

TiOCl₂ 수용액으로부터 자발적으로 일어나는 균일침전에 의한 결정상 TiO₂ 단분산 초미분체의 제조

김선재 · 박순동 · 전치중* · 김경호 · 이희균

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

*한양대학교 재료공학과

(1998년 8월 20일 접수)

Preparation of Mono-dispersed Ultrafine TiO₂ Crystalline Powders by Homogeneous Spontaneous Precipitation from Aqueous TiOCl₂ Solution

Sun-Jae Kim, Soon Dong Park, Chi-Jung Jeon*, Kyeong Ho Kim and Hee Gyoun Lee

Advanced Nuclear Materials Development Team

Korea Atomic Energy Research Institute

P.O. Box 105, Yusong, 305-600, Korea

*Department of Materials Engineering, Hanyang Univ.

Seoul, 133-791, Korea

(Received August 20, 1998)

요 약

TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂ 수용액이 0.67M Ti⁴⁺ 농도를 갖도록 희석시킨 후, 17°C~100°C에서는 물의 증발을 억제하거나 자유롭게 하는 방법으로 그리고 100°C~230°C에서는 물의 증발을 억제하는 방법으로 균일하게 침전시켜 40 nm~400 nm의 지름크기를 갖는 결정성 TiO₂ 단분산구를 제조하였다. 침전조건에 관계없이 모든 침전반응은 TiOCl₂ 수용액에서의 자발적인 pH 값의 감소와 함께 일어났으며 이때의 모든 침전체들은 침전반응 중에 루틸상과 아나타제상으로 결정화되었다. 65°C 이하는 물의 증발과는 관계없이 그리고 물의 증발을 억제하는 조건으로 얻을 수 있는 155°C 이상에서는 여러가지 침전조건에 관계없이 항상 순수한 루틸상 TiO₂가 형성되었으나, 중간 반응온도에서 물의 증발을 억제하지 않는 경우에는 70°C 이상부터 아나타제상 TiO₂가 형성되기 시작하여 95°C 이상에서 순수한 아나타제상 TiO₂가 형성되었고, 물의 증발을 억제시킨 경우에는 먼저 형성된 아나타제상이 루틸상으로 변태되어 침전체들이 형성되었다. 이러한 반응온도에 따른 침전현상은 TiOCl₂의 가수분해와 함께 먼저 생성된 핵들이 성장한 작은 침상입자들의 응집체 또는 미세한 cluster 내부에서 작용하는 모세관 압력, 반응속도 그리고 물의 증기압에 의해 결정구조가 결정되거나 바뀌는 결정화 단계로 이루어 지는 것으로 추정된다.

ABSTRACT

The mono-dispersed TiO₂ ultrafine particles with the diameters of 40 nm~400 nm were obtained from aqueous TiOCl₂ solution with 0.67M Ti⁴⁺ concentration prepared diluting TiCl₄ using homogeneous spontaneous precipitation process. The process was carried out under the conditions to protect H₂O evaporation completely or to make it freely in the ranges of 17°C~100°C and to protect it completely in the ranges of 100°C~230°C. With the spontaneous hydrolysis of TiOCl₂, which means the natural decrease of pH value in the aqueous TiOCl₂ solutions, all the mono-dispersed precipitates were crystallized with anatase or rutile TiO₂ phase during the reaction regardless of various conditions. TiO₂ precipitate with rutile phase was fully formed at the temperatures below 65°C, which were not involved in the evaporation of H₂O, and above 155°C, which were possible to obtain by suppressing it. TiO₂ precipitate with rutile phase including small amount of anatase phase started to be formed in the intermediate temperatures above 70°C showing the full formation of anatase above 95°C under the free evaporation of H₂O. However, in the case of completely suppressing H₂O evaporation, TiO₂ precipitate with anatase phase that had been already formed by rapid reaction at the higher temperatures was fully transformed into the precipitate with rutile phase. These cry-

stallization behaviors of TiO₂ precipitates with the reaction temperature would be caused due to the existences of the capillary pressure between the agglomerated needle-shaped particles or the ultrafine clusters, the reaction rate and the vapor pressure of H₂O.

Key words : Rutile, Anatase, TiO₂, Homogeneous precipitation, TiOCl₂

1. 서 론

자외선을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료로서 널리 사용되는 루틸상 TiO₂는 다른 재료에 비해 유전상수가 커서 전자 device의 유전체 재료에 사용하거나 굴절률이 높고 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 광학렌즈의 코팅재료에 적용하기 위해 많이 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이때, 광학 및 전자기기에서 적용되는 TiO₂의 형태는 박막으로서 보통 루틸상 TiO₂를 적용해야 하는데 RF 스퍼터링 또는 e-gun을 이용한 증발법과 같은 여러가지 박막증착 방법을 사용하면 비정질 또는 산소공공에 의해 약간의 sub-stoichiometry를 갖는 박막이 되기 때문에 doping 이나 400°C 이상의 높은 온도에서 장시간의 열처리를 필요로 한다. 따라서, TiO₂ 층을 진공증착하여 열처리 하는 방법 대신 루틸상 TiO₂ 초미분체를 스크린 프린팅 또는 캐스팅 방법을 이용하여 직접 박판으로 사용하려는 시도가 새로운 연구분야로 주목받고 있다. 즉, 결합제와 nano-sized 루틸상 TiO₂ 초미분체가 혼합된 슬러리를 기판 위에 얇게 캐스팅하고 200°C 이하의 낮은 온도에서 열처리를 하여 결합제를 제거한 다음, 그 위에 특수한 표면처리를 하는 것으로만 실제 전자 및 광학 device에서 사용할 수 있다면 이것은 매우 경제적인 방법이 될 것이다. 이 공정을 위해서는 우선적으로 균질한 크기를 갖는 루틸상 TiO₂ 초미분체를 대량으로 제조할 수 있는 새로운 공정이 개발되어야 한다.

지금까지 보고된 루틸상 TiO₂ 분말 제조방법으로는 셸피이트 공정, 클로라이드 공정, 수열법, 알콕사이드를 이용한 솔-겔 법 등이 있다.⁵⁻⁹⁾ 그러나, 이 방법들 중 하나를 이용하여 루틸상 TiO₂ 초미분체를 제조하기 위해서는 높은 합성 및 열처리 온도에 따른 높은 시설비, 균일하지 못한 입자, 연속작업의 어려움, 낮은 생산효율, 분쇄에 따른 많은 불순물의 함유 등의 단점들을 극복해야 한다. 최근에 S.J. Kim 등은 TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂를 단순히 가열함으로써 결정체의 자발적인 균일침전을 일으켜 TiO₂ 초미분체를 제조하는 새롭고 매우 경제적인 방법을 개발하였다.^{10,11)} 이 방법은 원광으로부터 Ti를 추출하기 위해 제조한 TiCl₄를 원료로 하여 고점도의 노란색 TiOCl₂를 얻어 이것을 희석시킨 다음, 100°C 이하의 저온에서 단지 가열만 함으로써 150

m²/g 이상의 비표면적 값을 가지면서도 85% 이상의 수율을 제공하는 방법으로 결정체 TiO₂ 초미분체의 단분산구를 쉽게 얻을 수 있었고, 게다가 열역학적으로 고온상인 루틸상을 상온에서도 쉽게 얻을 수 있었기 때문에 실용화에 큰 장점을 가지고 있는 것으로 평가된다. 그들이 개발한 자발적인 균일침전법에 의하면 열역학적으로 고온상인 루틸상 TiO₂가 저온에서 형성되고 저온상인 아나타제상 TiO₂가 상대적으로 고온에서 형성되었는데, 이것은 침전반응 속도가 저온에서 상대적으로 느리기 때문이라고 하였으나 직절하게 그 침전기구를 설명한 것은 아니었다.

그러므로, 우리는 TiOCl₂ 수용액으로부터의 결정체 TiO₂의 자발적인 균일침전 반응기구를 규명하는데 큰 흥미가 있다. 본 연구에서는 TiO₂ 초미분체 합성기술 개발의 연장으로서 TiOCl₂와 물과의 반응으로부터 균일한 크기를 가지면서도 미세한 TiO₂ 분말이 제조되는 침전반응 기구를 규명하는데 목적이 있다. 따라서, TiOCl₂ 수용액으로부터 결정체 TiO₂의 침전반응 기구를 자세히 확인하기 위해 침전반응으로부터 직접 얻어지는 결정상 TiO₂ 침전물들이 보이는 여러가지 침전조건에 따른 침전물의 결정구조의 변화, 입자의 형상에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

균질한 침전반응으로 TiO₂를 제조하기 위한 출발물질로서 TiCl₄(3N, Aldrich Co.)을 사용하였다. 먼저, stock solution으로 사용하기 위한 TiCl₄ 수용액을 제조하기 위해서 0°C 이하로 충분히 냉각된 TiCl₄를 0°C로 유지되는 반응용기에 넣은 다음, 활발한 가수분해 반응을 억제하기 위해 얼음 조각을 천천히 첨가하여 고점도의 노란색 TiOCl₂ 수용액을 제조하였다. 이때, TiOCl₂ stock solution의 농도는 얼음 조각의 양을 조절하여 4.7M 농도가 되도록 하였다. 이렇게 만든 TiOCl₂ stock solution을 이용하여 실제 TiO₂ 생성물을 얻기 위해서는 이 stock solution에 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 0.67 M이 되도록 적당량의 증류수를 첨가하고 30분 이상 충분히 교반하여 침전반응의 초기물질로 사용하였다. 침전반응은 두께 6 mm가 되도록 테프론 봉을 가공하여 만든 원통형 용기(inner dia. 80 mm, length 100

mm)에 TiOCl_2 수용액을 넣고 Viton O-ring을 압착, 뚜껑을 밀봉한 다음 17°C - 230°C 의 온도범위에서 설정된 water bath 또는 건조기에 집어넣고 유지시간을 변화시켜 진행하였다. 이때, 160°C 이상의 침전반응은 5 bar 이상의 높은 물 증기압에서 진행되므로 안전을 위해 SS 316 재질의 mini autoclave에 테프론 lining을 끼워 사용하였다.

반응이 끝난 후 24시간동안 방치한 다음에 침전물에 포함되어 있는 Cl^- 이온을 완전히 제거하기 위해 침전물의 미세정도에 따라 $0.2\ \mu\text{m}$ 의 기공도를 갖는 PTFE membrane 필터(Micro Filtration Systems)와 증류수를 사용하여 침전물을 거르거나 5000 rpm의 원심분리기를 사용하여 걸렀으며, 걸러진 침전생성물을 50°C 에서 12시간동안 건조하여 최종적으로 분말을 얻었다. 침전반응 중에 일어나는 TiOCl_2 수용액의 pH 변화를 355 ion analyzer(Mettler Toledo Co.)를 사용하여 측정하였다. 건조된 침전물의 결정성은 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 사용하는 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 분석하였고, 침전물의 형태는 SEM(scanning electron microscope)과 TEM(transmission electron microscope)을 사용하여 관찰하였다. 침전반응에 의한 침전체의 수율계산은 반응에 참가한 Ti^{4+} 이온이 완전히 침전되는 것을 기준으로 침전체를 1000°C 에서 60분 열처리하고 그 무게를 제거나, 침전반응 후 TiOCl_2 수용액에서의 잔류한 Ti^{4+} 의 농도를 ICP-AES로 분석하여 계산하였다. 침전체의 비표면적은 건조된 침전물을 200°C 에서 24시간 동안 다시 건조한 후 BET 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

원래 투명한 TiCl_4 는 증기압이 크고 수분과 반응하면 가수분해가 심하게 일어나는 물질이다. TiCl_4 에 약간의 물을 첨가하면 바로 노란색의 수산화물이 형성되는데 이 물질은 강 염산 용액에 쉽게 녹는다는 것을 우리의 연구에서 확인하였다. TiCl_4 에 화학 정량적으로 부족한 양의 물이 첨가되면 노란색의 수산화물과 함께 자체적으로 고농도의 염산이 형성되고 이 염산에 노란색의 수산화물이 다시 녹아 최종적으로 침전반응에 알맞은 TiOCl_2 가 제조된다. 먼저, Ti^{4+} 농도에 따른 TiOCl_2 수용액에서의 침전거동을 비교하기 위해 두 종류의 TiOCl_2 수용액을 테프론 재질의 반응용기에서 반응시켜 침전체를 제조하였다. Fig. 1은 4.7M과 0.67M의 Ti^{4+} 농도를 갖는 수용액을 140°C 에서 60분 동안 가열하여 침전반응을 시켰을 경우의 얻어진 분말사진을 각각 나타낸 것이다. Ti^{4+} 의 농도가 높은 경우에는 침전체의 응집이 심하여 길쭉하게 성장한 작은 입자들이 모여 약 $60\text{-}100\ \mu\text{m}$

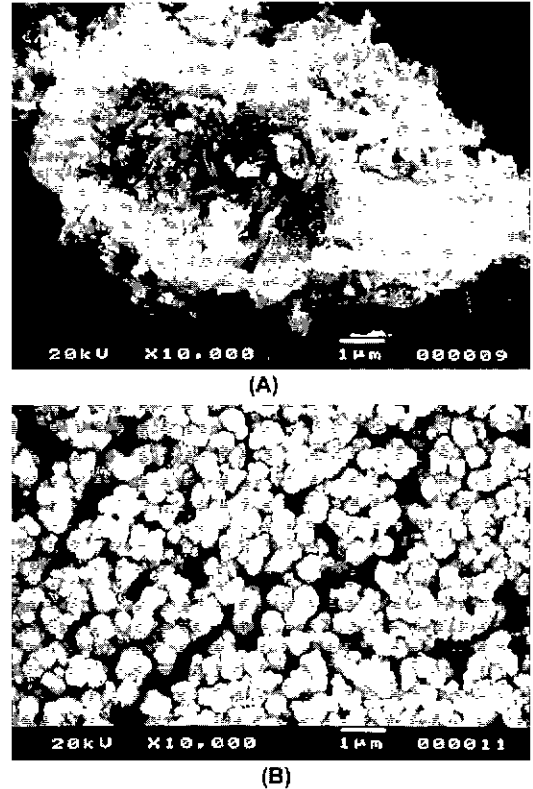


Fig. 1. SEM photographs for the crystalline TiO_2 powders prepared from (A) 4.7M and (B) 0.67M Ti^{4+} aqueous solutions at 140°C for 60 min.

정도의 거대한 침전덩어리가 형성된 반면에, 물의 첨가량을 증가시켜 상대적으로 Ti^{4+} 의 농도를 낮추면 침전체의 입자가 매우 미세하면서도(비표면적 약 $179\ \text{m}^2/\text{g}$) $0.2\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ 범위의 균일한 크기를 갖는 단분산구가 형성된다. 이때, 물이 첨가되지 않은 TiCl_4 원액을 같은 온도에서 반응을 시키면 동일한 조건에서 침전체가 전혀 형성되지 않았다. 따라서, 이것들은 TiOCl_2 를 회색시키는데 사용된 물이 침전체를 형성하는데 중요한 원소를 제공할 뿐만 아니라 다른 첨가제를 사용하지 않고도 침전체의 모양을 제어할 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 2는 침전반응에 참여하는 물의 양을 일정하게 놓고 거기에서 잉여의 에탄올을 첨가하였을 때 동일반응 시간 내에 석출되어 침전된 결정체 TiO_2 를 여과막을 이용하여 얻고 건조한 뒤 그 수율을 측정하여 나타낸 것이다. 여기에서 이론적으로 반응에 참여한 TiOCl_2 는 모두 침전된다고 가정하고 계산하였다. 첨가된 에탄올의 양이 증가함에 따라 $0.2\ \mu\text{m}$ 기공을 갖는 여과막을 이용하여 얻을 수 있는 TiO_2 분말의 수율은 급격히 감소하고

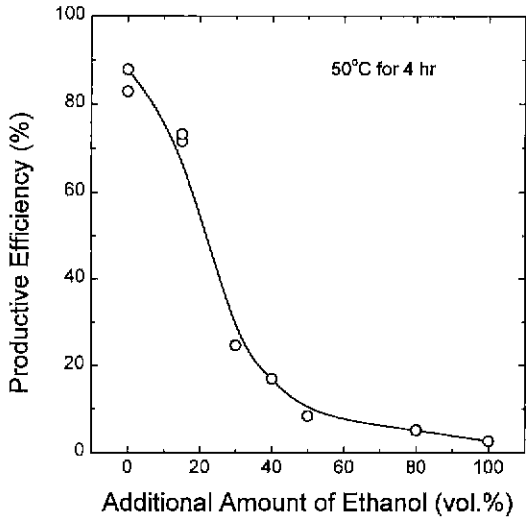


Fig. 2. The productive efficiency for the crystalline TiO₂ powders prepared from 0.67M Ti⁴⁺ aqueous solution with the various additional amounts of ethanol.

있다. 그러나, 여기에서 보이지 않았지만 반응시간을 24 시간 이상으로 길게 하였을 경우에 침전반응이 끝난

TiOCl₂ 수용액의 투명한 상등액에 잔류하는 Ti⁴⁺의 농도는 ICP-AES 분석결과 첨가된 에탄올의 양에 관계없이 반응 전의 양에 대해 10% 정도로서 거의 비슷하게 나왔고, 석출물은 에탄올을 첨가하지 않은 경우보다 매우 미세하게 형성되어 에탄올의 첨가량이 증가함에 따라 여과시 여과막을 통과함으로써 최종 분말로서 얻지 못하는 미세한 석출물의 양이 많은 것을 확인하였다. 따라서, 짧지만 같은 시간 내에 반응시켰을 경우, TiO₂의 핵 생성 site의 수를 똑 같다고 가정하면, 그 수율이 감소하는 것은 TiOCl₂ 분자를 인접해서 둘러싸고 있는 물의 부피분율을 감소시키는 에탄올의 screening 효과에 의해 석출된 TiO₂ 핵의 성장이 늦어졌기 때문으로 생각된다. 결론적으로, TiOCl₂ 수용액에서의 TiO₂ 석출물의 침전은 TiOCl₂를 둘러쌀 수 있는 충분한 물이 제공되었을 때 쉽고 빠르게 일어난다는 것을 반응기구로서 제안할 수 있다.

단분산구가 형성되는 조건인 0.67M Ti⁴⁺ 농도의 TiOCl₂ 수용액을 여러가지 반응온도에서 반응시간을 변화시켜 똑 같은 침전량을 갖도록 반응을 시킨 후 얻은 분말에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 보였다. 모든 반응조건에서 침전체는 반응온도에 따라 균일한 크기를 보이는 단분산구로 형성되어 있으며, 특히 17°C에서 매우 미

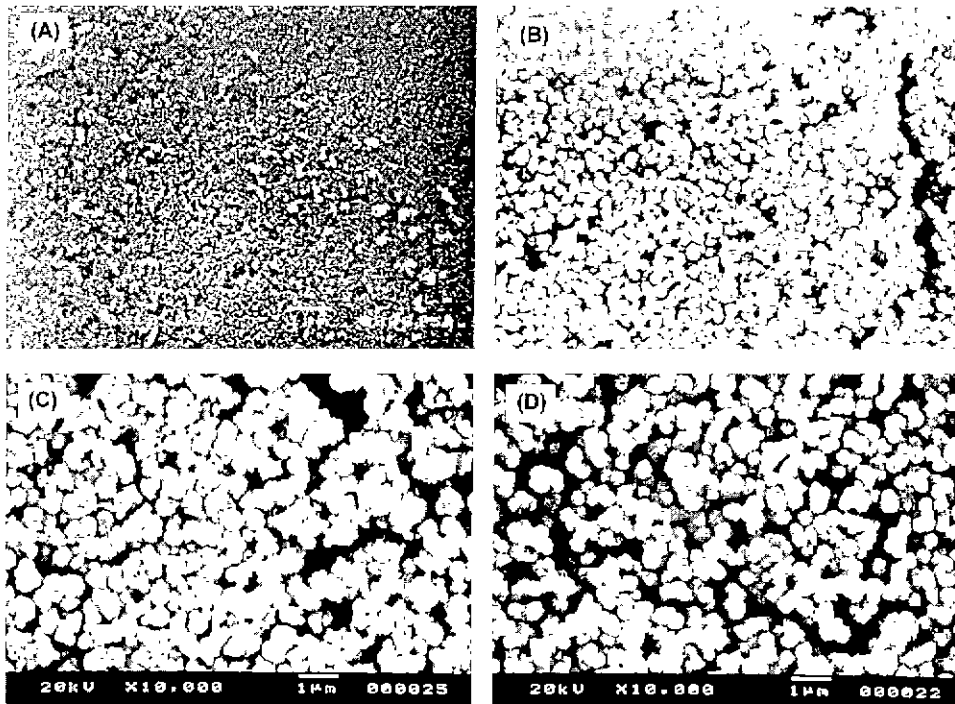


Fig. 3. SEM photographs for the crystalline TiO₂ powders prepared from 0.67M Ti⁴⁺ aqueous solution under the reaction conditions of (A) 17°C for 7 days, (B) 60°C for 4 hr, (C) 100°C for 2 hr and (D) 150°C for 1 hr.

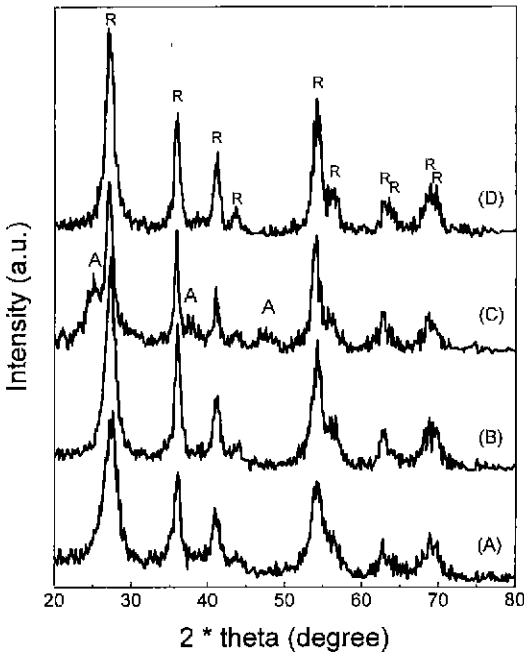


Fig. 4. XRD patterns for the TiO₂ powders shown in Fig.1.(R: rutile, A: anatase)

세하게 형성되었지만 반응온도가 올라감에 따라 침전된 단분산구들이 점차로 성장하였음을 볼 수 있다. 이때, 반응온도가 낮을수록 똑 같은 침전량을 갖기 위해서는 더 긴 반응시간이 필요하였다. Fig. 4에 보인 것처럼, 이 시편들에 대한 XRD 결과에 의하면 17°C, 60°C와 150°C에서 침전된 물질은 순수한 루틸상으로 이루어진 TiO₂ 결정체이고, 100°C에서 침전된 물질은 약 30% 부피 분율에 해당하는 아나타제상이 포함된 루틸상 TiO₂ 결정체라는 것을 알 수 있었다. 건조된 침전체들을 400°C 이상의 온도에서 열처리하여도 결정구조만 강화될 뿐 혼합비율이 바뀌지 않고 상변태 또한 일어나지 않았으므로 침전체 자체가 매우 안정한 상태로 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그런데, TiO₂는 알콕사이드를 이용하는 일반적인 합성방법에서 400°C 이하에서는 주로 비정질상태로 존재하고, 650°C 이하에서는 아나타제상이 안정하고 그 이상의 온도에서는 루틸상이 안정한 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 그러나, S.J. Kim 등은 TiOCl₂ 수용액을 이용한 조건에서 반응에 참여하는 물의 증발을 억제하지 않은 상태에서 반응을 시키면 반응속도의 차이에 의해 65°C 이하에서는 루틸상 TiO₂가 형성되고 그보다 높은 온도에서는 아나타제상 TiO₂의 형성이 시작되어 100°C에서는 순수한 아나타제상으로 된다고 보고하였다.^{10,11)} 또, 현재의 결과처럼, 테프론 반응용기를 사용하여 물의 증발을 억제하면 70°C 이상의 반응온도

에서 그들의 결과와는 달리, Fig. 3(C,D)의 결과처럼, 대부분이 루틸상 TiO₂이거나 순수한 루틸상 TiO₂가 형성되는 것을 볼 수 있다.

TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂를 희석 시켰을 때 수용액으로부터 결정체 TiO₂가 직접 석출·침전이 되고, 반응온도가 낮거나 높을 때 순수한 루틸상이 형성되는 원인을 조사하기 위해 여러가지 실험이 수행되었다. 먼저, TiOCl₂가 물속에서 직접 TiO₂로 침전될 때 중간 수산화물로 형성되어 결정화 되는지를 확인하기 위해 80°C 이하에서 반응시간에 따른 수용액의 산성도 변화를 측정

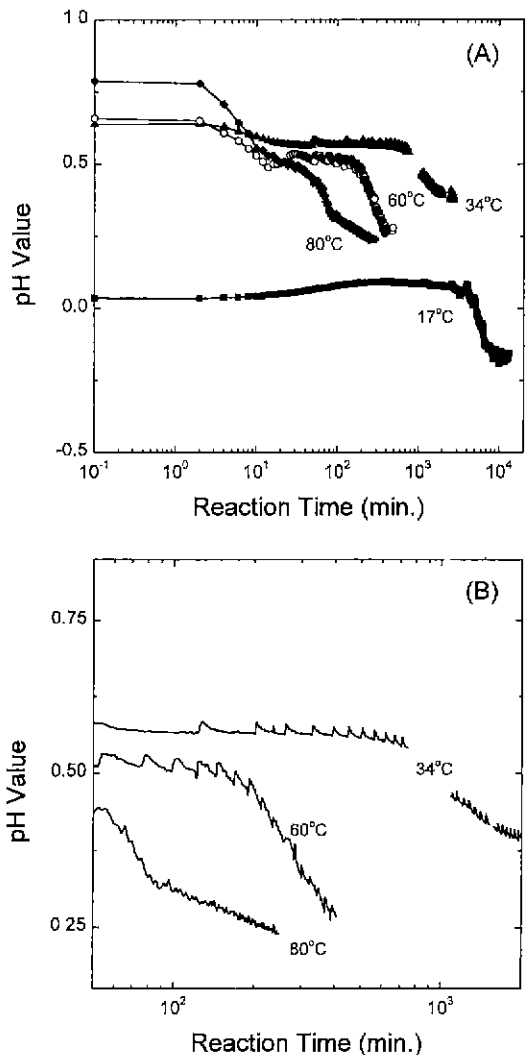
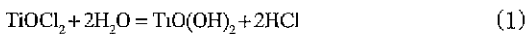


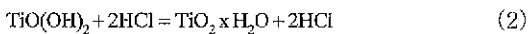
Fig. 5. The pH value changes of 0.67M Ti⁴⁺ aqueous solution with the reaction time at various temperatures, where Fig. 5(B) is an enlarged part of Fig. 5(A).

하여 Fig. 5에 나타내었다. 이때, 80°C 보다 높은 온도에서는 수용액이 끓어 산성도의 변화를 잴 수 없었기 때문에 측정하지 않았다. 똑 같은 농도에서 반응온도가 높아지면 온도효과에 의해 pH 값이 높아졌지만 모든 온도에서 반응초기에는 pH 값이 거의 일정하거나 약간 감소하다가 일정시간 후에 다시 급격하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 급격한 pH 값의 감소는 침전이 많이 일어나는 현상과 일치하는 것을 확인하였다. 급격하게 pH 값이 감소하기 시작하는 시간은 반응온도가 높을수록 더 빠르게 일어나고 있다. 즉, 반응온도가 높으면 짧은 시간에 많은 침전반응이 일어난다는 것을 의미한다. 또, 반응이 진행됨에 따라 수용액의 pH 값이 감소하므로 TiO₂의 침전반응은 TiOCl₂ 수용액으로부터 OH⁻ 이온의 감소와 함께 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서, 반응온도에 관계없이 침전반응은 TiOCl₂의 가수분해를 수반한다고 할 수 있으므로 그 반응식을 고려하면,



이 된다.

또한, Fig. 5(B)에 확대하여 나타난 것처럼, 반응시간에 따라 수용액의 pH 값은 계속 감소하지만 톱니바퀴 형태로 pH 값의 증가가 간헐적으로 관찰되고 있다. 이는 반복실험과 모든 다른 조건의 실험에서 관찰되었기 때문에 실험상의 오차가 아니라 TiOCl₂ 수용액 내에서 국부적으로는 pH 값의 증가가 있었다는 것을 의미하는데 아마도 (2)식의 TiO(OH)₂의 결정화과정에서 방출되는 H₂O에 의한 효과일 것으로 추측된다.



그러므로, 물과 TiOCl₂의 반응으로 결정체 TiO₂ 분말이 얻어지는 것은 가수분해와 결정화가 동시에 일어나기 때문으로 생각할 수 있다. 한편, TiOCl₂ 수용액으로부터 결정체 TiO₂ 침전체가 상온과 같은 낮은 온도에서 자발적으로 얻어지는 구동력은 가수분해가 되려고 하는 TiOCl₂의 불안정성에서 그 원인을 찾아야 될 것 같다. 즉, TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂에 회석을 위해 물을 첨가하고 교반으로 TiOCl₂를 물속에 분산시키면 TiOCl₂ 주위를 물 분자가 둘러싸게 되고 그 결과 가수분해가 쉽게 일어나게 된다. 이것은 전에 보고된 것^{10,11)}과 Fig. 2에 보인 것처럼, 물 대신에 에탄올을 넣거나 동일한 양의 물에 에탄올을 더 넣었을 때 각각 pH 값의 감소량이 적으면서 그 수율이 감소하거나 침전반응 속도가 매우 느려지지만 얻을 수 있는 수율은 비슷하다는 사실은 TiOCl₂ 분자를 둘러싸는 물 분자의 자리를 에탄올이 대신하면서 물에서부터 제공되는 실질적인 OH⁻ 이온의

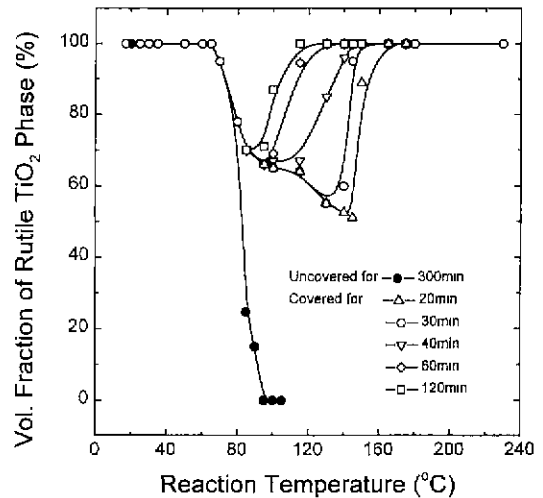


Fig. 6. The volume fraction of rutile TiO₂ phase formed with the various conditions.

양을 감소시키기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 3에서 물과 TiOCl₂의 반응으로 제조되는 TiO₂ 침전체는 모두 비정질이 아닌 결정상으로서 100°C에서는 루틸상과 아나타제상이 혼합되어 형성되었고 그 이외의 온도에서는 모두 순수한 루틸상으로 형성되었다. 침전 중에 TiO₂의 결정상태가 어떻게 결정되는지를 알아보기 위해 17°C-230°C까지의 온도에서 침전반응을 시키고 얻은 분말에 대해 XRD를 이용하여 결정상태를 확인하고 침전체의 입자형태를 관찰하였다. 침전반응에 의해 형성된 침전체는 루틸상과 아나타제상 TiO₂로만 이루어지므로 이 중에서 반응시간에 따른 루틸상 TiO₂의 부피분율 변화를 XRD 측정결과로부터 K.-N.P. Kumar의 식¹²⁾을 이용하여 계산한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 65°C 이하의 조건에서 표시된 값들은 적어도 4시간 이상씩 침전시킨 후 얻은 결과이다. 65°C 이하와 155°C 이상의 온도에서는 반응시간의 차이에 관계없이 항상 루틸상만 형성되고 있다. 그러나, 70°C-150°C 온도범위에서는 물의 증발을 자유롭게 하였을 경우에는 아나타제상 TiO₂가 형성되고 물의 증발을 억제하였을 경우에는 아나타제상이 포함된 루틸상 TiO₂가 형성된다. 이 구간에서 짧은 반응시간의 경우에는 반응온도가 올라감에 따라 아나타제상 TiO₂의 양이 증가하지만, 반응시간이 길어지면 루틸상 TiO₂의 형성 양이 오히려 반응시간에 따라 증가한다. 전에 보고된 것처럼,^{10,11)} 70°C 이상의 온도에서 반응온도가 올라갈수록 아나타제상 TiO₂의 부피분율이 증가하는 것은 반응속도가 빨라져 아나타제상의 형성이 쉽게 되기 때문으로 생각된다. 그러나, 이처럼 같은 온도에서 반응시간이 증가하면 아나타제상이 루틸상으로 상변

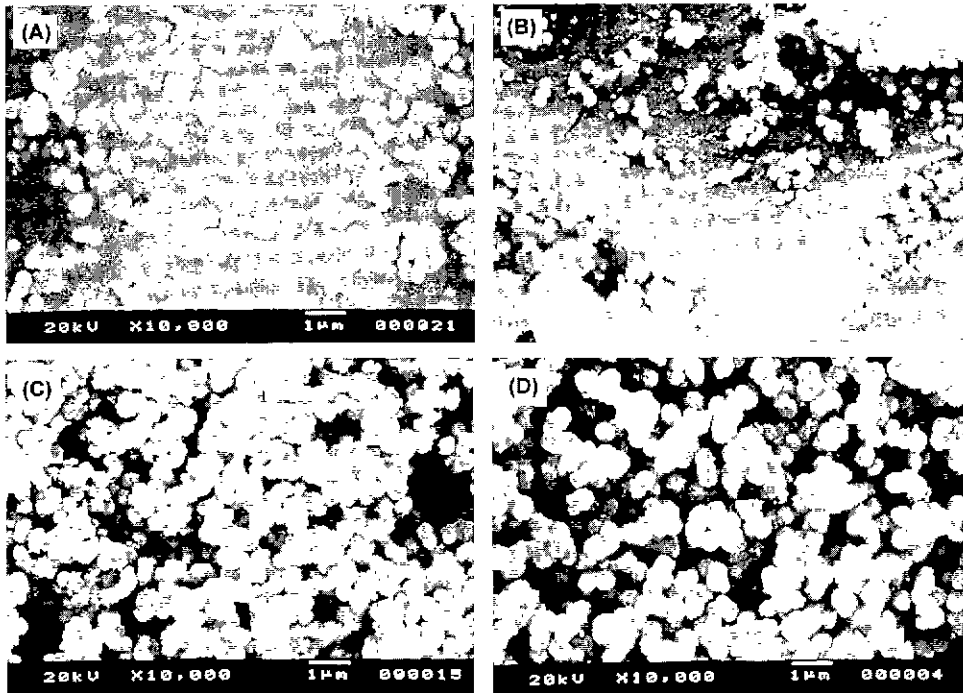


Fig. 7. SEM photographs for the crystalline TiO_2 powders prepared from 0.67M Ti^{4+} aqueous solution under the reaction conditions of (A) 85°C for 120 min, (B) 115°C for 20 min, (C) 115°C for 60 min and (D) 115°C for 180 min.

태가 일어나는데 이 현상은 반응속도로는 설명이 되지 않는다. Fig. 7은 반응시간의 변화에 따른 침전체의 크기 변화를 보여주는 SEM 사진이다. 반응시간이 길어짐에 따라 단분산구의 크기가 약간 증가하지만 다른 변화는 전혀 보이지 않는다. 특히, 85°C 에서 120분 침전시킨 것은 아나타제상이 포함된 루틸상 TiO_2 이고, 115°C 에서 60분 동안 침전시킨 것은 순수한 루틸상 TiO_2 으로 결정구조가 다르지만 입자크기나 형태로는 전혀 구분이 되지 않으므로 반응조건에 따른 미세구조의 변화관찰로는 침전반응의 기구를 설명할 수 없다.

한편, 115°C 에서 40분 반응을 시켰을 경우에는 약 65%의 루틸상만 존재하게 되는데 여기에 첨가된 물에 부피분율 30%의 에탄올을 추가로 더 첨가하게 되면 Fig. 8의 XRD 실험에서 보인 것처럼 100%의 루틸상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이때, 에탄올을 첨가한 경우에도 반응시간이 짧으면 여전히 아나타제상이 존재하는 것을 관찰하였다. 또, 아나타제상이 많이 포함된 침전체를 여과하기 전에 약 4 bar 정도의 일정한 압력을 가하면 가압시간의 증가에 따라 루틸상의 부피분율이 점차로 증가하는 것을 확인하였다. 이것들은 침전반응 중에 형성되는 TiO_2 침전체의 결정구조는 물과 에탄올의 증기압에 의해 얻을 수 있는 큰 내부 압력이 일정시간 이상 가

해지면 영향을 받는다는 것을 의미한다. 따라서, 70°C 이상에서 얻어지는 TiO_2 침전체의 루틸상 결정구조는 반응 용기 내의 압력이 올라감에 따라 먼저 형성된 아나타제상이 루틸상으로 변태하여 얻어진 것이라고 해석이 가능하다. 즉, 높은 온도에서 반응을 시키면 빠른 침전반응에 의해 아나타제상 TiO_2 가 쉽게 형성되지만, 높은 온도에서 이런 반응이 지속되면 그 온도에서의 물 증기압에 의한 내부 압력이 계속 가해져 이미 형성된 아나타제상을 루틸상으로 변태하게 하는 것으로 생각한다.

그러나, Fig. 6에 보인 것처럼, 65°C 이하의 반응온도에서는 모두 루틸상 TiO_2 가 형성될 뿐만 아니라 짧은 반응시간에 얻은 침전체의 결정구조 또한 아나타제상이 아니라 그 결정상태가 매우 나쁘거나 전부 루틸상임을 확인하였다. 즉, 반응속도가 느린 65°C 이하에서는 반응 용기에 의한 내부압력도 제공되지 않으므로 순수한 루틸상이 형성되는 것은 고온 반응조건에서 루틸상이 형성되는 것과 비교하면 쉽게 이해되지 않는다. H. Zhang와 J.F. Banfield의 계산결과¹³⁾에 의하면, TiO_2 입자 한 개에 대해 입자가 매우 작아질수록 열역학적으로 아나타제상이 안정상임을 계산으로 증명하였다. 여기에서 그는 표면용력을 고려하지 않고 계산하면 루틸상이 형성되기 위해서는 약 8 nm 이상으로 입자가 성장되어

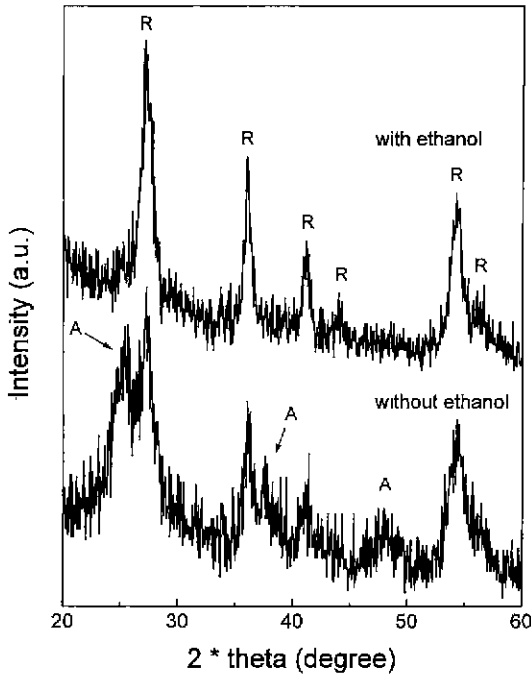


Fig. 8. XRD patterns for the crystalline TiO₂ powders prepared for 0.67M Ti⁴⁺ aqueous solution with and without the addition of ethanol under the reaction conditions of 115°C for 40 min.

야 하고, 표면응력을 고려하고 계산하면 약 14 nm 이상으로 입자가 성장해야 한다고 주장하였지만, XRD 측정 결과 자발적인 균일침전 방법으로 얻은 우리의 시편에서 루틸상 TiO₂의 primary particle의 크기는 3-10 nm 범위에 있었고 아나타제상의 primary particle의 크기가 루틸상의 경우보다 크므로^{10,11)} 그들의 계산결과와는 맞지 않는다. 한편, N.M. Hwang 등¹¹⁻¹⁷⁾은 CVD 방법을 이용한 다이아몬드 박막합성에서 charged cluster의 존재에 의한 capillary 압력의 역할을 강조하였다. 그들은 CVD 공정 중에 carbon source로부터 graphite 박막대신 diamond 박막이 쉽게 형성되는 것은 기상에서 형성된 미세한 charged cluster 내부에 존재하는 모세관 압력이 diamond 박막의 형성을 유도하였기 때문이라고 하였다. 또, 인도의 M. Multani 그룹¹⁸⁻²⁰⁾은 PbTiO₃, BaTiO₃, CeO₂, CuO, Al₂O₃ 등과 같은 분말의 primary particle이 작을수록 응집체 내의 모세관 압력의 증가로 재료의 결정구조는 c/a=1에 가까운 대칭적인 구조로 변태하여 이루어 진다고 보고하였다. 여기에서 a와 c는 각각 x-axis와 z-axis에서의 격자상수 값을 나타낸다. Fig. 9는 50°C에서 현재의 침전방법으로 얻을 수 있는 가장 큰 크기의 루틸상 TiO₂ 입자(~1 μm)와 보통크기의 입

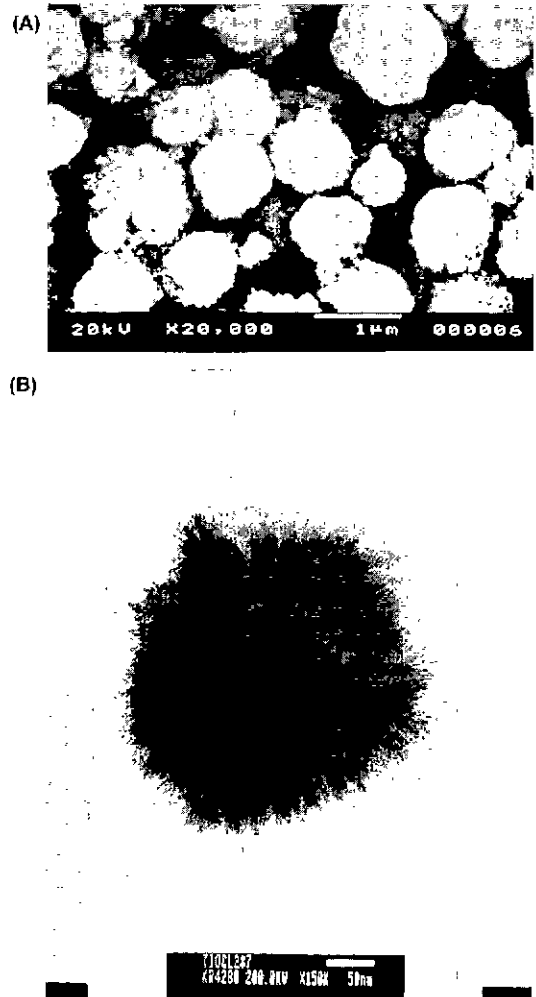


Fig. 9. SEM and TEM photographs for the representative rutile TiO₂ powders from 0.67M Ti⁴⁺ aqueous solution; (A) by ultrasonically stirring at 50°C and (B) by normally stirring at 50°C.

자(~0.3 μm)를 SEM과 TEM으로 관찰한 것이다. 입자 내부에 primary particle은 아니지만 많은 작은 입자들이 모여 있는 것을(Fig. 9A) 확인할 수 있고, 입자의 끝부분은 마치 솜털처럼 미세한 침상입자들이 응집되어 있는 것(Fig. 9B)을 확인할 수 있다. 따라서, TiOCl₂ 수용액으로부터의 결정체 TiO₂의 침전은 미세한 cluster의 응집에 의해 형성된 입자들이 계속해서 응집하여 크게 성장하여 얻어진 것으로 생각된다. 또한, 결정학적인 면에서 TiO₂는 아나타제상 TiO₂보다는 루틸상 TiO₂의 결정구조가 더 대칭적이다. 이상의 결과로부터 TiOCl₂ 수용액으로부터의 결정체 TiO₂의 침전은 모든 온도 조건에서 미세한 cluster 형성에 의한 침전이며, 반응온도

가 낮을 때에는 초기에 아나타제상이 먼저 형성되거나 형성되지 않더라도 cluster 또는 작은 입자와 입자사이에서 작용하는 모세관 압력(negative pressure)이 커짐으로 해서 아나타제상보다 결정학적으로 더 대칭적인 루틸상으로 형성되는 것이고, 반응온도가 높을 때에는 먼저 형성된 아나타제상이 물 또는 알코올의 증기압으로부터 유발되는 외부압력과 자체 모세관 압력에 의해 루틸상 TiO_2 로 변태되어 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

$TiCl_4$ 로부터 제조된 $TiOCl_2$ 수용액이 0.67M Ti^{4+} 농도를 갖도록 희석시킨 후, 17°C-230°C에서 물의 증발을 억제하거나 자유롭게 하는 방법으로 균일 침전시켜 40 nm-400 nm의 지름크기를 갖는 결정성 TiO_2 단분산구 침전체를 제조하였다. 이 침전반응은 $TiOCl_2$ 수용액이 pH 값의 감소와 함께 일어나므로 $TiOCl_2$ 의 가수분해가 반응 중에 일어난다는 것을 알 수 있다. 결정구조를 측정해 본 결과, 65°C 이하는 물의 증발과는 관계없이 그리고 물의 증발을 억제하는 조건으로 얻을 수 있는 155°C 이상에서는 여러가지 침전조건에 관계없이 순수한 루틸상 TiO_2 를 얻을 수 있었으나, 중간 반응온도에서 물의 증발을 억제하지 않는 경우에는 70°C 이상부터 아나타제상 TiO_2 가 형성되기 시작하여 95°C 이상에서 순수한 아나타제상 TiO_2 를 얻었고, 물의 증발을 억제시킨 경우에는 반응용기 내의 압력으로 먼저 형성된 아나타제상이 변태된 루틸상 TiO_2 를 얻었다. 따라서, 본 연구에서의 침전현상은 먼저 물과의 반응에 의한 $TiOCl_2$ 의 가수분해와 함께 일어나고, 성장한 핵들의 모임인 미세한 cluster 또는 응집된 입자와 입자사이에 작용하는 모세관 압력, 그리고 물의 증기압에 의해 TiO_2 의 결정구조가 결정되거나 변태되는 결정화 단계로서 설명이 가능할 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. K.L. Siefeling and Griffin, "Kinetics of Low-pressure Chemical Vapor Deposition of TiO_2 from Titanium Tetraisopropoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814-818 (1990).
2. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO_2 Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), 1288-1291 (1986).
3. A. Bally, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, " TiO_2 , Ce/CeO₂ High Performance Insulators for Thin Film Electroluminescent Devices," *Mat. Res. Soc. Symp.*, **424**, 471-475 (1997).
4. K. Prasad, A.R. Bally, P.E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, "Ce-doped TiO_2 Insulators in Thin Film Electroluminescent Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5696-5702 (1997).
5. E. Santacesaria, M. Tonello, G. Storti, R.C. Pace and S. Carra, "Kinetics of Titanium Dioxide Precipitation by Thermal Hydrolysis," *J. Colloid and Interface Science*, **111**(1), 44-53 (1986).
6. Matijevic, M. Budnik and L. Meites, "Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydroxols of Narrow Size Distribution," *J. Colloid and Interface Science*, **61**(2), 302-311 (1977).
7. Xing-Zhao Ding, Zhen-Zhong Qi and Yi-Zhen He, "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-Crystalline Titania Powders via a Sol-Gel Process," *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 21-22 (1995).
8. M.K. Akhtar, Y. Xiong and S.E. Pratsinis, "Vapor Synthesis of Titania Powder by Titanium Tetrachloride Oxidation," *AIChE Journal*, **37**(10), 1561-1570 (1991).
9. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "High-Purity, Monodisperse TiO_2 Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties," *Langmuir*, **1**(4), 414-420 (1985).
10. S.J. Kim, S.D. Park, Y.H. Jeong and S. Park, "Homogeneous Precipitation of TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous $TiOCl_2$ Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press, (1988).
11. S.J. Kim, C.H. Jung, S.D. Park, S.C. Kwon and S. Park, "Preparation of Crystalline TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous $TiCl_4$ Solution by Precipitation Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **35**(4), 325-332 (1998).
12. Krishnankutty-Nair P. Kumar, "Growth of Rutile Crystallites During the Initial Stage of Anatase-to-Rutile Transformation in Pure Titania and in Titania-Alumina Nanocomposites," *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32**(6), 873-877 (1995).
13. H. Zhang and J.F. Banfield, "Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania," *J. Mater. Chem.*, in press (1988).
14. N.M. Hwang and J.H. Hahn, "Chemical Potential of Carbon in the Pressure Synthesis of Diamond," *J. Crystal Growth*, **160**, 87-97(1996).
15. K. Choi, S.-J. L. Kang, H.M. Jang and N.M. Hwang, "Nucleation behavior in the Presence of Charge in the CVD Diamond Process," *J. Crystal Growth*, **172**, 416-425 (1997).
16. N.M. Hwang and D.Y. Yoon, "Thermodynamic Approach to the Paradox of Diamond Formation with Simultaneous Graphite Etching in the Low Pressure Synthesis of Diamond," *J. Crystal Growth*, **160**, 98-103 (1996).
17. N.M. Hwang and D.Y. Yoon, "Thermodynamic Ap-

- proach to the Chemical Vapor Deposition Process," *J. Crystal Growth*, **143**, 103~109 (1994).
18. V.R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay and M. Multani, "Size-induced Structural Transitions in the Cu-O and Ce-O Systems," *Physical Review B*, **53**(5), 2167~2170 (1996).
 19. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar and M. Multani, "Size-Induced Diffuse Phase Transition in the Nanocrystalline Ferroelectric PbTiO₃," *Physical Review B*, **52**(18), 13177~13183 (1995).
 20. P. Ayyub, V.R. Palkar, S. Chattopadhyay and M. Multani, "Effect of Crystal Size Reduction on Lattice Symmetry and Cooperative Properties," *Physical Review B*, **51**(9), 6135~6138 (1995).