

TiO₂ 나노입자 제조에서 알코올 수분함량의 영향

노선균*, 박경희³, 강춘형¹, 박기민², 조성용², 김승재²
 전남대학교 BK21 친환경핵심소재및공정개발사업팀, ¹전남대학교 응용화학공학부,
²전남대학교 환경공학과, ³전남대학교 전기공학과
 (skno420@naver.com*)

Effects of Water Contents in Alcohol on TiO₂ nano particle Manufacture

S. G. Rho*, K. H. Park³, C. H. Kang¹, K. M. Park², S. Y. Cho², S. J. Kim²
 BK21 Development of Environmentally friendly core materials and processes, Chonnam
 national University, ¹Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National
 University, ²Department of Environment Engineering, Chonnam National University,
³Department of Electrical Engineering, Chonnam National University
 (skno420@naver.com*)

서론

광촉매 반응의 연구는 1970년대 태양에너지의 전환연구를 목적으로 광촉매의 독특한 선택성을 위주로 유기합성분야연구에서 활발히 연구되어졌다.¹⁾ 그 중 TiO₂ 광촉매는 300~400nm 파장범위의 에너지를 이용함으로써 태양광을 이용할 경우 상당한 에너지를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 우수한 광화학적 안전성, 효과적인 전하분리, 높은 산화-환원력과 같은 장점을 가지고 있다. 이런 이유들로 인하여 건축물, 자동차, 의료, 농업, 전자, 전기, 환경분야 등 그 응용분야가 광범위하다. TiO₂ 광촉매는 powder, coating 형태로 사용되어 왔으나, powder 형태는 효율성과 내구성은 좋으나 사용 후 처리수와 광촉매의 분리 및 회수가 어려운 문제점을 가지고 있어 현재는 박막의 형태로 지지체에 고정화 시키는 기술에 연구자들의 관심이 집중되고 있는 실정이다.^{2,3,4)} 그러나 박막의 형태는 powder에 비해 효율성과 내구성이 떨어진다는 문제점을 가지고 있으며, 이를 해결하기 위하여 광촉매의 미립자의 제조에 관심을 나타내고 있다. 특히 TiO₂ 나노입자나 나노튜브는 태양전지의 박막제조에 사용되고 있으며 TiO₂ 나노입자의 크기 및 구조는 박막제조에서 매우 중요한 인자중의 하나이다. 현재 상용화 되어있는 degussa p-25 TiO₂ 제품은 가격이 높을 뿐 아니라 박막 제조시 효율에서도 일정 한계를 보이고 있는 실정이다. 이런 이유로 본 연구에서는 Titanium(IV) isopropoxide(TTiP)용액을 이용한 TiO₂ 나노입자 제조 공정에서 에탄올에 함유된 수분을 조절하여 TiO₂ 입자의 크기 및 특성을 비교하였다. 이는 친환경적이고 무궁한 에너지원인 태양을 이용하여 염료감응형 태양전지의 박막 제조에 기초 자료로 활용하고자 하였다.

실험

실험에 사용된 Titanium(IV) isopropoxide(TTiP)은 Junsei 사의 Guaranteed Reagent, min 98%, CAS No. 546-68-9, Lot No 1J21067을 사용하였으며 에틸알코올은 Merck사의 99.9% 이상을 사용하였다. 그림 1은 TiO₂ 나노입자제조에서 에틸알코올에 포함된 TTiP용액과 HCl 수용액(0.5 % v/v)을 혼합하는 과정을 나타내었다. TTiP는 휘발성이 매우 크기 때문에 신속하고 빠르게 용액을 제조하여야하며 대기노출을 최소화 하여야 한다. 본 연구에서는 두 용액의 혼합과정에서 알코올의 수분함량비를 각각 0.1, 1, 2, 3, 4, 5 % v/v로 달리하여

실험 하였다. 실험은 제조된 TTiP용액에 HCl 수용액을 8.3 ml/h의 속도로 첨가하였다. TTiP와 HCl 수용액의 주입속도는 Hydrolysis ($Ti(OC_3H_7)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4C_3H_7OH$)와 SN2 친핵성 치환반응($Ti(OR)_4 + H_2O \rightleftharpoons TiOH + ROH$)이 일어나 TiO_2 광촉매의 입자 크기에 영향을 미치므로 주입속도는 매우 중요하다. HCl 수용액의 속도가 너무 빠르면 TTiP 용액이 엉킴 현상이 발생할 수 있어 느린 속도를 유지해야만 한다. 반응조의 용량은 1 l의 pyrex 반응조를 사용하였다. 혼합된 TTiP 용액을 응결된 광촉매 입자의 분산을 위하여 25℃에서 1시간 동안 초음파를 이용하여 분쇄시킨 후 원심분리기를 이용하여 4℃, 8000rpm에서 20분간 원심 분리시킨다. 원심분리 후 상층액의 물과 알코올을 제거한 후 TiO_2 슬러지를 소성시킨다. 소성 조건은 80℃에서 30분을 유지한 후 450℃에서 30분간 소성시켜 결정성을 가진 TiO_2 를 얻는다. 소성이 완료된 TiO_2 결정체를 분쇄하여 나노크기의 입자를 얻을 수 있다. 얻어진 나노 TiO_2 입자를 FE-SEM(Hitachi, S-4700, Japan), EDX(Hitachi, EX-200, Japan) 그리고 XRD(Rigaku, DNAX/1200) 을 사용하여 입자의 크기 및 결정구조를 분석하였다.

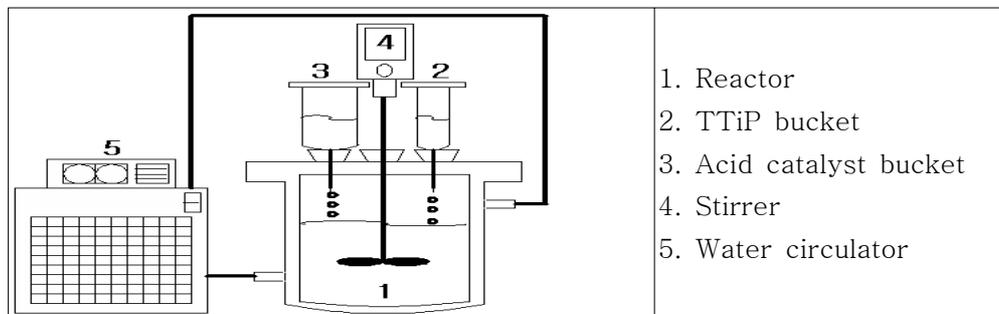


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

결과 및 토론

그림 2는 Dagussa p-25제품과 수분함량의 비율에 따른 입자의 크기를 나타낸 FE-SEM 그림이다. 분석결과 에탄올 수분함량 0.1~5%로 제조된 각각의 TiO_2 는 0.1, 1, 2, 3, 4, 5%에서 각각 15~23, 16~21, 15~24, 16~20, 14~22, 13~23nm 크기를 보였다. 제조된 광촉매의 평균입자크기는 13~24 nm의 입자분포를 보였으며 P-25 제품에 비해 약간 작은 크기를 보임을 알 수 있었다. p-25 제품은 그 입자크기가 약 20~26nm로 알려져 있으며 본 연구 결과와 비교하여 거의 비슷한 결과를 가짐을 알 수 있었다. 따라서 에탄올에 함유된 수분의 양은 광촉매의 입자크기에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

그림 3은 제조된 광촉매의 구성 원소 및 비율을 알아보기 위하여 EDX 분석을 수행한 그림이다. 제조된 TiO_2 와 p-25 제품은 Ti와 O로 구성되어 있었으며 그 비율을 표 1에 나타내었다. p-25의 Ti와 O의 원소 비율은 1:2로 나타났으며, 본 연구에 의해 제조된 TiO_2 는 Ti와 O의 원소 비율이 평균 1:2.8의 비율로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 무게 %의 경우 p-25제품은 Ti와 O의 비율이 약 6:4의 비율로 존재하였으며 본 연구에서는 약 5:5의 비율을 보였다. 그러나 수분의 양이 증가함에 따라 산소의 양이 약간씩 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이는 물에 구성된 산소의 양에 따라서 산소가 증가함을 보여준다.

그림 4는 입자의 결정구조를 파악하기 위하여 XRD분석기를 이용하여 분석한 그림이다. p-25 광촉매는 Anatase 결정구조와 Rutile 결정구조가 섞인 결정구조를 이루고 있다. 본 연구에서 제조된 TiO_2 광촉매들도 p-25 제품과 같이 Anatase와 Rutile 결정구조로 되

어 있음을 알 수 있다. 그러나 2θ 값이 30 근처의 Rutile 상만이 아주 작은 양으로 남아있고 거의 대부분이 Anatase 상임을 알 수 있다. 이는 구조가 결정간에 점접촉으로 이루어짐으로 인하여 박막제조시 p-25 제품보다 효율적인 박막이 제조될 수 있음을 알 수 있다. 특히 1%와 3%의 수분함량을 포함하는 경우가 거의 대부분이 Anatase 상으로 존재함을 알 수 있었다. 따라서 제조된 광촉매는 광촉매적 역할을 수행할 수 있음을 암시한다.

결론

박막제조에 사용될 TiO₂ 나노입자 제조시 에탄올에 함유된 수분함량의 영향을 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

TiO₂ 입자크기는 에탄올의 수분함량에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러나 수분의 양이 많아짐에 따라 산소원소의 질량은 약간 증가하는 경향을 보였다.

수의 양이 1%와 3% 일때 Rutile 상보다 Anatase 상만이 거의 나타남을 알 수 있었다. 이는 결정들이 선접촉으로 이루어지기 보다는 점접촉으로 이루어져 태양전지를 이용한 박막에서 훨씬 효율적임을 알 수 있다.

감사의글

본 연구는 BK21 친환경핵심소재및공정개발사업팀 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Masamichi, F., Yoshihara, S., and Tetsuo, O., " Heterogeneous Photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂, Nature", Vol 293, 206 (1981)
2. Hidaka, H., "Photodegradation Non-ionic Surfactants in Aqueous Titanium dioxide Suspensin", J. Photochem. Photobil. A Chem., Vol. 1, 42, 357-381 (1988)
3. Fox, M. A., and Dulay, M. T., "Heterogeneous photocatalysis", Chem. Rev., 93, 341-357 (1993)
4. Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T., "Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, Mechanisms and Selected Results", Chem. Rev., 95, 735-758 (1995)

Table 1. Results of EDX for water contents(% v/v).

		0.1%	1%	2%	3%	4%	5%	p-25
WT%	Ti	50.26	50.04	50.35	51.75	50.94	52.01	59.71
	O	49.74	49.96	49.65	48.25	49.06	47.99	40.29
AT%	Ti	25.23	25.07	25.30	26.29	25.99	25.16	33.11
	O	74.77	74.93	74.70	73.71	74.01	74.84	66.89

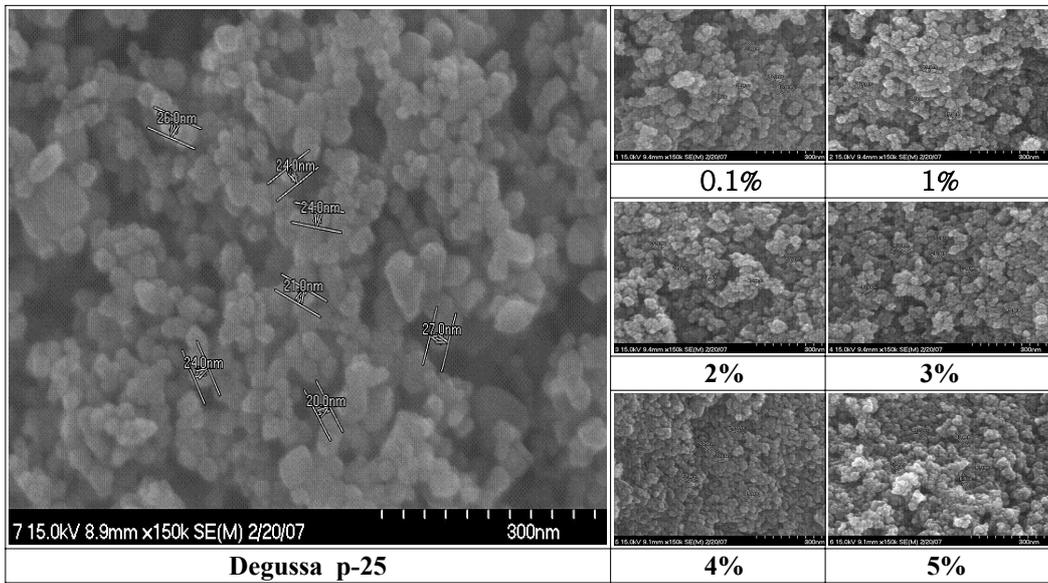


Figure 2. FE-SEM of TiO₂ for water contents(% v/v).

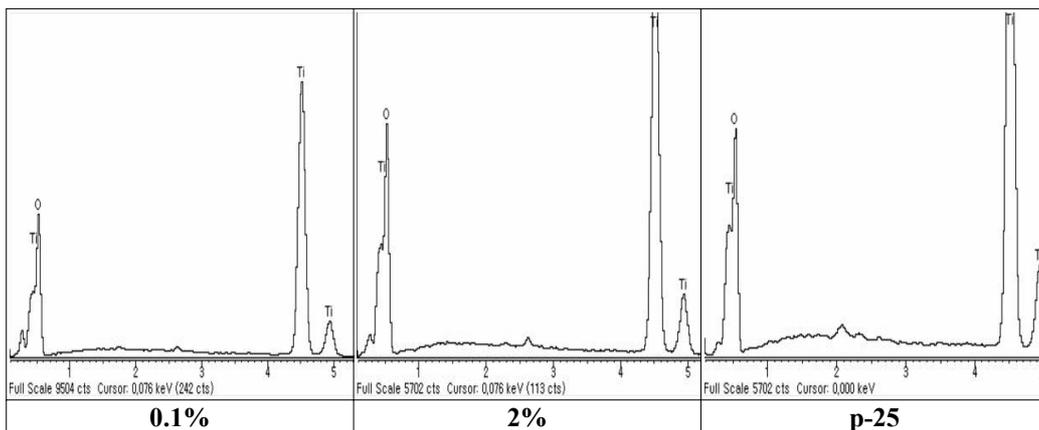


Figure 3. EDX of TiO₂ for water contents(% v/v).

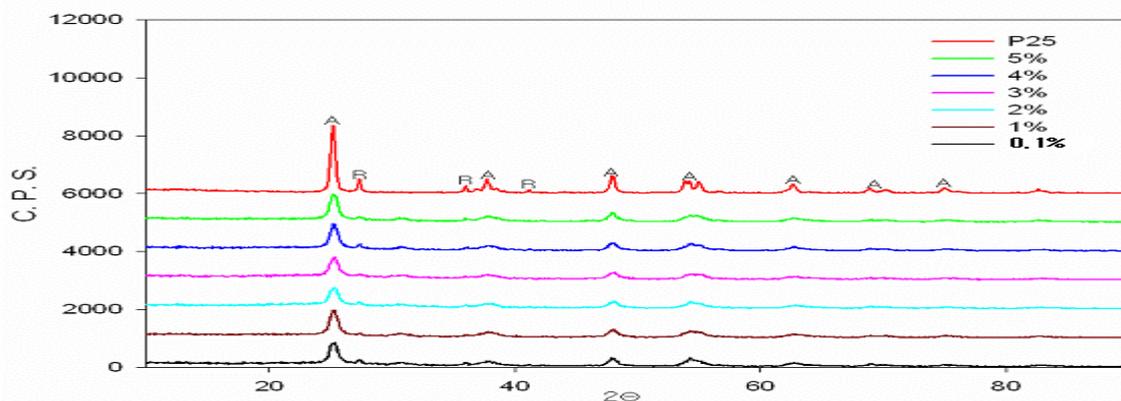


Figure 4. X-ray diffraction patterns of TiO₂ for water contents (% v/v). (A : Anatase, R : Rutile)