

TiCl₄ 가수분해에 의한 titanitic acid의 생성에 관한 연구

김 현*, 김대웅***, 이경희, 백운필**

명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

*명지대학교 화학공학과, 용인, 449-728

**명지대학교 화학과, 용인, 449-728

***노아 연구소, 화성, 445-940

The study on the formation of titanitic acid by dehydration of TiCl₄

Hem Kim*, Dae-Woong Kim***, Kyung-Hee Lee and Woon-Phil Baik**

Department of Inorganic Materials Engineering, Myungji University, YongIn 449-728, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myungji University, YongIn 449-728, Korea*

***Department of Chemistry, Myungji University, YongIn 449-728, Korea*

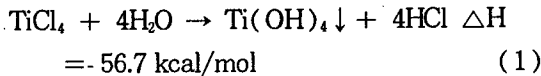
****Reserch Center NoAh, Hwasung 445-940, Korea*

요 약 TiCl₄ 수용액의 탈수 반응에 있어 pH의 영향에 관하여 연구하였다. KOH와 HCl을 탈수 촉진 및 탈수 지연제로 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. TiCl₄ 수용액과 KOH와의 반응계에서 중화점은 pH 7.4이었으며 중화점 이전에서는 반응 생성물로 polymetatanitic acid의 중합체인 Ti-gel이 생성되고 중화점 이상에서는 재탈수 반응에 의하여 oligomer화가 일어난다. 또한 결정성 potassium titanate는 존재하지 않는다.

Abstract The effect of pH on the dehydration reaction of TiCl₄ solution. KOH and HCl were used as a accelerater and retarder in dehydration. Results are follow. Neutralization point is pH 7.4 in the system of TiCl₄-KOH and the production which is produced at acidic side is Ti-gel of poly metatitanitic acid. The production which is produced at alkalic side is aligomer and crystalline potassium titanate is not detected.

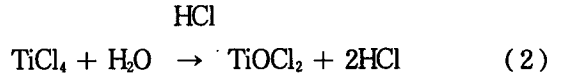
1. 서 론

최근들어 TiO₂의 광촉매재로써 중요성이 점차 고조되고 있다. 광촉매재를 만들기 위하여서는 다공성 촉매 담체에 TiO₂의 박막형성이 중요한 공정의 하나로 되어 있다. 이때 담체 표면에 TiO₂의 박막형성연구를 위하여 본 연구에서는 TiCl₄ 수용액을 출발물질로 하여 KOH로서 pH를 조절하면서 100°C 이하의 온도에서 가수분해시켰다. 이 때 반응식은 (1) 과 같이 된다[1,2].



한편 TiCl₄ 가수분해를 HCl의 존재하에서 가수분해를 억제해 가면서 진행시키면 식(2)

와 같은 반응에 의하여 Titanyl Chloride를 생성시킨다.



본 연구의 목적은 TiCl₄ 가수분해 반응조건을 달리해 가면서 titanium gel 생성반응의 거동을 관찰하는데 목적을 둔다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질 및 실험 순서

2.1.1. TiCl₄ 수용액의 제조

TiCl₄는 물로 희석시 심한 발열반응이 일어나므로 다음과 같은 방법을 사용하여 수용액을 제조하였다. 우선 water bath에 ethylene-glycol을 충전시키고 -5°C로 유지시켰다. 여기에 5000 ml의 4-neck flask를 넣고 희석시 발열에 의한 반응물의 증발 방지를 위하여 condenser를 부착하였으며, teflon stirring blade를 장치하여 교반하면서 100 g의 이온교환수 얼음을 주입하고 TiCl₄의 가수분해 방지를 위하여 HCl를 소량 첨가한 후 TiCl₄ 시약을 서서히 적하하였다.

제조한 용액중 Ti 농도는 inductively coupled plasma spectrometry로 분석하였으며 용액중 Ti 농도가 1 mole이 되도록 이온교환수로 희석하여 본 실험의 출발물질로 사용하였다.

2.2. Titanium gel의 합성반응

자동적정 장치를 설치한 1000 ml 5 neck round bottom reaction flask에 1 mole의

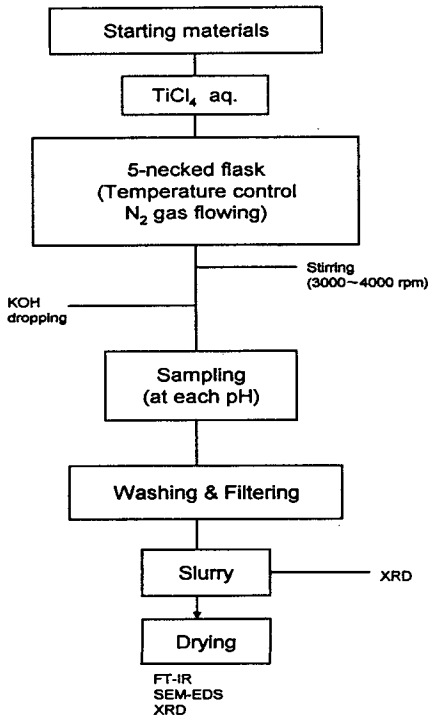


Fig. 1. Schematic diagram of reaction process for titanium gel.

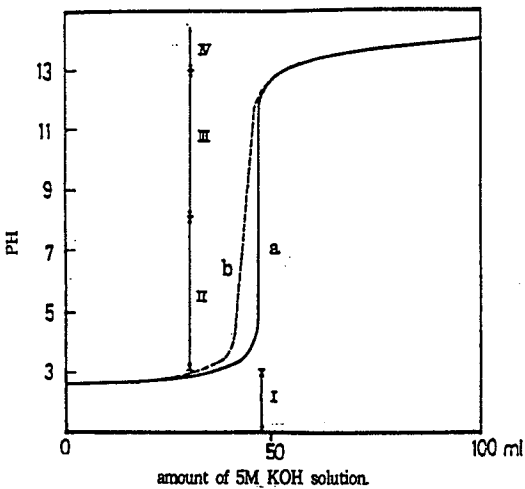
TiCl₄ 수용액을 200 ml 주입한 후 반응물의 온도를 50°C로 유지하면서 Ti-gel을 합성하였다.

CO₂의 유입방지를 위하여 질소 가스를 주입하고 반응물을 3000~4000 rpm으로 교반하면서 소정의 pH로 유지될 때까지 5 mole의 KOH 수용액을 0.01 ml/sec 단위로 반복 적하하였다.

titanium tetrachloride 수용액과 투입되는 KOH 수용액이 반응하여 pH가 3, 5, 7, 9, 11, 12.6으로 각각 안정되었을 때와 12.6 이상의 pH에서 생성된 최종 생성물을 채취하여 염소이온이 검출되지 않을 때까지 이온교환수로 세척한 후, 900 mbar의 진공중에서 50°C로 8시간 건조시킨 후 분석용 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응계의 pH변화와 반응곡선



(a) : 5M HCl-5M KOH. (b) 1M TiCl₄-5M KOH.

Fig. 2. PH variation as a function of the amount of KOH addition.

Fig. 2(a)에 5 mole HCl과 5 mole KOH 수

용액의 중화반응 곡선을 나타내었으며, (b)에는 1 mole TiCl₄ 수용액과 5 mole KOH 수용액의 반응에 의한 pH 변화곡선을 나타내었다.

step I은 KOH 수용액을 적하하기 시작한 반응초기부터 1차 변곡점까지로서 반응에 소요되는 KOH 50 mol의 약 80 %가 소모되는데, 이것은 반응계에 존재하는 HCl의 중화반응 및 TiCl₄와의 반응이 동시에 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

여기에서 적하되는 KOH는 1 mole의 TiCl₄ 수용액 제조시 가수분해 방지를 위하여 첨가한 HCl의 중화반응 및 생성된 TiOCl₂가 TiO(OH)₂로 되면서 해리하는 HCl의 중화반응 및 생성된 TiO(OH)₂와의 주 반응인 가수분해와 분자간 축합반응이 동시에 일어나기 때문에 산성 pH 영역에서는 많은 량의 KOH 수용액이 소모된다.

Step II는 1차 변곡점에서부터 중화점까지의 구간으로서 TiCl₄-KOH 수용액 반응계에서 중화점은 PH 7.4, HCl-KOH 반응계에서 중화점은 pH 7.8이었다. 이 영역에서 TiCl₄-KOH 반응계의 생성물은 심한 thixotropic 성질을 가지면서 gelation이 일어난다.

Step III는 반응계의 중화점에서 2차 변곡점인 pH 12.6까지의 영역으로서 thixotropic 성질을 가지던 반응물이 중화점을 지나면서 순간적으로 thixotropic 성질을 상실되어가는 현상을 확인할 수 있었다.

Step IV는 2차 변곡점 이상의 pH 영역으로서 과량의 KOH 수용액을 적하하여도 pH는 거의 변화하지 않는다. Step II와 III에서는 소량의 KOH에 의하여 pH가 급격히 변화하였으며, TiCl₄-KOH 반응계의 pH 변화의 기울기는 HCl-KOH에 비하여 약간 완만한데 이것은

미반응물이 응집된 titanium gel내에 포획되어 적하하는 KOH 수용액과의 반응이 지연되는데 기인한 것으로 생각된다.

3.2. PH별 생성물의 원소 분석

소정의 pH에서 채취하여 세척 건조시킨 반응생성물을 평균 44 μm의 크기로 분쇄하여 titanium gel에 함유되어 있는 potassium의 함량을 EDS분석한 결과는 Table 1과 같으며, 그 경향성을 Fig. 3에 표시하였다.

반응계의 중화점인 pH 7 이전 생성물에는 potassium이 거의 함유되어 있지 않았으며

Table 1

Potassium mole ratio of samples characterized by EDS analysis

PH	3	5	7	9
Potassium	0	Trace	0.05	0.06
PH	11	12.6	end product	
Potassium	0.07	0.11	0.12	

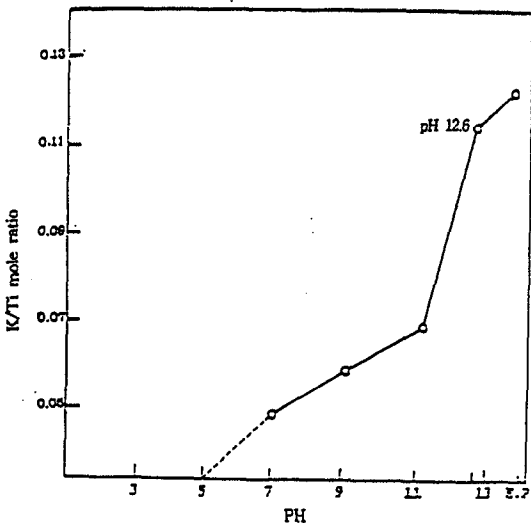


Fig. 3. Potassium mole ratio of Ti gel as a function of pH by EDS analysis.

중화점을 지나 11까지는 PH의 상승에 따라 potassium의 함량이 서서히 증가하다가 2차 변곡점인 pH 12.6에서 부터는 급격히 증가함을 알 수 있다.

3.3. PH별 생성물의 FT-IR 분석

Fig. 4는 소정의 pH에서 생성된 물질의 FT-IR spectra이다. pH 7 이전의 반응중간 생성물들은 각기 Fig. 2의 Step I, II의 영역에서 생성된 물질로서 서로 유사한 적외선 흡수진동이 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 중화점 이전의 pH인 3, 5, 7에서 채취한 반응중간 생성물의 FT-IR spectra를 보면 3380 cm⁻¹에서는 회합성 H-OH와 Ti-OH 결합에서 중합성 -OH radical의 신축진동이 강하게 나타나고, 1630 cm⁻¹에서는 H-O-H와 Ti-OH에 의한 적외선 흡수가 강하게 나타난다[3,4].

TiCl₄ 수용액인 TiOCl₂가 KOH 수용액과 반응하여 metatitanic acid를 생성시키고, 생성

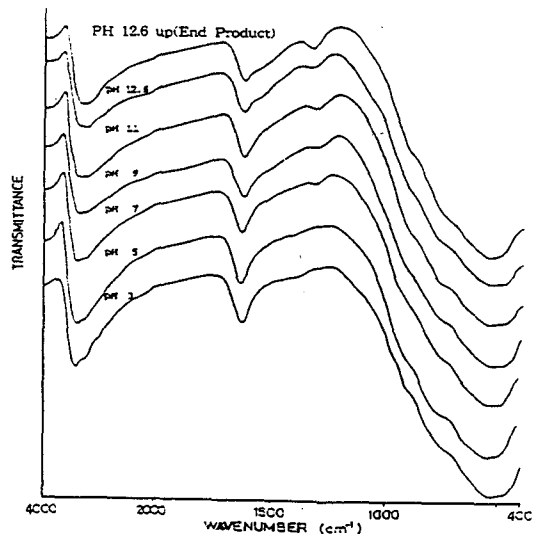
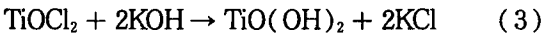


Fig. 4. FT-IR spectr of sample with the variation pH(dried at 50°C, 8 hrs).

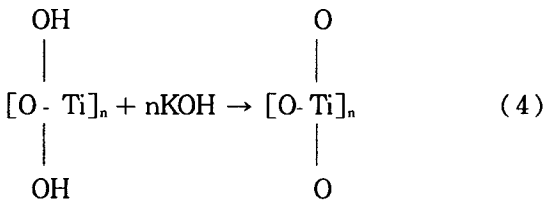
된 metatitanic acid는 산성 PH 영역에서는 분자간 축합중합을 일으켜 Ti가 -OH radical 을 다량 함유하는 고분자가 생성되므로 3380 cm⁻¹ 부근에서 Ti-OH 결합에 의한 적외선 신축진동이 강하게 나타난 것으로 생각된다.

이와같은 과정에 의하여 생성되는 titanium gel의 생성은 반응식 (3)와 (4)으로서 설명할 수 있으며, 이 반응에서 생성된 물질은 tannic acid에 의한 발색반응에서 짙은 적미 황색으로 발색하므로 metatitanic acid인 것을 확인하였다[5].

50°C



반응식 (3)에서 생성된 metatitanic acid는, 산성 PH에서는 적하되는 KOH 수용액에 의하여 반응계내에 -OH의 농도가 증가하게 되면 [TiO(OH)₂]_n의 형태로 분자간 축합중합과 알칼리 탈수반응이 동시에 일어나서 반응식 (4)과 같이 polymetatitanic acid가 생성된다.

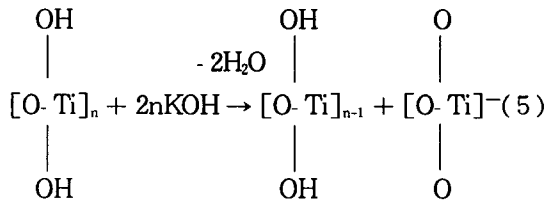


Polymetatitanic acid와 수화결합을 형성하고 있는 물분자는 중화점을 지나면서 반응계의 액이 alkali성으로 되면 음전하를 띠므로 알칼리 탈수현상이 일어나면서 thixotropic 성을 상실하게 되어, 중화점이 pH 7 이상에서 채취한 시료의 FT-IR spectra에서 보는 바와 같이 3380 cm⁻¹와 1630 cm⁻¹ 부근의 적외선 흡수가 강하게 나타나는 것을 확인할

수 있다.

한편, pH 3에서 채취한 시료의 FT-IR spectrum에서 보면 1460 cm⁻¹로부터 1410 cm⁻¹의 영역에서 완만하게 나타나던 적외선 흡수는 반응이 진행되어 가수분해가 완료되는 중화점 부근인 pH 7에서는 소멸된다. 이것은 TiOCl₂와 KOH수용액간의 가수분해 중간 생성물로서 pH 3의 XRD pattern에서 semi crystalline 형태의 anatase 형 TiO₂로 나타났던 titanium dioxide의 불안정한 수화물에 의한 것으로 생각된다[6].

이와같이 본 반응계에서 수용액인 TiOCl₂는 반응초기부터 중화점인 pH 7.4까지의 산성용액에서는 적하되는 KOH 수용액에 의하여 polymetatitanic acid가 생성되고, 중화점을 지나 pH가 alkali로 상승되면 생성된 polymer는 과량의 KOH에 의하여 alkali 탈수반응이 일어나면서 oligomer나 monomer로 단분자화하여 metatitanic acid ion인 [TiO₃]⁻로 해리됨을 알 수 있으며, 이러한 alkali 탈수반응에 의한 metatitanic acid의 해리 반응은 식 (5)과 같이 표시할 수 있다.



각 pH별 생성물의 EDS에 의한 원소분석 결과인 Fig. 3에서 보면 pH 7에서 potassium은 titanium 1 mole에 대하여 0.05 mole 함유되기 시작하여 최종 생성물에는 0.12 mole로 함량이 증가되는 것이 확인되었다.

한편 반응계가 Fig. 2의 pH 변화곡선에서 중화점을 지나서 step III와 IV의 pH 영역이 되면 Fig. 4의 pH 11에서 채취한 시료의 FT-

IR spectrum에서 보는 바와 같이 3380 cm의 H-OH 및 Ti-OH에 의한 적외선 흡수진동은 감소하면서, 1340 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O-K의 결합에 의한 적외선흡수 spectrum이 약하게 나타난다. 따라서 Fig. 5의 XRD결과와 함께 미루어 볼 때 slurry상태에서 비정질이므로 TiCl₄-KOH 반응계에서 중화점 이후의 생성물 속의 potassium titanate계 화합물은 비결정질임을 알 수 있다.

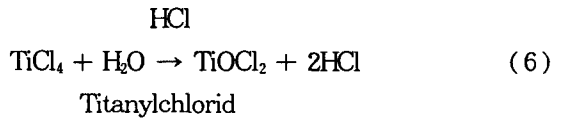
반응물의 pH 변화곡선인 Fig. 2와 pH별 생성물의 FT-IR spectra인 Fig. 4의 분석결과 고찰을 요약하면, TiCl₄는 HCl에 의하여 가수분해가 억제된 상태에서 희석시, 물과 반응하면 titaniumylation이 일어나면서 반응식 (6)과 같이 투명한 TiOCl₂의 수용액이 된다.

TiOCl₂ 수용액을 출발물질로 하고 50°C에서 KOH 수용액을 적하하면서 반응시키면 중화점 이전까지의 pH 영역에서 TiOCl₂는 가수분해에 의하여 분자간 축합반응을 일으키면서 중합하

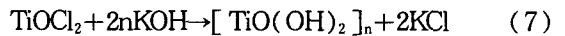
여 반응식 (7)와 같이 [TiO(OH)₂]_n의 형태인 polymetatitanic acid로 고분자화하여 Ti-gel 상태로 존재한다.

알카리 PH 영역에서는 polymetatitanic acid인 [TiO(OH)₂]_n는 반응식 (8)에서와 같이 계속 주입되는 KOH에 의하여 탈수반응이 일어나면서 일부가 oligomer나 monomer화 하면서 [TiO₃]⁻이온으로 해리가 일어난다. 해리된 [TiO₃]⁻이온은 반응계에 존재하는 K⁺ 이온과 반응하여 반응식(9)과 같이 K-O-Ti 결합을 형성하면서 비결정성인 potassium titanate계 물질이 생성된다.

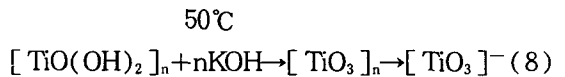
Titanylation of Titanium tetrachloride



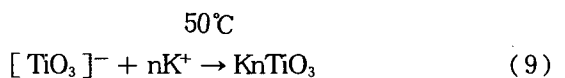
Hydrosis and Polymerization of Titanylchloride
50°C



Dehydration and Ionization of polymetatitanic acid



Amorphous ion bonding of metatitanic acid



pH 7에서부터 생성되기 시작하는 potassium titanate계 화합물은 alkali에 대한 용해도가 크므로, metatitanic acid가 과량의 KOH에 의하여 [TiO₃]⁻이온으로 해리가 일어나면 potasium-

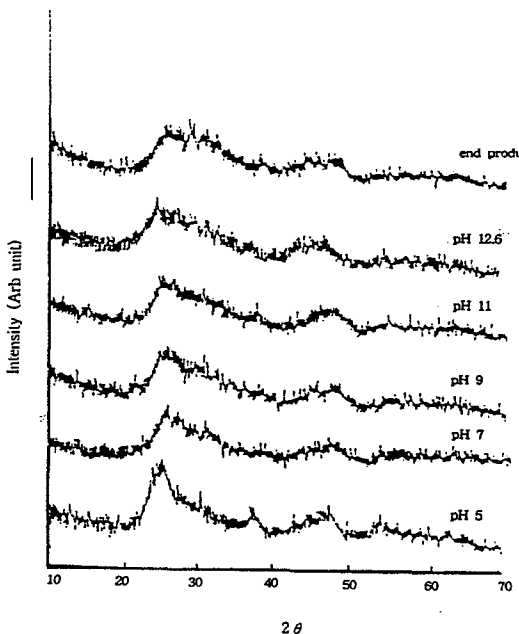


Fig. 5. XRD patterns of products with the variation of pH



Fig. 6. Scanning electron microscope of the Ti-gel(dried at 50°C for 8 hrs).

m ion이 결합하여 비정질 형태의 potassium titanate계 물질이 생성되었다.

EDS 분석결과 potassium이 함유되기 시작하는 pH 7 이상의 시료들에서는 1340 cm⁻¹ 부근 적외선 흡수진동이 FT-IR spectra에서 나타나는데, 이것은 Ti-O-K 결합을 형성한 비결정성 potassium titanate가 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 pH 12.6에서 최종 얻어진 생성물의 SEM 사진으로 응집된 Ti-gel의 표면에 분포되어 있는 0.1~0.5 μm 정도 크기의 미세한 구형입자가 존재하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Titanium tetrachloride의 가수분해 반응 기구에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1) HCl로서 가수분해를 억제시키면서 물로 희석한 titanyl chloride 화합물인 TiOCl₂의 투명한 수용액과 KOH와의 반응계에서 중화점은 pH 7.4이었다.

2) 중화점이저의 산성 pH에서는 TiOCl₂가 KOH수용액과 반응하면 가수분해에 의하여 TiO(OH)₂가 생성되고, alkali 탈수반응과 분자간 축합반응에 의하여 polymetatitanic acid로 고분자화 하면서 Ti-gel이 생성된다.

3) Ti-gel은 중화점 이후 alkali pH영역에서는 KOH에 의하여 재탈수반응이 일어나면서 oligomer화 한다. 이때 일부의 metatitanic acid는 [TiO₃]⁻이온으로 해리하면서 용액중에 존재하는 potassium 이온과 반응하여 K-O-Ti결합을 형성하여 potassium titanate계 물질을 생성시킨다.

4) 생성된 potassium titanate계 물질은 alkali에 대한 용해도가 크므로 생성과 동시에 일부는 재용해하여 metatitanic acid로 되면서 [TiO₃]⁻이온으로 해리하므로 최종 생성물에서도 결정성 potassium titanate계 물질은 생성되지 않는다.

감사의 글

본 연구는 에너지 자원 기술개발지원센터의 연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다

References

- [1] T. Titanic, Inorganic Chemistry, Sangyo Tosho Pub. co. Tokyo, Ltd. Vol. 2 (1985) pp. 422-427.
- [2] F.P. Treadwell, T. Hall, S.B, Analytical Chemistry, 9th Ed (John Wiley & Sons., Inc., 1959) pp. 547-549.
- [3] J.A. Clark, The Chemistry and Vanadium (Elsevier Pub. Co., New York,

- 1968) pp. 212-214.
- [4] J.E. Jelks Barksdale, Titanium its Occurrence, Chemistry and Technology, (The Ronald Press Company, New York, 1966) pp. 78-79.
- [5] G.V. Jere and C.C. Patel, J. Sci. Ind. Research (India) (1961) 292.
- [6] 信岡聰一郎, 水酸化鐵(II)沈殿より α -Fe₂O₃, α -FeOOH의生成過程의X線回折, 赤外吸收スペクトルによる研究, 信岡, 工化, 68, 2311(1965).
- [7] T. Maki, Y. Teranish, T. Kokubo and S. Sakka, Yogyo-Kyokai-Shi 93 (7) (1985) pp. 392-393.
- [8] R.E. Kisk and O.F. Othemer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed, Vol. 23 (1983) pp. 152-154.