

## TiO<sub>2</sub> 광촉매 나노입자 제조 및 광분해

최 상근, 김 동 주, 조 준 형\*, 김 교 선  
강원대학교 화학공학과, 제지공학과\*

### Preparation of Nano-size TiO<sub>2</sub> Particles and Photo-degradation

Sang-Keun Choi, Dong-Joo Kim, Jun-hyung Cho\*, Kyo-Seon Kim  
Department of Chemical Engineering, Department of Paper Science & Engineering\*,  
Kangwon National University

#### 서론

나노 사이즈의 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 안료, 화장품, 탈취제 등의 재료로서 널리 이용되고 있으며, 나노 사이즈의 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 합성은 출발상의 종류에 따라 고상, 액상 그리고 기상 합성법으로 구분되어진다. 최근에는 다양한 재료의 응용분야에서 고순도, 무응집 결정상의 나노 사이즈 재료가 강하게 요구되므로, 이들 재료를 합성하는 최적의 공정으로 원자 또는 분자단위에서 클러스터 혹은 입자로 성장하는 기상합성법이 가장 이상적인 차세대 기술로 부각되고 있다[1,2].

기상합성 공정의 특징은 1) 생성조건에 따라 입도 분포가 좁은 입자를 쉽게 제조할 수 있으며 2) 기상의 물질농도가 낮으므로 생성되는 입자의 응집이 적고 3) 개입되는 화학물질의 수가 적고, 4) 액상법에 비해 공정이 간단하고 5) 범용성이 있으며, 6) 분위기의 조절이 쉽고 7) 산화물 이외의 연기 힘든 질화물, 탄화물, 붕화물, 금속 등의 비산화물을 얻을 수 있다. 그리고 휘발성 원료는 정제가 용이하므로 고순도의 생성물을 얻을 수 있으며, 고온 공정이 많아 소성이 불필요한 경우가 많다[3-6].

본 연구에서는 확산화염 반응기를 사용하여 나노 사이즈 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조하였으며 공정변수가 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자들의 크기 및 조성 변화, 전달현상 등에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였으며, 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자를 PE(polyethylene)에 코팅하여 본 연구에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자의 광분해 특성을 분석하였다.

#### 실험방법

본 연구에서는 나노 사이즈 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하기 위하여 확산 화염 반응기를 사용하였으며, TiO<sub>2</sub> 광촉매 제조를 위한 전체적인 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타냈다. 확산 화염 반응기는 5개의 동심원으로 구성되어 있으며, 연소반응을 일으키기 위해 도시가스(프로판 59.25%, 질소 30.45%, 산소 8.09%, 부탄 1.47%, 열량 15000 kcal/m<sup>3</sup>)를 연료로 사용하였다[7]. 본 연구에서 사용한 모든 기체(도시가스, 산소, 질소)는 silica-gel에 통과시켜 수분을 제거한 후 유량계를 사용하여 반응기에 정량 공급되도록 하였다. 액상의 TiCl<sub>4</sub>를 반응기로 공급하기 위해 N<sub>2</sub> 기체를 TiCl<sub>4</sub> Bubbler에 통과시켜 일정량의 TiCl<sub>4</sub>가 N<sub>2</sub> 기체에 포화된 후 확산 화염 반응기의 첫 번째 동심원에 공급되도록 하였다.

불꽃 모양과 유체의 흐름을 plug 흐름으로 안정화시키기 위해 네 번째 동심원 입구를 통해 sheath 기체(N<sub>2</sub>)를 주입하였다. 확산 화염 반응기의 화염온도는 R-type 열전대를 이용하여 측정하였다[8].

화염상부로부터 약 50 cm 떨어진 부근에 둥근 플라스크를 설치하여 열영동 현상에 의해 TiO<sub>2</sub> 입자를 포집하였다. Pyrex cylinder관의 길이(z)에 따른 입자들의 크기 변화를 측정하기 위해 Pyrex cylinder에 증착된 입자들을 Fig.2 와 같이 5cm 간격으로 총 9개의 구간에서 나누어 포집하였다. 포집된 입자들의 크기와 특성을 SEM(JSM 5410)과

XRD(Bruker, D5005), LPAS(laser particle analyzer system)를 사용하여 측정하였다.

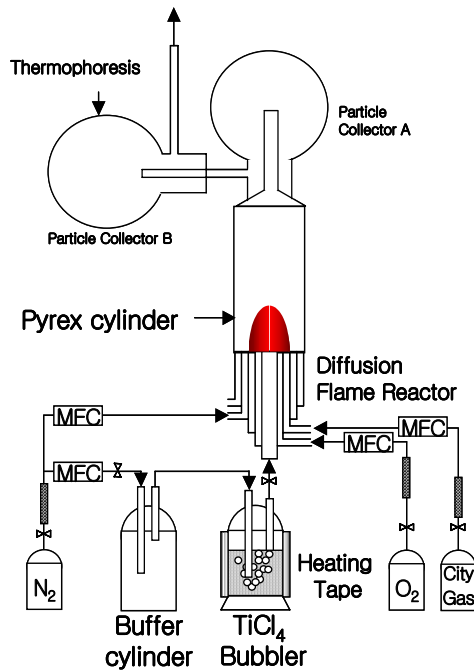


Fig.1. Schematic of experimental setup to prepare nano-sized  $\text{TiO}_2$  particles.

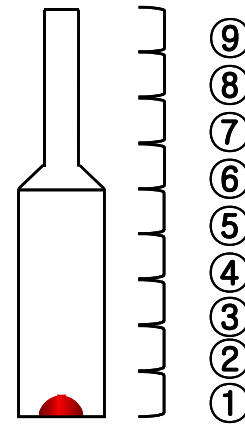


Fig.2. Numbers of collection positions in pyrex cylinder.

### 실험결과

본 연구에서 사용한 inverted diffusion flame의 화염내 온도 분포는 Figs.3~4와 같다. Fig.3은 연료/산소의 공급비율이 0.2일 경우의 화염내 온도분포이다. 확산 화염 반응기의 반경방향으로 약 5mm부근에서 연료와 산소가 확산하여 반응하므로 화염의 온도가 중앙보다 높게 나타나고 있다. 축 거리(z)가 증가함에 따라서 주위로의 열전달로 인하여 중앙부의 화염의 온도가 가장 높게 나타나고 있다. 연료/산소의 공급비율이 0.14 일때의 온도 분포는 Fig.4와 같이 측정되었다. 연료/산소 공급비가 0.2에서 0.14로 감소함에 따라 화염내의 온도분포는 연료/산소의 공급비가 0.2일 경우와 동일한 형태를 나타내고 있으나 공급되어지는 연료의 감소에 따른 열량의 감소로 화염의 최대온도 및 전체적인 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

제조된  $\text{TiO}_2$  입자 중 ⑤ 위치에 증착된  $\text{TiO}_2$  입자의 크기변화를 laser light scattering 법을 이용한 particle analyser를 사용하여 측정한 결과를 Fig.5에 나타냈다. 연료/산소 공급비가 0.14에서 0.2로 증가함에 따라 초기  $\text{TiCl}_4$  공급농도가 0.3mol%일 때  $\text{TiO}_2$  입자 사이즈는 168.3nm에서 184.7nm로 증가하고 있다. 이는 연료/산소 공급비가 증가함에 따라  $\text{TiO}_2$  입자는 빨리 생성되며, 일찍 생성된  $\text{TiO}_2$  입자는 충돌에 의해 더욱 빨리 성장하기 때문이다. 연료/산소 공급비가 0.14일때 초기에 공급되어지는  $\text{TiCl}_4$  농도가 0.3mol%에서 0.9mol%로 증가할수록 반응기 내에 생성되는  $\text{TiO}_2$  입자의 농도가 증가하여 입자간 충돌 회수가 증가하게 되므로 입자의 사이즈 168.3nm에서 172.5nm로 증가한 것을 보여주고 있다.

Fig.6과 Fig.7은 초기  $\text{TiCl}_4$  공급농도를 변화시켜가면서 입자 포집위치에 따른 입자들의 사이즈를 연료/산소 공급비에 따라 나타냈다. 초기  $\text{TiCl}_4$ 의 공급농도가 0.3mol%일 때 연료/산소 공급비가 0.2에서 0.14로 감소함에 따라 화염의 온도가 낮아져 입자 생성량은 감소하므로  $\text{TiO}_2$  입자의 크기는 99.8nm에서 19.4nm로 감소하였다. 연료/산소 공급

비가 0.2일 때 초기  $TiCl_4$ 의 공급농도를 0.3%에서 0.9%로 증가시켰을 경우 생성된  $TiO_2$  입자의 양이 증가함으로  $TiO_2$  입자들의 충돌 기회가 많아져 입자들의 사이즈가 99.8nm에서 286.6nm로 증가하는 것을 보이고 있다. Figs.6과 7로부터 제조된  $TiO_2$  입자들의 사이즈 변화는 초기  $TiCl_4$ 의 농도변화 보다는 확산 화염반응기의 온도 변화에 더 민감하게 변화하였다.

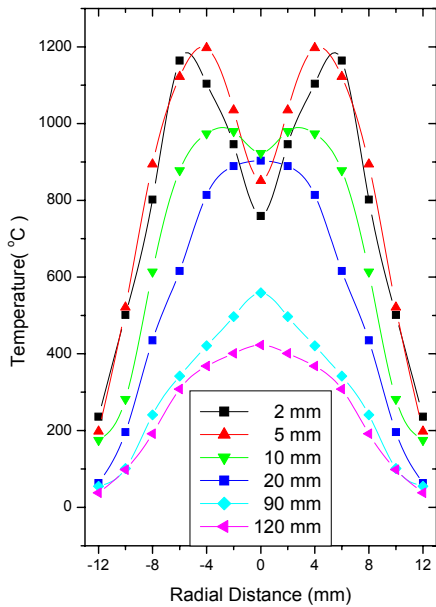


Fig.3. Temperature profiles inside the diffusion flame reactor for various axial distance from the burner tip (fuel/ $O_2$ =0.2).

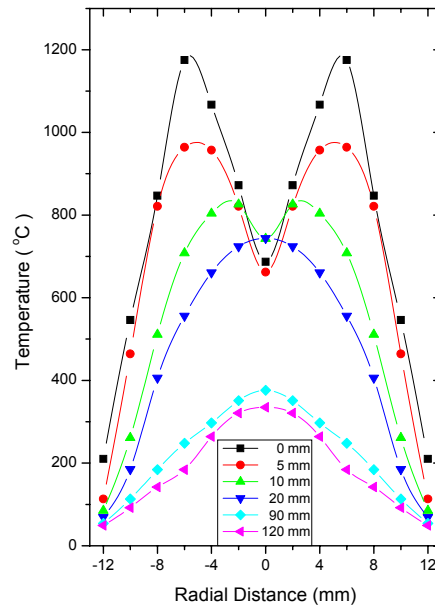


Fig.4. Temperature profiles inside the diffusion flame reactor for various axial distance from the burner tip (fuel/ $O_2$ =0.14).

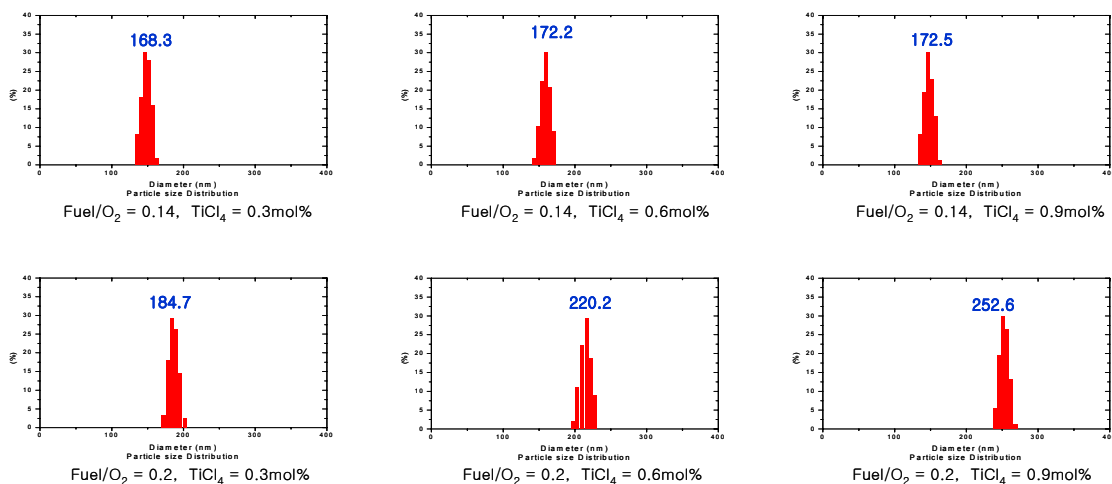


Fig.5. Particle size distribution of samples collected at position ⑤.

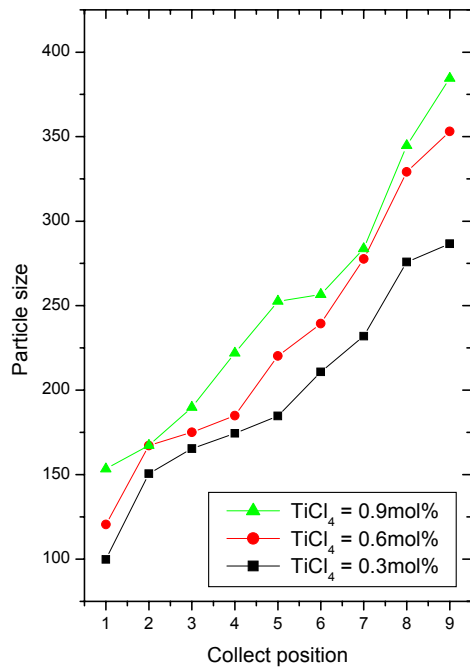


Fig.6. Average Particle sizes for various inlet  $TiCl_4$  concentrations as a function of collection position (ratio of fuel/ $O_2$ =0.2).

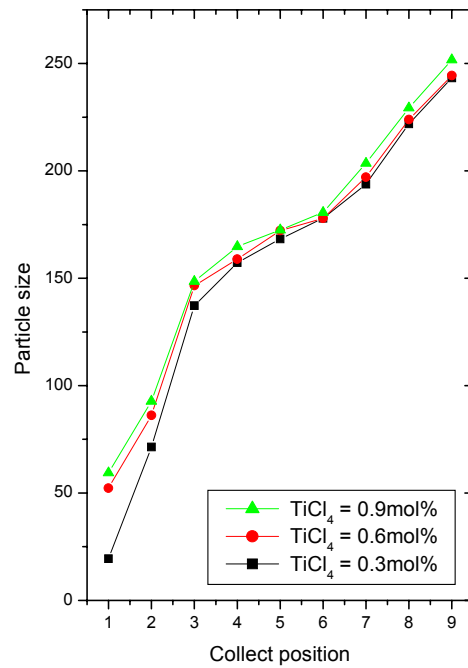


Fig.7. Average Particle sizes for various inlet  $TiCl_4$  concentrations as a function of collection position (ratio of fuel/ $O_2$ =0.14).

### 참고문헌

1. Pratsinis, S. E., : *Ceramic Powder Sci.*, 12, 227-238(1990).
2. Kim, K.S., 2nd SICHEM Symp., 229, Seoul, Korea, Apr., 25-28(1990)
3. Aghish, K. and Panagiotis, D. C. : *Aerosol Sci. & Technol.*, 32, 369-391(2000).
4. Matteazzi, P, Basset, D., Miani, F. and Caer, G. L., : *Nanostructured Materials*, 2, 217-229(1993).
5. Bakers, G.J. and Correia, L.A., : *Ceramic Powder Sci.*, 12, 191-199(1990).
6. Anpo, M., Shima, T., Kodama, S. and KuboKawa, Y. : *J. Phys. Chem.*, 16, 4305-4310(1987).
7. Chae, B.-S. and Kim, K.-S. : *HWAHAK KONGHAK*, 37(6), 821(1999).
8. Choi, S.-K. and Kim, D.-J., Shin, S.-C., So, M.-G., Kim, K.-S. : *HWAHAK KONGHAK*, accepted (2002).