

## 저온 균일침전법으로 $\text{TiOCl}_2$ 수용액에서 얻은 $\text{TiO}_2$ 초미분체의 형성기구

김선재 · 이희균 · 박순동 · 전치중 · 이창규 · 김흥희 · 이은구\*

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

\*조선대학교 재료공학과 (BK21 Team)

(2000년 3월 6일 접수)

## Formation Mechanism of Ultrafine $\text{TiO}_2$ Powders from Aqueous $\text{TiOCl}_2$ Solution by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature

S. J. Kim, H. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, C. K. Rhee, W. W. Kim and E. G. Lee\*

Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute

\*Dept. of Materials Engineering, Chosun Univ. (BK21 Team)

(Received March 6, 2000)

### 초 록

$50^\circ\text{C}$  이하에서  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  이상의 매우 큰 비표면적을 갖는  $\text{TiO}_2$  초미분체를 균일침전법으로 제조하고 그 형성기구는 SEM, TEM, Raman Spectroscopy를 사용하여 조사하였다.  $\text{TiOCl}_2$  수용액을 단순히 가열하였을 때  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서의 자발적인 가수분해와 함께 모든 침전체들은 균일한 크기의 루틸상으로 침전상태에서 완전히 결정화 되었다.  $\text{TiOCl}_2$  수용액에  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 첨가량을 증가시키면 침전되는  $\text{TiO}_2$  상은 루틸상에서 아나타제상으로 점차 변태하였다. 이 때, 각 상의 입자형태는 침상에서 구상으로 변화하였으며 두 상이 공존하였을 경우에는 침상과 구상이 혼합되어 침전되었다. 여기에서 상온처럼 낮은 반응온도에서도 일어나는 침전체  $\text{TiO}_2$  결정의 형성과 상변태는 모세관 힘의 존재와 관련이 있는 것으로 생각된다. 이 때, 모세관 힘의 크기는 침전체를 구성하는 일차입자의 모양에 따라 변하는 것 같다.

### ABSTRACT

The  $\text{TiO}_2$  powder with the values of the large specific surface area more than  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  has been prepared with the homogeneous precipitation process below  $50^\circ\text{C}$  and its formation mechanism was investigated using the SEM, TEM and Raman Spectroscopy. With the spontaneous hydrolysis of aqueous  $\text{TiOCl}_2$  solutions, all the precipitates were fully and homogeneously crystallized with the rutile  $\text{TiO}_2$  phase simply by heating, which was transformed to the anatase  $\text{TiO}_2$  phase as increasing the addition of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions to the aqueous  $\text{TiOCl}_2$  solution. The precipitates were formed with spherical secondary particles which consisted of acicular, spherical and mixed primary particles corresponding to the rutile, anatase and mixed phases, respectively. It can be thought that the formation and phase determination of crystalline  $\text{TiO}_2$  powders even at ambient temperature would be related with the existence of the capillary force. This force might be varied depending on the shape change of the primary particles.

**Key Words :** Homogeneous precipitation process,  $\text{TiO}_2$ , Rutile, Anatase, Capillary force

### 1. 서 론

지난 수 십년 동안 유명한 염소법과 황산법을 이용하는  $\text{TiO}_2$  분말제조 산업<sup>1,2)</sup>에서 초미분체 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말을 제조하기 위해서는 적어도  $1300^\circ\text{C}$  이상의 합성온도 또는 결정상을 얻기 위한 열처리 온도를 필요로 하기 때문에 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말의 대량제조를 위해  $100^\circ\text{C}$  이하의 매우 낮은 합성온도를 적용한다는 것은 매우 획기적인 것이다. 여러가지  $\text{TiO}_2$  분말제조 방법 중에서, 최근에 S. J. Kim 등에 의해 개발된, 저온 균일침전법은  $\text{TiCl}_4$ 로부터 제조된  $\text{TiOCl}_2$  수용액을 단순히  $70^\circ\text{C}$  이하에서 가열함으로써 결정체의 자발적인 균일침전을 일으켜  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을

갖는 루틸상  $\text{TiO}_2$  초미분체를 제조하는 새로운 방법이다.<sup>3-5)</sup> 그들은  $\text{TiOCl}_2$  수용액으로부터 루틸상  $\text{TiO}_2$  침전체의 직접적인 형성은 물에 의한  $\text{TiOCl}_2$ 의 가수분해와 함께 반응속도와 일차입자들 사이의 모세관 힘 등으로 이루어진다고 설명하고 있다. 특히, 저온 균일침전법에 의해 얻어진 루틸상  $\text{TiO}_2$  이차입자는 침상 모양의 일차입자들이 모여 밤송이 형태의 구형으로 이루어지기 때문에, 열역학적으로 저온 안정상인, 아나타제상이 전혀 형성되지 않으면서 추가 열처리 없이 침전반응만으로도 바로 루틸 결정상을 얻을 수 있는 것은 주로 일차입자 사이의 큰 모세관 힘의 존재 때문인 것으로 제안하였다. 이와 같은 결정체의 침전반응을 저온 또는 상온 조건의  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  등에서 발견한다면 그 응용성은

매우 클 것이다.

한편, 많은  $\text{TiO}_2$  분말제조 실험을 통해 적절한  $\text{Ti}^{4+}$  농도 조건의  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{TiOSO}_4$  수용액<sup>6,7)</sup>에서도  $\text{TiOCl}_2$  수용액과 마찬가지로 결정체  $\text{TiO}_2$ 의 균일침전반응 현상이 일어난다는 것을 확인되었다. 그러나, 지금까지 보고된 균일침전반응에 의한 결정상  $\text{TiO}_2$  침전반응은 다른 종류의 음이온을 갖는  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{TiOSO}_4$  등과 같은 Ti 화합물 수용액 또는  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ <sup>8)</sup> 수용액 등의 4가 양이온을 갖는 화합물에서 직접 산화물을 침전시키는 결과는 물론 저온 균일침전법에서의 침전반응 기구의 정확한 규명 등에 대한 연구가 거의 보고되지 않았기 때문에 저온 균일침전 반응 결과를 다른 재료로의 응용하기 위해서는 아직 많은 연구가 필요한 상태이다. 또, 모세관 힘의 존재로 설명되는  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서의 루틸상  $\text{TiO}_2$ 의 침전현상을 더 자세히 이해하기 위해서는 침전입자의 모양에 따른 결정상의 변화에 대한 연구가 필요할 것이다. 따라서, 우리는 균일침전 반응을 통해 얻은 많은 실험결과를 바탕으로 Ti 수용액 조건의 조절에 따른 침전기구의 이해와 함께 상온에서 루틸상 뿐만 아니라 아나타제상의  $\text{TiO}_2$ 를 자유로이 얻을 수 있도록 하는데 큰 관심이 있다. 그래서, 본 연구에서는  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서 일어난 침전반응을  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{TiOSO}_4$  수용액에서 체계적으로 확인하고 이때의 수용액에 여러가지 음이온의 첨가를 함으로써 결정입자의 형태변화에 따른 그 침전반응기구를 자세히 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

균일한 침전반응으로  $\text{TiO}_2$  초미분체를 제조하기 위한 출발 물질로는  $\text{TiCl}_4$ (Aldrich Co, 3N, U.S.A)로부터 변환된  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiOCl}_2$ 로부터 변환된  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ , conc.  $\text{TiOSO}_4$  (Hankook Titan Co, Korea) 그리고  $\text{TiOSO}_4$ 로부터 변환된  $\text{TiOCl}_2$ 를 사용하였다.  $\text{TiCl}_4$ 를 이용하여  $\text{TiOCl}_2$ 를 제조하기 위해서는 이미 보고한 방법<sup>3)</sup>을 이용하였다.  $\text{TiOCl}_2$ 를 이용하여  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 를 제조하기 위해서는 먼저  $\text{TiOCl}_2$  용액에 과량의 암모니아수를 급격히 가하여 중화반응을 시킨 다음, 중화반응 된 침전물(Ti 수산화물)에 존재하는 여분의  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 부산물을 완전히 제거하기 위해 약 10  $\mu\text{m}$ 의 기공도를 갖는 종이 여과지와 증류수를 사용하여 완전히 세척하였다. 이 때, 완전한 세척여부는  $\text{AgNO}_3$  수용액을 이용해 침전물에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 남아 있는지 최종적으로 확인하여 결정하였다. 이렇게 완전히 세척된 Ti 수산화물을 61%  $\text{HNO}_3$ 에 넣어 투명하게 녹을 때까지 교반 하면  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액이 제조된다. Conc.  $\text{TiOSO}_4$ 로부터  $\text{TiOCl}_2$ 를 제조하는 방법 또한 암모니아수를 이용한 중화반응을 시킨 후 35%  $\text{HCl}$  용액에 세척된 Ti 수산화물을 녹이는 방법으로서  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 만드는 것과 거의 유사하게 적용하였다. 이때, 완전한 세척여부는 여과액의 pH가 중성 상태인지를 확인하여

결정하였다. 이렇게 제조한  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액을  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 0.67 M이 되도록 조절하여 50°C 이하의 온도범위에서 교반과 함께 가열을 함으로써 자발적인 균일 침전이 일어나도록 하였다. 침전반응이 끝난 후 침전물에 포함되어 있는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  이온을 완전히 제거하기 위해 침전물의 미세정도에 따라 0.1~1  $\mu\text{m}$ 의 기공도를 갖는 멤브레인 필터와 증류수를 사용하여 깨끗이 세척하였다. 세척된 침전물을 150°C에서 12 시간 동안 공기 중에서 건조하여 최종적으로 결정상  $\text{TiO}_2$  초미분체를 얻었다. 침전물에 대한 결정구조 확인을 위해  $\text{CuK}\alpha$  radiation을 이용한 X-ray diffraction (Rikaku Co.)과 Raman spectroscopy (SPEX 1403, double monochromator system with 514.5 nm Ar ion laser, U.S.A)를 사용하여 분석하였다. 또,  $\text{TiO}_2$  초미분체의 형태는 SEM과 TEM을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

최근에 S. J. Kim등은  $\text{TiCl}_4$ 로부터 제조된  $\text{TiOCl}_2$  수용액을 단순히 70°C 이하에서의 단순가열/침전반응에 의한 결정체의 자발적인 균일침전 반응을 일으키고 150°C에서 건조함으로써 150  $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는 루틸상  $\text{TiO}_2$  초미분체를 제조하는 새로운 방법을 발견하였다.<sup>3-7)</sup> 그들의 논문에서 침전, 건조된  $\text{TiO}_2$  분말에 대한 TEM의 SAD와 XRD 패턴을 분석한 결과 균일한 크기로 침전된 구형의 이차입자는 루틸상의 결정상태와 수십 나노 크기의 일차입자를 갖는 것으로 이미 관찰되었다. 이 저온 균일침전법은  $\text{TiO}_2$  초미분체 제조에 새로운 저가의 공정을 제공하는 것으로서 자발적인 균일침전의 원인은 물이 정량비 보다 부족한 상태에서  $\text{TiCl}_4$ 와 반응하게 되고 이때 생긴 노란색 수산화물이 동시에 생성되는 염산에 녹으면서 미세하게 존재하게 되는  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 와 같은 핵의 존재와 성장, 그리고 자발적인 결정화 때문인 것으로 예측되었다. 이것은 100°C에서 장시간의 시효공정이 포함된  $\text{FeCl}_3$ 의 수산화물 용액으로부터  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  결정체를 얻는 T. Sugimoto 등의 방법<sup>9)</sup>과 Ti-isopropoxide로부터 얻은 졸을 가열하여 결정상  $\text{TiO}_2$ 를 얻는 M. Gopal 등의 방법<sup>10)</sup>들과 비슷하지만 오히려 짧은 반응시간으로 고품질의 분말을 대량으로 생산하는데 이 저온 균일침전법의 이점이 더 클 것으로 생각된다.

Fig. 1은 여러가지  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 조절된  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서 50°C의 저온 균일침전에 의해 제조되어 150°C에서 12시간 동안 건조된  $\text{TiO}_2$  분말과 표준분말로서 루틸상과 아나타제상이 혼합된  $\text{TiO}_2$  분말(Aldrich Co.)에 대한 라만 스펙트럼을 측정하여 비교한 것이다. 저온 균일침전 방법으로 얻은 분말에 대한 스펙트럼 강도를 표준분말에 대하여 비교해 보면,  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 낮아짐에 따라 얻어진 분말에 대한 스펙트럼의 픽 강도가 아마도 입자의 미세함 때문에 감소하기는 하지만 아나타제상의 특성 픽인  $A_{1g}(A)$

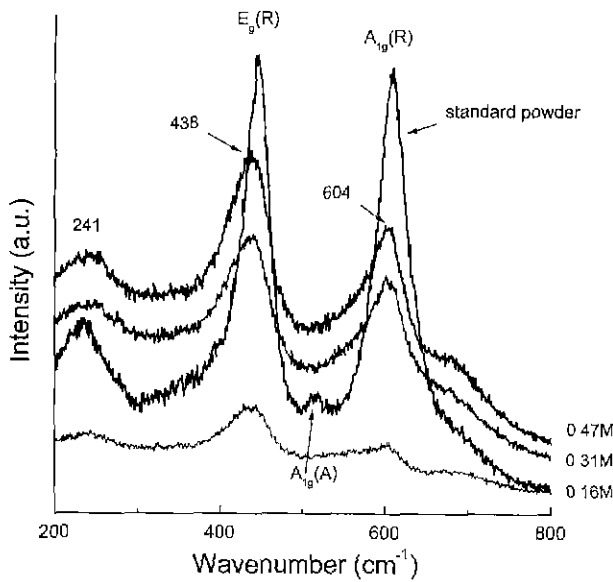


Fig. 1. Raman spectra for the crystalline  $\text{TiO}_2$  powders with the contents of  $\text{Ti}^{4+}$  measured at room temperature after the homogeneous precipitation at  $50^\circ\text{C}$  for 4 h in 1 atm.

는 관찰되지 않고, 건조 분말들은 모두 루틸상의 특성 락인  $E_g(R)$ 과  $A_{1g}(R)$ 만 관찰된다. 여기에서  $241\text{ cm}^{-1}$ 에서의 락은 phonon scattering에 의한 것으로  $\text{TiO}_2$  결정구조 특성과는 관계없다. 일반적으로  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 와 같은 안정한 Ti 수산화물은 열처리 온도가 올라가면 비정질, 아나타제, 루틸상 순서로 상변태를 일으킨다. 그러나, 아나타제상  $\text{TiO}_2$ 가 안정한 영역인  $400\text{--}650^\circ\text{C}$ 의 온도에서 균일침전으로 얻은 우리의 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말을 열처리하면, 전에 보고된 XRD 결과<sup>(1)</sup>와 마찬가지로, 스펙트럼의 강도만 증가할 뿐 루틸상 특성을 그대로 유지하는 것이 관찰되었다. 따라서, 균일침전 방법으로 얻은 Fig. 2의 균일하고 비표면적이 큰 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말에는 아나타제상, 비정질상의  $\text{TiO}_2$  또는 Ti 수산화물이 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다.

한편, Fig. 3은  $\text{TiCl}_4$  원액, 5 M과 0.5 M  $\text{Ti}^{4+}$ 을 갖는  $\text{TiOCl}_2$  수용액에 대한 라만 스펙트럼을 보인 것이다. 이 때, 부식성이 큰  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도는  $\text{TiCl}_4$ 에 물을 첨가함으로써 조절하였으며 측정은 glass bottle에 넣은 상태에서 시행하였다.  $\text{TiCl}_4$  원액에 물이 첨가됨에 따라 그 특성이  $\text{TiCl}_4$ 와 크게 달라져서 0.5 M  $\text{Ti}^{4+}$ 을 갖는  $\text{TiOCl}_2$  수용액 조건에서는 라만 스펙트럼에서 원래 아무런 락을 보이지 않는 물과 같은 특성만을 보이고 있다. 그러나, 0.5 M  $\text{Ti}^{4+}$ 을 갖는  $\text{TiOCl}_2$  수용액을  $50^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 가열한 후 침전체가 존재하는 수용액 자체에 대한 스펙트럼 (Fig. 3(B)에서 "After"로 표기됨)을 분석해 보면 이미 침전 상태에서 루틸상의 결정질로  $\text{TiO}_2$  침전체가 형성된 것으로 보인다. 이 때, reference 스펙트럼은 빈 glass bottle에 대한 것이다. 따라서,  $\text{TiOCl}_2$  수용액으로부터 균일침전에 의

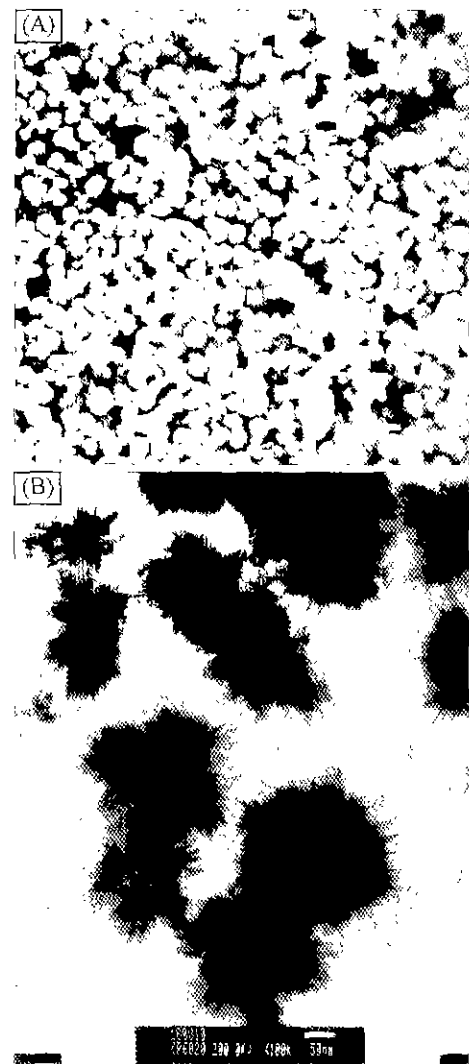


Fig. 2. SEM (A) and TEM (B) photographs for the  $\text{TiO}_2$  powder obtained by homogeneous precipitation process at  $50^\circ\text{C}$  for 4 h in 1 atm.

해 얻어지는 루틸상  $\text{TiO}_2$  초미분체는  $150^\circ\text{C}$ 의 건조온도에서 결정화가 일어난 것이 아니라 수용액 내에서 침전되는 도중에 이미 결정화가 된다고 말할 수 있다.

그런데, 이와 같이  $\text{TiOCl}_2$  수용액으로부터 바로  $\text{TiO}_2$  결정질 분말을 얻어지는 똑 같은 현상이  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{TiOSO}_4$  수용액에서도  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 농도를 적절히 조절하면 역시 일어나는 것이 관찰되었다.<sup>(6,7)</sup> 여기에서  $\text{TiOCl}_2$  수용액에 암모니아수를 급격히 첨가하여 Ti 수산화물을 먼저 침전 시킨 다음, 세척과정을 통해  $\text{Cl}^-$  이온이 완전히 제거된 Ti 수산화물을 61%  $\text{HNO}_3$  용액에 녹이고 여기에 물을 적절히 첨가하여 0.67 M  $\text{Ti}^{4+}$  농도를 갖는  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 제조하여 사용하였다. 침전반응 결과 루틸상의  $\text{TiO}_2$  결정체가 형성되는  $\text{TiOCl}_2$ 와  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액과는 달리  $\text{TiOSO}_4$  수용액으로부터 얻어지는 침전체  $\text{TiO}_2$ 의 결정상은 아나타제

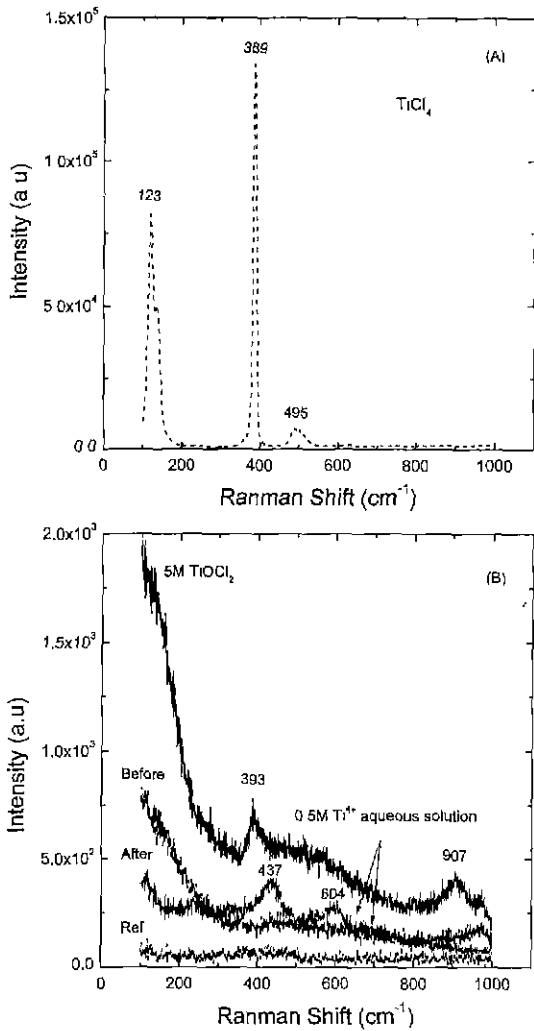


Fig. 3. Raman spectra for (A)  $TiCl_4$  and (B) aqueous  $TiOCl_2$  solution with  $0.5M Ti^{4+}$  measured at room temperature before and after the homogeneous precipitation at  $50^\circ C$  for 4 h in 1 atm.

상이었으며 이때의 이차입자 모양은, Fig. 4에 보인 것처럼,  $0.9\sim 5.5 \mu m$  범위의 입경을 갖는 구형으로 관찰된다. 이러한 입자를 이루는 일차입자의 크기는 고 배율의 SEM 확인 결과(Fig. 5)  $20\sim 30 nm$ 이었고 형태 또한 구형임을 알 수 있다. 또, 침전반응이 일어나는  $TiOSO_4$  수용액의 반응온도를 상온에서  $100^\circ C$ 까지 증가시켜도 항상 아나타제상  $TiO_2$ 만 얻어지는 것이 확인되었다. 그러나,  $TiO(NO_3)_2$  수용액으로부터 얻은 이차입자는  $TiOCl_2$  수용액으로부터 얻은 것과 마찬가지로 루틸 결정구조를 갖는 침상의 일차입자로 이루어진 구형의 이차입자 이었다. 따라서,  $TiOCl_2$ ,  $TiO(NO_3)_2$ ,  $TiOSO_4$  수용액을 이용하여 저온 균일침전법을 적용하였을 경우, Ti 화합물을 구성하는 음이온이  $Cl^-$ 와  $NO_3^-$  이온일 때 루틸상  $TiO_2$ 가 침전되고,  $SO_4^{2-}$  이온일 때 아나타제상  $TiO_2$ 가 침전됨을 알 수 있었다. 이 때, 루틸상은 침상 형태,

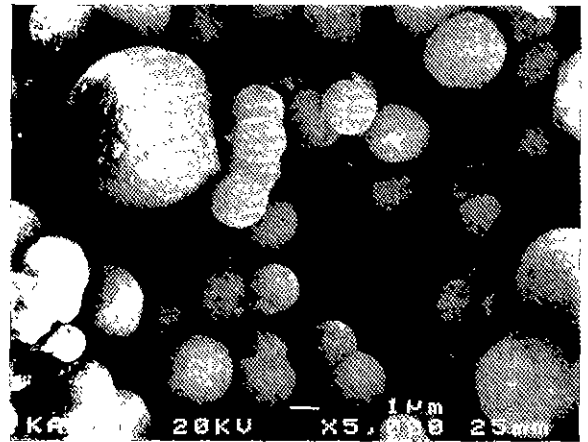


Fig. 4. SEM photograph for the  $TiO_2$  precipitate with pure anatase phase homogeneously obtained from aqueous  $TiO SO_4$  solution just by heating at  $50^\circ C$  for 24 h in 1 atm.

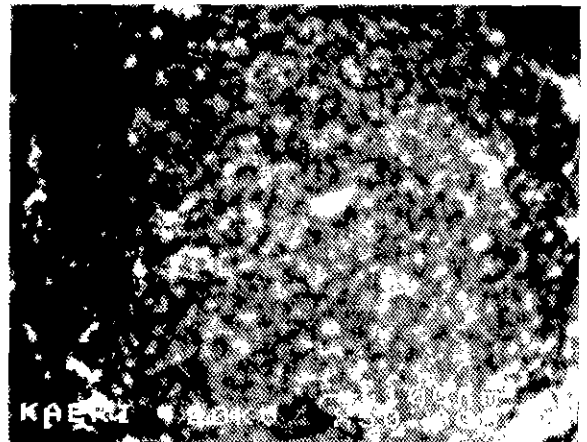


Fig. 5. SEM photograph for the  $TiO_2$  precipitate with pure anatase phase prepared using the homogeneous precipitation process by adding  $SO_4^{2-}$  ions to the aqueous  $TiOCl_2$  solution.

아나타제상은 구상 형태인 일차입자가 모여 구형인 이차입자를 형성하였다.

$TiO_2$ 의 침전반응 중에 침전체의 결정상 및 형상을 결정하는 수용액 조건이 무엇인지를 더 자세히 확인하기 위해 먼저 아나타제상이 침전되는  $TiOSO_4$  수용액을  $TiOCl_2$ 로 변환시켜 침전반응을 유도하였다.  $TiOSO_4$  수용액에 암모니아수를 급격히 첨가하여 Ti 수산화물을 먼저 침전 시킨 다음, 세척과정을 통해  $SO_4^{2-}$  이온이 완전히 제거된 Ti 수산화물을 35% HCl 용액에 녹이고 여기에 물을 더 첨가하여  $0.67 M Ti^{4+}$  농도를 갖는  $TiOCl_2$  수용액을 제조하였다. 이 수용액을 단순하게 가열하여 균일침전을 시킨 결과  $TiCl_4$ 로부터 제조된  $TiOCl_2$  수용액에서의 마찬가지로  $70^\circ C$  이하에서는 루틸상  $TiO_2$ 만 침전되는 것을 관찰하였다. 따라서,  $TiOSO_4$ 를 이용하여 제조한  $TiOCl_2$ 와 원래의  $TiOSO_4$  수용액의

침전반응 결과로부터 Ti 수용액을 구성하는 화합물의 음이온 종류에 따라 침전체의 결정상태가 바뀔 수 있다. 즉, Ti 화합물의 출발물질이 무엇이든지 간에  $SO_4^{2-}$  이온을 갖는 Ti 수용액에서는 아나타제상  $TiO_2$ 의 침전반응이 일어나고, Cl을 갖는 Ti 화합물 수용액에서는 루틸상  $TiO_2$ 의 침전반응이 일어나게 된다고 생각할 수 있다. 이 때, 이것은  $TiO_2$  침전체 내의 루틸상과 아나타제상의 결정구조에서 차이가 있는 O-Ti-O 결합구조가 Ti 화합물을 구성하는 음이온의 종류에 따라 영향을 받을 수 있다고 생각할 수 있다. 이것을 확인하기 위해 여러 가지 Ti 화합물로 제조된 수용액에 여러 가지 첨가제를 투여하고 침전반응을 유도하여 그 침전물에 대한 결정성을 분석하여 Table 1에 보였다.

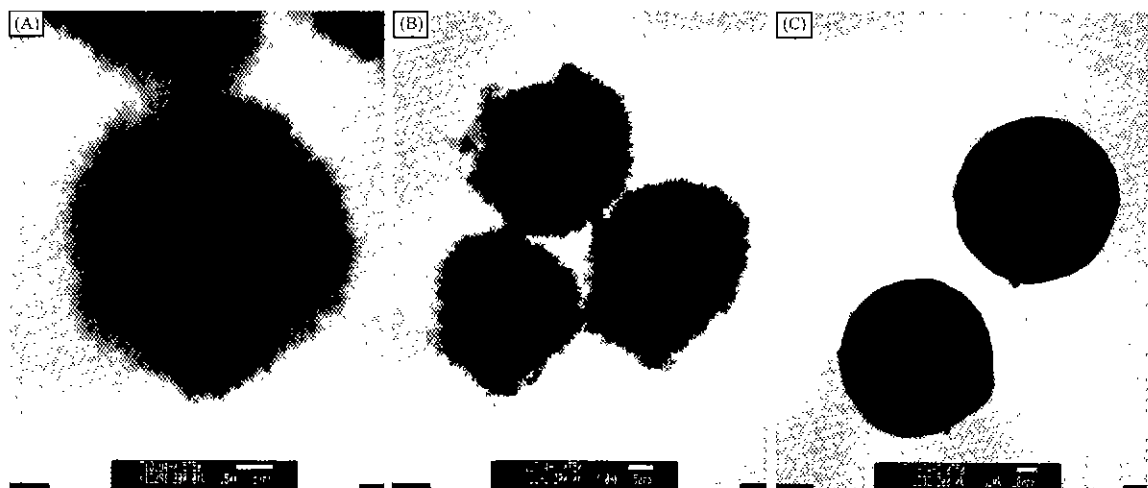
Table 1은  $TiCl_4$ 로부터 얻은  $TiOCl_2$ 와  $TiO(NO_3)_2$ , 그리고  $TiOSO_4$  수용액에 여러가지 무기 첨가제를 0.03~0.08 M의 음이온( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) 농도로 조절하여 추가로 넣었을 경우에 얻은 침전분말에 대한 XRD와 TEM 분석결과를 정리한 것이다.  $TiOCl_2$  수용액에 첨가제를 넣지 않거나  $Cl^-$ 와  $NO_3^-$  이온을 포함한 첨가제를 넣었을 경우에는 침전체의 결정상은 루틸상이고 그 입자형태는 언제나 침상이었다. 그러나,  $TiOCl_2$  수용액에  $SO_4^{2-}$  이온을 갖는 첨가제를 넣었을 경우에는 침전반응 자체가 억제되면서 그 침전량이 급격히 줄어들었지만 침전체는 모두 아나타제상의 구형 결정체로 형성되었다.  $TiO(NO_3)_2$  수용액에서도 같은 결과를 보였으나  $TiOSO_4$  수용액에서는 어떠한 첨가제를 넣더라도 항상 아나타제상의 구형 입자만 형성되었다. 이와 같은 여러 침전입자들을 TEM과 XRD로 관찰한 결과 루틸상은 침상 입자이고 아나타제상은 구상 입자로 일차입자가 형성될 뿐만 아니라 첨가제가 적당량으로 첨가되면 두상이 혼합된 상태로 된 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 6과 7). 이때,  $FeSO_4$ 와  $CuSO_4$ 를 첨가할 경우 첨가제 자체는 본 연구에서의 수용액 조

**Table 1.** Effects of Various Additives on the Crystallinities of  $TiO_2$  Powders from Aqueous Ti Solutions by the Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature

Aqueous Solutions	Additives	Crystallinity	Particle Shapes
$TiOCl_2$	Not added	Rutile	Acicular
$TiOCl_2$	HCl	Rutile	Acicular
$TiOCl_2$	$H_2SO_4$	Anatase	Spherical
$TiOCl_2$	$HNO_3$	Rutile	Acicular
$TiOCl_2$	$TiOSO_4$	Anatase	Spherical
$TiOCl_2$	$TiO(NO_3)_2$	Rutile	Acicular
$TiOCl_2$	$FeSO_4$	Anatase	Spherical
$TiOCl_2$	$CuSO_4$	Anatase	Spherical
$TiOSO_4$	Not added	Anatase	Spherical
$TiO(NO_3)_2$	Not added	Rutile	Acicular
$TiO(NO_3)_2$	HCl	Rutile	Acicular
$TiO(NO_3)_2$	$TiOSO_4$	Anatase	Spherical

건에서  $TiO_2$  침전체 내부로의 도핑이나 침전반응이 전혀 되지 않았다. 따라서, Table 1의 결과로부터,  $Cl^-$  이온이 존재하는 Ti 화합물 수용액 조건에서 여러가지  $SO_4^{2-}$  이온을 갖는 화합물을 첨가하였을 경우에도 침전체는 루틸상에서 아나타제상으로의 상 변화를 일으키는 것을 확인할 수 있다. 특히,  $TiOCl_2$  수용액에  $H_2SO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $CuSO_4$ 를 첨가한 경우에 양이온의 종류에 관계없이 아나타제상  $TiO_2$ 가 형성되는 것으로 보아 아나타제 상의 형성에는 양이온의 종류보다는  $SO_4^{2-}$  이온의 존재때문이라는 것을 말할 수 있다.

결론적으로,  $TiOCl_2$  수용액에  $SO_4^{2-}$  이온의 첨가는 루틸상  $TiO_2$ 를 형성하는 침전반응을 억제하는 대신 아나타제상



**Fig. 6.** TEM photographs for the  $TiO_2$  precipitates with various amounts of  $SO_4^{2-}$  as a seed additive: (a) 0 M, (b) 0.03 M, and (c) 0.08 M. All the precipitates were homogeneously obtained at  $50^\circ C$  with (a) pure rutile phase, (b) (a large amount of rutile+a small amount of anatase) mixed phases, and (c) pure anatase phase.

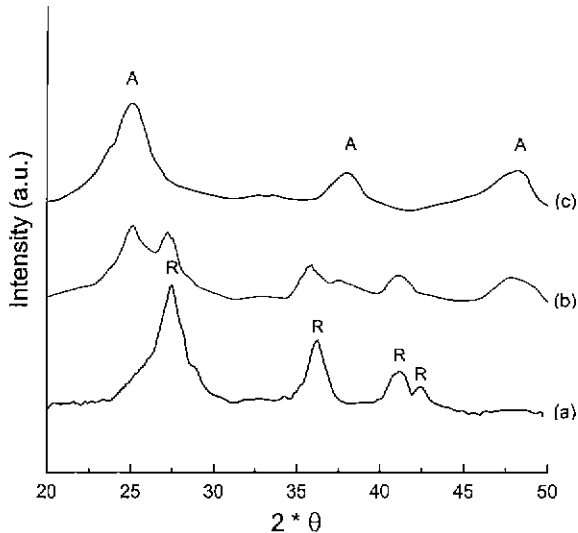


Fig. 7. XRD patterns for the  $\text{TiO}_2$  precipitates as shown in Fig. 6.

$\text{TiO}_2$ 의 형성을 가능하게 하였음을 알 수 있다. 이것은  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 침전체의 우선방향으로의 입자성장을 억제하여 침상 대신 구상으로 침전체를 성장하도록 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 결론적으로 균일침전반응에 의해 형성되는  $\text{TiO}_2$  침전체를 구성하는 일차입자 모양이  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 영향으로 침상에서 구상으로 변화함에 따라 강 산성의  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서 침전되는 일차입자들 사이의 모세관 힘을 약화시키게 되고 그 약화된 힘은 루틸상을 형성시키는 대신 아나타제상의 결정구조 형성을 가능하게 하는 것 같다. 그러나, 이때의 모세관 힘 또한 비정질 보다는 아나타제  $\text{TiO}_2$  결정상의 형성을 가능하게 할만큼 크다는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

$\text{TiOCl}_2$ 에 증류수를 첨가하여 적당한 농도로 희석시킨 다음  $50^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 단순한 가열방법을 이용하는 저온 균일침전법에 의해 결정체  $\text{TiO}_2$  초미분체를 제조하고, 형성된 입자와 그 결정구조를  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{TiOSO}_4$  수용액에서의 침전물의 경우와 비교 분석하였다.  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서 저온 균일침전법에 의해 자발적인 가수분해가 수반되면서 결정상  $\text{TiO}_2$  침전체로 완전히 침전되었다. 이때, 심지어 상온에서도 일어나는  $\text{TiO}_2$  침전체의 상의 형성과 변태는 주로 일차입자 사이의 모세관 힘의 존재 때문인 것으로 생각되었다.  $\text{TiOCl}_2$ 와  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  수용액에서는 루틸상  $\text{TiO}_2$ 가 침전되었고,  $\text{TiOSO}_4$  수용액에서는 아나타제상  $\text{TiO}_2$ 가 침전되었다. 또,  $\text{TiOCl}_2$  수용액에서 침전반응을 위해  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 첨가량을 증가시키면 일차입자의 형태가 원래의 침상에서 구상으로 바뀌고, 결정구조 또한 루틸상에서 아나타제

상으로 변태하였다. 따라서,  $\text{Ti}$  수용액에서  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 존재하면  $\text{TiO}_2$ 의 미세입자가 성장할 때 침상입자의 성장과 같은 한 방향으로의 우선 성장을 억제하여 입자를 구형으로 성장시키게 됨을 알 수 있었다. 이때, 일차입자의 형태가 구상으로 바뀌에 따라 약화되는 모세관 힘은 열역학적으로 낮은 에너지 상태인 아나타제상  $\text{TiO}_2$  침전체의 형성이 가능할 정도로 큰 것인 것 같다.

## REFERENCES

1. S. E. Pratsinis, H. Bai and P. Biswas. "Kinetics of Titanium (IV) Chloride Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2158-2162 (1990).
2. E. Narita, H. Takeuchi, N. Horiguchi and T. Okabe. "Manufacture of Pure Titanium(IV) Oxide by the Chloride Process. III. Precipitation of Hydrated Titanium(IV) Oxide in Hydrochloric Acid Solution at Elevated Temperatures," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1388-1393 (1984).
3. S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong and S. Park, "Homogeneous Precipitation of  $\text{TiO}_2$  Ultrafine Powders from Aqueous  $\text{TiOCl}_2$  Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4), 927-932 (1999).
4. S. D. Park, Y. H. Cho, W. W. Kim and S. J. Kim, "Understanding of Homogeneous Spontaneous Precipitation for Monodispersed  $\text{TiO}_2$  Ultrafine Powders with Rutile Phase around Room Temperature," *J. Solid State Chem.*, **146**, 230-238 (1999).
5. S. J. Kim, S. D. Park, K. H. Kim, Y. H. Jeong and I. H. Kuk, "Method for Production of Mono-dispersed and Crystalline  $\text{TiO}_2$  Ultrafine Powders from Aqueous  $\text{TiOCl}_2$  Solution using Homogeneous Precipitation," *United States Patent No.* 6001326.
6. S. J. Kim, C. H. Jung, C. K. Rhee, W. W. Kim and I. H. Kuk, "Method for Production of Titanium Dioxide Ultrafine Powders," *Korea Patent No.* 224732.
7. C. J. Jeon, "Method for Production of Titanium Dioxide Ultrafine Powders with Rutile Phase from Titanium Sulfate," *Korea Patent Applied No.* 99-019400.
8. Ho Y.-X. and Guo C.-J., "Synthesis of Nanosized Zirconia Particles via Urea Hydrolysis," *Powder Technology*, **72**, 101-104 (1992).
9. T. Sugimoto, K. Sakata and A. Muramatsu, "Formation Mechanism of Monodisperse Pseudocubic  $\Delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel," *J. Colloid and Interface Sci.*, **159**, 372-382 (1993).
10. M. Gopal, W. J. M. Chan and L. C. De Jonghe. "Room Temperature Synthesis of Crystalline Metal Oxides," *J. Mater. Sci.*, **32**, 6001-6008 (1997).
11. H. D. Nam, B. H. Lee, S. J. Kim, C. H. Jung, J. H. Lee and S. Park, "Preparation of Ultrafine Crystalline  $\text{TiO}_2$  Powders from Aqueous  $\text{TiCl}_4$  Solution by Precipitation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 4603-4608 (1998).