

이산화티탄 소결체의 수소환원 속도

석상일 · 이오상 · 이재도
한국화학연구소 화학소재연구부 4팀
(1998년 10월 31일 접수)

The Hydrogen Reduction Kinetics of the Sintered Titanium Dioxide

Sang Il Seok, Ohsang Lee and Jae Do Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Taejon, 305-600, Korea
(Received October 31, 1998)

초 록

1300°C, 10시간 산소 분위기에서 소결한 이산화티탄의 소결체를 이용하여 수소 환원 속도를 조사하였다. 10% 수소(Ar balance)를 분당 300 ml 흘리면서 1200, 1250 및 1300°C에서 각 4~20시간 환원하여 얻어진 시편의 환원 전과 후의 무게 감소 및 환원 층의 두께를 측정하여 수소환원 속도가 평가되어졌다. 이산화티탄의 소결체가 수소 환원될 때 환원 생성물의 생성은 parabolic rate 법칙을 잘 만족하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 확산이 환원속도를 지배하고 있음을 알 수 있었다. 얻어진 환원속도 상수의 Arrhenius plot로부터 계산된 겹보기 활성화 에너지는 약 210 ± 10 kJ/mol 이었다.

ABSTRACT

Titanium dioxide bodies sintered at 1300°C for 10 h under the oxygen flowing were reduced with hydrogen in 1200, 1250 and 1300°C for 4~20 h. Reduction kinetics were evaluated by measuring a weight loss between before and after reduction, and the thickness of reduced layer, respectively. The reduction followed the parabolic rate law, thus indicating that the rate-determining process is diffusion. From the Arrhenius plots, the apparent activation energies for the reduction were obtained as 210 ± 10 kJ/mol.

Keywords : TiO_2 , Magneli phase, Hydrogen reduction, Kinetics

1. 서 론

화학적으로 안정하며, 높은 굴절률을 가지고 있는 이산화티탄(TiO_2)은 빛을 산란시키는 효과가 우수하여 백색 안료로서 널리 사용되고 있다. 뿐만 아니라 플라스틱, 종이 및 화장품 등의 첨가제로서도 많은 응용성을 가진 산업적으로 매우 중요한 재료이다. 또한 최근에는 우수한 광 촉매 특성¹⁾으로부터 각종 유해 물질의 광 분해에 이용되고 있다. 한편 이산화티탄은 상온에서 절연체이지만, Fig. 1에서 보는 바와 같이 이산화티탄 중의 Ti와 O의 비가 2에서 1.75로 줄어들수록 따라 전기 전도도가 약 1000S/cm로 급격히 증가함을 알 수 있다.²⁾ 비화학양론적인 이산화티탄을 일반식 Ti_nO_{2n-1} 로 표시하였을 때 $n=4-10$ 의 영역에 있는 것을 Magneli 상이라 불려진다. 여기서 $n=4$ 인 Ti_4O_7 상이 가장 우수한 전기 전도도를

가지고 있음을 알 수 있다. 이산화티탄은 화학 당량비 2에서 상대적으로 큰 벗어남(deviation)을 가질 수 있는데, 이것은 산소가 화학 당량비에서 벗어남에 따라 이산화티탄을 구성하는 단위구조인 TiO_6 팔면체가 여기에 대응하여 비틀어지는 구조(crystallographic shear)를 가지게되어 가능하다(homologous series).³⁾ 다시 말해서 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Magneli 상으로 표시된 일반식 n 번째마다 TiO_6 팔면체가 모서리 혹은 코너로 결합한 것이 면 결합으로 전이하여 일어난다. 이산화티탄의 내 화학적 안정성은 화학적 당량비에서 벗어나 Ti와 O의 비가 줄어들수록 직선적으로 감소하는 경향이 있다. 그러나 ferrites 등과 같은 많은 다른 산화물계 세라믹 재료보다 Ti_4O_7 은 여전히 내 화학적 안정성이 뛰어나다. 최근 비화학양론적인 Magneli상이 나타내고 있는 이러한 우수한 물리화학적 특성을 이용하여 전기 화

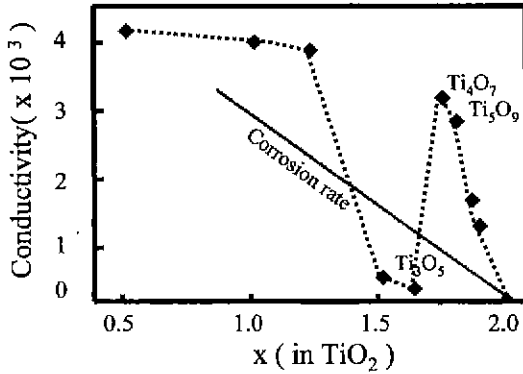


Fig. 1. The electrical conductivity and corrosion resistance of various reduced titanium oxide.

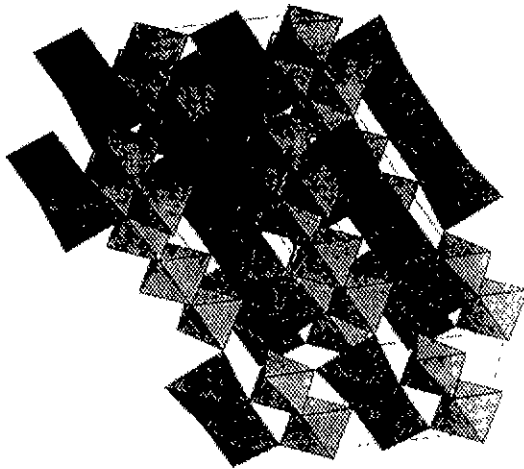
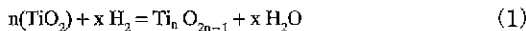


Fig. 2. The structural modification of Ti_4O_7 from rutile.

학적 반응이 수반되는 분야의 전극재료로 활용하려는 시도가 이루어지고 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 이산화티탄이 수소분위기에서 고온 환원될 때 생성되는 Magneli상의 환원속도를 알기 위하여, 이산화 티탄 소결체로부터 환원에 따른 반응속도를 조사하였다.

2. 이론적인 배경

비화학양론적인 Magneli상($Ti_nO_{2n-1}; n=4-10$) 티탄 산화물의 생성은 다음의 반응식에서 보는 바와 같이 비화학양론비 n은 각 Magneli 상 형성 자유에너지로부터 온도와 산소 분압의 함수로 정해진다.



$$\Delta G_f^\circ = -xRT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) =$$

요약화되지

$$-xRT \ln \left(K_{Ti_2O} \cdot \frac{1}{P_{O_2}} \right) \quad (2)$$

비 촉매적인 기체-고체 반응은 다양한 반응속도(kinetics)를 나타낸다. 비록 전체의 반응속도가 계면에서의 화학반응에 의해 지배될 수도 있지만, 많은 경우 고체상의 반응층을 통한 물질 이동에 의해 지배된다. 기체-고체가 관여하는 많은 반응 계에 대한 반응속도법칙의 유도는 주로 금속의 산화로부터 얻어졌다. Wagner에 의해 처음 유도된 parabolic 반응속도 법칙은 1972년 Levenspiel에⁵⁾ 수정된 shrinking core 모델과 동일한 것으로서, 반응이 일어나는 속도가 반응에 의해 생성된 고체 반응층을 통하여 하전을 띤 이온과 전자의 확산에 의해 지배된다(diffusion control)는 것이다. 만약 기체-고체 반응에 의한 환원 층의 생성이 parabolic rate법칙에 따라 일어난다면 다음과 같이 표현될 수 있다.⁶⁾

1) 반응 층의 두께(X)에 따른 속도

$$X^2 = k_x t \quad (3)$$

2) 단위 표면적당 무게 변화($\Delta M/A$)²에 따른 속도

$$(\Delta M/A)^2 = k_p t \quad (4)$$

앞의 식(2)를 이용하면 각 Magneli 상의 생성 자유 에너지로부터 Magneli 상의 상 안정성을 산소 분압과의 관계로 나타낼 수 있다. Fig. 3은 Lynch등⁷⁾이 계산한 Ti-O의 상 안정도(stability diagram)이다. 본 실험은 이 그림에서 사각형으로 표시한 부분에 놓이는 영역($p_{O_2} \approx 10^{-22}$ atm., 온도=1473-1573K)에서 진행되었기 때문에, 이산화 티탄은 이러한 열역학적인 조건에 대응하

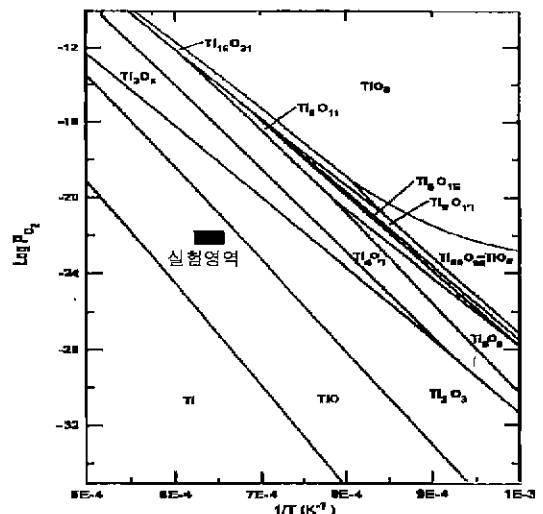


Fig. 3. The stability diagram for the Ti-O system.

여 환원이 이루어 질 것이다. 다시 말해서 가스상과 이산화 티탄간의 산소 분압 차이에 의한 화학적 구동력에 따라 이산화 티탄이 환원되면, 이산화 티탄의 표면으로부터 내부로 국부적인 산소 분압이 연속적으로 변화할 것이다. 이산화 티탄은 가스상의 산소 분압과 전체적인 열역학적인 평형이 이루어질 때까지 국부적인 산소 분압에 대응한 여러 상의 Magneli상이 존재할 것이다. 그러므로 식(3)과 (4)에서 표시된 이산화티탄의 수소 환원 속도 k_x 와 k_n 는 표면으로부터 내부로 연속하여 놓이는 각 Magneli상 생성물의 생성속도의 분율 ($k_{x_1}+k_{x_2}+k_{x_3}+\dots$, 혹은 $k_{p_1}+k_{p_2}+x_{p_3}+\dots$)을 반영한 전체적인 합을 나타낸 것이다.

3. 실험

이산화 티탄의 반응속도를 연구하기 위한 시편은 이산화티탄 분말(일본 고순도화학제, 99.9%)을 냉간 정수압(CIP)로 성형하여 1300°C, 10시간 소결한 두께 약 4 mm, 지름 약 13 mm의 소결체를 표면 연마하여 사용하였다. 제조된 시편의 상대 밀도는 99.3% 이상이며, 평균 입경은 20-30 μm 이었다. 환원은 1200, 1250, 1300°C에서 4-20시간 범위에서 10% 수소 가스(Ar balance, $p_{O_2} = 3.1 \times 10^{-22}$ atm.)를 분당 300 ml 흘리면서 행하였다. 시편의 표면적은 시편의 두께와 지름을 버니어 캘리퍼스 3회 측정하여 평균값으로 계산하였으며, 환원 전후의 무게는 디지털 저울을 사용하여 μg 까지 측정하였다. 또한 반응 층의 두께는 mitsubishi 제 micro vision을 이용하여 각 반응 층 부위를 10회 이상 측정하여 평균하였다. 환원된 시편 표면과 환원 층의 결정 상은 Rigaku제

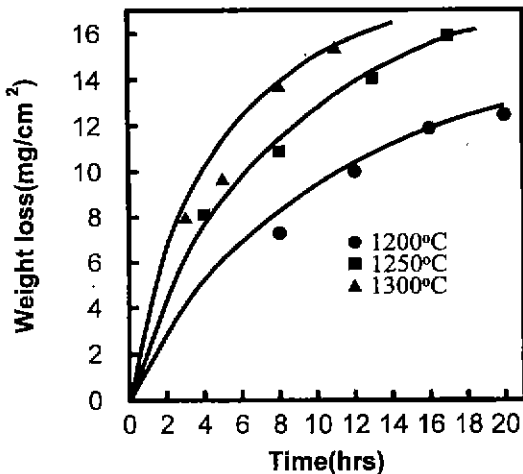


Fig. 4. The weight change of the reduced titanium oxide with time at 1200, 1250 and 1300°C.

model DMAX-33 X-선 회절 분석기를 사용하여 동정하였으며, 시편의 미세 구조는 Jeol제 model JSM-840A 전자 현미경으로 관찰하였다.

4. 실험 결과

Fig. 4는 1200, 1250 및 1300°C에서 환원한 시편의 무게 감소를 비표면적으로 나눈 값을 시간의 함수로 나타낸 것이다. 환원 온도가 증가하고, 환원 시간이 길어짐에 따라 무게 감소량이 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 무게 변화는 환원 온도에 관계없이 시간에 따라 직선적으로 변하지 않고 완만한 곡선을 이루면서 무게가 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 소결된 이산화티탄을 1250°C에서 8시간 환원한 시편을 환원 방향과 수직되게 잘라 표면을 연마 한

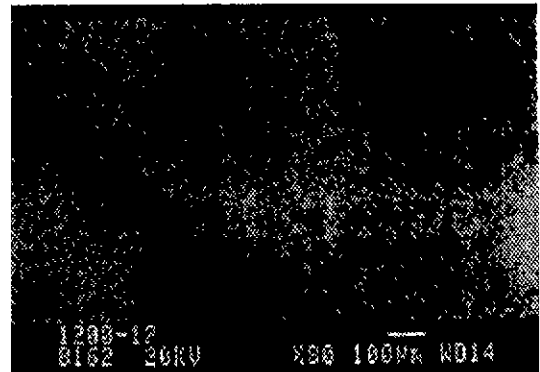


Fig. 5. SEM photograph of the reduced titanium oxide.

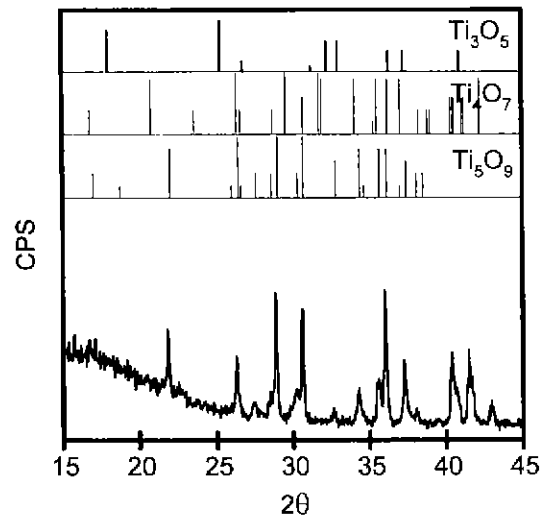


Fig. 6. X-ray diffraction pattern for the reduced surface of titanium oxide.

시편의 미 구조를 전자 현미경으로 관찰한 back scattering 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 환원된 층은 시편에 있는 산소가 수소와 반응하여 제거됨에 따라 많은 기공을 생성하거나, 부피 수축에 따라 일부에서는 큰 기공을 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 수소 환원으로 생성된 환원 층 표면의 결정 상을 X-선 회절분석기로 조사한 결과로서, 환원으로 생성된 표면은 Ti_2O_3 상이 주된 상으로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 사용된 수소의 산소 분압을 고려하면, Fig. 3에서 예상되는 열역학적인 평형상(TiO)에서 크게 벗어난 상이 표면에 존재하고 있다는 것을 뜻한다. 비록 X-선 회절에 대한 정보가 시편 표면에서부터 수 μm 까지 포함하고 있다는 것을 고려한다 하더라도 이산화 티탄의 환원속도가 매우 느리다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

5. 논 의

Fig. 7은 1200, 1250 및 1300°C에서 이산화 티탄을 환원할 때, 환원에 의한 무게감소량을 비표면적으로 나누어서 제공한 값과 시간과의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림에서 각 환원 온도에서 두 값과의 관계가 직선적인 관계를 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 이산화 티탄이 수소 환원될 때의 환원속도를 식(4)에 나타낸 parabolic rate 법칙에 따라 나타낼 수 있다는 것을 뜻하며, 환원속도를 결정하는 요소가 물질의 확산에 의해 지배된다는 것을 가리킨다. 이러한 환원 속도 의존성은 식(3)으로 표현한바와 같이 환원된 시편의 환원 층 두께의 측정에서도 확인될 수 있을 것이다.

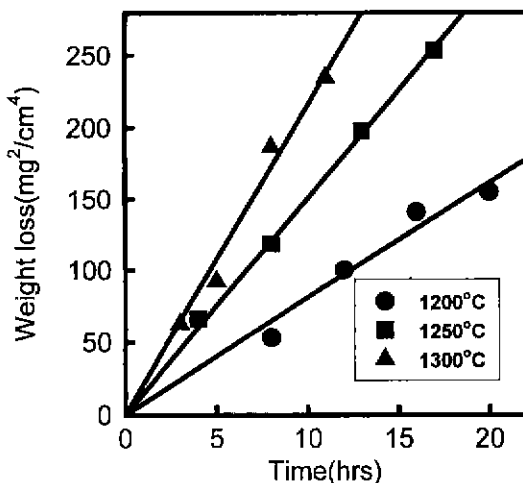


Fig. 7. The relation between the square of weight loss and reduction time at 1200, 1250 and 1300°C.

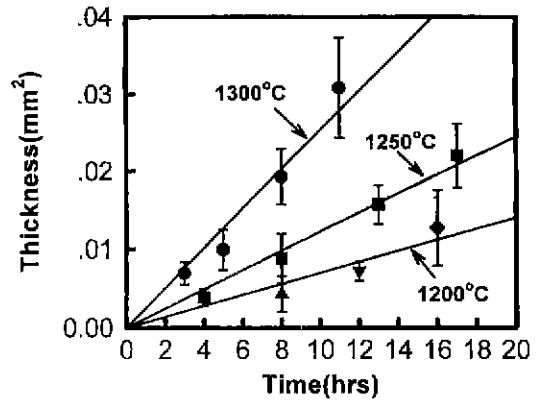


Fig. 8. The relation between the square of the thickness of reduced layers and reduction time at 1200, 1250 and 1300°C.

Fig. 8은 Fig. 7에 보인 각 실험조건에서 얻어진 시편을 환원 표면과 수직되게 잘라 연마한 표면을 이용하여 환원 층의 두께를 측정된 후, 그 값을 제곱하여 시간의 함수로 나타낸 것이다. 이 그림에서도 앞의 그림 7에서 본바와 마찬가지로의 좋은 직선성을 보이고 있다. 따라서 이산화 티탄의 수소 환원은 parabolic rate 법칙을 잘 만족하고 있으며, 아울러 수소 환원속도가 확산에 의해 주로 결정되어진다는 것을 다시 한번 알 수 있다.

이산화 티탄의 환원에 따른 속도 상수는 그림 7과 8에서 보인 직선의 기울기로부터 구해질 수가 있는데, 각 온도에서 얻어진 속도상수를 Arrhenius plot로 하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9는 두 개의 다른 plot로부터 얻어진 속도 상수가 Arrhenius 식 [$k = k_0 \exp(E/RT)$]에 잘 따르고 있음을 볼 수 있다. 여기서 k 는 환원 속도 상수, k_0 는 상수, R 는 기체상수, T 는 절대온도이며, E 는 활성화 에너지이다. 두 가지의 서로 다른 측정으로부터 얻어진 속도 상수가 Arrhenius식을 잘 따르고 있다는 사실로부터 각각의 Arrhenius plot로부터 결정된 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 결정된 활성화 에너지는 환원 무게 감소량의 측정으로부터는 190 kJ/mol이며, 환원 층의 두께 측정으로부터는 230 kJ/mol이 각각 얻어졌다. 이와 같이 얻어진 결정된 활성화 에너지가 두 가지의 서로 다른 측정에서 서로 약간의 차이를 보이는 것은 환원 층 두께 측정에서 일어나는 실험적 불확실성으로부터 기인하는 것으로 판단된다. 왜냐하면 이산화 티탄은 수소 분위기에서 500°C와 같이 낮은 온도에서도 비화학양론적으로 되어 무게가 감소하지만⁸⁾ 환원 층 두께의 측정에서는 화학 양론비에 가까운 층은 이산화 티탄층과 구별하기가 어렵다. 또한 많은 입체를 가진 다결정 소결체를 실험에 이용하였기 때문에 입체에 의한 환원

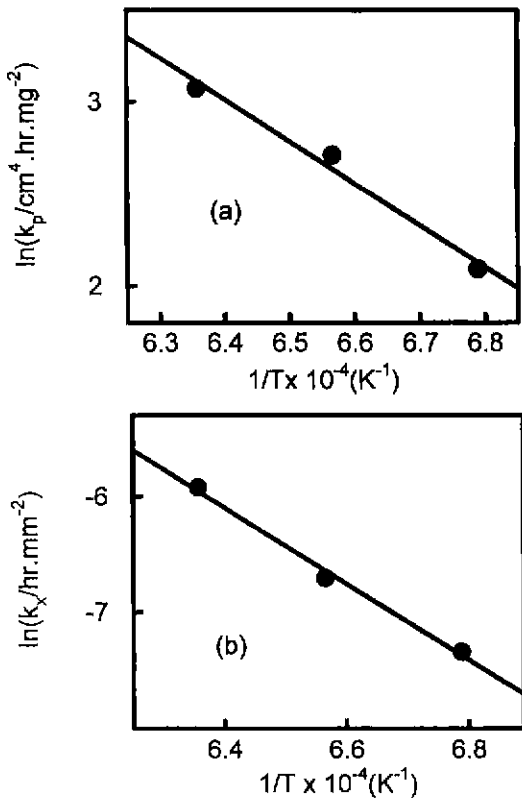


Fig. 9. Arrhenius plots of parabolic rate constants for (a) the weight loss and (b) reduced thickness.

층 두께의 국부적인 변화를 피하기 어렵다. 그러므로 이와 같은 실험적인 불확실성을 고려하면 이산화 티탄의 수소 환원에 필요한 겔보기 활성화 에너지는 210 ± 10 kJ/mol로 생각할 수 있다. 한편 두께 측정으로부터 구한 속도 상수를 보면, $k_x = 1.8 \times 10^{-9}$ (1200°C), 3.4×10^{-9} (1250°C), 7.4×10^{-9} (1300°C) cm^2/sec 로서 이산화 티탄에서의 산소의 자기 확산(self-diffusion)계수($\sim 10^{-14}$ cm^2/sec)와는 큰 차이를 보이고 있으며, Magneli상에서의 산소 자기 확산계수⁹⁾와도 큰 차이를 보이고 있다. 오히려 이 값은 통상의 cation 자기 확산계수와 비슷하다. 그러나 환원 속도 상수와 cation의 자기 확산계수가 비슷한 값을 가지고 있다는 것으로부터 이산화 티탄의 수소 환원 과정이 반드시 cation의 확산에 의해 지배된다는 것을 뜻하는 것은 아니다. 왜냐하면 앞의 그림 4에서 보인 바와 같이 이산화 티탄의 수소 환원으로 환원 층에 많은 crack이나 기공을 남기고 있어 이를 통한 확산이 지배적으로 이루어 질 것으로 판단되기 때문이다.

6. 결 론

이산화티탄 소결체의 수소환원에 따른 무게 감소와 환원 층의 두께 측정으로부터 환원 속도에 대한 고찰이 이루어졌다. 이산화 티탄의 환원에 의한 Magneli 상의 형성은 parabolic 속도 법칙을 잘 만족하고 있는 것으로 보아 물질의 확산에 의해 환원이 일어나는 것으로 판단되었다. 이때 얻어진 속도상수의 Arrhenius plot로부터 구한 겔보기 활성화 에너지는 210 ± 10 kJ/mol이며, 속도 상수는 $k_x = 1.8 \times 10^{-9}$ (1200°C), 3.4×10^{-9} (1250°C), 7.4×10^{-9} (1300°C) cm^2/sec 로서 이산화 티탄 매질에서의 산소 자기 확산계수보다 훨씬 큰 값을 가지고 있다.

감사의 글

시편 제조에 도움을 준 최 훈씨 및 Ti_4O_7 구조에 대한 graphic을 제공한 장 현주 박사님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano, A. Hoson and K. Oyamada, "Preparation of TiO_2 -based Powders with High Photocatalytic Activities," *J. Mater. Res.*, **12**(3), 607-609 (1997).
2. U. S Patent 4,422,917(1983).
3. Y. Le Page and P. Strobel, "Structural Chemistry of Magneli Phases TiO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 9$). I. Cell and Structure Compositions," *J. Solid State Chem.*, **43**, 314-319(1982)
4. J. E. Graves, D. Pletcher, R. L. Clarke and F. C. Walsh, "The Electrochemistry of Magneli Phase Titanium Oxide Ceramic Electrodes Part I. The Deposition and Properties of Metal Coatings," *J. App. Electrochem.*, **21**, 848-857 (1991).
5. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed. Wiley, New York (1972).
6. Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani and W. Wu, "The Oxidation of Two-Phase Cu-Ag Alloys at 650-750°C," *Oxid. Met.*, **47**, 21-52 (1997).
7. D. C. Lynch and D. E. Bullard, "Phase Equilibria in the Titanium-Oxygen System," *Metallurgical and Materials Transactions B*, **28B**, 447-453 (1997).
8. A. Wold and K. Dwight, "Solid State Chemistry," pp 99, Chapman & Hall, New York (1993).
9. A. N. Bagshaw and B. G. Hyde, "Oxygen Tracer Diffusion in the Madneli Phases TiO_{2n-1} ," *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 835-838 (1976).