

TEOT로부터 TiO_2 단분산 분말 합성에 관한 연구

안영필 · 최석홍

한양대학교 무기재료공학과

(1988년 6월 2일)

Preparation of Monosized Titanium Dioxide Powder from TEOT

Young-Pil Ahn and Suk-Hong Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received June 2, 1988)

요 약

$Ti(OC_2H_5)_4$ 농도, 물량, 용매, alcohol 을 변화시켜 가수분해 반응 특성을 검토하였으며 submicron 구형 단분산 분말을 합성하기 위하여 연구를 수행하였다.

TEOT 농도와 물량이 증가하면 가수분해 반응속도는 빨라지며 생성입자 size 는 작아졌다. TEOT 농도가 0.1~0.2 M, 물량이 3 배일때 양호한 구형 단분산 분말을 얻을 수 있었다. 용매 alcohol 의 탄소가지수가 많거나 탄소가지수가 길어지면 가수분해 반응속도는 늦어짐을 알 수 있었다.

제조된 TiO_2 분말의 평균입경은 $0.8 \mu m$ 정도의 구형 단분산 입자이며 가열시 결정상은 $550^\circ C$ 이상에서 Rutile 을 확인할 수 있었으며 입자 size 도 $0.6 \sim 0.7 \mu$ 로 감소하였다.

ABSTRACT

The controlled $Ti(CO_2H_5)_4$ hydrolysis reactions for the synthesis of Spherical Monodispersed Titania powders are described.

Increasing the concentration of TEOT and the molar ratio of water to TEOT in alcohol solution decrease the reaction time and the particle size. The reaction time is delayed by increasing the chain length and the number of carbon branches of alcohol as a solvent.

The prepared powders with an average diameter of 0.8μ and the spherical monodispersed transfer to Rutile phase at $550^\circ C$.

1. 서 론

Sol-Gel process 에 관한 연구는 1846년 Ebelman 이

초로 alkoxide 인 silicon Tetra iso-Amyloxiide 를¹⁾ 합성한 이후 1950년경부터에 Bradley, Mehrotra 등은 Alkoxide 합성기술의 향상을 위하여 많은 연구를 수행하

였으며^{2~10)} 최근에는 H. K. Bowen 이 이들 Alkoxide 합성에 관한 Review 를 하여 Alkoxide 합성 기술을 정리하였다.¹¹⁾

초기에는 Alkoxide 를 가수분해하여 얻은 합성물로 상평형 연구와 같은 물리, 화학적 특성 연구에 일부 응용되었으며 1970년대 후반부터 Sol-Gel process 를 이용한 재료합성연구가 활발히 진행되어 왔고^{12)~16)} 특히 Sol-Gel process 를 사용하여 제조한 단분산 미립자의 특성은 submicron 의 입자 size 를 갖고 있고 입도분포 폭이 좁으며 구형이고 응집이 없으며 고순도인 특징을 갖고 있다.^{17)~19)}

단분산 미립자를 출발물질로 사용하므로써 소결온도의 저하와, 소결시간의 단축을 기할 수 있고 소결밀도가 높고 미세조직이 균일한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있으므로 단분산 미립자 합성연구가 많이 행하여지고 있으며 TiO₂ 단분산 분말합성에는 MIT 의 Bowen Group 과 동경공대의 Kato Group 등이 활발히 연구하고 있다.^{20)~22)}

본 연구에서는 submicron 의 titania 구형 단분산 미립 분말의 합성시 TEOT 가수분해에 미치는 Alkoxide 농도와 물량의 영향 및 용매 Alcohol 이 가수분해 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

실험에서 사용한 시약은 TEOT(Tetra Ethyl Ortho Titanate ; Ti(OC₂H₅)₄, Merk Co.), EtOH(Ethanol ; C₂H₅OH, Merk Co.), iso-PrOH(Iso-Propanol ; C₃H₇OH, Merk Co.), n-BuOH(n-Butanol ; C₄H₉OH, Merk Co.)로서 특급 무수물을 사용하였고 가수분해에 사용한 증류수는 2차 증류하여 이온교환수지를 통과시켜 사용하였다. TEOT 는 공기중의 수분에 의하여 가수분해 되는 것을 방지하기 위하여 공기를 차단하고 N₂ gas 를 흘려 줄 수 있는 용기내에서 실험을 행하였다.

TEOT 농도 및 물량변화에 따른 가수분해 반응성을 실험하기 위하여 TEOT 를 Ethanol 에 용해 희석하여 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M TEOT 250 ml 를 제조하고 증류수 용액은 TEOT 농도에 대하여 각각 1, 2, 3, 4 배물 되도록 Ethanol 에 희석하여 250 ml 를 제조하였다. 이때 TEOT 용액, 증류수 용액의 반응을 일정하게 하기 위하여 각각 환류장치가 부착된 플라스크에서 70°C 2 시간 환류후 사용

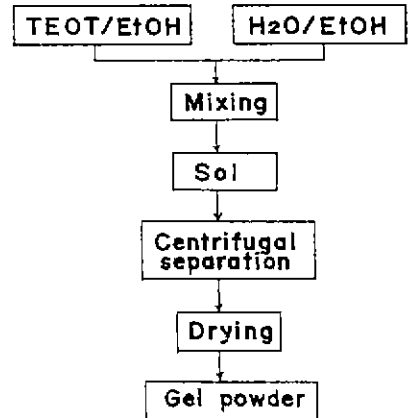


Fig.1. Schematic diagram of the preparation of TiO₂ powders by Sol-Gel process.

하였다.

Fig. 1 과 같이 공기를 차단하고 N₂ gas 를 흘려 줄 수 있는 용기내에서 Magnetic Stirrer 를 TEOT 용액을 일정하게 교반하며 증류수 용액을 가하여 가수분해한 후 생성된 colloid 용액은 원심분리기를 이용하여 7000 rpm, 5분간 고액 분리 105°C에서 30분 건조하여 Titania gel powder 를 얻었다.

용매 Alcohol 이 가수분해에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Ethanol 과 부피비로 1 : 1 이 되도록 Methanol, iso-PrOH, n-BuOH 를 혼합한 용매에 TEOT, 증류수를 각각 0.1 M, 0.3 M 이 되도록 희석하여 가수분해하여 Titania gel powder 를 얻었다.

제조된 Titania gel powder 는 시차열 중량 분석장치로 상온에서 900°C 까지 10°C/min 의 승온속도로 합성분말의 열적특성을 검토하였으며 입자의 형상과 size 등은 주사형 전자 현미경으로 관찰하였고 비표면적은 N₂ gas 흡착식인 Micromeritics Accusorb 2100 E 를 사용하여 측정하였으며 결정상 분석은 X-선 회절분석기를 사용하였으며 측정 조건은 CuK α (Graphite monochrometer 부착) 35 kv, 25 mA 이었고 FT-IR 을 사용하여 유기물의 거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 TEOT 농도 및 물량이 가수분해에 미치는 영향
TEOT 와 증류수 용액을 혼합할 때 일어나는 반응식은

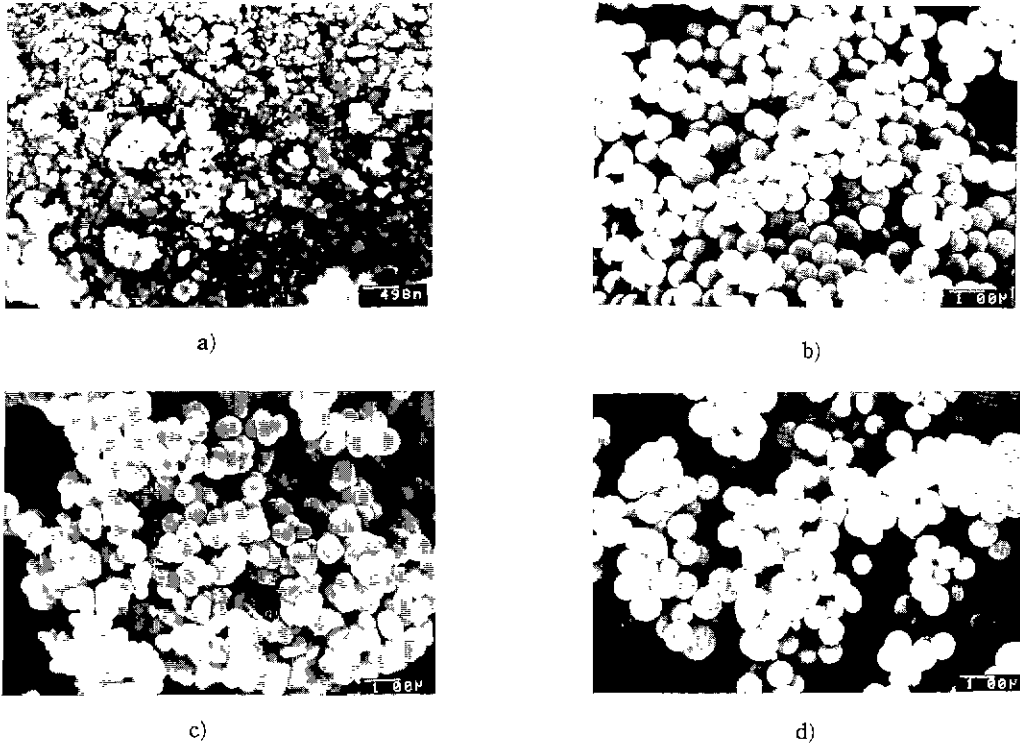
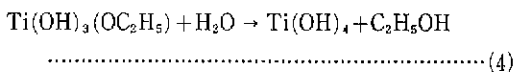
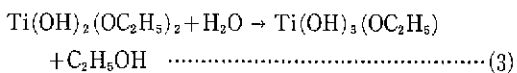
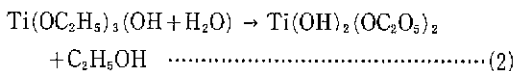
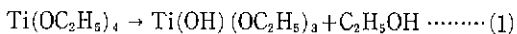
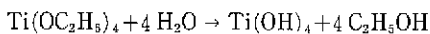


Fig. 2. SEM photographs of TiO₂ gel powders obtained from 0.1 M TEOT at various concentration of H₂O.
 a) 0.1 M H₂O b) 0.2 M H₂O c) 0.3 M H₂O d) 0.4 M H₂O

a) hydrolysis



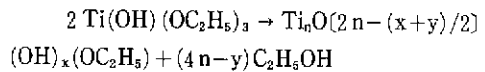
로 나타날 수 있으며 반응의 완결식은



로 된다.

b) Poly condensation

각 식에서 polycondensation 이 일어날 수 있지만 (1)식 의 두반응 생성물의 polycondensation 은



로 된다.

TEOT 농도가 0.2, 0.3 M 의 경우 증류수 용액을 혼합 함과 동시에 침전 생성이 일어나 백탁의 sol 이 되며 0.1 M 의 경우는 30 분이 경과한 후 침전생성이 시작되며 이 때 물량이 1, 2 배 일때의 반응이 물량 3, 4 배로 하였을 때 보다 빨라졌다.

Alkoxide 농도가 0.2 M, 0.3 M 의 반응 에서는 Reactant 의 농도가 증가하므로 반응속도가 빨라지는 반응속도론에 지배되며 Alkoxide 농도가 0.1 M 에서는 물량이 증가하면 hydrolysis (3), (4)의 반응이 일어나야 하지만 물량이 2 배 이하에서는 (1), (2)의 반응까지만 일어 남으로 물량을 3, 4 배로 했을 때보다 침전 생성 속도가 빨라지는 것으로 생각된다

물량을 6, 8 배로 증가시키면 침전 생성 속도는 빨라지

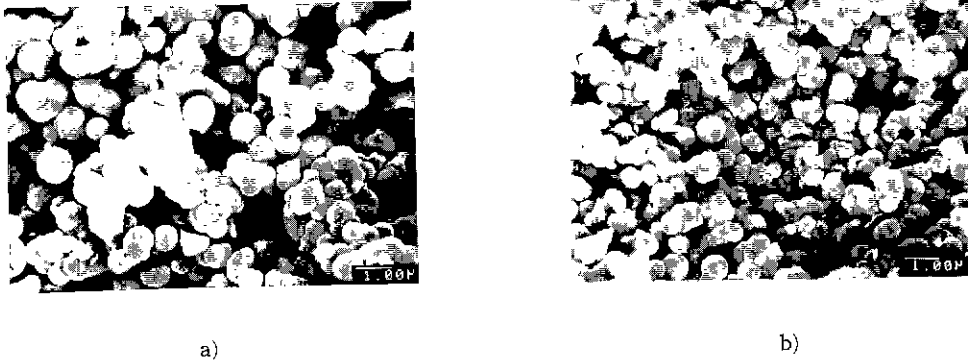


Fig. 3. SEM photographs of TiO₂ gel powders obtained from 0.2 M, 0.3 M, TEOT in ETOH as a solvent.
 a) 0.2 M TEOH+0.6 H₂O b) 0.3 M TEOH +0.9 H₂O

미 입자 size 가 100 nm 이하로 작아지나 응집현상이 심해 지는데 이는 가수분해 속도가 증가하므로서 생성되는 nuclei 수가 증가하고 이들이 응집을 일으키기 때문인 것으로 생각된다.

Alkoxide 가수분해 속도는 Alkoxide 농도, 물량이 증가할수록 빨라지나 0.1 M TEOT 에서는 polycondensation 이 빨리 일어나므로 침전생성이 빨라지는 것을 알 수 있었다. 또한 Bowen, Kato 의 결과와 같이 구형 단분산 입자는 특정한 TEOT 농도와 물량에서만 생성되는 것을 확인 할 수 있었다.

0.1 M TEOT 에서 생성된 분말의 SEM 관찰 결과는 Fig. 2 와 같으며 구형 단분산 분말을 얻기 위해서는 물량을 3 배로 하였을 때가 가장 양호하였으며 Fig. 3 의 0.3 M TEOT 에서는 물량이 많았을 때와 같이 심한 응집현상을 나타내었다.

이들 분말의 비표면적 값은 Table 1 과 같다.

Table 1. Surface Area of TiO₂ Gel Powder.

Conc. of TEOT Amo. of H ₂ O used	(m ² /g)		
	0.1 M	0.2 M	0.3 M
1 time	143.4	5.5	17.2
2 time	194.6	13.5	22.8
3 time	30.1	75.5	120.0
4 time	48.1	98.1	162.5

(Amo. of H₂O used = Conc. of D. I. water/Conc. of Alkoxide)

3. 2 용매 Alcohol 이 TEOT 가수분해에 미치는 영향
 침전 생성이 시작되는 시간은 Table. 2 와 같으며 용매 Alcohol 의 탄소수가 증가할수록 침전생성이 늦어지며 n-BuOH, iso-PrOH 를 각각 Ethanol 과 혼합한 용매를 사용할 때 침전생성 시간이 24 시간, 90 분으로 Ethanol 만 사용할 때보다 침전생성이 지연되며 이러한 현상은 용매 Alcohol 의 탄소수가 길어지거나 탄소수가 많아질 때 Alkoxide Group 이 치환될 때 steric effect 가 크게 작용하여 반응이 지연되며 Methanol 과 Ethanol 의 혼합용매에서는 침전생성 속도가 빨라지는데 이는 Methanol 의 작용기가 -CH₃, -H 와 반응성이 비슷하며 steric effect 에 의한 치환반응이 방해될 적게 받기 때문인 것으로 생각된다.

Ethanol 을 용매로 사용할 때는 Alkoxide 가 가수분해하여 Ethanol 을 생성시키므로 용매와 함께 정반응을 억제하며 TEOT 가수분해 반응을 지연시키므로서 핵생성 및 입자성장이 조절되는 것으로 생각된다.

Table 2. The Reaction Time of the Precipitation beginning in TEOT Hydrolysis.

Solvent	Reaction time
MEOH + ETOH (1 : 1)	7 min
ETOH	30 min
iso-PROH + ETOH(1 : 1)	90 min
n - BUOH + ETOH (1 : 1)	Over 24 hr

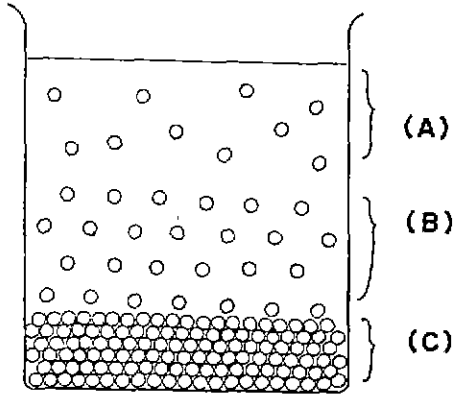


Fig. 4. Schematic represent of the particles from liquid phase.

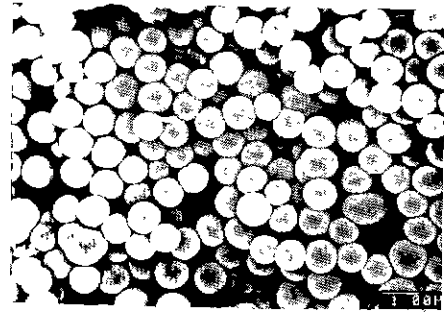
- (A) highly dispersed part
- (B) ordered part
- (C) coagulated part

3. 3 합성분말의 특성

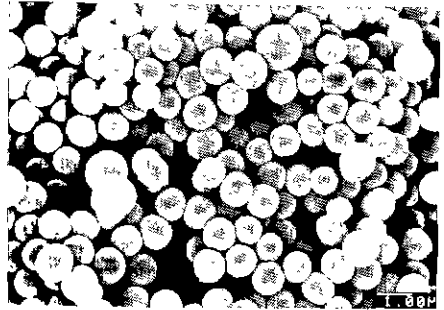
TEOT 농도, 물량이 증가할수록 생성 분말의 비표면적은 증가하나 0.1M TEOT 에서 물량이 1, 2 배 일때의 비표면적이 커지는 것은 1차입자 부분까지 측정되었기 때문으로 생각된다.

0.1 M TEOT 와 0.3 M H₂O 의 반응에서 생성된 gel powder 의 비표면적 측정결과에서 입경을 계산하면 TiO₂ 밀도 ρ 는 2.35, 입경 $d(\mu\text{m})$, 비표면적 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 일때 $d=6/s\rho$ 로 구한 결과 $0.8\mu\text{m}$ 이며 SEM 으로 측정된 값과 비슷하나 1 차 입자까지 비표면적이 측정된 분말들에서는 일치하지 않음을 알 수 있었다.

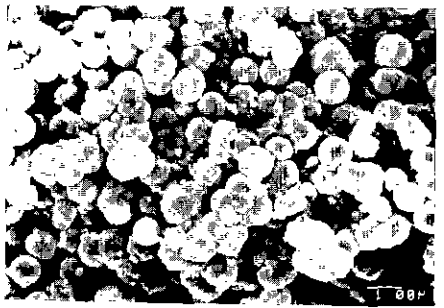
0.1 M TEOT, 0.3 M 물의 가수분해로 얻은 sol 을 하루동안 방치하면 liquid 중에 존재하는 particle 의 밀도는 Fig. 4 와 같이 용기바닥으로 내려 갈수록 증가하여 세부분의 액층으로 구분되어진다. 이들 세부분에서 sol 을 취하여 SEM 으로 관찰한 결과는 Fig. 5 와 같다. Fig. 5(a) 는 용액내의 입자 밀도가 가장 낮은(A) 부분으로 입자는 잘 분산되어져 있었으며 최대 $1\mu\text{m}$ 최저 $0.4\mu\text{m}$ 평균입경 $0.7\mu\text{m}$ 의 구형단분산 입자이며 Fig. 5(b) 는 B 부분의 입자들로 A 부분과 입자형태, size 가 비슷하였다. Fig. 5(c) 는 C 부분으로서 입자들은 coagulated 되었으며 입자 size 는 $1\mu\text{m}$ 로 구형이나 일부 2 차 입자가 부수쳐 관찰되었다. 이와 같은 응집현상은 가수분해시 용액의 혼합상태



a)



b)



c)

Fig. 5. SEM photographs of TiO₂ gel powders obtained from 0.1 M TEOT with 0.3 M H₂O in ETOH solvent.

- (a) highly dispersed part
- (b) Ordered part
- (c) Coagulated part.

즉 혼합시간, 교반속도등에 따라 응력, Vander Waals 인력, 전자반발력등의 물리적, 전기적 힘의 상호작용에 의하여 2 차 입자들의 응집이 일어난 것으로 생각되었다.

Fig. 6 은 혼합용매에서 가수분해한 입자 형상의 SEM

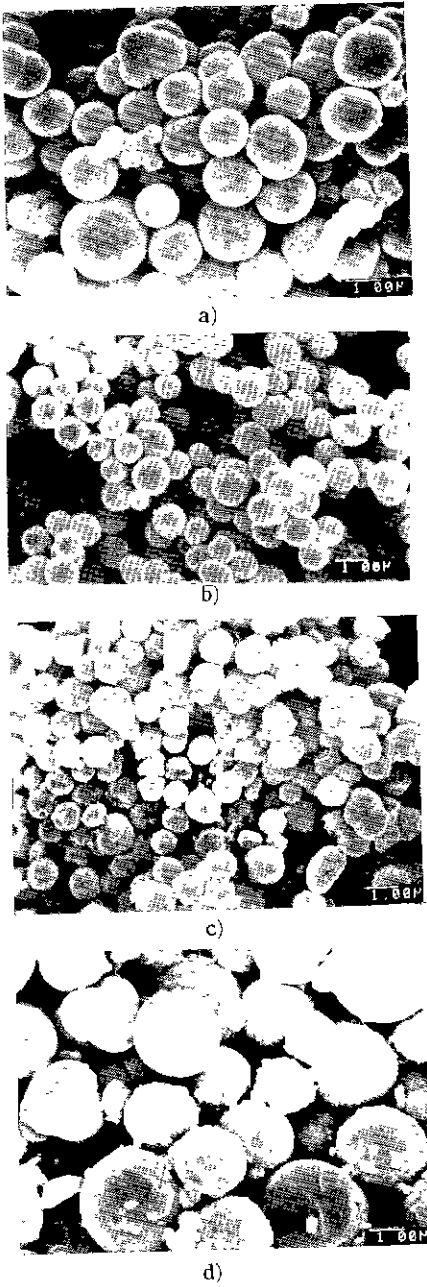


Fig. 6. SEM photographs TiO_2 gel powders obtained from TEOT hydrolysis with mixed alcohol as a solvent.
a) MeOH+ETOH (1 : 1)
b) ETOH (only)
c) ETOH+PROH (1 . 1)
d) ETOH+PROH (1 : 1)

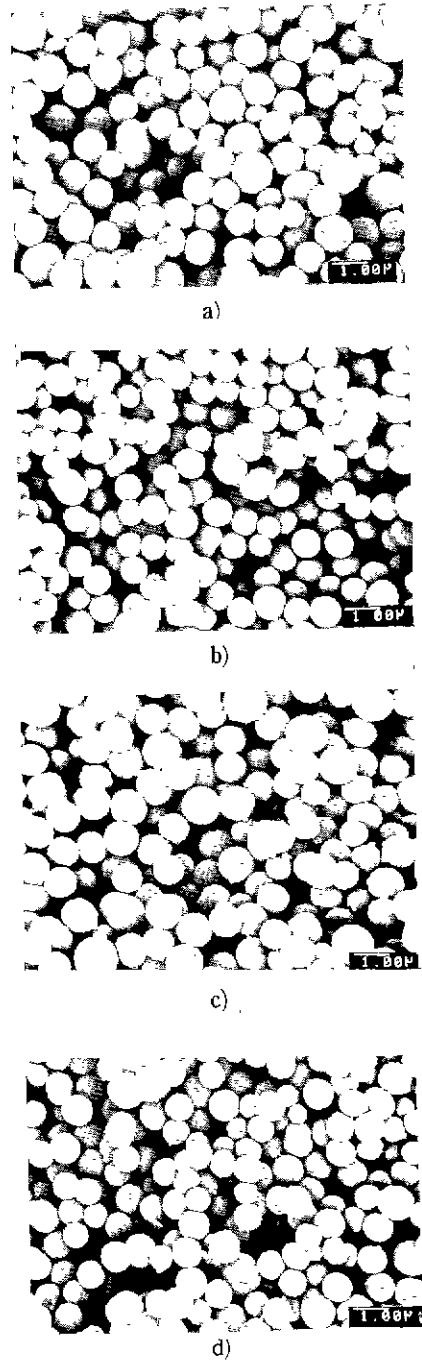


Fig. 7. SEM photographs of TiO_2 powders treated at various calcination temperatures of gel powders
a) at 150°C b) 200°C c) 400°C
d) 600°C

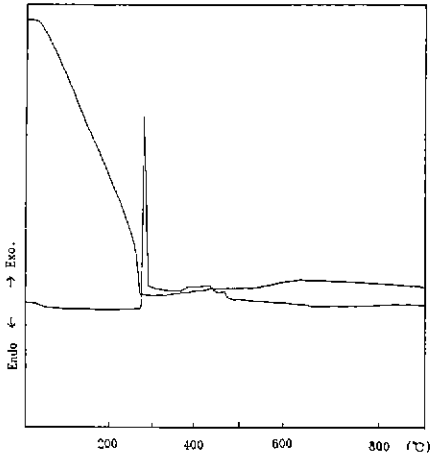


Fig.8. DT+TGA curve of TiO₂ gel powders obtained from TEOT in ETOH(0.1 MTEOT+0.3 M H₂O/ETOH).

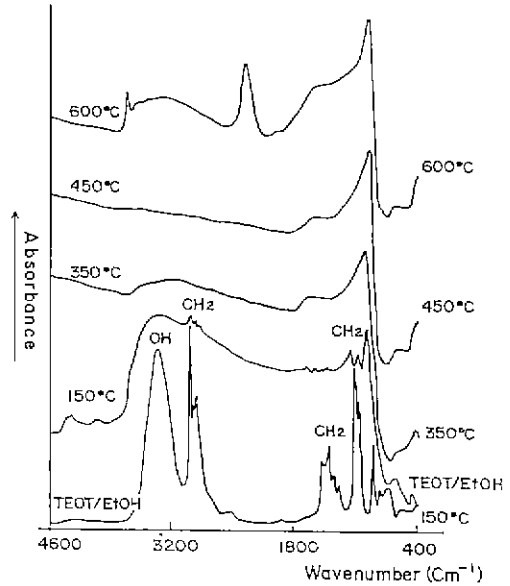


Fig.10. FT-IR absorption spectra of the heat treated gels.

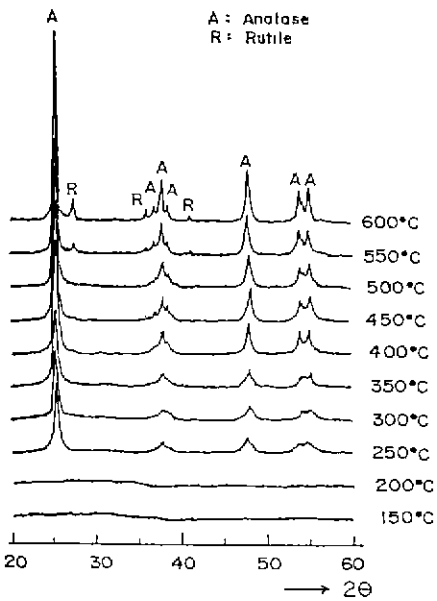


Fig.9. XRD patterns of the heat treated TEOT.

관찰 결과로서 Methanol 과 Ethanol 의 혼합용매에서 가수분해한 입자형상은 steric effect 를 적게 받고 Methanol 에 의한 핵생성 반응의 촉진으로 핵을 중심으로한 입자성장 과 핵들의 응집으로 인하여 입자 size 가 2 μm 에서 0.3 μm 로 존재하였으며 (Fig. 6 a), iso-PrOH 와 Ethanol 혼

합용매에서는 1 μm 이하의 구형입자로 되었으나 응집현상이 심하였으며 (Fig. 6 c), n-BuOH 와 Ethanol 의 혼합용매에서는 최대 3 μm 에서 2 μm 의 입자를 얻을 수 있었으나 응집현상을 볼 수 있었다 (Fig. 6 d).

따라서 TEOT 가수분해시 용매로서는 Ethanol 이 적당하였으며 n-BuOH 에서는 반응속도가 느리며 입자도 성장하는 것을 알 수 있었다. 가수분해 속도는 용매 Alcohol 의 종류에도 영향을 받는 것이 확인되었으며 온도를 증가시킬때 분말의 SEM 관찰 결과는 Fig. 7 와 같으며 입자 size 는 온도가 증가하면 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8 은 생성된 분말의 DT-TAG 결과로서 270~300°C, 405~480°C에서 발열반응 peak 가 나타나며 250°C 까지 질량감소가 일어난다. 질량감소는 gel water 의 증발에 의한 감량으로 생각되며 300°C 부근의 peak 는 Ethoxide group(-OC₂H₅)의 연소, 450°C 부근의 peak 는 TiO₂의 결정화에 기인하는 것으로 생각되었다.

분말의 결정상을 확인하기 위하여 150°C 부터 50°C 간격으로 600°C 까지 30분씩 가열한 후 X선 회절분석을 행한 결과는 Fig. 9 와 같으며 200°C까지는 비정질로 확인되었으며 250° 이상에서는 비정질에서 Anatase 로 전이되었

으며 400°C 부터는 Anatase 만의 550°C 이상에서는 고온 안정형인 Rutile 이 나타나기 시작하였다

Fig. 10 은 FT-IR 측정 결과로서 X 선 회절분석결과와 일치하며 200°C 가열시료에서 3750 cm⁻¹~3100 cm⁻¹의 OH 에 의한 흡수 band 와 Ethoxide(OC₂H₅) group 의 잔존에 의한 흡수 peak 를 확인할 수 있었으며 250°C 부터는 Etoxide 에 의한 흡수 band 가 나타나지 않으나 -OH 흡수 band 는 잔존하며 400°C 이상에서는 OH 흡수 band 가 완전히 소멸된 Anatase 형이 550°C 이상에서는 Rutile 로 전이되는 것으로 확인되었다.

이러한 결과에선 TEOT 가수분해에 의한 Titania gel powder 는 Ti(ON)_n(OC₂H₅)_{4n-x} · x H₂O 의 구조를 갖으며 250°C 까지는 x H₂O 에 해당하는 gel water 의 휘발과 -OC₂H₅의 연소가 일어난후 Ti(OH)₄로 남으며 H₂O 의 탈수로 Anatase 가 생성됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

TEOT 의 가수분해 조건변화 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TEOT 농도가 증가하면 반응속도는 빨라지며 생성 분말의 size 는 작아졌다.
2. 가수분해에 사용하는 물의 농도가 증가하면 반응속도는 빨라지며 입자 size 는 작아지나 0.1 MTEOT 에서는 물량이 2 배 이하에서는 수십 nm 입자 size 의 gel 이 되었다.
3. Submicron 급 단분산 구형 TiO₂ 합성조건은 TEOT 농도 0.1~0.2 M, 물의 농도는 TEOT 의 수배물어 되도록 Ethanol 을 용매로 사용하였을 양호한 결과를 얻었다.
4. 용매로 사용하는 alcohol 의 탄소가지수가 길어지거나 탄소가지수가 짧아지면 점전생성 속도는 늦어졌다.
5. 본 실험에서 제조한 분말은 평균입경이 0.8 μm 일때 구형 단분산의 양호한 입자를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. J. J. Ebelman and M. Bouquet, "Synthesis of Silicon Tetra-iso-Amyloxiide", *Ann. Chim. Phys.*, **17**, 54(1846).
2. D. C. Bradley and W. Wardlaw, "Zirconium Alkoxides", *J. Chem. Soc.*, **280** (1951).

3. D. C. Bradley, F. M. ABC-EL Halim, E. A. Sadekand W. Wardlaw, "The Preparation of Zirconium Alkoxides", *ibid*, 2032(1952).
4. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and W. Wardlaw, "Structural Chemistry of the Alkoxides. I", *ibid*, 2027(1952).
5. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, "Structural Chemistry of the Alkoxides. II", *ibid*, 4204(1952).
6. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, "Structural Chemistry of the Alkoxides. III", *ibid*, 5020(1952).
7. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, "Hafnium Alkocides", *ibid*, 1634(1953).
8. R. C. Mehrotra, "Aluminium Amyloxiides", *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 85(1954).
9. R. C. Mehrotra, B. C. Pant, "Synthesis of Dimethldialkoxysilanes", *ibid*, **39**, 65(1962).
10. K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch and J. S. Smith, "Preparation and Some Properties of Yttrium, Dysprosium and Ytterium Alkoxides", *Inorg. Chem*, **5**, 342(1966).
11. H. K. Bowen, "Preparation of Alkoxides for the Synthesis of Ceramics", *Ceramics Int.*, **12**, 161(1986).
12. K. S. Mazdiyasi, L. M. Brown, "Synthesis and Some Properties of Yttrium and Lanthanide Isopropoxides", *Inorg. Chem*, **9**, 2783(1970).
13. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects On Sintering Yttria-Stabilized Zirconia", *J. Am. Cer. Soc.*, **64**, 19(1981).
14. B. E. Yoldas, "Preparation of Glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds", *J. Mat. Soc*, **12**, 1203(1973).
15. B. E. Yoldas, "Formation of Titania Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization", *J. Non-Cryst. Solids*, **38**, 81(1980).
16. K. S. Mazdiyasi, "Powder Synthesis from Metalorganic Precursors", *Ceramics Int.*, **8**, 42(1982).

17. E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, Jr., J. B. MacChensny and E. M. Vogel, "Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels. I", *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, 683(1983).
18. E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, Jr., J. B. MacChensny and E. M. Vogel, "Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels. II", *J. Am. Cer. Soc.*, **66**, 688(1983).
19. M. D. Sacks and Tseung-Yuen Tseng, "Preparation of SiO_2 Glass from Model Powder Compacts", *ibid* **67**, 532(1984)
20. H. H. Bowen, et. al, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO_2 Powders", *J. Am. Cer. Soc.* **65**, 199(1982).
21. H. K. Bowen, et. al, "Synthesis and Characterization of Monosized Dopped TiO_2 Powders", *ibid*, C 113(1984)
22. M. Kato, et. al, "Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders", *Ceramics Int.*, **13**, 35(1987).