

## 졸겔법과 분무건조법을 이용한 나노구조 TiO<sub>2</sub> 분말의 제조

김진수

경희대학교 환경응용화학부

### Sol-Gel Synthesis and Spray Granulation of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Powder

Jinsoo Kim

College of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University

#### 서론

나노 분말은 벌크 재료와 비교하여 독특한 전기적, 자기적, 광학적, 기계적 성질 들 때문에 많은 관심을 끌고 있다[1]. 특히 나노 분말을 이용한 응용 분야들이 증가함에 따라 산업체에서는 나노 분말을 많이 다루고 있으나 작은 입자 크기 때문에 핸들링이 쉽 지 않고 분진 등의 여러 환경적인 문제를 야기한다. 본 연구에서는 여기에 착안하여 나노 분말의 특성은 그대로 유지하면서 산업체에서 다루기 용이한 마이크론 크기의 그레놀을 만들고자 분무 건조법을 이용해 보았다. 분무 건조법은 산업체에서 전통적으로 사용되어 왔던 슬러리로부터 건조 분말을 제조하는 방법이다[2]. 본 연구에서는 분무 건조의 피드 용액을 나노 입자를 사용함으로 기존의 마이크론 구조의 그레놀이 아닌 나노구조의 그레 놀을 만들고자 한다. 특히 광촉매, 리튬이온 전지의 전극 등으로 관심을 끌고 있는 TiO<sub>2</sub> 나노 입자를 졸겔법을 이용하여 합성하고 분무 건조법을 이용하여 그레놀로 제조하고자 한다. 이렇게 제조된 그레놀은 산업체에서 다루기 쉬운 마이크론 크기를 유지하면서, 각 각의 그레놀이 나노 분말들로 구성되어 나노 구조를 이루므로 높은 비표면적, 조절된 기 공 구조 등의 향상된 특성을 보일 것으로 사료된다.

#### 실험

TiO<sub>2</sub> 나노 분말은 대표적 액상법 중 하나인 졸겔법을 이용하여 제조 되었다. 분 무 건조를 위한 나노 분말의 피드 용액은 졸겔법과 펩타이제이션(peptization) 및 수열 처 리법을 이용하였으며 최종적으로 졸겔 침전물, peptized sol, 수열처리 슬러리 형태로 얻 을 수 있었다. 우선 졸겔 침전물은 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 무수에탄올에 [EtOH]/[TTIP]=5의 몰비로 혼합하여 용해시켰다[3]. 이렇게 용해된 TTIP 용액은 [H<sub>2</sub>O]/[TTIP]=200의 몰비를 갖는 증류수에 천천히 첨가시켜 수화반응(hydrolysis)과 응축 반응(condensation)을 시켰다. TTIP 용액이 물과 접촉하면 바로 흰색의 침전물이 생성되 었으며, 반응은 상온에서 1시간 동안 지속되었다. 이렇게 얻은 흰색 침전물의 슬러리는 졸겔 침전물로 분무 건조의 피드 용액으로 사용되었다. 졸겔 침전물의 일부는 1M의 질산 용액을 [H<sup>+</sup>]/[Ti]=0.5의 몰비를 갖도록 혼합한 후 80°C에서 12시간동안 교반시키는 펩타 이제이션(peptization)을 행하였다[4]. 이렇게 얻은 peptized sol은 agglomerate이 없는 잘 분산된 콜로이드 상태로 존재한다. 또한, 졸겔 침전물의 일부는 teflon 비이커에 옮긴 후 O-ring으로 밀폐할 수 있는 금속 용기에 담은 후 용기를 닫아 미리 135°C로 가열되어 있 는 전기로에서 12시간 동안 반응시켜 수열처리 슬러리를 얻었다.

위에서 얻은 TiO<sub>2</sub> 나노 분말들은 분무 건조를 통해 그레놀로 만들어졌다(Figure 1). 나노 분말의 피드 용액은 정량펌프에 의해 two-phase nozzle로 주입되었으며 압축된 공기를 이용하여 균일한 크기의 액적으로 분무되었다[4]. 이렇게 분무된 액적은 병류로 흘러주는 150-200°C의 뜨거운 공기에 의해 건조되고 건조된 그레놀은 사이클론을 이용 포집되었다.

제조된 그래놀은 XRD에 의해 결정상을 살펴보고, SEM을 통해 그래놀의 모양과 미세구조등을 살펴보았다. 또한 액체질소 온도에서 질소흡탈착을 통해 기공의 구조와 기공분포, 비표면적 등을 살펴보았다.

## 결과 및 토론

졸겔 침전물로 제조된 그래놀은 분무 건조 후 무결정상을 나타내었다. 하지만 450°C와 600°C에서 2시간 동안 열처리를 함에 따라 아나타제상으로 결정화되었다. 반면에 peptized sol로 제조된 그래놀은 분무 건조 후 아나타제상을 나타내었고, 450°C에서 열처리후 결정화가 진행된 아나타제상을 보였고, 600°C에서 열처리한 후에는 루타일상을 보이기 시작했다. 수열처리 슬러리로 제조된 그래놀은 분무 건조 후 아나타제상을 보였는데, 450°C, 600°C에서 열처리 한 후에도 아나타제상을 유지하며 crystallite 크기만 성장하였다.

분무 건조된 그래놀의 모양과 미세구조는 피드 용액의 특성에 따라 영향을 받았다. 전체적인 그래놀의 크기는 two-phase nozzle의 구멍 크기, 피드용액과 압축 공기의 비, 피드 용액의 농도 등에 의해서 결정되는데 본 실험에서는 1-10 마이크로 크기의 그래놀을 만들어졌다[4]. 졸겔 침전물로 만든 그래놀은 전체적으로 구형에 가까운 모양이었으나 표면이 거칠었다. 자세히 살펴본 미세구조는 그래놀의 일차입자들이 뭉쳐 이루어진 이차입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 즉 졸겔 침전물은 일차입자들이 뭉쳐 이차입자인 agglomerate을 형성하고 있는데 이러한 agglomerate들이 분무 건조를 통해 다시 뭉쳐져 그래놀의 이루어진 것이다 (Figure 2a). 반면에 peptized sol은 첨가된 질산에 의해 agglomerate들이 다시 분산되어 일차입자 또는 몇 개의 일차 입자들이 서로 붙어 있는 상태의 잘 분산된 상태로 존재한다. 그러므로 이러한 peptized sol이 분무 건조되면 일차입자들이 잘 팩킹되어 표면이 매끄러운 그래놀의 형성된다 (Figure 2b). 하지만 건조시 액적 바깥부터 건조가 일어나기 시작하므로 그래놀의 바깥과 안쪽의 압력차로 인하여 그래놀의 찌그러지거나 dimple을 갖게 된다[4]. 이러한 그래놀의 모양도 분무 건조 조건을 통해 조절하여 구형의 그래놀을 얻을 수 있다[4]. 수열 합성을 통해 얻은 그래놀은 항상 완벽한 구형의 모양을 이루고 있었으며 미세구조는 일차입자들이 잘 팩킹되어 있는 모습이다 (Figure 2c).

그래놀의 기공 구조는 77K의 온도에서 질소 흡탈착을 통해 살펴보았다. 모든 그래놀은 열처리 온도를 증가시킴에 따라 상변화 또는 crystallite 크기 성장 때문에 비표면적이 감소하였다 (Figure 3). 졸겔 침전물로 제조된 그래놀은 450°C에서 열처리 함에 따라 비표면적이 급속히 감소하고 porosity도 48%에서 31%로 감소하였는데, 이는 결정상이 무결정에서 아나타제상으로 변했기 때문이다[5]. 수열처리 슬러리로 제조된 그래놀은 비표면적이 비교적 느리게 감소하였는데, 이는 같은 아나타제 상에서 crystallite 크기만 성장으로 인해 비표면적이 감소하였기 때문이다. Peptized sol로 만든 그래놀은 600°C에서 비표면적이 크게 감소하였는데, 이는 아나타제상에서 루타일 상으로 상변화가 일어나며 기공 구조가 붕괴되었기 때문이다[5].

그래놀의 미세구조 차이는 pore size distribution(PSD)에도 영향을 미친다. 서로 다른 방법으로 제조된 그래놀들은 각각의 일차입자와 이차입자 등의 특성에 따라 상이한 기공 구조를 나타냈다. 졸겔 침전물로 만든 그래놀은 bimodal PSD를 보였다. 즉 2-5 nm 크기의 작은 pore mode와 15-100 nm 크기의 큰 pore mode를 가지고 있다. 미세구조에서 보았듯이 작은 pore mode는 일차입자들 사이에 존재하는 기공에 의한 것이고, 큰 pore mode는 이차입자들 사이에 존재하는 기공에 의한 것이다. 반면에 peptized sol로 제조된 그래놀은 agglomerate(이차입자)이 존재하지 않고 단지 일차입자들만으로 이루어져 있으므로 2-5 nm 크기의 기공만 갖는 monomodal PSD을 보인다. 수열 처리 슬러리로

만든 그래놀은 monomodal PSD을 나타냈는데 수열처리를 통해 일차입자의 크기가 더욱 성장했기 때문에 peptized sol로 만든 그래놀이 가진 기공 크기 보다 더 큰 3-12 nm 정도의 기공 크기를 보였다[5].

본 연구에서는 분무 건조법을 이용하여 나노 분말을 패키징하여 나노 구조를 갖는 그래놀로 제조하였다. 분무 건조를 위한 피드 용액(나노 분말)의 특성에 따라 최종적으로 얻게되는 나노 구조 그래놀의 결정상, 비표면적, 기공 크기 등을 제어 할 수 있었다. 특히, 졸겔 침전물로 만든 그래놀은 무결정상의 bimodal PSD을 나타내었고, peptized sol이나 수열 처리 슬러리로 만든 그래놀은 아나타제상의 monomodal PSD을 나타내었다. 나노 분말로 제조된 TiO<sub>2</sub> 그래놀은 무기막의 top-layer, 흡착제, 광촉매, 촉매 지지체, 전지의 전극 등에 이용될 수 있다.

### 참고문헌

- [1] H. Gleiter, Adv. Mater., 4 (1992) 474.
- [2] W.J. Walker, J.S. Reed, S.K. Verma, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1711.
- [3] J. Kim, K.C. Song, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, Chem. Ing. Tech. 73 (2001) 461.
- [4] J. Kim, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 2802.
- [5] J. Kim, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, Adv. Eng. Mater., 4 (2002) 494.

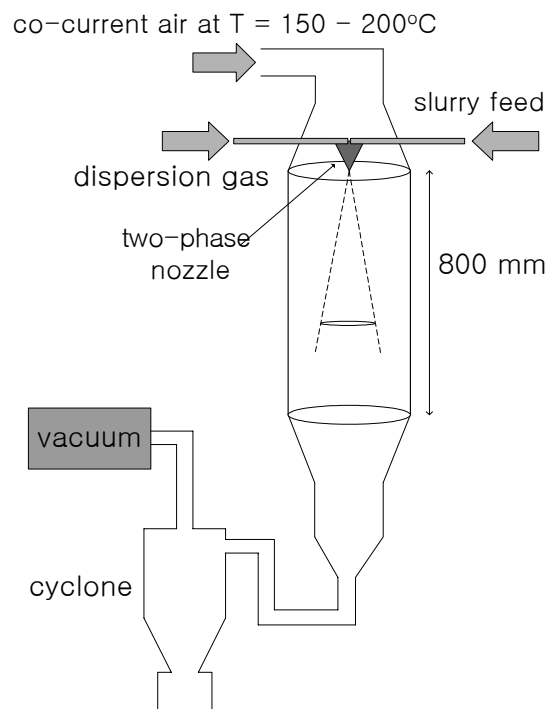


Figure 1. Spray Drying Apparatus

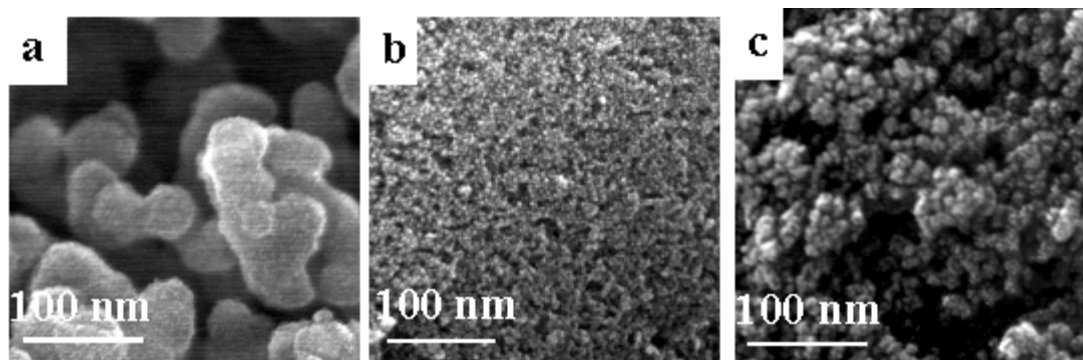


Figure 2. Microstructures of granules made from sol-gel precipitates (a), peptized sol (b), and hydrothermally processed slurry (c). Granules from sol-gel precipitates consist of agglomerates, while those from peptized sol and hydrothermally processed slurry consist of agglomerate-free primary particles.

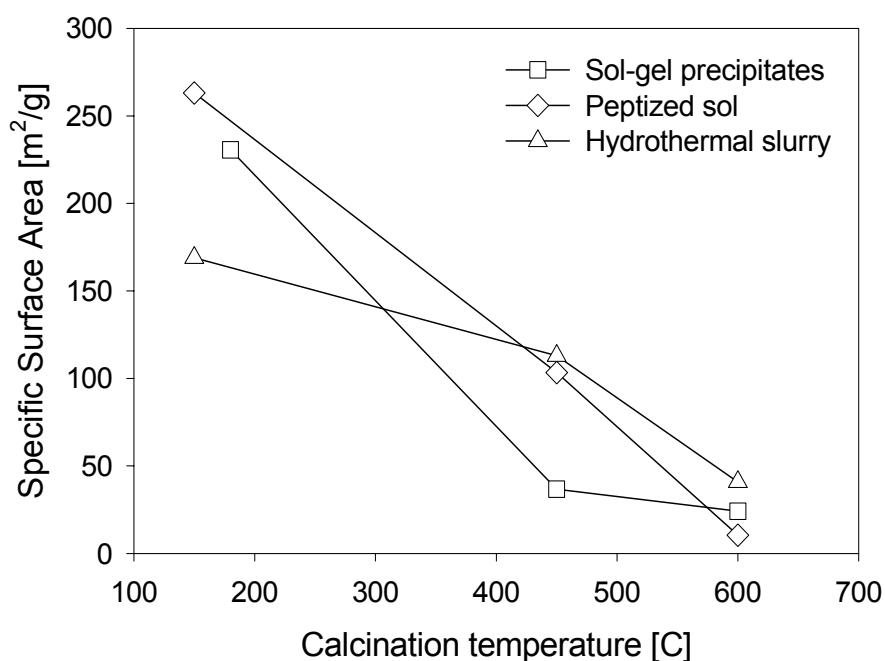


Figure 3. Specific surface areas of granules from various feed solutions as a function of calcination temperature.