

## 중성 수용액상에서 titania 졸 생성

석상일 · 김미선 · 서태수 · 박중협 · 김효중

한국화학연구소 화학소재연구단 4팀

(1999년 5월 26일 접수)

### The Formation of Titania Sol in a Neutral Aquatic Solution

Sang Il Seok, Mi Sun Kim, Tae Soo Suh, Chung Heop Kwak and Hyo Joong Kim

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, Korea 305-600

(Received May 26, 1999)

#### 초 록

TiOCl<sub>2</sub> 수용액과 암모니아수의 반응으로 생성된 겔을 여과한 후 과산화수소로 용해하여 제조된 투명한 titanium peroxy 용액을 8~120°C에서 2~30시간 동안 열처리하여 titania 졸 생성과정을 조사하였다. 이 용액의 초기 pH는 2.4이며, 시간이 증가함에 따라 서서히 증가하여 약 40시간 후에는 중성으로 되었다. 각 열처리 온도에서 일정한 시간이 경과하면 졸 입자와 점도는 일정하게 유지되었다. Titania 졸 입자의 생성과 안정화는 용액에서 TiO(OH)(OOH) 덩어리의 TiO<sub>2</sub>로의 변화와 입자 표면에 존재하는 peroxy기에 의한 것으로 판단되었다. Light scattering과 투과 전자 현미경을 사용하여 조사한 졸 입자의 크기는 20~30 nm이며, 침상형이었다. 생성된 졸에 대한 X-선 회절 분석 결과 열처리 온도에 관계없이 모두 anatase 형이었다.

#### ABSTRACT

The TiO<sub>2</sub> sol formation was monitored by measuring the variation of sol viscosity and particle diameter in the temperature range of 80~120°C for 2~30 h. The starting solution for sol was prepared by mixing the gel, which can be produced by the reaction of TiOCl<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>OH solution, and hydrogen peroxide solution. The pH value of the resulting solution was 2.4, and slowly increased with time, and then neutralized after 40 h. It was deduced that TiO<sub>2</sub> sol in neutral aqueous solution was formed by the transformation of TiO(OH)(OOH) cluster into TiO<sub>2</sub> sol, and stabilized by peroxy group existing at surface of TiO<sub>2</sub> sol. Average particle diameter of the TiO<sub>2</sub> sols aged above 90°C was 25 nm, and remained unchanged with time. The crystal structure of sol particles was anatase form.

**Key words :** Titania sol, Anatase Phase, Sol formation

#### 1. 서 론

이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)은 파장이 400 nm 이상의 가시광 영역에서는 높은 굴절률에 의한 은폐력과 우수한 빛의 산란효과에 의한 백색도로 잉크, 화장품 등의 백색 안료로 널리 사용되고 있다. 한편 400 nm 이하의 자외선 파장영역에서는 자외선 흡수 능력이 탁월하며, 화학적으로 안정하여 자외선 차단제로도 이용되고 있다. 또한 산화티탄은 band gap 에너지가 약 3eV로서 광 반도체 특성을 가진다.<sup>1)</sup> 다시 말해서 3eV의 에너지에 대응하는 400 nm 이하의 빛을 흡수하여 이산화 티탄 결정내의 전자가 여기하여 전도대 전자와 정공이 생성된다. 이러한 wide band gap 반도체에서 생성된 전자와 정공은 반응성이 매우 높아 주위의 유기물을 산화 분해할 수 있다.<sup>2)</sup> 이 현상을 광촉매 작용이라 부르고, 이것을 환경 오염 물질

제거에 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 이산화 티탄 분말을 광 촉매로 이용하는 분야는 응용상 한계가 있으며, 다양한 지지체에 코팅시킨 재료를 사용하는 것이 필요하다. 이러한 목적으로 졸-겔법을 이용하여 유리 기판,<sup>5)</sup> 유리 섬유<sup>6)</sup> 등의 담체에 이산화 티탄 층을 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 졸-겔법에 의하여 결정형 이산화 티탄을 얻기 위해서는 고온에서 코팅하거나, 코팅 후 열처리 과정이 요구되어, 사용될 수 있는 기판의 종류가 한정되어진다.<sup>7)</sup> 만약 결정형 졸을 코팅재로서 사용한다면 고온의 열처리 과정을 생략할 수 있으므로 유기 필름 등에도 결정형 이산화 티탄 층을 코팅할 수 있을 것이다. 유기 금속 화합물을 가수분해하여 결정형 졸을 제조하는 경우 수용액상에서 안정성이 떨어지므로 pH 3이하로 산을 첨가하는 것이 필요하다.<sup>8)</sup> 이것은 또 다른 환경 오염을 일으키는 원인이 되

며 금속과 같은 부식성이 있는 표면 코팅에는 적용이 어렵게된다. 중성의 수용액상 titania 졸은 titania 입자를 친수성과 소수성 기를 동시에 가진 고분자의 steric 안정화에 의해 제조 될 수 있다.<sup>9)</sup> 또한 강산성의 titanium 수용액을 열처리하여 가수분해된 결정성 titania 입자를 석출시켜 졸을 얻는 방법이 있다.<sup>10)</sup> 최근에는  $TiCl_4$ 의 가수 분해물과 암모니아수의 반응에 의한 침전물을  $H_2O_2$ 로 녹인 용액을 열처리하여 중성 의 titania 졸을 제조하는 방법이 보고되었다.<sup>11,12)</sup> 본 연구에서는 G. Sato 등이<sup>13)</sup> 제안한 방법으로 중성의 titania 졸을 제조할 때 titanium peroxy 용액의 열처리 온도와 시간에 따른 졸의 입자 사이즈, 점도 변화를 관찰하였으며, 이때 titania 졸의 생성 과정을 논의하였다.

2. 실험

$TiCl_4$  (Junsei chemical Co.) 용액을 얼음 중탕하의 3M HCl 수용액에 서서히 가하는 방법으로 가수분해시켜  $TiOCl_2$  수용액(0.1 M)을 얻었다. 이 용액에 10% 암모니아수를 pH 가 7이 될 때까지 첨가하여 약 2시간 동안 상온에서 교반 시켰다  $TiOCl_2$  수용액과 암모니아수의 반응으로 생성된 침전물은  $Cl^-$  이온이 검출되지 않을 때까지 이온교환수로 세척하였다. 세척 후 여과된 침전물에  $H_2O_2$ 를 과량( $Ti$  물비의 4배~12배) 첨가하여 투명한 용액이 될 때까지 교반하여 titania 졸 제조를 위한 전구체 용액을 제조하였다. 이때 시간에 따른 pH 변화는 Fisher제 accumet pH meter로 측정하였다. 전구체 용액의 열처리하는 테프론으로 코팅된 autoclave에 넣어 80~120°C 온도에서 2~30시간 동안 하였으며, 각 조건에서 얻어진 졸 용액에 대하여 입자크기, 점도를 측정하여 titania 졸 생성과정을 조사하였다. 졸 입자의 크기는 dynamic light scattering법 (Photal Otsuka Electronic Co., ELS 8000)으로 측정하였다. 또한 졸 입자의 형태는 투과 전자 현미경으로 관찰하였다. 전구체 용액 및 졸 용액의 점도는 오스트발트 점도계를 이용하여 구하였으며, 생성된 졸의 결정형은 졸 용액을 건조한 후 X-선 회절 분석기(Rigaku제 모델 D/Max IIIB)로 동정하였다. 전구체 용액과 졸 용액의 건조 분말에 대한 적외선 분광 분석은 FT-IR(JAS Co., model 610)로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Ti 이온 수용액의 알칼리 침전물은 출발 용액의 종류 즉  $TiOSO_4$  혹은  $TiOCl_2$  와 가수분해 조건에 따라  $TiO(OH)_2$  혹은  $Ti(OH)_4$ 로 침전 될 수 있다.<sup>13)</sup> 이러한 침전물이 하소되어  $TiO_2$ 로 되면 이론적인 무게 감소량은

각각 약 18.4, 31.1%이다. 그러므로 고온에서 하소 후 무게감소량을 측정하면 생성된 침전물의 특성을 예측할 수 있을 것이다. Fig. 1은  $TiCl_4$  용액을 1차 가수분해시킨 용액을 암모니아수로 중화하여 침전시킨 침전물을 100°C에서 건조하여 측정한 열분석 결과이다. 450°C 이상에서 안정화되고 있는 무게 감소량을 보면 약 9%로서  $Ti(OH)_4$ 에서 기대되는 양보다는 매우 적으며,  $TiO(OH)_2$  침전물의 그것보다도 훨씬 적다. 일반적으로  $TiO(OH)_2$ 는  $TiO_2 \cdot H_2O$ 로 표시할 수 있으며, 가수분해 정도에 따라  $TiO_2$ 에 함유되는 물의 함량이 다르게 되며, 완전한 가수분해가 일어나면 결정성  $TiO_2$ 가 생성될 것이다. 이것은  $TiCl_4$ 를 강산 분위기에서 직접 가수분해하여 결정성  $TiO_2$  입자를 제조할 수 있다는 사실에서도 확인된다.<sup>10)</sup> 그러므로 본 실험에서 얻어진 침전물의 형태가  $TiO(OH)_2$ 에서 예상된 무게 감소량보다도 매우 낮은 값을 보이는 것은  $TiO(OH)_2$  침전물 속에 포함된  $Cl^-$ 이온을 제거하기 위하여 수용액상에서 침전물을 재분산, 여과를 되풀이하는 과정에서  $TiO(OH)_2$ 가 서서히 가수분해된 것으로 판단된다. 그러나 이 과정 중에 결정성  $TiO_2$ 로 완전히 가수 분해는 일어나고 있지 않다는 것을 침전물의 X-선 회절 분석에서 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 수세 여과한 침전물을  $H_2O_2$ 용액으로 용해한 titanium peroxy 용액을 상온에서 시간에 따른 pH 변화를 측정한 값이다. 그림에서 보는 바와 같이 용액의 초기 pH값은 약 2.4이며, 시간이 증가함에 따라 끊임없이 증가하여 약 40시간 후에는 중성으로 안정화되어 가고 있음을 알 수 있다. Titanium peroxy용액이 초기에 낮은 pH값을 보이고 있는 이유는 다음과 같은 반응식에 의해 이해 될 수 있다.<sup>14)</sup>

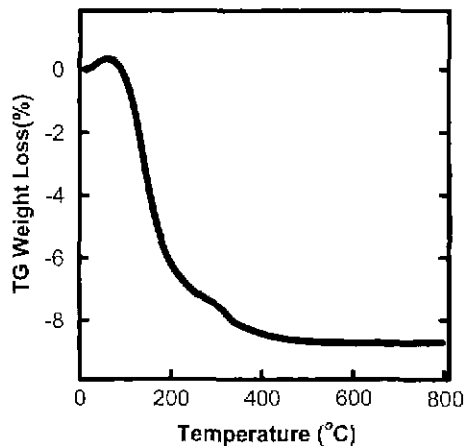


Fig. 1. TGA curve of powder obtained by drying the gel prepared via reaction of  $TiOCl_2$  and  $NH_4OH$  solution.

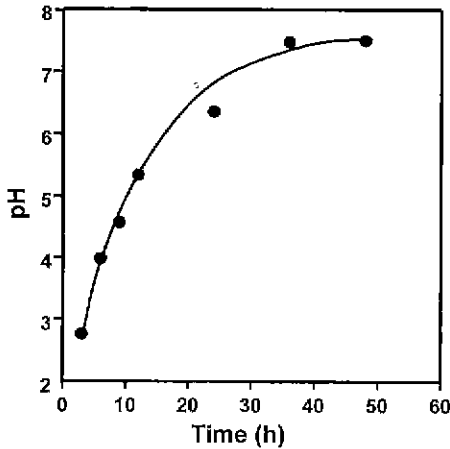
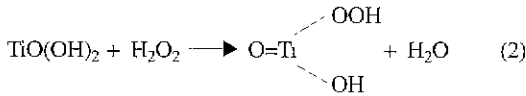


Fig. 2. The pH change of a titanium peroxy solution produced by mixing  $TiO(OH)_2$  gel and  $H_2O_2$  solution with time.



(2)식의 반응으로 생성되는  $TiO(OH)(OOH)$ 는  $TiO(OH)(COO^-)$ 와  $H^+$ , 혹은  $TiO(OOH)(O^-)$ 와  $H^+$ 로 해리하여 낮은 pH 값을 주며, 시간이 증가함에 따라 이 물질들 사이에 축중합 반응이 일어나면서 서서히 pH가 증가하고 있는 것으로 생각된다. 또한  $TiO(OH)(OOH)$ 의 존재는 다음에 보이는 열중량 분석 및 적외선 분광분석을 통하여 간접적으로 확인된다.

Fig. 3은 titanium peroxy 용액을  $100^\circ C$ 에서 건조하여 얻어진 분말을 열 중량 분석한 결과로서,  $400^\circ C$  이상에서 일정하게 되고 있는 무게 감소량이 약 24%로서  $TiO(OH)_2$  겔에서 측정된 결과보다는 그 감소량이 매우

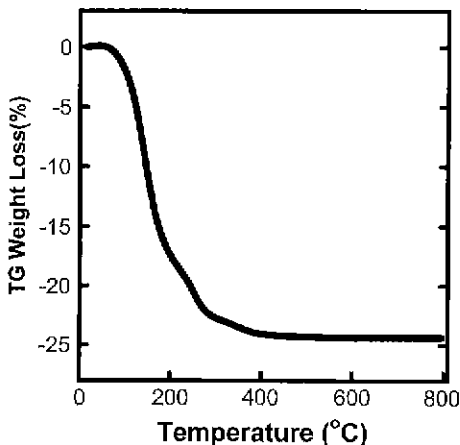


Fig. 3. TGA curve of powder obtained by drying a titanic peroxy solution.

크다 그리고 이 분말에 대하여 FT-IR 분석한 결과를 나타낸 Fig. 4에서 보는 바와 같이 약  $900cm^{-1}$ 에서  $(TiO_3)^{2-}$  그룹의 존재가 확인되고 있다.<sup>14)</sup>

Fig. 5는 titanium peroxy 용액을  $100^\circ C$ 에서 시간의 함수로 열처리하여 생성된 titania 졸의 입자 크기 및 용액의 점도변화를 측정된 결과이다. 졸 입자의 크기 및 점도가 열처리 시간에 대응하여 감소하며, 약 10시간 열처리한 후에는 입자크기 약 25 nm, 점도 0.8 cps로 일정하게 되고 있음을 알 수 있다 이 경향은 열처리 온도  $80\sim 110^\circ C$  까지 동일하며, 다만 입자크기와 점도가 일정하게 되는 시간이 열처리 온도가 낮아질수록 길어짐을 알 수 있었다. 그러나 titanium peroxy 용액의 열처리 온도가  $120^\circ C$  이상이 되면 더 이상 졸이 안정화되지 못하고 침전으로 얻어졌다 Titania 졸 입자의 크기가 열처리 시간에 따라 변화하는 이러한 경향은 통상의 핵생성-성장 모델로는 설명이 곤란하다 B. L. Bischoff 등이<sup>8)</sup> 보고한 바에 의하면 titania 겔 수용액을 열처리하여 anatase형 titania 졸을 만들 때 급격한 졸 입자의 성장을 관찰하고

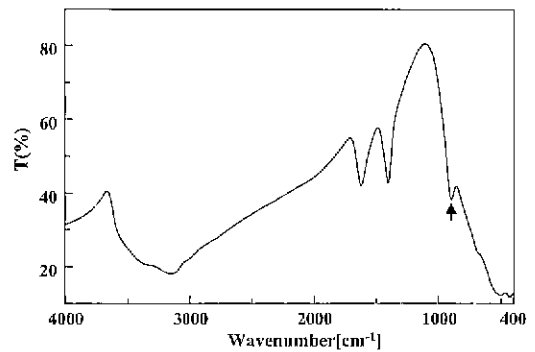


Fig. 4. FT-IR curve of powder obtained by drying a titanium peroxy solution The arrow indicates the vibration mode of -O-O- bond

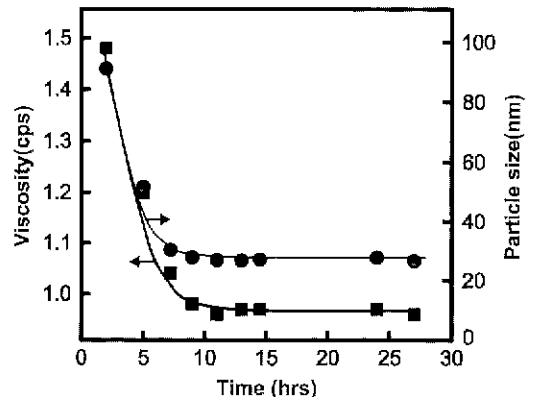
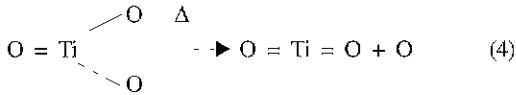
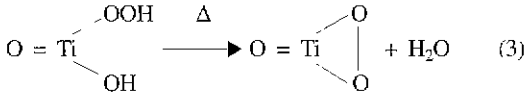


Fig. 5. The variation of viscosity and particle size of sol solution aged at  $100^\circ C$  as a function of time.

있다. 그러므로 titanium peroxy 용액의 열처리에 의한 졸 생성에서 졸 입자의 크기가 일정하게 유지되고 있는 것으로 보아 다음 식 (3), (4) 에 보이는 반응에 따라 TiO<sub>2</sub>가 생성되는 것으로 판단된다.



이것은 titania 졸 생성의 전구체로 이용한 titanium peroxy 용액이 투명한 노란색의 용액으로 보이지만, dynamic light scattering 법으로 입자의 크기를 측정할 수 있다는 사실에서도 확인된다. 다시 말해서 열처리전의 전구체 용액에서 앞의 (2)식 반응에 의하여 생성된 TiO(OH)(OOH)가 축 중합하여 약 300 nm의 덩어리로 존재하며, 이것이 열처리 과정 중에 TiO<sub>2</sub> 졸로 생성된다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 80-120°C까지 titanium peroxy 용액을 열처리 한 후 60°C 에서 감압 건조한 분말을 X-선 회절 분석한 결과로서, 열처리 온도에 관계없이 모두 anatase 형 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 다만 열처리 온도가 증가함에 따라 회절강도가 약간 증가하고 있다. 참고로 졸 생성 전구체인 titanium peroxy 용액을 건조하여 얻어진 분말은 무정형이었다. 각 온도에서 열처리하

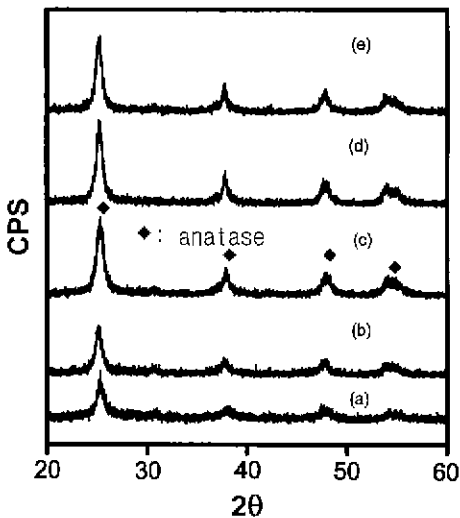


Fig. 6. XRD patterns of powders obtained by drying sols aged at (a) 80, (b) 90, (c) 100, (d) 110, and (e) 120°C.

여 입자크기가 안정화된 후의 최종 졸 입자 크기는 열처리 온도가 90°C이상에서는 25-30 nm로 거의 일정하였다. 이로부터 titanium peroxy 용액의 열처리에 의해 생성되는 titania 졸은 TiO(OH)<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 반응에 의해 생성된 TiO(OH)(OOH) cluster가 TiO<sub>2</sub>로 변화되는 과정이라고 판단 할 수 있다.

일반적으로 TiO<sub>2</sub> 입자는 수용액에서 등전점(isoelectric point)이 4.7~6.5를 가지고있어,<sup>15)</sup> 중성에서는 졸로 안정화되지 못하기 때문에 산을 첨가하여 pH를 3이하로 내린다.<sup>8)</sup> 그런데 titanium peroxy 용액의 열처리로 생성된 TiO<sub>2</sub> 입자가 중성의 수용액에서도 안정한 이유는 TiO<sub>2</sub> 입자 표면에 peroxy 기가 존재하여 등전점을 변화시키는 것으로 생각된다. Peroxy 기의 존재는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 100°C에서 20시간 열처리한 후 건조한 TiO<sub>2</sub> 졸 분말에서 확인되고 있다. 그러나 졸 생성 온도를 120°C로 올려 장시간 유지하면 졸이 침전되는 것은 표면에 존재하는 peroxy 기의 파괴와 관계되는 것으로 보고되어 있으며,<sup>12)</sup> Fig. 7에서 200°C로 열처리한 후의 분말에 대하여 적외선 분광 분석(FT-IR)한 결과에서 간접적으로 확인 할 수 있었다.

Fig 8은 100°C에서 20시간 열처리한 졸입자에 대하여 투과전자 현미경으로 관찰한 사진으로서 입자크기가 약 20-30 nm의 침상형을 보이고 있음을 알 수 있다. 입자 크기는 dynamic light scattering 법으로 측정된 결과와 잘 일치하고 있다.

## 5. 결 론

TiCl<sub>4</sub>의 가수분해 용액을 암모니아수로 침전시킨 침전물을 다시 과산화수소수로 반응시킨 titanium peroxy 용액

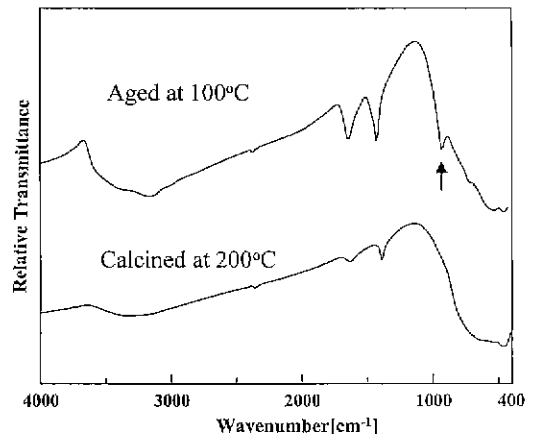


Fig. 7. FT-IR curves of sol aged at 100°C and powder calcined at 200°C. The arrow indicates the vibration mode of -O-O- bond.

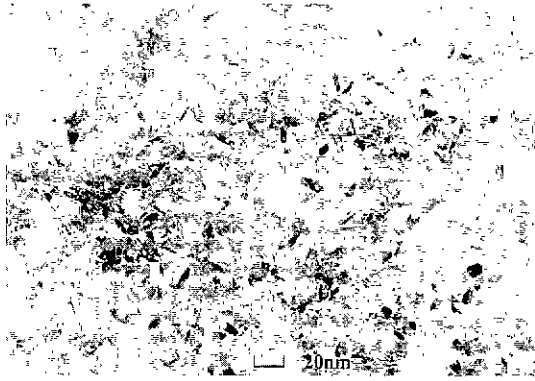


Fig. 8. TEM photograph of sol particle aged at 100°C for 20 h.

을 열처리하여 안정한 titania 졸 생성에 관한 연구로부터 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

Titanium peroxo 용액으로부터 졸 생성과정은  $\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$  cluster의  $\text{TiO}_2$ 로의 변환에 의하여 일어나며, 중성에서 졸 입자의 안정화는  $\text{TiO}_2$  표면에 존재하는 peroxo 기에 의한 것으로 판단되었다. 생성된 입자는 약 2~30 nm의 침상형이며, 80°C 이상의 열처리 온도에는 모두 anatase형 결정 구조를 가지고 있었다.

## REFERENCES

1. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, "Subnanosecond Relaxation Dynamics in  $\text{TiO}_2$  Colloidal Sols (Particle Sizes  $R_p=1.0-13.4$  nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis," *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655-16661(1995)
2. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M. A. Fox and M. Anpo, "Photocatalytic Degradation of 1-Octanol on Anchored Titanium Oxide and on  $\text{TiO}_2$  Powder Catalysts," *J. Catalysis*, **158**, 97-101 (1996).
3. K. Tanaka, K. Abe and T. Hisanaga, "Photocatalytic Water Treatment on Immobilized  $\text{TiO}_2$  Combined with Ozonation," *J. Photochem. photobiol. A: Chem.*, **101**, 85-87 (1996).
4. D. H. Kim and M. A. Anderson, "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous  $\text{TiO}_2$  Thin-Film Electrode," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 479-483 (1994).
5. H. Kishimoto, K. Takahama, N. Hashimoto, Y. Aoi and S. Deki, "Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Prepared by Liquid Phase Deposition," *J. Mater. Chem.*, **8**(9), 2019-2024 (1998).
6. M. Mikula, V. Brezova, M. Ceppan, L. Pach and L. Karrinsky, "Comparison of Photocatalytic Activity of Sol-Gel  $\text{TiO}_2$  and P 25  $\text{TiO}_2$  Particles Supported on Commercial Fiberglass Fabric," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 615-616 (1995)
7. A. Makishima, M. Asamu and K. Wada, "Preparation of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  Coatings by the Sol-Gel Process," *J. Non-crystalline Solids*, **100**, 321-324 (1988).
8. B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-gel Preparation of Porous Anatase ( $\text{TiO}_2$ )," *Chem. Mater.*, **7**, 1772-1778 (1995).
9. T. Moritz, G. Werner, G. Tomandl and S. Starke, "Steric Stabilization of Mixed Sol-powder Suspensions," *Key Eng Mater.*, 132-136, 1711-1714 (1997).
10. Y. Liu and R. O. Claus, "Blue Light Emitting Nanosized  $\text{TiO}_2$  Colloids," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5273-5274 (1997).
11. G. Sato, Y. Arima, H. Tanaka and S. Hiraoka, "Titanium Oxide Sol and Process for Preparation Thereof." U.S. Patents 5,403,513.
12. H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, "Synthesis of Peroxo-Modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Solution," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 715-718 (1996).
13. M. H. Gutcho, "Lustrous Pigments," in *Inorganic Pigments Noyes Data Corp.*, p161 (1980)
14. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compound*, Academic press, p 99 (1976).
15. G. A. Parks, "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems," *Chem. Rev.*, **65**, 177-198 (1965).