

화학기상응축 공정으로 제조한 TiO₂ 나노분말의 광촉매 특성

임성순 · 남희영 · 윤성희 · 이창우 · 유지훈 · 이재성
한양대학교 재료화학공학부 나노입자재료기술연구실(NRL)

Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanopowder Synthesized by Chemical Vapor Condensation Process

Sung-Soon Im, Hee-Young Nam, Sung-Hee Yun, Chang-Woo Lee, Ji-Hun Yu and Jai-Sung Lee
National Research Laboratory for Nano Particulate Materials Technology
Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea
(Received 20 March 2003 ; Accepted form 8 April 2003)

Abstract TiO₂ nanopowder was synthesized by chemical vapor condensation (CVC) process and its photocatalytic property depending on microstructure was considered in terms of decomposition rate of organic compound. In order to control microstructure of TiO₂ nanopowder such as particle size and degree of agglomeration, precursor flow rate representing number concentration was changed as a process variable. In TEM observation, spherical TiO₂ nanoparticles with average size of 20 nm showed gradual increases in particle size and degree of agglomeration with increase of precursor flow rate. Also decomposition rate of organic compound increased with decreasing precursor flow rate. Thus, it was concluded that photocatalytic property was enhanced by large surface area of dispersed TiO₂ nanoparticles synthesized at lower precursor flow rate condition in CVC process.

Key words : TiO₂ nanopowder, Chemical vapor condensation, Photocatalytic property, Dispersion

1. 서 론

최근 원료분말의 결정립 크기를 나노화시킴으로써 기능성 나노구조재료의 미세구조 및 특성을 향상시키려는 연구가 활발하게 진행되고 있다^{1,2)}. 이 중에서도 TiO₂는 유전체, 압전체, 센서, 광촉매 및 도료 등의 다양한 분야에 널리 이용되고 있는 재료이다^{3,5)}. 이는 TiO₂가 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하며, 입수가 용이하고 내마모성이 우수하며 산·알칼리에 불용성으로, 화학적으로 안정하고 무독성인 특성을 갖고 있기 때문이다. 특히 TiO₂의 광반도체 특성을 이용하는 광촉매 반응에 관한 연구는 1990년대에 들어서면서 수질 및 대기에 함유된 유기화합물의 제거방법으로 많은 관심을 갖기 시작했다^{6,7)}. TiO₂는 300~400 nm 파장의 빛을 흡수하면 여기되어 전자-정공 쌍을 형성한다. 이 때 TiO₂의 전자대 정공의 산화력은

대단히 높기 때문에 난분해성 유기물을 산화, 분해하여 최종적으로 무해한 이산화탄소와 물로 변환시킨다⁸⁻¹⁰⁾. TiO₂의 결정상 가운데 anatase와 rutile 상이 광촉매 특성을 나타내고 anatase 상이 더 높은 광촉매 효율을 나타낸다.

이러한 광촉매는 살균, 항생, 방오, 대기오염 정화, 탈취 기능 등을 이용하여 다양한 분야에 응용되고 있다. 광촉매로서의 응용을 위해 TiO₂ 나노분말이 갖추어야 할 요구조건으로는 순수한 anatase상의 결정상, 자외선 조사시의 높은 투과성, 높은 비표면적 등이 있다. 특히 표면특성으로는 우수한 유기성분 흡착력을 가져야 하며, 화학적으로 불활성이어야 한다. 이러한 조건들을 만족하기 위해서는 입자의 크기가 10 nm 이하로 초미세립화되어야 하며, 고순도의 무응집 상태여야 한다. 이러한 조건을 만족하는 나노분말을 합성하는 공정으로 기상합성법(gas phase synthesis)이

최적의 공정으로 평가받고 있다.

본 연구에서는 기상합성법 중에서 화학기상응축 (chemical vapor condensation)공정을 이용하여 나노 크기의 고순도, 무응집 상태의 극미세한 TiO₂ 분말을 제조하여 광촉매 재료로서의 응용 가능성을 조사하였다. 화학기상응축 공정은 공정변수의 제어를 통하여 입도와 입도분포, 응집도, 순도 등의 분말 특성 제어가 가능하다. 또한, 다른 기상합성법에 비해 조업이 간편하고, 연속적으로 대량의 분말을 생산할 수 있고, 저에너지 및 환경 친화적인 장점이 있다¹¹⁾. 따라서 본 연구에서는 화학기상응축 공정에서 전구체 유량을 공정변수로 하여 TiO₂ 나노분말의 미세구조를 제어하고, 각 조건에서 제조된 분말을 탈이온수 (deionized water), aniline blue 혼합용액에 용해시켜 자외선 조사시간에 따른 유기물 분해율을 관찰함으로써 미세구조와 TiO₂ 나노분말의 광촉매 특성간의 상관관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 화학기상응축 공정의 개략도를 나타내었다. TiO₂ 나노분말을 합성하기 위해 금속-유기물 전구체인 Titanium-tetraisopropoxide(TTIP, Sigma-Aldrich, 97%)를 이용하였다. 전구체 유량은 micro pump를 통하여 각각 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ml/min의 유량으로 기화기에 주입하였다. 250°C로 유지된 기화기에 주입된 전구체는 기화되어 수송기체인 He에 의해 반응로로 이동되며 반응기체인 O₂와 반응을 하여 TiO₂ 나노분말이 합성되었다. 이 때, 반응온도는 1000°C, 반응관 내의 압력은 10 mbar로 유지하였다. 합성된 분말은 반응관 끝부분에 설치한 포집부에서 채취되었다. 전구체 유량별로 합성된 분말의 결정구조와 평균결정크기는 XRD를 이용하여 분석하였고(Fe K α radiation, $\lambda=1.93604 \text{ \AA}$), BET 측정을 통하여 분말의 비표면적 및 평균입자크기를 분석하였다. 입자

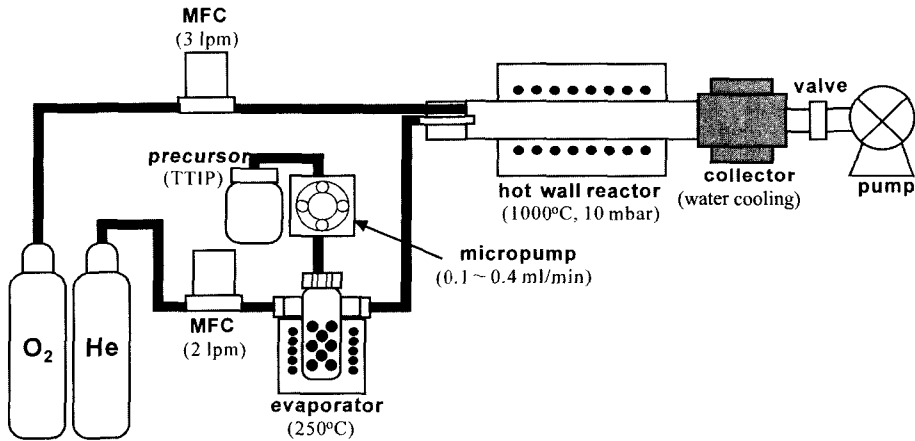


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor condensation (CVC) process for synthesis of TiO₂ nanopowder.

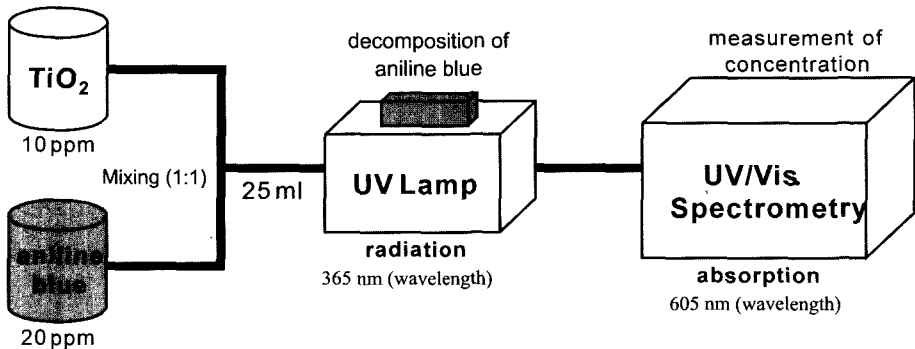


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedures to measure decomposition rate of organic compound.

의 형상 및 미세구조를 TEM을 이용하여 조사하였다.

그림 2에서는 유기물 분해율 측정과정을 도식적으로 나타내었다. 광촉매 효과 분석을 위한 분해용 유기물은 상용화되어있는 aniline blue를 사용하였다. 전구체 유량별로 합성한 TiO₂ 분말과 aniline blue를 탈이온수에 혼합하여 각각 10 ppm과 20 ppm의 농도를 갖는 TiO₂ 및 aniline blue 용액으로 제조하였다. 제조된 TiO₂ 용액과 aniline blue 용액이 1:1의 비로 혼합된 25 ml 용액에 365 nm의 파장의 자외선을 조사하였다. 조사 시간은 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 60분, 90분, 120분으로 하였으며, 자외선을 조사한 후에 aniline blue의 농도변화는 UV-vis. spectro-photometer를 이용하여 측정하였다. 이때의 흡수 파장은 aniline blue의 공명 흡수파장인 605 nm로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체 유량에 따른 TiO₂ 나노분말의 특성

그림 3에서는 전구체 유량에 따른 TiO₂ 나노분말

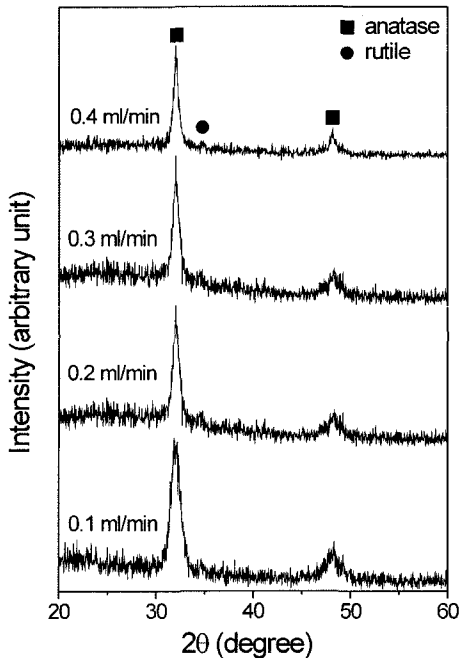


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanopowders synthesized under 0.1-0.4 ml/min of precursor flow rate conditions in CVC reactor (under Fe K α radiation, $\lambda=1.93604$ Å).

의 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 각 패턴에서 알 수 있듯이 제조된 TiO₂ 나노분말은 전구체 유량에 관계없이 모든 조건에서 준안정상인 anatase 상과 극미량의 rutile상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 분말의 형성과정에서 준안정상이 안정상보다 우선적으로 생성되는 것에 대해 Hwang 등은 기상에서의 응축에 의해 TiO₂ 입자가 형성될 때, 임계핵 크기 이하의 입도에서는 준안정상인 anatase가 안정상인 rutile보다 열역학적으로 안정할 수 있다고 보고하였다¹²⁻¹⁴). TiO₂ 임계핵의 크기는 합성공정에 따라 달라질 수 있으나, Banfield 등에 의하면 응축시 TiO₂의 임계핵 크기는 약 14 nm인 것으로 보고되었다¹⁵). 본 연구에서 CVC 공정으로 제조된 TiO₂ 나노분말의 경우, anatase상 주피크 반가폭으로부터 Scherrer 공식을 이용하여 평균결정입도를 계산한 결과, 분말의 평균결정입도는 전구체 유량이 0.1, 0.2, 0.3 그리고 0.4 ml/min일 때 각각 8, 13, 14, 20 nm인 것으로 나타났다. 특히, 평균입도가 임계핵 크기인 14 nm보다 큰 0.4 ml/min 전구체 유량 조건에서는 소량의 rutile상이 형성됨을 그림 3에서 알 수 있다.

그림 4는 XRD 분석결과와 BET 측정결과로부터 계산된 평균결정입도와 평균분말입도를 전구체 유량에 따라 나타내었다. 그림에서 전구체 유량이 증가할수록 평균결정입도와 평균분말입도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 CVC 전구체의 유량이 증가할수록 반응기 내에서의 TiO₂ 단량체의 농도가 증가하기 때문인 것으로 해석된다. 기상에서 응축에 의해

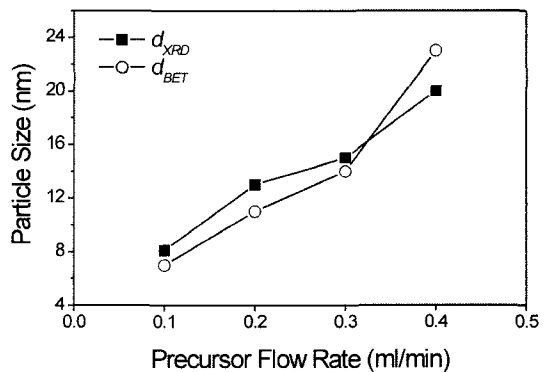


Fig. 4. Crystallite size from XRD analysis and particle size from BET measurements for TiO₂ nanopowders synthesized under 0.1-0.4 ml/min of precursor flow rate conditions in CVC reactor.

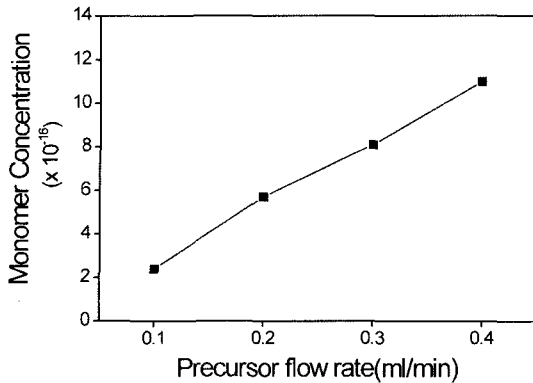


Fig. 5. Variation of supersaturation ratio with increase of precursor flow rate during synthesis of TiO₂ nanopowders in CVC process.

입자가 형성될 때, 반응기내 초기 단량체의 농도는 최종 형성되는 분말의 특성에 크게 영향을 미친다. Yu 등에 따르면, CVC 공정에서 TiO₂ 입자는 단량체 또는 클러스터간의 합체(coagulation)에 의해 분말 입자로 형성되는데, 이 때 TiO₂ 단량체의 농도가 높을수록 입자의 합체과정이 가속화되어 분말의 입도와 응집도를 증가시키는 것으로 보고하였다⁶⁾. 그림 5에 전구체 유량조건에 따른 TiO₂ 단량체의 농도 변화를 나타내었다. 결과로부터 전구체 유량이 증가할수록 TiO₂ 단량체의 농도가 증가하게 됨을 알 수 있으며, 이는 단량체의 합체과정에서 입자들끼리의 충돌이 증가하여 최종 생성된 TiO₂ 나노분말의 입도가 증가된 것으로 판단된다.

그림 6에 각 전구체 유량에 따른 합성 분말의 TEM 미세구조를 나타내었다. 합성된 TiO₂ 나노분말 입자는 미세한 구형입자로 이루어져 있으며 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 이는 CVC 공정이 미세한 구형입자를 무응집 상태로 제조하는데, 매우 적합한 공정임을 보여준다. 한편 그림에서와 같이 전구체 유량이 증가할수록 생성된 TiO₂ 분말의 입도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 그림 4에서 나타난 것처럼 전구체 증가에 따른 평균결정 및 평균분말 입도의 증가와 동일한 경향을 나타내고 있으며, TEM 미세구조 상에서 나타난 분말의 입도는 XRD와 BET 측정결과로부터 계산된 입도와 유사한 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 전구체 유량이 높은 0.4 ml/min 시편에서는 다소의 응집이 존재하는 것으로 관찰되고 있다.

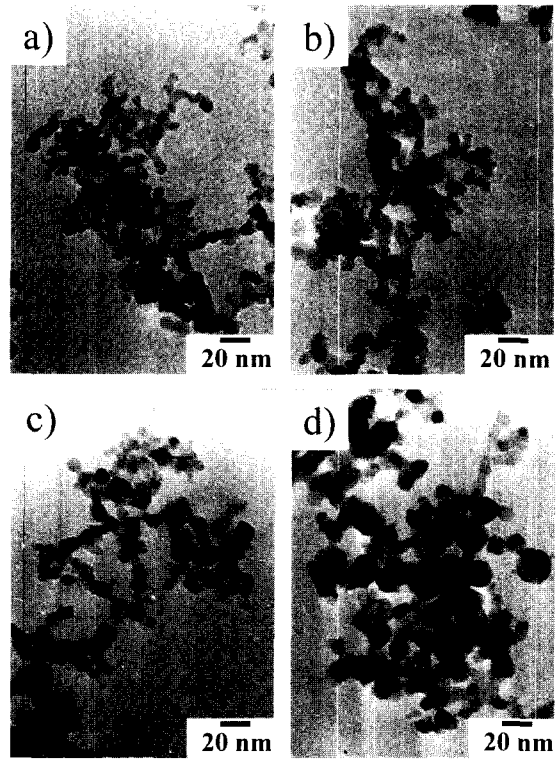


Fig. 6. TEM micrographs of TiO₂ nanopowders synthesized at (a) 0.1 ml/min, (b) 0.2 ml/min, (c) 0.3 ml/min and (d) 0.4 ml/min of precursor flow rate condition.

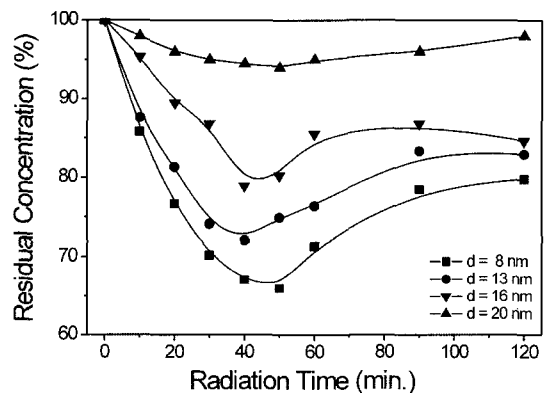


Fig. 7. Residual concentrations after decomposition of organic compounds (aniline blue) solution showing dependences of UV-radiation time and particle size.

3.2. 전구체 유량에 따른 유기물 분해능

그림 7에는 각 전구체 유량 조건에서 제조된 TiO₂ 나노분말의 aniline blue 유기물에 대한 분해능을 잔류유기물의 농도로 나타내었다. 그림으로부터 모든

전구체 유량 조건에서 자외선 조사시간이 증가할수록 유기물 분해율이 증가하여 잔류유기물의 농도가 감소하고 있으며, 이는 40~50분의 자외선 조사시 유기물 분해율이 최대가 되어 잔류유기물의 농도가 최소값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 조사시간 50분 이후부터는 유기물 분해율이 오히려 감소하여 잔류유기물의 농도가 증가하다가 조사시간 90분 이후로는 일정한 잔류유기물 농도를 유지하는 것으로 나타났다. 자외선 조사 초기에는 TiO₂ 입자의 표면에서 광여기(photo-excitation)에 의해 정공(hole)이 형성되고 이 정공이 갖는 강한 산화력에 의해 aniline blue 유기물 내의 결합이 끊어지는 분해반응을 일으킨다. 이는 시간이 증가할수록 분해량이 점점 증가하여 잔류유기물 농도를 감소시키고 이러한 분해반응은 자외선 조사시간 50분까지 지속되어 최대의 분해율을 나타낸다. 그러나 자외선 조사시간 50분 이후부터는 분해된 유기물의 재결합반응에 의해 다시 aniline blue 유기물이 형성됨으로써 잔류유기물의 농도가 증가되고, 조사시간 90분 이후에는 분해와 재결합 반응이 평형을 이룸으로써 잔류유기물의 농도가 일정하게 유지되는 것으로 생각된다.

한편, 그림 7에서 볼 수 있듯이, 전구체 유량이 감소할수록 유기물 분해능이 증가하여 잔류유기물 농도가 감소하며, 시간에 따른 잔류유기물 농도인 유기물 분해속도는 전구체 유량이 감소할수록 증가하는 것으로 나타났다. 자외선 조사에 따른 유기물 분해율은 TiO₂ 나노입자의 비표면적과 응집상태에 크게 의존하는데, 높은 비표면적을 갖는 TiO₂ 입자 내에는 유기물을 분해하는 정공을 형성시키는 자리수가 많이 존재하기 때문이다. 또한 입자가 응집되어 있을 경우, 입자의 비표면적이 감소하여 분해율이 저하되며, 응집에 의해 큰 입자를 형성하게 되면 용액 내에서의 자외선 투과도를 현저하게 감소시킴으로써 유기물 분해율을 감소시키게 된다. 본 연구에서 각 전구체 유량 조건에서 제조된 TiO₂ 나노분말의 비표면적을 BET로 측정하여 평균분말입도를 계산한 결과, 전구체 유량이 0.1에서 0.4 ml/min으로 증가할수록 평균입도가 7, 11, 14, 23 nm 순으로 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 높은 전구체 유량조건에서 제조된 TiO₂ 나노분말은 상대적으로 낮은 비표면적 값을 가지므로 정공 형성 자리수가 감소함으로써 유기물 분해가 적게 일어난다. 반대로 낮은 전구체 유량조건에

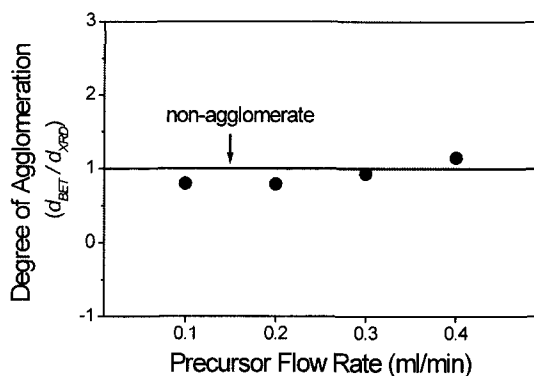


Fig. 8. Degree of agglomeration of synthesized TiO₂ nanopowder with different precursor flow rate of 0.1~0.4 ml/min.

서는 높은 비표면적 값을 갖는 TiO₂ 나노분말이 제조되므로 많은 양의 유기물 분해가 일어난다. 또한 이러한 높은 비표면적으로 인한 TiO₂ 분말 표면에서의 정공 형성 자리수의 증가는 유기물 분해속도를 증가시키므로 단위시간당 유기물 분해량이 증가되는 것으로 생각된다.

그림 8에는 XRD 분석으로부터 계산된 평균결정입도(d_{XRD})와 BET로 측정된 표면적으로부터 계산된 평균분말입도(d_{BET})의 상관관계에 의해 결정된 TiO₂ 나노분말의 응집도(d_{BET}/d_{XRD})를 전구체 유량 변화에 따라 도시하였다. d_{BET}/d_{XRD} 로 나타난 분말의 응집도는 XRD와 BET의 입도측정 방식의 차이를 이용하여 결정된다. XRD로 측정된 평균결정입도는 X선 회절 피크의 반가폭으로 계산되므로 결정입도 외에 분말의 응집상태에 대한 정보는 제공하지 못한다. 반면, BET로 측정된 분말입도는 질소흡착법에 의해 측정된 분말의 표면적으로부터 계산되는데, 만약 입자 응집에 의해 형성된 입자간 계면에는 질소가 흡착할 수 없기 때문에 응집되지 않은 분말에 비해 낮은 비표면적을 갖게된다. 따라서 두 방법으로 계산된 입도를 비교하면 분말의 응집상태를 설명할 수 있다^{11,16,17}. 다시말해, d_{BET}/d_{XRD} 값이 1일 경우 분말은 완전 분산, 즉 무응집 상태이며, 1보다 큰 값을 가질 경우 분말이 응집되어 있음을 나타낸다. 그림에서와 같이 모든 전구체 유량 조건에서 d_{BET}/d_{XRD} 값은 거의 1에 가까운 것으로 나타났으며, 이는 CVC 공정으로 제조된 TiO₂ 나노분말은 비교적 분산이 잘 되어 있음을 나타낸다. 그러나 전구체 유량이 증가할수록 $d_{BET}/$

d_{XRD} 값이 점차 증가하는 경향을 보여주는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 높은 전구체 유량 조건에서는 TiO_2 단량체의 농도가 높으므로 합체에 의한 분말 형성과정에서 충돌이 빈번하게 일어나 조대한 입자 형성과 함께 분말의 응집도가 증가하기 때문이다. 결과적으로 분말의 응집은 분말의 비표면적을 감소 시킴으로서 유기물 분해에 필요한 정공 형성 자리수의 감소로 인해 적은 양의 유기물 분해가 일어난다. 뿐만 아니라 응집에 의해 조대화된 분말은 자외선 조사시 용액내에서의 자외선의 투과를 방해함으로써 유기물 분해능을 저하시키는 것으로 생각된다. 이상의 결과에서 aniline blue 유기물의 분해능은 TiO_2 분말의 특성에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉 anatase 결정상 구조를 갖는 미세한 크기의 TiO_2 입자가 무응집 상태로 존재할 경우, 높은 유기물 분해능을 갖는 광촉매재로 효과적으로 응용될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

CVC 공정에서 전구체의 유량을 공정변수로 하여 미세구조가 제어된 TiO_2 나노분말을 합성하였다. 분말의 특성분석결과, 전구체의 유량이 증가할수록 반응기내의 TiO_2 단량체의 농도가 증가하여 형성된 분말의 입도와 응집도가 증가하였다. 제조된 TiO_2 분말은 대부분의 anatase 상에 극미량의 rutile 상이 혼재되어 있었고, TEM 관찰결과 20 nm 이하의 평균입도를 갖는 구형의 입자들이 존재하였다. XRD 분석을 통한 결정크기와 BET 측정을 통한 평균입도를 이용하여 분말의 분산도를 확인하였으며, 모든 조건에서 입자들이 고르게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 유기물 분해율의 측정결과, 전구체 유량이 많아질수록 제조된 분말의 유기물 분해율이 감소하였으며, 이는 입자성장과 응집체 형성이 활발해짐에 따라서 광촉매 반응을 위한 비표면적이 감소하여 생긴 결과임을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 CVC 공정을 이용하여 제조된 TiO_2 나노분말은 타 공정으로

제조된 분말에 비해 훨씬 향상된 분말 특성을 가지고 있으며, 이를 통해 TiO_2 분말의 광촉매 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 향상된 분말특성은 향후, 광학적, 전기적 특성 향상이 요구되는 다른 재료로의 응용이 가능함을 확인하였다.

감사의글

본 연구는 과학기술부 2001년 국가지정연구실 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. H. Gleiter: Nanostructured Mater., **6** (1995) 3.
2. R. D. Shull: Nanostructured Mater., **7(1/2)** (1996) 265.
3. M. L. Trudeau and J. Y. Ying: Nanostructured Mater., **7(1/2)** (1997) 245.
4. 황철성, 김형준: 요업학회지, **27(4)** (1989) 539
5. S. E. Pratsinis: Prog. Energy Combust. Sci., **24** (1998) 197
6. A. Wold: Chem. Mater., **5** (1993) 280.
7. G. P. Fotou, S. Vemury and S. E. Pratsinis: Chem. Eng. Sci., **49** (1994) 4939.
8. K. Domen, S. N. Naito, T. Onishi and K. Tamaru: Chem. Phys. Lett., **92** (1982) 423.
9. J. Kiwi and M. Gratzel: J. Phys. Chem., **88** (1984) 1302
10. N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi and M. Z. C. Hu: Ind. Eng. Chem. Res., **38** (1999) 375.
11. 김신영, 유지훈, 이재성, 김종렬, 김병기: 요업학회지, **36(7)** (1999) 742.
12. N. M. Hwang, G. W. Bahng and D. N. Yoon: Diamond and Related Mater., **1** (1992) 191.
13. N. M. Hwang and D. Y. Yoon: J. of Crystal Growth, **143** (1994) 103.
14. N. M. Hwang, J. H. Hahn and D. Y. Yoon: J. of Crystal Growth, **162** (1996) 55.
15. A. A. Gribb and J. F. Banfield: American Mineralogist, **82(7-8)** (1997) 717.
16. 유지훈: 박사학위 논문, 한양대학교 (2001).
17. S. Y. Kim, J. H. Yu and J. S. Lee: NanoStructured Mater., **12** (1999) 471.