

고순도 · 미립 TiO_2 분말 제조에 관한 연구 가수분해 반응 조건에 따른 분말특성(II) -

최병현 · 허혜경 · 이미재 · 김 환* · 김무경

요업기술원, *서울대학교 재료공학부

(2000년 1월 28일 접수)

Studies on Preparation of TiO_2 Powder with High Purity and Fine Particle - Properties of Powder with Reaction Condition of Hydrolysis(II) -

Byung-Hyun Choi, Hye-Kyung Huh, Mi-Jai Lee, Hwan Kim* and Moo-Kyung Kim

Korea Institute of Ceramic Engineering Technology, Seoul, 153-023, Korea

*Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(Received January 28, 2000)

초 록

$TiCl_4$, 물 및 1-propanol의 혼합용액으로부터 미립 TiO_2 분말 제조시, 1-propanol과 물의 부피비, 반응온도, 반응유지시간 및 $TiCl_4$ mole농도에 따른 분말 특성 및 결정상 생성에 대해 조사하였다. 반응온도가 30°C 이상일 때 Ti 수화물의 초기 침전이 생성되었고 반응온도와 $TiCl_4$ mole농도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하였고 600°C 하소시 1-propanol과 물의 부피비가 2보다 크고 반응온도가 70°C보다 낮을 때 주결정상은 anatase였다. 입자크기가 미세하고 입자크기 분포가 좁은 범위를 갖는 조건은 1-propanol과 물의 부피비가 2, 반응온도가 70°C, $TiCl_4$ mole농도가 0.2 mole/l일 때였으며, 결정상의 생성은 1-propanol과 물의 부피비가 2, 반응온도가 30°C 이상일 때 anatase에서 rutile로 전이하는 온도가 높아졌다. 이와 같은 반응인자에 따른 효과는 용매의 유전상수, 티타니아의 용해도, 입자의 표면전위등의 효과와 관계가 있었다.

ABSTRACT

The study investigated the characteristics of powder and the formation of crystal phase in according to 1-propanol/water(volume ratio), reaction temperature, reaction holding time and $TiCl_4$ mole concentration when prepared the fine TiO_2 powder from $TiCl_4$, water and the mixing solution of 1-propanol. When the reaction temperature was more than 30°C, initial precipitation of Ti hydrate was formed and the particle size increased with increasing reaction temperature and $TiCl_4$ mole concentration. When the 1-propanol/water(volume ratio) was more than 2 and reaction temperature was below 70°C which calcined at 600°C, major phase was anatase. The condition having the fine particle and the narrow particle distribution, 1-propanol/water(volume ratio) was 2, reaction temperature was 70°C, $TiCl_4$ mole concentration was 0.2 mole/l. When the 1-propanol/water (volume ratio) and the reaction temperature were 2 and over 30°C, respective, transformation temperature which from the anatase to the rutile was upward. This effect of reaction factor related to dielectric constant of solvent, solubility of titania and zeta potential of particle.

Key words : TiO_2 powder, $TiCl_4$ solution, Ti hydrate, Reaction factor, Particle distribution, Dielectric constant

1. 서 론

티타니아(TiO_2)는 전도특성이 뛰어나 전자세라믹스의 콘덴서, 유전체, 센서, 광촉매 재료로 널리 응용되고 있다. 전자세라믹 원료로 사용되기 위해서는 고순도이면서 미립이고 응집이 없어야 되며, 입도 분포가 좁고 구형의 입자 형태를 갖어야 한다. 또한 용도에 따라 결정상도 달라야 한다. 일반적으로 산화물 분말이 미립이면서 분포가 균일하면 소결속도가 빠르고 소결온도가 저하되어 이론밀도에 도달하게 되고 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 TiO_2 분말의 경우 전기적 특성도 향상되고, 결정상의 면에서 보면

rutile인 경우 반도성이 더 우수하고 anatase인 경우 광촉매 특성이 양호하다.^{1,2)}

따라서 입자의 크기, 형상 및 결정상이 조절된 분말을 합성할 수 있는 방법을 개발하는 것이 중요하다. 입자크기가 작고 구형인 TiO_2 분말을 얻는 방법으로는 알록사이드를 가수분해시키는 방법이나 금속염을 가열 가수분해나 균일침전시키는 방법이 주로 이용되고 있는데 전자는 출발불질이 고기이고 반응조건이 까다롭기 때문에 실제 응용에 제약을 받고 있으며, 후자는 금속염의 반응성이 매우 크기 때문에 출발불질 농도가 매우 낮고 장시간의 반응시간이 요구된다.^{3,4)} E. Matijevic 등이 보고한 $TiCl_4$ 염을 고온 가열하는 방법도

후자의 방법과 동일한 조건이었다.⁵⁾

한편 유전체, 암전체 및 센서원료인 TiO_2 의 결정상은 일반적으로 800°C 이상에서 하소하기 때문에 rutile형이 많고 광촉매용으로는 대부분의 결정상이 anatase이고 일부 rutile 결정상이 혼합된 경우가 비표면적 및 촉매 활성이 뛰어나기 때문에 600°C 정도에서 하소온도를 control하는 방법만이 제시되어 왔었다.^{2,6)}

그러나 위에서 언급한 바와 같이 입자크기나 형상제어는 반응이 까다롭고 장시간이 소요되는 문제가 있어 실제 응용을 위해 Ti-알록사이드나 $TiCl_4$ 금속염을 이용하여 결정상이 control되고, 미립이면서 균일분산된 구형의 TiO_2 입자를 얻는 방법을 연구하고 있으나 입도분포나 결정상에 관한 영향에 대해서는 검토된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 저렴한 Ti 금속염을 이용하여 반응 시간을 짧게하면서 입자크기가 미립이고, 분포가 균일하면서 결정상이 rutile 또는 anatase와 혼합된 구형의 TiO_2 분말을 제조하는데 목적이 있다.

본 연구목적을 달성하기 위한 연구방법은 먼저 TiO_2 로부터 $TiCl_4$ 를 염소화법으로 제조한 후 제조된 $TiCl_4$ 로부터 TiO_2 를 분발화시킬 때 알코올과 water의 비, 반응온도, 반응유지시간, $TiCl_4$ 의 몰농도에 따른 입자들의 크기, 분포 및 결정상등에 대해 조사하였다.

2. 실험

입자특성을 검토하기 위한 시료는 TiO_2 (95%)를 출발원료로 하여 전보에서 보고한 것처럼 염소법으로 $TiCl_4$ (순도 99% 이상)를 제조하였다.⁷⁾ 제조된 $TiCl_4$ 수용액을 0.2~0.7 mole/l로 변화시키고, 변화시킨 $TiCl_4$ 수용액에 물 및 1-propanol을 0~4까지 첨가하여 0~90°C까지의 반응온도에서 유지시간을 30~150분까지 변화시키면서 가수분해시켰다. 반응인자로서는 1-propanol과 물의 부피비(이하 R/H), 반응온도, 반응유지시간, $TiCl_4$ 의 몰농도등을 Table 1과 같이 시료

1에서 9까지 9개 조건을 선정하여 실험하였는데 이때 선정방법은 Taguchi's method에 의해 행하였다.⁸⁾

반응인자에 따른 실험을 행한 후 Cl이온을 제거하기 위하여 6N-NH₄OH로 침전시켜 Ti^{+4} 를 생성시킨 후 침전물을 3000 rpm의 속도로 원심분리기를 사용하여 침전물과 용액을 분리한 후 세척 · 건조하였다. 건조된 분말을 600°C에서 3시간 하소하여 입자특성 및 결정상을 조사하였다.

TiO_2 의 입자 특성 중 입자의 형상, 크기, 용접 정도는 주사전자현미경(DS-130S, Akashi Co., Japan)과 투과전자현미경(CM-12/3TEM, Philips Co., Netherlands)으로, 입자의 크기 및 분포는 입자크기측정기(Mastersizes, Malvern Instrument Co., USA)로, 결정상 분석은 X-선 회절분석기(Model FR 590, Enraf Nonius사제, Netherlands)로 측정하였다. 또한 입자의 제타전위는 세척하지 않은 분말의 현탁액을 제조한 후 전기영동법(Zetamaster, Malvern, U. K)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침전현상

Taguchi's method에 의해 선정한 시료 중 본 연구 목적에 부합한가를 검토하기 위해 그 결과를 Table 1에 나타내었는데 분말의 침전현상을 보면 시료 3, 6, 8 및 9는 초기에 침전이 일어났고 시료 1, 2, 4, 7은 초기에 침전이 일어나지 않고 상온에서 12~24시간 aging후에 다소 침전이 생성되었으나 시료 5는 전혀 침전이 생성되지 않았다. 초기 침전은 R/H가 0, 2 및 4일 때 모두에서 나타났으나 R/H가 4일 때를 제외하고는 반응온도가 0~30°C일 때는 초기 침전이 나타나지 않았다. 반응시간이 30~120분이거나 $TiCl_4$ mole 농도가 0.2~0.7인 실험 조건 전체 구간에서는 초기 침전이 일어났다.

따라서 반응인자에 대한 침전현상을 종합해보면 R/H, 반응시간, $TiCl_4$ mole농도보다는 반응온도가 입자 생성에 중요한 인자로 작용하였고 초기침전을 생성시키는 온도는 30

Table 1. The Experiment Condition and Result with the Reaction Factor

Conditions Sample no.	R/H	Reaction temp.(°C)	Reaction time(min.)	$TiCl_4$ (mole/l)	Precipi-tation	Particle size(μm)	Crystal phase (600°C, 3 hs.)
1	0	0	30	0.2	△	0.41	Rutile
2	0	30	60	0.4	△	4.47	Rutile
3	0	70	120	0.7	○	8.31	Rutile, Anatase
4	2	0	60	0.7	△	12.98	Rutile
5	2	30	120	0.4	×	-	-
6	2	70	30	0.2	○	2.15	Rutile, Anatase
7	4	0	120	0.4	△	2.34	Rutile, Anatase
8	4	30	30	0.7	○	23.72	Anatase, Rutile
9	4	70	60	0.2	○	12.87	Rutile, Anatase

Remark ; ○ : Initial precipitation, △ : Precipitation after aging, × : None precipitation

°C이상일 때였다.

위의 침전현상에 대해 자세히 설명하면 반응온도 및 용매의 유전상수와 티타니아 용해도의 관계로부터 설명할 수 있다.⁹⁾ 즉 반응온도가 증가함에 따라 용매의 유전상수는 감소하게 되고 유전상수의 감소는 티타니아의 용해도를 감소시키므로 티타니아의 침전을 촉진시키는 결과를 가져오게 되나 반응온도가 0°C와 30°C인 경우는 용매의 유전상수가 높아 티타니아의 용해도를 증가시키므로 침전이 쉽게 일어나지 않게 되는 것이다. 따라서 유전상수가 높은 값을 나타내는 시료 1, 2, 4, 5 및 7에서는 초기 침전이 일어나지 않았고 반응온도가 70°C로 높아 유전상수가 작은 시료 3, 6 및 9와 반응온도가 30°C이지만 R/H가 4로서 유전상수가 작은 시료 8에서도 쉽게 초기 침전이 일어나고 있는 것이다.

3.2. 입자크기

입자크기에 미치는 반응인자 효과를 간단히 설명하기는 어렵지만 Table 1의 결과를 분석해 보면 R/H=0인 시료 1, 2 및 3에서는 반응온도가 높을수록, $TiCl_4$ 의 mole농도가 진할수록 입자크기가 커짐을 나타내었고, R/H=2인 시료 4와 6에서는 $TiCl_4$ 의 mole농도가 0.7일때가 0.2일때보다 입자크기가 커짐을 알 수 있었다. 또한 R/H=4인 시료 7, 8 및 9의 경우 입자크기는 $TiCl_4$ 의 mole농도가 0.7로 진할 때 반응온도가 30°C일 때 크게 나타났다. 그러나 반응시간을 보면 시료 1, 2 및 3에서는 반응시간이 길어짐에 따라 입자크기가 커지다가 시료 7, 8 및 9에서는 반응시간이 길어짐에도 입자크기는 작아지는 것으로 나타났다.

따라서 반응인자 중에 반응온도, R/H, $TiCl_4$ mole농도가 TiO_2 입자크기에 영향을 주었으나 반응시간의 변화에 따라서는 거의 변화가 없었다.

위의 실험 결과를 다시 한번 검증해보기 위해 반응인자 각각에 대해 반응온도를 70°C, 반응시간을 30분, $TiCl_4$ 의 mole농도를 0.7로 고정하고 R/H를 변화시키면서 실험한 후 평균

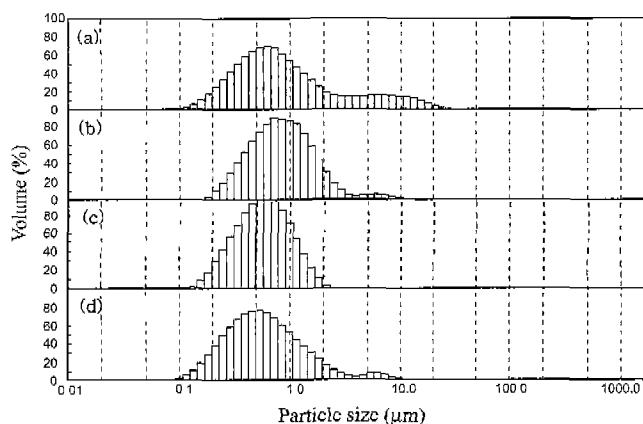


Fig. 1. Average particle size and particle distribution of synthesized TiO_2 powder with R/H change.
(a) R/H=0, (b) R/H=1, (c) R/H=2 and (d) R/H=3.

입자크기와 입자크기 분포를 측정하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. R/H가 0에서 2까지 증가함에 따라 입자크기는 작아지고 입자크기 분포도 broad상태에서 점차 좁은 범위의 bell형으로 진행되었다. R/H가 3일 때에는 다시 입자크기가 커지면서 분포도 broad하게 되었는데 이와같이 입자가 커지는 결과는 Fig. 2의 투과전자현미경 사진으로도 관찰되었다. 또한 Fig. 3은 R/H변화에 따라 제조한 TiO_2 입자의 zeta potential값을 나타낸 것이다. R/H비가 증가함에 따라 R/H=2까지는 감소하다가 R/H=3에서는 증가하는 경향을 나

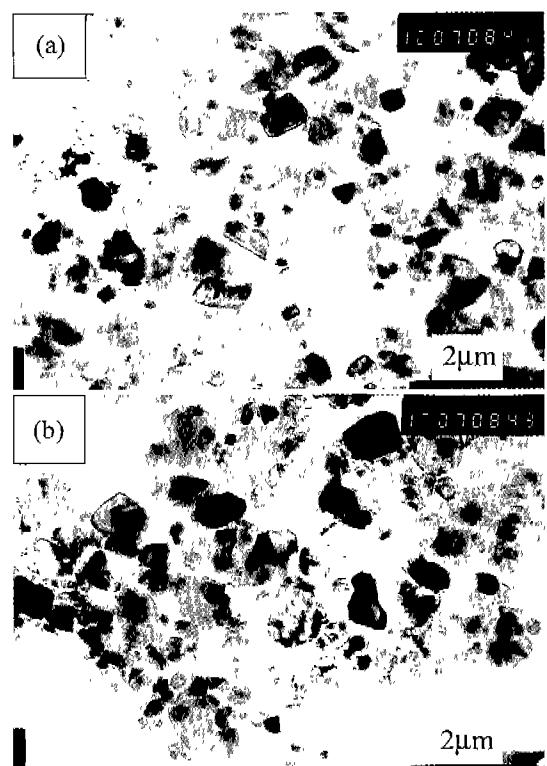


Fig. 2. TEM photographs of synthesized TiO_2 powder with R/H change. (a) R/H=2 and (b) R/H=3.

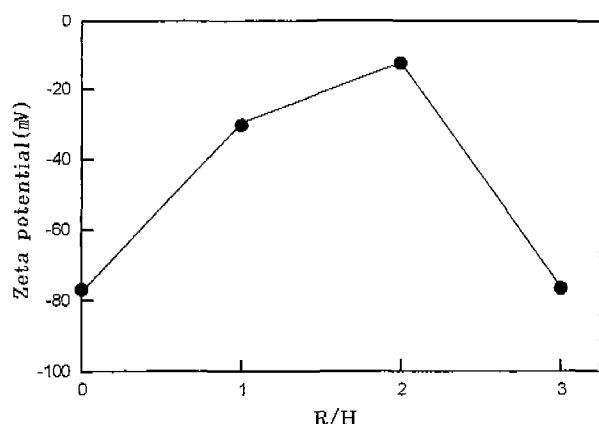


Fig. 3. Zeta potential of synthesized TiO_2 powder with R/H change. (Reaction temp. & time : 70°C, 30 min).

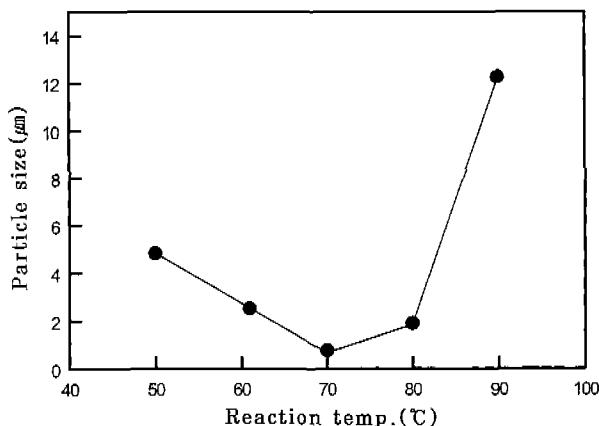


Fig. 4. Average particle size of synthesized TiO_2 powder with reaction temperature.

타내었다.

Fig. 4는 $R/H=2$, 반응시간은 30분, $TiCl_4$ 의 mole농도를 0.7로 했을 때 반응온도에 따른 TiO_2 분말의 입자크기를 나타낸 것이다. 반응온도가 50°C에서 70°C로 증가함에 따라 입자크기는 감소하다가 반응온도가 70°C이상으로 증가하면 입자크기도 증가함을 나타내었다.

Fig. 5는 $TiCl_4$ mole 농도에 따른 경향을 검토해 보고자 $R/H=2$, 반응온도 70°C, 반응시간을 30분으로 고정하고 $TiCl_4$ mole농도를 1/당 0.1~0.4 mole까지 변화시키면서 합성한 후 입자크기를 측정한 결과이다. 0.1 mole인 경우 입자크기가 매우 크고, 0.2 mole인 경우 평균 입자크기는 1~2 μm 범위에 있고 입자크기 분포도 0.1~3 μm 로 좁은 범위내에 있었다. 0.3과 0.4 mole인 경우는 bimodal형태로 작은입자

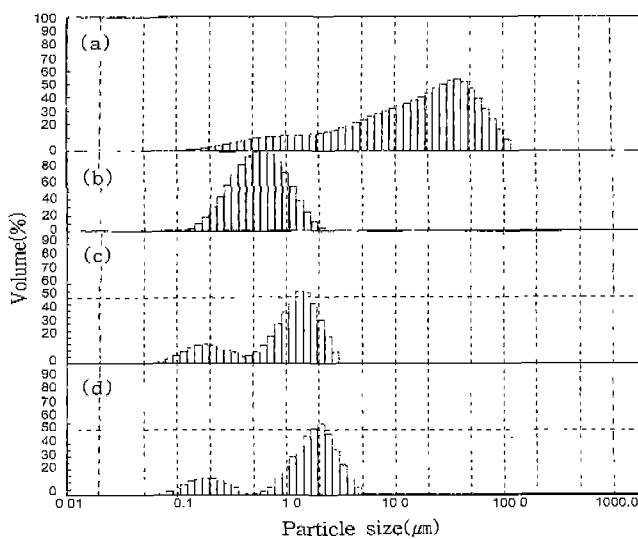


Fig. 5. Particle distribution of synthesized TiO_2 powder with mole concentration of $TiCl_4$.

(a) 0.1 mole/l, (b) 0.2 mole/l, (c) 0.3 mole/l and (d) 0.4 mole/l.

와 큰 입자들이 혼재되어 있음을 알 수 있다.

한편 반응유지 시간에 따른 경향을 검토해 보고자 $R/H=2$, 반응온도 70°C, $TiCl_4$ 의 mole농도를 0.7로 고정하고 15분에서 150분까지 유지시간을 변화시키면서 입자크기를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 유지시간이 길어짐에 따라 입자크기는 거의 변화하지 않았지만 15분동안 합성했을 때 평균입자가 약 0.8 μm 였으나 120분이나 150분의 경우는 오히려 약간의 큰 입자들이 일부 생성되어 평균입자크기가 다소 커지고 있었는데 이는 초기에 생성된 1차 입자들의 응집이 일어났기 때문이다. 입자들의 분포도를 보면 반응유지 시간이 15분일때의 형태나 150분 형태나 거의 비슷한 경향을 나타내어 입자크기는 반응유지시간에 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각되지만 반응시간이 60분이상일 때는 다소 작은 입자들의 표면특성으로 인해 서로 응집이 조금씩 일어남을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Fig. 7에 나타낸 투과 전자현미경 사진으로도 확인되었다.

따라서 각각의 반응인자를 Taguchi's method로 random하게 조합하여 실험한 결과나 반응인자 각각에 대해 실험한 결과 반응온도와 $TiCl_4$ mole농도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하는 경향을 보였으며 R/H 에 대해서는 R/H 가 증가함에 따라 2까지는 감소하다가 $R/H=3$ 에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 반응유지시간의 변화에 따른 입자크기는 거의 비슷하였다.

위의 결과에 대해 고찰을 하면 다음과 같다. 일반적으로 액상법에 의해 분말을 제조할 때 입자의 형상과 크기는 용액 내에서 핵생성 후 핵의 성장에 의해 좌우된다고 알려져 있다. 구형분말이 되기 위한 핵의 성장 기구로는 핵생성·성장과 핵생성·응집의 두 가지가 있으며 이들은 입자의 콜로이드 안정성에 의해 지배를 받게 된다.¹⁰⁾ 그 대표적인 힘은 반델발스힘에 기인된 인력, 정전기적 반발력, 입체반발력, 용

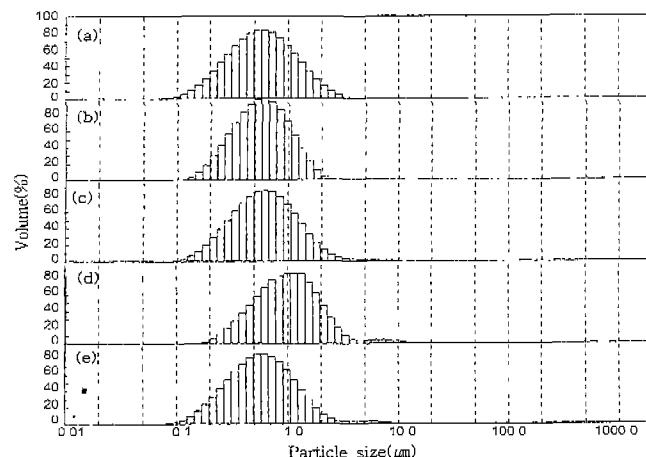


Fig. 6. Particle distribution of synthesized TiO_2 powder with reaction maintenance time.

(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min and (e) 150 min.

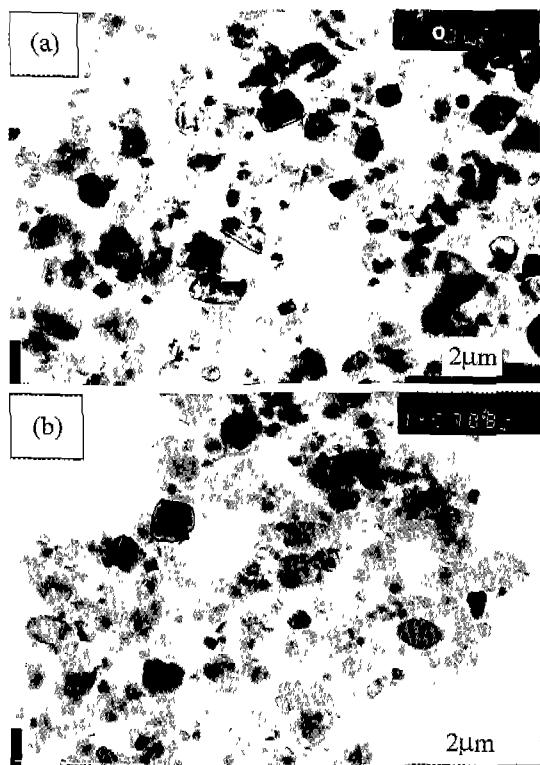


Fig. 7. TEM photographs of synthesized TiO_2 powder with reaction time. (a) 30 min and (b) 150 min.

매화에너지등이다. DLVO이론에 의하면 정전기적인 반발력을 이용한 콜로이드 입자의 안정성은 입자간의 인력과 반발력의 합에 의해 나타나는 에너지 장벽의 크기에 의해 좌우된다. 이 에너지 장벽의 크기는 용액의 유전상수, Hamaker 상수, 용액의 이온강도, 입자표면전위 및 입자의 크기에 의해 좌우되는데 위의 여러가지 인자 중 Hamaker상수는 물과 알콜류의 용액에서는 $\sim 10^{20}$ 정도의 값을 갖기 때문에 물이나 알콜을 사용할 경우 거의 일정하다고 볼수 있다.¹¹⁾ 또한 Debye Huckel parameter상수(k) 즉 용액의 이온 강도는 용액의 유전상수, 전해질의 농도(C) 및 원자가(Z), 온도(T) 등에 의해 좌우되는데 그 식은 다음과 같다.

$$k = \frac{(F^2 CZ^2)^{1/2}}{(\epsilon_0 \sigma r R_k T)^{1/2}}$$

본 실험에서는 전해질을 별도로 사용하지 않았으므로 용액의 이온 강도는 일정하다고 볼 수 있다. 따라서 입자간의 에너지 장벽의 높이는 용액의 유전상수, 입자의 표면전위, 입자크기에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 위와 같은 이론을 바탕으로 입자크기 및 분포에 대한 입자특성의 영향으로 먼저 R/H 를 고찰해보면 $R/H=0$ 인 수용액에서 생성된 햇은 높은 입자의 표면전위를 갖고 용액의 유전상수가 커서 상대적으로 응집에 대해 안정하다. 그렇지만 이러한 입자는 용액 내에서 미세한 입자로 존재하여 미세한 입자들의 특성인 표면

성질이 강하고 건조시 탈수과정에서 모세관 현상에 의해 견고한 응집체를 형성하므로서 입자들이 서로 응집되어 큰 입자로 나타나고 또한 초기에 생성된 하나의 작은 입자들에 의해 전체적인 입도분포가 broad하게 나타났으며 1 μm 이상의 입자도 상당량 존재함을 알 수 있었다. 반면 $R/H=1$ 일 때와 $R/H=2$ 일 때는 표면전위와 유전상수의 감소로 인해 입자 하나 하나의 크기는 $R/H=0$ 일 때보다 다소 커졌지만 응집이 적어 개개의 입자가 균일한 크기로 이루어졌고 입자분포도 좁게 나타났다. 이것은 구형 분말이 되기 위한 핵의 성장기구 중 핵생성-응집의 경우로 초기에 미세한 1차 입자들이 서로 응집하여 구형의 작은 2차 입자로 형성된 것을 의미한다. $R/H=3$ 일 때는 큰 폭의 표면전위 증가와 유전상수가 작게 변화함에 따라 하나 하나의 입자크기는 다시 작아졌지만 표면성질이 강한 미세한 입자들의 응집으로 인해 큰 입자들이 일부 생성되었다. 즉 혼합용액의 조성에 따른 입자의 제타전위의 변화는 혼합용액에 의해 입자의 표면이 개질될 수 있음을 보여주고 있는 것이다.⁹⁾

또한 반응온도에 따른 입자크기와의 관계를 유전상수적인 측면에서 고찰해 보면 온도가 상승함에 따라 유전상수는 감소하게 되어 입자의 크기는 커지게 되는 것이다.⁹⁾ 그런데 70°C일 때 보다 50°C일 때 입자의 크기가 큰 이유는 입자를 생성할 수 있는 온도가 충분하지 못해 적게 생성된 입자가 비대성장 또는 작은 입자들의 응집으로 인해 커지게 된 것으로 사료된다.

TiCl_4 의 mole농도에 따른 영향을 보면 mole농도가 0.1 mole/l일 때는 농도가 낮아 물의 양이 많음에 따라 유전상수가 거의 물의 수준인 80정도이므로 입자의 크기가 작아지게 된다. 따라서 입자간의 반발력이 감소하여 응집이 일어나는 것이다. 0.3 mole/l, 0.4 mole/l일 때는 물의 양이 감소하여 용액의 유전상수가 다소 감소하므로 입자의 크기가 커지고 불균일한 입자들의 성장으로 인해 입도분포가 bimodal로 나타났다.

3.3. 결정상

각각의 반응조건으로부터 제조한 Ti 수화물을 600°C에서 3시간 하소한 후 결정상을 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. TiCl_4 mole농도나 반응유지시간에 따라 생성된 결정상은 거의 동일하였으나 $R/H=0$ 이고 반응온도가 낮을 때가 $R/H=2$ 또는 4이고 반응온도가 높은 때보다 쉽게 rutile결정상으로 생성되었다. 반응온도가 70°C일 때 R/H 와 반응시간에 관계없이 rutile결정상과 일부 anatase결정상이 혼재되어 있었고, R/H 가 4이고 반응온도가 30°C인 시료 8의 경우는 Fig. 8의 (c)의 pattern에서처럼 anatase가 주결정상으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 TiCl_4 를 원료로 하여 물과 알코올을 혼합하여 TiO_2 를 제조할 때 반응온도가 TiO_2 결정상의 전이온도에도 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. 즉 반응조건에 따른 결정상의 변화를 보면 낮은 온도에서 합성한 시료 4의

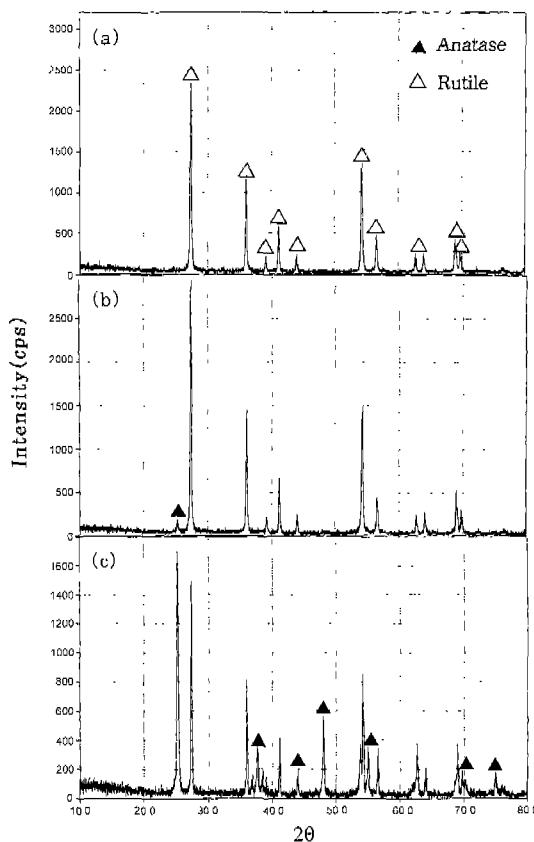


Fig. 8. XRD patterns of synthesized TiO_2 powder by the different synthesize conditions.
(a) Sample No. 4, (b) Sample No. 6 and (c) Sample No. 8 (Calcination temp. and time : 600°C, 3 hs).

경우 rutile TiO_2 가 생성되었는데 그 이유는 반응온도가 낮으면 안정한 결정격자 구조를 형성할 수 있을 정도의 느린 속도를 가질 수 있기 때문에 침전반응으로 인해 고온 안정상인 rutile TiO_2 상이 오히려 저온에서 쉽게 형성되는 것으로 생각되어진다. 그러나 시료 8의 경우 시료 6의 경우보다 낮은 온도에서 합성하였지만 anatase TiO_2 결정상이 주 결정상인 것은 용액의 유전상수가 감소하므로 티타니아의 용해도를 감소시켜 급격한 침전 반응이 일어나기 때문에 에너지적으로 형성되기 쉬운 anatase TiO_2 상이 생성되기 쉬웠던 것으로 생각된다.^[2]

4. 결 론

염소법으로 제조한 $TiCl_4$ 로부터 TiO_2 미립자를 제조하기 위해 반응인자로 0.2~0.7 mole/l의 $TiCl_4$ mole 농도, 0~4의 R/H, 0~90°C의 가수분해 반응온도를, 30~150분의 반응유지시간을 변화시켜 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 반응인자 중 TiO_2 미립자 제조시 가장 많은 변화를 보이는 것은 반응온도로 반응 온도가 30°C 이상으로 상승할 때

용액의 유전상수가 감소하여 $TiCl_4$ 물로의 침전이 일어났다.

2. 입자크기에 대해서는 R/H가 증가함에 따라 2까지는 감소하다가 R/H=3에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 반응온도와 $TiCl_4$ mole 농도가 증가함에 따라 유전상수의 감소로 인해 입자의 크기는 증가하였다. 그러나 반응유지시간이 변화됨에 따라 입자의 크기는 거의 일정하였다. 입자크기가 미세하고 좁은 입도분포를 갖는 조건은 ① R/H=2, 반응온도 70°C 및 $TiCl_4$ 농도가 0.2 mole/l일 때였으며, ② 표면전위와 유전상수가 상대적으로 작을 때였다.

3. 결정상 생성은 R/H가 증가함에 따라 유전상수의 감소로 용해도를 감소시켜 anatase TiO_2 상이 형성되었으며 반응온도가 낮을 때는 rutile TiO_2 가 형성되었다.

REFERENCES

- H. K. Park et al., "Formation of Monodisperse Spherical TiO_2 Powders by Thermal Hydrolysis of $Ti(SO_4)_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(10), 2727~2732 (1996).
- E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodispersed TiO_2 Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), c119~121 (1982).
- Y. T. Moon, H. K. Park, D. K. Kim, I. S. Seog and C. H. Kim, "Preparation of Monodisperse and Spherical Zirconia Powders by Heating of Alcohol-aqueous Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(10), 2690~2694 (1995).
- E. A. Barringer and H. K. Bowen, "High-Purity, Monodisperse TiO_2 Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties," *Langmuir*, **1**(4), 414~420 (1985).
- E. Matijevic, M. Budnik and L. Meites, "Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution," *J. Colloid and Interface Sci.*, **61**(2), 302~311 (1977).
- K. Kato, "Morphology and Photocatalytic Property of Alkoxy-derived TiO_2 Powders," *Ceramic Powder Sci.* IV, 63~68 (1991).
- 이미재, 지미정, 김환, 이철태, 최병현, "고순도·미립 TiO_2 분말제조에 관한 연구 - 고순도화 연구(I)-," *한국세라믹학회지*, **37**(10), 933~937 (2000).
- G. Taguchi and Kanishi, "Standard Orthogonal Arrays and Linear Graphs," Quality Engineering using Robust Design, 285~293 (Appendix C).
- H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of $TiCl_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 743~749 (1997).
- A. C. Pierre, "Sol-gel Processing of Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **78**(8), 1281~1288 (1991).
- R. J. Hunter, Foundation of Colloid Science, Vol. 1; p. 443, Clarendon Press, Oxford, U. K. (1987).
- S. J. Kim, C. H. Jung et al., "Preparation of Crystalline TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous $TiCl_4$ Solution by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 325~332 (1998).