

Titanic acid로부터 Anatase형 TiO_2 의 형성에 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

(1999년 7월 27일 접수)

Formation of Anatase type TiO_2 from Titanic acid

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

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

**Department of chemical Engineering Myongji University, YongIn 449-728, Korea*

***Department of chemistry, Engineering Myongji University, YongIn 449-728, Korea*

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

(Received July 27, 1999)

요 약 일정농도의 $TiCl_4$ 수용액과 일정농도의 KOH 수용액을 반응시켜 $TiCl_4$ 의 가수분해에 의한 Titanium Oxide의 생성 및 생성물의 열처리 조건에 따른 거동을 연구하였다. 열처리 조건은 $300\sim 1000^\circ C$ 에서 각각 1시간으로 하였고 각 조건에서 얻어진 생성물의 분석은 XRD, DTA 및 FT-IR에 의하여 연구 검토되었으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. ① $90^\circ C$ 의 온도조건에서 초기 가수분해 반응 생성물은 Anatase형 TiO_2 의 주 peak가 회절각도의 폭이 넓고 강도가 약하게 나타나 준결정질 불질입을 나타내고 있다. ② 결정질이 좋지 못한 준결정 산화티탄은 $300^\circ C$ 까지는 Anatase 결정성이 온도와 더불어 좋아지며 $700^\circ C$ 에서 rutile형 TiO_2 로 상전이 한다. ③ alkali pH 영역에서 생성된 K-O-Ti 결합을 형성한 비 결정성 물질은 potassium titanate계의 물질로써 결정화 온도는 $630\sim 640^\circ C$ 부근이다. ④ 비 결정성 K-O-Ti 결합이 공존하는 준결정성 산화티탄은 K-O-Ti 결합물질의 함량이 증가됨에 따라 Anatase로의 결정화 온도가 $300^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 로 높아지며 또한 rutile형 TiO_2 로의 상전이도 $700^\circ C$ 에서 $900^\circ C$ 로 높아진다. ⑤ $TiCl_4$ 와 KOH 를 사용한 습식법에 의한 Anatase형 TiO_2 합성조건은 pH 3~pH 5가 가장 바람직하며 열처리 온도는 $300^\circ C$ 에서 가능하다.

Abstracts Synthesize of anatase type TiO_2 from $TiCl_4$ solution was studied. KOH was used on dehydration reaction of $TiCl_4$ solution. Products of dehydration reaction was calcined at 300, 500, 700, 900, 1000°C during 1hour. Calcined products was studied by XRD, DTA, and FT-IR for effect of calcined temperature. The results are as follow. ① Product of dehydration reaction at $90^\circ C$ was semicrystalline anatase type TiO_2 because it has a peak very broad and low at the position of anatase crystal XRD pattern. ② Pure titanium oxide semi-crystalline products were produced at acid pH condition which convert to anatase crystal at $300^\circ C$ and to rutile crystal at $700^\circ C$. ③ The chemical composition of semi-crystalline products which was produce at alkali pH condition, were potassium titanate. Potassium-titanate semi-crystalline products crystallized at $630\sim 640^\circ C$ ④ The transition temperature of potassium dopped titanium oxide semi-crystalline products was increased with the contents of potasiun. ⑤ The optimum synthesise condition of anatase TiO_2 products from $TiCl_4$ and KOH are pH 3~5 and $300^\circ C$ calcination.

1. 서 론

산화티탄을 촉매로 하여 빛에너지를 화학 에너지로 변환시켜 유해 유기화합물을 분해시키는 광촉매 기술은 오늘날 환경정화라는 측면에서 주목의 대상으로 떠오르고 있다.

산화티탄의 광촉매 작용은 자외선에 의한 산화티탄으로부터 전자와 정공을 발생시켜 정공이 가지는 산화능력에 의하여 유기 및 무기물을 분해시키며 한편 동시에 발생하는 전자는 산소의 활성산소제로의 환원작용에 활용된다.

광촉매용 산화티탄은 오늘날 각종 형태로 사용되고 있으

나 일반적인 용도는 대상물체에 산화티탄 박막의 형성이 주축을 이루고 있다.

TiCl₄ 수용액의 KOH에 의한 탈수반응 과정은 앞의 연구결과[1]에서 상세히 검토되었으며 각 pH 조건에서 생성된 산화티타늄은 XRD 결과 준정질에 가까운 상태를 나타내고 있으며 이때의 주 peak는 anatase 주 peak와 일치하나 peak 강도가 낮으며 peak 폭이 넓어 결정성이 좋지 못했으며 pH가 산성에서 중성을 거쳐 알카리로 갈수록 생성물의 결정화도는 더욱 나빠지고 있다.

본 연구의 목적은 이와 같은 박막 산화티탄 형성의 기초 연구의 일환으로써 앞서 연구 발표된 TiCl₄ 가수분해에 의한 준결정성 산화티탄의 생성연구의 후속 연구로써 준결정성 산화티탄의 열적 거동에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

Titanic acid의 합성반응은 앞의 보고에서 상세히 설명되

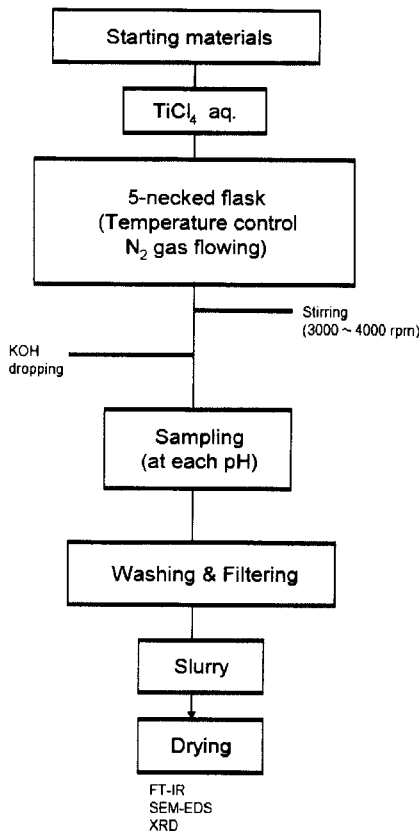


Fig. 1. Schematic diagram of reaction process for titanium gel.

었듯이 자동적성장치를 부착시킨 1000 ml 5neck round bottom reaction flask에 1mole의 TiCl₄ 수용액을 200 ml 주입한 후 반응물의 온도를 90°C로 유지하면서 합성하였으며 실험과정은 Fig. 1과 같다. 이때 CO₂의 유입을 방지하기 위하여 nitrogen gas를 연속적으로 주입시켰으며 반응물은 3000~4000 rpm으로 교반하고 소정의 pH로 유지될 때까지 5 mole의 KOH 수용액을 0.01 ml/sec 속도로 적하 하였다.

본 반응의 출발물질인 titanium tetra chloride 수용액은 투입된 KOH 수용액과 반응하여 pH가 3, 5, 7, 9, 11, 12.6 및 12.6 이상으로 조절이 가능하였으며 각각의 pH 조건에서 최종 생성물을 채취하여 50°C, 진공도 900 mbar에서 8시간 건조 후 열적 거동의 조사연구 시료로 하였다.

산화티탄 열처리 온도는 300°C, 500°C, 700°C, 900°C, 1000°C로 하였으며 각 pH 조건하에서 생성된 시료들을 열처리한 후 XRD, DTA 및 FT-IR 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 각 pH별 생성물의 X-Ray 회절분석

각 pH별 생성물을 300°C에서 1000°C까지 각각의 온도에서 1시간 동안 하소한 후 X-Ray 회절분석을 실시하였다.

Fig. 2-a~2-f는 pH 3(a), pH 5(b), pH 7(c), pH 9(d), pH 11(e), pH 12.6(f)에서 채취한 반응중간 생성물의 열처리 한 XRD patterns이다. pH 3과 5에서 생성된 poly-metatitanic acid는 XRD patterns에서 보면 anatase의 회절 peak 중심으로 broad하게 나타나는데 이것은 비정질 이라기 보다는 semi-crystalline 형태의 anatase로 존재하는 것으로 생각된다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정화가 진행되어 700°C에서는 anatase와 rutile형 TiO₂가 공존하고 900°C에서는 rutile형 TiO₂ 단일 결정상으로 존재한다.

한편 EDS 분석결과 potassium의 함량이 확인된 pH 7과 9에서 채취한 시료의 XRD patterns인 Fig. 2-c와 d에서 보면, 하소온도 300°C에서부터 anatase형 TiO₂의 결정화가 일어나고 700°C에서는 결정성이 좋은 anatase형 TiO₂ 외에 potassium titanate의 결정화가 일어나면서 하소온도의 상승과 더불어 결정성은 좋아진다[2, 3]. 이들 생성물에서 anatase형 TiO₂가 rutile형 TiO₂로 상전이하는 온도는 900°C 부근이었음을 확인할 수 있다.

pH 11과 12.6에서 채취한 시료의 XRD pattern인 Fig. 2-e와 f에서 보면 하소온도 300°C 부근에서 semi-crystalline 형태로 존재하다가 500°C에서부터 anatase형

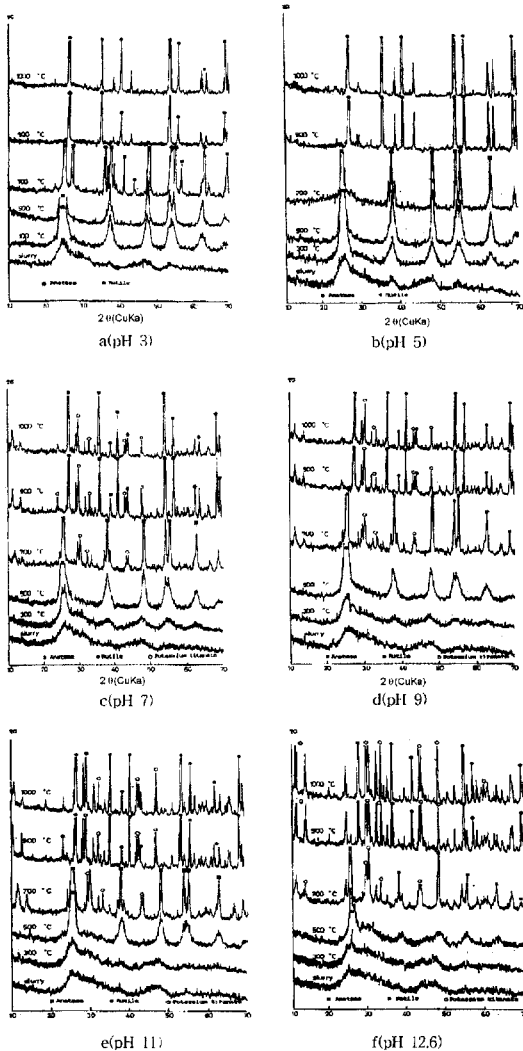


Fig. 2. XRD PATTERN of TiO₂.

TiO₂로 결정화하여 900°C에서는 rutile형 TiO₂로 상전이가 일어난다. 한편 700°C에서부터 결정화하기 시작한 potassium titanate계 물질은 온도의 상승과 더불어 성장하는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 3은 1 mole의 TiCl₄와 5 mole의 KOH 수용액을 반응시킨 본 반응계에서 KOH를 과량 적하시켜도 반응계의 pH가 거의 변화하지 않은 pH 12.6 이상에서 생성된 최종생성물의 XRD patterns이다. 최종생성물인 이 시료는 하소온도 500°C에서 semi-crystalline 형태로 존재하다가 700°C에서 anatase형 TiO₂로 결정화가 일어나며 900°C에서는 rutile 형태의 TiO₂로 상전이가 일어난다. Titanium에 대하여 0.12 mole 함유된 potassium은 700°C에서 potassium titanate계 물질로 결정화하여 900°C에서

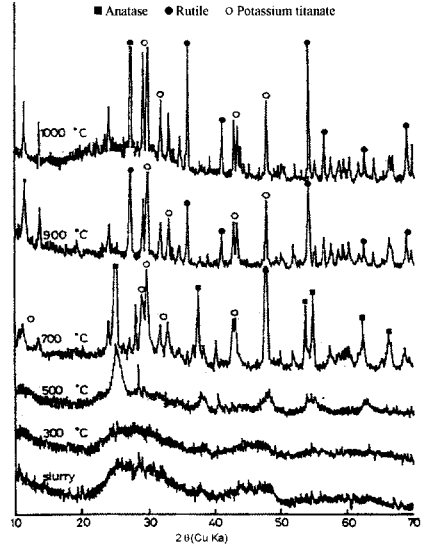


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂ (pH 12.6 over) with the variation of temperature from 300 to 1000°C.

부터 1000°C까지 rutile형 TiO₂와 공존한다.

1 mole의 TiCl₄ 수용액의 5 mole의 KOH 수용액과 90°C에서 반응하여 각각의 pH에서 생성된 물질의 하소시 거동을 X-Ray 회절분석으로 고찰한 결과는 Table 1과 같이 요약할 수 있다.

Table 1에 의하면 각각의 pH에서 채취한 potassium이 함유되지 않은 pH 3과 potassium이 trace로 존재하는 pH 5에서 생성된 polymetatitanic acid는 건조상태에서 semi-crystalline 형태의 anatase로 존재하다가 300°C 부근에서 1시간 하소시키면 anatase형 TiO₂로 결정화한다[4, 5].

pH 7에서부터 생성된 polymetatitanic acid는 potassium을 함유하며 그 농도의 증가에 따라서 semi-crystal에서 anatase형 TiO₂로 결정화하는 온도는 500°C로 이동하고, 이 온도범위 내에서 결정화 한 anatase에서 rutile로 상전이 하는 온도는 900°C 부근이다. pH 7에서부터 생성되는 polymetatitanic acid에 함유되기 시작한 potassium은 그 함량에 관계없이 하소온도 700°C 부근에서 potassium titanate계 물질로 결정화 한다. potassium titanate계 물질은 결정화하기 이전인 700°C 이하의 온도에서는 polymetatitanic acid와 비결정성 K-O-Ti 형태로 화학결합을 형성하여 amorphous 형태로 존재하면서, polymetatitanic acid가 anatase형 TiO₂로 결정화하는 것을 억제시키는 작용을 하는 것으로 생각된다[6].

3.2. DTA에 의한 열적거동

Fig. 4는 소정의 pH에서 채취한 건조 시료를 10°C/

Table 1
XRD results of each pH(with the variation of temperature from 300 to 1000°C)

pH	K/T _i	Dried	300°C	500°C	700°C	900°C	1000°C	
3	0	semi-crystal	A-T	A-T	A-T R-T	R-T	R-T	
5	TRACE	semi-crystal	semi-crystal	A-T	A-T	R-T	R-T	
7	0.05	semi-crystal	semi-crystal	A-T	A-T	R-T	R-T	
9	0.06	semi-crystal	semi-crystal	A-T	A-T	PT	P-T	P-T
11	0.07	semi-crystal	semi-crystal	A-T	A-T	PT	P-T	P-T
12.6	0.11	semi-crystal	semi-crystal	A-T	A-T	PT	P-T	P-T
E.P	0.12	semi-crystal	semi-crystal	AMP	A-T	PT	R-T	R-T

K/T_i: K/Ti mole ratio. A-T : Anatase TiO₂. PT : Potassium titanate R-T : Rutile TiO₂.

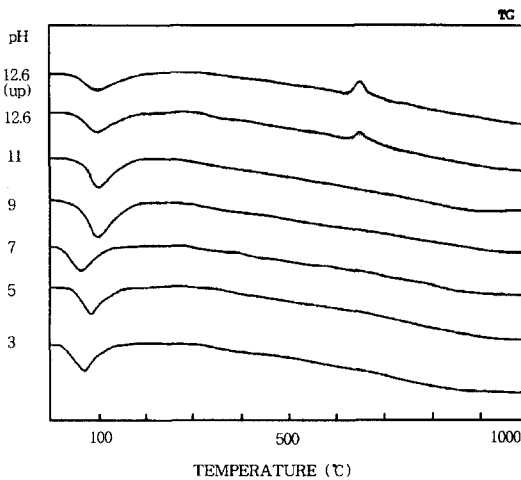


Fig. 4. DTA curves of each sample (dried at 50°C for 8 hrs).

min으로 승온시키면서 측정된 시차열분석에서 얻은 DTA curve이다.

각각의 pH에서 채취한 시료의 DTA curves에서 보면 85°C 부근의 넓은 온도범위에서 나타나는 흡열 peak는 polymetatitanic acid의 준정질상 조직 내에 흡착되어 있던 H₂O 및 TiO(OH)₂의 형태로 결합하고 있는 물분자의 탈수에 의한 흡열 peak로 생각된다.

시료를 온도별로 하소시켜 얻은 XRD patterns인 Fig. 2에서 semi-crystalline물질이 anatase로 결정화하는 것이 확인된 300°C~500°C에서 결정화 및 900°C 부근에서 rutile로 결정화하는 발열 반응은 DTA에 의한 열분석으로는 확인되지 않았다. 알콜시드법에 의한 TiO₂ 합성의 경우 비정질 티탄산화물의 anatase 결정화는 380°C에서 뚜렷하

게 나타나지만 anatase에서 rutile로의 상변화에 따른 발열은 나타나지 않고 있다.

그러나 본 연구결과에서는 anatase 결정화에 따른 발열도 보이지 않고 있다. 이는 XRD 결과에서도 볼 수 있듯이 초기 생성물이 거의 anatase의 결정구조를 하고 있음을 나타내주는 결과에 의한 것으로 생각된다.

Titanium에 대한 potassium의 함량이 1:0.1 mole 이상인 pH 12.6과 12.6 이상의 pH에서 생성된 최종생성물의 DTA에 의한 열적거동을 보면 630°C와 640°C 부근에서 미세한 발열 peak가 나타나는데, 이것은 비결정성 potassium titanate의 결정화에 의한 발열반응에 의한 것이다.

3.3. 열처리 시료의 FT-IR 분석

Fig. 5는 소정의 pH에서 채취한 반응생성물의 300°C에서부터 1000°C까지 각각 1시간씩 하소시킨 시료의 FT-IR 분석 결과이다.

Fig. 5-a와 b는 pH 3과 5에서 채취한 반응 생성물을 하소시킨 시료의 FT-IR spectra이다. Fig. 2-a와 b의 XRD patterns에서 semi-crystalline 형태의 anatase에서 볼 수 있는 1454 cm⁻¹, 1415 cm⁻¹ 부근의 가수분해 중간 생성물에 의한 적외선 흡수는 700°C에서는 완전히 소멸되는 것을 볼 수 있다.

Titanium tetrachloride 수용액과 KOH 수용액과의 반응에서 생성된 metatitanic acid가 분자간 축합중합에 의하여 결합한 -OH radical과 수소결합에 의한 H-OH의 FT-IR spectrum인 3380 cm⁻¹ 및 1628cm⁻¹ 부근의 적외선 흡수는 300°C의 온도에서 1시간 하소시, 열에 의한 탈수반응으로 급격히 감소하기 시작하여 500°C에서 1시간 하소시킨 시료에서는 소멸되고, Ti-O 결합에 의한 적외선

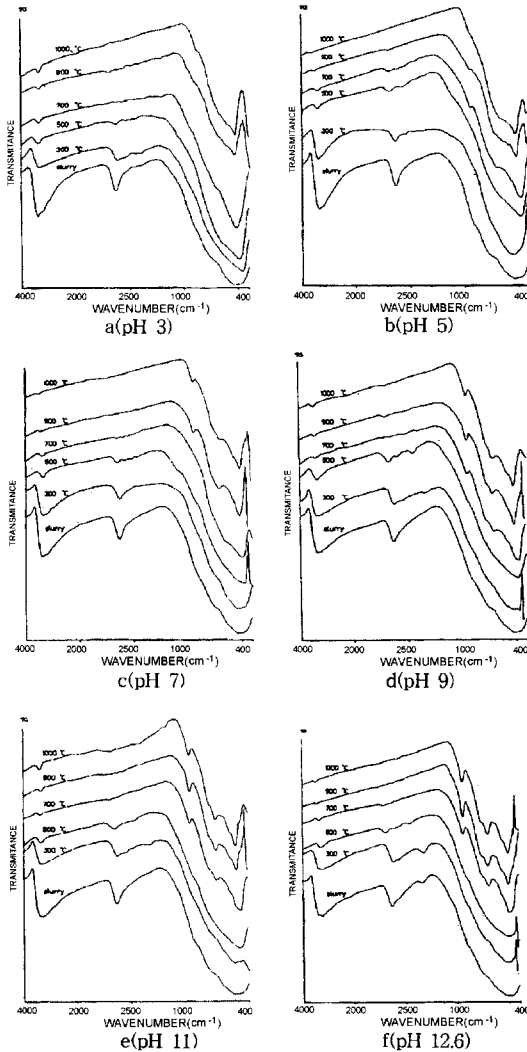


Fig. 5. FT-IR PATTERN of TiO_2 .

흡수 spectrum만 (3430 cm^{-1} 와 1630 cm^{-1}) 나타나는 것을 알 수 있다.

출발시료의 530 cm^{-1} 부근에서 완만하게 나타나는 Ti-OH와 Ti-O의 적외선 흡수는 하소온도 300°C 이상이 되면 Ti-OH의 탈수에 의하여 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동이 예리하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 반응계의 전 pH 영역에서 나타나므로 530 cm^{-1} 부근에서 나타나는 Ti-OH의 결합은 KOH에 의해서는 12.6 이상의 pH에서도 완전한 탈수반응은 일어나지 않으며 300°C 이상의 온도에서 하소에 의해서만 탈수된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5-c, d, e, f는 pH 7, 9, 11, 12.6에서 채취한 반응생성물 열처리 후 FT-IR 결과이며 이들 결과들을 분

석해 보면 출발상태에서 1340 cm^{-1} 부근에서 나타나는 비 결정성 Ti-O-K의 결합에 의한 spectrum은 300°C 에서부터 1시간동안 하소시키면 하소온도의 상승과 더불어 결정화에 의하여 점차적으로 감소하다가 500°C 에서는 거의 소멸된다.

Titanium tetrachloride 수용액의 가수분해 반응이 진행되는 각각의 pH에서 생성된 반응중간 생성물과 최종 반응 생성물을 FT-IR spectrum으로 분석한 결과에 의하면, 비 결정성 K-O-Ti의 생성은 중화점 부근인 pH 7에서부터 확인되었으며, FT-IR에 의한 적외선 흡수진동은 1340 cm^{-1} 부근이었다. 비 결정성 K-O-Ti의 결정화는 700°C 이상이었으며 결정성 K-O-Ti의 결합에 의한 FT-IR spectrum은 940 cm^{-1} 와 700 cm^{-1} 부근이었다.

Titanium tetrachloride인 TiOCl_2 와 KOH 수용액간의 반응에서 생성된 축합중합물의 -OH radical 및 수화결합에 의한 H-OH의 탈수반응은, polymetitanic acid가 과량의 KOH에 의하여 oligomer나 monomer로 단분자화 되면서 $[\text{TiO}_3]^-$ 이온으로 해리하기 시작하는 것은 반응계가 중화점을 지나면서 일어난다. 축합중합에 의하여 고분자화 한 -OH radical의 일부는 700°C 이상의 온도에서 하소시 탈수 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 축합반응에 의한 고분자화 한 -OH radical에 의한 FT-IR spectrum은 3380 cm^{-1} 부근에서 회합성 -OH 흡수로서 나타난다.

Titanium tetrachloride가 KOH와 반응하여 pH 3 이전에 생성된 semi-crystalline anatase형 TiO_2 수화물의 FT-IR spectrum은 1454 cm^{-1} 와 1415 cm^{-1} 부근이었으며, 하소에 의하여 rutile형 TiO_2 로 결정화하는 700°C 이상의 온도에서 소멸되는 것을 알 수 있다.

4. 결론

90°C 의 온도에서 TiCl_4 수용액을 KOH 용액에 의하여 탈수 반응시켜 얻어진 준정질 산화 티타늄 생성물의 열처리에 의한 변화를 XRD, DTA 및 FT-IR을 사용하여 연구검토 하였다. 열처리 조건은 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 각각 1시간으로 하였으며 1 mole TiCl_4 수용액에 90°C 에서 KOH로서 pH를 조절하면서 pH 3, 5, 7, 9, 11, 12.6에서 가수분해시켜 얻어진 생성물(준결정질 Anatase형 TiO_2)을 300°C , 500°C , 700°C , 900°C , 1000°C 에서 각각 1시간씩 열처리 한 후 XRD, DTA 및 FT-IR 분석을 통하여 생성물의 거동을 연구검토 하였다.

그 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) alkali 영역에서 생성된 K-O-Ti 결합을 형성한 비 결정성 물질은 potassium titanate 계의 물질으로써 결정화 온도는 $630\sim 640^\circ\text{C}$ 부근이다.

2) 결정성이 좋지 못한 준정질 산화티탄은 $300^{\circ}C$ 까지는 anatase 결정성이 온도와 더불어 좋아지며 $300^{\circ}C$ 에서 anatase로 $700^{\circ}C$ 에서 rutile형 TiO_2 로 상전이 한다.

3) 비 결정성 K-O-Ti 결합이 공존하는 준결정성 산화티탄은 K-O-Ti 결합물질의 함량이 증가됨에 따라 anatase로의 결정화 온도가 $300^{\circ}C$ 에서 $500^{\circ}C$ 로 높아지며 또한 rutile형 TiO_2 로의 상전이도 $700^{\circ}C$ 에서 $900^{\circ}C$ 로 높아진다.

4) $TiCl_4$ 와 KOH를 사용한 습식법에 의한 anatase형 TiO_2 합성조건은 pH 3~pH 5가 가장 바람직하며 열처리 온도는 $300^{\circ}C$ 에서 가능하다.

감사의 글

본 연구는 1999년 에너지 자원 기술개발지원센터의 연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Hern Kim, Dae-Woong Kim, Kyong-Hee Lee and Woon-Phil. Baik, Journal of Korean Association of Crystal growth Vol. 8, No. 2 (1998) 342.
- [2] Jelks Barksdale, Titanium its Occurrence Chemistry and Technology, 2nd Ed., (The Ronald Press Company, New York 1766) p. 78.
- [3] G.R. Levi, Giorn., Chem. Ind. Applicate, No. 7 (1925) 410.
- [4] H.B. Weiser and W.O. Milligan, J. Phys. Chem. (1946) 44, 1081.
- [5] H.B. Weiser, W.O. Milligan and W.C. Simpson, J. Phys. (1942) 46, 1051.
- [6] K.H. Lee, B.H. Lee and D.W. Kim Journal of the Korean Ceramic Society 26(3) (1989) 375.