J. Korean Powder Metall. Inst., Vol. 23, No. 4, 307-310, 2016
DOI: 10.4150/KPMI.2016.23.4.307

초음파 분무 열분해 공정을 이용한 $TiOF_2$ 분말의 합성과 광학적 성질

황보영 · 이영인*
서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis and Optical Property of a $TiOF_2$ Powder via an Ultrasonic Spray Pyrolysis Process

Young Hwangbo, and Young-In Lee*
Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, 01811 Seoul, Republic of Korea
(Received August 1, 2016; Revised August 12, 2016; Accepted August 14, 2016)

Abstract $TiOF_2$, which has remarkable electrochemical and optical properties, is used in various applications such as Li-ion batteries, electrochemical displays, and photocatalysts. In addition, it is possible to utilize the template which is allowed to synthesize fluorine doped TiO_2 powders with hollow or faceted structures. However, common synthesis methods of $TiOF_2$ powders have some disadvantages such as the use of expensive and harmful precursors and batch-type processes with a limited production scale. In this study, we report a synthetic route for preparing $TiOF_2$ powders by using an inexpensive and harmless precursor and a continuous ultrasonic spray pyrolysis process under a controlled atmosphere to address the aforementioned problems. The synthesized powder has an average size of 1 μm, a spherical shape, a pure $TiOF_2$ phase, and exhibits a band-gap energy of 3.2 eV.

Keywords: $TiOF_2$, Ultrasonic, Spray pyrolysis, Oxyfluoride, Photocatalyst

1. 서 론

산소불화 티타늄(titanium oxyfluoride, $TiOF_2$)은 우수한 전기화학적 및 광화학적 특성을 나타내기 때문에, 리튬이온 배터리(Li-ion battery, LIBs), 전기변색 소자(electrochromic display), 광촉매(photocatalyst) 등 다양한 분야에 응용이 가능한 기능성 소재이다[1-3]. 예를 들면, $TiOF_2$는 기존 탄소 및 주석 기반의 음극소재와 비교하여 1053 mAh/g의 높은 정전용량을 가지고 있고, 작동 전압이 1.3 V로 낮기 때문에, LIBs의 성능을 개선할 수 있다[4]. 또한 $TiOF_2$는 TiO_2와 유사한 밴드갭을 나타내는 것으로 알려져 있지만, Ti와 공유결합을 이루고, 산소보다 낮은 산화수의 플루오린(fluorine, F)이 높은 분율로 존재하기 때문에 가시광의 흡수가 가능하고, 대기 중에서 안정하고 무독성이기 때문에, 광화학적 반응을 통해 유해한 유기물질을 제거할 수 있는 대기 및 수질 정화용 광촉매로의 응용이 가능하다[5,6].

최근에는 $TiOF_2$를 형판(template)으로 이용하여 TiO_2 및 F-doped TiO_2 분말을 합성하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존의 우선적으로 합성된 TiO_2 분말 또는 이온주입법을 이용하여 F를 도핑(doping)하여 제조된 F-doped TiO_2 분말과 달리, $TiOF_2$로부터 합성된 TiO_2 및 F-doped TiO_2 분말은 간단한 산화 공정을 이용하여 합성이 가능하며, 변환 과정에서 다공성(porous) 또는 중공형(hollow)과 같은 비표면적이 큰 구조로 제어가 가능해 우수한 전기화학적 및 광화학적 특성을 기대할 수 있다[7,8].

일반적으로 $TiOF_2$ 분말은 수열합성법(hydrothermal method) 또는 용매열합성법(solvothermal method)을 이용하여 합성이 가능하며, 낮은 온도에서 크기와 형상이 제어된

*Corresponding Author: Young-In Lee, **TEL:** +82-2-970-6646, **FAX:** +82-2-973-6657, **E-mail:** youngin@seoultech.ac.kr

$TiOF_2$ 분말을 합성할 수 있다는 장점이 있다[9-13]. 하지만 이와 같은 용액 기반의 합성 공정은 고가의 티타늄 알콕사이드(alkoxide)와 부식성 및 독성이 강한 불산(hydrofluoric acid)을 전구체로 사용해야 하는 단점이 있다. 또한 분말의 크기 및 형상을 제어하기 위해서는 전구체 농도를 낮은 수준으로 유지해야 하고, 제조 가능한 분말의 양이 반응기의 크기에 의존하는 배치(batch)형 공정이기 때문에, 연속생산 및 대량생산에 한계를 가지고 있다.

초음파 분무 열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP)은 전구체 용액에 초음파를 인가하여 수 백 나노미터 또는 수 마이크로미터 수준의 액적(droplet)을 형성하고, 이를 운반 또는 반응 가스를 이용해 관상로(tube furnace) 내부로 이송한 후, 적절한 온도에서 순간적으로 용매의 증발과 전구체의 분해 및 결정화를 유도해 다양한 금속 및 세라믹 분말을 합성하는 기상 공정 중 하나이다[14-16]. USP 공정은 상대적으로 고온에서 전구체의 분해 및 결정화 반응이 진행되기 때문에, 전구체 종류에 대한 제약이 없으며, 하소(calcination) 및 세척 공정이 필요하지 않아 폐수의 발생을 최소화할 수 있고, 건조 과정에서 발생하는 응집에서도 상대적으로 자유롭다. 특히 전구체의 종류 및 농도에 크게 구애받지 않고, 액적의 발생 및 공급, 이송 과정과 열처리를 연속적으로 진행할 수 있어 전술한 배치형의 용액 기반 합성공정에 비해 대량생산에 유리하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 $TiOF_2$를 합성하기 위한 기존 전구체 및 합성 공정의 단점을 극복하기 위해, 상대적으로 저가이고, 불산의 사용이 요구되지 않는 불화티탄산(hydrofluotitanic acid, H_2TiF_6)을 전구체로 선택하여 초음파 분무 열분해 공정을 통해 약 1 마이크론의 크기를 갖는 $TiOF_2$ 분말의 합성을 시도하였다. 합성된 분말의 형상, 입도 및 결정 구조를 분무 열분해 온도에 따라 확인하였다. 더 나아가 자외선-가시광선 영역에서의 흡광도를 확인하고, Kubelka-Munk식을 기반으로 밴드 갭 에너지(band gap energy)를 측정하여, 이를 $TiOF_2$의 내재적 성질과 기존 보고된 결과와 비교함으로써, 합성된 $TiOF_2$ 분말의 광촉매 분야 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

$TiOF_2$ 분말을 제조하기 위한 전구체 용액은 불화티탄산 수용액(hexafluorotitanic acid solution, 60 wt% H_2TiF_6 in H_2O, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 3.26 ml의 불화티탄산 수용액을 초 순수(de-ionized water) 100 ml에 첨가하여 자력교반기에서 12시간 동안 교반하여 적절한 농도의 전구체 용액을 준비하였다. 준비된 용액은 미세 정량 펌프를 통해 1.2 ml/min의 유량으로 초음파 분무 열분해 장비로 공급되었으며, 1.7 MHz로 설정된 초음파 진동자에 의해서 미세 액적의 형태로 관상 로(tube furnace) 내부로 분무되었다. 미세액적을 관상 로 내부로 이동시키기 위한 운반가스(carrier gas)는 급격한 산화에 의한 TiO_2의 형성을 억제하기 위해 고 순도 질소 가스를 선택하여 사용하였고, 2 lpm의 속도로 공급하여 미세액적을 운반하였다. 관상 로의 내부 온도는 400°C~700°C로 설정하여 미세 액적내의 용매 증발 및 출발 물질의 열분해 그리고 결정화를 유도하였고, 최종적으로 관상로의 상부에 필터페이퍼(filter pater)가 삽입된 유리 필터를 이용하여 합성된 분말을 취득하였다.

합성된 분말의 형상과 직경은 전계 방사형 주사 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였고 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, X'Pert^3 Powder, PANalytical, Netherlands)를 사용하여 분말의 결정구조를 확인하였다. 분말의 광학적 특성은 자외선/가시광선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer, UV-2600, SHIMADZU, Japan)를 이용해 흡광도와 확산 반사율을 측정해 확인하였고, Kubelka-Munk 식을 기반으로 밴드 갭 에너지(band gap energy)를 계산하여 내재적 성질과 비교하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

초음파 분무 열분해법의 공정 온도에 따른 결정구조의 변화를 확인하기 위해 질소분위기에서 관상 로 내부의 온도를 각각 400, 500, 600, 700°C로 변화시켜 $TiOF_2$ 분말을 합성하였다. 그림 1은 합성된 $TiOF_2$ 분말의 공정온도에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 600°C 이하의 온도에서는 cubic 구조의 $TiOF_2$의 회절패턴(JCPDS #: 08-0060)만이 확인되었고, 온도 증가에 따른 뚜렷한 회절패턴의 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 700°C에서 합성된 분말에서는 약 25.3° 부근에서 새로운 회절피크(peak)가 관찰되었으며, 이는 anatase 구조를 갖는 TiO_2(JCPDS #: 21-1272)의 (101)면의 회절피크와 일치하였다. 이와 같은 결과로부터 순수한 $TiOF_2$ 분말을 합성하기 위한 적절한 온도는 600°C 이하로 확인되었다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

일반적으로 초음파 분무 열분해법으로 합성된 분말은 열분해 및 결정화 과정에서 순간적으로 다수의 핵이 생성되고 이들 핵이 성장되어 입자를 형성하기 때문에 미세한 1차 입자가 응집된 2차 입자의 형태를 갖는다. 합성된

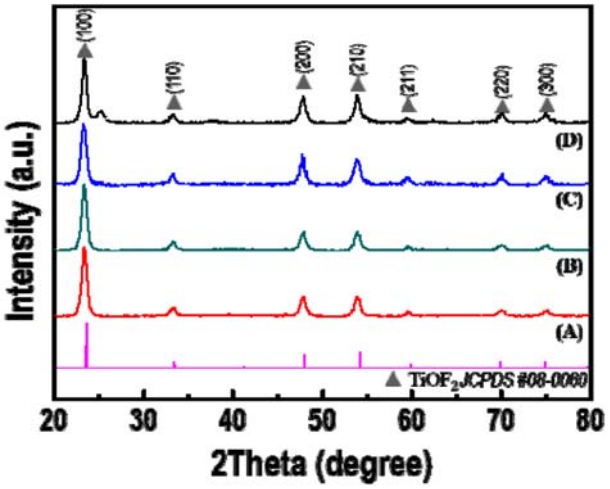

Fig. 1. XRD patterns of the powders synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis at (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C and (D) 700°C.

Table 1. Average crystallite sizes of $TiOF_2$ powders calculated by Scherrer's equation.

	400°C	500°C	600°C
(100)	14nm	13.6nm	13.5nm
(200)	14.3nm	14nm	13.3nm

$TiOF_2$ 분말의 일차입자 크기는 (100)과 (200)면의 반가 폭을 바탕으로 식 (1)의 Scherrer's equation을 이용해 계산하였으며, 그 결과를 표 1에 정리하였다. Scherrer's equation에서 B는 각 피크의 반가 폭, θ는 각 피크의 회절 각도, λ는 x-선 회절 분석 시 이용한 파장(1.5406)이다. 합성 온도에 따라 1차 입자 크기의 큰 변화는 관찰되지 않았지만, 전반적으로 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 X-선 회절 분석에서 관찰이 불가능한 미량의 TiO_2가 형성되기 때문에 상대적으로 $TiOF_2$의 크기 감소가 발생되는 것으로 사료되며, 700°C에서는 이러한 TiO_2 입자가 충분히 성장하여 회절 피크가 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

초음파 분무 열분해 공정에서 초음파에 의해 생성된 액적은 표면장력을 최소화하기 위해 구의 형태를 갖기 때문에, 결정화 속도가 매우 느린 경우를 제외하면, 열분해 후에 생성된 분말도 구형을 나타내는 것이 일반적이다. 그림 2는 각각의 온도에서 합성된 $TiOF_2$ 분말의 형상 및 크기를 보여주는 FE-SEM 사진이며, 우수한 진구도를 갖는 구형으로 확인되었다. 모든 온도범위에서 분말의 입도 분포는 약 500 nm에서 1.5 μm로 확인되었으며, 약 1 μm의 평균 입경을 가지고 있었다. 열분해 온도가 증가될수록 합성된 분말 표면의 거칠기가 감소되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 고온에서의 빠른 열분해와 결정화로 인해 1차 입자의 응집도가 증가해 상대적으로 매끈한 표면을 갖는 것으로 사료된다.

그림 3는 초음파 분무 열분해 공정을 통하여 제조된 $TiOF_2$ 분말의 흡광도를 분광광도계를 이용해 분석한 결과이다. 각각의 온도에서 합성된 분말은 모두 약 370 nm에서 강한 흡광이 시작되어 약 340 nm에서 최대 흡수 피크를 나타내었으며, 합성온도의 영향은 미비한 것으로 확인되었다. 최근 $TiOF_2$에 대한 연구에서 큰 관심을 받고 있는 내용은 TiO_2 및 F-doped TiO_2와 비교하여 $TiOF_2$의 가시광 흡수율이 상대적으로 높다는 것이다. 이러한 현상은 $TiOF_2$가 TiO_2 및 F-doped TiO_2와 비교하여 상대적으로 Ti 양이온 대비 높은 분율의 F에 의해 생성된 donor level에 의한 것으로 해석되고 있다[5,6]. 그림 3(A)와 같이 본 연구

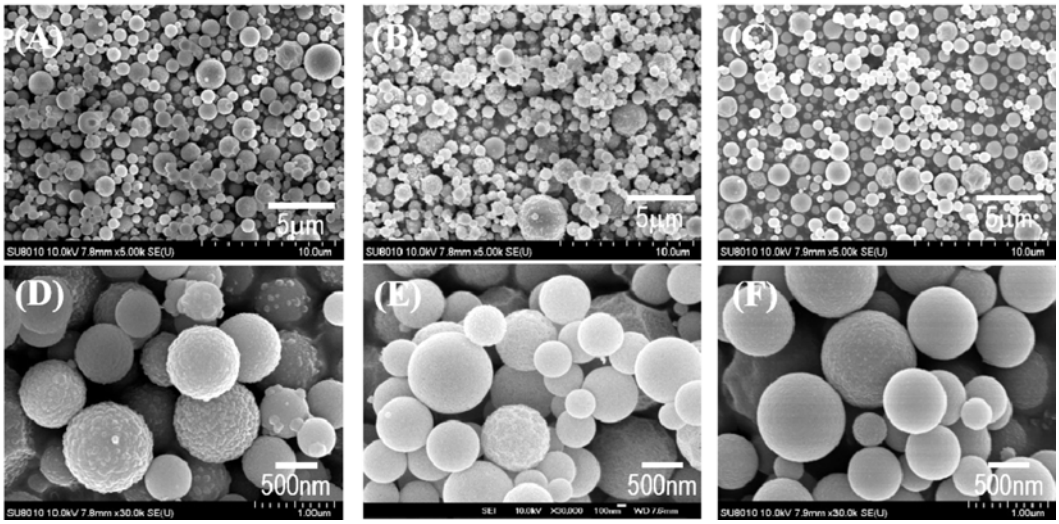

Fig. 2. (A-C) High and (D-F) low magnification FE-SEM images of the $TiOF_2$ powders synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis at (A, D) 400°C, (B, E) 500°C and (C, F) 600°C.

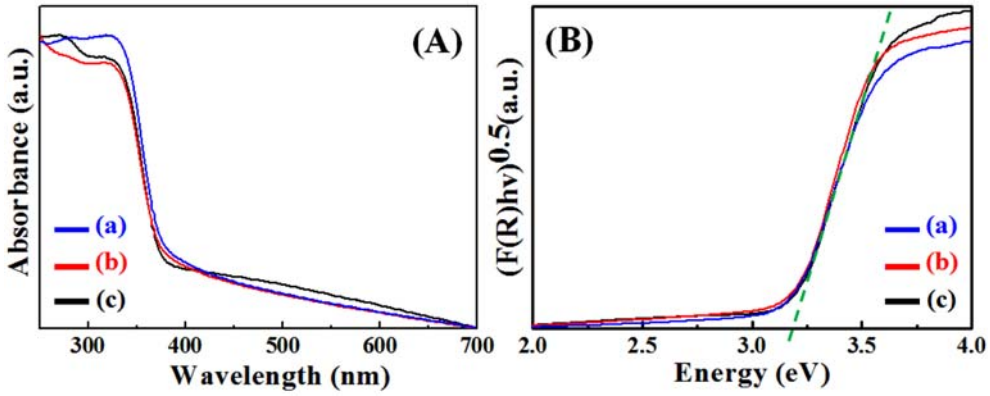

Fig. 3. (A) UV-Vis spectra of $TiOF_2$ powders synthesized at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C and (B) determination of band gap of each samples by diffuse reflection spectra and Kubelka-Munk theory.

를 통해 합성된 $TiOF_2$ 분말도 가시광 대역의 흡수를 관찰할 수 있으며, 이를 통해 자외선뿐만이 아니라 가시광 영역에서도 광촉매로의 응용이 가능하다고 사료된다. 그림 3(B)는 제조된 $TiOF_2$ 분말의 확산 반사율(diffuse reflection)을 Kubelka-Munk 식으로 변환하여 도시한 그래프이며, 이를 통해 밴드 갭 에너지를 확인할 수 있다[17]. $TiOF_2$의 밴드 갭 에너지에 대한 연구는 미비하지만, 최근 연구에서 TiO_2와 유사한 약 3.2 eV의 밴드 갭 에너지를 갖는 것으로 보고된 바 있다[5,6]. 본 연구를 통해 합성된 $TiOF_2$ 분말의 밴드 갭 에너지는 약 3.2 eV로 확인되어 기존 연구와 잘 일치하는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 저가의 무해한 전구체와 연속 공정이 가능한 초음파 분무 열분해 공정을 이용하여 구형 $TiOF_2$ 분말을 성공적으로 합성하였다. 질소 분위기에서 600°C 이하의 온도에서 합성된 분말은 약 1 μm 크기의 평균 입도를 나타내었으며, X-선 회절분석 결과로부터 순수한 $TiOF_2$ 상을 갖는 것으로 확인되었고, 그 이상의 온도에서는 TiO_2가 형성되는 것을 관찰하여 합성된 분말의 결정구조를 제어할 수 있는 적절한 공정 조건을 제시하였다. 또한 합성된 $TiOF_2$ 분말은 약 3.2 eV의 밴드 갭 에너지를 가지고 있었으며, 도너 준위(donor level)의 형성에 의한 가시광 대역의 흡수를 나타내어 자외선 및 가시광 영역에서의 광촉매로의 응용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

[1] M.V. Reddy, S. Madhavi, G.V.S. Rao and B.V.R. Chowdari: J. Power Sources, **162** (2006) 1312.
[2] B. Li, D. Wang, Y. Wang, B. Zhu, Z. Gao, Q. Hao, Y. Wang and K. Tang: Electrochim. Acta, **180** (2015) 894.
[3] M. He, Z. Wang, X. Yan, L. Tian, G. Liu and X. Chen: J. Power Sources, **306** (2016) 309.
[4] S.V. Gnedenkov, D.P. Opra, S.L. Sinebryukhov, V.G. Kuryavyi, A.Yu. Ustinov and V.I. Sergienko: J. Alloys Compd., **621** (2015) 364.
[5] J. Wang, F. CaO, Z. Bian, M.K.H. Leung and H. Li: Nanoscale, **6** (2014) 897.
[6] J. Zhu, D. Zhang, Z. Bian, G. Li, Y. Huo, Y. Lu and H. Li: Chem Commun., (2009) 5394.
[7] K. Lv, J. Yu, L. Cui, S. Chen and M. Li: J. Alloys Compd., **509** (2011) 4557.
[8] Y.Y. Lv, L.H. Yu, H.Y. Huang, H.L. Liu and Y.Y. Feng: Appl. Surf. Sci., **255** (2009) 9458.
[9] L. Permer and M. Lundberg: J. Solid State Chem., **81** (1989) 21.
[10] S.T. Myung, S. Sakurada, H. Yashiro and Y.K. Sun: J. Power Sources, **223** (2013) 1.
[11] L. Chen, L. Shen, P. Nie, X. Zhang and H. Li: Electrochim. Acta, **62** (2012) 408.
[12] Z. Huang, Z. Wang, K. Lv, Y. Zheng and K. Deng: ACS Appl. Mater. Interfaces., **5** (2013) 8663.
[13] N. Louvain, Z. Karkar, M. El-Ghozzi, P. Bonnet, K. Guerin and P. Willmann: J. Mater. Chem. A, **2** (2014) 15308.
[14] R.J. Nussbaumer, W.R. Caseri, P. Smith and T. Tervoort: Macromol. Mater. Eng., **288** (2013) 44.
[15] D.S. Jung, S.B. Park and Y.C. Kang: Korean J. Chem. Eng, **27** (2010) 1621.
[16] Y. Itoh and I. W. Lenggoro: J. Mater. Res., **17** (2002) 3222.
[17] A.B. Murphy: Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, **91** (2007) 1326.