

## 동결건조법으로 제조한 $TiO_2$ 의 특성

윤기현 · 박승순  
연세대학교 요업공학과  
(1988년 3월 9일 접수)

### Characteristics of $TiO_2$ Powders Prepared by Freeze Drying Method

Ki Hyun Yoon and Sung Soon Park  
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University  
(Received March 9, 1988)

#### 요 약

동결건조법에 의하여  $TiCl_4$ 로부터 아주 미세한  $TiO_2$  분말을 합성하고, 상전이와 전기전도도를 논하였다. 동결건조법에 의하여 합성된  $TiO_2$  분말의 anatase에서 rutile로의 상전이는  $640^\circ C$ 에서 일어나  $920^\circ C$ 에서 완전히 이루어졌다. 이러한 저온에서의 상전이는 미세한 분말과 비표면적에 기인한다. 전기전도도값으로부터 얻은 활성화에너지값은 비교적 높은  $1.63 eV$ 인데 이는 시편의 다공성 때문이다.

#### ABSTRACT

Extremely fine  $TiO_2$  powders were synthesized from titanium chloride by the precipitation and freeze drying method.

The phase transformation and electrical conductivity were investigated as a function of temperature.

X-ray analysis showed that the phase transformation of the synthesized powder from the anatase to rutile occurred at  $640^\circ C$  and finished at  $920^\circ C$  due to small particle size and large specific surface area.

The activation energy obtained from electrical conductivity vs. temperature was about  $1.63 eV$ . This relatively large value was due to porosity in the specimen.

#### 1. 서 론

$TiO_2$ 는 일반적으로 n형의 반도체 물질로서 비화학양론적인 결함구조에 의해 전기전도도  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 의 산소분압의존성을 갖는 물질로 보고되어지고 있으며,<sup>1)~3)</sup> Tien<sup>4)</sup>과 Esper<sup>5)</sup> 등은 이러한  $TiO_2$ 의 전기전도도의 산소분압의존성이 배기가스 산소센서로 사용이 가능하다고 보고하였다.

배기가스 산소센서는 배기가스와의 반응면적이 넓고, 짧은 반응시간이 요구되어지며, 따라서 비표면적이 크고 기공률이 크며 고온에서 안정한 물성이 요구되어진다.<sup>6)</sup> 초미립  $TiO_2$ 를 제조하기 위한 제법은 titanium sulfate solution의 가수분해법<sup>7)</sup> 및 ammonium titanium sulfate의 고온침전, 저온침전법<sup>8)</sup> 등이 보고 되었으며, 최근에는 titanium alkoxide의 가수분해법<sup>9)</sup> 등이 보고되고 있다.

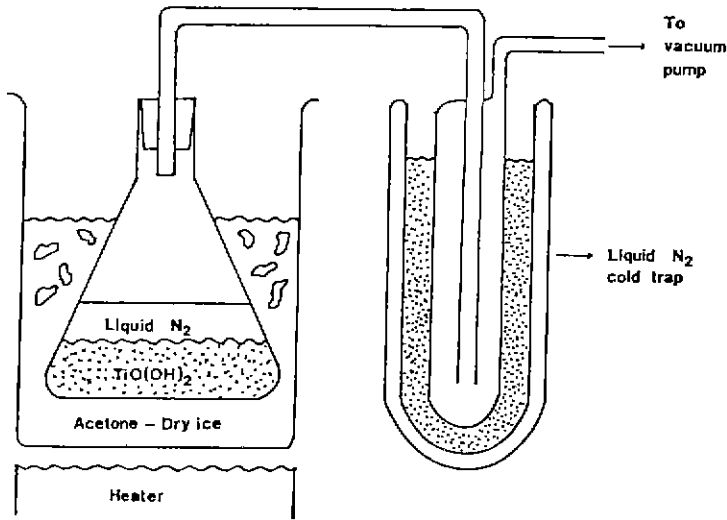


Fig. 1. Laboratory freeze drying scheme.

따라서 본 실험에서는 titanium chloride 로 부터 침전법 및 동결건조법으로 초미립  $TiO_2$  를 제조하여 고온에서 안정한 Rutile 상으로의 상전이 특성을 상업용 Anatase 분말 및 공기중에서 건조한 분말과 비교하고자 하였다.

또한, 소결시편의 미세구조 특성 및 전기전도도의 특성을 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제조

$TiO_2$  분말을 제조하기 위한 출발물질로는 순도 99.8% 이상의  $TiCl_4$  (Yakuri pure chem. Co., Jpn) 와  $NH_4OH$  (shinyo pure chem. Co., Jpn) 를 사용하였으며  $TiCl_4$  를 이온교환수( $H_2O$ )에 희석시 발열반응을 일으키므로 Ice Bath 장치를 이용하여 냉각수에 희석 교반 하였다. 이때 만들어진  $TiOCl_2$  수용액에 6N- $NH_4OH$ 를 적하하여 pH 7에서 침전시켰으며, 침전물로부터  $NH_4Cl$  용액을 분리시키기 위해 이온교환수로 충분히 세척하였다. 세척후 잔존  $TiO(OH)_2$  gel'을 Fig. 1과 같은 실험실용 동결건조장치<sup>10)</sup>를 사용하여 건조하였다. 약 50 g의 gel을 삼각 flask에 넣어 드라이아이스와 아세톤을 사용  $-50^\circ C$ 에서 일차동결시킨후 다시 액체질소를 gel 위에 충분히 부어 이차동결을 하였으며 동결이 끝난후 약  $10^{-3}$  torr의 진공하에서 서서히 승온  $75^\circ C$ 에서 12시간 동안 유지 건조하여 분말을 제조하였다. 또한, 공기중에서 건조한 분

말은  $80^\circ C$  유지 건조기에서 건조하였으며, 이렇게 제조한 각 분말을  $1,410 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 등압성형후  $1300^\circ C$ 에서 1시간 소결하였다.

### 2.2 측정

X-선 회절분석장치를 이용하여 분말의 존재상을 확인하였으며 열처리 온도에 따른 Anatase 상에서 Rutile 상으로의 상전이율은 mixed powder의 external standard method<sup>11)</sup>에 의해 산출하였고 열처리 온도에 따른 Unit Cell volume 변화는 high angle ( $2\theta : 80 \sim 140$ )에서 step scan 방법을 사용하여 구하였다.

격자상수는 결정구조가 Tetragonal 이므로 Tetragonal 식에 의해 단위체적을 구하였다. 분말의 입경 및 형태를 알아보기 위해 TEM 관찰을 하였고, 소결한 시편의 미세구조는 파단면을 SEM 관찰하였으며, 분말의 비표면적은 BET 방법으로  $N_2$  가스를 흡착시켜 측정하였다. 밀도측정은 ASTM 373-72에 나타난 함수법을 이용하였으며, 온도에 따른 직류전기전도도 측정은 4 탐침법을 사용하여 측정하였다. 이때 전기전도도의 계산은 Laphume<sup>12)</sup>의 이론에 의거하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분말의 특성

동결건조한 분말의 존재상은 Fig. 2의 X-선회절분석 결과와 같이 문헌<sup>13)</sup>에 보고된 바와 일치하는 Anatase 상으로 broad 한 peak를 보여주며, 다시  $600^\circ C$ 에서 1시간 열처리시 Rutile 이나 Brookite의 존재상

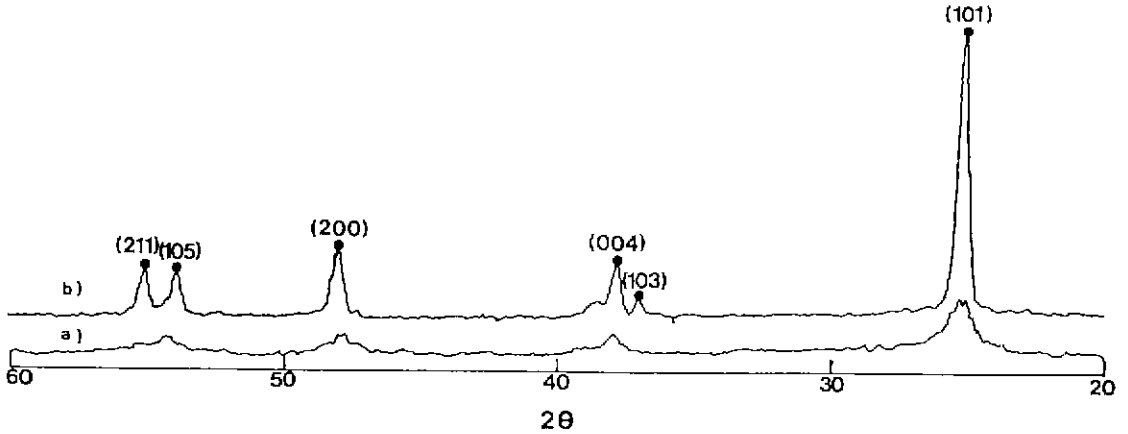


Fig. 2. XRD patterns of TiO(OH), a) dried at 75°C, b) fired at 600°C for 1 hr.

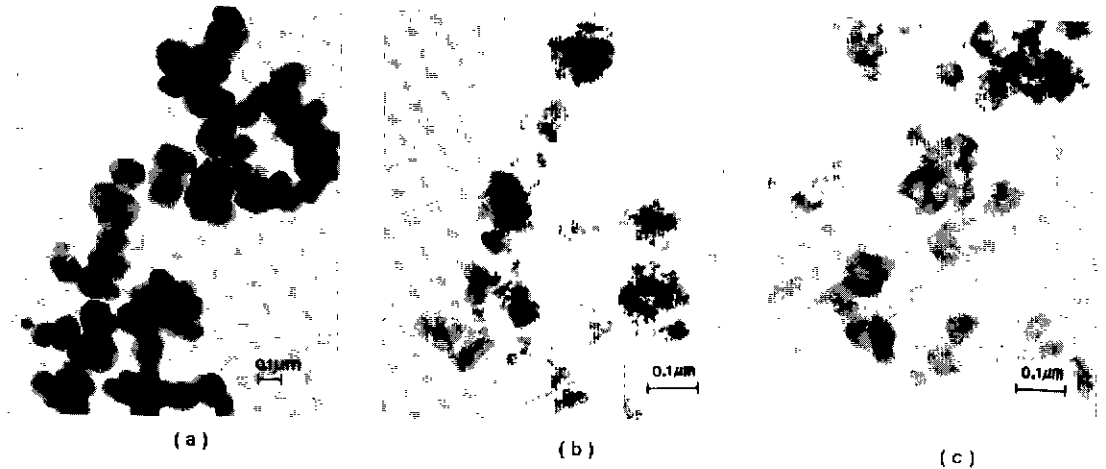


Fig. 3. TEM photographs of each powder a) Commercial powder, b) Air-dried powder, c) Freeze-dried powder

없이 Anatase peak가 성장함을 확인할 수 있었다.

분말의 입경 및 형태를 알아보기 위해 Fig. 3의 TEM 사진 관찰을 하였다. 상업용분말의 입경은 0.04 ~ 0.20 μm 인데 비해 공기중에서 건조한 분말 및 동결건조한 분말의 입경은 100 Å 혹은 그 이하로서 titanium isopropoxide의 가수분해법<sup>2)</sup>으로 제조된 분말의 입경 300 Å 보다는 작으며, titanium sulfate solution의 가수분해법<sup>3)</sup>으로 제조된 분말의 입경 100 Å에 일치할 정도로 매우 미세함을 알 수 있다.

또한, agglomerate 크기는 titanium sulfate solution의 가수분해법으로 제조된 분말의 경우 약 0.05 ~ 0.40 μm 인데 비해 공기중에서 건조한 분말의 agglomerate 크기는 약 0.04 ~ 0.20 μm로 작으며 동결건

조한 분말의 agglomerate 크기는 약 0.04 ~ 0.15 μm로 보다 작게 판상으로 agglomerate 되어 있음을 알 수 있으며, 이러한 입경 및 형태의 차이는 비표면적의 크기에도 영향을 주어 Table 1에서와 같이 동결건조한 분말의 비표면적인 220.7 m<sup>2</sup>/g으로서 다른 두 분

Table 1. Specific Surface Areas of Each Powder.

	Commercial powder	Air-dried powder	Freeze-dried powder
Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	10.7	139.3	220.7

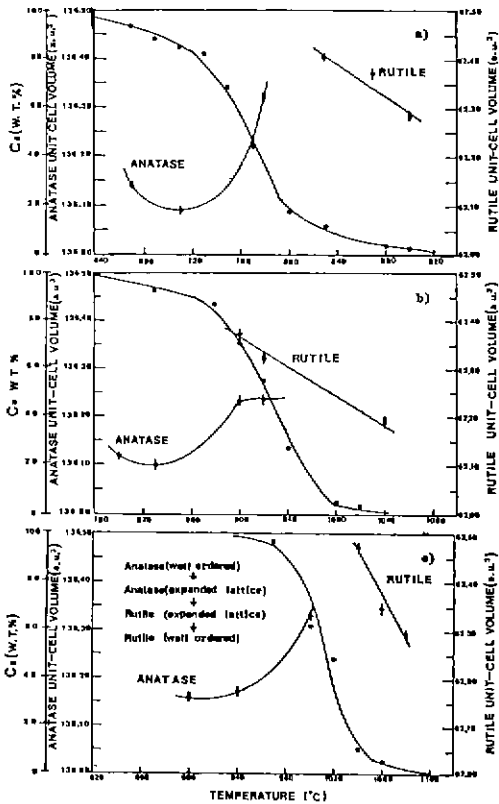


Fig. 4. Transition anatase to rutile and change in unit cell volume of  
 a) Freeze-dried powder,  
 b) Air-dried powder,  
 c) Commercial powder.

말 및 titanium isopropoxide의 가수분해법<sup>12)</sup>으로 제조된 분말의 52.0 m<sup>2</sup>/g 보다도 훨씬 높음을 알 수 있다.

Fig. 4는 분말을 각 온도에서 1시간 열처리 하였을 때의 Anatase 상에서 Rutile 상으로의 상전이율 변화 및 unit cell volume 변화를 보여준다. Shannon과 Pask<sup>14)</sup>는 Anatase 상은 준안정한 상태로서 대개 1,000 °C에서 비가역적으로 Rutile 상으로 상전이되고, 전이는 Nucleation-Growth 기구에 의해 일어난다고 하였으며, Iida와 Ozaki<sup>15)</sup> 등은 Rutile 상으로의 상전이는 분말제조방법에 의해 달라질 수 있다고 보고하였다.

본 실험 결과 동결건조한 분말은 640 °C의 낮은 온도에서 Rutile 상으로 상전이가 일어나기 시작하여 920 °C에서 거의 상전이가 끝난 반면에, 공기중에서 건조한 분말은 보다 높은 온도인 780 °C에서 상전이가 시작되어 1,040 °C에서 거의 끝났으며, 상업용분말은

940 °C에서 상전이가 시작되어 1,100 °C에서 거의 상전이가 끝나는 것을 알 수 있다.

Sullivan<sup>12-14)</sup> 등의 보고에 의하면 titanium sulfate solution의 가수분해법<sup>12)</sup>으로 제조된 분말의 경우 760 °C에서 0.4~3 시간 열처리시 Rutile 상으로 상전이가 일어나기 시작하여 960 °C~1,000 °C에서 거의 상전이가 끝났으며, ammonium titanium sulfate의 고온 침전과 저온침전<sup>13)</sup>의 경우 900 °C에서 3시간 열처리시 각각 42%, 82% Rutile 상으로 상전이하어, 1,000 °C에서 3시간 열처리시 거의 상전이가 끝났고, 또한 titanium ethoxide의 가수분해<sup>12)</sup>의 경우는 550 °C에서 16시간 열처리시 43% Rutile 상으로 상전이 하였다고 보고하였다.

따라서 본 실험의 공기중에서 건조한 분말의 상전이를 변화는 titanium sulfate solution의 가수분해법으로 제조된 분말의 경우에 거의 일치된다고 하겠으며, 동결건조한 분말의 경우 다른 분말에 비해 보다 낮은 온도에서 Rutile 상으로 상전이 되는 것은 Rutile 상으로의 상전이는 Nucleation-Growth 기구<sup>14)</sup>에 의한 것으로 Heterogeneous Nucleation의 경우 입자표면과 입체가 Nucleation의 유용한 sites로 기여한다는 Kingery<sup>15)</sup>의 연구 결과를 고려해 볼때 분말의 입경이 작고 비표면적이 클수록 Rutile 상으로의 상전이 온도가 다른 분말에 비해 낮은 것으로 생각되어진다.

한편, 열처리 온도에 따른 단위체적변화는 그림에서 보는 바와같이 3종류의 분말에서 공통적인 2가지 특

Table 2. Lattice Constants of Each Powder Fired at 900 °C for 1 hr.

		ASTM	Commercial	Air-dried	Freeze-dried
Anatase	a	3.7852	3.7842 ± 0.0008	3.7834 ± 0.0007	·
	c	9.5139	9.5087 ± 0.0006	9.5174 ± 0.0005	·
	c/a	2.5134	2.5127	2.5156	·
	v	136.31	136.16 ± 0.045	136.23 ± 0.04	
Rutile	a	4.5933		4.5913 ± 0.0005	4.5910 ± 0.0004
	c	2.9592		2.9586 ± 0.0006	2.9546
	c/a	0.6442		0.6444	0.6436 ± 0.0006
	v	62.43		62.37 ± 0.035	62.28 ± 0.03

\* a, c : a. u. v (unit cell volume) : a. u.<sup>3</sup>

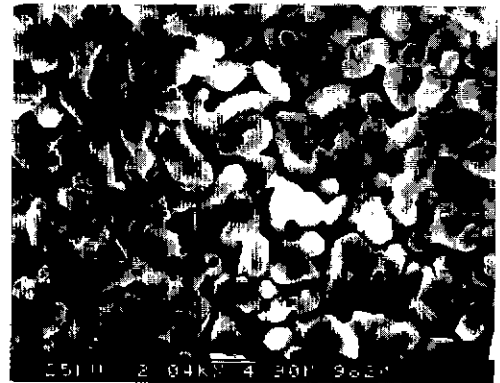
성을 발견할 수 있다. 첫째 Anatase 상 격자는 Rutile 상으로 상전이되기전에 팽창을 하고 둘째 Rutile 상으로 상전이되는 초기에 Rutile의 격자는 팽창을 하였다가 더 높은 온도에서 급속히 수축을 한다. 이와같은 특성은 Sullivan<sup>2)</sup>의 연구결과와도 잘 일치되는 것으로 Anatase(well ordered) → Anatase(expended lattice) → Rutile(expended lattice) → Rutile(well ordered)의 경향을 가지며 단위체적이 변화되는 것으로 생각된다. Table 2에 각 분말을 900 °C에서 1시간 열처리 하였을 때의 격자상수값을 나타내었다. 각 분말의 격자상수의 값차이는 Iida와 Ozaki<sup>3)</sup> 등이 보고한 대로 분말의 결정화 정도의 차이로 생각되어지며, 800 °C 및 1,000 °C에서 각각 Anatase 상 및 Rutile 상의 격자상수값을 계산한 Sullivan<sup>2)</sup>의 결과는 각상 격자상수값의 평균치에 가까움을 알 수 있었다.

3.2 소결체의 특성

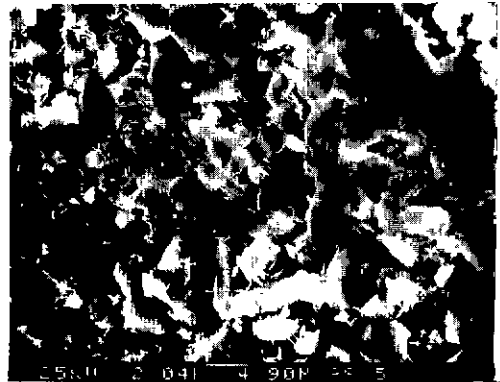
각 분말을 1,300 °C에서 1시간 소결한 시편의 기공률은 Table 3과 같다. 결과에서 알 수 있듯이 상업용분말로 제조한 시편의 기공률은 8.2% 인데 비해 공기중에서 건조한 분말의 시편은 13.5% 이고, 동결건조한 분말의 시편은 21.3%로 매우 큼을 알 수 있다.

이와같이 상업용분말시편에 비해 공기중에서 건조한 분말의 시편 및 동결건조한 분말의 시편기공률이 높은 것은 TiO(OH)<sub>2</sub> gel 내의 TiO<sub>2</sub>에 화학적으로 결합되어 있는 결합수가 소결중에 증발되어 시편의 기공률이 높은 것으로 설명된다. 특히 동결건조한 분말의 시편은 Fig. 4의 TEM 사진 및 Table 1의 비표면적 결과에서 알 수 있듯이 공기중에서 건조한 분말보다 비표면적이 크고 agglomerate 크기가 작음으로 인해서 기공률이 큰 것으로 설명가능하며, 이는 밀도값의 차이에서도 확인되어 진다. 이러한 물성을 갖는 소결시편의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. Table 3의 기공률 측정결과에서 알 수 있었듯이 동결건조한 분말의 시편이 다른 시편에 비해 보다 다공성임을 알 수 있으며, 공기중에서 건조한 분말의 시편에서는 잘 확인되지는 않지만 상업용분말시편에 비해 기공의 형성이 하나의 통로식으로 되어 있음을 알 수 있다. 이는 앞에서

인접한바 결합수의 증발로 인해 기공의 통로가 형성된 것으로 설명 가능하며, 이 기공의 통로를 통하여 가스의 이동이 용이하리라 생각한다. grain의 크기는 상업용분말시편의 경우는 균일한 크기를 갖고 있는 반면



a) Commercial



b) Air-dried



c) Freeze-dried

Table 3. Bulk Density and Apparent Porosity of Each Sample.

	F - D	A - D	Commercial
Porosity (%)	21.3	13.5	8.2
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.35	3.67	4.04

Fig. 5. SEM photographs of a) Commercial, b) A-D, c) F-D.

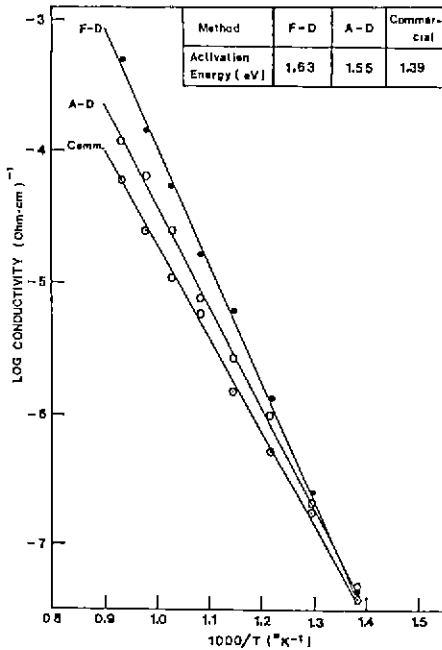


Fig. 6. Conductivity data of each sample.  
Log conductivity vs.  $1000/T$  at a constant oxygen pressure of  $2.0 \times 10^{-1}$  atm.

에 공기중에서 건조한 분말 및 동결건조한 분말의 시편은 보다 불규칙적이며 특히, 동결건조한 분말의 시편은 작은 grain 들이 모여 하나의 grain 집합체를 형성함을 알 수 있다.

이러한 시편의 전기전도도의 온도의존성을 알아보기 위해 대기압하에서  $450^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 까지의 온도영역에서 측정된 전기전도도의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 활성화에너지는 상업용분말의 시편이  $1.39\text{ eV}$ , 공기중에서 건조한 분말의 시편이  $1.55\text{ eV}$ , 동결건조한 분말의 시편이  $1.63\text{ eV}$ 였다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 의 전기전도는 거의 전자만에 의한 것으로 이온전도에 의한것은 무시될 수 있는 것으로 보고되어지고 있으며<sup>1)~3)</sup> Earle<sup>1)</sup> 등은 bulk density가 단결정의 93%인 Rutile 상 시편의 활성화에너지는  $1.70\text{ eV}$ 인데 비해 bulk density 50%의 것은  $1.75\text{ eV}$ 였다고 보고하였다. 또한, Rutile 단결정에 대해 Gorelik<sup>4)</sup>은  $1.02\text{ eV}$ , Cronemeyer<sup>2)</sup>는  $900^\circ\text{C}$  이상에서는  $1.834\text{ eV}$ ,  $900^\circ\text{C}$  이하에서는  $1.526\text{ eV}$ 였다고 보고하였고, Blumenthal<sup>17)</sup>은  $950^\circ\text{C}$  이하에서는  $1.52\text{ eV}$ 였다고 보고하였다. 따라서 본 실험결과 상업용분말시편의 활성화에너지  $1.39\text{ eV}$ 는 Gorelik과 Blumenthal의 중간값에 해당되며, 공기중에서 건조한 분말의 시편 및 동

결건조한 분말의 시편의 활성화에너지는 Cronemeyer와 Blumenthal의 보고에 거의 일치되는 것을 알 수 있다. 또한 동결건조한 분말로 제조된 시편의 활성화에너지가 다른 두시편의 값보다 큰것은 Earle<sup>1)</sup>가 보고한바 기공률이 클수록 전기전도에 대한 기공의 전자 trap 효과가 커짐에 따라 활성화에너지가 증가되는것으로 생각되어지며 기공률의 차는 앞에서 언급한 Table 3에서 확인되어 진다.

#### 4. 결론

- 1) 동결건조결과 입경이  $100\text{ \AA}$  이하이고 비표면적이  $220.7\text{ m}^2/\text{g}$ 인 초미립  $\text{TiO}_2$ 를 제조할 수 있었다.
- 2) 각 온도에서 1시간 열처리시 상업용분말은  $1,100^\circ\text{C}$ 에서, 공기중에서 건조한 분말은  $1,040^\circ\text{C}$ 에서 Rutile 상으로 거의 상전이 되었으나, 동결건조한 분말은 보다 낮은 온도인  $920^\circ\text{C}$ 에서 거의 상전이 되었다.
- 3) 동결건조한 분말로 제조한 시편의 기공률은 21.3%로 매우 다공성 이었으며,  $450^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 까지의 온도영역에서 시편의 활성화에너지는  $1.63\text{ eV}$ 였다.

#### REFERENCES

1. Marshall D. Earle, "The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide," *Phys. Rev.*, **61**, 56 (1942).
2. D.C. Cronemeyer, "Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals," *Phys. Rev.*, **87**, 876 (1952).
3. R.N. Blumenthal, "Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Rutile,  $\text{TiO}_{2-x}$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **114**(2), 172 (1967).
4. T.Y. Tien et al., " $\text{TiO}_2$  as an Air-to-Fuel Ratio Sensor for Automobile Exhausts," *Ceram. Bull.*, **54**(3), 280 (1975).
5. M.J. Esper et al., "Titania Exhaust Gas Sensor for Automotive Applications," SAE Congr. Paper 790140, Feb. 26, 1979, Detroit, MI.
6. E.M. Logothetis, "Resistive-Type Exhaust Gas Sensors," *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*

- 8th Automot. Mat. Conf., 1, 281-301 (1980).
7. W.F. Sullivan et al., "Thermal Chemistry of Colloidal Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(3), 127 (1959).
8. Yoshio Iida et al., "Grain Growth and Phase Transformation of Titanium Oxide During Calcination," *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(3), 120 (1961).
9. L.L. Hench et al., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, & Composites," p 464, Willey, New York, 1984.
10. Z. Nakagawa et al., "Characterization and Sinterability of Mg-Al Spinel Powders Prepared with a Thermal Decomposition of a Freeze-dried Sulfate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90(6), 313 (1982).
11. B.D. Cullity., "Elements of X-Ray Diffraction", p 409, Addison-Wesley, Massachusetts, 1978.
12. J. Laplume., "Bases thé Oriques de la Mesure de la Résistivité et de la Constante de Hall par la Méthode des Pointes," *L'onde Électrique*, 335, 113 (1955).
13. T. Bardsdale., "Titanium, its Occurrence, Chemistry and Technology," p 71, The Ronald Press Co., New York, 1966.
14. R.D. Shannon et al., "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(8), 391 (1965).
15. W.D. Kingery., "Introduction to Ceramics," p 328, John Wiley & Sons., New York, 1976.
16. S.I. Gorelik, J. Exptl. Theoret. Phys. U.S.S.R., 21, 826 (1951).
17. R.N. Blumenthal et al., "Electrical Conductivity of Nonstoichiometric Rutile Single Crystals from 1000°C to 1500°C," *J. Phys. Chem. Solids.*, V27, 643 (1966).