HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 3, June, 1997, pp. 325-328
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

진동밀에 의한 나노페이즈 타이타니아 분말의 제조

최동구 · 최시경 · 박승빈*† · 홍원희* · 이인식**

한국과학기술원 재료공학과
*한국과학기술원 화학공학과
**생산기술연구원 산업기술시험평가연구소 재료시험실
(1995년 5월 19일 접수, 1997년 3월 13일 채택)

Preparation of Nanophase Titania Powder by Vibratory Milling

Dong Gu Choi, Si Kyung Choi, Seung Bin Park*†, Won Hi Hong* and In Shik Lee**

Department of Materials Science and Engineering, KAIST
**Department of Chemical Science and Engineering, KAIST*
***Materials Testing Team, Korea Testing Laboratory for Industrial Technology, KAITECH*
(Received 19 May 1995; accetped 13 March 1997)

요 약

진동밀에 의한 분쇄가 TiO_2 분말의 특성에 미치는 영향에 관하여 조사함으로써, 나노페이즈 타이타니아 입자의 제조 가능성을 검토하였다. 평균 입자 크기는 분쇄전 3.42 μm에서 분쇄 초기에는 크게 감소하다가 0.2 μm의 일정한 값에 접근하였으며, 입도 분포는 분쇄 시간이 길어질수록 점차 좁은 분포를 가졌다. X선 회절 도형 관찰 결과 분쇄 시간에 따라 회절선의 폭이 점점 넓어짐이 관찰되었다. 결정자의 크기는 분쇄전의 600 nm에서 분쇄초기에 급속히 감소하다가 대략 20 nm에 접근하는 반면, 불균일 변형률은 분쇄 시간에 따라 계속 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 따라서, TiO_2 분말을 진동밀에서 분쇄하여 나노페이즈 크기의 분말을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract—The possibility of preparing nanophase titania powder was examined by investigating the effect of vibratory milling on the characteristics of TiO_2 powder. The starting powder with a mean particle size of 3.42 μm showed a fast rate of particle-size-reduction at the early stage of milling. By further milling, the milling rate decreased significantly and the mean particle size approached a constant value of 0.2 μm. Prolonged milling produced narrower particle size distribution. According to XRD results, it was observed that the diffraction lines became broader with increasing milling time. The crystallite size of 600 nm at a starting powder decreased rapidly at the early stage of milling and it approached nanophase region of about 20 nm. Nonuniform strain increased continuously with milling time. The results show that nanophase titania powder was prepared by vibratory milling.

Key words: *Crystallite Size, Nanophase Titania Powder, Nonuniform Strain, Vibratory Milling, X-ray Diffraction*

1. 서 론

강도와 경도가 높고 화학적으로 안정하며 여러 가지 특이한 물성을 지닌 무기 산화물 재료를 더욱 정밀하고 저렴하게 제조하는 기술을 개발함으로써, 그 응용 분야의 확대와 활용도를 높이기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1].

그 중에서 TiO_2는 백색 안료, 촉매, 흡수제로 사용될 뿐 아니라 산소 센서, 바리스터 등의 기능성 재료 및 유전 재료와 같은 전자 세라믹 재료에도 많이 이용되고 있다[2,3]. 특히, 기능성 재료나 전자 세라믹 재료로 이용될 때는 분말의 입자 크기나 형태, 입도 분포 등의 분말 특성을 엄밀하게 조절해야 한다. 또한, 결정자의 크기가 2-20 nm인 나노페이즈 분말은 촉매로서의 반응 특성이나[18] 광전지의 전극 재료로서[19] 독특한 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서, 분말 제조 과정에서 분말의 특성 변화에 대한 상세한 연구는 세라믹의 소결성 및 미세구조, 물성 등의 제어를 위해서는 필수조건이다.

일반적으로 10-100 nm 크기의 무기 산화물 분말들은 기상 응축법[20]이나 분무열분해법[21]에 의해 제조되고, 100 nm 이상의 분말은 기계적 분쇄법에 의해 제조하는 것이 간편성 측면에서 더 유리하다. 그러나, 최근에는 100 nm 이하의 분말도 기계적 분쇄법에 의해서 제조할 뿐 아니라, 분말내에 발생하는 나노미터 크기의 결정자 생성에 관한 연구가 활발하다[22]. 기계적인 분쇄방법에는 볼밀(ball mill), 진동밀(vibratory mill), 마찰밀(attrition mill)의 세 가지 방법이 쓰이고 있다[4,5]. 지금까지 이루어진 연구는 대체로 분쇄방법이나 분쇄시간, 분말 함유량 등에 따른 분말의 특성[5-10], 소결성[10,11], 물성[10] 등에 관한 연구들이다. 그러나, 연구의 대부분은 분쇄에 따른

입자 크기의 변화에 대한 것이 주종을 이룬 반면에 실제 입자를 구성하고 있는 결정자의 크기나 분쇄 과정 중 볼의 충돌에너지에 의한 결정자내의 불균일 스트레인에 대한 연구는 미흡하다. 소결거동, 촉매로서의 성질, 광전지의 전극성능 등은 분말의 입자 크기뿐만 아니라 결정자 크기 및 결정자내의 변형 에너지에 따라 영향을 받으므로 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 진동밀 분쇄에 따른 rutile상의 TiO_2분말의 특성 변화에 대하여 조사하였다. 분쇄 시간에 따라 주사전자현미경(SEM) 및 레이저 산란을 이용한 입도 분석기에 의해 입자(particle) 크기 및 분포의 변화를 관찰하였으며, X선 회절법을 이용하여 결정자(crystallite) 크기와 불균일 스트레인(nonuniform strain)을 측정하여 입자의 분쇄 거동을 고찰하고 나노페이즈의 생성을 확인하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료준비

원료 분말로는 Rare Earth Metallic Co.사에서 제조한 99.99 %의 고순도인 TiO_2분말을 사용하였다. Fig. 1은 이의 X선 회절 도형을 나타낸다. TiO_2는 rutile, anatase, brookite의 3가지 결정 형태로 존재하는데[3] 사용한 분말에서는 소량의 anatase상의 회절피크가 보이지만 대부분이 rutile상으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

TiO_2분말에 분산매로 아세톤을 넣고 진동밀에서 지르코니아 볼(ϕ=5 mm)을 사용하여 0-30시간 분쇄하여 분쇄 시간에 따른 시료를 만들었다.

2-2. 입도 측정

분쇄에 따른 평균 입자 크기의 변화는 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 입도 분포의 변화는 분산매인 Sodium Phosphate Diabasic($NaHPO_4 \cdot 12H_2O$)에 잘 혼합한 후, 레이저 산란을 이용한 입도 분석기(Nicomp 350, Particle Sizing System Co.)를 사용하여 측정하였다.

2-3. XRD 측정

결정자의 크기나 불균일 스트레인은 X선 회절선의 폭을 측정하여 구할 수 있다[12-17]. 결정자의 크기나 불균일 스트레인은 결정의 이방성에 의해 결정면에 따라 차이를 나타내므로 동일한 회절면들의 회절 피크를 사용하여 그 면만의 결정자 크기나 불균일 스트레인을 계산하는 방법이 타당하다[12]. 그러나, Fig. 1에 나타난 TiO_2 원료 분말의 XRD 도형을 보면 서로 겹치는 rutile상의 회절선들이 많을 뿐만 아니라 소량 포함되어 있는 anatase상과 겹치는 회절선들도 있다. 이는 각각의 회절선의 회절폭을 구하는 것을 방해하는 요소로 작용하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 그 주위에 겹치는 회절선이 없어 회절폭을 구하기가 용이한 (110), (101), (111), (210), (211), (212)면들을 택하여 분말의 평균적인 결정자 크기와 불균일 스트레인을 구하였다. X선 회절 실험은 Rigaku사의 D/max-B 디프렉토미터를 사용하여 Table 1에 나타낸 조건하에서 행하였다. 보다 정확한 측정을 위해서 $K_{\alpha1}$과 $K_{\alpha2}$로 구성된 회절선으로부터 분리한 $K_{\alpha1}$에 의한 회절선을 이용하였다. 한편, XRD 장비상의 오차에 의한 회절선의 넓어짐을 보정하기 위한 표준 시료는 1,200 ℃에서 5시간 소결한 TiO_2 시편을 사용하였다.

Table 1. XRD conditions for crystallite size and nonuniform strain measurement

Radiation	Cu-Kα
Tube voltage	40 kV
Tube current	100 mA
Divergence slit	1°
Receiving slit	0.5°
Sollar slit	1°
Step scan	0.01°
Fixed time	3 sec

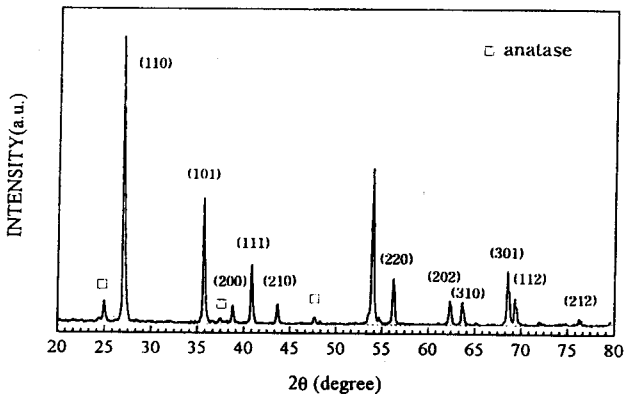

Fig. 1. XRD pattern of TiO_2 raw powder which have mostly rutile phase(Rare Earth Metallic Co.).

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 입도 분석기를 이용하여 측정한 진동밀 분쇄 시간에 따른 입도 분포의 변화를 나타낸 것이다. 약 3.42 μm 정도의 입자 크기를 가진 원료 분말은 처음 5시간 동안의 분쇄 초기에는 입자 크기가 급격히 감소하다가 그 감소 속도가 갑자기 줄어들면서 차츰 0.2 μm 정도의 일정한 값에 접근함을 알 수 있다. 문헌에 의하면[4] 분쇄에 따른 입자 크기 감소 속도는 어느 임계 입자 크기 이하에서는 크게 감소하는 것으로 알려져 있는데 실제 진동밀에서는 재료나 볼의 강도와 인성에 따라 약간의 차이는 있지만 대략 0.5 μm 이하에서 입자 크기 감소 속도가 급격히 감소한다고 하였다.

한편 입도 분포의 경향을 살펴보면 모두 log-normal 형태[4]를 따르며 분쇄 시간이 길어질수록 더욱 좁고 균일한 입도 분포로 변하고 있음을 볼 수 있다. Al_2O_3[4]나 PLZT[10] 등의 다른 재료에 대한 볼밀 분쇄 시간에 따른 입도 분포를 관찰한 보고에서도 분쇄가 될수록 더욱 좁은 입도 분포를 가진다고 하였다.

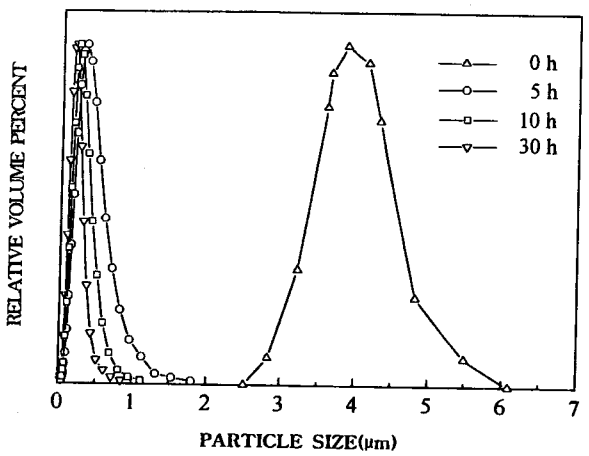

Fig. 2. Variation of particle size distribution with vibratory milling time.

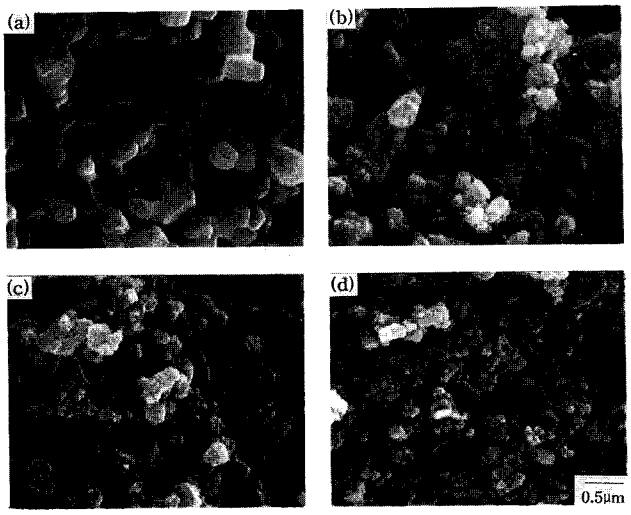

Fig. 3. SEM micrographs of TiO_2 powders at different vibratory milling time.
(a) 0 h, (b) 5 h, (c) 10 h and (d) 30 h.

Fig. 3은 분쇄 시간에 따른 각 분말의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 먼저 (a)의 원료 분말 사진을 보면 입자의 크기나 모양에 대한 명확한 구분은 어렵지만 대체로 매끈한 표면 형태를 지니며 길다랗게 늘어져 엉킨 형태로 되어 있음을 관찰할 수 있다. 원료 분말 합성시 입자는 결정자들이 서로 necking으로 연결된 비교적 강한 결합을 지닌 제1차 flocculation의 형태를 가진다. 이는 다시 숙성 및 건조 과정을 거치면서 1차 flocculation들이 모여 제2차 flocculation이 되어 응집화(agglomeration)가 이루어진다고 알려져 있다[13]. 결국 원료 TiO_2분말은 많은 1차 flocculation들이 심하게 응집되어서 길다랗게 엉킨 형태를 지닌다고 생각된다. 반면에 (b), (c), (d)와 같이 일단 분쇄된 분말은 1차 flocculation들이 따로 분리되어 있으며 심하게 일그러져서 각진 모양을 보이고 있음을 볼 수 있다. 한편 입자 크기는 입도 분석기의 결과에서처럼 진동밀 분쇄에 따라 감소하고 있음을 가시적으로 확인할 수 있다.

Fig. 4는 진동밀의 분쇄 시간에 따른 rutile (110)면의 회절선의 모양을 나타낸 것으로 분쇄 시간이 증가함에 따라 회절선의 반가폭(최대강도의 1/2의 회절선의 폭)이 증가하고 있음을 쉽게 확인할 수 있다. 회절폭에는 반가폭외에 결정자의 크기 등의 결정에 널리 사용하는 적분폭(회절선의 면적과 높이가 같은 직사각형의 폭)이 있는데 본 실험에서도 적분폭을 구하여 사용하였다. 측정된 회절선의 적분폭으로부터 결정자 크기와 불균일 스트레인을 계산해 내기 위해서는 우선 장비상의 오차에 의한 적분폭의 기여분을 분리해 내고 분말 내의 결정학적 성질만에 의한 적분폭을 결정할 필요가 있다. 이것을 위한 많은 방법이 제안되어 있는데[14-17] 본 실험에서는 사용한 X선 회절 장비 특성상, 장비에 의해 나타나는 회절선이 Cauchy 함수에 근사하는 것으로 알려져 있으므로 Cauchy 함수 근사방법[16, 17]을 이용하였다. 이것은 표준 시료에 의한 예리한 회절선을 같은 실험조건으로 얻은 적분폭 B_s와 측정 시료의 적분폭 B_t로부터

$$B = B_t - B_s \tag{1}$$

와 같은 식을 이용하여 순수하게 시료에 의한 적분폭 B를 결정하는 방법이다.

결정자의 크기에 의한 적분폭(B_c)과 불균일 스트레인에 의한 적분폭(B_u)은 식 (3)과 같이 표현된다[16].

$$B_c = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta} \tag{2}$$

$$B_u = 4\varepsilon \cdot \tan\theta \tag{3}$$

위 두 식에서 λ는 파장, L은 결정자의 크기, θ는 회절각, ε는 불균일 변형률을 나타낸다.

결국, 입자내의 순수한 결정학적 성질만에 의한 적분폭(B)으로부터 결정자의 크기와 불균일 변형률에 의한 적분폭을 분리할 수 있는데 흔히 사용되는 Gaussian 함수 근사방법[16, 17]에 의한 식 (4)에 근거하였다.

$$B^2 = B_c^2 + B_u^2 \tag{4}$$

식 (2), (3)을 식 (4)에 대입하면 아래의 식으로 정리된다.

$$\left(\frac{B \cdot \cos\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + 16\varepsilon^2\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \tag{5}$$

식 (5)에 의거하여 $(B\cdot\cos\theta/\lambda)^2$와 $(\sin\theta/\lambda)^2$을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 진동밀 시간이 길어질수록 (210), (212), (111)면 등이 직선 근사에서 벗어나고 있음을 알 수 있다. 그 이유로는 rutile 결정구조의 이방성에 기인한 것으로 결정면에 따른 기계적 강도의 차이에 의한 영향으로 여겨진다[12]. 직선 근사는 30시간의 진동밀 시편에서 큰 오차범위를 갖는 (210), (212)면을 제외한 나머지 면들을 사용하였다. 식 (5)에 의거하면 근사된 직선에서 기울기는 불균일 스트

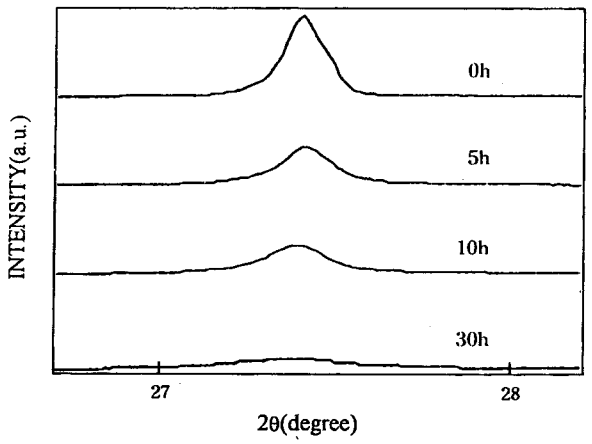

Fig. 4. XRD profile variation of rutile (110) plane with vibratory milling time.

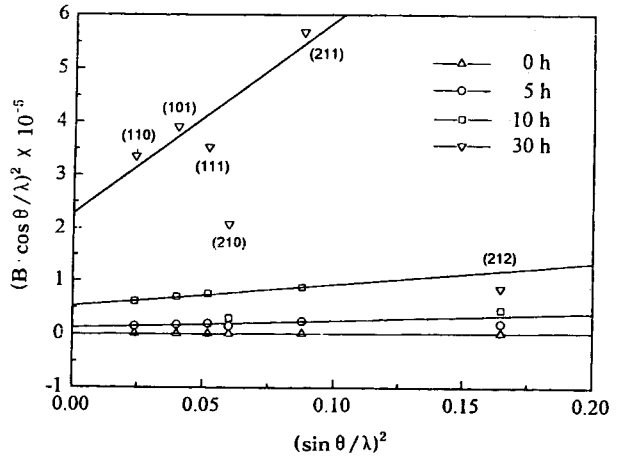

Fig. 5. Plots of $(B\cdot\cos\theta/\lambda)^2$ versus $(\sin\theta/\lambda)^2$ for TiO_2 powders at different vibratory milling time.

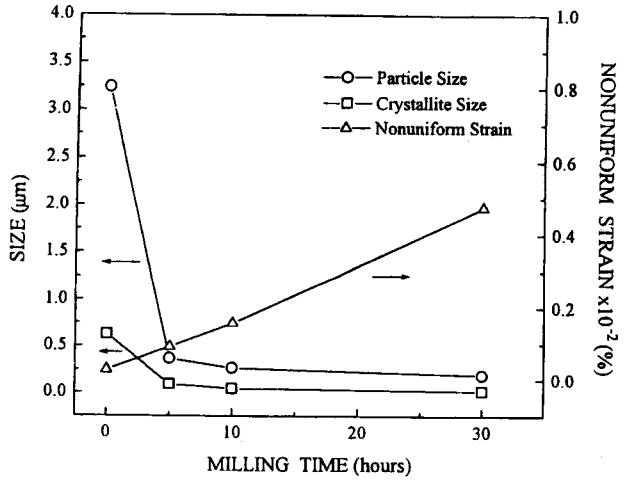

Fig. 6. Variation of particle size, crystallite size and nonuniform strain with vibratory milling time.

레인값을 대변하는 것으로 기울기가 클수록 불균일 스트레인은 큰 값을 나타내고, 수직축과 만나는 값은 결정자의 크기 정도를 나타내며 그 값이 작을수록 결정자는 큰 크기값을 나타낸다. 결국 Fig. 5로부터 진동밀 분쇄 시간이 증가할수록 결정자는 점점 더 작아지고 불균일 스트레인은 증가하고 있음을 유추할 수 있다.

Fig. 6은 진동밀 분쇄 시간에 대하여 계산한 결정자 크기와 불균일 스트레인을 앞에서 입도 분석기로 구한 평균 입자 크기와 함께 나타내었다. 결정자 크기는 입자 크기의 변화와 같이 분쇄전의 0.6 μm에서 초기에는 크게 감소하다가 대략 20 nm에 접근해 가는 반면 불균일 스트레인은 분쇄에 따라 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 분쇄가 이루어지면서 입자와 결정자의 크기차가 점차 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이로부터 분쇄 거동을 다음과 같이 설명할 수 있다. 2차 flocculation에 의해 입자와 결정자 크기차가 매우 큰 원료 분말이 분쇄가 시작되면서 우선적으로 약한 결합을 지닌 1차 flocculation들이 서로 쉽게 분리되어[13] 입자 크기가 결정자 크기보다 크게 감소하게 된다. 또한, 진동밀의 강한 기계적인 에너지는 결정자들 사이의 입계 파괴 및 결정자내에서 일어나는 입내 파괴를 일으킴으로[4] 입자 크기는 결정자 크기와 더불어 계속 감소하게 된다. 이러한 크기의 감소 외에 볼의 충돌에너지는 구속된 결정자내에 전위 등의 결함들을 발생시키며 이로 인해 결정자내에 불균일한 스트레인을 유발시킨다[4, 12]. 그러나, 어느 임계 크기 정도로 작아진 결정자들로 구성된 작은 입자들은 볼과의 충돌에 대한 확률의 감소[8] 및 작은 입자일수록 더욱 강한 기계적 강도 등의 원인에 의해 분쇄 시간이 진행됨에 따라 결정자 및 입자의 크기 감소 속도는 급격히 줄어들어 점차 일정한 값에 접근하고 결정자내의 파괴없이 불균일 스트레인만 분쇄 시간에 따라 계속 증가하게 된다.

4. 결 론

TiO_2 원료 분말에 대하여 진동밀을 사용하여 분쇄를 행하였으며 이때 분쇄 시간에 따른 분쇄 거동을 검토하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

(1) 진동밀 분쇄시에 평균 입자 크기는 분쇄전의 3.42 μm에서 분쇄 초기에 크게 감소하다가 점차 0.2 μm 정도의 일정한 값에 접근하는 경향을 보였으며 입도 분포는 분쇄 시간이 길어짐에 따라 점차 좁은 분포를 가짐을 알 수 있었다.

(2) X선 회절 도형 관찰 결과 분쇄 시간에 따라 회절선의 폭이 점점 넓어짐이 관찰되었으며, 이를 이용하여 구한 결정자의 크기는 분쇄전의 600 nm에서 분쇄 초기에 급속히 감소하다가 대략 20 nm에 접근하는 반면 불균일 변형률은 계속 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

(3) 진동밀 분쇄에 의해서 결정자의 크기가 20 nm인 나노페이즈 분말을 얻을 수 있으나 지속적인 불균일 변형률의 증가로 인해 결정자의 안정성이 떨어진다.

(4) 본 연구 결과는 불균일 변형률이나 결정자의 크기에 따른 광촉매 특성 혹은 소결특성 등을 연구하는데 응용될 수 있다.

참고문헌

1. Moulson A. J. and Herbert, J. M.: "Electroceramics: Materials, Properties, and Applications", Chapman and Hall, 1(1990).
2. Swartz, S. L.: *IEEE Trans. Electrical Insulation,* **25**, 935(1990).
3. 박정현 : "뉴세라믹스", 반도출판사, 61(1990).
4. Reed, J. S.: "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", Wiley, New York, 255(1987).
5. Kerr, M. C. and Reed, J. S.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **71**(12), 1809 (1992).
6. Padden, S. A. and Reed, J. S.: "Grinding Kinetics and Media Wear during Attrition Milling", **72**(3), 101(1992).
7. Summers, W.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **62**(2), 212(1983).
8. Hwang, K. H., Park, J. H. and Kim, E. H.: *J. Kor. Ceram. Soc.,* **31**(4), 448(1994).
9. Hart, L. D. and Hidson, L. K.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **43**(1), 13 (1964).
10. Tashiro, S., Sasaki, N. and Tsuji, Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.,* **26** (Supplement 26-2), 142(1987).
11. Hwang, K. H. and Kim, E. H.: *J. Kor. Ceram. Soc.,* **31**(4), 448 (1994).
12. Morosin, B., Graeber, E. J. and Graham, R. A.: *Adv. X-Ray Anal.,* **27**, 379(1983).
13. Cho, T.-H., Song, K.-S., Lee, Y.-M. and Song, J.-T.: *J. Kor. Ceram. Soc.,* **30**(3), 222(1993).
14. Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, 281(1978).
15. 한봉희 : "X선 회절의 기초", 동명사, 214(1983).
16. "Instruction Manuals D/Max System Application Software Crystallite Size and Nonuniform Strain Program", Rigaku Corporation.
17. Buchanan, D. R. and Miller, R. L.: *J. Appl. Phys.,* **37**(11), 4003 (1966).