

《論 文》

## 열처리에 의한 $TiO_2$ 미립자의 상전이

김성중·장경환\*\*·변운섭\*·진영철\*\*·정경락\*\*\*

이리농공전문대학 화학공업과

\*전북산업대학교 공업화학과

\*\*전북대학교 공과대학 금속공학과

\*\*\*전북대학교 공과대학 화학공학과

### The Phase Transition of $TiO_2$ fine Powders by Heat Treatment

S. J. Kim, G. H. Chang\*\*\*, Y. S. Byuon\*, Y. C. Jin\*\*, G. R. Jheong\*\*\*

Dept. of Chemical Engineering, Iri National College of Agriculture and Technology

\*Dept. of Industrial Chemistry, Chonbuk Sanup University

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University

\*\*\*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University

### ABSTRACT

The preparation of  $TiO_2$  fine particles from  $TiCl_4$  and oxygen by the vapor-phase reaction was investigated at  $850^\circ C$  with an emphasis on the effect of its experimental conditions on the crystal type of the products. Anatase  $TiO_2$  particles prepared by experiment were used to study anatase-rutile transition by calcination temperature, the additives and gas atmosphere. The results were as follows.

The kinetics of anatase-rutile transition was well agreed with Avrami equation, and the activation energy of transition was  $35 kcal/mol$ . The addition of  $CuO$  in anatase  $TiO_2$  particles accelerated the anatase-rutile transition, and its transition was retarded in vacuum.

### 1. 서 론

이산화티탄( $TiO_2$ )은 대부분의 백색안료로 많이 사용되고 있으나 최근에는 새로운 기능을 가지는 열전도성 입자, 전기전도성 입자, 고효율 촉매용 입자 및 칩상 입자 등을 개발하려는 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이

러한  $TiO_2$ 에는 Anatase형, Rutile형, Brookite형의 3가지가 있지만 공업적으로 얻을 수 있는 결정의 형태는 Anatase형과 Rutile형이다. Brookite형은 천연상태에서 단결정으로만 존재할 뿐이다.<sup>3)</sup>

현재 공업적으로 제조되는 대부분의  $TiO_2$ 는 제조방법의 차이는 있지만 거의 Anatase형이다. 이러한

Anatase형  $TiO_2$ 는 CO와  $H_2$ 의 합성가스, 알코올의 탈수, 전지 등에 사용되고 있다. 반면에 Rutile형  $TiO_2$ 는 페인트, 세라믹, 전자산업에 광범위하게 이용되고 있을 뿐아니라 백색안료에 대해서도 Anatase형보다 착색력, 굴절율이 우수하기 때문에 효용가치가 높다. 이러한 점에서 Rutile형 제조의 필요성이 요구된다. Rutile형의 제조에는 기상 및 액상반응에 의해서 수율을 높이려는 연구가 지속적으로 진행되고 있으며,<sup>4,5)</sup> 또한 제조과정에서 우선적으로 얻어지는 Anatase형을 Rutile형으로의 전이율을 높이려는 방안의 연구도 중요한 부분을 차지하고 있다.<sup>6,7)</sup> Anatase형에서 Rutile형으로의 전이는 제조방법, 반응온도, 첨가제 및 입자의 접촉면적 등에 의하여 민감한 영향을 받는다. Anatase의 전이에 대해서 Takata 등<sup>8)</sup>과 Sullivan<sup>9)</sup>, Mackenzie 등<sup>10)</sup>이 연구를 했지만 전이에 영향을 주는 요인들에 대해서는 구체적으로 밝히지 못했다. 대부분은 황산법으로 제조한  $TiO_2$ 를 대상으로 연구하였다.

따라서 본 연구에서는 염소법으로 제조한 Anatase형  $TiO_2$ 를 대상으로하여 Rutile형으로의 전이에 영향을 미치는 열처리첨가제 분위기에 대해서 실험하였으며 이 결과를 기초로하여 Rutile형으로의 전이를 향상시킬 수 있는 방안을 모색하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2. 1. $TiO_2$ 결정구조

$TiO_2$ 의 결정형 중에서 Brookite형은 사방정계에 속하며, Rutile형과 Anatase형은 정방정계에 속하는 결정구조로 되어있다. 격자상수는  $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 이다. 상온에서  $TiO_2$ 의 결합길이를 Table 1에 나타냈다. Fig.1에  $TiO_2$ 의 결정구조를 나타냈으며, Fig. 2에 Anatase형과 Rutile형에 대해서 인접한 원자거리를 나타냈다. Ti는 체심 및 8개의 모서리에 위치해 있으며, O는 체심의 Ti에 대해서 팔면체를 형성하는 곳에 위치한다. 이러한 구조에 있어서 차이점은 Rutile형의 경우에 각각의 8면체는 c축을 따라 팽창하는 긴 사슬을 형성하는 인접한 8면체들과 두개의 서로 반대인 모서리를 공유하는 반면에, Anatase형은 꼭대기와 밑바닥에서 공유하는 모서리는 직각이다. 두 결정형에

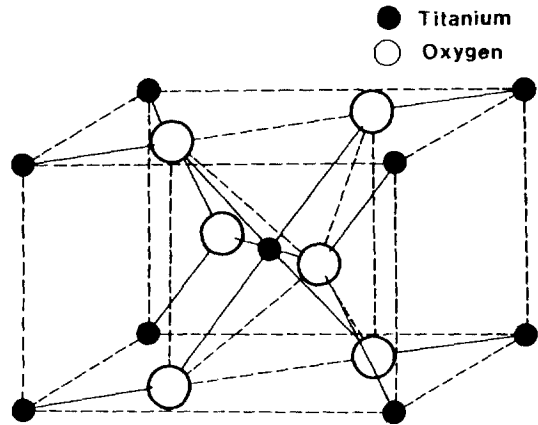


Fig.1. The atomic arrangement of the tetragonal crystal of  $TiO_2$  particle.

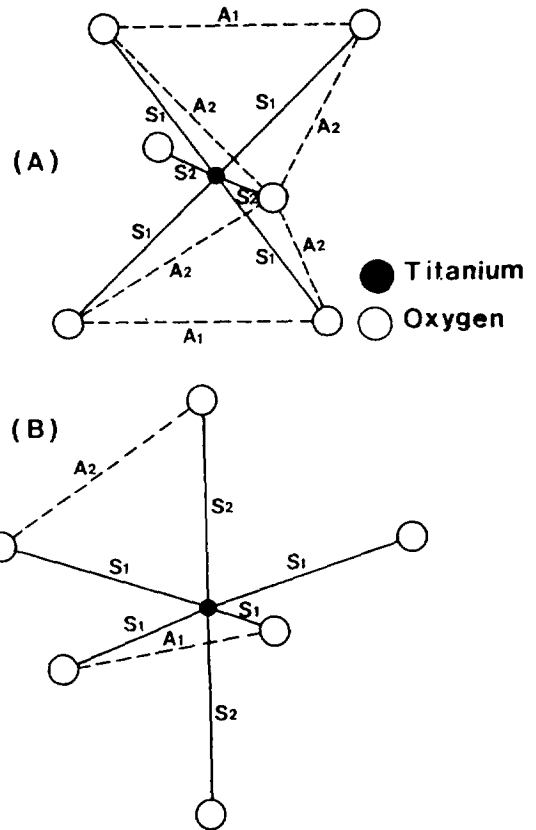


Fig.2. Interatomic distances in the oxygen octahedron about the  $Ti^{4+}$  ion in (A) rutile and (B) anatase.

**Table 1.** Bond lengths in anatase and rutile at room temperature

| Bond                  | Bond length (Å)        |                        | Sum of ionic radii (Å) |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                       | Anatase                | Rutile                 |                        |
| Ti-O(s <sub>1</sub> ) | 1.937                  | 1.946                  | 2.08                   |
| Ti-O(s <sub>2</sub> ) | 1.964                  | 1.984                  | 2.08                   |
| O-O                   | 2.802(A <sub>1</sub> ) | 2.526(A <sub>1</sub> ) | 2.80                   |
| O-O                   | 2.446                  | 2.779(A <sub>2</sub> ) | 2.80                   |
| O-O                   | 3.040(A <sub>2</sub> ) |                        | 2.80                   |

있어서 두개의 Ti-O결합은 4개의 다른 결합보다 더 길다. 보다 긴 Ti-O결합은 Rutile형에 있어서는 a×a 면을 따라 위치해 있으며 Anatase형에서는 c축과 평행하다

Anatase형과 Rutile형을 비교하면 Rutile형이 Anatase형보다 안정한 형태의 결정형으로서 굴절률, 착색력, 내후력이 우수하기 때문에 백색안료로서 효용 가치가 높다. 백색안료로서는 가시영역의 흡수가 작고 입사광의 산란이 강한 쪽이 우수하며 이 산란은 굴절률이 클수록 강하게 나타난다. 가시광선의 범위(파장 4000~7600 Å)에서 TiO<sub>2</sub>의 굴절률은 Rutile형이 2.76, Anatase형이 2.52이기 때문에 백색안료로서는 Rutile형이 우수하다. 또한 광의 산란강도는 안료입자의 크기에도 관계되며 TiO<sub>2</sub>에서는 0.2~0.4μm가 최적의 입자크기라고 알려져 있다.

## 2. 2. 상전이 반응

상전이(Phase transition)는 어느 한 물질의 결정형태가 2개 또는 그 이상으로 존재할 수 있는 경우에 하나의 결정형에서 다른 결정형으로 변화되는 과정을 말하며, 고체를 다루는 모든 분야에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 이러한 상전이의 고상반응은 새로운 상의 핵 생성단계와 생성된 핵이 본래의 상 내부로 전파되는 성장단계로 이루어진다.<sup>12,13)</sup> 결정의 상전이에 대한 이론적인 속도론은 본래의 상에 이미 존재하는 근원적인 핵(germ nuclei)에 의해서 새로운 상이 형성된다는 실험적으로 뒷받침된 가정에 따라 발전되어 왔다. 상전이에 대한 속도론적인 해석은 대부분의 경우에 어떤 특정한 방정식에 의거하며 온도-시간, 전이율-시간 곡선의 일반적인 형태로 묘사되고 설명될 수 있다. 전형적인 전이율-시간 곡선에서 곡선상의 각부분

에서 새로운 상의 핵생성과 성장의 관계를 Fig.3에 나타내었다. (a)는 반응의 초기단계로서 적은 수의 핵(nuclei)이 결정표면에 불규칙하게 생성이 되고 반응물과 생성물의 계면면적은 작기 때문에 반응은 느리다. (b)는 반응의 진행 단계로서 여러개의 핵이 성장이 되고 또한 새로운 핵이 결정의 표면에서 생성된다. 반응속도는 반응물과 생성물 사이의 계면면적이 증가하기 때문에 (a)의 경우보다 빨라진다. (c)는 반응중에서 결정화되는 부분으로 핵들은 겹치게 되며 더 이상의 핵생성은 일어나지 않는다. 하지만 결정의 중심에는 분해되지 않은 물질들이 남아있으며, 반응속도는 반응물과 생성물 계면에서 감소하게 된다.

상전이에 대한 핵생성과 결정성장에 있어서 일반적으로 많이 이용되고 있는 속도식은 Avrami<sup>14)</sup>가 제안한 것으로 (2-1)식으로 나타낸다.

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n} \quad (2-1)$$

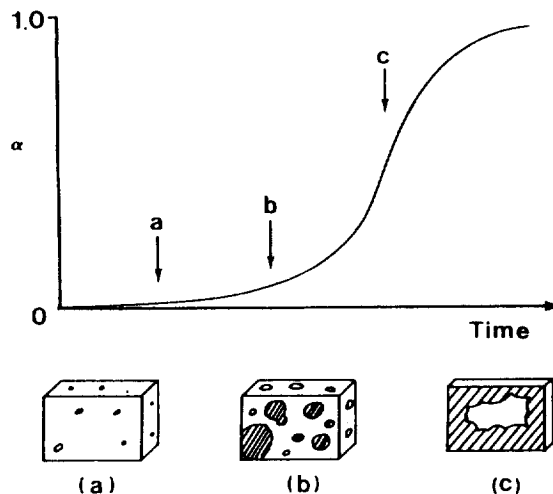
$\alpha$  : t시간에 전이된 물질의 분율

n, b : 상수

(2-1)식을 시간 t로 미분하면

$$\frac{d\alpha}{dt} = nbt^{n-1}(1-\alpha) \quad (2-2)$$

으로 되는데, n=1일 경우에 1차 방정식이 된다.



**Fig.3.** Interpretation of sigmoid  $\alpha$ -time curve in terms of nucleation and growth of product phase on a single crystal of reactant.

(2-1)식의 양변에 대수를 취하면

$$\ln(1-\alpha) = -bt^n \quad (2-3)$$

또는

$$t = \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{b} \right]^{1/n} \quad (2-4)$$

이 된다. (2-2)식에 (2-4)식을 대입하면

$$\frac{d\alpha}{dt} = nb^{1/n} [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} (1-\alpha) \quad (2-5)$$

$$= k [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} (1-\alpha) \quad (2-6)$$

으로 표현된다.

여기에서  $k = nb^{1/n}$ 이며, (2-6)식의 속도상수로 정의된다.

(2-3)식의 양변에 대수를 취하면 (2-7)식이 된다.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln b + n \ln t \quad (2-7)$$

상수  $b$ 와  $n$ 은 (2-7)식으로부터  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 와  $\ln t$ 와의 관계를 도시하여 기울기와 절편으로부터 계산할 수 있다. 이  $n, b$ 값이 구해지면 속도상수  $k$ 를 구하고 Arrhenius식으로부터 반응의 활성화 에너지  $E$ 를 계산할 수 있게 된다. 여기에서  $n, b$ 값은 입자의 크기, 핵 생성빈도, 핵사이의 충돌에 의해서 변하는 상수이다.

### 3. 실험

#### 3. 1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 반응온도 850℃에서  $TiCl_4$ 와  $O_2$ 를 전기로에서 기상반응시켜 생성된 99% Anatase형  $TiO_2$ 를 사용하였다. 평균입자 크기는 0.149 $\mu m$ 이었다. 첨가제로 사용한  $CuO$ 는 순정화학제품의 1급시약을 사용하였으며, 열처리 분위기 기체로 사용된  $N_2$ 는 탈습건조시켜 반응관 내부로 150ml/min의 속도로 유입시켰다.

#### 3. 2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치를 Fig.4에 나타내었다. 반응로는 Lindberg제 Tube형을 사용하였다. 반응로 내부에 내경 25mm, 길이 600mm의 석영관을 삽입하였으며, 로의 중심부에 시료를 담은 알루미늄이나 보트를 위치시켜 열처리 실험을 하였다. 또한 열처리에 사용된 모든 시

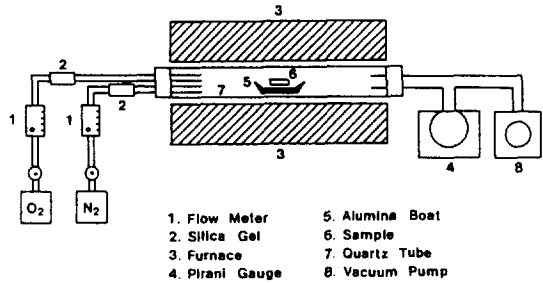


Fig.4. Schematic diagram of experimental apparatus.

료는 소정의 온도에 도달하기 전에 10분동안 반응로 안에서 가열시켜 시료내에 존재하는 휘발성분들을 제거한 후 10<sup>-1</sup>torr에서 실험하였다.

열처리에 의한 Anatase형에서 Rutile형으로의 전이 속도 실험은 반응온도 860℃~920℃ 범위에서 실시하였으며, 각 반응온도에서 시간에 대한 전이율 데이터를 구하여 시간-전이율사이의 관계식에 따라 도시하였으며, 이 관계가 선형적인 것을 확인한 후 전이에 대한 반응속도상수( $k$ )와 활성화에너지( $E$ )를 Arrhenius식을 이용하여 최소자승법으로 계산하였다.

Anatase형과 Rutile형의 구별은 X-선 회절상의 Bragg각을 이용하여 면간거리  $d$ 값을 계산한 후 JCPDS카드상의  $d$ 값과 비교하여 구분하였다. 또한 두 결정형의 정량분석은 X-선 회절에 의해서 Anatase형 peak(101)면,  $2\theta = 25.35^\circ$ , Rutile형 peak(110)면,  $2\theta = 27.46^\circ$  부근에서 나타나는 두 결정형의 상대적인 강도(Intensity)를 계산하여 구하였다. 실험에 사용된 XRD는 RIGAKU DMax를 사용하였고, 분석조건은 30KV, 30mA,  $CuK\alpha$ , Scan speed : 2°/min이었다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4. 1. Anatase-Rutile의 상전이

전이와 분해의 고상반응은 새로운 상의 핵 생성과 본래의 상으로의 전과과정으로 분류할 수 있다. 또한 새로운 상의 핵생성을 지배하는 기간과 성장속도를 지배하는 기간이 서로 구분되기도 하지만 대부분 동시에 반응이 진행된다.  $TiO_2$ 는 Anatase형이 우선적으로 생성된 후에 Rutile형의 핵이 생성되며 이 핵이 Anatase

형 내부에서 계속적인 생성과 성장이 동시에 진행되면서 Rutile형으로 상전이가 이루어진다.

Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이를 속도론적으로 관찰하기 위해서 반응온도 860~920°C 범위에서 Rutile형의 전이율에 대한 시간과 온도의 영향을 Fig.5와 Fig.6에 각각 나타냈다. Fig.7은 각 반응온도

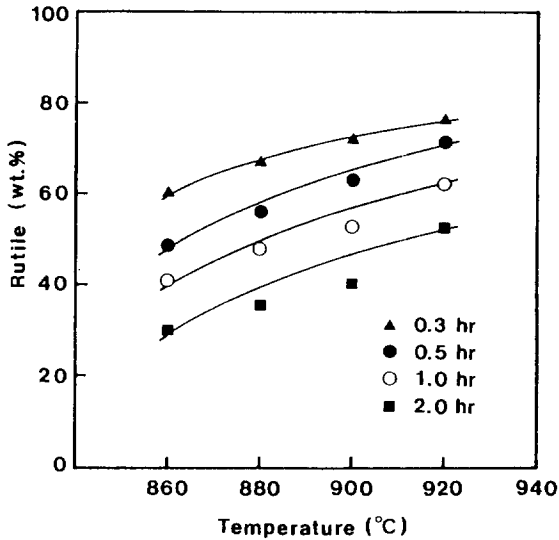


Fig.5. Plots of rutile wt.% as a function of temperature at various times.

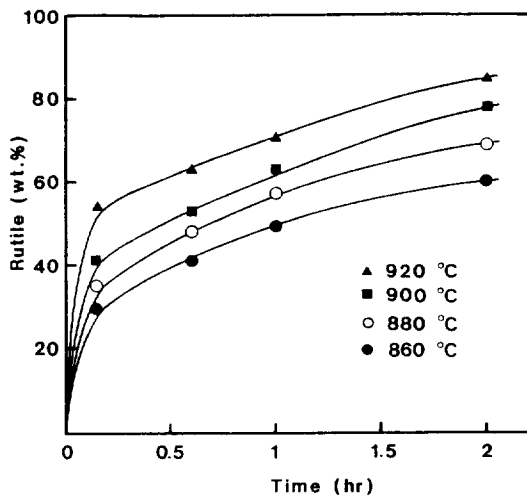


Fig.6. Plots of rutile wt.% as a function of time at various temperatures.

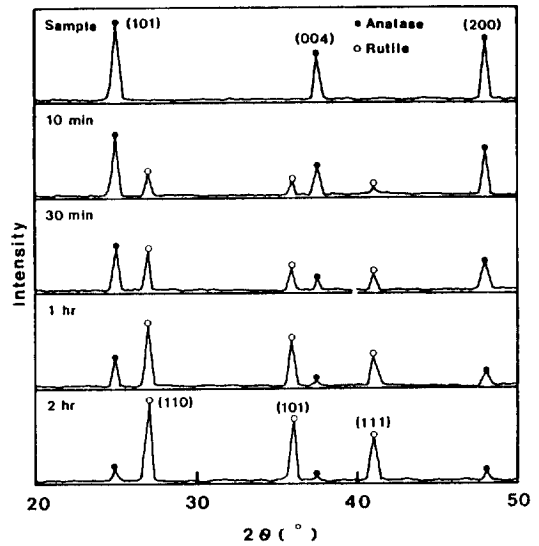


Fig.7. X-ray diffraction patterns of anatase TiO<sub>2</sub> at various times and 900°C

에서 X-선회절결과를 나타낸 것이다. 각 온도와 시간의 증가에 따라 Rutile형으로의 전이가 지속적으로 증가하고 있다. 또한 반응온도 900°C에서 열처리 시간이 증가하면 Anatase형 peak(101)면의 강도는 감소하고 Rutile형은 반대로 증가한다. 이는 시간이 증가함에 따라 Rutile형으로의 전이가 증가됨을 보여준다. 이러한 결과로부터 상전이에 영향을 주는 주된 변수는 온도라는 것을 확인할 수 있다.

다음에는 본 실험에서 얻은 결과를 연구자들이 제안한 상전이 속도식에 적용하여 어느 모델이 본 실험의 조건에서 Rutile형으로의 상전이에 적합한가를 알아보기 위해 전이율-시간곡선을 도시하여 비교하였다. Fig.8은 Avrami가 제안한 상전이 속도식에서  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 와  $\ln t$ 의 관계를 도시한 것이며 본 실험의 결과와 일치함을 알 수 있다. Fig.9~11은 Jacob과 Tompkin<sup>15)</sup>이 제안한 속도식(4-1)~(4-3)을 이용하여 결과를 도시한 것이다.

$$(1-\alpha)^{1/3} = k_1 t + c \quad (4-1)$$

$$\ln(1-\alpha) = k_2 t + c \quad (4-2)$$

$$[\ln(1-\alpha)]^{1/3} = k_3 t + c \quad (4-3)$$

여기에서 (4-1)식은 반응물과 생성물사이의 계면에서

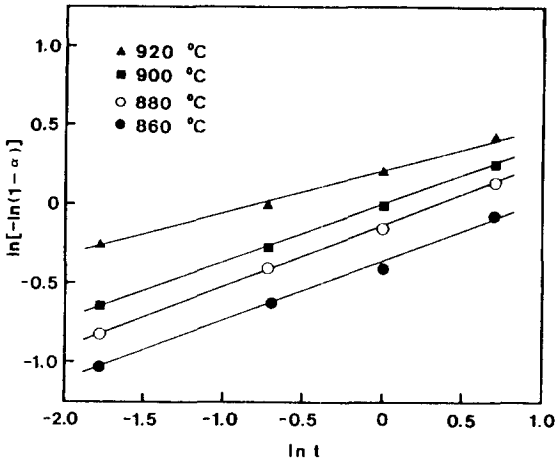


Fig. 8. Plots of  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  as a function of  $\ln t$  at various temperatures.

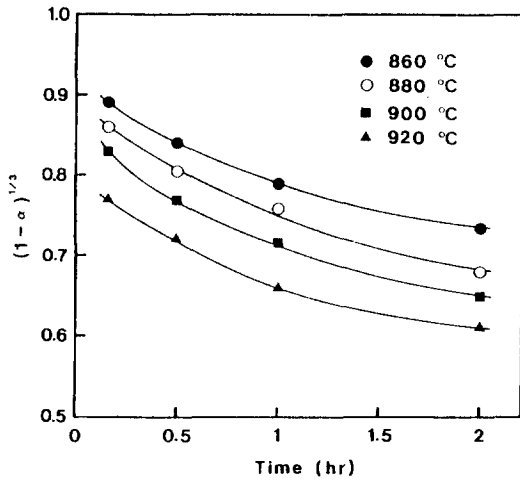


Fig. 9. Plots of  $(1-\alpha)^{1/3}$  as a function of time at various temperatures.

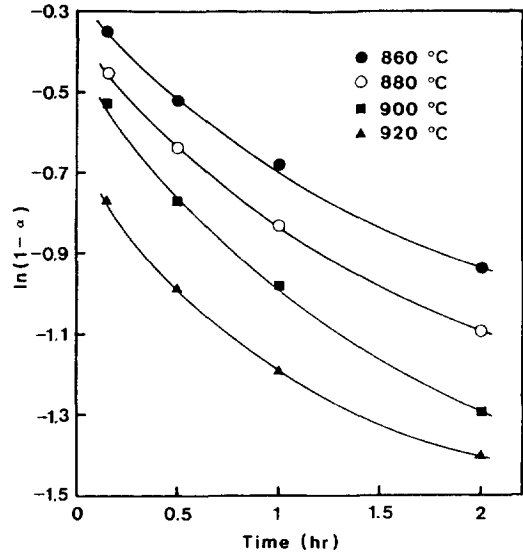


Fig. 10. Plots of  $\ln(1-\alpha)$  as a function of time at various temperatures.

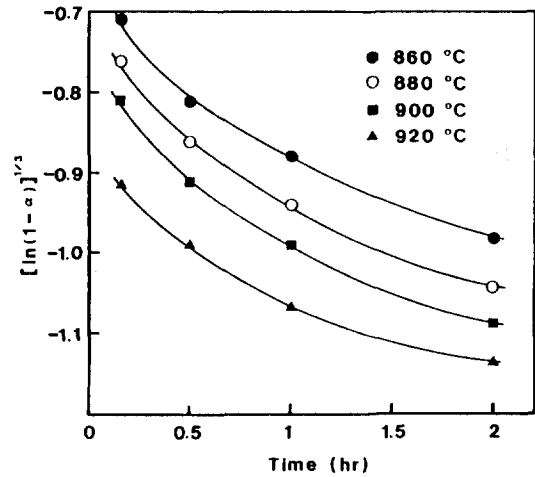


Fig. 11. Plots of  $\ln[(1-\alpha)^{1/3}]$  as a function of time at various temperatures.

구형입자들의 운동에 대한 식이며, (4-2)식은 불규칙한 핵생성과 성장에 대한 식이며, (4-3)은 핵들의 overlapping을 나타낸 식이다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험의 결과와는 일치하지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 제조한  $\text{TiO}_2$ 의 Anatase형에서 Rutile형으로의 전이는 Avrami식의 핵생성과 성장을 따른다고 할 수 있다. Fig. 8의 직선 관계로부터 계산한  $n, b, k$ 값을 Table 2에 나타내었다. Avrami식에서  $b$ 값은 새로운 결정상의 온도, 형상, 성장속도와 핵생

Table 2. Values of  $n, b$  and  $k$  at various temperatures

| Constant    | Temperature(°C) |       |       |       |
|-------------|-----------------|-------|-------|-------|
|             | 860             | 880   | 900   | 920   |
| $n$         | 0.715           | 0.494 | 0.362 | 0.173 |
| $b$         | 0.381           | 0.899 | 0.997 | 1.166 |
| $k(t^{-1})$ | 0.186           | 0.398 | 0.351 | 0.420 |

성빈도에 의존하며,  $n$ 값은 새로운 상의 특성에 따라 1~4까지의 값을 갖게 된다. 본 실험에서 계산한  $n$ 값은 모두 1이하의 값을 가지며 각 온도에서 편차를 보여주고 있다. 이러한 편차의 요인은 두가지이다. 핵생성이 적게 되거나 시료가 작은 입자로 되었을 경우이고, 다른 하나는 새로운 상의 충돌에 기인한 것이다. 본 실험에서 사용된 시료는 초미립자이기 때문에 시료의 영향에 의한 것으로 추측된다. Fig.12는  $\ln k$ 와  $1/T$ 에 대하여 Arrhenius plot한 결과이다. 이러한 결과로부터 계산한 활성화 에너지는 35kcal/mol이었다. 이러한 낮은 활성화 에너지는 시료의 입자크기가 아주 작기때문에 전이반응에 있어서 적은 에너지로도 쉽게 에너지 장벽을 넘어 Rutile형의 핵으로 전이가 이루어진다고 볼 수 있으며, 또 다른 하나는 열처리 전에 시료를 반응 온도에서 먼저 건조한 후 실험을 하였기 때문에 이 영향이 활성화에너지를 낮게 하는 요인으로 작용했다고 볼 수 있다.

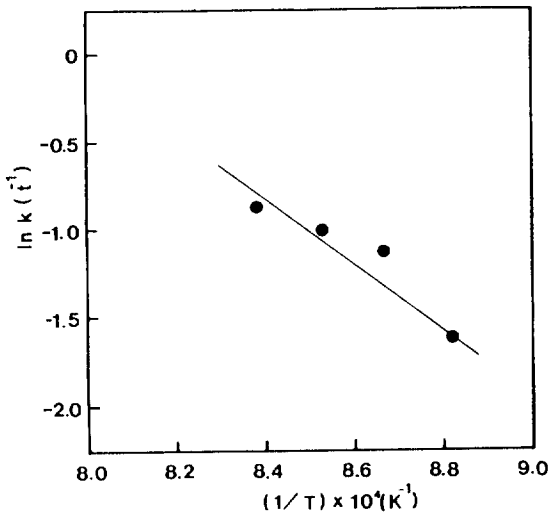


Fig.12. Arrhenius plots for anatase-rutile transition.

#### 4. 2. 첨가제와 분위기의 영향

TiO<sub>2</sub>의 물리적, 화학적 특성은 고온에서 열처리분위기에 의해 영향을 받는다. 따라서 전이에 대한 열처리 분위기의 영향은 전이가 저온에서 완전하게 일어난다면 관찰될 수 없다.

본 실험에서는 염소법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>를 사용하여

Anatase형에서 Rutile형으로 전이되는 정도를 파악하기 위하여 첨가제로서 1wt% CuO를 사용하고, 열처리분위기 기체로서는 질소를 사용하여 진공분위기에서 실험하였다.

열처리는 각 첨가제와 기체분위기 하에서 온도를 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C로 변화시키면서 30분 동안 행하였다. N<sub>2</sub>의 유량은 150ml/min이었으며, 진공분위기는 10<sup>-1</sup> torr하에서 실험을 하였다. Fig.13은 첨가제로 사용한 CuO와 각 기체분위기에 대해서 Rutile형으로의 전이율을 온도에 대해서 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 전이는 첨가제와 분위기의 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. N<sub>2</sub>중에서 열처리한 결과와 각 조건에서의 결과를 비교하여 볼 때 CuO를 첨가했을 경우에는 Rutile형으로의 전이가 온도의 증가에 따라 상당한 증가를 보였고, 진공분위기의 경우에는 전이가 적게 되는 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과에서 CuO는 Rutile형으로의 전이속도를 빠르게 하는 촉진제로서 작용한다고 볼 수 있다. 이는 황산법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>를 대상으로 실험한 Mackenzie<sup>16)</sup>, Shannon과 Pask<sup>17)</sup>의 결과와 같은 경향을 보여주고 있다. CuO의 전이에 대한 촉진작용은 이들이 제안한 4단계로 설명할 수 있다. TiO<sub>2</sub>결정으로 Cu<sup>+2</sup>

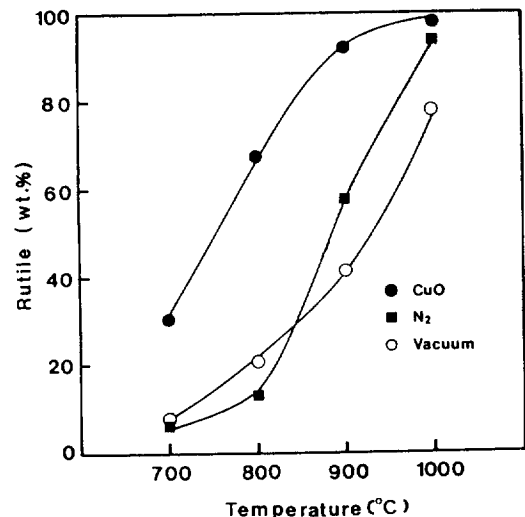
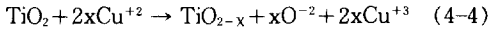


Fig.13. Effect of 1wt.% CuO, N<sub>2</sub> gas and vacuum on rutile weight fraction.

이온이 확산되고 이  $\text{Cu}^{+2}$ 이온이 하나의 산소 공공을 형성한 후 새로운 티타네이트 화합물 즉  $\text{CuO-TiO}_2$  화합물을 형성한 후에 구리화합물의 산화에 의한  $\text{TiO}_2$ 의 환원, 최종적으로  $\text{TiO}_2$ 내부에  $\text{CuO}$ 의 고상용액을 형성하는 단계로 나눌 수 있다. 여기에서  $\text{Cu}^{+2}$ 와  $\text{TiO}_2$ 와의 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



이러한 단계를 거치면서  $\text{CuO}$ 는  $\text{TiO}_2$ 결정구조에 영향을 미치는데, 즉 Anatase형 안에서 격자결합을 유발시켜 Rutile형으로의 전이를 촉진시키는 결과라 할 수 있다. 따라서 Rutile형으로의 상전이에 있어서 산소공공의 존재여부가 전이에 영향을 주는 주된 변수이며, 진공분위기하에서도 격자결합에 따른 결정구조의 변화가 전이를 억제하는 요인임을 알 수 있다.

이상으로부터 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이 기구는 Rutile 핵생성의 자리가 될 수 있는 다른 종의 이온의 확산, 음이온 공공의 형성, 티타네이트 화합물 형성( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ )에 의해서 일어난다고 요약할 수 있다. 또한 전이는 Anatase형  $\text{TiO}_2$ 의 표면에서 내부로 진행이 된다고 볼 때 이 과정에서 형성된 음이온 공공의 확산속도가 전체적인 전이속도를 결정하며, 또한 Anatase형의 표면 특성에 따라 전이가 제한받는다 는 사실도 추측할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구는 염소법으로  $\text{TiCl}_4$ 와  $\text{O}_2$ 를 기상반응시켜  $\text{TiO}_2$  초미립자를 제조하여 생성된 Anatase형  $\text{TiO}_2$ 를 대상으로 Anatase-Rutile의 상전이, 첨가제 및 기체분위기의 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Anatase-Rutile의 상전이 반응에서 주된 변수는 온도이며, 속도식은 Avrami식의 핵생성과 성장모델을 따른다고 할 수 있으며, 활성화 에너지는 35 kcal/mole이었다.
2. 첨가제 및 기체분위기의 영향에 대해서  $\text{CuO}$ 의 첨가는 전이를 촉진시키는 역할을 하였으며, 진공분위기는 억제시키는 것으로 나타났다.

3. Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이 기구는 Rutile 핵생성 자리가 될 수 있는 외부 이온의 확산 또는 기체분위기의 영향에 의해 음이온 공공을 형성하고, 음이온 공공은 티타네이트 화합물을 생성한다. 이런 단계를 거치면서 Anatase형에서 격자 결함을 유발시켜 Rutile형으로의 전이에 영향을 미친다.

## 참 고 문 헌

1. D. C. Cronemeyer : Phys. Rev., Vol. 87, No. 5 (1952), 876-886
2. R. G. Breckenridge and W. R. Hosler : Phys. Rev., Vol. 91, No. 4(1953), 793-802
3. D. T. Cromer and K. Herrington : J. Am. Chem. Soc., Vol. 77(1955), 4707-4709
4. A. P. George, R. D. Murey and E. R. Plase : Faraday Symp. Chem. Soc., Vol. 7(1973), 63-71
5. H. Komiyama, T. Kanai and H. Inoue : Chem. Lett., (1984), 1283-1286
6. Y. Suyama and A. Kato : Yogyo-Kyokai-Shi, Vol. 86, No. 3(1978), 119-125
7. L. H. Edelson and A. M. Glaeser : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 4(1988), 225-235
8. W. F. Sullivan and J. R. Coleman : J. Inorg. Chem., Vol. 24, No. 2(1962), 645-611
9. K. J. D. Mackenzie : Trans. J. Br. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 2(1974), 29-34
10. K. V. Rao, S. V. N. Naidu and L. Iyengar : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53, No. 3(1970), 124-126
11. A. R. West : "Solid State Chemistry and its Application", John Wiley, New Delhi(1984)
12. J. A. Hedval : "Solid State Chemistry", Elsevier, Amsterdam(1966)
13. N. B. Hannay : "Solid State Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey(1967)
14. M. Avrami : J. Chem. Phys., Vol. 8(1940), 212-224



15. E. F. Heald : American Mineralogist, Vol. 57  
(1972), 10-23

16. K. J. D. MacKenzie : Trans. J. Br. Ceram. Soc.,

Vol. 74, No. 3(1974), 77-84

17. R. D. Shannon and J. A. Pask : J. Am. Ceram.

Soc., Vol. 48, No.8(1965), 391-398