

## TiOCl<sub>2</sub> 수용액의 균일침전반응에 의한 나노크기의 브루카이트상 TiO<sub>2</sub> 분말제조

이정훈·양영석†

우석대학교 화학공학과

### Synthesis of Nanosized Brookite-type Titanium Dioxide Powder from aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution by homogeneous Precipitation Reaction

Jeong Hoon Lee and Yeong Seok Yang†

Department of Chemical Engineering, Woosuk University, Wan-ju, Jeon-buk 561-701

(2002년 11월 11일 받음, 2002년 12월 16일 최종수정본 받음)

**Abstract** HCl concentration and reaction time are the decisive factors in determining the structure of precipitates in the process of synthesis of TiO<sub>2</sub> particles from aqueous TiOCl<sub>2</sub> solution by precipitation and the volumetric proportion of brookite phase in TiO<sub>2</sub> particles can be controlled by these two factors. As reaction rate increases with increase of reaction temperature, the reaction time, at which maximum volumetric proportion of brookite phase in TiO<sub>2</sub> particles was obtained, was reduced. The brookite was transformed directly to rutile phase with only increase of reaction time. And, precipitation was delayed with increase of HCl concentration because the amount of H<sub>2</sub>O, which is necessary source of oxygen for conversion of Ti<sup>4+</sup> to TiO<sub>2</sub>, was relatively reduced with increase of that. Brookite in the mixture phase powder was finally transformed to rutile phase via anatase through heat-treatment.

**Key words:** TiOCl<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, brookite, precipitation

### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 독특한 물리화학적 특성으로 인하여 광범위한 기술분야에 응용되고 있는 물질로서 결정구조에 따라 루틸상, 아나타제상 및 브루카이트상으로 구분된다. 이 가운데 루틸상 TiO<sub>2</sub>는 빛의 산란효과가 우수하여 백색안료, 전자장치의 유전체 재료로 사용되고 있을 뿐 아니라 화학적인 안정성이 우수하여 광학렌즈의 코팅재료로 적용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 아나타제상은 광촉매반응과 광전기화학적 적용을 위해 집중적으로 연구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나, 브루카이트상 TiO<sub>2</sub> 제조에 대한 연구는 현재까지 활발하게 진행되지 않는 상태이며, 아나타제상이나 루틸상의 혼합없이 순수한 브루카이트상의 제조는 매우 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup> 따라서, 이와 같은 제조상의 어려움이 광촉매와 촉매지지체로서 브루카이트상의 응용이 제한되는 원인중의 하나가 되고 있다.<sup>4)</sup>

그런데, TiO<sub>2</sub>의 응용분야는 입자크기, 형태 및 결정구조에 따라 변화되기 때문에 입자특성 제어를 위한 제조방법에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 TiO<sub>2</sub> 제조방법은 황산법, 염소법, 수열법, 졸-겔법 및 침전법 등이 있다.<sup>5-7)</sup> 그러나 이들 방법으로 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위해서는 고온의 합성조건과 열처리가 요

구되기 때문에 시설투자비 및 유지비용이 많이 소요되며, 공정 구성상 연속작업이 어려울 뿐 아니라 낮은 생산효율 등의 단점이 있기 때문에 기술적인 개선이 필요하다. 최근에 S.J.Kim 등<sup>1,2)</sup>은 자발적인 균일침전법을 이용하여 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조된 TiOCl<sub>2</sub>를 100℃ 이하의 저온에서 단순히 가열함으로써 150m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적 값을 가지면서 85% 이상의 수율을 제공하는 방법으로 루틸상과 아나타제상 TiO<sub>2</sub>를 쉽게 얻는 방법에 관하여 보고하였다. 또한, Gao 등<sup>8)</sup>은 95℃ 이하의 저온에서 TiCl<sub>4</sub>용액의 가수분해반응으로 순수한 아나타제상과 루틸상 및 이들이 혼합된 10nm 이하의 극미세 TiO<sub>2</sub>를 제조하였다. 한편, 브루카이트상 TiO<sub>2</sub> 제조에 관한 Pottier 등<sup>9)</sup>의 보고에 의하면, 반응매개체로 사용하여 Ti<sup>4+</sup>농도가 0.15M이 되도록 희석한 후 100℃에서 48시간 열분해반응으로 브루카이트상을 제조하였으며, 이것의 부피분율이 50% 이상을 차지하는 분말을 얻기 위한 적절한 조건으로 Cl<sup>-</sup><sub>total</sub>: Ti<sup>4+</sup>의 비율이 17~35의 범위가 유리하다고 하였다. Zheng 등<sup>3,10)</sup>은 전구체로 사용한 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> 수용액에 NaOH 수용액을 첨가하여 무정형의 침전물을 제조한 후 반응매개체로 증류수를 사용하여 200℃~300℃에서 8~24시간 수열합성법으로 브루카이트상을 제조하였다. 또한, Kominami 등<sup>4)</sup>은 oxobis(2,4-pentanedionato-O,O) titanium 와 sodium laurate 에

† E-mail: ysyang@woosuk.ac.kr

에틸렌글리콜을 첨가한 후 300°C에서 2시간동안 반응시켜 브루카이트상을 제조하였다고 하였다. 이 밖에 다른 연구보고에 의하면 브루카이트상은 산성 반응매개체가 존재하는 상태에서 저온으로 침전반응을 진행할 때 가끔씩 부산물로써 관찰된다고 하였다.<sup>9,11)</sup>

본 연구에서는 이상에서 검토한 결과를 토대로 염산수용액으로 TiO<sub>2</sub> 분말제조의 출발물질인 TiCl<sub>4</sub>의 가수분해반응을 유도하여 TiOCl<sub>2</sub>를 제조한 후 염산의 농도, 반응시간 및 반응온도 등의 매개변수가 브루카이트상 TiO<sub>2</sub> 분말 제조에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위한 출발물질은 순도 99.9% TiCl<sub>4</sub>(Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. TiCl<sub>4</sub>수용액 제조반응은 발열반응이기 때문에 가능한 반응열을 충분히 제거하기 위해 -5°C를 유지하는 순환수조에 반응기를 설치하였다. 교반기가 설치된 반응기에 TiCl<sub>4</sub>과 염산용액을 주입하고, 안정한 용액이 제조될 수 있도록 충분히 교반하여 높은점성을 가진 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 TiOCl<sub>2</sub> 수용액은 TiO<sub>2</sub> 생성물을 얻기 위한 모액(stock solution)으로 사용하였으며, 이 모액은 Ti<sup>4+</sup> 농도가 5.0M인 점성이 매우 큰 용액으로서 상온에서 6개월 이상 보관하여도 침전물이 전혀 생성되지 않았다. 따라서, TiO<sub>2</sub> 침전물 생성을 유도하기 위해 다양한 농도의 염산을 반응매개체로 사용하여 모액을 희석하고 충분히 교반하여 침전반응을 위한 초기용액으로 사용하였다.

TiO<sub>2</sub>의 생성을 위한 침전반응은 테프론 반응기에 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 넣고 밀봉하여 온도조절이 가능한 오븐에 일정시간 방치하여 진행시켰다. 반응이 끝난 후 침전물은 0.1μm의 기공도를 갖는 여과지로 분리하였다. 분리된 침전물은 함유된 불순물의 제거를 위해 증류수로 충분히 세척하여 여과하였다. 여과된 침전물은 증류수와 NaOH수용액을 사용하여 pH를 중성으로 유지하고 세척하여 분리한 후 마지막으로 침전물 입자들의 응집억제를 위해 알코올로 세척하여 여과하였다. 이러한 과정으로 얻은 침전물은 내부의 수분 등을 제거하기 위해 40°C에서 48시간 이상 건조하여 최종적으로 TiO<sub>2</sub> 분말을 얻었다. 건조과정으로 얻은 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정성은 CuKα(λ=1.54056Å)를 사용하는 XRD(Rikagu D/Max P/N: 3kW/40kV, 45mA)와 Raman microscope system 2000(Renishaw co.)을 사용하여 분석하였다. 분말의 형태는 TEM(transmission electron microscope)으로 분석하였으며, 비표면적은 TiO<sub>2</sub> 분말을 200°C에서 20시간 이상 건조한 후 Micromeritics사의 ASAP 2010을 사용하여 BET를 측정하였다. 또한, TiO<sub>2</sub> 생성효율을 알아보기 위해 반응에 사용된 침전용액의 Ti<sup>4+</sup>농도와 반응시간별로 얻은 침전물을 용액과 분리한 후 미 반응된 Ti<sup>4+</sup>농도를 ICP-OES(Parkin Elemer Optima 3200)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 농도의 염산수용액으로 TiCl<sub>4</sub>의 가수분해반응을 유도하여 제조한 TiOCl<sub>2</sub> 수용액의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 가수분해반응을 유도하기 위해 사용한 염산수용액의 농도와 무관하게 393, 907cm<sup>-1</sup>에서 피크가 나타나 TiOCl<sub>2</sub>수용액이 제조된 것을 확인할 수 있었다.<sup>12)</sup> 한편, S.J.Kim 등<sup>1,2)</sup>은 반응기에 0°C이하로 냉각된 TiCl<sub>4</sub>를 주입하고 증류수로 만든 얼음조각을 첨가하여 발생하는 열의 제거와 원활한 가수분해반응이 진행되도록 하였다. 이 과정에서 반응초기에는 노란색의 수산화물인 TiO(OH)<sub>2</sub>가 생성되었으며, 화학양론비에 부족한 물을 첨가하여 TiO<sub>2</sub>침전을 위한 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 제조하였다. 또한, TiCl<sub>4</sub>에 약간의 물을 첨가하면 바로 노란색의 수산화물이 형성되는데 이 물질은 강산용액에 쉽게 녹는다고 하였다. Pottier 등<sup>9)</sup>은 별도의 냉각장치 없이 1.0M~5.0M 염산용액이나 과염소산(HClO<sub>4</sub>)에 TiCl<sub>4</sub>를 첨가하여 TiCl<sub>4</sub>수용액을 제조하였다. 또한, Wang 등<sup>13)</sup>의 연구결과에 의하면 알콕사이드를 원료물질로 사용하여 졸-겔 방법으로 TiO<sub>2</sub> 분말을 합성하는 공정에서 염산은 촉매로 작용하여 가수분해반응을 촉진하고 입자성장을 억제하는 전해질로서 작용한다고 하였다. 그런데, TiOCl<sub>2</sub>수용액 제조과정에서 TiCl<sub>4</sub>의 가수분해를 위해 첨가한 염산용액의 농도가 높을수록 중간생성물인 겔 상태의 노란색 수산화물의 용해가 빠르게 진행되어 TiOCl<sub>2</sub> 수용액 제조시간이 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 가수분해반응이 증류수를 사용할 때 보다 상대적으로 빠르게 진행되어 출발물질인 TiCl<sub>4</sub>의 증기화로 인한 손실량이 감소하였다. 특히, 4.0M 이상의 염산용액을 사용한 경우 중간생성물인 겔상태의 노란색 수산화물의 생성이 매우 적었고, 이들의 용해가 빠르게 진행되었다. 그러나, 염산용액을 사용하지 않고 증류수를 사용할 경우 겔 상태의 노란색 수산화물 덩어리가 형성되기 때문에 가수분해반응의 부산물로 생성된 염산에 완전히 용해되어 안정한 TiOCl<sub>2</sub> 수용액이 되기 위해서는 상대

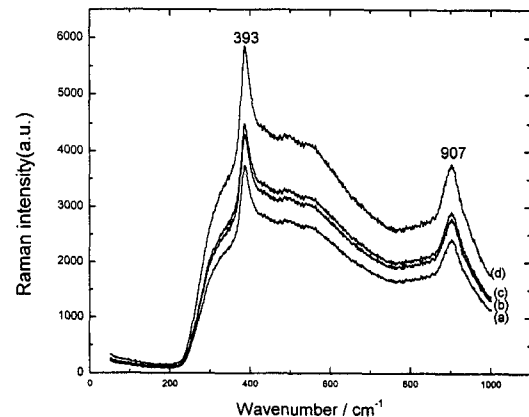


Fig. 1. Raman spectra of TiOCl<sub>2</sub> solution prepared by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> with 1.0mol dm<sup>-3</sup> (a), 2.0mol dm<sup>-3</sup> (b), 4.0mol dm<sup>-3</sup> (c), and 5.0mol dm<sup>-3</sup> (d) HCl.

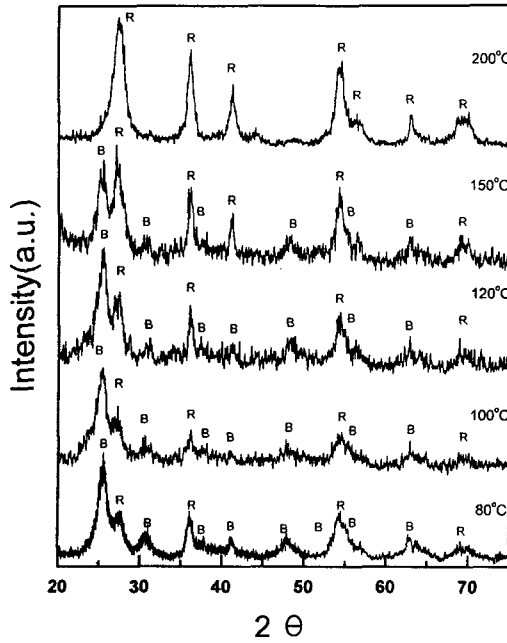


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  particles prepared from 0.8M  $\text{Ti}^{4+}$  aqueous solution in  $3.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl at various temperature for 15hr(R : rutile phase B : brookite phase).

적으로 많은 시간이 소요되었다. 따라서,  $\text{TiOCl}_2$  수용액 제조를 위한  $\text{TiCl}_4$ 의 가수분해반응에서 반응 매개체로 염산용액을 사용하는 것이 반응시간을 단축시키고 출발물질인  $\text{TiCl}_4$ 의 손실량을 최소화 할 수 있는 효과적인 방법이라 할 수 있다.

Fig. 2는  $\text{TiOCl}_2$  수용액을  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 0.8M 이 되도록 3.0M 염산용액으로 희석하여 반응온도별로 15시간 방치하여 얻은 분말의 XRD 분석결과이다. 그림에서 보는바와 같이 80°C ~ 150°C에서는 브루카이트상과 루틸상의 혼합상이 형성되었고, 200°C에서는 순수한 루틸상이 형성되었다. 이 가운데 루틸상과 혼합되어 생성되는 브루카이트상은 회절법의 각 위치인  $2\theta = 25.3^\circ$  근처에서 (120) 면 회절피크 ( $d = 0.3512 \text{ nm}$ )가 아나타제상을 나타내는 (101) 면의 회절피크 ( $d = 0.3520 \text{ nm}$ )와 중복되어 나타나기 때문에 이 근처를 제외한 영역의 피크들을 면밀하게 조사하여 확인하였다.<sup>4,15)</sup> 이에 따라 혼합상이 생성되는 분말의 XRD 분석결과를 조사한 결과  $2\theta = 25.3^\circ$  근처를 제외한 영역에서 아나타제상의 피크가 전혀 나타나지 않았으며, 브루카이트상 피크들을 확인할 수 있어서 루틸상과 혼합되어 생성되는 결정구조는 브루카이트상으로 간주할 수 있었다. 또한, 전체적으로 반응온도가 상승함에 따라 결정구조를 나타내는 피크의 강도가 증가하여 결정성이 높아진 것을 알 수 있었다.

앞에서 언급한 바와 같이 브루카이트상의 제조는 매우 어려운 것으로 알려져 있기 때문에 브루카이트상의 생성을 재확인하기 위하여 Raman spectra 분석을 통하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 그림에서 보는바와 같이 200°C에서 얻은 분말은 449, 610  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타나 순수한 루틸상이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 80°C ~ 150°C에서 얻은 분말은 브루카이트상인 322, 366, 412, 502,

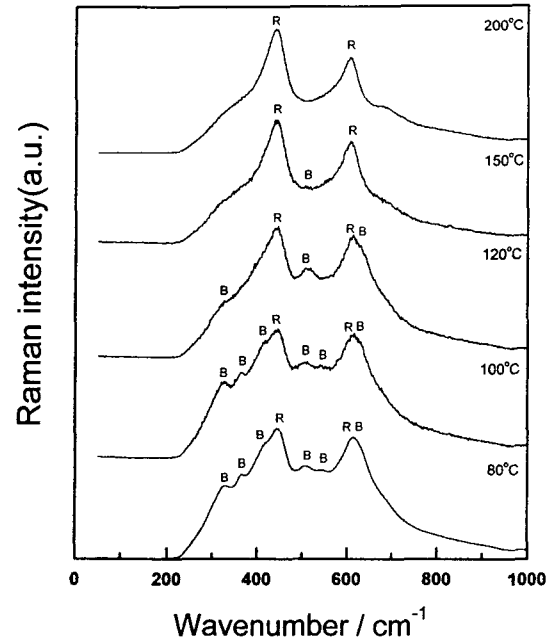


Fig. 3. Raman spectra of  $\text{TiO}_2$  particles prepared from 0.8M  $\text{Ti}^{4+}$  aqueous solution in  $3.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl at various temperature for 15hr.

546, 636  $\text{cm}^{-1}$ 과 루틸상의 피크인 449, 610  $\text{cm}^{-1}$ 이 나타나 두 상이 공존하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>3,10,11,14)</sup> 여기에서 XRD분석결과를 이용하여 Scherrer식으로 계산한 브루카이트상의 평균입자크기는 10.5nm ~ 11nm이었으며<sup>13,15)</sup>, 반응온도 증가에 따른 차이는 거의 없었다. 그러나, 루틸상의 평균입자크기는 120°C 이하에서는 약 9.5nm로 비슷하였으나, 150°C에서는 약 11.2nm로 증가하다가 200°C에서는 약 16nm를 나타냈다. 그런데, 브루카이트상 제조와 관련한 연구결과<sup>3,10)</sup>에 의하면 전구체로 사용한  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 와  $\text{TiCl}_4$  수용액에 NaOH수용액의 첨가로 얻은 무정형의 침전물을 증류수로 희석하여 200°C ~ 300°C에서 8 ~ 24시간 동안 방치하여 순수한 브루카이트상을 제조하였다고 보고하였다. Kominami 등<sup>4)</sup>은 oxobis(2,4-pentanedionato -O, O) titanium와 sodium laurate에 에틸렌글리콜을 첨가한 후 300°C에서 2시간동안 반응시켜 브루카이트상을 제조하였다. Pottier 등<sup>9)</sup>은 염산을 반응매개체로 사용하여  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 0.15M 이 되도록 희석한 후 100°C에서 48시간동안 열분해반응시켜 브루카이트상  $\text{TiO}_2$ 를 제조하였는데, 브루카이트상의 부피분율이 50% 이상을 차지하는 분말을 얻기 위한 적절한 조건으로  $\text{Cl}^{-1}_{\text{total}} : \text{Ti}^{4+}$ 의 비율이 17 ~ 35의 범위가 유리하다고 하였다. 한편, Cheng 등<sup>11)</sup>은  $\text{Ti}^{4+}$  농도가 0.44M 인  $\text{TiCl}_4$  수용액에 KOH 수용액을 첨가하여 pH = 1로 조절한 후 220°C에서 2시간 반응시켜 아나타제상과 약간의 브루카이트상 및 소량의 루틸상이 포함된 분말을 얻었다고 하였다. Ye 등<sup>15)</sup>은 2-ethylhexanol 및 sorbitan을 첨가한 암모니아 수용액과  $\text{TiCl}_4$ 를 사용하여 수산화물을 제조한 후 250°C에서 열처리하여 브루카이트상 40.8%, 아나타제상 32.7%, 루틸상 26.5%가 동시에 존재하는 혼합상

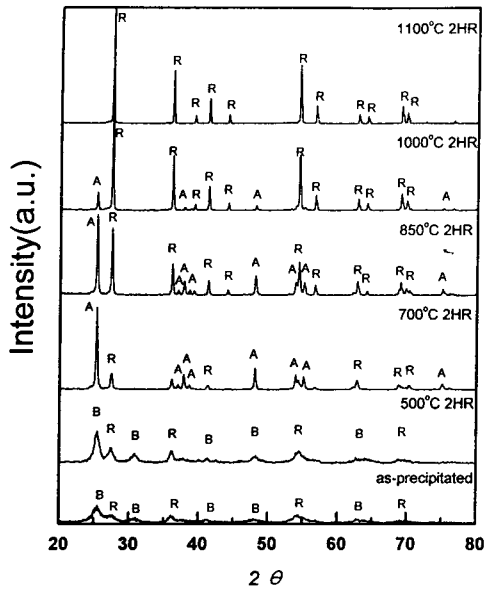


Fig. 4. The effect of heat-treatment temperature on the structure of TiO<sub>2</sub> prepared from 0.8M Ti<sup>4+</sup> aqueous solution at 3 mol dm<sup>-3</sup> HCl. (A : anatase, B : brookite, R : rutile)

을 제조하였다. 따라서, 이와 같은 연구결과들과 본 연구결과를 비교하여 볼 때 브루카이트상이 상대적으로 낮은 반응 온도에서 얻어진 것은 매우 독특한 결과로서 침전용액의 적절한 재료설계를 통하여 효율적인 브루카이트상의 합성이 가능할 것으로 판단된다.

한편, 침전상태에서 얻은 분말의 결정성 확인과 열처리 온도에 따른 결정구조 변화를 알아보기 위해 브루카이트상의 부피분율이 높게 나타나는 반응조건인 3.0M 염산을 사용하여 얻은 결정상 TiO<sub>2</sub> 분말을 500~1100°C에서 2시간 동안 열처리하였다. Fig. 4는 이와 같이 열처리하여 얻은 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 침전상태에서 얻은 분말을 500°C에서 2시간동안 공기 중에서 열처리하여도 열처리 전과 같이 분해되지 않고 루틸상(110)과 브루카이트상(120)에 해당하는 회절피크가 조금씩 성장하는 것을 알 수 있다. 따라서, 염산을 반응매개체로 사용한 TiOCl<sub>2</sub>수용액의 침전반응은 용해도변화에 따른 침전반응이 아니고 침전상태에서 이미 안정한 결정성 TiO<sub>2</sub> 침전물이 형성되는 결정화반응이라고 결론지을 수 있다.

그런데, 500°C에서 열처리 한 결과와는 달리 750°C에서는 브루카이트상을 나타내는 피크가 사라지고 새로운 결정구조를 나타내는 아나타제상의 피크가 관찰되어 상전이가 일어난 것을 확인할 수 있다. 또한, 열처리 온도가 높아질수록 아나타제상의 피크가 감소하고 루틸상의 피크가 증가하였으며, 1100°C에서는 순수한 루틸상의 피크만이 관찰되어 아나타제상이 루틸상으로 상변화가 진행된 것을 확인할 수 있다. 이 같은 결과로부터 열처리 온도의 증가에 따라 브루카이트상은 루틸상으로 직접 변화되지 않고 아나타

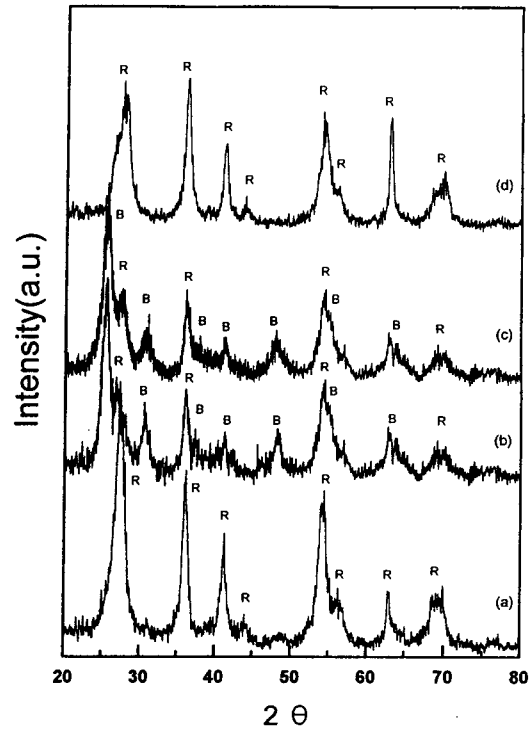


Fig. 5. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> particles prepared from 0.8M Ti<sup>4+</sup> aqueous solution in 1.0 mol dm<sup>-3</sup> (a), 2 mol dm<sup>-3</sup> (b), 3.0 mol dm<sup>-3</sup> (c), and 4.0 mol dm<sup>-3</sup> (d) HCl at 80°C for 15hr. (R : rutile phase, B : brookite phase)

제상으로 상전이 된 후 최종적으로 루틸상으로 상변화가 진행된 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5는 모액을 희석하기 위해 반응매개체로 사용한 염산농도에 따라 80°C에서 15시간 동안 침전반응으로 얻은 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 여기에서 TiO<sub>2</sub> 침전을 유도하기 위해 희석한 TiOCl<sub>2</sub>수용액의 Ti<sup>4+</sup>농도는 0.8M이었다. 그림에서 보는바와 같이 1.0M과 4.0M 염산을 사용하여 얻은 분말은 순수한 루틸상의 TiO<sub>2</sub> 결정체였으며, 2.0M과 3.0M의 염산을 사용한 경우에는 루틸상과 브루카이트상이 혼합된 TiO<sub>2</sub> 결정체로 확인되었다. 또한, 염산농도에 따라 얻은 분말의 XRD 분석결과를 이용하여 K.N.P. Kumar의 식으로 반응매개체로 2.0M과 3.0M의 염산을 사용하여 얻은 분말의 브루카이트상과 루틸상의 부피분율을 계산한 결과 브루카이트상의 부피분율이 79~81%로 지배적인 결정구조를 이루고 있었다. 따라서, TiOCl<sub>2</sub> 수용액의 침전반응으로 브루카이트상 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위해서는 Pottier 등<sup>9)</sup>의 연구결과처럼 침전용액의 염산농도가 적절히 유지되어야 할 것으로 판단된다. 또한, Ti<sup>4+</sup>농도가 일정할 경우 브루카이트상의 부피분율이 Cl<sup>-</sup><sub>total</sub> : Ti<sup>4+</sup>의 비에 따라 변화되기 때문에 반응매개체의 염산농도조절을 통하여 침전반응으로 얻어지는 혼합상 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정구조별 구성비 제어가 가능하다고 할 수 있다.

그런데, 침전반응이 진행되면서 TiOCl<sub>2</sub> 수용액의 Ti<sup>4+</sup>이 TiO<sub>2</sub>로 전환되는 반응율이 증가하기 때문에 반응부산물로 생성되는 염산의 양이 증가하게 된다. 따라서, 침전용액의

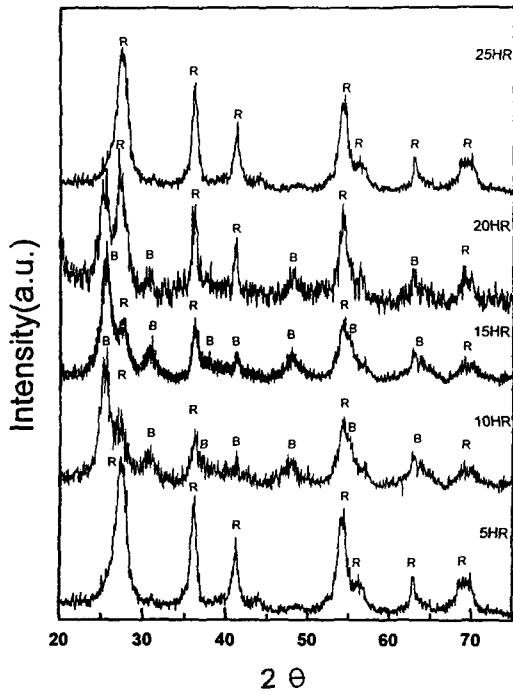


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  particles prepared from  $0.8\text{M Ti}^{4+}$  aqueous solution in  $3.0\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}$  according to reaction time at  $80^\circ\text{C}$

염산농도가 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응시간에 따라 분말을 제조하였으며, 분말의 XRD 분석결과를 이용하여 K.N.P. Kumar의 식으로 결정구조별 부피분율을 계산하여 비교하였다.<sup>13)</sup>

Fig. 6은  $\text{TiOCl}_2$  수용액을  $\text{Ti}^{4+}$  농도가  $0.8\text{M}$ 이 되도록  $3.0\text{M}$  염산용액으로 희석하여  $80^\circ\text{C}$ 에서 반응시간별로 얻은  $\text{TiO}_2$  분말의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 반응개시 후 5시간에서는 순수한 루틸상이었으며, 10~15시간에서는 브루카이트상과 약간의 루틸상이 혼합된 분말이 생성되었다. 그러나, 반응시간이 연장된 20시간에서는 브루카이트상의 부피분율이 감소하고 루틸상의 부피분율이 증가한 혼합상이었으나, 25시간에서는 순수한 루틸상이 생성되었다. 여기에서 반응초기에 생성된 루틸상이 반응시간이 경과되면서 브루카이트상으로 결정구조가 변화되었는지를 확인하기 위하여 반응시간별로 침전체와 용액을 분리하여 비교하였다. 5시간 반응으로 얻은 분말의 양은 침전반응개시 전  $\text{Ti}^{4+}$  농도를 기준으로 얻을 수 있는 이론적 양의 약 17.5%이었다. 10시간에서는 얻은 양은 약 70%로 증가하였고, 브루카이트상과 루틸상의 부피분율이 75:25인 혼합상이었다. 이 경우 루틸상의 분말의 양은 이론적으로 얻을 수 있는 양의 17.5%가 되기 때문에 반응초기에 생성된 루틸상의 양은 변화되지 않았으며, 반응시간 증가에 따라 생성되는 분말은 브루카이트상임을 알 수 있다. 또한, 15시간에서 얻은 분말의 양은 이론적인 양의 약 91%이었으며, 브루카이트상과 루틸상의 부피분율이 81:19인 혼합상이었다. 이 경우에도 루틸상이 차지하는 양은 이론적으로 얻을 수 있는 양의 약 17.3%로 나타나서 침전

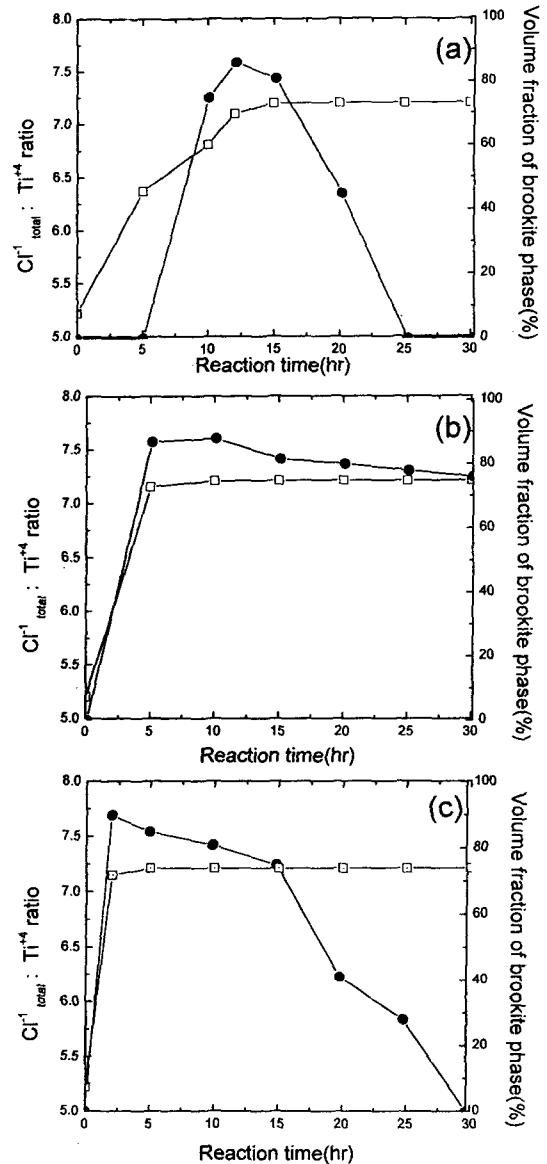


Fig. 7. Change of the ratio of  $\text{Cl}^{-1}_{\text{total}} : \text{Ti}^{4+}$  in aqueous  $\text{TiOCl}_2$  solution and volume fraction of brookite phase in the  $\text{TiO}_2$  powders obtained at  $80^\circ\text{C}$  (a),  $100^\circ\text{C}$  (b), and  $120^\circ\text{C}$  (c), respectively, according to reaction time. (● : volume fraction, □ :  $\text{Cl}^{-1}_{\text{total}} : \text{Ti}^{4+}$  ratio)

체의 분리 및 건조과정에서의 오차를 감안할 때 17.5%와 미소한 차이는 있으나, 반응시간 증가에 따라 생성되는 분말은 브루카이트상으로 간주할 수 있다. 또한, 20시간에서 얻은 분말의 양은 15시간과 거의 차이가 없었으나, 브루카이트 부피분율이 45%로 감소하였으며, 25시간에서는 순수한 루틸상이 얻어졌다.

이 같은 결과로부터 반응초기에는 루틸상이 생성되나 반응시간의 증가에 따라 브루카이트상이 생성되고 최종적으로는 열역학적으로 안정한 루틸상으로 상변화가 진행한다고 할 수 있다.

Fig. 7은 반응온도별로 반응시간에 따라 침전용액의  $\text{Cl}^{-1}_{\text{total}} : \text{Ti}^{4+}$ 의 비와 결정구조별 부피분율의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서  $\text{Cl}^{-1}_{\text{total}}$ 의 값은  $\text{Ti}^{4+}$ 이  $\text{TiO}_2$ 로 산화되는

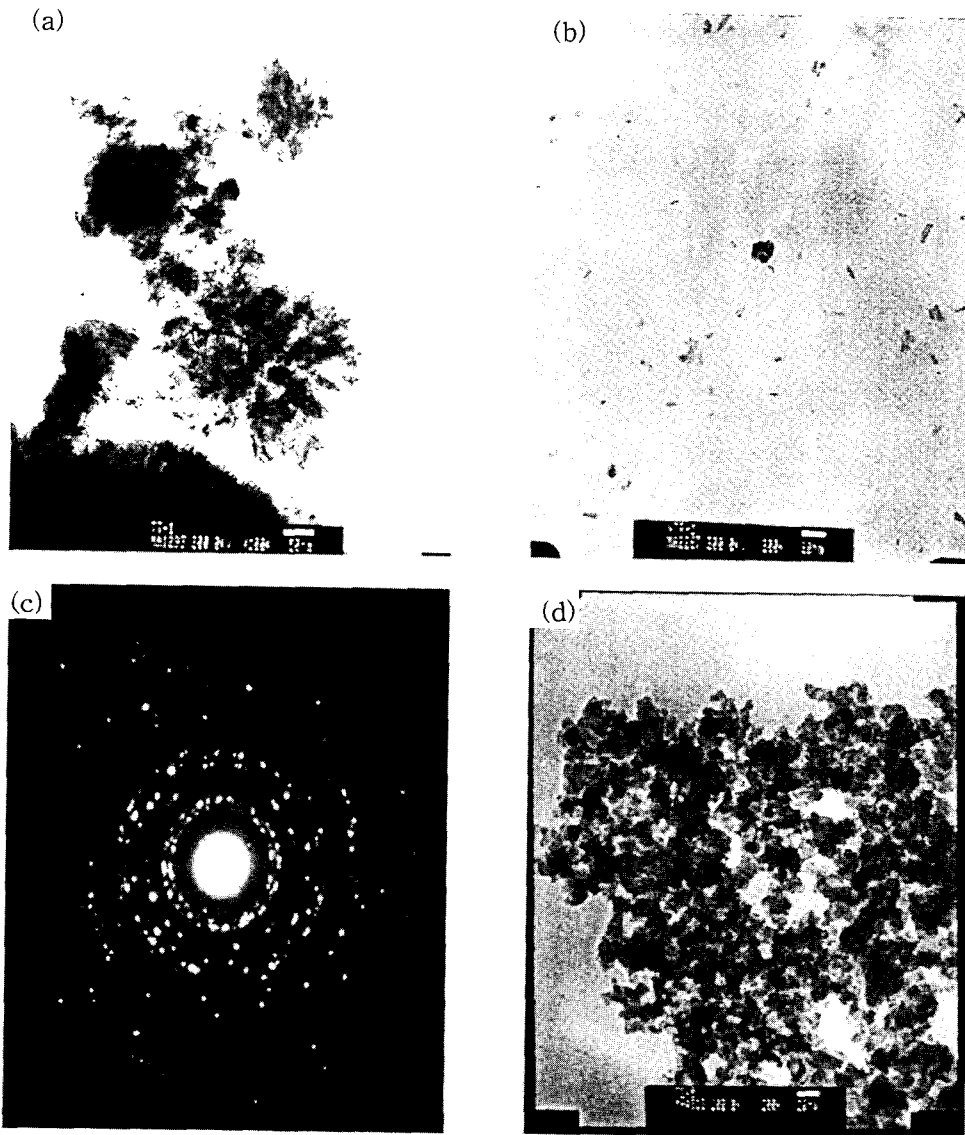


Fig. 8. TEM photographs for rutile type  $TiO_2$  particles and mixture of brookite and rutile  $TiO_2$  particles prepared from aqueous  $TiCl_4$  solution in  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl and  $4.0 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl at  $80^\circ\text{C}$  for 15hr, respectively agglomerates of rutile particles(a), well-dispersed rutile particles(b), SAD pattern for rutile particle(c), and agglomerates of rutile and brookite particles(d).

반응율에 따라 부산물로 생성되는 염산의 양과  $TiOCl_2$  수용액의 염산농도로부터 계산하였다. 또한, 반응율은 반응시간별로 침전체와 용액을 분리한 후 용액에 잔류하는 미 반응된  $Ti^{+4}$  농도를 분석하여  $TiOCl_2$  수용액의  $Ti^{+4}$  농도와 비교하여 구하였으며,  $Ti^{+4}$ 의 값은 침전반응을 위해 사용한  $TiOCl_2$  수용액의  $Ti^{+4}$  농도이다. 그림에서 보듯이 전체적으로 반응시간 증가에 따라  $Cl^{-1}_{total} : Ti^{+4}$ 의 비가 증가하였으며, 반응온도가 증가할수록 일정한 값에 도달하는 시간이 현저하게 단축되었다. 따라서, 반응온도의 증가에 따라 브루카이트상 생성을 위한 침전용액의  $Cl^{-1}_{total} : Ti^{+4}$ 의 비가 형성되는 반응시간이 단축될 뿐 아니라 침전반응속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 반응온도 증가에 따라 브루카이트상의 부피분율이 최대값을 나타내는 반응시간이 단축되어  $80^\circ\text{C}$ 에서는 약 15시간,  $100^\circ\text{C}$ 에서는 약 5시간과  $120^\circ\text{C}$ 에서는 약 2시간이었다. 이 때 각각의 반응시

간에서 구한 반응율은 반응온도와 상관없이 99.0% 이상이었으며, 반응율을 고려하여 계산한 침전용액의  $Cl^{-1}_{total} : Ti^{+4}$ 의 비가 7.1~7.2 : 1의 범위였다. 한편, 반응온도에 따른 브루카이트상의 최대 부피분율은  $120^\circ\text{C}$ 에서 약 90%이었고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 약 87%와  $80^\circ\text{C}$ 에서 약 86%를 나타냈다. 그런데, 침전용액의  $Cl^{-1}_{total} : Ti^{+4}$  비율은 반응율이 99% 이상인 조건에서 얻은 결과이기 때문에  $TiOCl_2$  수용액 제조 조건에서 결정된다고 볼 수 있다. 따라서,  $Ti^{+4}$ 이  $TiO_2$ 로 전환되는 산화반응이 종료된 후 유지되는 반응온도별 숙성시간이 브루카이트상의 부피분율을 결정하는 주요한 인자로 볼 수 있다.

한편, 반응온도별로 반응시간의 증가에 따른 결정구조별 부피분율은 앞에서 언급한 바와 같은 경향을 나타냈다. 즉, 반응초기에는 루틸상이 생성되며, 반응시간의 증가에 따라 브루카이트상이 생성되어 브루카이트 부피분율이 최대치를

보이다가 루틸상으로 상변화가 진행되었다. 이 때 브루카이트상이 완전하게 루틸상으로 상변화가 이루어지는 시간은  $80^\circ\text{C}$ 에서 약 25시간이었고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 약 100시간이었으며,  $120^\circ\text{C}$ 에서는 약 30시간이었다. 이 같은 결과는 반응온도가 증가할수록 열에너지의 유입량이 증가하기 때문에 반응온도가 증가할수록 상전환을 위한 반응시간이 줄어들 것으로 예상한 결과와 전혀 다르기 때문에 정확한 해석을 위해서는 많은 보충연구가 필요한 것으로 판단된다. 한편, S. J. Kim 등<sup>1,2)</sup>은  $\text{TiOCl}_2$  수용액을 다양한 반응온도에서 방치하여 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다. 이 연구결과에 의하면  $65^\circ\text{C}$  이하에서는 순수한 루틸상이 얻어졌으며,  $70^\circ\text{C}$  이상에서 아나타제상이 생성되기 시작하여  $95^\circ\text{C}$  이상에서는 순수한 아나타제상을 얻었다고 하였다. 그러나, 반응온도가 증가하여  $155^\circ\text{C}$  이상이 될 경우에는 순수한 루틸상이 얻어져 반응온도가 결정구조에 영향을 미친다고 하였다. Cheng 등<sup>11)</sup>은 Autoclave를 이용한 실험에서 반응용액의 pH값의 차이가 최종 결정상의 형태를 결정한다고 하였다.

이 같은 결과로부터 반응초기에는 반응율이 낮아서 부산물로 생성되는 염산의 양이 작기 때문에 순수한 루틸상이 얻어졌으나, 반응시간이 증가함에 따라 염산의 양이 증가하여 브루카이트상 생성을 위한 침전용액의  $\text{Cl}^-_{\text{total}} : \text{Ti}^{4+}$ 의 비가 형성되어 브루카이트 부피분율이 증가한 것으로 볼 수 있다. 그러나, 반응시간이 증가하면서 브루카이트상이 안정한 결정구조인 루틸상으로 상변화가 진행되어 반응온도에 따라 일정한 시간이 지나면 순수한 루틸상이 얻어진 것으로 간주할 수 있다. 그런데,  $\text{TiOCl}_2$  수용액의  $\text{Ti}^{4+}$ 이  $\text{TiO}_2$ 로 산화되는 과정에서 반응온도의 증가는 반응속도를 변화시켜 반응부산물로 생성되는 염산의 양을 증가시키기 때문에 침전용액의 pH는 반응시간에 따라 감소하게 된다. 따라서,  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조를 변화시켜주는 중요한 인자는 반응온도와 침전용액의 pH가 아니라 염산농도와 반응시간이라고 할 수 있다.

Fig. 8은 순수한 루틸상과 혼합상이 얻어지는 2.0M과 4.0M 염산을 반응매체로 사용하여 제조한  $\text{TiCl}_4$  수용액을  $80^\circ\text{C}$ 에서 15시간동안 반응시켜 얻은 분말의 TEM 사진 및 SAD (Selected Area Diffraction) Pattern을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 4.0M 염산을 사용하여 얻은 루틸상 입자의 TEM 사진으로 입자내부에 Primary particle은 아니지만 많은 작은 입자들이 응집되어 있는 상태로서, 표면이 스펀지처럼 미세한 입자들로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다. (b)는 (a)상태의 입자들을 최대한 분산시킨 상태의 TEM 사진으로서 약 5~10nm의 길쭉한 스핀들 형태를 지닌 입자들이 있는 것을 알 수 있으며, BET법으로 측정된 비표면적은 약  $153.8\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. (c)는 (b)상태의 루틸상  $\text{TiO}_2$ 분말에 대해 TEM을 이용하여 구한 SAD Pattern을 조사한 결과로 결정방향을 나타내는 회절점들로 구성된 회절원이 매우 선명하게 나타나서 분말을 구성하고 있는 입자들이 결정체임을 알 수 있다. (d)는 브루카이트상의 부피분율이 약 79%와 루틸상의 부피분율이 약 21%로 이루어

진 혼합상 분말의 TEM 사진이다. 그림에서 보는바와 같이 순수한 루틸상이 얻어지는 경우와 달리 많은 입자들이 응집된 상태로 존재하기 때문에 루틸상과 브루카이트상을 구분하여 확인할 수 없었으며, 결정구조의 구분 없이 BET법으로 측정된 비표면적은 약  $161.5\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 그런데, 입자 형태에 관한 Kominami 등<sup>4)</sup>과 Zheng 등<sup>3,10)</sup>은 브루카이트상은 길쭉하거나 원주형태를 가진다고 하였다. 또한, Pottier 등<sup>9)</sup>은 브루카이트상과 루틸상은 각각 구형과 길쭉한 스핀들 형태를 가진다고 하였다. 이와 같은 결정구조별 형태에 관한 연구결과를 종합하여 볼 때 루틸상은 대체적으로 길쭉한 형태를 가진다고 할 수 있으나, 브루카이트상에 대해서는 형태로 구분하기가 어려울 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

$\text{TiOCl}_2$  수용액의 침전반응으로  $\text{TiO}_2$ 를 제조할 때 용액의 염산농도와 시간은  $\text{TiO}_2$  침전물의 결정구조를 결정하는 중요한 인자이며, 이들의 조절을 통하여 브루카이트상의 부피분율 제어가 가능하다. 반응온도의 증가에 따라 반응속도가 증가하여 브루카이트상 부피분율이 최대치를 나타내는 반응시간이 단축되었다. 또한, 염산농도가 증가할수록  $\text{Ti}^{4+}$ 이  $\text{TiO}_2$ 로 전환되는데 필요한 산소의 공급원인  $\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 상대적으로 작아서 침전반응이 느리게 진행되었으며, 브루카이트상  $\text{TiO}_2$ 는 반응시간의 증가에 따라 루틸상으로 직접 상변화가 진행되었다. 한편, 혼합상 분말을 열처리한 결과 브루카이트상은 열처리 온도의 증가에 따라 아나타제상으로 상전이 된 후 최종적으로 루틸상으로 상변화가 진행되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 우석대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S.J. Kim, S.D. Park, C.J. Jeon, K.H. Kim, H.G. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **35**(10) 1212~1221 (1998).
2. S.J. Kim, S.D. Park, and Y.H. Jeong, *J. Am. Ceramic Soc.* **82**(4), 927-32 (1999).
3. Y. Zheng, E. Shi, S. Chi, W. Li, X. Hu, *J. Mater. Sci Letters* **19**, 1445~1448 (2000).
4. H. Kominami, M. Kohno, and Y. Kera, *Journal of Materials chemistry*, **10**, 1151-1156 (2000).
5. S.D. Park, Y.H. Cho, W.W. Kim, and S.J. Kim, *Journal of Solid State Chemistry*, **146**, 230-238 (1999).
6. Q. Zhang, L. Gao, and J. Guo, *Journal of European Ceramic Society*, **20**, 2153-2158 (2000).
7. J. Yang, S. Mei, and J.M. Ferreira, *Journal of American Ceramic Society*, **83**(6), 1361-1868 (2000).
8. L. Gao and Q. Zhang, *Materials Transactions*, **42**(8), 1676-1680 (2001).

9. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J.P. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1116-1121 (2001).
10. Y. Zheng, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, and H. Xingfang, *Journal of American Ceramic Society*, **83** (10), 2634-36 (2000).
11. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **7**, 663-671 (1995).
12. S.J. Kim, H.G. Lee, S.D. Park, C.J. Jeon, C.K. Lee, C.H. Kim, and E.G. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **37** (5), 473-478 (2000).
13. C.C. Wang, J.Y. Ying, *Chem., Mater.* **11** (11), 3113-3120 (1999).
14. G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers and J.M. Seakins, *Journal of Raman spectroscopy*, **26**, 57-62 (1995).
15. X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, *Nanostructure Materials*, **8** (7), 919-927 (1997).