

## 산화티탄(IV)의 비화학양론에 관한 연구

呂鐵鉉 · 金大旭 · 崔在時

연세대학교 이공대학 화학과

(1975. 12. 31 접수)

## Study of the Nonstoichiometry of Titanium Dioxide

Chul Hyun Yo, Dai Uk Kim and Jae Shi Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, Korea

(Received Dec. 31, 1976)

**요 약.** 산화티탄(IV)의 비화학양론적 화학식인  $TiO_{2-x}$  혹은  $TiO_{2-(x+x')}$ 의 값 혹은  $x^0+x'$  값을 특수히 고안한 자기적영마이크로칭을 사용하여  $1 \times 10^{-6} \sim 1$  기압의 산소압력 범위와  $600 \sim 1300^\circ C$  온도범위에서 측정하였다. 표준상태에서 rutile의  $x$ 값에 대한 기준 혹은  $x^0$ 값은 0.00148이다. 1 기압 산소압력하에서  $x$ 값은 온도가 상승하면 차차로 감소하여  $1130^\circ C$ 에서는 화학양론적인 rutile을 형성한다.

$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  기압 산소압력 범위와  $600 \sim 1300^\circ C$  온도범위에서  $x$ 값은 0.00148~0.01719 범위에서 변한다. 위 조건에서 비화학양론적 rutile의 생성엔탈피 ( $\Delta H_f$ )는 21.05~29.97 Kcal/mole 범위에서 변한다.

$\log x'$ 를  $\log P_{O_2}$ 에 대하여 (혹은  $(\log x' = 1/n / \log p_{O_2})$  도시한 직선의 기울기에서 계산한  $1/n$  값은  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  기압의 낮은 산소압력 범위에서  $-1/2 \sim -1/4$  범위의 값을 갖는다. rutile의 안전성, 전기전도성, 촉매성, 및 결핍성 등과 같은 이산화티탄(IV)의 여러가지 물성을  $x$ 값에 의하거나  $x$ 값의 온도와 산소압력 의존성에서 계산한 열역학적인 데이터에 의하여 설명할 수 있다.

**ABSTRACT.** The  $x$  or  $x^0+x'$  values of the nonstoichiometric chemical formula  $TiO_{2-x}$  or  $TiO_{2-(x+x')}$  have been measured by a specially made magnetic quartz microbalance in a temperature range from 600 to  $1300^\circ C$  under oxygen pressures of  $1 \times 10^{-6}$  to 1 atm. The standard  $x$  or  $x^0$  value of the rutile is 0.00148. The  $x$  values under oxygen pressure of 1 atm decrease with temperatures and then the stoichiometric rutile (or  $x=0$ ) is formed at  $1130^\circ C$ .

The  $x$  values varied between 0.00148 and 0.01719 at a temperature range from 600 to  $1300^\circ C$  under  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  atm oxygen pressures. The enthalpies of formation of the nonstoichiometric rutile,  $H_f$ , varied between 21.05 and 29.97 Kcal/mole under the above conditions. The  $1/n$  values calculated from the plots of  $\log X'$  vs.  $\log P_{O_2}$  are  $-1/2 \sim -1/4$  under low oxygen pressure range of  $1 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-4}$  atm. Many physical properties of the titanium dioxide, such as the stability of the rutile, Electrical conductivity, catalytic activity and defects, can be explained through the  $x$  values and the thermodynamic data calculated from the temperature and oxygen pressure dependences of the  $x'$  values.

## 서 론

화합물에는 화학양론적 화합물, 또는 datonide 와 stoichiometry<sup>1</sup>로 부터 벗어나는 비화학양론적 화합물, 또는 berthollide<sup>2</sup>가 있다.

이들 중에 berthollide의 물성을 비화학양론적 조성이 좌우하는 주요인이 되므로 이에 관한 연구에 흥미를 갖게 되었다.

이산화티탄(IV)에는 brookite, anatase, 및 rutile의 결정형이 있는데 이중에서 본 연구의 대상은 rutile이다. rutile은 oxygen deficiency<sup>3</sup>에 의하여 Ti 금속과잉인 형-I nonstoichiometry이며 n-type 반도체 산화물로서 촉매<sup>4</sup>와 정류기(rectifier)등 그 물성의 용도가 많다.

Czanderna와 Honig<sup>5</sup>은 분광학적순도의 금속티탄을 90% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 암모니아성 용액에서 산화시켜 만든 TiO<sub>2</sub>를 건조시키고 200°C로 가열하여 anatase로 만든다. 이 시료를 분석한결과 TiO<sub>2.98</sub>에서 TiO<sub>2.61</sub>까지 변함을 보였다. 한편 TiO<sub>2</sub>의 탈수는 800°C에서 완료되고 TiO<sub>2</sub>의 분해는 고진공 875°C에서 일어난다고 하였다.

Kofstad<sup>6</sup>은 900~1200°C에서 rutile의 등온무게변화가 산소압력의 -1/6승에 비례함을 발표하였다. 한편 이론적으로도 산소배이칸시 또는 defect 형성에 의한 무게 변화가 산소압력의 1/2 승에서 -1/6승까지에 비례한다는 사실을 설명하였다.

Hurlen<sup>10</sup>은 비화학양론적 rutile의 결정구조를 격자상수 무게변화, 전기전도도 및 산화등의 연구 데이터를 사용하여 논하였다. 그는 산소배이칸시 혹은 Ti-interstitials의 두가지가 교대로 되어 결정구조를 형성 한다고 하였다. 한편 대부분의 연구자들<sup>11</sup>은 비화학양론적 rutile의 imperfections은 Ti<sup>3+</sup>이온과 회합된 산소배이칸시라고 하였다.

이와이같 TiO<sub>2-x</sub> 또는 Ti<sub>(x'+x)</sub>로 표시되는rutile의 비화학양론적 조성식의 x<sup>0</sup>, x' 및 x값을 구하는 것은 얼마나 중요한가 알 수 있다.

여러 연구자들이 제한된 특정조건에서 신터링시킨 시료를 췌칭시켜 습식분석, X-선분석, ESR study 등으로 x값을 구하려고 노력하였다. 그러나 이들 연구방법은 x값을 구하는 합리적인

방법이 되지 못하므로 오차가 많이 수반되게 마련이다. 본 연구에서는 분광학적 순도의 TiO<sub>2</sub> 분말을 펠렛으로 만들어 신터링한 것을 시료로 사용하였다. 이 시료의 불순물을 방출분광분석법으로 분석하고 TiO<sub>2</sub> 중의 Ti양을 과망간산칼륨정량으로 결정한다. 원 시료의 x값에 해당 하는 x를 구하여 x값의 기준을 잡는다. 이와같이 x<sup>0</sup>를 구한 시료를 자기석영마이크로천칭에 걸쳐 각 온도와 산소압력조건에서 시료의 무게증가 또는 무게감소를 측정한다. 이들 무게변화로부터 TiO<sub>2-(x'+x')</sub>의 x'값을 계산하고 x=x<sup>0</sup>+x'도 계산하여 합리적으로 비화학양론적 조성식을 규명한다. x'값의 온도 의존성과 산소압력 의존성으로부터 얻어지는 열역학적인 데이터와 x값으로 산화티탄(IV)의 전기전도성, 촉매성 및 결정구조등에 관한 물성을 규명하거나 또는 그들의 관계를 비교 설명함에 본연구의 목적이 있다.

## 실 험

### 시료제조

본실험에 사용된 시료는 Johnson Mathey Company No. 435 specpure TiO<sub>2</sub> powder를 700 kg/cm<sup>2</sup>으로 진공압축하여 펠렛을 만들어 1200°C와 대기압 하에서 24시간 신터링하여 만들었다. 이 시료는 TiO<sub>2</sub> 중에서 rutile 구조임을 X-선 회절법으로 확인하였다.

### 시료의 분석

**방출분광분석.** 위에서 제조한 시료(rutile)의 불순물을 방출분광분석법으로 분석한 결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 불순물을 산화물로 환산한 총 불순물 함량은 0.0646%이다.

**과망간산칼륨정량.** 시료인 rutile을 황산과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 넣고 fume에서 가열하여 녹인 후 Johns reducto(Zn-amalgam)으로 환원(보라색)시켜 0.1N-KMnO<sub>4</sub>로 적정 한다. 이로서 TiO<sub>2</sub> 중에 Ti 함량이 59.9300%임을 알았다. 따라서 TiO<sub>2</sub> 중의 불순물양과 Ti함량을 뺀 나머지를 산소의 함량으로 볼수 있으며 이 함량이 40.0054% 이었다.

### 실험장치

본실험에서 사용된 장치는 이미 발표된 논문<sup>12</sup>

에서 도시한 바와 같다. 그러나 석영마이크로천칭을 자기석영마이크로천칭으로 바꾼 것이 다를 뿐이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 실험장치는 진공장치, 시료용기내의 자기석영마이크로천칭, 및 전기로의 세부분으로 연결되어있다. 이밖에 Cahn 전자천칭은 시료 평량이나 표준추의 평량에 사용하였다. 이 자기석영 마이크로천칭의 Solenoid의 회로는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 회로상에 표시된 바와 같이 전압분할기를 사용하여 최대 전압이 0.166 volt를 넘지 않도록 고안하여 전위계의 감도를 한자리 높일 수 있었다.

이때 사용한 전위계는 Leeds and Northrup K<sub>4</sub> potentiometer이다.

천칭 눈금 매기기

새로 고안하여 제작한 자기석영마이크로 천칭은 부력발브를 사용하여 눈금 매기기 하였다. 전압을 조절하여 천칭대의 평형을 맞춘후 전위계에 걸린 emf를 읽는다. 대기의 압력을 변화시키는데 따라 생기는 천칭대의 평형으로 부터 기울어짐을 다시 원위치에 오도록 전압을 조절하고 이때의 emf를 읽는다. 이같은 실험을 여러

Table 1. Impurity analysis of the sintered titanium dioxide pellet prepared from the TiO<sub>2</sub> powder (Johnson Mathey Co. No. 895) by Emission Spectroscopy.

Element	Impurity (%)	Impurity as an oxide (%)
Si	0.016	0.0342
Sn	0.010	0.0127
Pb	0.001	0.0012
Mg	0.001	0.0017
As	0.010	0.0132
Cu	0.0001	0.0001
Zr	0.001	0.0014
Ca	0.0001	0.0001

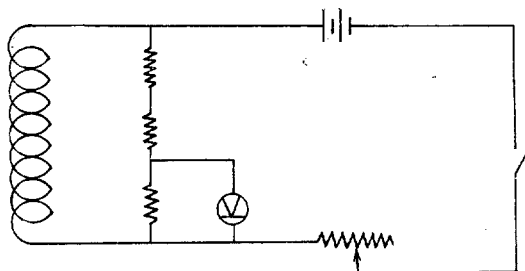


Fig. 2. Circuit of the magnetic quartz microbalance assembly.

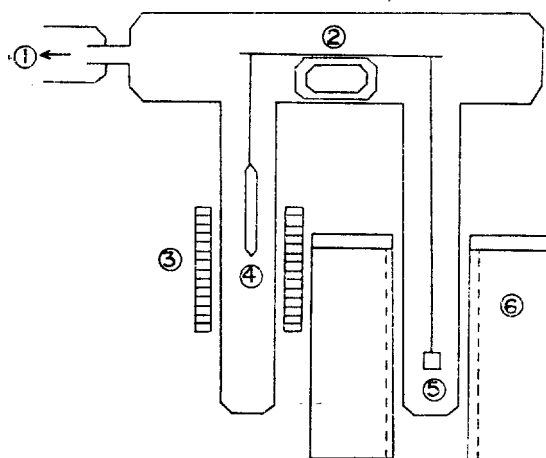


Fig. 1. Schematic drawing of the measurement assembly: ① Vacuum system, ② Magnetic quartz microbalance, ③ Solenoid, ④ Bar magnet, ⑤ Sample (rutile), ⑥ Electric furnace.

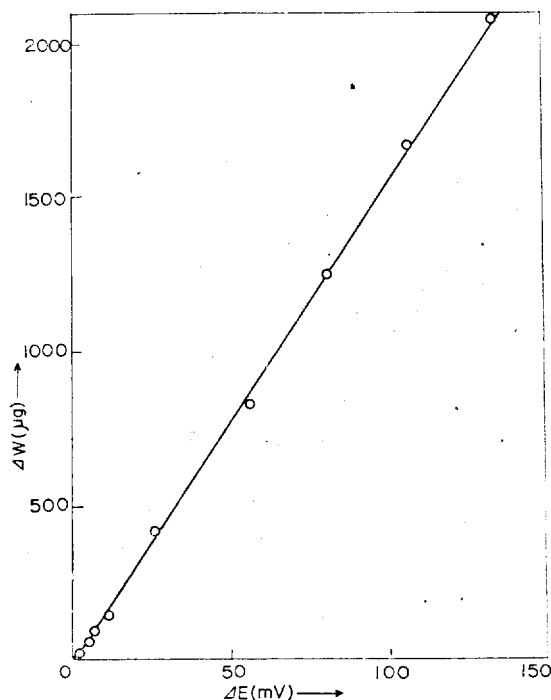


Fig. 3. Calibration curve of the magnetic balance.

대기 압력하에서 실시한 후 대기압력으로 인한 부력을 무게변화로 환산하고 emf 변화 ( $\Delta E$ )에 대하여 눈금매기기를 한다. 이 환산 과정을 알 수 있도록 Table 2에 수록 하였고 눈금매기기 곡선은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 물론 이 천칭 눈금매기기는 공기 대신  $N_2$ 와  $O_2$  등의 기체를 넣어 나타나는 부력을 사용하여도 동일한 결과를 얻을 수 있었고 직접 표준추로 눈금매기기한 결과와도 일치한다.  $\Delta E$ 를 0.01 mV까지 정확히 읽을 수 있으므로 눈금매기기 곡선에서 보는 바와 같이 이 자기석영마이크로천칭은 약 0.1  $\mu g$ 까지 읽을 수 있는 높은 감도의 마이크로천칭이다.

### 실험 방법

시료를 자기다이아크로천칭에 걸고 평형점을 전압을 조절하여 맞추고 유동현미경의 십자선과

일치시킨다. 온도와 산소압력변화에 따른 시료의 무게변화로 생긴 천칭대의 기울어짐을 다시 평형점에 오도록 변화시켜준 전압을 Leeds and Northrup  $K_4$ -potentiometer로 측정한다. 이때 Solenoid coil의 중심부에 천칭판에서부터 걸려 있는 영구자석이 전자석과의 인력에 의하여 천칭의 기울어짐을 원 평형점에 오도록 조절할 수 있다. 평형을 유지 하는데 필요한 emf가 커지면 시료의 무게는 증가된 것이고 emf가 작아지면 시료의 무게는 감소된 것이다. 이와같이 emf의 변화인  $\Delta E$  값으로 눈금매기기 곡선을 사용하여 시료의 무게변화로 환산할 수 있다.

이와같은 실험을  $1 \times 10^{-6} \sim 1$ 기압 산소압력 범위와  $0 \sim 1300^\circ C$  온도범위에서 실시하였다. 여기에서 한가지 주의 하여야 할 점은 시료의 보관 문제다. 대기압 하에서 장시간 노출시킨 시료는

Table 2. Calibration of the magnetic quartz microbalance by using a buoyancy bulb.

pressure (atm)	$W$ ( $\mu g$ )	$\Delta W$ ( $\mu g$ )	$E$ (volt)	$\Delta E$ (mV)
1	2115	2093.8	0.27110	134.50
0.8	1692	1670.8	0.29860	107.00
0.6	1269	1247.8	0.32420	81.40
0.4	846	824.8	0.34985	55.75
0.2	423	401.8	0.37025	25.35
0.1	211.5	190.3	0.39142	14.18
0.08	169.2	148.0	0.39460	11.00
0.06	126.9	105.7	0.39922	6.38
0.04	84.6	63.4	0.40020	5.40
0.02	42.3	21.1	0.40480	0.80
0.01	21.2	0	0.40560	0

Table 3. X-values of the formula,  $TiO_{2-x}$ , as a function of temperature under 1 atm oxygen pressure.

Temp ( $^\circ C$ )	$E$ (volt)	$\Delta E$ (mV)	$\Delta W$ ( $\mu g$ )	$x'$	$x(x^0+x')$
500	0.10679	0	0	0	0.00148
600	0.10689	0.10	-1.6	-0.00009	0.00139
700	0.10700	0.21	-3.3	-0.00019	0.00129
800	0.10715	0.36	-5.6	-0.00032	0.00116
900	0.10739	0.60	-9.3	-0.00052	0.00096
1000	0.10774	0.95	-14.7	-0.00083	0.00065
1100	0.10830	1.51	-23.4	-0.00132	0.00016
1200	0.10912	2.33	-36.1	-0.00203	-0.00055
1300	0.11068	3.89	-60.3	0.00340	-0.00192

대기층의 수분을 흡수한 결과인지 실험상의 규칙성도 없고 시료의 무게변화가 크다는 사실을 알았다. 본 실험에서는 시료를 다시 제조하여 진공데시케이터에 보관하고 사용함은 물론 시료 사용전에 다시 300°C, 고진공에서 아닐링하여 사용하였다. 실험중 주어진 조건에서 장시간 방치하여도 시료의 무게변화가 일어나지 않는 것으로 열역학적인 평형을 얻었을 때 무게변화를 측정할 것으로 간주할 수 있었다. Rutile은 이같은 실험을 통하여 불태 상당한 실험조건 범위에서 안정하며 무게변화가 없음을 알았다. 실험결과란에는 비화학양론적 조성의 변화가 없는 조건은 표시 하지도 않고 변화가 있는 조건에서만 그 들양을 표시하였다. 그러나 이 실험은  $1 \times 10^{-6} \sim 1$ 기압 산소압력과  $0 \sim 1300^\circ\text{C}$  온도의 전 범위에서 실시 하였음을 다시 한번 밝혀둔다.

### 실험 결과

시료분석을 통하여 얻은 Ti와 O의 함량으로부터 Ti:O=1:1.99852 임을 산출하였다. 이것은 원래 시료가 나타내는 비화학양 즉  $\text{TiO}_{2-x}$ 의  $x^0$ 가 0.00148임을 나타낸다. 이  $x$ 값의 기준값을 알고 각 조건에서 시료의 무게변화로 부터 계산한  $x$ 값의 변화 즉  $x$ 값을 산출할 수 있다.  $\text{TiO}_{2-x}$ 를  $\text{TiO}_{2-(x'+x')}$ 로 쓸수 있으며 이  $x$ 값은 다음과 같은 식으로 부터 계산하였다.

$$x = x^0 + x' \text{에서 } x^0 = 0.00148 \text{이고}$$

$$x' = \left( \frac{\Delta W}{W_0} \right) \times \left( \frac{M_{\text{TiO}_2}}{A_0} \right) \text{이므로}$$

$$\therefore x = 0.00418 + \left( \frac{\Delta W}{W_0} \right) \times \left( \frac{M_{\text{TiO}_2}}{A_0} \right)$$

여기서  $\Delta W$ 는 시료의 무게변화,  $W_0$ 는 화학양론적  $\text{TiO}_2$ 로 본 시료의 무게,  $M_{\text{TiO}_2}$ 는  $\text{TiO}_2$ 의 분자량 및  $A_0$ 는 산소의 원자량을 각각 나타낸다. 실제로 비화학양론적 시료의 무게를  $W$ 라 하면  $W_0$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$W_0 = W \times \frac{47.900 + 15.9994 \times 2.00000}{47.900 + 15.9994 \times 1.99852}$$

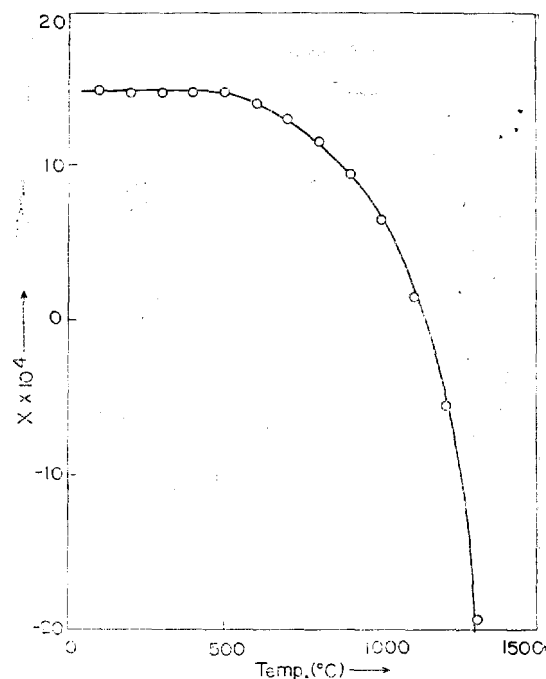


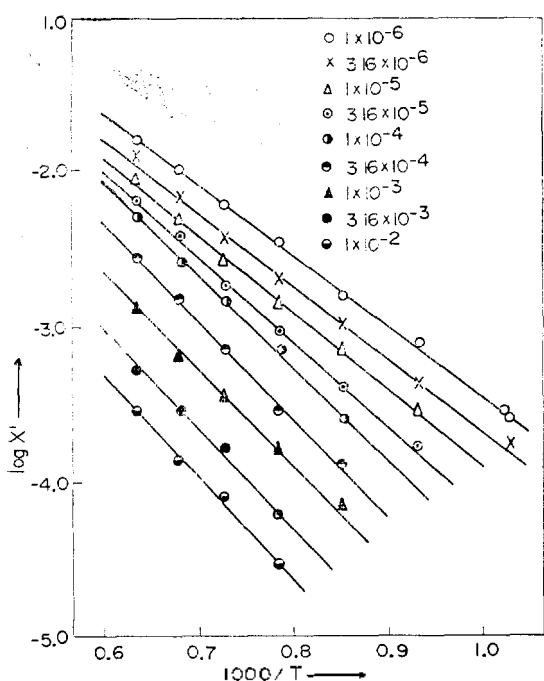
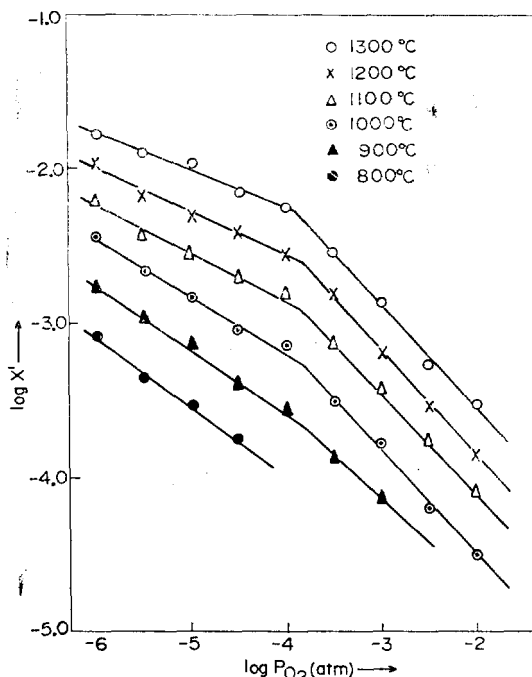
Fig. 4. X-values vs. temperature under 1 atm oxygen pressure.

Table 4. X'-values of the formula,  $\text{TiO}_{2-(x'+x')}$ , as a function of temperature under various oxygen pressures

Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Oxygen Pressure (atm)								
	$1 \times 10^{-2}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
600	--	--	--	--	--	--	--	--	--
700	--	--	--	--	--	--	--	0.00017	0.00026
800	--	--	--	--	--	0.00017	0.00028	0.00044	0.00077
900	--	--	0.00007	0.00013	0.00027	0.00039	0.00072	0.00106	0.00154
1000	0.00003	0.00006	0.00016	0.00029	0.00071	0.00091	0.00143	0.00206	0.00340
1100	0.00008	0.00016	0.00036	0.00073	0.00152	0.00183	0.00275	0.00368	0.00608
1200	0.00014	0.00029	0.00065	0.00154	0.00261	0.00369	0.00491	0.00666	0.01055
1300	0.00024	0.00053	0.00132	0.00272	0.00529	0.00641	0.00891	0.01245	0.01571

Table 5.  $X$ -values of the formula,  $TiO_{2-x}$ , as a function of temperature under various oxygen pressures.

Temp(°C)	Oxygenpressure (atm)								
	$1 \times 10^{-2}$	$3.16 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
600	—	—	—	—	—	—	—	0.00148	0.00148
700	—	—	—	—	—	—	0.00148	0.00165	0.00174
800	—	—	0.00148	0.00148	0.00148	0.00165	0.00176	0.00192	0.00225
900	0.00148	0.00148	0.00155	0.00161	0.00175	0.00187	0.00220	0.00254	0.00302
1000	0.00151	0.00154	0.00164	0.00177	0.00219	0.00239	0.00291	0.00354	0.00488
1100	0.00156	0.00164	0.00184	0.00221	0.00300	0.00331	0.00423	0.00516	0.00756
1200	0.00162	0.00177	0.00213	0.00302	0.00409	0.00517	0.00639	0.00814	0.01203
1300	0.00176	0.00201	0.00280	0.00420	0.00677	0.00789	0.01039	0.01393	0.01719

Fig. 5.  $\log x'$  vs.  $1000/T$  under various oxygen pressures.Fig. 6.  $\log x'$  vs.  $\log p_{O_2}$  at various temperatures.

그러므로  $x$ 값도 다음과 같이 쓸수 있다.

$$x = 0.00148 + \frac{\Delta W}{1.00030 W} \times \frac{79.8988}{15.9994}$$

$$x = 0.00148 + \frac{\Delta W}{W} \times 4.99237$$

윗식을 사용하여 일정량의 시료의 무게 변화로부터  $x'$ 와 아울러  $x$ 를 환산할 수 있는데 1기압 산소압력에서 온도변화에 따른  $x$ 값을 구하는 과정을 Table 3에 수록 하였다. 1기압 산소

압력 하에서  $x$ 값을 온도의 함수로서 그린것을 Fig. 4에서 볼 수 있다.  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  기압 산소압력범위에서 온도변화에 따른  $x'$ 값의 변화는 Table 4에서 보는 바와 같다. -로 표시한 난들은 시료의 무게변화가 없는 즉  $x' = 0$ 인 조건에 해당되는 것이다. 한편 각 온도와 산소압력 조건에서  $x$ 값은 Table 5에 수록된 바와 같으며 -난은  $x = x^0 = 0.00148$ 인 것을 나타낸다. 여러가지 산소압력 하에서  $\log x'$  vs.  $1000/T$ 를 도시

한것은 Fig. 5에서 볼 수 있고 여러가지 온도에서  $\log x' \text{ vs. } \log P_{O_2}$  (또는  $\log x' = 1/n \log P_{O_2}$ )를 도시 한것은 Fig. 6에서 보는 바와 같다.

Fig. 5의 직선의 기울기에서 산출한 비화학양론적 조성의 생성엔탈피 ( $\Delta H_f$ )는 Table 6에 수록 하였고 Fig. 6의 직선의 기울기에서 산출한  $1/n$ 값들은 Table 7에 수록하였다.

고 찰

$x^0$ 값과 Rutile의 안정성. 실험결과난에서 밝힌 바와 같이  $x^0$ 값은 0.00148이므로 본 연구에 사용된 rutile의 비화학양론적 조성은  $TiO_{2-0.00148}$  또는  $TiO_{1.99852}$ 라고 표시할 수 있다. 이제까지 본 연구실에서 수행한 FeO,<sup>13</sup> CoO,<sup>12</sup> ZnO,<sup>14</sup> 및 CdO<sup>15</sup>등의 비화학양론적 조성에 관한 연구들을 비교하여 볼때 rutile이 열역학적으로 제일 안정

Table 6. Enthalpies of formation ( $\Delta H_f$ ) of the nonstoichiometric compositions of titanium dioxide undervarious oxygen pressures.

Oxygen pressure(atm)	$\Delta H_f$ (Kcal/mole)
$1 \times 10^{-6}$	21.05
$3.16 \times 10^{-6}$	21.50
$1 \times 10^{-5}$	22.65
$3.16 \times 10^{-5}$	25.17
$1 \times 10^{-4}$	27.46
$3.16 \times 10^{-4}$	29.52
$1 \times 10^{-3}$	29.52
$3.16 \times 10^{-3}$	29.74
$1 \times 10^{-2}$	29.97

Table 7.  $1/n$  values calculated from the plots of  $\log x' \text{ vs. } \log P_{O_2}$  (or  $\log x' = 1/n \log P_{O_2}$ ) at various temperatures

Temp(°C)	Oxygen pressure range(atm)	
	$1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$
800	-1/2.33	—
900	-1/2.38	-1/1.69
1000	-1/2.70	-1/1.54
1100	-1/3.26	-1/1.54
1200	-1/3.57	-1/1.47
1300	-1/4.00	-1/1.47

함을 알 수 있다. 대부분의 위 시료들은 높은 온도에 고진공에서 분해 또는 비분해 증발현상이 일어나지만 rutile의 경우는 전혀 이러한 현상이 일어나지 않는다. 그리고 대기압과  $1 \times 10^{-1}$  및  $3.16 \times 10^{-2}$  기압 산소압력 하에서는 1300 °C 까지 온도를 상승 시켜도 rutile은 무게변화가 없는 사실을 보아도 얼마나 안정한가를 알 수 있다. 이산화티탄(IV)는 700 °C이상으로 가열하면 anatase와 brookite는 rutile로 변하며 이 전이는 가역과정이 아니라고 Grapt<sup>16</sup>가 밝힌 바 있다. 한편 Kofstad<sup>9</sup>도 각 산소가 세개의 이웃 octahedra에 속하도록 모서리와 모퉁이가 결합된  $TiO_6$ -octahedra로 rutile의 구조를 이룬다고 하여 그 구조의 안정성을 밝힌 바 있다. 한 모서리에 두 정팔면체가 결합하고 있는 전형적인 예가  $TiO_2$ 의 안정한 변형인 rutile 구조<sup>17</sup>라고 밝혀진 바도 었다. 이와 같이 결정구조가 안정한 때문에 비화학양도 상당히 넓은 온도와 산소압력 조건에서 변화가 없는 것도 타당하다고 볼 수 있다. 만일  $H_2$ , CO, 및 낮은 산소 압력 하에서 고온처리하여 물성에 필요한  $x^0$ 값을 얻었다면 상압하에서는 이 rutile을 1300 °C까지 온도를 상승시켜도  $x^0$ 값의 변화가 없으리라 기대된다. 이러한 안정성때문에 rutile을 정류기<sup>5-7</sup>로 사용할 수 있는 것이라고 믿는다.

1 기압 산소압력 하에서의 값. Table 3에서 보는 바와 같이 1 기압 산소 압력하에서는 600 °C 이상에서 무게증가를 보이며  $TiO_{2-x}$ 의  $x$ 값이 감소한다. 일반적으로 무게감소를  $\Delta W$  난에 (+) 값으로 정하였으므로 무게증가는(-)값이 된다. 예를 들어서 1 기압 산소압력하에서 1000 °C의 rutile의 비화학양론적 조성식은  $TiO_{2-0.0065}$  또는  $TiO_{1.99935}$ 라고 쓸수 있고 1300 °C에서는  $TiO_{2+0.00192}$  또는  $TiO_{2.00192}$ 로 표시 할수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 500 °C 까지는  $x^0$ 값을 유지 하나 600 °C 부터는 산소의 배이칸시가 줄어들어 차차 화학양론적 조성을 갖게된다. 1130 °C에서는  $x=0$ 으로 화학 양론적  $TiO_2$ 를 형성하는 조건 이라고 할 수 있고 그 이상의 온도에서 oxygen excess가 된다. 이론상으로는  $n$ -형  $TiO_2$ 가  $p$ -형  $TiO_2$ 로 된다고 말할 수 있으나 실제로  $p$ -형 반도체 특성을 갖는지는 Hall effect를 측정하여

보아야 할 것이다. 그리고 이 산소과잉은 틸서형 위치에 있는지 혹은 Ti 배이칸시를 형성하는지는 알 수 없으며 그들의 종이 어떤 형태로 존재하는지는 EPR study를 해보아야 할 것이다.

**$x'$  및  $x^0$  값의 온도 의존성.** 각 산소압력 하에서 온도에 따른  $x'$  값의 측정치를 수록한 것은 Table 4에서 보는 바와 같다. 본 실험에서는  $1 \times 10^{-6} \sim 1$  기압 산소압력 범위와  $0 \sim 1300^\circ\text{C}$  온도 범위에서  $100^\circ\text{C}$  간격으로 전 영역에서 실험을 실시하였다. Table에 표시되지 않았거나 -난에 해당하는 것은 시료의 무게변화가 없는 것에 해당하며  $\text{TiO}_{2-x}$ 의  $x^0$  값만을 갖는 동일한 비화학양론적 조성식에 해당된다.  $x'$  값은 0.0000, 3~0.01571 범위에서 산소압력이 낮으면 낮을 수록 온도가 높으면 높을 수록  $x'$  값이 증가하는 경향을 보인다. 한편 Table 5에서 보는 바와 같이  $x$  값은 0.00148~0.01719 범위에서 변하는데 이는 Czanderna와 Honig의 실험치<sup>8</sup> 범위내에 속한다. Anderson과 그의 공동연구자들<sup>18)</sup> rutile phase는  $\text{TiO}_{1.96}$  까지 밖에 확장될 수 없다고 한 사실로 비추어 볼 때 rutile 구조로써 본 실험치를 갖는 것은 가능하다.  $x$  값의 조절은  $\text{TiO}_2$  분말을 Ti와 같이  $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 로 가열하여서도 가능하다.<sup>19</sup>

$\log x'$  vs.  $1000/T$ 의 도시는 좋은 직선관계를 나타낸다.  $x'$  값에 비하여  $x^0$  값이 대단히 작다면  $x$  값을 그래프로 그려도 똑같은 결과를 나타낸다. 그러나 본 실험의 경우는  $x^0$  값이 비교적 크므로  $\log x'$  vs.  $1000/T$ 를 그리는 것이 열역학적으로 의미를 갖게 된다. 이들 직선의 기울기에서 구할 수 있는 비화학양론적 조성의 생성 엔탈피 ( $\Delta H_f$ )는 다음 절에서 논하기로 한다.

**생성 엔탈피 ( $\Delta H_f$ ).** Table 6에서 보는 바와 같이  $\Delta H_f$ 는 21.05~29.97 Kcal/mol 또는 (0.91~1.30 eV) 범위에서 산소압력이 커짐에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이는 산소압력의 증가에 따라 비화학량의 온도 의존성이 커짐을 나타낸다.  $\Delta H_f$ 는 본 실험조건 범위에서 모두 (+)의 값을 가지므로 비화학양론적 조성의 형성 과정이 흡열과정이라고 할 수 있다. 결정에서 격자결핍 (lattice defect)의 생성이 highly endothermic<sup>20</sup>이라는 일반론은 nonstoichiometry를 생성하는

과정이 highly endothermic이라는 말과 같으며 이는 본 실험의  $\Delta H_f$  값이 양의 큰 값을 갖는다는 사실과 잘 일치한다. 많은  $n$ -형 산화물 반도체가 높은 온도에서 전도도를 나타내는 것도 이러한 highly endothermic process에 의한 비화학양론적 조성의 형성 때문이라고 설명할 수 있다. 그러나 본 실험치는 Morozova<sup>21</sup>가 측정한  $\text{TiO}_{1.67}$ 의 생성열이 195.7 Kcal/mole 보다는 상당히 작은 값에 해당된다. 이는  $\text{TiO}_{1.6}$ 의 생성과정이 더욱 endothermic process임을 알 수 있다.

**$x'$  값의 산소압력 의존성과  $x'$  값.**  $x'$  값의 산소압력 의존성을 알기 위하여 도시한  $\log x'$  vs.  $\log P_{\text{O}_2}$ 의 그래프는 좋은 직선관계를 나타낸다.  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  온도 범위에서  $1 \times 10^{-4}$  기압 산소압력 이하의 범위보다  $3.16 \times 10^{-4}$  기압 산소압력 이상의 범위에서 그 직선의 기울기가 가파른 것으로 보아 산소압력 의존성이 크다고 할 수 있다. 일반적으로 비화학양론적 rutile을 생성하는 과정은 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.



윗식에서  $\text{O}_v$ 는 산소배이칸시를 나타낸다. 윗식에 질량작용의 법칙을 적용시키면

$$K_x = [\text{O}_v] P_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (2)$$

$$[\text{O}_v] = K_x P_{\text{O}_2}^{-1/n} \quad (3)$$

여기서 산소배이칸시의 농도는 산소압력의  $-1/n$  승에 비례하며  $x'$  값이 바로 이 배이칸시의 생성에 비례 함으로  $x'$  값이 산소압력의 승에  $-1/n$  비례한다.

$$\therefore x' \propto P_{\text{O}_2}^{-1/n} \quad (4)$$

Kofstad<sup>9</sup>는  $-1/n$  값이 배이칸시가 이온화하지 않을 경우  $-1/2$ 이고 1가로 이온화될 때  $-1/4$ , 2가로 이온화될 때는  $-1/6$ 이라고 이론적으로 밝혔다. (1)식에서 산소압력이 증가하면 증가할 수록 역반응이 진행되어  $x'$  값은 작아지고 반대로 산소압력이 감소하면 반응은 정반응으로 진행되어  $x'$  값이 커진다는 이론과 본 실험치인  $x'$  값의 산소압력 의존성은 잘 일치한다. 본 실험에서는  $\log x'$  vs.  $\log P_{\text{O}_2}$  (또는  $(\log x' = 1/n \log P_{\text{O}_2})$ 의 도시에서  $1/n$  값을 구하였으므로 음이



값을 갖게되며 (4)식의  $-1/n$ 을  $1/n$ 로 표시한 셈이다. Table 7에서 보는 바와 같이  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 기압 산소압력 범위에서는 온도 상승에 따라  $1/n$ 값의 절대치가 감소하는 것으로 보아 온도 상승에 따라 산소압력 의존성은 감소함을 나타낸다. 반면에  $3.16 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 기압 산소압력 범위에서는 반대현상을 나타낸다. 대체적으로  $1/n$ 값은 약  $-1/2 \sim -1/4$ 이므로  $x'$ 값의 생성은 산소압력의  $-1/2 \sim -1/4$ 승에 비례한다고 말할 수 있다. Kofstad의 이론에 의하면 산소베이칸시가 이온화되지 않은 상태로 존재하다가  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 기압 산소압력 범위에서 온도가  $1300^\circ\text{C}$ 로 상승하면 산소베이칸시가 1가로 이온화 된다고 할 수 있다.

전기전도성, 촉매성 및 결핍성과의 관계.  $\text{TiO}$ 의  $n$ -형 반도체성을 정류기로 사용하려는 논의나 특허는 무수히 많다. 바로 이 반도체성은 rutile의 비화학양론적 조성과 직접적인 관계를 가지고 있다. Rudolph<sup>22</sup>는  $700^\circ\text{C}$  이상에서는 rutile의 전도가 ionic disorder에 주로 영향을 받고 반면에  $700^\circ\text{C}$  이하에서는 산소압력에 무관한 intrinsic conductivity를 나타낸다고 하였다. 이는  $700^\circ\text{C}$  이상에서나 산소베이칸시에 의한 비화학양론적 조성이 변하고 이에 따라 전도도에 영향을 준다고 풀이할 수 있다. Hollander *et al.*<sup>3</sup>은 rutile을 수소와 알콘 기류에서 고온처리하여 전도성을 측정하였는데 이것은 환원기압하에서 결정을 가열하므로 산소베이칸시를 결정격자에 만들어서 전도성의 변화를 가져온다고 하였다. 이와 같이 비화학양론적 조성이 전기전도성과 직접적인 관계가 있으므로  $x$ 값의 변화를 통해 rutile을 전도성을 예기할 수 있다. 바로 이  $x$ 값은 rutile의 촉매성도 또한 좌우한다.

일반적으로 transition metal oxide가 촉매로서 많이 사용되며 이들은 대부분  $n$ -type 혹은  $p$ -type semiconductor 이기 때문이다. 이  $\text{TiO}_2$ 의 경우도  $n$ -type semiconductor로 이 산화물의 defect structure를 나타내는 nonstoichiometric composition인  $x$ 값의 조절은 촉매성을 좌우할 수 있음을 뜻한다. 그러므로  $x$ 값에 따라 기대되는 촉매성을 이용할 수 있다고 본다.

이 비화학양론적 조성은 바로 격자결물(lattice

defect)에 의하여 생성 되는데 rutile의 경우는  $\text{Ti}^{3+}$ 이온과 회합된 산소베이칸시를 결합구조로 보는 연구자들이 많다. 그러나 Hurlen<sup>10</sup>은 산소베이칸시와 Ti 틸새형의 두가지가 교대로 되어 있으며 후자의 경우가 우세하다고 밝혔다. 이러한 이론은 이온반경의 크기나  $\text{TiO}_2$  결정의 안정성으로 미루어 볼때 Ti 틸새형이 불가능함으로 부당하다고 말할 수 있다. 본 실험의 결과로는 주로 산소베이칸시로 rutile의 결함을 대표하며 이베이칸시는 주로 중성상태며 고온에서는 1가로 이온화된 상태로 존재한다. Herrmann<sup>23</sup>은  $\text{TiO}_2$ 를 CO로 환원시켜 전기전도도를 측정할 결과 결물이  $\text{Ti}^{4+}$  틸새형이고 H에 의하여 환원시킨 결물은 전자를 trap한 음이온 베이칸시라고 하였다. 이와같이 rutile의 결핍구조는 이론이 구구하나 결핍구조의 변화가  $x$ 값의 변화에 직접적인 영향을 준다는 것은 사실이다. Rutile의 결핍구조는 산소베이칸시 조건에 따라서는 이온화된 베이칸시)와 이 보다는 작은 농도의 Ti 또는  $\text{Ti}^{4+}$ 의 틸새형 그리고  $\text{Ti}^{3+}$ 의 격자들 사이에 complex defect를 형성한다고 제안할 수 있다. 이상 논한 rutile의  $x^0$ ,  $x'$  및  $x$ 값들은 그들의 물성규명과 물성의 이용에 기본 데이터로서 대단히 중요한 의미를 가질 것으로 믿는다.

본연구는 과학기술처의 1975년도 연구개발용역사업으로 이루어진 것으로 과학기술처 당국에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

1. W. E. Garner, "Chemistry of the Solid State", P. 45~49, Academic Press., New York, N. Y., 1955.
2. W. J. Moore, "Seven Solid States," P. 144~148, W. A. Benzamin, Inc., New York, N. Y., 1967.
3. L. E. Hollander, Jr., T. J. Diesel and G. L. Vick, *Phys. Rev.*, **117**, 1469(1960).
4. T. J. Gray, C. C. McCain and N. G. Masse, *J. Phys. Chem.*, **63**, 472 (1959).
5. T. E. Leloup, *U. S. Patent No. 2, 766, 508*, October 16 (1956).
6. R. G. Breckenridge, *U. S. Patent No. 2, 699, 522*,

- January 11 (1955).
7. T. S. Shillday and C. S. Peet, *Elec. M.*, **54**, 102 (1954).
  8. A. W. Czanderna and J. M. Honig, *J. Phys. Chem.*, **63**, 620 (1959).
  9. P. Kofstad, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1579 (1962).
  10. T. Hurlen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 365 (1959).
  11. H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys.*, **32**(10), 2211 (1961).
  12. J. S. Choi and C. H. Yo, *Inorg. Chem.*, **13**, 1720(1974).
  13. J. S. Choi, C. H. Yo and S. N. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.*, **17**(5), 327 (1973).
  14. J. S. Choi and C. H. Yo, *Yonsei Nonchong*, **12**, 43 (1975).
  15. J. S. Choi, C. H. Yo and D. U. Kim, *Yonsei Nonchong*, **12**, 53 (1975).
  16. F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, **31**(3), 646 (1959).
  17. L. V. Azároff, "Introduction to Solids," P. 85~86, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, N. Y., 1960.
  18. S. Anderson, B. Collén, U. Kuylenstierna and A. Magneli, *Acta Chm. Scand.*, **11**, 1641 (1957).
  19. V. A. Dorin and F. M. Tartakovskaya, *Zhur. Neorg. Khim.*, **4**, 2635 (1959).
  20. R. F. Gould, "Nonstoichiometric Compounds", *Amer. Chem. Soc.*, Washington 6, D. C., P. 1~21.
  21. M. P. Morozova, E. Volf and T. P. Balova, *Vestnik Leningraed Univ. Ser. Fig. i Khim*, **14**, 78 (1959).
  22. J. Rudolph, *Z. Naturforsch*, **14a**, 727 (1959).
  23. J. M. Herrmann, P. Vergnon and S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **8**, 3034 (1972).