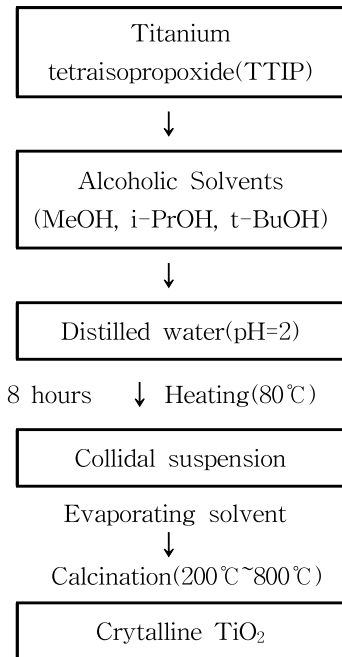


Fig. 1. Preparation scheme for TiO₂ particles by Ti(OC₃H₇)₄.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 입자의 열적 안정성

사용되는 알콜 용매 종류와 소성온도 변화에 따라 제조된 TiO₂ 입자내의 유기물의 함량과 열적 안정성을 알아보기 위해 열분석법을 사용

하였다. 시판되고 있는 TiO₂(아나타제형과 루틸형)입자의 열분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 아래와 같이 상온에서 약 500°C 까지의 온도변화부분에서 무게의 감소는 거의 보이지 않음을 알 수 있었다. 이는 시판용 TiO₂ 입자내에는 유기물등의 불순물이 거의 없으므로 열적인 안정성을 보이는 것으로 보여진다.

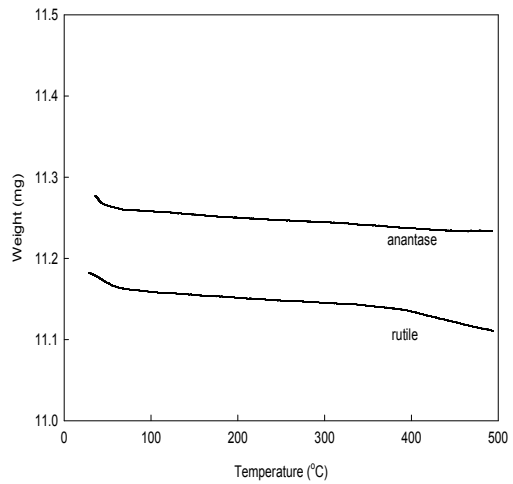


Fig. 2. TGA curves of commercial TiO₂ particle

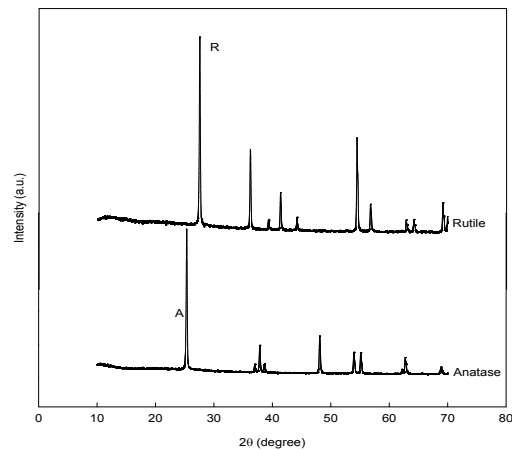


Fig. 3. The XRD patterns of commercial TiO₂ particles.

Fig. 3. 에서는 일반적으로 나타나는 TiO₂의

XRD 패턴이다. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된 이산화티탄은 준 안정한 아나타제의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 루틸 상으로 변한다[15].

3.2. TiO₂ 입자의 결정구조

TiO₂의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위해 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer; XRD, Model X PERT, Philips, Netherland)를 사용하였다.

이산화티탄 입자의 아나타제에서 루틸로의 전환 온도는 450 °C에서 1200 °C까지인데, 전구체의 성질과 구조 및 입자제조조건에 의존하는 것으로 알려져 있다[16].

Fig 4. (TTIP/MeOH), Fig. 5. (TTIP/BuOH) 와 Fig. 6. (TTIP/Propyl) 까지 보는 바와 같이 소성온도(200 - 800 °C)에 따른 이산화티탄 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다.

일반적으로 소성은 TiO₂ 입자의 결정성을 개선하는데 사용되고, 소성온도가 증가하면서 TiO₂ 입자는 비결정성 구조에서 아나타제 구조로, 아나타제 구조에서 루틸 구조로 점차 변환된다. 위에 보인 Fig 4. - Fig. 6. 나타난 것처럼 아나타제의 결정구조는 200 °C에서 500 °C 까지 유지 하였으나, 800 °C에서는 완전한 루틸 구조로 전환되었다.

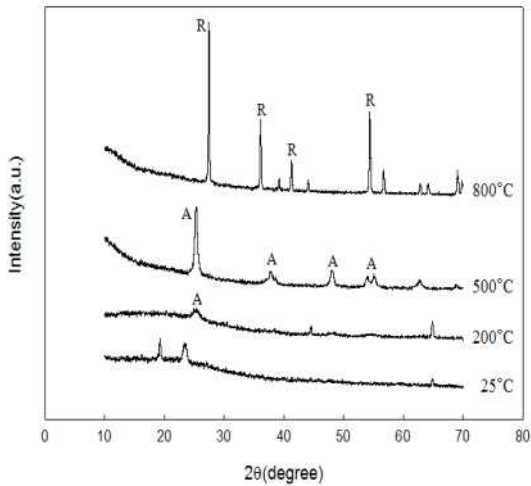


Fig. 4. The XRD patterns of TiO₂ particles (TTIP/MeOH), calcined at various temperatures.

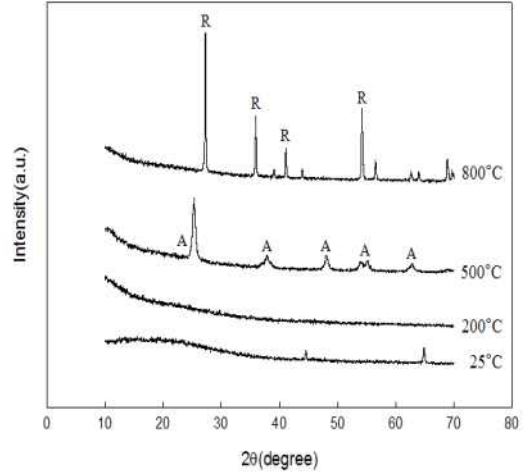


Fig. 5. The XRD patterns of TiO₂ particles (TTIP/BuOH), calcined at various temperatures.

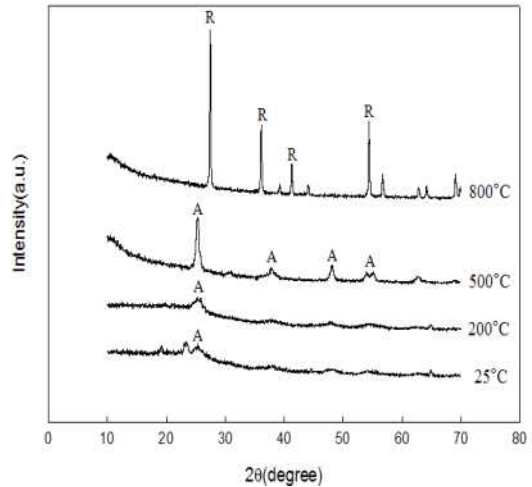
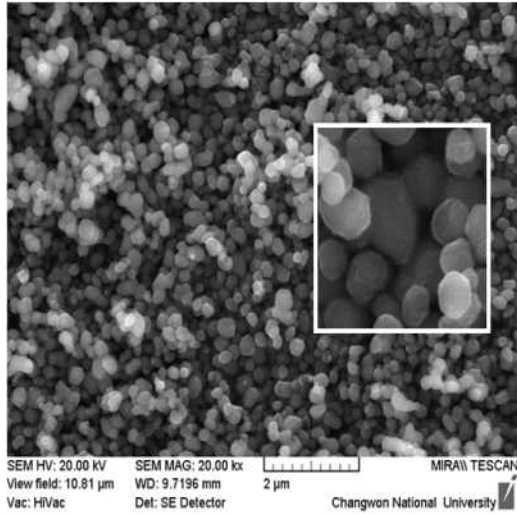


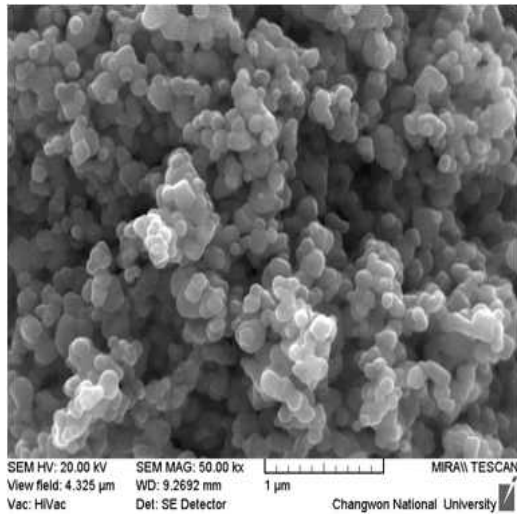
Fig. 6. The XRD patterns of TiO₂ particles (TTIP/Propyl), calcined at various temperatures.

3.3. TiO₂ 입자 형태와 크기

Fig. 7.에서 나타나는 것같이 (a)에서는 200 °C에서 소성된 이산화티탄 입자는 크고 각이진 형태를 보여주었으나 (b)의 800 °C에서 소성시킨 경우에는 완전한 구형에 가까운 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 소성온도가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것을 볼 수 있었다.



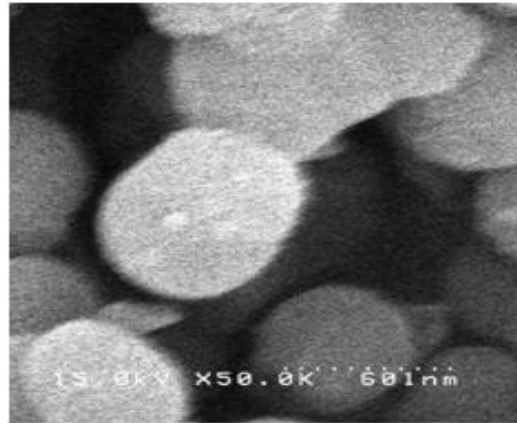
(a) Anatase type TiO_2



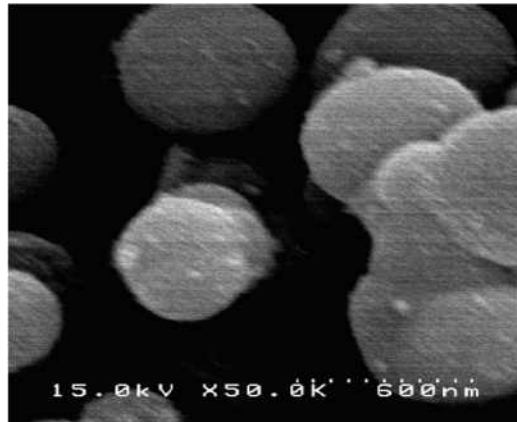
(b) Rutile type TiO_2

Fig. 7. SEM images of commercial TiO_2 particles.

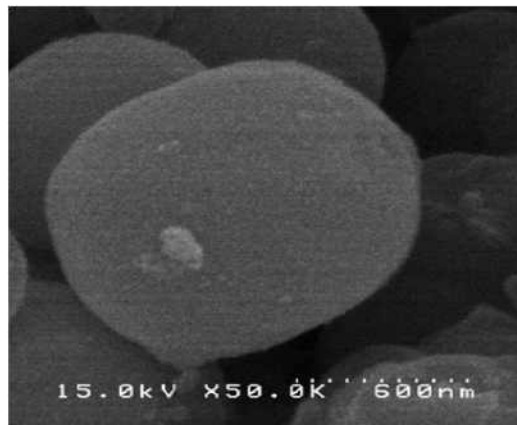
3개의 알콜을 첨가하여 실험한 결과 그림을 Fig 8. (TTIP/MeOH), Fig. 9. (TTIP/BuOH)와 Fig. 10. (TTIP/Propyl) 에서 보는 바와 같이 소성온도 (200℃, 500℃와 800℃)에 따른 이산화티탄 입자의 SEM의 결과를 나타내었다.



TTIP/MeOH, (a) 200℃



TTIP/MeOH, (b) 500℃



TTIP/MeOH, (c) 800℃

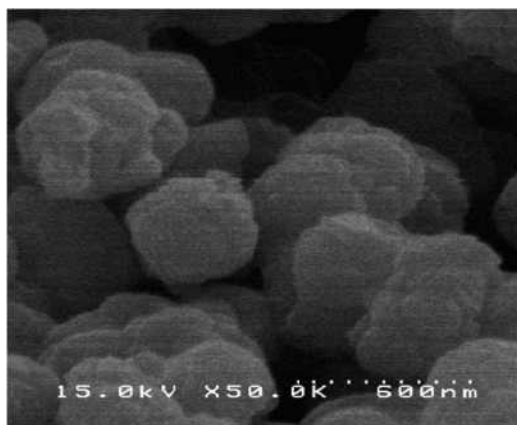
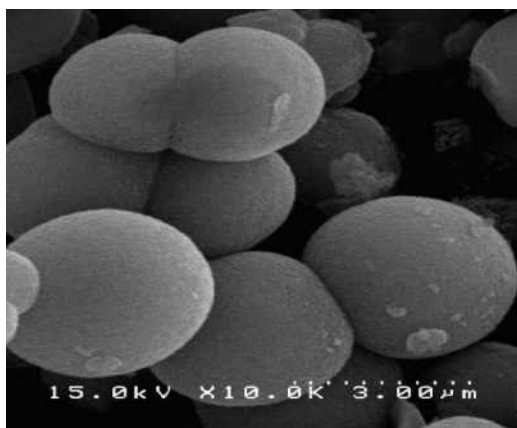
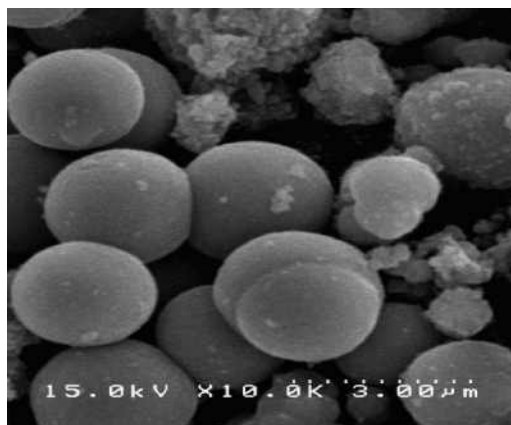


Fig. 8. SEM images of TiO_2 particles prepared by TTIP/MeOH (25°C), calcined at (a) 200°C, (b) 500°C and (c) 800°C.

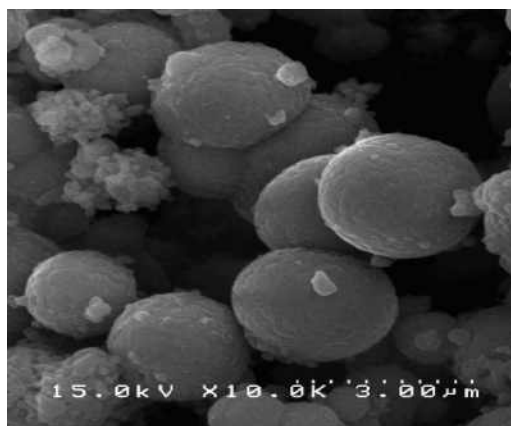
그림을 확대(약 600 nm)하여 본 결과 Fig. 9. (TTIP/BuOH)이 가장 일정한 크기의 구형을 나타내었다. 이것은 (a)의 200 °C에서 소성된 이산화티탄 입자는 크고 각이진 형태를 보여주었으나 (b)의 500 °C에서 소성시킨 경우에는 각이 많이진 불균일한 표면을 가진 구형을 나타내었다.



TTIP/i-PrOH, (a) 200°C



TTIP/i-PrOH, (b) 500°C



TTIP/i-PrOH, (c) 800°C

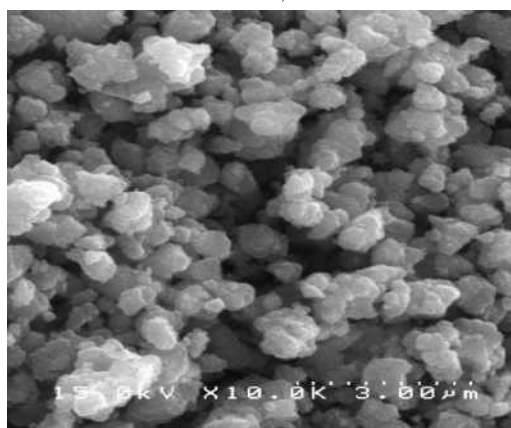
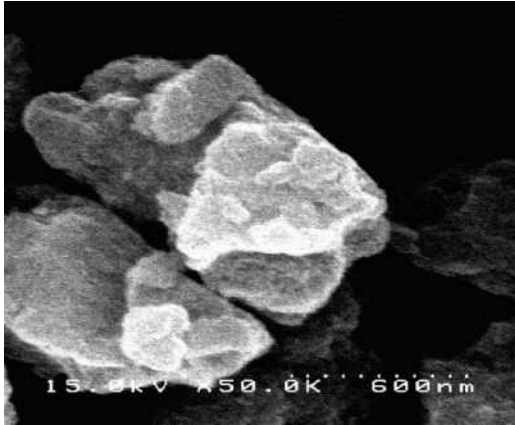
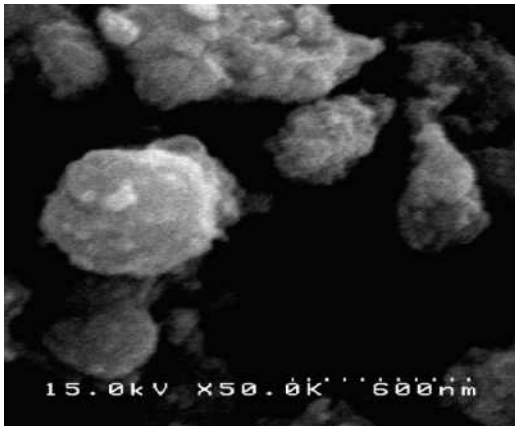


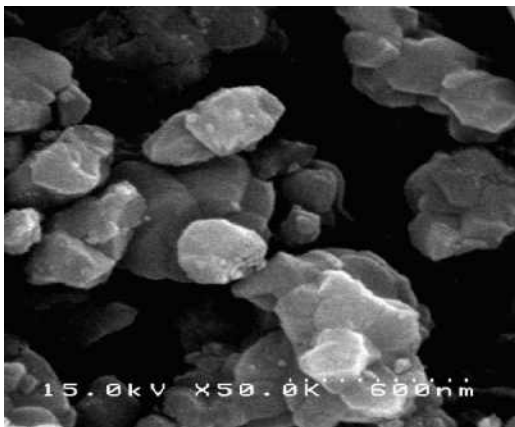
Fig. 9. SEM images of TiO_2 particles prepared by TTIP/i-PrOH (25°C), calcined at (a) 200°C, (b) 500°C and (c) 800°C.



TTIP/t-BuOH, (a) 200°C



TTIP/t-BuOH, (b) 500°C



TTIP/t-BuOH, (c) 800°C

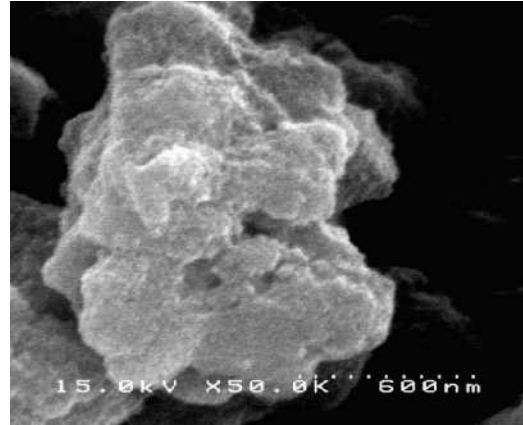


Fig. 10. SEM images of TiO_2 particles prepared by TTIP/t-BuOH (25°C), calcined at (a) 200°C, (b) 500°C and (c) 800°C.

또한 (c)의 200 °C에서 소성시킨 경우에는 완전한 형태의 구형과 한쪽 지름이 긴 타원형을 두 가지 형태를 동시에 가지며, 결과적으로 (a)의 200 °C 입자 그림은 소성온도가 높아질수록 (c)의 800 °C 입자 그림의 구형에 가까워지는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결론

침전법을 이용하여 TiO_2 입자 제조시 사용되는 알콜 용매의 종류와 소성온도 변화 등의 매개변수가 TiO_2 입자의 결정 구조, 입자의 크기 및 형태에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO_2 입자제조시 용매로 사용한 알콜 종류인 methyl alcohol (MeOH), iso-propylalcohol (i-PrOH), 그리고 tert-butylalcohol (t-BuOH)를 사용한 결과 iso-propylalcohol (i-PrOH)이 가장 좋은 결과를 가져왔다.
2. TiO_2 입자제조시 소성온도를 변화시킨 경우 200 °C에서 500 °C까지는 아나타제의 결정 구조를 유지하였으나, 800 °C에서는 완전한 루틸 구조로 전환되었다.

3. TiO₂ 입자제조과정에서 알콜을 첨가하고 소성온도가 증가해도 TiO₂ 입자는 아나타제 구조에서 루틸 구조로 점차 변환되었다.

참고문헌

1. B. M. Lee, D. Y. Shin, and S. M. Han, Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties, *J. of the Kor. Cer. Soc.* **37(4)**, 308 (2000).
2. T. Fuyuki and H. Matsunarni, Electronic Properties of the Interface between Si and TiO₂ Deposited at very Low Temperatures, *Jpn. J. App. Phys.*, **25(9)**, 1288 (1986).
3. K. Prasad, A. R. Bally, P. E. Schrnid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, Ce-doped TiO₂ Insulators in Thin Film Electroluminescent Devices, *J. App. Phys.*, **36**, 5696 (1997).
4. Y. Zheng, E. Shi, Z. Chen, W. Li, and X. Hu, Influence of Solution Concentration on the Hydrothermal Preparation of Titania Crystallites, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1547 (2001).
5. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J. P. Jolivet, Synthesis of Brookite TiO₂ Nanoparticles by Thermolysis of TiCl₄ in Strongly Acidic Aqueous Media, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1116 (2001).
6. S.J. Kim, S.D. Park, C.J. Jeon, K.H. Kim, H.G. Lee, Preparation of Mono-dispersed Ultrafine TiO₂ Crystalline Powders by Homogeneous Spontaneous Precipitation From Aqueous TiOCl₂ Solution, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **35(10)** 1212 (1998).
7. S.J. Kim, S.D. Park, and Y.H. Jeong, Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution. *J. Am. Ceramic Soc.*, **82(4)**, 927 (1999).
8. H. Kominami, M.Kohno, and Y. Kera, Synthesis of Brookite-type Titanium Oxide Nano-crystals in Organic media, *Journal of Materials chemistry*, **10**, 1151 (2000).
9. Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou and Y. Zhang, Preparation of TiO₂ Powder with Different Morphologies by An Oxidation-hydrothermal Combination Method, *Mat. Lett.*, **22**, 77 (1995).
10. H. Y. Lee, Y. H. Park and K. H. Ko, Photocatalytic Characteristics of TiO₂ Films by LPMOCVD, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 1303 (1999).
11. B. M. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han, Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 308 (2000).
12. B. M. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han, Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 308 (2000).
13. Grtzel, M., Sol-gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22(1-2)**, 7 (2001).
14. C. S. Ki and P. Sotris E, The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **231**, 289 (2000).
15. P. N. K. Kumar, XRD Patterns of Nanosized TiO₂ Powders Prepared by PFPE-NH₄ Surfactant at Various Preparation Conditions, Ph. D. Thesis, University of Twente, *7500 AE Enschede*, The Netherlands (1993).
16. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, and D. O. Shah, Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion - Mediated Nanophase TiO₂ Particles, *Langmuir*, **11**, 33 (1995).