

## 사염화티타늄의 기상가수분해반응에 의한 $TiO_2$ 미분의 제조 및 입자특성

염선민 · 김광호 · 신동원\* · 박찬경\*

부산대학교 무기재료공학과

\*포항공과대학 재료금속공학과

(1992년 6월 3일 접수)

### Preparation and Characterization of Fine $TiO_2$ Powders by Vapor-Phase Hydrolysis of $TiCl_4$

S.M. Yeom, Kwang-Ho Kim, D.W. Shin\* and C.G. Park\*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

\*Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology

(Received June 3, 1992)

#### 요 약

$TiCl_4$  증기를 가수분해시키는 화학증착법을 이용하여 기상에서  $TiO_2$  미분말을 제조하였다. 반응온도 400~1400°C,  $TiCl_4$  농도 0.2~5%,  $H_2O$  농도 5~10%의 반응조건 범위에서 제조되는  $TiO_2$  미분말내의 rutile상의 함량 및 미분의 입자특성이 연구되었다. Rutile상은 반응온도가 1000°C 이상에서 생성되었고 온도가 높을수록 그리고  $TiCl_4$  농도가 증가할수록 생성량이 증가하였다. 반응온도가 800°C 에서 1400°C 로 증가함에 따라 1차입자크기는 증가하였고 2차입자크기는 감소하였다. 800°C 의 저온에서는 2차입자가 미세한 1차입자에 의해 다수 응집된 구형의 입자였고 1400°C 에의 고온에서는 1차입자가 성장하여 최종의 입자크기를 보였다.  $TiCl_4$  및  $H_2O$  분압이 입자특성에 미치는 영향이 함께 보고되었다.

#### ABSTRACT

$TiO_2$  fine powder was synthesized in the gas phase by chemical vapor deposition using hydrolysis of  $TiCl_4$ . Content of rutile phase in the powder was investigated. Powder characteristics such as size, crystallinity and morphology were also studied by means of TEM, SEM and XRD. Rutile phase in  $TiO_2$  powder started to be formed from 1000°C and the content increased with the reaction temperature and  $TiCl_4$  concentration. As the temperature increased from 800°C to 1400°C, the primary particle size increased while secondary particle size decreased. Spherical secondary particle with fine primary crystals agglomerated was produced at low temperature of 800°C whereas the grown primary particle being final particle size was produced at higher temperature of 1400°C. Other effects of  $TiCl_4$  and  $H_2O$  partial pressures on particle size were also reported in this study.

#### 1. 서 론

최근 화학증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)을 도입한 기상합성반응을 이용하여 미세하고 고순도의 기능성 분말의 제조에 대해 많은 연구를 하고 있다. 이러한 화학증착공정은 증기나 가스상태에서부터 고상을 증착시키는 공정으로서 원래는 박막의 제조공정으로 많이 사용되어져 왔는데 반응분압 및 온도를 조절하여 과포화도(supersaturation)를 어느 임계값 이상으로 크게

하면<sup>1)</sup> 박막형성은 크게 억제되고 기상 핵생성에 의한 미세한 분말이 대량 생성되는 원리를 이용하고 있다. 이 방법의 장점은 기상에서 증기 source로부터 아주 미세한 분말을 합성시키기 때문에 고순도의 초미분 제조에 적합한 방법중의 하나이며 제조변수를 넓은 범위에서 변화시킬 수 있어서 분말의 상(phase), 조성, 입경 등을 비교적 쉽게 조절할 수 있는 장점 등이 있다. 이러한 제조특성의 장점에도 불구하고 이 방법에 의한 세라믹 분말의 제조에 관한 연구는 현재까지 국내외적으로 아주

미흡한 실정이다.

TiO<sub>2</sub>는 백색안료, 촉매(catalyst), 흡수제로 사용될 뿐만 아니라 기능성 재료<sup>2,3)</sup>(oxygen sensor, varistor, photoconductor 등), 유전체와 같은 전자세라믹 재료에도 많이 이용되고 있다. 특히 전자세라믹 재료로 이용될 때는 입자의 크기, 형태, 입도분포 등의 제반 입자특성이 엄밀하게 조절되어야 한다. 따라서 제조공정에 따른 입자의 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. Iqbal과 Dapape<sup>5)</sup>, Suyama와 Kato<sup>6-10)</sup>, Matsumoto<sup>11)</sup>, Morooka<sup>12)</sup> 등이 TiCl<sub>4</sub>의 산화(oxygenolysis)에 의해, Komiyama<sup>4)13-16)</sup>와 Kanai<sup>17)</sup> 등이 TTIP(Titanium Tetraisopropoxide)의 열분해(pyrolysis)<sup>18)</sup>에 의해 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조해 왔다. 그러나 이들의 연구를 포함한 대부분의 연구들은 생성미분말중 rutile상의 함량변화에 관한 것이 주종을 이루었고 반응변수들이 분말의 입자크기 및 분포에 미치는 영향에 관한 연구는 부족한 상황이었다. 특히 이들의 연구에 있어서 1차입자(primary particle) 및 2차입자(secondary particle)의 구분이 불분명하였다.

본 연구에서는 TiCl<sub>4</sub> 증기를 가수분해시키는 화학증착법을 이용하여 기상에서 TiO<sub>2</sub> 미분말을 성공적으로 합성하였고 반응온도, TiCl<sub>4</sub> 농도, H<sub>2</sub>O 농도의 변화에 따른 생성미분말중의 rutile상의 함량변화 및 입자의 특성을 연구하였다. 특히 1차입자 및 2차입자에 대해 구분을 두어 입경변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

화학증착법을 이용한 기상에서의 TiO<sub>2</sub> 미분말을 제조하기 위해 사용된 합성장치의 기본 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 로(furnace)는 실리콘니트 발열체를 사용한 수직저항로이고, 반응관은 내경이 28 mm 길이가 80 cm인 석영관이었으며 PR형(Pt-13%Rh) 열전대를 사용하여 온도를 조절하였다. 반응온도의 결정은 유속에 따라 보정된 반응관 내부의 표면온도로서 결정하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말은 반응관의 끝부분에 필터를 설치하여 회수하였다. TiCl<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 농도는 TiCl<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>O bubbler들의 온도를 변화시킴과 수송가스(carrier gas)의 양을 변화시킴으로서 조절하였다. TiCl<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O가 통과하는 경로는 100°C 이상으로 가열하여 응축을 방지하였다.

합성방법은 고순도 N<sub>2</sub> 가스로 반응관 내부를 purging하면서 가열을 시작하였다. 반응관 내부온도가 설정온도에 도달하면 H<sub>2</sub>O 증기를 반응관 내부로 유입시킨 다음 TiCl<sub>4</sub>의 밸브를 열어 분말의 합성을 시작하였다.

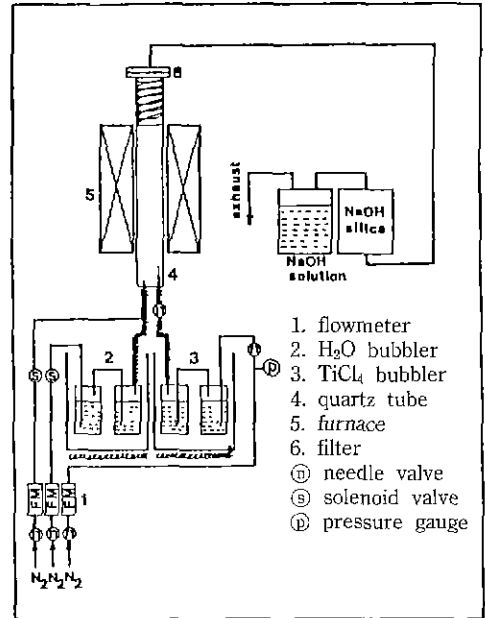


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

본 연구에서 사용된 반응변수의 범위는 다음과 같다. 반응온도의 범위는 400~1400°C 였고, TiCl<sub>4</sub>의 농도는 0.2~5% 그리고 H<sub>2</sub>O의 농도는 5~15% 사이였다.

생성분말의 상을 확인하기 위하여 X-선(CuKα) 회절분석을 하였고 생성분말중 rutile상의 함량을 정량분석하기 위하여 X-선 회절법중 내부표준법<sup>19)</sup>을 사용하였다. 본 연구에서 1차입자는 기상에서 핵생성하여 성장된 단결정 입자로 정의하였고 2차입자는 이러한 1차입자가 충돌 등에 의해 응집되어진 커다란 입자로 정의하였기 때문에 1차입자의 크기는 결정립 크기를 계산할 수 있는 Scherrer식 및 Warren식<sup>19)</sup>을 사용하였다. 2차입자의 크기는 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용한 직접관찰에 의해 구하였다. 투과전자현미경에 의한 직접관찰로부터 2차입자를 구성하고 있는 1차입자의 존재 및 크기 뿐만 아니라 입자들의 형태 및 응집상태를 보다 구체적으로 알 수 있었다. TEM용 시료는 메탄올에 TiO<sub>2</sub> 분말을 초음파로 분산시켜 탄소코팅된 구리 그라드(copper grid)위에 떨어뜨린 후 충분히 건조하여 준비하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분의 결정상에 미치는 반응변수의 영향

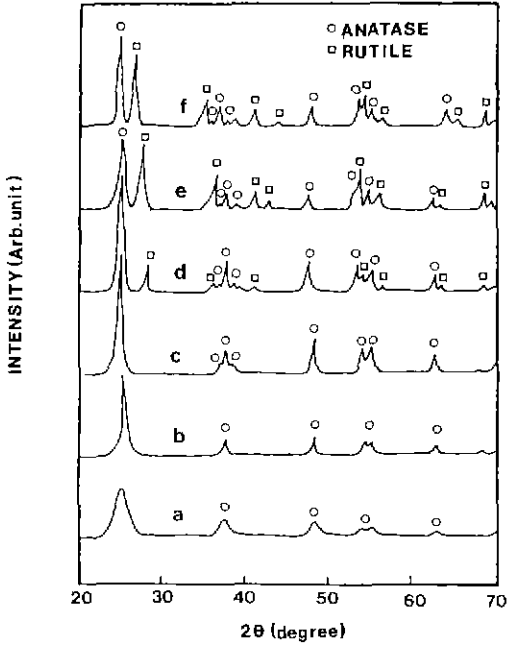


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> powder synthesized at various temperatures (TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).  
a) 400°C b) 600°C c) 800°C d) 1000°C e) 1200°C f) 1400°C

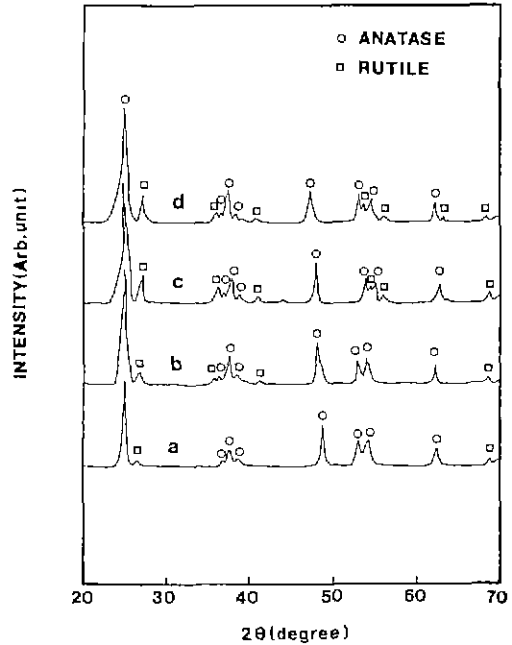


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> powder synthesized at various TiCl<sub>4</sub> concentrations (Temperature; 1000°C, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).  
a) 0.2% b) 1% c) 3% d) 5%

Fig. 2에 TiCl<sub>4</sub> 농도 5%, H<sub>2</sub>O 농도 10% 그리고 총유량이 1000 ml/min인 반응조건하에서 반응온도가 400°C에서 1400°C로 높아짐에 따라 생성된 TiO<sub>2</sub> 미분의 X-선 회절패턴을 나타내었다. Fig. 2의 X-선 회절분석 결과로부터 반응온도가 400°C에서 800°C까지의 온도범위에서 합성되는 분말의 상은 anatase상을 알 수 있다. 또한 반응온도가 1000°C에서부터 rutile상의 peak가 나타나기 시작하여 반응온도가 1200°C, 1400°C로 높아짐에 따라 rutile상의 상대적 peak 강도는 증가함을 알 수 있다. 반응온도가 1000°C에서부터 rutile상이 생성되므로 TiCl<sub>4</sub> 농도의 영향을 보기 위하여 반응온도 1000°C, H<sub>2</sub>O 10%의 조건하에서 TiCl<sub>4</sub> 농도를 0.2%에서 5%로 증가시켰을 때 생성된 TiO<sub>2</sub> 미분의 X-선 회절패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 X-선 회절분석 결과로부터 TiCl<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 rutile상의 상대적 peak 강도의 증가를 알 수 있다. Fig. 4에 H<sub>2</sub>O 농도의 영향을 보기 위해 반응온도 1000°C, TiCl<sub>4</sub> 농도 5%의 조건하에서 H<sub>2</sub>O 농도를 5%에서 15%로 증가시켰을 때 제조된 TiO<sub>2</sub> 미분의 X-선 회절패턴을 나타내었다. Fig. 4로부터 H<sub>2</sub>O 농도변화는 rutile상의 상대적 peak 강도에는 거의 영

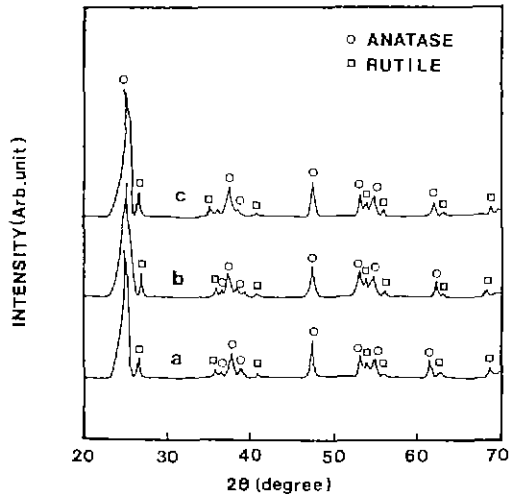


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> powder synthesized at various H<sub>2</sub>O concentrations (Temperature; 1000°C, TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%).  
a) 5% b) 10% c) 15%

향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4의 X-선 회절패턴에 나타난

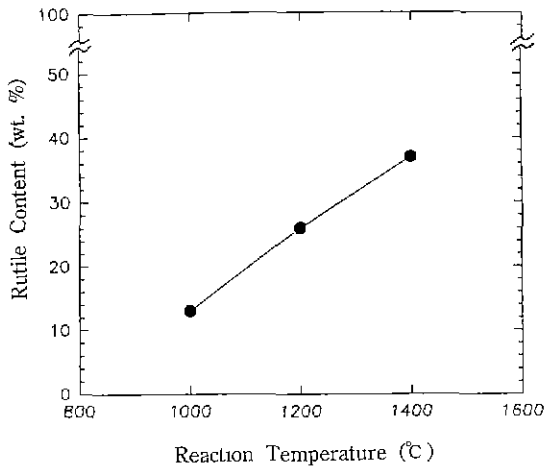


Fig. 5. Variation of rutile content with reaction temperature (TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).

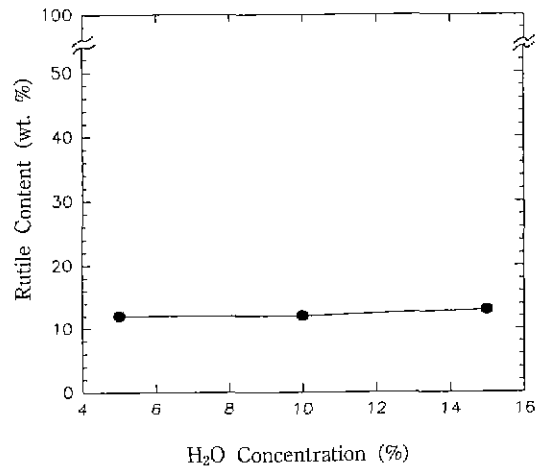


Fig. 7. Variation of rutile content with H<sub>2</sub>O concentration (Temperature; 1000°C, TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%).

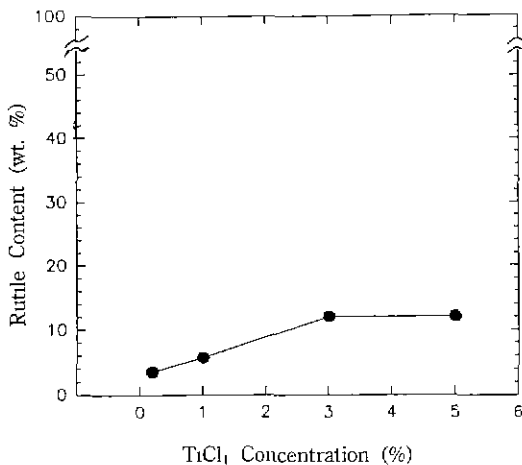


Fig. 6. Variation of rutile content with TiCl<sub>4</sub> concentration (Temperature; 1000°C, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).

rutile상의 상대적 peak 강도로부터 내부표준법을 이용하여 생성분말중의 rutile상의 상대적인 함량을 정량화 하였고, 그 결과를 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 5에서 반응온도가 800°C에서 1400°C로 변화함에 따라 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분중의 rutile상의 함량변화는 반응 온도가 높아짐에 따라 rutile상의 생성량은 증가하여 1400°C의 온도에서 약 40%까지의 rutile상이 생성되고 있다. 또한 Fig. 6에서 반응온도가 1000°C일 때 TiCl<sub>4</sub> 농도가 0.2~5%로 변화함에 따라 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분중의 rutile상의 함량변화는 TiCl<sub>4</sub> 농도의 증가에 따라 rutile 상의 함량이 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Suy-

ama와 Kato<sup>6)</sup>의 실험보고와 잘 일치한다. 반면에 Fig. 7에는 H<sub>2</sub>O 농도가 5~15%로 변화함에 따라 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분중의 rutile상의 함량변화를 나타내었는데 H<sub>2</sub>O 농도변화는 rutile상의 함량변화에 거의 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

A. Kato<sup>6)</sup>는 TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 반응계에 있어서 TiO<sub>2</sub> 미분의 생성과정은 반응초기에 작은 cluster[(TiO<sub>2-x</sub>)<sub>n</sub>]들이 anatase형으로 생성되어 이들이 성장하거나 성장초기단계에서 rutile형 구조로 전이한다고 하였다. 이때 anatase에서 rutile로의 상전이 이 속도는 반응온도가 높을수록 그리고 cluster내의 산소부족에 기인한 결함의 농도가 높을수록 증가한다고 하였다. 본 실험의 Fig. 5 및 Fig. 6의 결과는 Kato의 해석으로 설명할 수 있다. 즉, Fig. 6에서 TiCl<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 산소부족에 의한 구조결함이 증가하여 rutile로의 상전이가 증가한다고 생각된다. 반면에 Fig. 7에서처럼 rutile상의 함량변화가 H<sub>2</sub>O 농도에 거의 영향을 받지 않는 것은 TiCl<sub>4</sub>와의 반응에 필요한 산소를 공급하는 H<sub>2</sub>O의 양이 상대적으로 과량인 상태이므로, TiCl<sub>4</sub>의 농도변화만큼 구조결함농도에는 변화를 줄 수 없기 때문으로 생각된다.

### 3.2. 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분의 입자크기 및 형상에 미치는 반응변수의 영향

Fig. 8에 총유량 1000 ml/min, TiCl<sub>4</sub> 농도 5% 그리고 H<sub>2</sub>O 농도 10%의 반응조건하에서 반응온도를 800°C에서 1400°C까지 변화시켰을 때 생성된 TiO<sub>2</sub> 미분의 1차입자크기 및 2차입자크기의 변화를 나타내었다. 1차입자

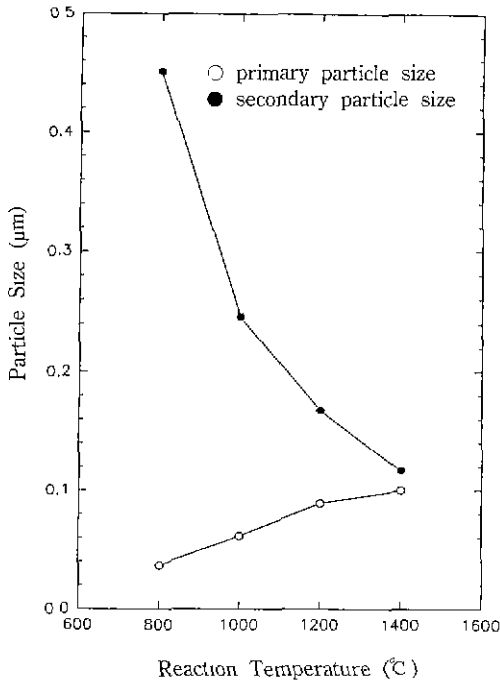


Fig. 8. Variation of particle size with reaction temperature (TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).

크기는 전술된 바와 같이 X선 회절법으로부터 구하여진 결정립크기로 나타내었는데 반응온도가 높아짐에 따라 1차입자크기는 커졌고, 2차입자크기는 전자현미경에서 직접 관찰한 등근 입자들의 평균입경을 구하였으며 반응온도가 높아짐에 따라 작아지고 있다. Fig. 9에 반응온도변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 미분의 투과전자현미경 사진을 나타내었다. Fig 8에서 반응온도가 800°C의 저온에서는 1차입자크기와 2차입자크기가 큰 차이를 보이고 있으며 온도가 높아질수록 이 차이는 감소하여 1400°C에 이르면 1차입자크기와 2차입자크기가 거의 일치하고 있음을 보여준다. 이것은 800°C의 저온에서는 미세한 1차입자들이 다수 응집하여 커다란 2차입자를 이루고 있는 반면에 1400°C의 고온에서는 초기에 생성된 1차입자가 성장하여 응집없이 최종입자크기를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 이러한 사실은 고배율의 투과전자현미경 관찰에서 확인할 수 있는데 Fig. 10에 반응온도 800°C와 1400°C에서 합성된 TiO<sub>2</sub> 미분을 고배율로 관찰하여 비교하였다. 800°C에서 합성된 TiO<sub>2</sub> 분말은 Fig. 10(A)에서 구형의 큰 입자속에 미세한 1차입자들이 응집하고 있음을 보여주며 1400°C에서 합성된 분말에서는 Fig. 10(B)에서 1차입자들이 성장하여 비교적 큰 single crystal을 이루며 최종의

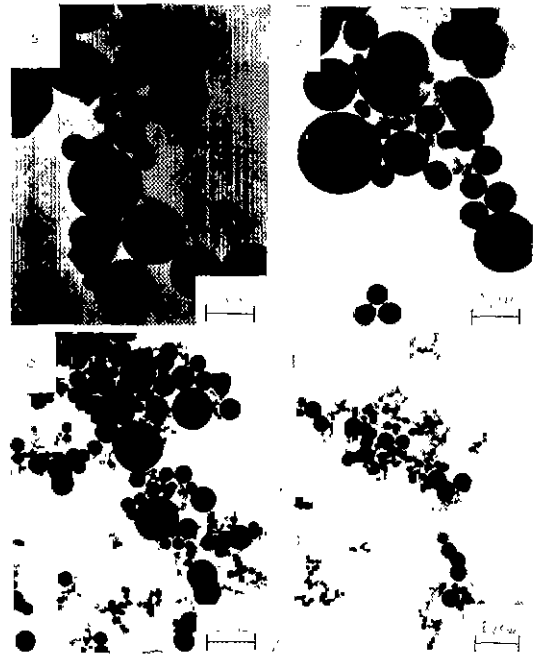


Fig. 9. Transmission electron micrographs of TiO<sub>2</sub> powders synthesized at various temperatures (TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%).  
a) 800°C b) 1000°C c) 1200°C d) 1400°C

입자크기를 대부분 보이고 있다. Fig. 10(a) 및 Fig. 10(b)에 (A) 및 (B)의 사진에서 보여진 분말에 대한 전자회절 결과를 나타내었다.

전술된 바와 같이 반응온도가 800°C의 저온 및 1400°C의 고온에서의 입자특성의 차이는 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 본 연구에서의 입자형성과정은 먼저 기상에서의 핵생성 및 핵의 성장에 따라 1차입자가 생성된 후 생성된 1차입자들의 기상에서의 충돌 및 응집에 의해 2차입자가 형성된다고 생각된다. 본 연구의 실험 조건은 과포화도가 상당히 큰 조건이므로 핵생성속도는 온도에 따라 별명함없이 큰 값을 나타내며 핵의 성장속도는 온도에 영향을 받는다고 하면, 800°C의 저온에서는 핵성장속도가 작아 작은 크기의 1차입자가 생성되는데 입자의 크기가 작은 경우 표면이 high index의 결정면으로 구성된 active한 계면을 갖고 있으므로 이후 1차입자들의 충돌시 active한 계면끼리 쉽게 달라붙어 응집되는 경향이 강해진다. 반면에 1400°C의 고온에서는 핵성장속도가 크므로 상당히 성장된 1차입자가 형성되고 이러한 1차입자의 표면은 잘 정의된 low index의 결정

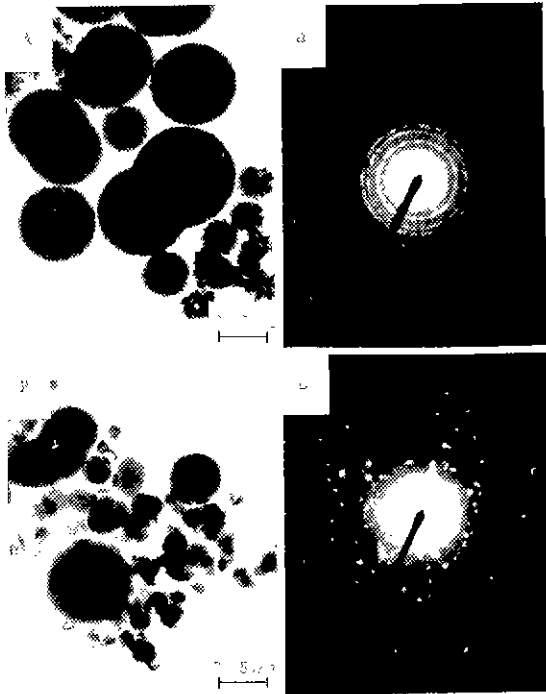


Fig. 10. Transmission electron micrographs (A, B) and electron diffraction patterns (a, b) of  $TiO_2$  powders synthesized at two different temperatures ( $TiCl_4$  conc.; 5%,  $H_2O$  conc.; 10%). A, a) 800°C B, b) 1400°C

면으로 둘러 싸이려 한다. 이런 현상은 일반적으로 결정이 성장할 때 계면에너지를 낮추는 방향으로 성장되어 가기 때문이다. 따라서 고온에서 성장된 1차입자들은 계면이 안정되어 있어서 이후의 충돌과정에 의해 1차입자끼리 응집되려는 경향이 작아진다고 볼 수 있다. 그러나 위와 같은 설명 이외에도 입자의 하전성, 입자크기 변화에 따른 Knudsen number (= 자유행정/입자의 직경)의 변화 등의 인자도 고려되어야 한다고 생각하며 추후 더욱 연구되어야 할 부분이라고 생각된다.

Fig. 11은 반응온도가 800°C,  $H_2O$  농도 10%의 조건하에서  $TiCl_4$  농도변화에 따른 1차입자크기와 2차입자크기변화를 나타낸 것이다. Fig. 11로부터  $TiCl_4$  농도가 증가함에 따라 1차, 2차입자크기가 커짐을 알 수 있다. Fig. 12의 (a)와 (b)는  $TiCl_4$  농도변화에 따른 생성미분의 TEM 사진을 나타내었으며  $TiCl_4$  농도가 증가함에 따라 2차입자크기가 커지고 있음을 보여준다. Fig. 11의 결과는 800°C에서 제조된 미분의 입자크기를 나타내었기 때문에 Fig. 8에서처럼 1차입자와 2차입자크기 사이에 큰

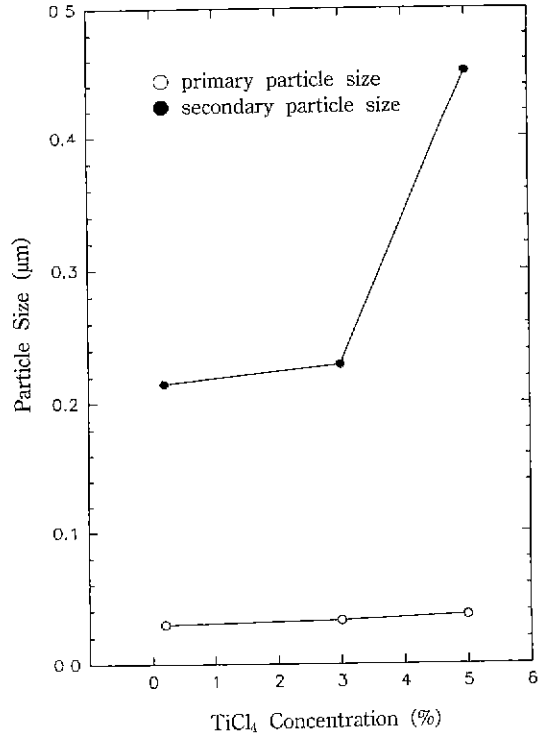
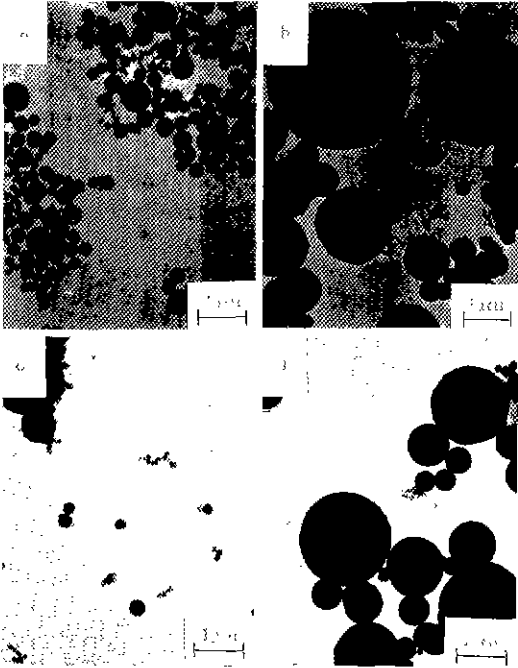


Fig. 11. Variation of particle size with  $TiCl_4$  concentration (Temperature; 800°C,  $H_2O$  conc.; 10%).

차이를 보이고 있다. 또한 1차입자크기가 커지는 것에 비해 2차입자크기가 큰 폭으로 커지고 있는데 이 사실로서  $TiCl_4$  농도가 증가할수록 1차입자들이 더 많이 응집되었다는 것을 알 수 있다. 이것은 1차입자들 사이에 미반응의  $TiCl_4$ 가 존재하여 응집을 촉진시킨다고 생각되며 Morooka<sup>12)</sup>도 미반응  $TiCl_4$ 의 존재가 입자들의 응집을 촉진시킨다고 보고하였다. 또한  $TiCl_4$  농도변화에 따라 1차입자크기가 증가하는 결과는 Kato<sup>8a)</sup> 등의 보고와도 일치한다.

Fig. 13은 반응온도 800°C,  $TiCl_4$  농도 5%의 조건하에서  $H_2O$  농도변화에 따른 1차입자크기와 2차입자크기변화를 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 1차입자크기는 작아지고, 2차입자크기는 커지고 있다. Fig. 12의 (c)와 (d)에서  $H_2O$  농도가 증가함에 따라 2차입자의 크기가 커진다는 것을 보여준다. 특히 Fig. 13에서  $H_2O$  농도가 증가할수록 1차입자크기와 2차입자크기의 차이가 크게 나타나고 있다. 이것은 1차입자가 미세해지면서 높은 표면에너지를 가지게 되므로 이것을 안정화시키기 위해서 서로 응집하기 때문으로 생각된다.

그리고 Fig. 12의 (a)와 같이  $TiCl_4$  농도가  $H_2O$  농도에



**Fig. 12.** Transmission electron micrographs of TiO<sub>2</sub> powders synthesized at various gas concentrations (Reaction temperature; 800°C).  
 a) TiCl<sub>4</sub> conc.; 0.2%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%  
 b) TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 10%  
 c) TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 5%  
 d) TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%, H<sub>2</sub>O conc.; 15%

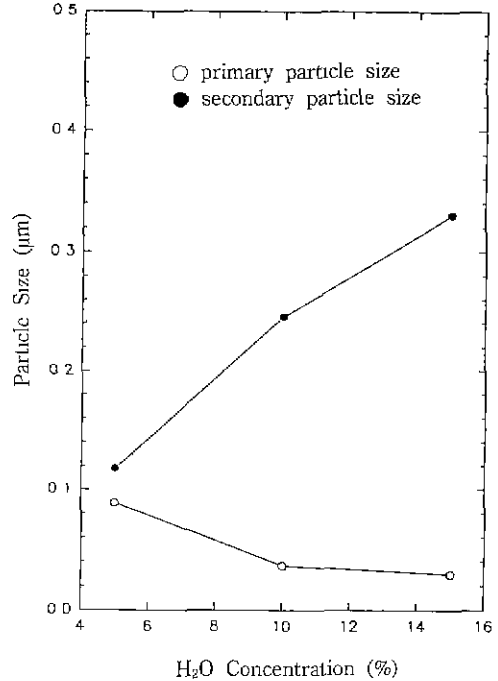
비해 상대적으로 매우 적을 때 입도분포가 균일하고 응집이 거의 없는 분산된 입자를 얻을 수 있다. 이것은 과포화된 H<sub>2</sub>O가 생성된 입자들의 계면을 둘러싸므로 인해 다른 2차입자들의 응집을 억제하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

TiCl<sub>4</sub>를 source로 사용하는 화학증착법을 이용해서 TiO<sub>2</sub> 미분을 합성하고 입자특성변화에 미치는 반응변수의 영향에 관한 연구를 하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 총유량 1000 ml/min, TiCl<sub>4</sub> 농도 5%, H<sub>2</sub>O 농도 10%일 때 rutile상의 생성은 1000°C 부근에서 시작되며, 반응온도와 TiCl<sub>4</sub> 농도가 증가할수록 rutile상의 함량은 증가하였다.

2. 반응온도가 800°C에서 1400°C로 높아짐에 따라 1차입자크기는 커지고, 2차입자크기는 작아졌다. 800°C의



**Fig. 13.** Variation of particle size with H<sub>2</sub>O concentration (Temperature; 800°C, TiCl<sub>4</sub> conc.; 5%).

저온에서 형성된 2차입자는 미세한 1차입자가 다수 응집한 구형의 입자였고, 1400°C의 고온에서는 1차입자가 성장하여 최종의 입자크기를 나타내었다.

3. 반응온도 800°C, H<sub>2</sub>O 농도 10%에서 TiCl<sub>4</sub> 농도가 증가할수록 1차 및 2차입자의 크기는 커졌다.

4. 반응온도 800°C, TiCl<sub>4</sub> 농도 5%에서 H<sub>2</sub>O 농도가 증가할수록 1차입자크기는 작아지고, 2차입자크기는 커졌다.

5. TiCl<sub>4</sub> 농도에 대하여 H<sub>2</sub>O 농도가 상대적으로 높을 때 입도분포가 좁고, 구형의 단분산된 TiO<sub>2</sub> 미분을 얻을 수 있었다.

#### REFERENCES

1. 戸田 亮三, "Ceramic Processing. Powder Preparation and Forming," 日本窯業協會, pp. 79-84 (1984).
2. A. Takami, "Development of Titania Heated Exhaust-Gas Oxygen Sensor." *Ceramic Bulletin*, 67(2), 870-879 (1988).
3. A.L. Michell, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor," *Ceramic Bulletin*, 63(5), 1532-1542 (1984).

4. Fikret Kirkbir and H. Komiyama, "Continuous Production of Fine TiO<sub>2</sub> Powders by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Advanced Ceramic Materials*, **3**(5), 511-515 (1988).
5. S.H. Iqbal and V.V. Dadape, "Vapor Phase Oxidation of Titanium Tetrachloride to Produce Titanium Dioxide," *Indian Journal of Technology*, **12**, 323-335 (1974).
6. Y. Suyama, K. Ohmura, A. Kato, "Formation of Rutile-TiO<sub>2</sub> Powders by Vapor Phase Reaction," *일본화학회지*, **4**, 584-590 (1976).
7. Y. Suyama, A. Kato, "Effect of Additives on the Formation of TiO<sub>2</sub> Particles by Vapor Phase Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), C-154 (1985).
8. Y. Suyama, K. Ito, A. Kato, "Mechanism of Rutile Formation in Vapor Phase Oxidation of TiCl<sub>4</sub> by Oxygen," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1883 (1975).
9. Y. Suyama, A. Kato, "TiO<sub>2</sub> Produced by Vapor-Phase Oxygenolysis of TiCl<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(3-4), 146-149 (1976).
10. A. Kato, Y. Suyama, "Preparation of Rutile Powders by Vapor Phase Reaction of TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> System," *Chem. Lett.*, **6**, 961-962 (1974).
11. A. Matsumoto, S. Sakamoto, J. Shuokawa, H. Tamura, T. Ishino, "Production of Rutile-TiO<sub>2</sub> by Vapor Phase Oxidation of TiCl<sub>4</sub>," *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**(11), 2115-2120 (1967).
12. S. Morooka, T. Yasutake, A. Kobata, "Production Mechanism of TiO<sub>2</sub> Fine Particles by Gas-Phase Reaction," *일본화학공학 논문집*, **13**(2), 159-165 (1987).
13. Fikret Kirkbir and H. Komiyama, "Preparation of Porous, Amorphous, and Ultrafine TiO<sub>2</sub> Particles by Chemical Vapor Deposition," *Chem. Lett.*, **8**, 1283-1286 (1984).
14. Fikret Kirkbir and H. Komiyama, "Effect of Temperature and Reactant Concentration on Properties of Fine TiO<sub>2</sub> Particles Prepared by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Mat. Res. Soc. Symp. Pro.*, **121**, 263-268 (1988).
15. Fikret Kirkbir and H. Komiyama, "Formation and Growth Mechanism of Porous, Amorphous, and Fine Particles Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 759 (1987).
16. Fikret Kirkbir and H. Komiyama, "Low Temperature Synthesis of TiO<sub>2</sub> by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Isopropoxide," *Chem. Lett.*, **5**, 791-794 (1988).
17. T. Kanai, H. Komiyama, H. Inoue, "TiO<sub>2</sub> Particles by Chemical Vapor Deposition," *일본화학공학 논문집*, **11**(3), 317-323 (1985).
18. J.H. Lee, H.J. Cho, and S.J. Park, "Preparation of Spherical TiO<sub>2</sub> Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis," in *Ceramic Powder Science IV*, pp. 39-44, edited by Shun-ichi Hirano, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
19. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," Addison Wesley, 281-285 (1978).