

TiCl₄ 수용액에서 침전법에 의한 결정상 TiO₂ 초미분체 제조

김선재 · 정충환 · 박순동 권상철 · 박 성*

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

*명지대학교 무기재료공학과

(1997년 12월 13일 접수)

Preparation of Crystalline TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiCl₄ Solution by Precipitation Method

Sun-Jae Kim, Choong-Hwan Jung, Soon-Dong Park, Sang-Chul Kwon and Sung Park*

Advanced Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Myongji Univ.

(Received December 13, 1997)

요 약

1기압 조건에서 TiCl₄로부터 제조된 0.5 M의 TiOCl₂ 수용액을 교반과 가열하는 방법만으로 상온에서부터 100°C까지의 온도범위에서 초미분체 TiO₂ 결정상 분말을 제조하였다. 단순침전법으로부터 얻은 분말의 결정성, 입자형태 등의 특성을 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer), TEM(transmission electron microscope), 그리고 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 조사하였다. 65°C 보다 높은 온도에서는 anatase TiO₂ 결정상의 형성이 시작되어 100°C에서 완전히 anatase TiO₂로 형성된 침전물을 얻었고, 65°C 이하의 온도에서는 완전히 rutile TiO₂로 형성된 침전물을 얻었다. 이와 같이 TiOCl₂ 수용액으로부터 직접 결정성 TiO₂를 얻는 침전반응은 공기 중의 수분과 쉽게 반응하는 TiCl₄의 반응성을 억제하기 위해 첨가되었던 증류수와 농도조절을 위해 첨가되었던 증류수로부터 제공되는 O²⁻가 본 연구에서 설정된 반응조건에서 TiOCl₂를 가수분해시키지 않고 직접 TiO₂로 침전시키기 때문에 산화물 침전반응이 일어나는 것이다. 이때, 일반적으로 고온에서 형성되는, 열역학적으로 안정상인, rutile TiO₂ 결정체가 저온에서 형성되는 것은 이 조건에서 rutile 상의 안정한 격자구조를 형성할 수 있을 정도의 느린 반응속도를 갖고 침전이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Crystalline TiO₂ ultrafine powders were prepared simply by heating and stirring aqueous TiOCl₂ solution with Ti⁴⁺ concentration of 0.5 M from room temperature to 100°C under 1 atmosphere. The crystallinity and the particle shape of TiO₂ ultrafine powders obtained by simple precipitation method were analyzed using XRD (X-ray diffractometer), SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy). TiO₂ crystalline precipitate with rutile phase is fully formed at the temperatures of up to 65°C, and then TiO₂ crystalline precipitate with anatase phase starts to be formed above temperatures of 65°C showing its full formation at 100°C. These behaviors of TiO₂ crystalline precipitate directly from an aqueous TiOCl₂ solution would be caused due to the existence of O²⁻ ions from distilled water, which oxydize TiOCl₂ to TiO₂, not hydrolyzing it to Ti(OH)₄. Here, thermodynamically stable TiO₂ rutile phase, generally formed at higher temperatures, is practically precipitated at lower temperatures in this study. This may be due to the precipitation by very slow reaction enough to make TiO₂ particles allocated into stable rutile structure.

Key words : TiO₂, Rutile, Anatase, Ultrafine powders, Precipitation

1. 서 론

빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료로서 널리 사용되는 루틸(rutile) 구조를 갖는 TiO₂

는 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 높고, 기름의 흡착 및 착색력이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 광학용 코팅(optical coating), 빔 스플리터(beam splitter), 비반사

코팅막(anti-reflection coating) 등에 사용되고 있다.^{1,4)} 아나타제(anatase) 구조를 갖는 TiO_2 는 광활성도(photo-activity)가 높기 때문에 트리클로로에텐(trichloro-ethene)을 광분해 시키는 시스템과 태양에너지 변환시스템 등에서 광촉매로서 사용되고 있다.^{5,7)} 그 외에도 TiO_2 는 넓은 화학적 안정성과 비화학적 상영역을 가지고 있어서 산소분압에 따라 다른 전기적 특성을 보이기 때문에 습도센서 및 고온 산소센서로도 연구되고 있다.^{8,9)} TiO_2 를 제조하는 가장 일반적인 방법으로는 설페이트 공정(sulfate process)과 클로라이드 공정(chloride process)법이 있다.¹⁰⁻¹³⁾ 설페이트 공정으로 얻은 TiO_2 분말은 가수분해 후 얻어진 수산화물을 다시 하소 후 분쇄과정을 거쳐서 얻어지기 때문에 이 과정에서 많은 불순물들의 혼입으로 최종제품의 품질이 크게 떨어진다. 클로라이드 공정을 사용하여 얻어진 TiO_2 입자는 미세하지만 거칠고, 반응 중에 생기는 부식성가스(HCl , Cl_2)로 인한 부대 보호장치설비 등으로 제품의 생산단가가 높다. 따라서, 위 두가지 방법을 사용하여 TiO_2 분말을 제조하면 제조공정 중에 입자의 형성, 크기 및 크기분포 등을 조절할 수 없기 때문에 분말 입자들이 불규칙한 모양을 가질 뿐만 아니라 그 크기가 균일하지 못하여 그 응용에 많은 제약을 받게 된다.

세라믹 제품은 출발분말의 특성에 의해 최종제품의 특성이 크게 좌우되기 때문에 현재 졸-겔(sol-gel) 법^{14,15)}, 수열합성법^{1,16)} 등으로 TiO_2 의 원료분말의 특성, 즉 입자의 형성, 크기 및 크기분포 등을 조절하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 균일한 크기를 갖는 구형의 TiO_2 분말의 제조는 금속 알콕사이드를 이용하는 방법이 주종을 이루고 있으며 실험실 규모 정도로 진행되고 있는 수준이다. 그러나, 이와 같이 알콕사이드를 이용한 졸-겔 방법은 1.0 μm 이하의 미세한 구형의 균일한 크기를 갖는 분말을 형성하지만 출발원료로 사용되는 알콕사이드 자체가 공기 중에서도 격렬한 가수분해 반응을 일으키므로 반응조건의 엄격한 조절이 요구되며, 또 이 알콕사이드의 단가가 비싸기 때문에 현재 상업화되지 못하고 있다. 수열합성법은 주로 고온, 고압조건이 유지되는 autoclave를 이용하기 때문에 생산되는 분말의 상태는 좋으나 연속 공정이 불가능하다는 단점이 있다. 따라서, 입자의 특성이 잘 조절되면서도 제조가 용이한 분말제조방법의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 균일한 크기를 가지면서도 미세한 TiO_2 분말을 제조하기 위한 출발원료로서 $TiCl_4$ 를 사용하여 단순히 가열하는 방법으로 상온에서부터 100°C 범위의 온도에서 침전물을 형성시켰다. 이때, 형성된 침전물들은 수용액 내에서 침전이 진행됨과 동시에 균일한 크기를 갖는 결정성 TiO_2 가 형성되었으므로 침전반응을

위하여 고온, 고압이나 산소가스 등이 필요 없고, 기존의 방법에서 필수적인 분쇄 공정이 필요없으므로 제조 공정이 훨씬 간단하게 되어 제조단가가 감소하면서 연속 공정이 가능하게 될 것이다. 따라서, 본 연구에서는 침전반응으로부터 직접 얻어지는 결정성 TiO_2 침전물들이 여러가지 침전조건에 따라 침전물이 나타내는 결정구조의 변화, 입자의 형성 등에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

침전반응으로 TiO_2 를 제조하기 위한 출발물질로서 titanium tetrachloride($TiCl_4$, Aldrich Co.)을 사용하였다. 먼저, stock solution으로 사용하기 위한 $TiCl_4$ 수용액을 제조하기 위해서 0°C 이하로 충분히 냉각된 $TiCl_4$ 를 0°C로 유지되는 반응용기에 넣은 다음, 활발한 가수분해 반응을 억제하기 위해 얼음 조각을 천천히 첨가하여 수용액을 제조하였다. 이때, $TiCl_4$ stock solution의 농도는 얼음 조각의 양을 조절하여 2 M 농도가 되도록 하였다. 이 stock solution은 상온에서 1년간 보관되어도 전혀 침전이 없이 안정한 상태를 유지하였다. 여기에서 $TiCl_4$ 원액에 얼음 조각을 첨가한 이유는 물이 첨가되면서 일어나는 반응에 의해 발생하는 열을 냉각시키고 화학적 정량보다 적은 양의 물을 첨가하여 가수분해 반응($TiCl_4 + H_2O = TiOCl_2 + 2HCl$)이 쉽게 일어나도록 하기 위한 것이다. 이렇게 만든 $TiOCl_2$ stock solution을 이용하여 실제 TiO_2 생성물을 얻기 위해서는 이 stock solution에 Ti^{3+} 이온의 농도가 0.5 M이 되도록 적당량의 증류수를 첨가하고 1시간동안 충분히 교반하여 침전반응의 초기물질로 사용하였다. 침전반응은 1기압조건에서 상온에서부터 100°C까지의 온도범위에서 가열속도와 유지시간을 변화시켜 진행하였다.

반응이 끝난 후 24시간동안 방치한 다음에 침전물에 포함되어 있는 Cl^- 이온을 완전히 제거하기 위해 0.2 μm 의 기공도를 갖는 PTFE membrane 필터(Micro Filtration Systems)와 증류수를 사용하여 침전생성물을 걸렀으며, 다시 걸러진 침전생성물을 50°C에서 12시간동안 건조하여 최종적으로 분말을 얻었다. 이때, 침전물을 세척하는 초기에는 세척 중에 침전물의 해교(peptization)를 막기 위해 HCl 용액으로 pH를 변화시켜 만든 증류수를 이용하여 세척하였고, 침전물의 pH 값이 4이상이면 침전물 사이의 응집을 막기 위하여 ethanol을 사용하여 침전물의 pH가 중성이 될 때까지 계속 세척을 하였다. 사용된 chemical agents는 모두 analytical reagent grade 이었다. 침전반응 중에 일어나는 $TiOCl_2$ 수용액의 pH 변화를 355 ion analyzer(Mettler Toledo Co.)를 이용하여 측정하였다, 건조된

침전물의 결정성은 Cu K α radiation을 사용하는 XRD (Rigaku D/Max-IIIc; 3 kW/40 kV, 45 mA)과 TEM을 이용하여 분석하였고, 침전물의 형태는 SEM(JEOL ABT DX-130S; 30 kV)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiOCl₂를 NH₄OH와 반응시켜 얻은 TiO(OH)₂ 또는 Ti(OH)₄인 titanium 수산화물(hydroxide)을 건조한 후 공기 중에서 온도를 올리면서 1시간씩 열처리하였을 경우의 각 온도에서의 분말에 대한 XRD 결과를 보인 것이다. 석출 시켜 건조된 수산화물은 비정질이었지만 열처리 온도가 증가함에 따라 점차로 그 결정성이 강화되고 있다. 650°C까지는 준 안정상인 아나타제 상으로 형성되어 결정성이 증가하다가 그 이상의 온도에서는 다시 아나타제 상이 안정상인 rutile 상으로 변태되어 결정성이 증가하고 있다. 1000°C에서 열처리했을 때 완전한 루틸 TiO₂ 상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서, NH₄OH를 이용하여 TiCl₄를 중화시켜 얻는 일반적인 침전법으로 결정성 TiO₂ 분말을 얻기 위해서는 적어도 400°C 이상에서 열처리를 해야 되고, 특히 열역학적으로 안정한 루틸 상을 얻기 위해서는 1000°C 이상에서 열처리를 해야 된다는 것을 알 수 있다.

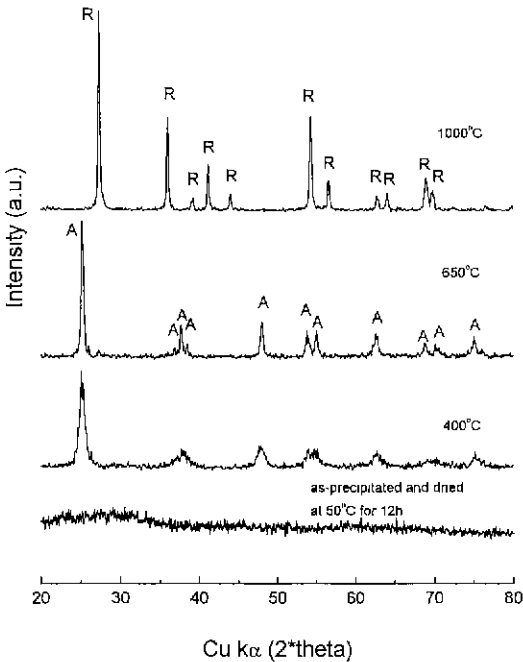


Fig. 1. XRD patterns of titanium hydroxide (TiO(OH)₂) calcined at various temperatures for 1 hr in air (A: anatase phase and R: rutile phase).

Fig. 2는 NH₄OH를 사용하지 않고 TiOCl₂ 수용액만을 100°C에서 6시간동안 교반하면서 가열하는 것만으로 균일 침전을 시켰을 경우의 침전물과 이 침전물을 다시 400°C에서 1시간동안 열처리하였을 경우의 분말에 대한 XRD 결과이다. 1기압 상태에서 교반과 가열법만으로 얻은 이 분말은 침전상태에서부터 아나타제 상인 TiO₂ 결정상을 나타내고 있다. NH₄OH로 직접 침전시킨 TiO(OH)₂ 또는 Ti(OH)₄ 침전물을 100°C에서 6시간동안 같은 Ti⁴⁺ 농도의 수용액에서 교반하면서 가열하여도 이때의 침전물은 여전히 비정질 상태로 존재하는 것을 확인하였다. 그러므로, NH₄OH를 이용한 침전법에서 TiO₂ 결정상을 얻기 위해서는 400°C 이상의 추가의 고온열처리가 필요하지만 여기에서는 100°C에서 단지 교반과 가열만 함으로써도 TiOCl₂가 Ti(OH)₄로 가수분해되지 않고 바로 아나타제 상의 결정성 TiO₂ 침전물이 형성될 수 있다는 것을 알 수 있게 해준다. Cheng¹⁾ 등은 TiCl₄ 수용액을 이용한 autoclave 조건의 수열합성법에서 TiO₂의 합성결과를 보고한 바 있다. 그들의 방법과 다른 점은 이 연구에서는 비슷한 수열합성 방법이지만 1기압조건에서 반응이 일어났다는 것이다. 한편, 이 침전물을 400°C에서 1시간동안 공기 중에서 가열하면 침전물의 X-ray peak의 강도가 더 강하게 나타나고 있다. 100°C에서 6시간동안 가열하여 얻은 침전물이 열처리 온도가 올라가도 분해되지 않고 결정성이 증가하였으므로 이것은 침전 시에 이미 안정한 아나타제 TiO₂ 상이 형성되었음을 알 수 있다. 이 침전물을 400°C 보다 높은 온도에서 열처리하였을 경우에도 Fig. 1과 같은 결정성의 강화와 변태가 일어난 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2에서 보인 것처럼, TiOCl₂ 수용액을 단순히

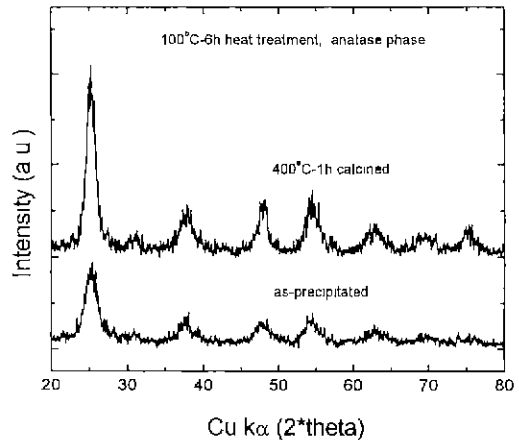


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ anatase particles prepared from aqueous TiOCl₂ solution heated at 100°C for 6 hr under 1 atmosphere.

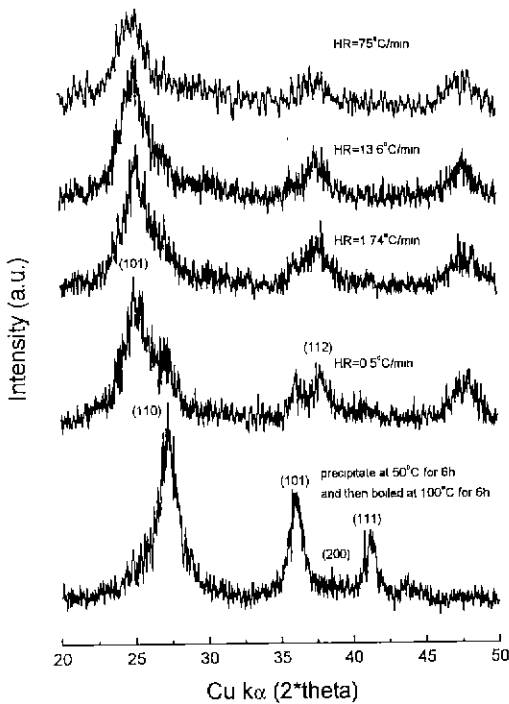


Fig. 3. Effect of heating rates on crystalline TiO_2 phase during the precipitation from room temperature to 100°C under 1 atmosphere.

100°C 에서 가열만 하여도 침전이 일어났고, 더군다나 그 침전물들은 비정질이 아닌 결정질 TiO_2 상이었다. 그러면, 가열에 의해서 결정상이 침전되는 것을 확인하고, 또 승온속도를 변화시켰을 때 얻어지는 침전물에서 결정상의 변화가 있는지를 알아보기 위하여 승온속도를 증가시켜 가며 침전반응을 진행시켰다. Fig. 3은 상온에서부터 승온속도를 변화시켜 100°C 까지 가열한 다음, 이 온도에서 다시 6시간동안 침전반응을 진행하였을 경우의 건조된 침전물에 대한 XRD 결과를 나타낸 것이다. 여러가지 승온속도에 관계없이 수용액으로부터 얻은 모든 침전물들은, $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 약간의 루틸 상이 관찰되지만, 아나타제 TiO_2 상에 해당하는 X-ray 회절 peak들을 나타내고 있다. 한편, 최종반응온도를 50°C 로 하고 $13.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 가열한 다음, 이 온도에서 6시간동안 유지시켜 침전물을 형성시킨 후 다시 100°C 에서 6시간동안 가열하였을 경우에 얻어진 분말은 오히려 열역학적으로 형성되기 어려운 루틸 상의 TiO_2 결정상으로만 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이 조건에서 100°C , 6시간의 추가가열을 하지 않아도 침전물은 똑 같은 루틸 결정구조를 갖는 것을 확인하였다. 이 침전된 루틸 TiO_2 를 계속 고온에서 가열하면(Fig. 4) X-ray 회절 peak의 강도가 증가하고 있음을 볼 수 있

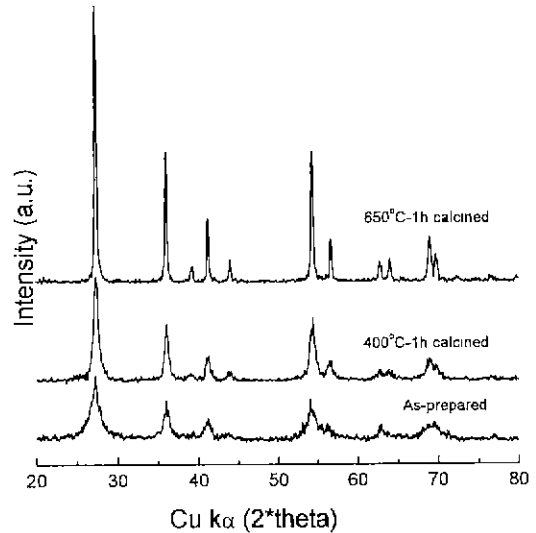


Fig. 4. XRD pattern of TiO_2 rutile particles prepared from aqueous TiOCl_2 solution heated at 50°C for 6 hr under 1 atmosphere and then calcined for 1 hr at various temperatures in air.

다. 승온속도를 변화시켰을 경우에는 반응용액의 온도가 80°C 이상으로 적어도 30분이 경과되었을 때에만 투명하던 용액이 뿌옇게 변하여 침전하기 시작하였으며, 50°C 에서 유지시켰을 경우에는 100분 이상으로 가열되었을 경우에만 뿌옇게 침전반응이 일어나기 시작하였다. 이 결과들로부터, 침전물의 결정형태가 승온속도에 의해 결정되는 것이 아니라 침전반응이 일어나도록 어떤 온도에서 유지되느냐에 의해 결정되는 것으로 생각할 수 있다. 이 현상을 확인하기 위하여 100°C 이하의 온도에서 반응이 충분히 일어나도록 6시간 이상씩 유지시켜 침전물을 제조하여 그 결과를 XRD pattern으로부터 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 이때, 40°C 이하에서는 침전반응이 느리게 일어나므로 72시간에서 일주일 동안 반응이 일어나도록 유지하였다.

Fig. 5는 각 온도에서 충분히 반응이 일어나 침전이 되게 한 뒤의 건조된 침전물에 대한 XRD 결과로부터 루틸 상의 (110) reflection과 아나타제 상의 (101) reflection의 강도 비로부터 구한 루틸 TiO_2 결정상의 부피 분율을 나타낸 것이다. 65°C 이하에서는 루틸 TiO_2 상이 형성되고 그 이상의 온도에서는 루틸과 아나타제 상이 혼재하다가 100°C 에서는 다시 아나타제 TiO_2 상만 형성되고 있다. 이때, 루틸 TiO_2 상이 형성되는 조건에서의 침전반응은 출발용액에서 Ti^{4+} 의 농도가 0.5 M 보다 높을 경우에는 반응시간을 더 길게 하여도 침전물을 관찰하기가 어려웠으나, 0.5 M 보다 낮은 경우에는 쉽게 짧은 시간에 침전물이 관찰되었다. 따라서, 출발용액

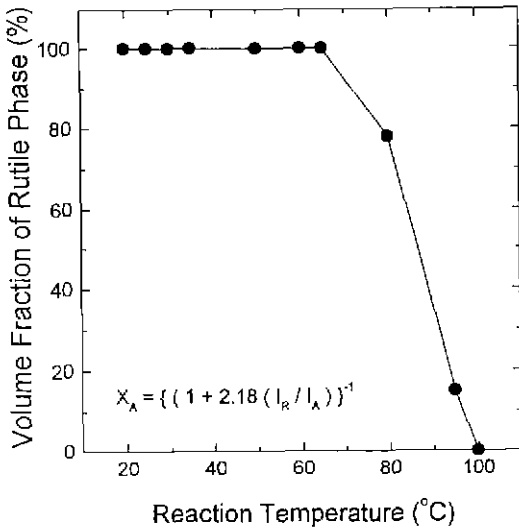


Fig. 5. X-ray intensity ratios of the (110) reflection of the rutile phase to the (101) reflection of the anatase phase for titania prepared from aqueous solutions with the reaction temperature.

이 Ti^{4+} 이온의 농도가 높은 $TiOCl_2$ 수용액이었을 때 그 수용액은 많은 HCl을 포함하게 되어 pH의 값도 낮게 되면서 침전반응이 일어나지 않고, 물을 더 첨가하여 적당한 pH 값 이상이 되어야만 침전반응이 일어나는 것으로 생각된다. 이것은 출발용액의 농도가 높아 과포화도를 클 경우에 수산화물이 형성되는 침전반응의 경우와는 정 반대되는 현상이다. 또한, 본 연구에서의 침전반응은 수산화물이 형성되지 않고 직접 산화물이 형성되는 반응이므로 $TiOCl_2$ 수용액에서의 용해도의 변화에 따른 침전현상이 아니라는 것을 의미한다. 한편, 상온에서 7일 동안 유지시켜 얻은 루틸 TiO_2 분말에 대해 TEM을 이용하여 구한 SAD pattern(Fig. 6)을 조사하여 보면, 결정방향을 나타내는 회절 점들로 구성된 회절원이 매우 선명하게 나타난 것을 볼 수 있다. 분말에 대한 TEM 회절원은 분말을 구성하고 있는 입자들이 결정질이고 매우 미세하다는 것을 나타내므로 이것은 단순 침전법으로 제조된 분말이 nano 크기의 결정상으로 완전하게 형성되었다는 것을 알게 해준다. Fig. 1에서 보인 것처럼, NH_4OH 로 $Ti(OH)_2$ 또는 $Ti(OH)_4$ 를 침전시켰을 때 $650^\circ C$ 이상으로 가열하여야만 형성되기 시작하던 루틸 TiO_2 결정체가 1기압 조건의 $65^\circ C$ 이하에서도 단지 가열과 교반만으로 완전하게 형성된다는 것은 매우 흥미로운 일이다.

과포화도의 증가에 따른 침전반응은 일반적으로 산성의 용액에 녹아있는 금속염을 수산화물 형태로 얻기 위

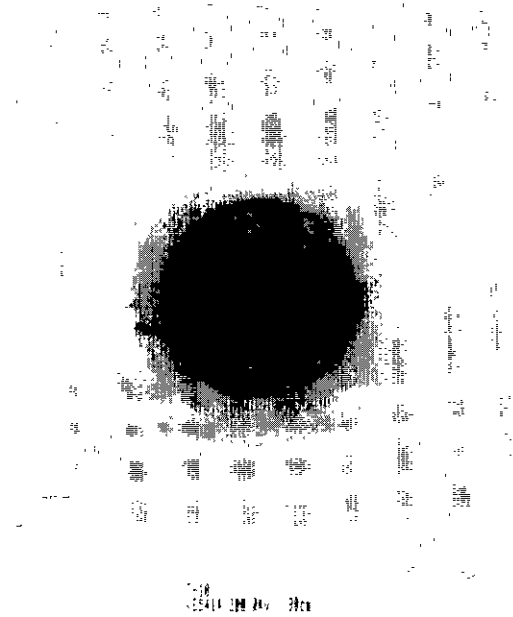


Fig. 6. TEM SAD (Selected Area Diffraction) pattern for as-precipitated TiO_2 rutile powders prepared at room temperature for 7 days under 1 atmosphere.

해 암모니아수와 같은 강 염기성 물질과 직접 반응시켰을 때 일어나는 것이다. 본 연구에서의 침전반응이 어떤 침전반응인지를 확인하기 위하여, $TiOCl_2$ 수용액을 교반과 가열방법으로 침전시켰을 때 반응 중에 일어나는 수용액의 pH 변화를 반응시간에 따라 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 100 ml의 $TiOCl_2$ 수용액에 300 ml의 (물+ alcohol)을 첨가한 뒤 침전반응을 시작했다. 반응시간이 길어짐에 따라 $TiOCl_2$ 수용액의 pH가 감소하다가 일정하게 유지되고 있다. 첨가되는 물의 양이 감소됨에 따라 $TiOCl_2$ 수용액의 pH의 감소가 점차로 급격히 일어났으나 마지막에 유지되는 수용액의 pH는 오히려 첨가된 물의 양이 많은 경우가 더 낮은 pH 값을 보이고 있다. 이 조건들에서 침전된 결정성 TiO_2 는 pH 값의 차이에 관계없이 모두 루틸 상으로 형성되었음을 확인하였고, 오랜 시간 침전반응을 시켜도 pH 값의 변화는 더 이상 관찰되지 않았다. 또한, 반응에 참여한 $TiOCl_2$ 의 양은 일정하지만 물의 첨가량이 적으면 침전에 의해 회수되는 TiO_2 의 양 또한 적음을 관찰하였다. 이것은 첨가된 alcohol이 용액의 pH를 변화시키지는 않을 것이므로, $TiOCl_2$ 에 첨가된 물로부터 제공되는 OH와 같은 산소원(source)이 $TiOCl_2$ 의 TiO_2 로의 산화를 가속시켰다는 것을 의미한다. 즉, stock solution을 제조할 때 $TiOCl_2$ 의 농도가 증가하면 수용액의 pH가 감소하였는데 이것

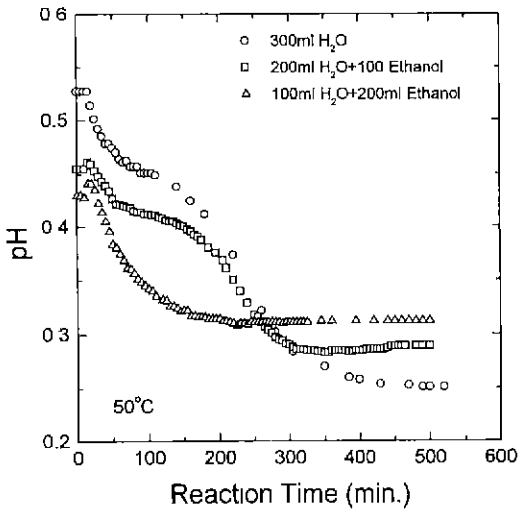


Fig. 7. Effect of added H₂O amounts on the pH change of aqueous TiOCl₂ solution heated at 50°C with the reaction time under 1 atmosphere.

은 HCl 농도의 증가로 일어났으므로, 침전반응 중에 TiOCl₂가 TiO₂로 산화되면서 나오는 Cl⁻와 H⁺에 의해 수용액의 pH가 감소된다고 볼 수 있다. 또한, 첨가된 물의 양 증가에 의해 공급될 수 있는 산소 양이 많지 않으면 TiOCl₂의 산화가 촉진되면서 산도가 증가하고 동시에 TiO₂ 침전량도 증가함을 알 수 있다. 그러나, 첨가되는 물의 양이 많을 때 200분 이내의 반응시간에서는 용액의 pH 감소 속도가 오히려 느리게 된다. 이것은 침전에 대한 구동력이 물의 첨가량의 증가에 따라 감소한다는 것을 의미하지만 실제 필터링에 의해 TiO₂ 침전물을 얻는 것은 200분 이상에서만 가능하다. 따라서, 200분 이내의 반응기구에 대한 분석은 매우 어려워 해석이 불가능하였으므로 앞으로 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다. 어쨌든 이때의 침전반응은 수산화물이 합성되지 않고 pH 값의 감소와 함께 TiO₂가 직접 합성되므로 수열합성에 의해 일어나는 것이라 할 수 있다.

한편, 아나타제 TiO₂ 상이 형성되는 80~100°C 조건에서도 반응 후에 역시 pH가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 같은 반응조건으로 50°C와 100°C에서의 반응 후 수용액의 최종 pH 값을 비교해 보면 별로 차이가 나지 않았다. Autoclave를 이용한 실험에서 반응용액의 pH 값의 차이가 최종 결정상의 형태를 결정한다고 주장한 H. Cheng 등의 ligand field theory¹⁾에서는, TiOCl₂ 수용액에서의 acidity와 ligand에 의해 달라지는 titanium (IV) complexes [Ti(OH)_nCl_m]²⁺가 수용액의 pH가 높으면 OH 농도의 증가로 인하여 edge-shared bonding의 가능성이 커져서 아나타제 상으로 형성되고, 수용액의

pH 낮으면 OH 농도의 감소로 인하여 edge-shared bonding은 억제되고 corner-shared bonding 가능성이 증가하여 루틸 상이 형성된다고 하였다. 그러나, 반응속도를 증가시킬 수 있는 autoclave를 사용하지 않았을 때, 본 연구와 같은 조건에서 0.5 M의 Ti⁴⁺ 농도이하의 TiOCl₂ 수용액을 사용할 때, 반응에 참여한 TiOCl₂의 농도가 같다면 침전물을 얻을 수 있는 반응시간만 유지하면(적어도 200분 이상) 똑 같은 결정구조를 갖는 침전결과를 보였을 뿐만 아니라 반응 후의 pH 값의 차이가 반응온도에 관계없이 거의 일정하였으므로 최종 침전물의 결정상태를 좌우하는 것은 반응온도라고 말할 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 5의 시편에 대한 XRD 결과로부터 구한 일차입자(primary particle) 또는 결정자의 크기를 계산한 결과를 나타낸 것이다. 반응온도가 증가함에 따라 루틸 TiO₂ 일차입자의 크기가 증가하고 있으나 아나타제 TiO₂ 일차입자의 크기는 반응온도에 관계없이 거의 일정하게 형성되었다. 그러나, H. Cheng 등이 보고한 것처럼¹⁾, 반응온도를 100°C 이상으로 더 증가시키면 아나타제 TiO₂ 일차입자의 크기가 증가할 것으로 생각된다. 온도증가에 의한 루틸 TiO₂ 일차입자의 크기증가는 침전 및 결정형성 반응을 위한 에너지의 증가로 TiO₂ 입자가 응집되는 대신 성장하였기 때문으로 설명될 수 있을 것이다. TiOCl₂ 수용액을 50°C와 100°C에서 각각 6시간 동안 가열하여 침전시켰을 경우에 얻은 입자 SEM 사진을 Fig. 9에 보였다. 50°C에서 형성된 루틸 상 침전물들

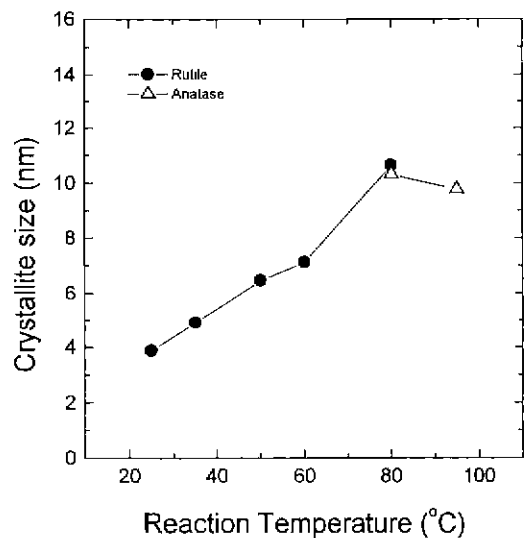


Fig. 8. Effect of the reaction temperatures on the crystallite size for ultrafine TiO₂ powders prepared from aqueous 0.5 M TiOCl₂ solution.

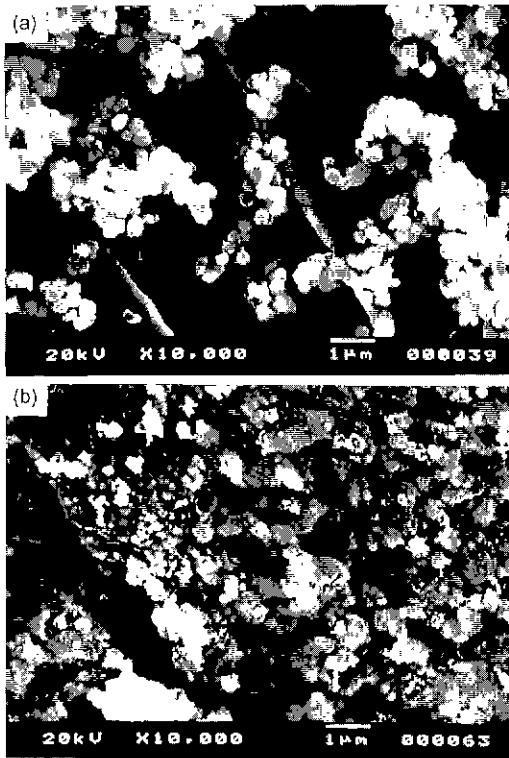


Fig. 9. SEM photographs for the crystalline TiO₂ powders prepared simply by heating aqueous TiOCl₂ solutions at (a) 50°C and (b) 100°C for 6 hr, respectively, under 1 atmosphere.

은 약 6.5 nm의 일차입자로 이루어진 약 200~400 nm의 이차입자(secondary particle)인 단분산구조로 형성된 반면에, 100°C에서 형성된 아나타제 상 침전물들은 약 10 nm의 초기입자로 이루어진 ~5 μm까지 큰 이차입자의 입자형태가 매우 불규칙하게 형성된 것을 관찰할 수 있다. 따라서, 반응온도가 높으면 입자간의 응집이 활발할 뿐만 아니라 침전에 걸리는 시간이 짧아져서 급격한 침전반응이 일어나기 때문에 에너지적으로 형성되기 쉬운 아나타제 TiO₂ 상이 형성되기 쉽고, 반응온도가 낮으면 안정한 결정격자 구조를 형성할 수 있을 정도의 느린 속도를 가질 수 있기 때문에 침전반응으로 인해 고온 안정상인 루틸 TiO₂ 상이 오히려 저온에서 쉽게 형성되는 것으로 생각된다.

결론적으로, TiOCl₂ 수용액이 1기압조건에서 단순히 교반과 가열만으로 산화, 침전반응이 일어났다. 이처럼 TiOCl₂ 수용액으로부터 TiO₂가 직접 제조되는 것은 물로부터 제공되는 O²⁻가 TiOCl₂를 가수분해과정을 거치지 않고 직접 TiO₂로 침전시키기 때문인 것 같다. 또한, 다른 제조공정과 달리 반응온도에 따라 형성되는 TiO₂

결정구조가 바뀌어서 65°C 보다 높은 온도에서는 아나타제 TiO₂ 상이 형성되기 시작하고, 그 이하의 온도에서는 루틸 TiO₂ 상이 형성되는 현상은 저온에서 유지되는 수용액 내에서 안정한 루틸 TiO₂ 결정체가 형성될 정도로 침전반응이 느리게 진행되다가, 반응온도 증가하면 점차 반응속도가 증가하고 침전반응이 빨라져서 그 결과로 아나타제 상이 형성되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1기압 조건에서 TiCl₄로부터 제조된 0.5 M의 TiOCl₂ 수용액을 상온에서부터 100°C까지의 온도범위로 단순히 교반과 가열하는 방법만으로 초미분체 TiO₂ 결정상 침전분말을 얻었다. 65°C 보다 높은 온도에서는 아나타제 TiO₂ 결정상이 형성이 시작되어 100°C에서 완전히 아나타제 TiO₂로 형성된 침전물을 얻었고, 65°C 이하의 온도에서는 완전히 루틸 TiO₂로 형성된 침전물을 얻었다. 이와 같이 TiOCl₂ 수용액으로부터 직접 결정성 TiO₂를 얻는 침전반응은 공기 중의 수분과 쉽게 반응하는 TiCl₄의 반응성을 억제하기 위해 첨가되었던 증류수와 농도조절을 위해 첨가된 증류수로부터 제공되는 O²⁻가 TiOCl₂를 가수분해시키지 않고 직접 TiO₂로 침전시키기 때문에 산화물 침전반응이 일어나는 것이다. 이때, 일반적으로 고온에서 형성되는, 열역학적으로 안정상인, 루틸 TiO₂ 결정체가 저온에서 형성되는 것은 이 조건에서 루틸 상의 안정한 격자구조를 형성할 수 있을 정도의 느린 반응속도를 갖고 침전이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 1 Humin Cheng, Jiming Ma, Zhenguo Zhao and Limin Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater.* **7**, 663-671 (1995).
- 2 T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), 1288-1291 (1986).
- 3 A. Bally, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, "TiO₂: Cc/CcO₂ High Performance Insulators for Thin Film Electroluminescent Devices," *Mat. Res. Soc. Symp.* **424**, 471-475 (1997).
- 4 R.U. Flood and D. Fitzmaurice, "Preparation, Characterization and Potential-Dependent Optical Absorption Spectroscopy of Unsupported Large-Area Transparent Nanocrystalline TiO₂ Membranes," *J. Phys. Chem.*, **99**, 8954-8958 (1995).

- 5 S.A. Larson and J.L. Falconer, "Characterization of TiO₂ Photocatalysts Used in Trichloroethene Oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **4**, 325-342 (1994).
- 6 P.V. Kamat and N.M. Dimitrijevic, "Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion," *Solar Energy*, **44**(2), 83-98 (1990).
- 7 A.L. Micheli, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 694-698 (1984).
- 8 K.L. Sieferting and G.L. Griffin, "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO₂ from Titanium Tetraisopropoxide," *J. Electrochem Soc.*, **137**(3), 814-818 (1990).
- 9 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines and F. Levy, "TiO₂ anatase thin films as gas sensors," *Sensors and Actuators B* **26-27**, 71-75 (1995)
- 10 E. Matijevic, M. Budnik and L. Meites, "Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution," *J. Colloid and Interface Science*, **61**(2), 302-311 (1977).
- 11 Y. Suyama and A. Kato, "Effect of Additives on the formation of TiO₂ Particles by Vapor Phase Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), C154-C156 (1985).
- 12 S.E. Pratsinis, Hebi Bai and P. Biswas, "Kinetics of Titanium (IV) Chloride Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2158-2162 (1990).
- 13 M.K. Akhtar, Y. Xiong and S.E. Pratsinis, "Vapor Synthesis of Titania Powder by Titanium Tetrachloride Oxidation," *J. Aerosol. Sci.*, **22**, S35-S38 (1991).
- 14 Xing-Zhao Ding, Zhen-Zhong Qi and Yi-Zhen He, "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-Crystalline Titania Powders via a Sol-Gel Process," *J. Mat. Sci. Lett.* **14**, 21-22 (1995).
- 15 E.A. Barringer and H.K. Bowen, "High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetrathoxide 1. Synthesis and Physical Properties," *Langmuir*, **1**(4), 414-420 (1985).
- 16 Qianwang Chen, Yitai Qian, Zuyao Chen, Guien Zhou and Yuheng Zhang, "Preparation of TiO₂ Powders with Different Morphologies by an Oxidation-Hydrothermal Combination Method," *Materials Letters*, **22**, 77-80 (1995).