[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 4 (1994)

열처리에 의한 함수 티타니아의 구조적 변화

최 병 철 · 이 문 호
영남대학교 금속공학과

Structural Changes of Hydrous Titania by Heat-Treatment

Byung-Cheul Choi and Moon-Ho Lee
Department of Metallurgical Engineering, Yeungnam University

초 록 열처리에 따른 함수 티타니아의 구조변화를 X-선 회절, 투과전자현미경, 적외선 흡수 및 라만 분광분석 등을 통하여 조사하였다. 과산화수소와 사염화티탄의 혼합용액으로부터 30℃, pH 9에서 함수 티타니아를 제조하였다. 침전물은 완전하게는 결정화되지 않은 anatase형의 티타니아였다. 700℃까지 열처리온도가 증가함에 따라 anatase의 결정성은 증가하였으며, 입성장은 높은 온도에서 일어났다. 700℃에서 anatase로부터 rutile형이 생성되었다.

Abstract Structural changes of hydrous titania by heat-treatment was investigated with XRD, TEM, FT-IR, Raman spectral analyses. The hydrous titania was derived from a mixed solution of titanium tetrachloride and hydrogen peroxide at 30℃ and pH of 9.0. The precipitate was an anatase form of titania with less-developed crystalline structure. With increasing annealing temperature ranging up to 700℃, the crystallinity of anatase increased, and the particles were grown at high temperature. The rutile form of titania was developed from the anatase at 700℃.

1. 서 론

공침법으로 $PbTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$계 등을 합성하는 경우에는 질산염과 염화물이 원료로 주로 사용된다[1,2]. Ti의 원료로 사용되는 사염화티탄($TiCl_4$)은 수화반응중에 강한 발열 반응을 일으키며 metatitanic acid, orthotitanic acid, γ-titanic acid 등의 수화물형 침전체로 석출되는데, 이를 800~1000℃에서 열처리하면 TiO_2(rutile)가 얻어진다[3].

용액으로부터 분체를 합성할 때는 금속 수산화 착이온을 양이온 전구체(precursor)로 사용하므로, $TiCl_4$를 사용하는 경우에는 침전반응 전에 수화반응이 일어나지 않도록 티타닐(titanyl) 수용액내의 Ti이온을 안정화시켜야 한다. 수화반응의 억제는 과산화수소를 첨가하여 퍼옥소(peroxo)종의 이온을 형성시키거나, 냉수를 사용하여 열가수분해를 억제시키면 가능한 것으로 알려져 있다[4].

본 연구에서는 과산화수소를 사용하여 침전이 없는 깨끗한 티타닐 수용액을 제조하고, 이 수용액으로부터 30℃, pH 9에서 함수 티타니아(hydrous titania)를 제조한 다음, 350℃, 700℃에서 열처리하여 TiO_2를 제조하였다. X-선회절시험, FT-IR 및 Raman 분광분석, 투과전자현미경(TEM) 관찰 등을 통하여 생성물의 결정상, 결정성, 형태, 구조적변화 등을 조사하였다.

2. 실 험 방 법

본 실험에서는 Ti의 원료로 사염화 티탄($TiCl_4$)*을, 수화반응 억제를 위하여 과산화수소(H_2O_2)를, 침전제로 암모니아수를 각각 사용하였다. 0℃에서 사염화티탄과 증류수를 혼합하여 사염화티탄 수용액(1M)을 제조한 후, Ti 1mol에 대해 1.1mol의 H_2O_2를 첨가하여 Ti이온을 안정화시켜 밝은 오렌지색의 깨끗한 티타닐 수용액을 제조하였다. 연동(peristaltic) 펌프를 이용하여 5ml/min의 속도로 티타닐 수용액을 30℃로 유지된 반응기에 공급하고, 동시

에 NH_4OH를 적하시켜 pH 9를 유지하여 흰색의 침전물을 제조하였다. 침전물을 수세 및 여과하여 80℃에서 진공 건조시켰다.

침전물과 이를 350℃, 700℃에서 30분 동안 공기중에서 하소시킨 시료들에 대하여 X-선 회절(XRD)+, 투과전자현미경(TEM)++, 적외선(IR)+++ 및 라만(Raman)++++ 분광분석 등으로 결정성 및 상분석을 하였다. X-선 회절은 Cu Kα(1.5406Å)와 Ni필터를 사용하여 step scan mode(step width ; 0.4°, step time ; 20sec)로 시험하였다. 적외선 분광분석은 KBr로 만든 시편을 이용해 400~4000cm^{-1}의 범위에서 투과법으로 행하였으며, 라만 분광은 100~1500cm^{-1}에서 Ar(514.5nm) 레이저를 이용해 분석하였다.

*) ACS reagnet, Alfa, Danvers, MA, U.S.A.

+) DT-500, Diffractometer, Siemens, Germany

++) Hitachi H-600, Hitachi Electric Co., Japan.

+++) FT-IR ; IFS-45, Bruker, U.S.A.

++++) JASCO NR-1000, Japan Spectroscopic Co., Japan

3. 결과 및 고찰

(1) 생성물의 상분석

$3d^24s^2$의 전자구조를 가지는 Ti에서 4개의 전자를 제거하는데 필요한 에너지는 대단히 높기 때문에 Ti(Ⅳ) 수용액에는 Ti^{4+} aqueous ion은 존재하지 않으며, 옥소(oxo) 화학종만 존재한다고 알려져 있다. 일반적으로 인정되고 있는 Ti(Ⅳ)의 aqueous종은 $Ti(OH)_2^{2+}$이며, 이것은 아래와 같은 수화반응을 일으킨다[5].

$$Ti(OH)_2^{2+} + H_2O \rightarrow Ti(OH)_{4(aq)} + 2H^+ \quad \cdots(1)$$

$$Ti(OH)_2^{2+} + H_2O \rightarrow Ti(OH)_3^+ + H^+ \quad \cdots\cdots(2)$$

그러나 H_2O_2를 가하여 수화반응을 억제시키면 peroxotitanyl 이온($[Ti(O_2)(OH)_{aq}]^+$)이나 수화된 과산화 티타늄 이온($[Ti(OH)_2(H_2O)_2(H_2O_2)_2]^{2+}$)이 형성된다[6,7]. 이러한 착이온의 존재는 수용액의 색이 각각 진한 오렌지색, 노란색인 것으로부터 확인될 수 있다. 본 실험에서 H_2O_2를 첨가하여 제조한 티타닐 수용액은 밝은 오렌지색이었으므로, 두 종류의 이온이 동시에 존재한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 1은 수세하지 않은 침전물과 수세한 침전물 그리고 하소시킨 시료들에 대한 X-선 회절 시험 결과이다. 침전물에는 적은 양의 anatase와 많은 양의 염화암모늄(NH_4Cl)이 혼재하여 있으나, 염화암모늄은 물에 잘 녹으므로 수세후에는 anatase형 TiO_2만 관찰되었다. 하소온도가 350℃, 700℃로 증가함에 따라 anatase의 회절 강도는 증가하였는데, 700℃에서는 rutile도 anatase와 함께 관찰되었다.

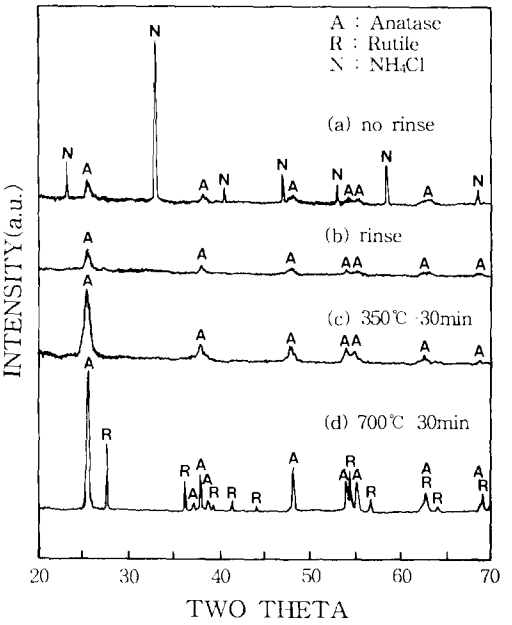

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO_2-precipitate :
(a) as-prepared(no rinse), (b) as-prepared (rinse) and calcined for 30 min. at (c) 350℃ and (d) 700℃

Fig. 2는 침전물(no rinse)과 350℃, 700℃에서 하소시킨 시료에 대한 적외선 흡수 스펙트럼들이다. 침전물의 경우, 고상 NH_4Cl에 해당하는 흡수대가 1400cm^{-1}(ν_4), 1732cm^{-1}($\nu_4+\nu_6$), 2000cm^{-1} ($\nu_2+\nu_6$), 2797cm^{-1}($2\nu_4$), 3031cm^{-1}(ν_1), 3134cm^{-1}(ν_3)에 나타나며, Ti에 결합되어 있는 물분자(HOH)의 굽힘진동과 hydroxyl기의 신축진동[8]에 기인된 흡수대가 1632cm^{-1}와 3400cm^{-1}에 각각 나타났다. 650cm^{-1}의 폭 넓은 흡수대는 Ti-O에 의한 전형적인 흡수대이지만, XRD에서 확인된 anatase상의 흡수대는 관찰할 수 없었다. 350℃에서 하소시킨 시료에는 물분자의 굽힘진동에 의한 흡수대가 1632cm^{-1}와 3400cm^{-1}에 여전히 존재하며 NH_4^+의 흡수대도 1400cm^{-1}에 잔류하고 있다. 또한 anatase에 해당하는 것

으로 판단되는 흡수대[9]가 700cm^{-1} 이하에 나타났다. 700℃에서 하소시킨 시료에서 3400cm^{-1}의 약한 broad band는 시료 표면의 흡착수에 기인된 흡수대로 볼 수 있으므로 Ti에 결합된 물분자의 흡수대는 없는 것으로 생각된다. 또한 530cm^{-1}의 흡수대는 rutile의 흡수대(E_u)[9]에 해당되므로, 이 경우에 700cm^{-1}이하의 흡수대는 anatase와 rutile의 흡수대가 동시에 간여하여 형성된 것으로 판단된다.

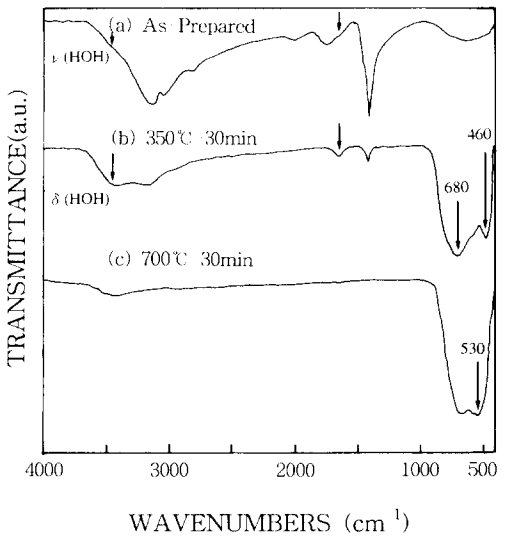

Fig. 2. FT-IR spectra of TiO_2-precipitate : (a) as-prepared(no rinse) and calcined for 30min. at (b) 350℃ and (c) 700℃.

물분자의 굽힘진동(1632cm^{-1})이 700℃에서 하소시킨 시료에는 나타나지 않고 350℃에서 하소시킨 시료에는 잔류하므로, 침전물은 최소한 350℃의 하소까지는 여전히 hydrous anatase상으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 침전물과 하소시킨 시료들에 대한 Raman 분광 분석 결과이다. 단위포(unit cell) 당 2개의 원자와 D_{4h}^{19}의 공간군을 가지는 anatase와 D_{4h}^{14}의 공간군을 가지는 rutile의 Raman active mode[10]는 각각 $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ (6개)와 $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$(4개)가 존재한다는 것을 group분석에 의해 알 수 있다. 700℃에서 하소시킨 시료에는 anatase active mode에 해당하는 스펙트럼이 146.5cm^{-1}(E_g), 405cm^{-1}(B_{1g}), 525cm^{-1}($A_{1g}+B_{1g}$), 645cm^{-1}(E_g)에 존재하며, rutile active mode에 해당하는 스펙트럼이 143cm^{-1}(B_{1g}), 445cm^{-1}(E_g), 615cm^{-1}(A_{1g}), 810cm^{-1}(B_{2g})에 존재하였다. 또한 침전물과 350℃에서 하소시킨 시료에는 anatase active mode만이 관찰되었다.

이상의 X-선 회절시험, IR 및 라만 분광분석 결과들로부터 침전물과 350℃에서 열처리된 분말은 anatase형 TiO_2이며, 700℃에서 하소된 분말은 anatase형과 rutile형이 혼재되어 있는 결정 TiO_2임을 알 수 있다.

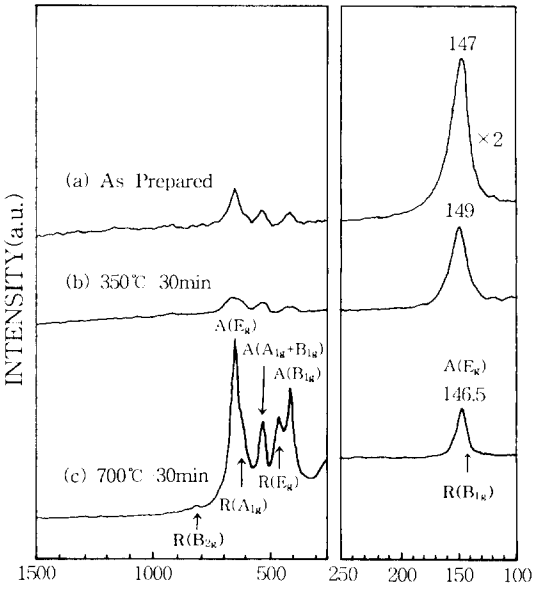

Fig. 3. Raman spectra of TiO_2-precipitate (a) as-prepared and calcined for 30min at (b) 350℃ and (c) 700℃.

(2) 결정성 조사

라만 스펙트럼에서 하소온도에 따른 anatase의 E_g mode 이동과 반가폭(full-width half-maxima) 변화를 table 1에 정리하였다. 침전물에 비해 350℃에서 하소시킨 시료의 E_g mode는 높은 파수(wavenumber)로 이동되었으며, 700℃

Table 1. Full-width Half-maxima(FWHM) and Wave-number Shift of Raman Peak for E_g Mode as a Function of Heat-treating Temperature.

HEAT-TREATING TREMPERATURE	AS-PREPARED	350℃	700℃
WAVENUMBER(cm^{-1})	147	149	146.5
FWHM(cm^{-1})	17	15	9.5

에서 하소시킨 시료에서는 다시 낮은 파수로 이동되었다. E_g mode가 높은 파수로 이동되는 것은 격자 진동에 관계된 phonon에너지의 증가를 의미하므로, 147cm^{-1}에서 149cm^{-1}로의 이동은 anatase의 결정성 향상에 기인된 것으로 생각할 수 있으나, anatase와 rutile이 공존한 700℃의 경우에 다시 낮은 파수로 이동되는 이유는 설명할 수 없었다. 하소온도가 350℃, 700℃로 증가함에 따라 라만 peak의 반가폭은 감소하였는데, 침전물과 350℃에서 하소시킨 시료 간의 반가폭 차보다 350℃와 700℃에서 하소시킨 시료들 간의 반가폭 차가 큰 값을 나타내었다. 일반적으로 반가폭의 감소는 결정성의 향상이나 입성장에 기인된 것[10]으로 해석되므로, 반가폭의 변화 원인을 명확하게 이해하기는 어렵다. 열처리에 따른 결정성 향상과 입성장을 명확히 규명하기 위해서 라만 분광분석에서 사용된 시료에 대해서 X-선 회절시험을 행하였다.

X-선 회절 시험 결과로부터 얻은 적분강도는 SnO_2분말(99.9%, mean particle size=300Å)을 기준 물질로 하여 상대 적분 강도비로 측정되었는데, 시료와의 혼합비율은 1:1로 하였다. Fig. 4

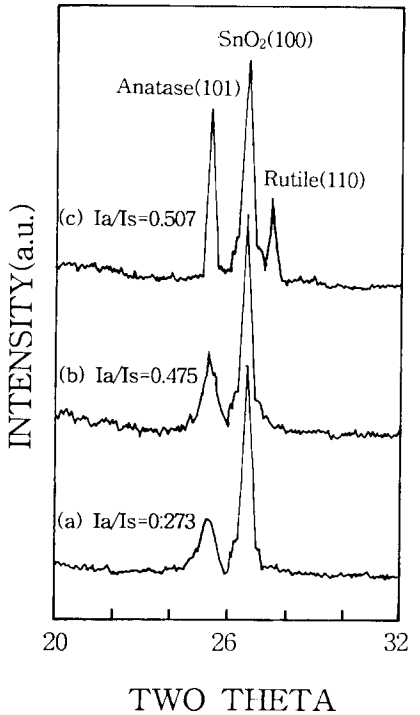

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO_2(anatase). where $Ia/Is = I(101)_{anatase}/I(100)_{SnO2}$

에 나타나 있는 X-선회절시험 결과에서 SnO_2의 (100) peak에 대한 anatase의 (101) peak의 적분강도비는 침전물의 경우 0.273, 350℃ 하소 분말의 경우 0.475, 700℃ 하소 분말의 경우 0.507로 각각 나타났으며, peak의 반가폭도 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 따라서 라만 분광분석 결과와 마찬가지로 하소온도가 증가함에 따라 결정성의 증가나 결정립의 성장에 의해서 적분강도가 증가하고 반가폭이 감소한 것을 알 수 있다. 그리고 X-선회절시험 결과로부터 평균입도와 결정구조의 fluctuation($\Delta d/d$: mean fluctuation of interplanar spacing)을 구하였는데, 그 방법은 다음과 같다.

X-선 회절로부터 구한 회절각도(θ)와 반가폭($\Delta\theta$)으로부터 다음의 식 (3)에 의해 $\Delta d/d$를 구할 수 있으며, $\sin\theta = 0$일때 외삽법

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos\theta \cdot \Delta\theta}{\sin\theta} \quad \cdots\cdots(3)$$

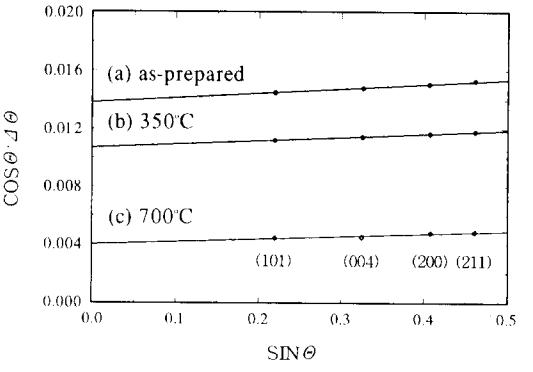

Fig. 5. Variation of $\cos\theta \cdot \Delta\theta$ with $\sin\theta$ for the XRD patterns of anatase, shown in Fig. 1.

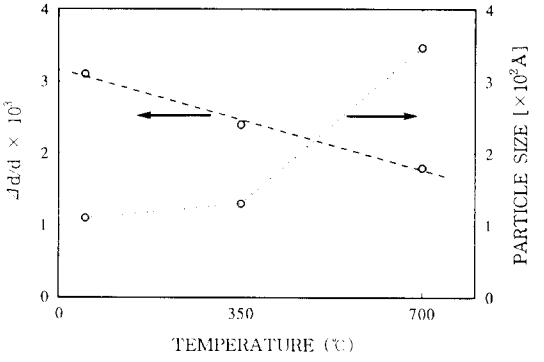

Fig. 6. Variation of $\Delta d/d$ and particle size with heat-treating temperature, calculated from Fig. 5.

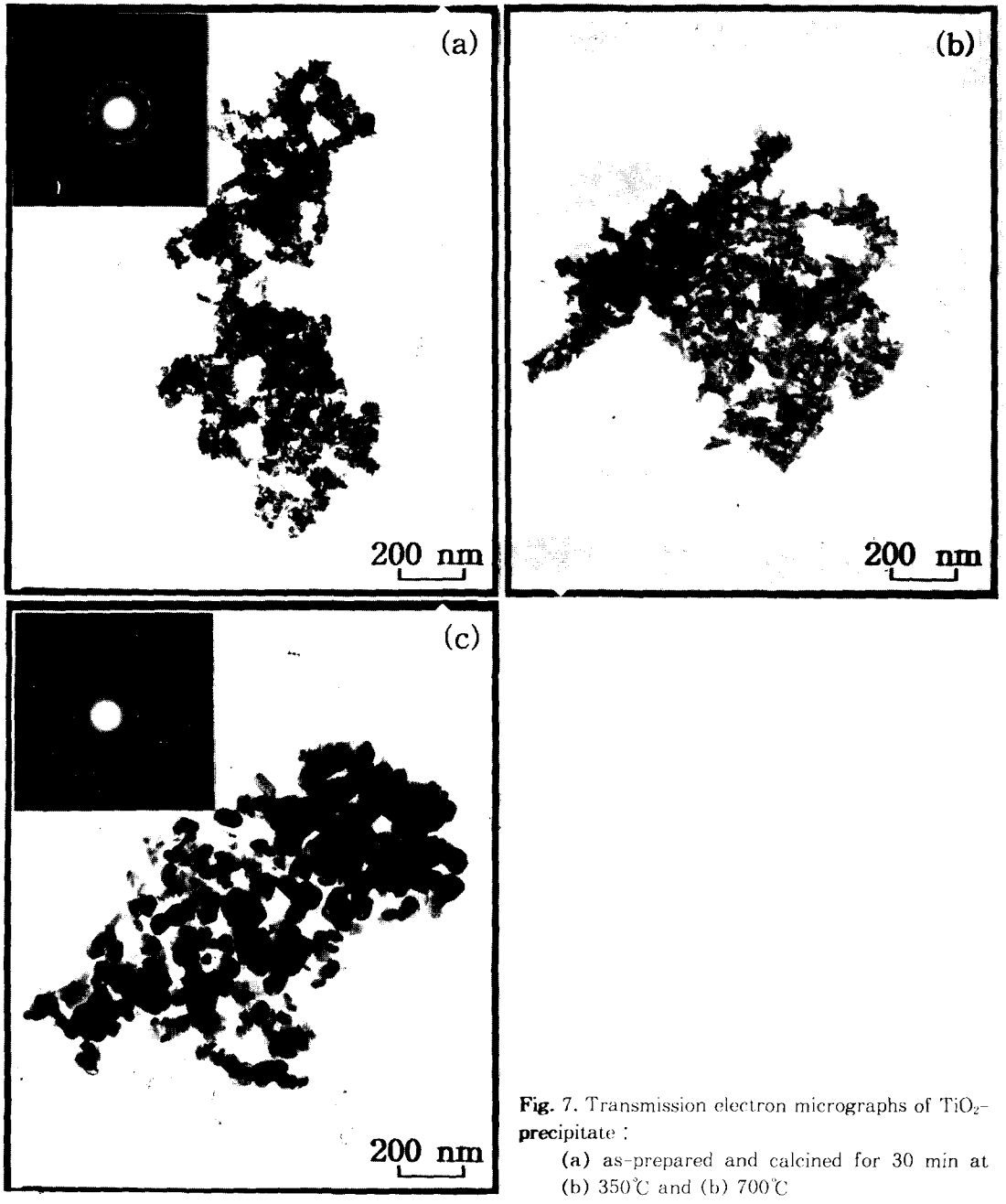

Fig. 7. Transmission electron micrographs of TiO_2-precipitate :
(a) as-prepared and calcined for 30 min at (b) 350℃ and (b) 700℃

으로 구한 $\cos\theta \cdot \Delta\theta$를 식 (4)의 Scherrer equation에 대입하여 입도(t)

$$t = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta \cdot \Delta\theta} \quad \cdots\cdots(4)$$

를 구할 수 있다. Fig. 5는 식 (3)을 나타낸 것인데, 직선의 기울기는 $\Delta d/d$를 의미한다. Fig. 5에서 구한 $\Delta d/d$와 결정립의 크기를 열처리 온도에 따라 나타내면 Fig. 6과 같이 된다. 350℃에서 하소된 경우에는 결정립의 크기 증가가 아주 작지만, 700℃에서 하소된 경우에는 350℃에 비하여 3배 이상의 입성장을 보여 주고 있다. $\Delta d/d$는 결정에서 면간거리의 평균섭동을 나타내므로 이의 감소는 결정성의 향상을 의미한다. 따라서 열처리온도가 증가함에 따라 $\Delta d/d$가 완만하게 직선적으로 감소하였으므로, 결정성은 급격하지는 않지만 다

소 향상되었음을 알 수 있다.

투과전자현미경으로 관찰한 각 분말들의 크기와 형태는 Fig. 7과 같다. 침전물과 350℃에서 하소시킨 시료는 선명한 ring pattern을 나타내며 입도는 거의 비슷한데 반하여 700℃에서 하소시킨 시료는 불연속 ring pattern을 나타내며 입도는 이들에 비하여 훨씬 조대함을 알 수 있는데, 이것은 Fig. 6에 나타나 있는 X-선 회절시험으로부터 구한 입도 변화의 경향과 일치하며, 라만 peak의 반가폭 감소 경향과도 일치한다.

이상의 결과들로부터 침전물과 350℃, 700℃에서 하소시킨 시료들에 대한 anatase의 결정성은 하소온도가 증가함에 따라 점진적으로 증가하지만, 입도는 하소온도가 350℃에서 700℃로 변할 때 급격하게 증가함을 알 수 있다. 따라서 350℃에서 하소시킬 경우에는 입성장보다 결정성 향상이 지배적으로 일어나며, 700℃에서 하소시킬 경우에는 결정성의 향상보다는 입성장이 지배적으로 일어난다는 것을 유추할 수 있다.

4. 결 론

사염화티탄 수용액(1M)에 1.1mol의 H_2O_2를 첨가하여 Ti이온이 안정하게 존재하는 티타닐 수용액을 제조하고, 이 수용액에 침전제로 암모니아를 가하여 30℃, pH 9에서 얻어진 함수 티타니아 침전물과 350℃, 700℃에서 하소시킨 분말에 대하여 상분석과 결정성 조사를 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 함수 티타니아 침전물과 350℃에서 하소시킨 분말은 anatase형 TiO_2이며, 700℃에서 하소시킨 분말은 anatase와 rutile이 혼재된 TiO_2이다.

2) 하소온도 증가에 따라 anatase의 결정성이 향상되고, 결정립이 성장하여 크기가 증가한다. 350℃에서는 결정립의 성장보다는 결정성의 증가가 지배적으로 일어나고, 700℃에서는 결정성의 증가보다는 결정립의 성장이 지배적으로 일어나는 것으로 추측된다.

참 고 문 헌

1. V.R. Palkar and M.S. Multani, Mat. Res. Bull., **14** (10), 1353 (1979).
2. R.W. Schwartz, D.J. Eichorst and D.A. Payne, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **73**, 121 (1986).
3. 柳田博明 等, ファインセラミックス事典, pp.302, 持報堂出版, 東京(1987).
4. 村田充弘, "チタン鹽の製造方法," 日本公用特許公報, 531-534 (1972).
5. C.F. Baes, Jr. and R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, pp.147-152, John Wiley & Sons Inc., New York (1976)
6. E. Kanezaki, T. Sakamoto and A. Ookubo, J. Mat. Sci. Lett., **12**, 669 (1993).
7. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., pp.334, John Wiley & Sons Inc., New York (1972).
8. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., pp.131, John Wiley & Sons Inc., New York (1986).
9. J. Takahashi and T. Ohtsuka, J. Am. Ceram. Soc., **72** (3), 426 (1989).
10. M. Ocana, J.V. Garcia-Ramos, and C.J. Serna, J. Am. Ceram. Soc., **75** (7) 2010 (1992)