

《論 文》

## 열처리에 의한 TiO<sub>2</sub> 미립자의 결정구조 변화

김성중 · 장경환\*\* · 진영철\* · 정경락\*\*

이리농공전문대학 화학공업과

\*전북대학교 공과대학 금속공학과

\*\*전북대학교 공과대학 화학공학과

### The Change of Crystal Structure of TiO<sub>2</sub> Fine Powders by Heat Treatment

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

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

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

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

### ABSTRACT

Anatase TiO<sub>2</sub> particles prepared by experiment were used to study the change of crystal structure by calcination temperature.

The results were as follows.

Crystallite size of anatase TiO<sub>2</sub> particles increased with calcination temperature. The rate of increasing the crystallite size of anatase TiO<sub>2</sub> particles was decreased below 700°C and was markedly increased above 700°C.

Unit cell volume of TiO<sub>2</sub> was expanded at low temperature and was contracted at high temperature. This result means that the growth of crystallite size was occurred in the direction.

### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 현재 사용되고 있는 백색안료의 주종을 이루고 있으며 페인트, 종이 플라스틱, 고무 등에 널리 사용되고 있다. TiO<sub>2</sub>의 안료로서의 우수성은 착색력이 매우 높고 화학적, 열적 안정성 및 자외선에 대한 저항력이 크다는 점에 있다. 따라서 현재 세계적으로 쓰이는 백색안료의 80%를 TiO<sub>2</sub>가 차지 하고 있다<sup>1)</sup>. 이

러한 TiO<sub>2</sub>의 결정형태에는 Rutile형, Anatase형, Brookite형의 3종류가 있지만 공업적으로 얻을 수 있는 형태는 Rutile형과 Anatase형이다. 백색안료로서는 Rutile형이 Anatase형보다 착색력이나 내후성이 우수하기 때문에 효용가치가 높다. 또한 TiO<sub>2</sub>는 안료뿐만 아니라 최근에는 새로운 기능을 갖는 열 및 전기 전도성, 고효성 촉매용 입자 등으로 개발하려는 방향으로 연구가 진행되고 있다<sup>1-4)</sup>.

TiO<sub>2</sub>는 1900년대 미국과 유럽에서 상업적인 목적으로 생산되기 시작하였으며 일본에서는 1930년대에 상업화되었다. 국내에서는 TiO<sub>2</sub>가 연간 15,000톤 정도 Anatase형을 생산하고 있지만 Rutile형은 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다<sup>9)</sup>. 또한 앞으로 국내의 TiO<sub>2</sub>의 수요는 계속 증가될 것으로 전망된다. 이러한 점에서 볼 때, TiO<sub>2</sub>의 생산과 특히 Rutile형의 국내생산이 절실히 요구된다.

TiO<sub>2</sub>의 열적거동은 제조과정에서 일어나는 화학적, 물리적 변화에 수반되는 중요한 요인이다. 그러므로 염소법에 의한 상업적인 TiO<sub>2</sub>의 제조에 있어서 TiO<sub>2</sub>의 calcination은 기본적인 단계이며 열적거동의 지식은 매우 중요하다. TiO<sub>2</sub>의 두 결정형에서 관심분야는 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이, 열처리 동안의 입자크기와 성장 등이라 하겠다.

따라서 본 연구에서는 염소법으로 자체 제조한 TiO<sub>2</sub> 입자를 사용하여 Anatase형과 Rutile형에 대해서 열처리온도에 따른 결정크기, 격자상수의 변화를 검토하여 실험조건에 따른 전이와 결정구조에 대한 기초적인 자료와 방안을 모색하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 시료는 TiCl<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 850℃에서 기상반응시켜 생성된 99% Anatase형 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다.

본 실험에 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응로는 Lindberg제 Tube형을 사용하였다. 반응로 내부에 내경 25mm, 길이 600mm의 석영관을 삽입하였으

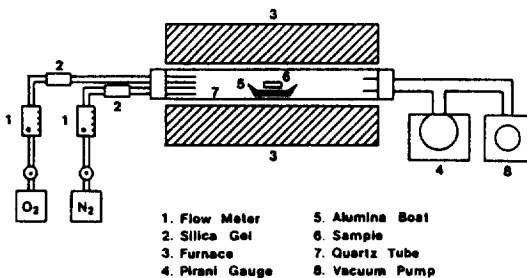


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

며, 로의 중심부에 시료를 담은 알루미늄 보트를 위치시켜 열처리하였다. 또한 열처리에 사용된 모든 시료는 소정의 온도에 도달하기 전에 10분동안 반응로 안에서 가열시켜 시료속에 존재하는 휘발성분을 제거한 후 실험하였다.

### 2.2. 분석

Anatase형과 Rutile형의 구별은 X-선 회절상의 Bragg각을 이용하여 면간거리 d값을 계산한 후 JCPDS 카드상의 d값과 비교하여 구분하였다. 결정크기는 반가폭을 이용한 Scherrer식과 Warren식으로 계산하였으며, 내부표준시료는 MgO를 사용하였다<sup>6-12)</sup>. 또한 격자상수는 정방정계에서 면간거리 d와 결정면(hkl)과의 관계식에 적용하여 계산하였다.

실험에 사용된 XRD는 RIGAKU DMax를 사용하였고, 분석조건은 30KV, 30mA, CuK $\alpha$ , Scan speed ; 2°/min이었다.

열분석(DTA)은 Shimadzu DT-30을 이용하여 승온속도 10℃/min, Chart speed 5mm/min로 하여 20℃~1100℃ 범위내에서 상전이온도를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Anatase형 TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>입자의 열적거동을 관찰하기 위하여 850℃에서 제조한 99%의 Anatase형으로 열분석(DTA)실험을 하였다. 시료의 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

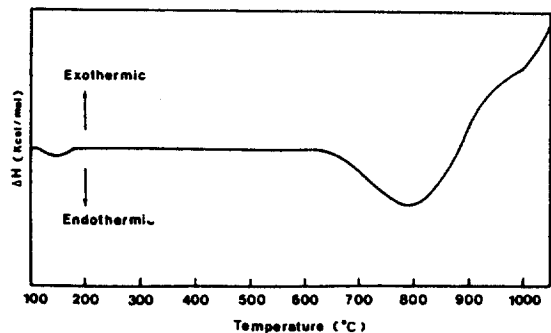


Fig. 2. DTA curve of anatase sample prepared at 850℃.

그림에서 처음의 흡열은 대략 120℃부근에서 일어났는데 이는 흡착수의 증발로 보이며, 800℃부근에서의 흡열은 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이에 해당하는 것으로 볼 수 있으며, 900℃이상의 발열은 결정 성장과 안정화에 기인한 것으로 생각된다. 열분석의 결과로부터 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이는 650℃ 부근에서 시작되어 1000℃이상의 고온영역까지 진행되는 것을 알 수 있다.

### 3. 2. 결정크기에 대한 온도의 영향

물질의 결정크기는 결정핵의 생성이나 성장조건에 의해서 결정되기 때문에 실험조건에 따른 결정크기의 변화는 생성입자의 특성에 영향을 미친다. 그러므로 생성입자의 결정크기에 대한 지식은 새로운 물질의 개발이나 제조에 있어서 필수적인 것이라 할 수 있다. 또한 결정크기는 그 물질의 결정구조와도 밀접한 관계가 있기 때문에 결정구조의 파악에 있어서도 중요하다.

본 실험에서는 TiO<sub>2</sub>를 열처리하는 동안에 결정크기의 변화를 관찰하였다. Fig. 3~6에 결정크기에 대한 온도의 영향을 나타내었다. Fig. 3은 Anatase형과 Rutile형에 대해 전체적으로 각 온도에서 평균치를 나타냈으며 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하

는 경향을 보이고 있다. Fig. 4는 Anatase형의 각 결정면에서 온도에 대한 결정크기의 변화를 나타낸다. 그림에서 700℃까지의 완만한 증가와 그 이상의 온도에서의 급격한 증가는 저온에서보다 고온에서 입자의 결정성장속도가 빠르게 진행된다는 것을 보여주는 것이다. 또한 (101)면, (004)면, (200)면에서 결정크기

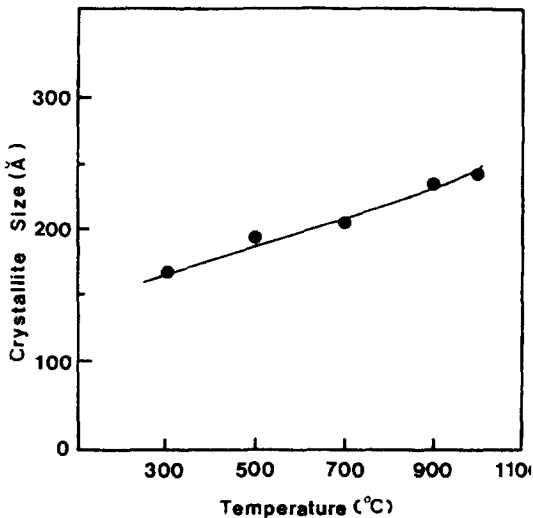


Fig. 3. Effect of calcination temperature on anatase and rutile crystallite size.

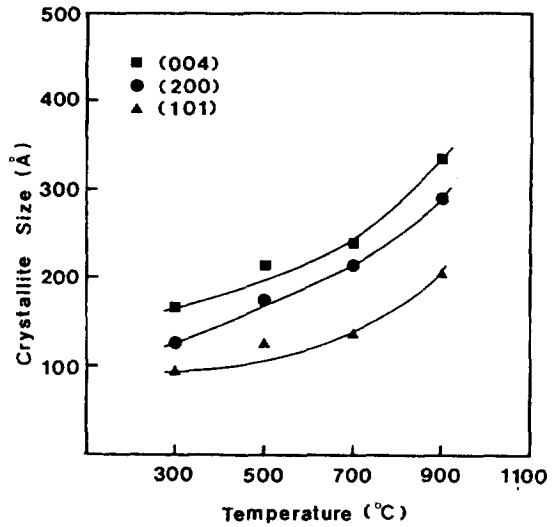


Fig. 4. Effect of calcination temperature on crystallite size of anatase.

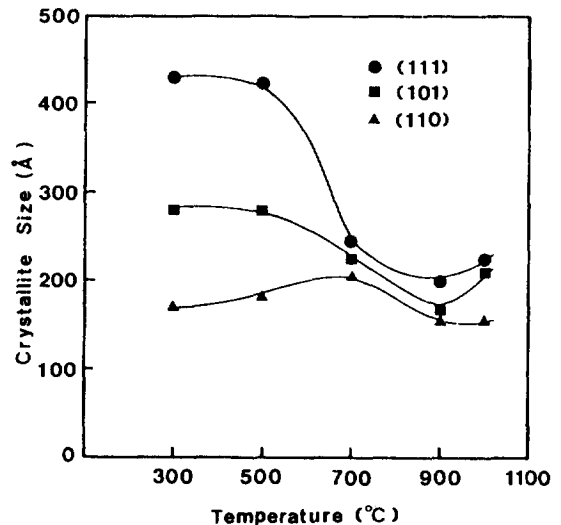


Fig. 5. Effect of calcination temperature on crystallite size of rutile.

는 온도에 따라 증가되는데 이는 각 결정면에서 전반적인 성장이 일어나기 때문이다. Fig. 5는 Rutile형의 (110)면, (101)면, (111)면에서 결정크기의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Anatase형과는 달리 온도의 증가에 따라 각 결정면에서의 크기는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 저온에서는 대부분이 Anatase형이기 때문에 Rutile형으로의 상전이가 일어나는 초기단계라 할 수 있으므로 온도의 영향을 크게 받지 않기 때문이다. 500°C 이상의 온도에서는 Anatase형에서 Rutile형으로의 전이가 활발하게 진행되어 안정한 형태의 결정으로 되는 과정에서 전체적인 결정수축이 일어났다고 볼 수 있으며 900°C 이상에서 결정크기의 증가는 대부분이 Rutile형으로서 결정의 안정화가 이루어진 후 다시 결정성장이 일어나기 때문이다.

Fig. 6에는 각 온도에서 X-선 회절을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 저온에서는 Rutile형이 거의 나타나있지 않지만 700°C부터는 상당한 Peak의 증가를 보여주고 있다. 이런 결과는 DTA 열분석에서도 나타난 바와 같이 650°C 부근에서부터 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이가 활발하게 진행된다는 것

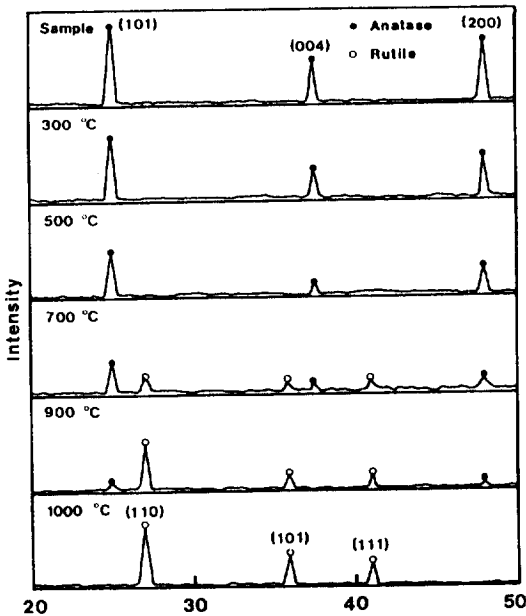


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of various calcination temperatures.

을 확인시켜 준다.

### 3. 3. 격자상수에 대한 열처리 온도의 영향

결정학적인 측면에서 격자상수는 금속이나 세라믹 등의 특성을 파악하는데 기본이 되는 물리량이라 할 수 있으며 결정구조뿐만 아니라 고용체의 성분도 파악할 수 있다. TiO<sub>2</sub>는 정방정계의  $a=b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  결정구조를 가진다.

본 실험에서 TiO<sub>2</sub> 열처리에 의한 Anatase형에서 Rutile형으로의 상전이 동안에 원자의 재배열로 인하여 격자상수의 변화가 예상된다. 이러한 영향을 관찰하기 위하여 상온에서 XRD를 이용하여 Anatase형과 Rutile형의 격자상수를 측정하였다. 이 결과를 Fig. 7~9에 나타내었다. 각 그림은 Fig. 3~5에서 측정된 결정크기의 시료에 대해서 Anatase형과 Rutile형의 각 단위포의 부피와 열처리 온도에 대해서 도시하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 온도에 따른 각 결정형의 부피 변화에 있어서 Anatase형은 저온에서는 부피가 증가하는 반면에 고온으로 갈수록 감소하였고, Rutile형에서는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이런 결과는 준안정상의 Anatase형의 저온에서, 즉 상전이가 일어나기 전에 팽창이 일어난다고 할 수 있으며, 상전이 후에는 Rutile형의 안정상으로 되는 과정에서 결정의 수축과 더불어 결정이 안정화 되기 때문이다. 또한 이러한 Anatase형의 팽창에

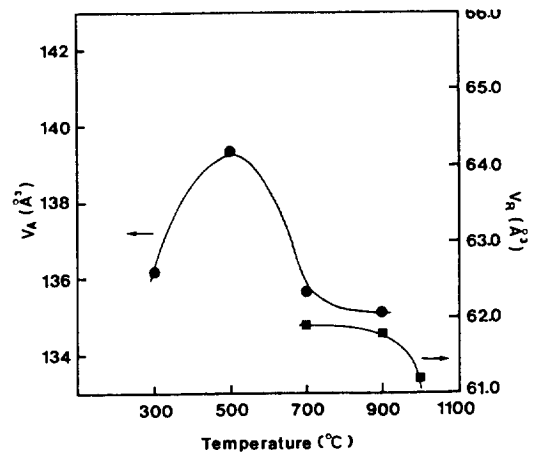


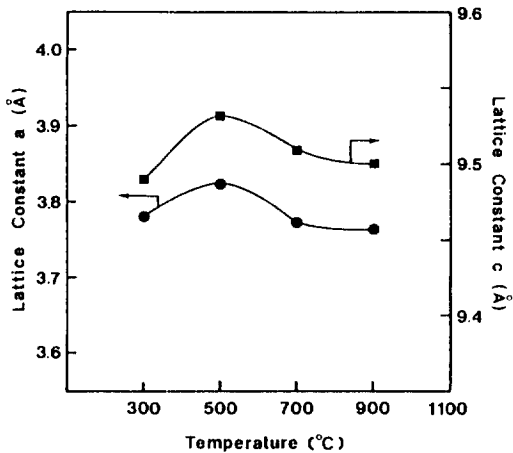
Fig. 7. Effect of calcination temperature on unit cell volume.

의해서 유발된 불규칙한 격자는 결정구조의 전이를 촉진시켜 주는 역할을 하는 것으로 추측할 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9에는 각 열처리 온도에 대한 Anatase형과 Rutile형의 a축과 c축의 격자상수 변화를 각각 나타내었으며, Table 1에 본 실험에서 측정된 격자상수 값을 나타내었다. Fig. 8은 Anatase형에서 a축과 c축의 격자상수 변화를 보여주고 있는데, 그림에서 보는 바와 같이 저온부근에서는 a와 c가 증가되었고 고온으로 갈수록 감소하였다. 이 결과를 Fig. 7의 결과와 비교하여 보면 격자상수 a와 c의 값에 따라 부피

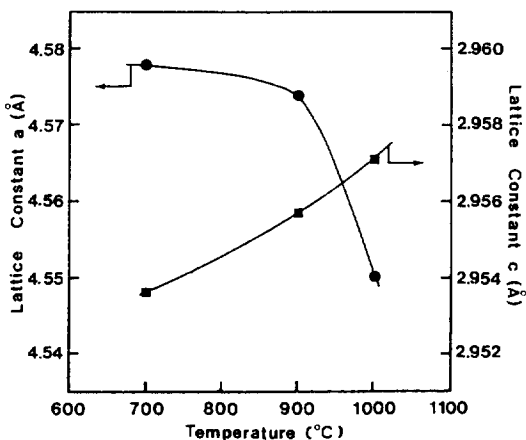
는 변화하기 때문에 Anatase형은 저온에서 격자상수가 증가하고 고온에서 감소하는 Fig. 7의 결과와 일치하고 있다.

**Table 1.** Lattice constants of anatase and rutile.

Crystal	Temperature (°C)	Lattice Constant(Å)		V=a <sup>2</sup> ×c(Å <sup>3</sup> )
		a	c	
Anatase	300	3.7878	9.4916	136.18
	500	3.8228	9.5346	139.34
	700	3.7769	9.5101	135.66
	900	3.7689	9.5099	135.08
Rutile	700	4.5787	2.9536	61.85
	900	4.5739	2.9557	61.83
	1000	4.5502	2.9566	61.21



**Fig. 8.** Effect of calcination temperature on lattice constants of anatase.



**Fig. 9.** Effect of calcination temperature on lattice constants of rutile.

Fig. 9는 Rutile형의 격자상수 a와 c의 변화를 나타낸다. 그림에서 볼때 Rutile형은 Anatase형의 격자상수의 변화와는 다른 양상을 보여주고 있다. 즉 Anatase형은 a와 c가 동일한 경향을 나타내고 있지만 Rutile형의 경우 a는 열처리 온도의 증가에 따라 감소하는데 비하여 c는 증가한다. 이러한 결과는 TiO<sub>2</sub> 입자가 고온에서 안정한 형태의 Rutile형으로 전이되는 과정에서 수축이 일어나는 동시에 TiO<sub>2</sub>결정은 c축 방향으로 성장이 일어나기 때문이다.

따라서 TiO<sub>2</sub>의 결정성장은 열처리 온도의 영향을 받으며, 결정성장은 a축 방향보다 c축 방향에서 우선적으로 일어난다고 추측할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 염소법인 TiCl<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub>를 기상반응시켜 생성된 Anatase형 TiO<sub>2</sub>에 대해서 Anatase-Rutile의 열처리 온도에 따른 결정크기, 격자상수와 결정구조의 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Anatase형 TiO<sub>2</sub>를 열분석한 결과 Anatase형에서 Rutile형으로의 전이는 650°C 부근에서 시작되어 1000°C 이상의 고온영역까지 진행되는 것을 알 수 있었다.

2) 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 결정크기는 증가하였으며, 저온에서보다는 고온에서 증가의 폭은 더욱 커졌다. Anatase형은 온도가 증가함에 따라 각 결정면에서 지속적으로 증가되었고, Rutile형은 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

3) 격자상수의 변화를 측정한 결과, Anatase형의 경우 저온에서 a와 c가 증가하였고 고온으로 갈수록 감소하였으며, Rutile형의 경우 온도가 증가함에 따라 a는 감소하였고 c는 증가하였다.

### 참 고 문 헌

1. D. E. Yates and T. W. Healy : J. C. S. Faraday, Vol. 1, No. 76(1980), 9-18
2. H. Komiyama, T. Kanai and H. Inoue : Chem. Lett., (1984), 1283-1286
3. L. J. V. Ruyven and J. D. Chase : Appl. Phys. Lett., Vol. 12, No. 6(1968), 214-216
4. M. Isca and E. Matijevic : J. Colloid Interface Sci., Vol. 68, No. 2(1979), 214-216
5. 손홍용, 박균영, 양현수 : 화학공업과 기술, Vol. 7, No. 3(1989), 337-346
6. K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu and P. L. N. Setty : Acta Cryst., Vol. 15(1962), 528
7. M. B. Bever : "Encyclopedia of Material Science and Engineering", Vol. 7, Pergamon Press, Oxford (1986)
8. D. Segal : "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials", Appendix, Cambridge, New York (1989)
9. 韓鳳熙 譯 : "X線回折", 半島出版社, 서울 (1990)
10. 加藤 誠軌 : "X線回折分析", 内田老鶴圃, 東京 (1990)
11. K. N. Tu and R. Rosenberg : "Analytical Techniques for Thin Films", Vol. 27, Academic Press, New York (1989)
12. G. V. Samsonov : "The Oxide Handbook", 2nd ed., IFI/Plenum, New York (1982)