

2성분 나노입자의 구조제어가 물성에 미치는 영향

이병수, 강동준, 김선근
 중앙대학교 화학공학과

Effect of nano-structure of binary composite particles on their properties

Byoung-Soo Lee, Dong-Jun Kang, Sun-Geon Kim
 Dept. of Chemical Engineering, Chung-Ang University

서론

입자크기가 50 nanometer 이하의 나노size 초미립자들은 신소재로서 많이 활용되고 있다. 나노입자들은 입자크기가 매우 작아 단위 무게당 표면적이 일반적인 미분체에 비해 매우 증가하게 된다. 이러한 표면적의 증가는 촉매로서의 활성과 센서로서의 감응도를 증가시키게 된다[1]. 이러한 우수한 특성을 지니는 나노 재료들 중에는 대표적으로 쓰이는 것이 TiO_2 이며 더욱 기능을 향상시키기 위하여 많은 개선 방법들이 연구되고 있는데 입자표면의 전자를 보다 효과적으로 분리시키며 촉매적 성능의 향상을 시킬 수 있는 광선의 파장영역을 넓히고, active site 와 표면적을 효과적으로 조절하기 위한 노력으로 Si와 의 복합화에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. TiO_2 와 SiO_2 의 복합입자를 제조할 때 성분비, 결정형, 입자의 크기, 성분의 복합된 구조를 제어하여 넓은 스펙트럼에서 다양한 기능을 가진 나노 입자를 얻는다. 기상 관형반응기(tubular reactor)에서 전구체 유입 성분비와 온도를 바꾸고, 전구체 알콕사이드와 물 증기의 혼합 방식을 조절함으로써 위의 특성을 넓은 범위에서 제어하여 다기능의 입자를 제어할 수 있다. 입자의 크기는 25에서 80nm 사이에서, 그리고 굴절률은 1.4에서 2.5에 이르는 범위를 얻을 수 있으므로 user의 주문에 맞도록 다양한 나노입자의 굴절률과 입도를 가진 입자를 임의로 얻을 수 있다. 이들 입자는 성분의 입자내 분포가 core-shell, mixed type 등으로 바뀔수록 입자의 consolidation, 또는 분산에 필요한 기능을 갖출 수도 있다. 따라서 이 나노입자재료는 다양한 반사율을 가진 반주름(antiwrinkle) 화장품 재료, 안경의 다초점렌즈 코팅재료, 건물과 자동차의 에너지 절약형 유리 코팅 재료, 태양에너지 집열판 재료, 나아가 optoelectronics의 waveguide 재료에 이르기까지 큰 시장이 형성될 수 있다. 이 나노입자재료는 굴절률에 국한되지 않고 재료 고유의 광촉매능, UV차폐능 등의 기능성 역시 넓은 범위에서 추가로 부여할 수 있으므로 재료의 부가가치를 극대화할 수 있어 표면 자체정화(self cleaning), 광촉매, sunscreen 등의 능력을 가진 함께 갖춘 다기능성(multifunctional) 재료 입자로서의 용도를 더욱 넓힐 수 있을 것이다.

본 연구에서는 기상가수분해 반응에 의해 TiO_2 SiO_2 복합 2성분 나노입자를 제조한 후 광화학적 특성 평가 및 화장품산업의 적용을 위한 다양한 굴절률 실험을 수행하여 그 결과들을 고찰하였다.

실험

1) TiO_2 SiO_2 복합 2성분 나노 분말제조실험

실험에 사용한 시료는 TiO_2 의 전구체로서 TTIP(Titanium tetra isopropoxide, 99.9%, Junsei)와 SiO_2 의 전구체로써 TEOS(Tetraethyl orthosilicate, 99.9% Aldrich)를 사용하였다. TiO_2 SiO_2 복합 2성분 나노 분말제조를 위해 기상 열분해 반응기를 사용하였다.

유입되는 전구체의 mol비를 조절하여 다양한 mol비의 복합 분말을 다양한 온도에서 제조하였다. 제조된 분말들을 EDX, XPS, TEM을 이용하여 성분 및 특성을 분석하였다.

2) 광촉매 특성평가 및 응용실험

제조된 촉매의 광분해 특성은 batch type reactor에서 실시하였다. 반응기는 pyrex glass로 제작하였고 반응기가 항상 상온을 유지하도록 반응부위에 냉각수를 흘려주어 반응부 온도변화를 막았다. 속도를 제어할 수 있는 교반기를 사용하여 일정한 속도로 교반이 가능하도록 하였다. 반응기 주변 4곳에 일정한 거리를 두고 10 Watt UV-lamp로부터 빛이 균일하게 조사되도록 하였으며 외부 온도 및 날씨의 영향을 최소화하고 광효율을 높이기 위해 반응기전체는 검은색 shield 처리하여 외부로부터의 햇빛과 자외선의 leaking을 차단하였다. 본 연구에서 분해 대상으로 선정된 유기물은 자연계에 존재하는 난분해성 페놀이며 청정 지역의 배출기준을 감안하여 실험시 페놀의 초기농도는 모두 100ppm으로 고정하여 페놀분해 실험을 하였다. 오염원과 광촉매 분말을 자외선 영향아래서 일정 시간 반응 후 50ml를 채취하였으며 GC 분석을 위하여 0.2 μ m pore size의 filter를 이용하여 분말을 걸러내어 분해되고 남은 액을 측정을 위해 준비하였다. 페놀의 농도는 FID검출기가 장착된 gas chromatograph를 이용하여 측정하였다. 40cc sample에 solvent로써 10cc chloroform을 이용하여 phenol만을 분리하여 추출하였으며 이를 이용하여 GC를 분석하였다.

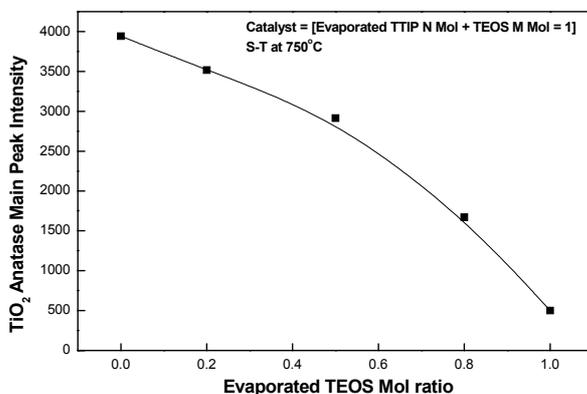
3) 굴절률 측정 및 응용실험

제조된 TiO₂ SiO₂ 복합 2성분 나노 분말을 충분한 수분제거를 위해 50 $^{\circ}$ C 건조기에서 24시간 보관 후 굴절률을 측정하였다. 먼저 0.1g의 복합 분말을 각각 22000 pound의 고압에서 1분간 압축하여 지름 1cm pellet을 제조하였다. 결과의 정확성을 위해서 각각의 pellet은 2개를 만들었으며 pellet의 두께가 결과에 미치는 영향을 고려하여 같은 압력과 시간을 적용하였다. pellet 제조 후 충격에 의한 샘플의 부서짐을 막기 위해 지름이 2cm의 plastic cylinder에 보관하였으며 분말의 공기중의 수분흡수를 막기 위해 건조제를 주변에 설치하였다. 굴절률의 측정을 위하여 Spectroellipsometry를 사용하였다. pellet을 wafer에 수직으로 부착한 후 광원을 비추어주면서 굴절되는 빛을 detect하여 먼저 굴절률에 따른 eV를 구하였다. 구해진 eV를 이용하여 파장 (nm)을 구해서 궁극적인 파장에 따른 굴절률을 측정하였다.

결과 및 검토

1) TiO₂ SiO₂ 복합 2성분 나노 분말제조실험

Fig. 1에서는 전구체 유입 mol 비에 따른 TiO₂ anatase peak와 Si의 atomic ratio를 나타내고 있다. 온도가 증가할수록, TEOS 전구체 유입 mol이 증가할수록 Si의 atomic ratio가 증가되었으며 이는 곧 TiO₂ anatase peak 감소로 나타났다. 본 연구에서 Si 함량을 0 ~ 100%까지 임의로 조정 가능하도록 하였으며 복합 분말 type을 S-T, T-S, T/S 등 다양한 구조별 입자를 제조하였다.



본 복합 분말 제조에서 550 $^{\circ}$ C부터 950 $^{\circ}$ C까지는 계속 TiO₂의 anatase peak를 유지하며, 또한 Si의 함량은 결정화 온도와 복합분말의 구조에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이런 관계를 이용하여 calibration chart를 만들 수 있으며 궁극적으로 TiO₂의 peak를 알면 바로 Si의 atomic ratio를 알 수 있다

Fig 1. Si 첨가에 따른 TiO₂ Anatase Main peak 감소 영향

2) 광촉매 특성평가 및 응용

아래의 그림에서는 각각 구조별, 반응온도별, 전구체 농도별에 대한 광촉매 특성을 나타내었다. Fig. 2 에서는 제조한 세 가지 복합 분말 S-T, T-S, T/S 의 type별 광촉매 특성을 구조별로 비교해서 나타내었다. 각각의 경우 모두 TTIP와 TEOS를 1:1 mol 비가 되도록 분무시켰으며 carrier gas의 total flow rate은 6l/min을 사용하였다. 반응부의 온도는 750°C이며 복합 분말에 따라 다른 광촉매 특성을 나타내었다. 같은 mol의 전구체를 분무시키더라도 TiO₂와 결합하는 Si의 함량이 달라지고, 또한 이는 곧 전체적인 복합 분말의 구조에 영향을 미친다. Fig. 3에서는 Fig 2에서 구조적으로 광촉매 특성이 가장 우수한 S-T를 반응온도별로 제조된 복합 분말이 광촉매 특성을 비교하였다. 역시 전구체의 mol비는 각각 1:1을 사용하였고 반응부의 온도를 350, 550, 750, 950°C도 조절하면서 얻어진 복합분말을 가지고 페놀용액 100ppm을 이용하여 분해특성을 비교하였다. 750°C에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 위에서 말한 복합적인 요인 외에도 anatase peak와 관련된 영향도 작용했으리라 판단된다. Fig 4에서는 구조적으로 우수했던 S-T와 그리고 반응부의 온도가 가장 좋게 나타났던 750°C에서 전구체의 농도별, 특히 TEOS의 농도를 조정하여 Si 함량을 차례로 증가시켜가면서 광촉매 특성을 나타내었다. 단독 TiO₂ 보다 일정량의 Si 가 첨가된 복합 분말이 가장 우수한 광특성을 나타내었다. 이상의 결과들은 위에서 말한 복합적인 요인들의 영향으로 추측된다.

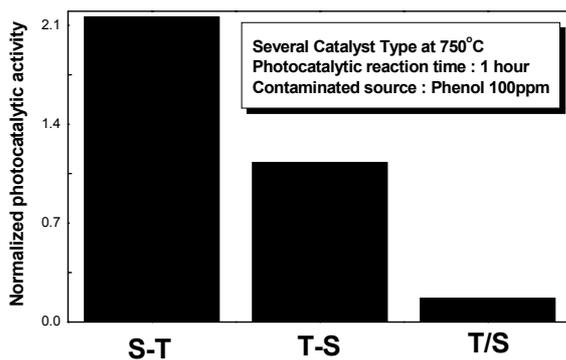


Fig 2. 온도별 복합분말의 광촉매 특성

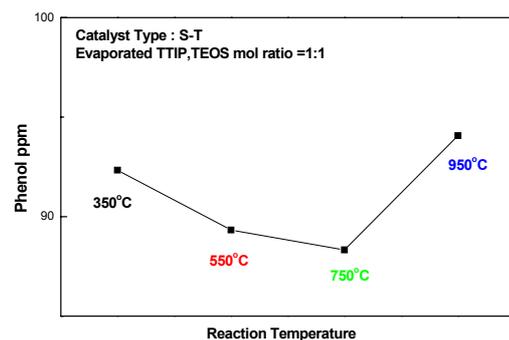


Fig 3. 복합 분말 type 별 광촉매 특성

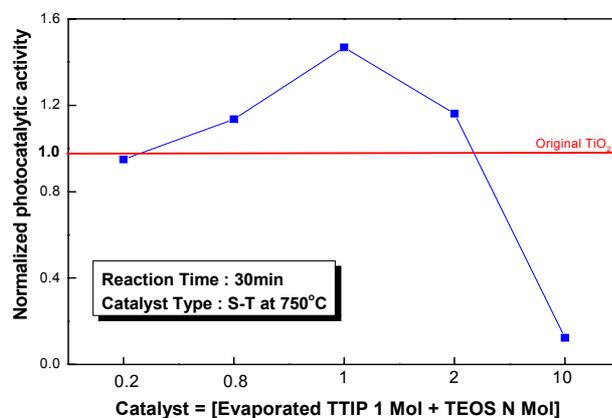


Fig 4. Si loading 에 따른 복합분말의 광촉매 특성

3) 굴절률 측정 및 응용

일정온도에서 전구체의 유입 성분비를 조절하여 얻어진 복합 분말의 굴절률을 비교하였다. 입자들을 복합할 때 유입되는 양을 조절하여 각각의 입자들이 가지는 고유의 굴절률의 범위 내에서 임의로 조정이 가능한 다양한 굴절률을 가진 복합 분말을 제조 할수 있었다. 이는 두 입자들의 복합화에 의한 Si가 함량과 그것에 의한 두 성분간의 구조적 분포에 영향을 미친 것이라 생각된다.

참고문헌

1. Rice, R.W, *AIChE* 36, 481(1990).
2. Hoffman, M. R., S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahneman, *Chem. Rev.*, 95, 69(1995).
3. Jang, H. D., *AIChE Journal*, 43, 2704 (1997).
4. Fotou, G. P., S. Vemury, and S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4939 (1994).
5. Spurr, R. A., and H. Myers, *Anal. Chem.*, 29, 760 (1957).
6. Powell Q.H., Fotou G.P., Kodas T.T., "Synthesis of Alumina- and Alumina/Silica-Coated Titania Particles in an Aerosol Flow Reactor", *Chem. Mater.*, No.9, 685-593, (1997)
7. Powell Q.H., Fotou G.P., Kodas T.T., "Gas-phase coating of TiO₂ with SiO₂ in a continuous flow hot-wall aerosol reactor", *J. Mater. Res.*, Vol.12, 552-559, (1997)
8. Jain S., Fotou G.P., Kodas T.T., "A Theoretical Study on Gas-Phase Coating of Aerosol Particles", *J. Colloid and Interface Science*, No.185, 26-38, (1997)
9. Samantaray S.K., Parida K.M., "SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ mixed oxide catalyst 2. Effect of the fluoride ion and calcination temperature on esterification of acid", *Applied Catalysis*, 221, 175-187, (2001)
10. Tokunaga Y., Suyama Y., Kato A., "Preparation of Submicron TiO₂-Al₂O₃ Powders by the Vapor Phase Reaction of TiCl₄-AlBr₃-O₂ System", *The Chemical Society of Japan(Jap)*, No.11, 1758-1762, (1982)
11. Suyama Y., Tanaka M., Kato A., "Submicron TiO₂-ZrO₂ Powders Produced by Vapor Phase Reaction of TiCl₄-ZrCl₄-O₂ System", *Ceramurgia International*, Vol.5, No.2, 84-88, (1979)
12. Fotou G.P., Kodas T.T., Anderson B., "Coating Titania Aerosol Particles with ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂ and SiO₂/ZrO₂ in a Gas-Phase Process", *Aerosol Science and Technology*, No.33, 557-571, (2000)
13. Akhtar M.K., Xiong Y., Pratsinis S.E., "Vapor Synthesis of Titania Powder by Titanium Tetrachloride Oxidation", *AIChE Journal*, Vol.37, No.10, 1561-1570, (1991)
14. Pratsinis S.E., Spicer P.T., "Competition between gas phase and surface oxidation of TiCl₄ during synthesis of TiO₂ particles", *Chemical Engineering Science*, Vol.53, No.10, 1861-1868, (1998)
15. Akhtar M.K., Vemury S., Pratsinis S.E., "Competition between TiCl₄ Hydrolysis and Oxidation and its Effect on Product TiO₂ Powder", *AIChE Journal*, Vol.40, No.7, 1183-1192, (1994)