

SiO₂/TiO₂ 나노 적층입자의 합성

이재원, 홍경화, 김우식, 김진수*

경희대학교 화학공학과

(jkim@khu.ac.kr *)

Synthesis of SiO₂/TiO₂ Core-Shell ParticlesJaewon Lee, Kyunghwa Hong, Woosik Kim, Jinsoo Kim*

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

(jkim@khu.ac.kr *)

서론

광촉매의 원료로 사용이 가능한 반도체 특성을 가지고 있는 물질은 CdS, CdSe, ZnO, TiO₂ 등 여러 가지가 있지만 그 중에서도 TiO₂가 가장 보편적으로 사용된다. 왜냐하면 TiO₂는 다른 물질들과 비교하여 빛에 의한 부식성이 없고, 생물학적, 화학적으로 무해하여 인체에 영향을 주지 않을뿐더러 광촉매의 용매로 사용되는 산, 염기, 유기용매에 대해 안정적이며 경제적인 측면에서 저렴하기 때문이다[1]. TiO₂는 페인트의 도료나 화장품의 백색안료[2] 또는 자동차 도료, 플라스틱, 잉크, 종이[3], 촉매[4-5] 등에도 사용되고 무해성과 안정성이 입증되어 식품에도 포함되어 사용되고 있다. 자원적으로 매우 풍부하고 내구성, 내마모성이 좋아 시공 후 오랫동안 사용되어야 하는 광촉매의 원료로 매우 적합하다. 광촉매의 원료가 되는 CdS, CdSe, ZnO, TiO₂ 등은 모두 반도체의 특성을 가지고 있는데 반도체는 밴드갭 이상의 에너지를 외부에서 받으면 전자(e⁻), 정공(h⁺)쌍을 발산하는 특성을 가지고 있는데, 반도체는 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사하면 내부에 전자(e⁻), 정공(h⁺)쌍이 생성되고 이것이 광촉매 표면에 흡착된 유기물질과 반응해 산화환원 반응을 일으켜 흡착된 물질을 분해하게 된다[6]. 이러한 TiO₂는 열적으로 불안정하고 비표면적을 쉽게 잃어버리기 때문에 SiO₂와 복합화 함으로써 단독 물질로서 비싼 비용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 고온에서도 높은 비표면적을 유지할 수 있고 좋은 기계적 성질을 가지게 할 수 있다[2,3,7-8].

본 연구에서는 Stöber 방법[9]을 이용해 단분산의 SiO₂ 입자를 제조하고 여기에 TiO₂를 코팅하여 SiO₂/TiO₂ 적층 입자를 제조하였다. 특히, 균일한 코팅을 위하여 HPC (Hydroxypropyl cellulose)를 분산제로 사용하고 reflux를 활용하여 응집이 없이 균일하게 코팅하는 방법에 대해 살펴보았다.

실험방법

우선 직경이 400 nm 정도인 구형의 SiO₂ 입자를 Stöber 방법에 의하여 합성하였다. TEOS(tetraethylorthosilicate)를 메탄올에 분산시켜 혼합용액을 만들었고, NH₄OH를 메탄올에 분산시킨 용액에 만들어진 혼합 용액을 마이크로 펌프를 이용해 4~5 ml/min의 속도로 주입시켜서 400 nm정도 크기의 Silica 입자를 합성하였다. 합성한 Silica 입자를 8000 RPM에서 10min동안 원심분리 시킨 후 에탄올을 이용하여 2회 세척해주었고, 건조로에서 120°C로 24시간 건조시켜 불순물을 제거한 SiO₂ 입자를 만들었다.

제조된 SiO₂를 에탄올에 분산시킨 후 일정량의 HPC와 증류수를 넣어 혼합한 후 에탄올에 용해시킨 TBOT(tetrabutylorthotitanate)를 마이크로 펌프를 이용하여 조절된 주입 속도로 주입하여 가수분해 반응과 축합 반응을 조절하여 TiO₂를 SiO₂ 표면 위에 코팅하였다. 코팅된 적층입자는 80~85°C에서 90분 동안 reflux를 함으로써 좀더 SiO₂ 표면과 TiO₂ 입자 사이의 결합을 단단하게 하였고, 응집이 적은 적층 입자를 얻을 수 있었다.

SiO₂ 입자 표면에 TiO₂가 코팅된 것은 직접적인 방법으로 TEM을 이용하였으며, 간접적인 방법으로 XRD, FT-Raman 등을 이용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

Fig.1은 Stöber 방법을 이용하여 제조한 표면이 매끄럽고 직경이 400 nm로 균일한 구형의 SiO₂ 입자의 TEM 사진이다. SiO₂ 입자의 크기는 TEOS 농도, 첨가된 물의 양 등을 이용하여 조절될 수 있었는데, 본 실험에서는 400 nm 크기의 SiO₂ 입자를 TiO₂ 코팅을 위한 지지체로 사용하였다. 일반적으로 균일한 코팅을 위해서는 우선 코팅 전에 SiO₂ core의 분산이 필수적이다. 본 실험에서는 분산제로 HPC를 사용하였고, HPC의 양이 부족하거나 coating시 온도가 너무 높은 경우 HPC끼리 서로 반응하여 분산에 필요한 양이 적어지게 되어 TiO₂가 SiO₂ 표면에서 코팅되지 않고 독립적으로 TiO₂ 입자를 형성하여 SiO₂/TiO₂ 적층입자 표면에 붙어 표면이 거칠어지거나 적층입자들 사이에서 neck으로 형성되었다.

Reflux에 대한 영향을 살펴보면, 코팅된 적층입자는 reflux를 통해 좀더 SiO₂ 표면과 TiO₂입자 사이의 결합을 단단하게 하였고 응집이 적은 적층 입자를 얻을 수 있었다. 이는 80~90°C에서 일정 시간이상 교반할 경우 SiO₂ 표면의 TiO₂ 입자들 간에 gel network를 강화하여 더욱 단단하게 결합되게 된다.(Fig.2-Fig.3) 세척시 반응에 참여하지 않은 티타니아 전구체들은 모두 제거되어야 한다. 세척시 초음파를 이용하여 완전히 분산한 경우와 초음파 처리 없이 분산한 경우는 차이를 보인다. 완전히 분사시켜주지 않을 경우에는 티타니아 전구체들이 모두 제거되지 않아 적층입자 위에서 뭉침이 일어난다. (Fig.3-Fig.4) 합성한 SiO₂/TiO₂ 나노 적층입자에서 SiO₂ 입자 위에 코팅된 TiO₂의 두께는 10~20 nm 정도였으며, 코팅의 확인을 위하여 FT-Raman과 XRD를 이용하였다. FT-Raman에서 무결정상에서는 100~300cm⁻¹, 350~500cm⁻¹, 500~700cm⁻¹에서 넓게 나타난다.(Fig 5.) XRD 분석에서는 열처리하기 전의 SiO₂/TiO₂ 나노 적층입자는 무결정상으로 나타난다. 하지만

450 °C에서 열처리 후의 적층입자에서는 20가 25°, 38°, 48°, 55° 부근에서 피크가 나타나는 것으로 아나타제상의 티타니아가 존재함으로 TiO₂ 코팅된 것을 확인할 수가 있다.(Fig 6.)

결론

본 연구에서는 분산제와 reflux를 이용하여 400 nm 크기의 SiO₂ 입자 TiO₂를 코팅하여 SiO₂/TiO₂ 나노 적층입자를 합성하였다. 코팅된 적층입자는 reflux를 통해 좀더 SiO₂ 표면과 TiO₂입자 사이의 결합을 단단하게 하였고 응집이 적은 적층 입자를 얻을 수 있었다. 코팅시 티타니아 전구체 주입 속도를 느리게 할수록 좀더 균일하고 두꺼운 TiO₂ 층을 형성할 수 있었으며, 최적 조건으로는 주입속도가 0.5 ml/min이었으며, TBOT, 물, HPC의 농도는 각각 0.12 M, 0.45 M, 0.003 g/ml이었다. HPC는 45 °C 이상의 온도에서는 자체 반응하여 분산제로서 역할을 못하기 때문에 코팅시 반응온도는 20 °C 정도에서 가장 좋은 단분산의 SiO₂/TiO₂ 나노 적층입자를 얻을 수 있었다.

감사

“이 논문은 KISTEP 신화학공정 프로그램의 지원에 의하여 연구되었음”
(M10322010002-03B30001-00210)

참고문헌

1. L.J. Alemany, et al., *Appl. Catal.B.*, **13**, 289 (1997).
2. S.M. Koo, D.H. Lee, C.S. Ryu, Y.E. Lee., *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* (1997).
3. W.P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 56 (1993).
4. S.U. Gray, K.A., Kamat, P. V., *J. Phys. Chem.* **98**, 6343 (1994).
5. C. P. Bagnasco, G. List, L. *Appl. Catal., B*, **1**,61 (1992).
6. X. Guo and P. Dong, *J American Chemical Society.*, **15**, 5535 (1999).
7. A. Hanprasopwattana, S. Srinivasan, A.G. Sault, A. K. Datye, *Langmuir* **12**, 3173 (1996).
8. Q. , N. E., Soria, J., Cortes Corberan, V., and Fierro, J. L. G., *J. Catal.* **171**, 1 (1997).
9. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. colloid Interface Sci.* , **26**, 62 (1968).

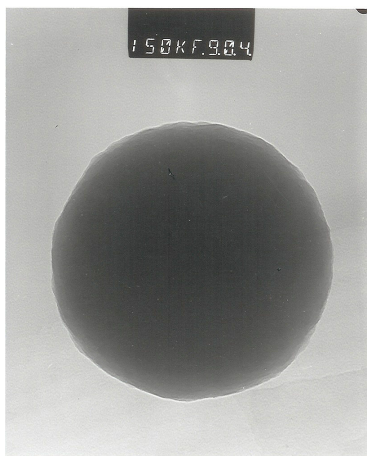


Fig. 1. TEM Silica Core (400nm)

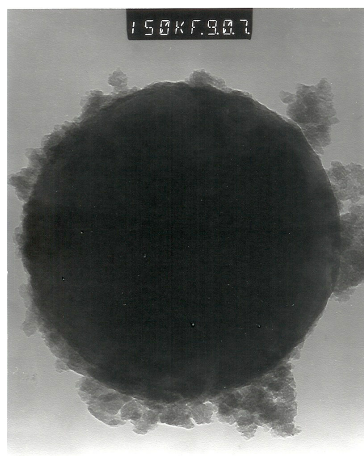


Fig. 2. TEM HPC(0.3g), TBOT(0.12M), H₂O(0.45M),
Feed Rate(0.5 ml/min), Reflux(0min)

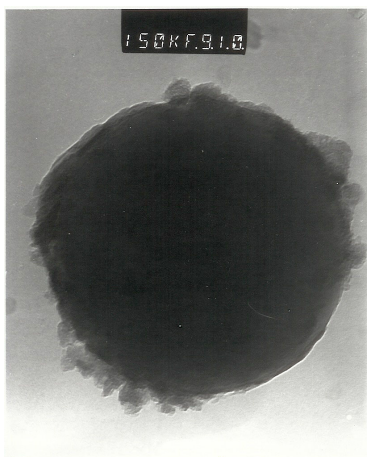


Fig. 3. TEM HPC(0.3g), TBOT(0.12M), H₂O(0.45M)
Feed Rate(0.5 ml/min), Reflux(90min)

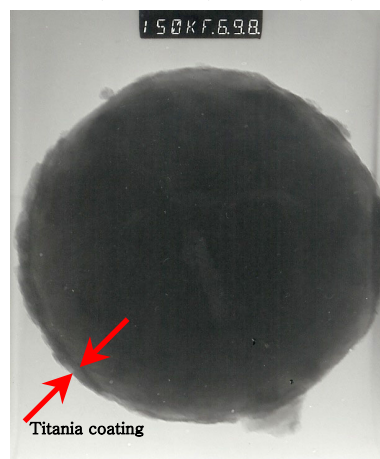


Fig. 4. TEM HPC(0.3g), TBOT(0.12M), H₂O(0.45M)
Feed Rate(0.5 ml/min), Reflux(90min)+Ultrasonic wash

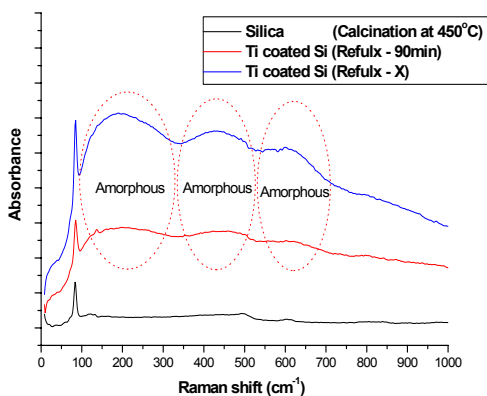


Fig. 5. FT-Raman HPC(0.3g), TBOT(0.12M), H₂O(0.45M)
Feed Rate(0.5 ml/min)

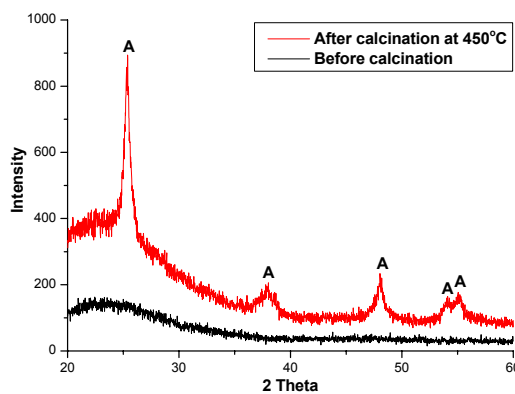


Fig. 6. XRD HPC(0.3g), TBOT(0.12M), H₂O(0.45M)
Feed Rate(0.5 ml/min)