

TiO₂ 나노분말 제조시 HCl과 NH₄OH의 첨가량에 따른 반응양상과 pH의 영향

임창성* · 오원춘

한서대학교 신소재공학과

(2007. 5. 9. 접수. 2007. 6. 29. 승인)

Reaction morphology depending on the amounts of HCl and NH₄OH and effect of pH on the preparation of TiO₂ nanopowder

Chang Sung Lim* and Won-Chun Oh

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo Univ., Seosan 356-706, Korea

(Received May 9, 2007; Accepted June 29, 2007)

요 약: TiO₂ 나노분말 제조시 HCl과 NH₄OH의 첨가량에 따른 반응양상과 pH의 영향을 고찰하였다. Titanium tetra-isopropoxide의 가수분해 반응을 이용하여 nanosize의 TiO₂ 분말을 합성하였고, 촉매로 HCl과 NH₄OH를 사용하였다. 촉매의 첨가량에 따른 반응양상과 생성된 TiO₂ 분말의 특성 변화를 조사하였다. 염기성 촉매인 NH₄OH를 사용하였을 경우에 균질한 형상의 분말 형태의 TiO₂를 합성할 수 있었으며, 산성 촉매인 HCl을 사용하여 pH가 5.04 이하일 경우에는 괴상이나 과립의 형태로 생성되었다. 사용한 촉매의 종류와 양에 따라 저온의 결정상인 anatase의 생성속도와 보다 안정한 rutile 상으로의 상전이 속도가 영향을 받았다.

Abstract: The reaction morphology was investigated depending on the amounts of HCl and NH₄OH, and the effect of pH was studied on the preparation of TiO₂ nanopowders. TiO₂ nanopowder was prepared using a titanium tetra-isopropoxide. Subsequently, the effect of pH on the characteristics of the prepared TiO₂ nanopowder was evaluated depending on the amounts of the catalysts such as HCl and NH₄OH. The morphology and phase transformation of TiO₂ powder prepared by hydrolysis of titanium tetra-isopropoxide were strongly influenced by the presence of the catalysts. In the case of using NH₄OH, the morphology of the TiO₂ powder exhibited powder form. For the HCl catalyst, it showed bulk or granule form. The phase transformations of amorphous Ti(OH)₄ to anatase TiO₂ and the anatase to rutile was significantly influenced by the kind and amount of the catalysts.

Key words: Reaction morphology, TiO₂ nanopowder, catalyst, pH

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1445 Fax : +82-(0)41-660-1445

E-mail: cslim@hanseo.ac.kr

1. 서 론

TiO₂ 분말은 파장이 400 nm 이상의 가시광선 영역에서는 높은 굴절률에 의한 은폐력과 우수한 빛의 산란효과에 의한 백색도료, 잉크, 화장품 등의 백색 안료로 널리 사용되고 있다. 특히 400 nm 이하의 자외선 흡수능력이 탁월하며, 화학적으로 안정하여 자외선 차단제로도 이용되고 있다. 또한 band gap 에너지가 약 3eV 로서 광 반도체 특성을 가진다.¹ Wide band gap 반도체에서 생성된 전자와 정공은 반응성이 매우 높아 주위의 유기물을 산화 분해할 수 있다.² 이 현상을 광촉매 작용이라 하고, TiO₂의 이러한 광촉매 특성을 이용하여 환경오염 물질 제거에 이용하고자 하는 연구가 아주 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵

금속 산화물의 미립자를 만드는 방법에는 oxalate, citrate, carbonate 등의 염들을 열분해 하는 열분해법, 이들 염용액으로부터 산화물을 공침시켜 열처리하는 공침법, 원료분말을 고온으로 가열하여 산화시키는 고상반응법, 금속 alkoxide를 가수분해시켜 분말을 만드는 sol-gel 법 등이 있다. 종래의 산화물은 주로 고상합성에 의해 제조되었는데, 비교적 높은 합성온도에서 발생하는 결정상의 불균일한 성장으로 인해 균일한 입도 및 화학양론적 조성의 분말을 합성하기 어려운 단점이 있다. 반면에 sol-gel⁶ 법은 다른 방법에 의하여 만들어진 분말들 보다 낮은 온도에서 합성을 가능케 하고, 입경이 미세하며 균일한 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 여러가지 액성조절제를 사용함으로써 상변화에 따르는 입도의 변화 양상을 조절할 수 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 나노분말 제조시 HCl과 NH₄OH의 첨가량에 따른 반응양상과 pH의 영향을 고찰하였다. Titanium tetra-isopropoxide{Ti[OCH(CH₃)₂]₄, TTIP}의 가수분해 반응을 이용하여 nano size의 TiO₂ powder를 제조하였으며, 촉매의 종류와 첨가량, pH가 생성된 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 열처리 온도에 대한 분말의 상변화와 입경의 변화 양상을 조사하였으며, 촉매의 사용과 상전이 속도의 변화양상과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 반응용액 제조

TTIP(Fluka chemie)와 2-propanol을 1:10의 몰비로 각각 취한 후 자석교반기로 1시간 동안 교반하였다

(용액-1). 다음 H₂O(molar ratio of H₂O/TTIP = 10)와 2-propanol(molar ratio of 2-propanol/TTIP = 10)을 혼합한 용액에 가수분해 촉매인 HCl과 NH₄OH(molar ratio of HCl or NH₄OH/TTIP = 1~0.05)를 첨가하여 용액-2를 제조하였다. 용액-1에 용액-2를 떨어뜨리면서 2시간 동안 자석 교반기로 혼합시켰다. 용액-2를 첨가하면서 백색의 분말이 침전되는 것을 확인하였다. 침전된 용액을 건조 오븐에서 100°C에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2. 생성물의 특성 분석

생성된 분말을 200~600°C에서 3시간 동안 하소하고, 하소된 분말의 결정상을 X-ray Diffractometer(D/max-2C, Rigaku Denki, 40 KV, 30 mA, 5°/min.)로 분석하였다. 또한 각 분말에서의 rutile상의 무게 비율을 다음 식(1)을 사용하여 계산하였다.⁷

$$X = 1 / (1 + 0.8 I_A / I_R) \quad (1)$$

X : weight fraction of rutile in the powders

I_A : X-ray integrated intensities of the strongest peaks of anatase (2θ = 25.3°, (101) plane)

I_R : X-ray integrated intensities of the strongest peaks of rutile (2θ = 27.5°, (110) plane)

또한, 다음의 식(2) Scherrer's equation⁸을 이용하여 평균 분말입도(D_{hkl})을 계산하고 pH의 변화와 하소온도에 따른 입도변화를 고찰하였으며, SEM(Jeol 5900)을 사용하여 제조된 TiO₂ 분말의 입자 형상을 관찰하였다.

$$D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cos\Theta) \quad (2)$$

λ : wavelength of X-ray

B_{hkl} : full width at half maximum.

K : constant (0.9-1.4)

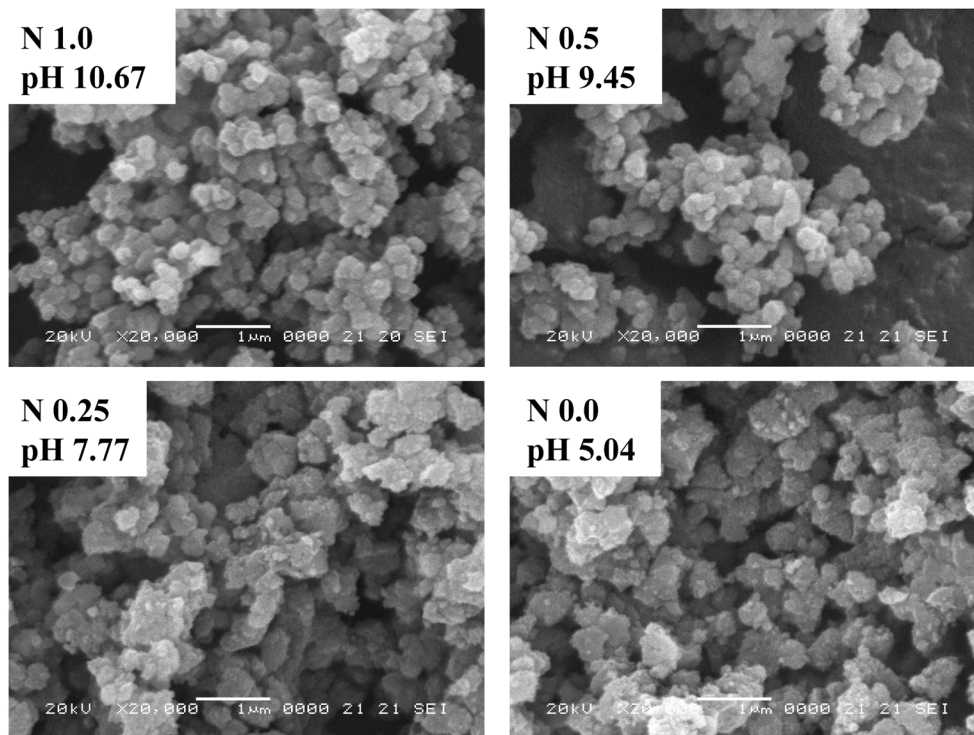
3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 TiO₂ 분말의 형상변화

Table 1에 각각의 조건에서 합성되고 건조된 분말의 형상과 결정상의 변화 양상을 나타내었다. 촉매의 종류와 TTIP의 몰비에 따른 pH의 변화에 따라 입자의 형상과 결정상이 변하는 것을 확인할 수 있다. 촉매를 첨가하지 않은 경우와 NH₄OH를 사용하여 졸의 pH를 5.04 이상으로 조절하였을 경우에는 원하는 형태의 TiO₂ 분말을 얻을 수 있었으나, HCl을 사용하였을 경

Table 1. Effect of catalyst amounts on the morphology and crystalline structure of the TiO₂

sample	catalyst	catalyst/TiP molar ratio	pH	morphology	crystal structure
N 1.0	NH ₄ OH	1.0	10.07	Powder	Amorphous
N 0.5	NH ₄ OH	0.5	9.45	Powder	Amorphous
N 0.25	NH ₄ OH	0.25	7.77	Powder	Amorphous
N 0.0	No catalyst	0.0	5.04	Powder	Amorphous
H 0.05	HCl	0.05	3.96	Agglomerate	Amorphous
H 0.1	HCl	0.1	2.95	Granule	Amorphous
H 0.25	HCl	0.25	2.12	Bulk	Anatase
H 0.5	HCl	0.5	1.90	Bulk	Anatase

Fig. 1. SEM micrographs of the TiO₂ powders dried at 100°C in the case of a catalyst of NH₄OH or none.

우에는 괴상이나 과립형태로 침전되는 것을 확인하였다. Fig. 1에 촉매를 첨가하지 않은 경우와 NH₄OH를 사용하여 졸의 pH를 염기성으로 조절한 경우의 건조된 시편의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 해당 시편 모두 원형의 균일한 형상과 100-200 nm 정도의 균질한 입도 분포를 나타내었고, pH가 낮아질수록 입자의 형태와 입도 분포가 다소 불균질해지는 경향을 확인할 수 있었다. NH₄OH 대신 HCl을 사용한 경우에는 아주 미량 첨가한 경우에도 TiO₂ 침전물의 응집이 급속도로 진행되는 것을 확인하였으며(Fig. 2 시편 H 0.05) pH를 2.95 이하로 조절하였을 경우에는

과립이나 괴상의 형태로 나타남을 확인하였다.

또한 XRD 분석결과 대부분의 건조된 시편의 경우 비정질상이었으나, 시편 H 0.25(pH 2.12)의 경우와 시편 H 0.5(pH 1.9) 경우에는 anatase 상임을 확인할 수 있었다. 이것은 sol의 pH가 산성일 때 Ti(OH)₄ 형태의 비정질상이 anatase 결정상으로 전이하는 속도가 증가한다는 것을 보여준다.

3.2. TiO₂ 분말의 상변화와 pH의 영향

각각의 건조된 분말들을 200-500°C에서 각각 3시간 동안 하소하고, X-ray diffractometer로 분석하여 Table

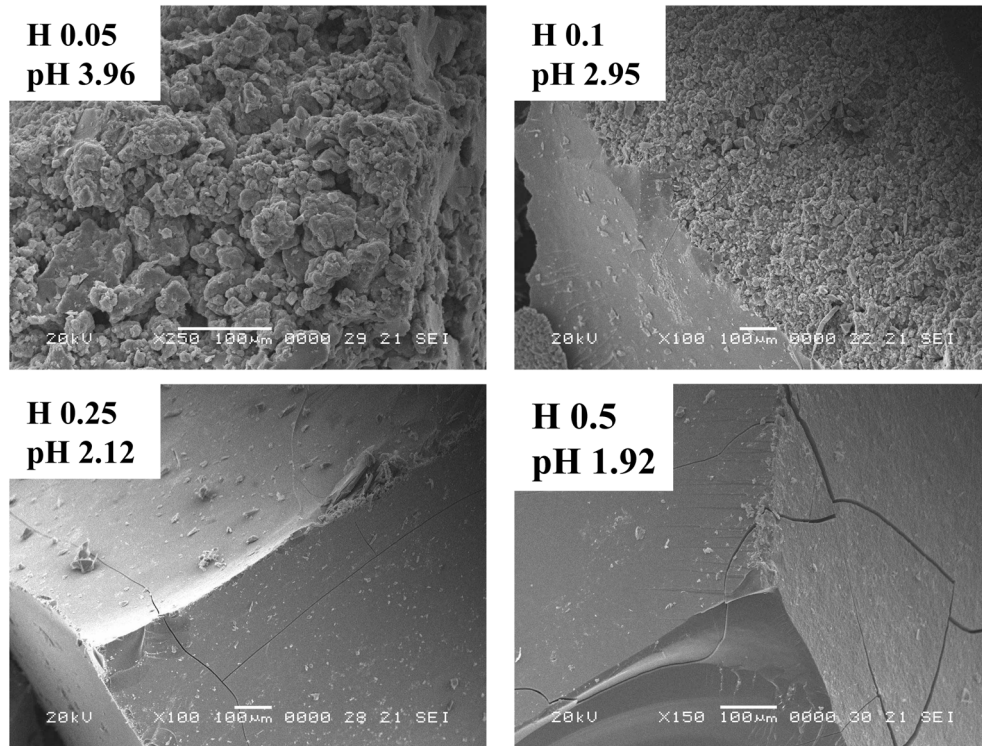


Fig. 2. SEM micrographs of the TiO₂ powders dried at 100°C in the case of a catalyst of HCl.

Table 2. Formation of various phases for the TiO₂ powders as a function of pH and calcination temperature

(Am : amorphous, A : anatase, R : rutile)

sample	pH	Dried	200°C	300°C	400°C	500°C
N 1.0	10.07	Am	Am	A	A	A + R
N 0.5	9.45	Am	Am	A	A	A + R
N 0.25	7.77	Am	Am	A	A	A + R
N 0.0	5.04	Am	Am	A	A	A + R
H 0.05	3.96	Am	Am	A	A	A
H 0.1	2.95	Am	Am	A	A	A
H 0.25	2.12	A	A	A	A + R	A + R
H 0.5	1.90	A	A	A + R	A + R	A + R

2에 나타내었다. pH가 2.12 이하의 강산성일 경우에는 하소하지 않은 시편에서도 anatase상을 발견할 수 있었으며, 상대적으로 그 이상의 pH에서는 300°C 이상에서 하소한 경우에서만 anatase 상이 나타났다. 또한 pH가 2.12 이하의 강산의 조건에서 보다 낮은 온도일 때 rutile 상이 생성될 수 있음을 확인할 수 있었다.

NH₄OH와 TTIP의 몰비가 0.5인 경우와 0.25인 경우의 XRD pattern 변화를 Fig. 3에 나타내었고, HCl과 TTIP의 몰비를 각각 0.25, 0.5로 조정하였을 경우의 XRD pattern을 Fig. 4에 나타내었다. 두 그래프에서

모두 온도증가에 따라 anatase 상이 rutile 상으로 전이하는 과정을 관찰할 수 있었으며, 특히 산성용액 조건일 때 비정질상에서 anatase 결정상의 생성과 rutile 상으로의 전이가 NH₄OH를 촉매로 사용할 경우에 비해 훨씬 활발히 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 XRD data를 이용하여 분말의 rutile 함량을 계산한 결과를 도식적으로 나타낸 것이다. Anatase에서 rutile로의 변화는 온도와 pH의 변화로 설명되어 진다. 강산성인 경우 그 전이속도가 매우 빨라 pH 3이하인 경우 300-400도에서 거의 rutile로 전이되

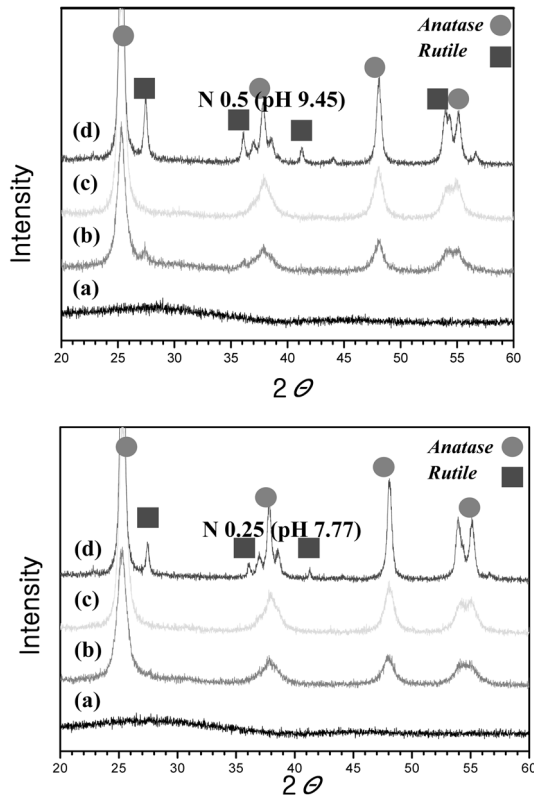


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 powders calcined for 3 hours at (a) 200, (b) 300, (c) 400 and (d) 500°C in case of a catalyst of NH_4OH .

었음을 알 수 있다. 따라서 rutile의 양은 pH가 작을수록 급격히 증가하고, 온도가 클수록 pH가 큰 영역에서 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 결과적으로 TTIP의 가수분해 반응을 이용하여 TiO_2 분말을 제조할 경우 산과 염기를 통한 pH 조절과 하소온도의 조절로 amorphous상에서 결정상으로의 생성과 rutile 상으로의 전이 과정을 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 6에는 N1.0, N0.5, H0.25, H0.5의 경우에 하소온도의 변화에 따른 평균 결정입径의 변화를 나타낸 것이다. 입자의 크기는 anatase만의 결정상을 계산한 것으로, HCl인 경우 낮은온도에서 anatase에서 rutile로 전이가 많이 되었기 때문에 남아 있는 anatase 결정상은 아주 소량으로 미세하게 존재하고, anatase의 비율은 pH가 클수록 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 모든 시편의 경우 하소온도가 증가하면서 입径이 점차 증가하였다. 입径이 작을수록 비 표면적이 크고, 비 표면적의 증가로 인해 nucleation site가 증가하였다. 이러한 nucleation site의 증가로 인해, 위에서 설명한 대

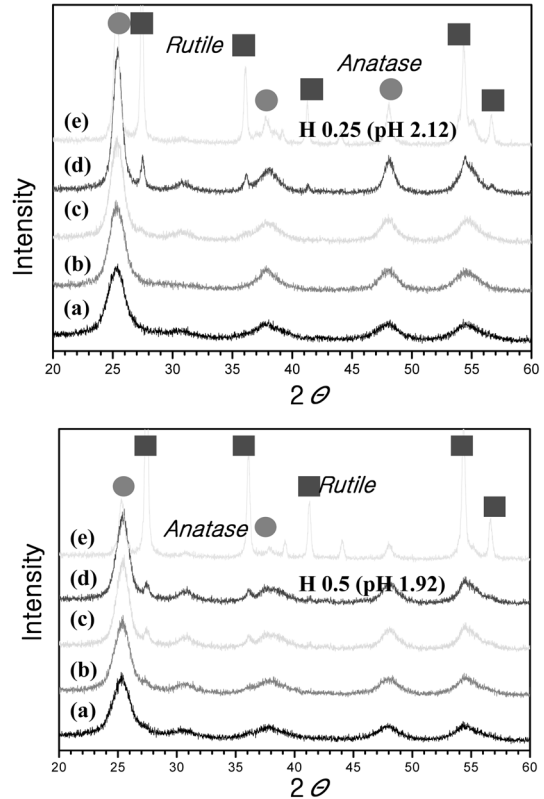


Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 powders calcined for 3 hours at (a) dried, (b) 200, (c) 300 and (d) 400 and (e) 500°C in case of a catalyst of HCl.

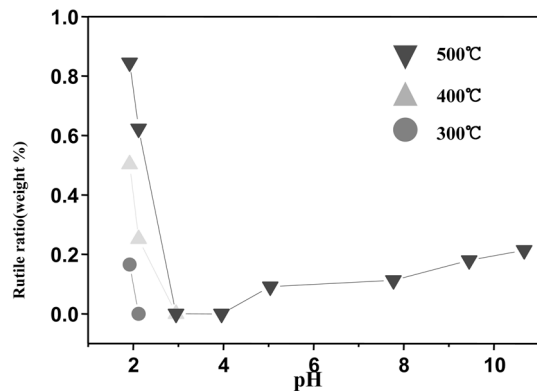


Fig. 5. Calculated rutile weight fractions of the TiO_2 powders as a function of pH.

로 pH 변화에 따른 상전이 속도의 차이가 발생한 것으로 사료된다.⁹

TiO_2 를 광촉매로 사용할 경우, 일반적으로 anatase 상의 광촉매 특성이 rutile상에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있으며, 고효율의 광촉매 반응에 필요한 두 결정

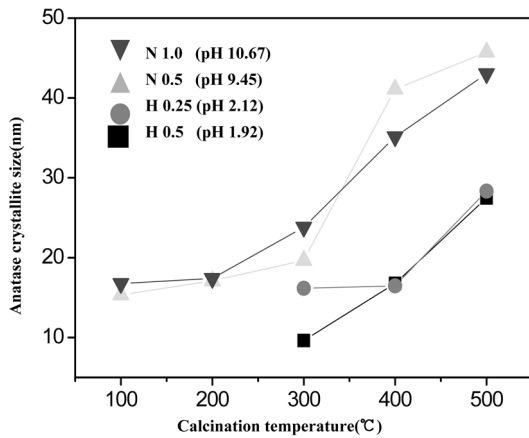


Fig. 6. Average grain size of anatase as a function of calcination temperature.

상의 최적의 혼합비율에 대한 연구가 현재 진행되고 있다¹⁰. 따라서 광촉매용 TiO₂ 나노분말 제조시에 pH와 하소온도를 조절함으로써 원하는 결정상의 혼합비율을 쉽게 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Titanium tetra-isopropoxide의 가수분해 반응을 이용하여 나노 크기의 균일한 입도분포를 가지는 TiO₂ 분말을 합성하였다. NH₄OH를 촉매로 사용하여 sol의 pH를 염기성으로 조절하였을 경우에는 분말 형태의 TiO₂ 침전물을 얻을 수 있었으나, HCl을 사용하여 pH가 3.96 이하인 경우 분말 형태가 아닌 과립이나 괴상 형태의 침전물이 생성되었다. 하소한 분말을 XRD로

분석한 결과 HCl을 사용하였을 경우에 비정질상에서 anatase상으로의 전이와 anatase에서 rutile상으로의 변화가 활성화 되는 것을 확인하였고, 반대로 NH₄OH를 사용하였을 경우에는 결정상의 생성과 상전이 속도가 현저히 감소하였다.

참고문헌

1. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655-16661 (1995).
2. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M. A. Fox and M. Anpo, *J. Catalysis*, **158**, 97-101 (1996).
3. K. Tanaka, K. Abe and T. Hisanaga, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **101**, 85-87 (1996).
4. D. H. Kim and M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 479-483 (1994).
5. K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, *J. Mat. Sci.*, **29**, 5911-5915 (1994).
6. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing : Academic : New York* (1990).
7. R. A. Spurr and H. Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-762 (1957).
8. K.-N. P. Kumar, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.*, **3**, 1141-1149 (1993).
9. X. Z. Ding, X. H. Liu and Y. Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1789-1791 (1996).
10. Tai, K. Lee, D. H. Kim, Suh, H. Cho, P. C. Auh, J. W. Yang, *Proceedings of ISES Solar World Congress Budapest* (1993).