

## 고압 하에서 TiO<sub>2</sub> 복합체의 거동에 대한 연구

### A High Pressure Behavior Study of TiO<sub>2</sub>-complex

김영호(Young-Ho Kim)<sup>1,\*</sup> · 김성진(Sungjin Kim)<sup>2</sup> · 최재영(Jaeyoung Choi)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소

(Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University,  
Jinju 52828, Korea)

<sup>2</sup>금오공과대학교 신소재공학부

(School of Advanced Materials & Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea)

**요약** : 자외선 차단기능과 제균 기능을 갖는 합성 TiO<sub>2</sub>-복합체에 대해 압력의 영향을 체크하기 위해 고압실험을 시행하였다. 복합체 분말시료는 아나타제와 루틸 및 염화은으로 구성되어 있으며, 입자크기는 34 nm 정도로 결정되었다. 아나타제와 루틸 모두 약 14~16 GPa 구간에서 ZrO<sub>2</sub> (배델레이트)-형태의 결정구조로 상변이하러, 본 실험의 최고압력인 22.7 GPa까지 상변이는 계속된다. 압력을 모두 제거하여 상압 상태가 되면, 루틸은 α-PbO<sub>2</sub> 구조로 상변이하러 아나타제는 고압의 ZrO<sub>2</sub>-결정구조가 유지되는 것으로 판단된다. 염화은의 회절피크는 낮은 압력에서 사라지는 것이 관찰되었다.

**주요어** : TiO<sub>2</sub>-복합체, 아나타제, 루틸, ZrO<sub>2</sub>-구조, α-PbO<sub>2</sub> 구조

**ABSTRACT** : High pressure has been applied to check the pressure effect on the powdered TiO<sub>2</sub>-complex, which was synthesized for ultra-violet rays cutoff and antimicrobial applications. TiO<sub>2</sub>-complex consists of anatase, rutile and silver chloride. Grain size was determined to be ~34 nm. Both anatase and rutile begin structural phase transitions to ZrO<sub>2</sub> (baddeleyite)-type crystal structures at 14~16 GPa, then sustain their phases up to 22.7 GPa. Under decompression to 0.0001 GPa (ambient pressure), rutile transforms to another phase with α-PbO<sub>2</sub> structure, while anatase retains its high pressure structure upon complete decompression. Silver chloride peaks disappear at the low pressures.

**Key words** : TiO<sub>2</sub>-complex, anatase, rutile, ZrO<sub>2</sub>-structure, α-PbO<sub>2</sub> structure

## 서 론

TiO<sub>2</sub> 성분으로 이루어진 물질의 동질이상체는 루틸(rutile), 아나타제(anatase) 그리고 브루카이트(brookite)이다. TiO<sub>2</sub>는 거의 모두 루틸구조로 존재하고 있으며, 아나타제는 온도가 915°C 이상이 되면 루틸로 상변이한다. 루틸과 아나타제의 물리적 특성은 여러 면에서 매우 유사하며, 단지 정벽과

벽개면에 차이가 있을 뿐이다. 아나타제와 루틸의 대칭요소는 (4/m2/m2/m)이다.

광물학과 연계하여 보면, 루틸은 티타늄(Ti)이 6개의 산소(O)에 의해 둘러싸여 있는 8면체로서, 이러한 구조는 석영(SiO<sub>2</sub>)의 고온-고압결정구조 광물인 스티쇼바이트(stishovite)와 같다. 이에 더하여 지구에서 가장 큰 구조인 하부맨틀에 분포하고 있어 지구상에서 가장 많이 존재할 것으로 믿어지는

\*Corresponding author: +82-55-772-1472, E-mail: yhkim@gnu.ac.kr

규산염광물인 (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-페롭스카이트(perovskite) 구조의 기본구성 요소이다. 이러한 이유로 루틸을 포함하여 루틸 구조를 갖는 많은 구조유사체 물질에 대해 다양한 실험방법을 이용한 연구가 시행되었다(Hazen and Finger, 1981; Kingma *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1997; Ono *et al.*, 2002). 루틸 및 유사결정구조 물질은 온도, 압력 또는 온도/압력의 영향에 대해 대개의 경우 결정구조가 보다 조밀하면서 밀도가 증가하는 구조로 상변이 하는 것으로 밝혀졌다(Gerward and Olsen, 1997; Swamy *et al.*, 2006b).

산업계에서 TiO<sub>2</sub>-아나타제는 플라스틱 제조, 코팅재료, 잉크재료, 안료 등으로 이용되어 왔으며, 최근에는 나노(nano) 크기의 TiO<sub>2</sub> 물질에 대한 관심이 높아지면서 TiO<sub>2</sub>가 보여주는 다양한 전자 및 광학적인 특성 등에 대한 연구가 확대되고 있다. 특히 광화학촉매(photocatalysis), 태양광전기-화학전지(photoelectro-chemical solar cell), 제균기능제(antimicrobial coating), 광전자공학기(opto-electronic devices), 화학감지기(chemical sensor), 초박막 축전기 유전체(dielectric material of ultrathin thin-film capacitor)로 이용하기 위해 나노 크기 TiO<sub>2</sub>에 대한 물질과학적인 연구가 집중적으로 시행되고 있다(예 : Barborini *et al.*, 2002; Burda *et al.*, 2003; Babu *et al.*, 2017). 이렇게 용도가 넓은 이유는 TiO<sub>2</sub>가 갖는 독특한 전자구조와 결정구조에 기인한다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 밴드 갭(band gap)이 크기(> 3 eV) 때문에, 광학적으로 이용하는데 전자기파 스펙트럼에서는 자외선(ultra violet, UV) 영역으로 제한이 되어 있다. 이러한 제한성을 극복하기 위해서는 나노크기 TiO<sub>2</sub>의 전자구조를 변화시키면 되는데 적용되는 기술이 금속원소를 도핑(doping)하여 화학성분과 함께 광학적 특성을 바꿔주는 것이다(Babu *et al.*, 2017). 도핑 이온으로 이용되는 원소는 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 바나듐(V), 아연(Zn) 등이 있다(Wang *et al.*, 1999; Moon *et al.*, 2001; Zaleska, A., 2008). 이러한 금속 이온 중에서 철 이온(Fe<sup>3+</sup>)의 이온반경(0.64 Å)이 티타늄 이온(Ti<sup>4+</sup>)의 이온반경(0.68 Å)과 유사하여 도핑제로 선호되고 있다(Babu *et al.*, 2017).

TiO<sub>2</sub>-아나타제와 금속이온을 도핑 시킨 TiO<sub>2</sub> 나노물질에 대한 다양한 특성과 상변이 관계 및 입자의 성장 등에 대한 연구는 거의 모두 대기압상태에서 온도를 변화시키는 조건에서 시행되어 왔다(예 : Zhang and Reller, 2002). TiO<sub>2</sub>-물질이 온도에 민

감하거나 온도변화에 따라 다양한 반응을 보이기 때문이다. 이와는 대비되게 본 연구의 동기는 자외선(UV) 차단 및 제균 기능을 모두 갖는 철(Fe)이 도핑(doping)된 TiO<sub>2</sub>-나노분말시료를 구성하는 물질의 결정구조 거동을 고압상태에서 살펴보기 위한 것이다. 이에 더하여 TiO<sub>2</sub>-아나타제는 입자의 크기에 따라 상변이 경로를 달리한다(예 : Hwang and Kim, 2012). 따라서 이러한 상변이 경향을 본 시료에서 확인해 보는 것도 유의하다. 다이아몬드 앤빌 기기(diamond anvil cell, DAC)와 방사광(synchrotron radiation)을 이용한 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 실험을 상온에서 시행하였다.

## 실험 방법

### 시료

금오공과대학교 신소재공학부에서 합성한 TiO<sub>2</sub>-복합체(P-25) 분말이 본 고압실험의 출발시료이다. 시료의 합성과정은 다음과 같이 요약할 수 있다: TiO<sub>2</sub>-분말과 FeCl<sub>3</sub>-분말을 증류수를 이용해 혼합한 다음 볼 밀링(ball milling)을 한다. 이때 수소가 온농도(pH)를 체크한 다음, 적정량의 은(Ag) 분말을 첨가한다. 다시 볼 밀링을 한 다음, 원심분리기를 이용하여 은과 염소의 화합물인 염화은(AgCl)을 제거한다. 이후 증류수로 세척한 다음, 로 건조(oven dry)시켜 철이 도핑된 TiO<sub>2</sub>-분말을 얻는다. 경상대학교 공동실험실습관에 설치된 주사전자현미경(JSM-7610F)을 이용하여 고압실험을 위한 TiO<sub>2</sub>-복합체의 구성성분과 입자의 크기를 확인하였다. 출발시료의 결정구조는 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)분석을 이용하여 확인하였다. XRD분석은 경상대학교 공동실험실습관의 D8 ADVANCE X-선 회절분석기기를 이용하여 5~90°, 40 keV/40 mA, 0.02°/s 조건에서 시행하였다.

### 고압 실험

고압실험은 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)의 일반연구시설인 포항방사광연구소(Pohang Light Source, PLS-II)의 빔라인(Beam Line, BL) 10C에서 시행되었다. PLS-II는 3.0 GeV의 가속능력을 가지는 3세대형 방사광 연구소이다. PLS-II의 BL-10C에서 제공하는 X-선의 파장은 0.61992 Å이며, 에너지는 20 KeV이다. 시

**Table 1.** XRD data of TiO<sub>2</sub>-complex at ambient conditions

$I/I_0^*$	$d_{obs}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	phases**	(h k l)
100	3.51279	3.51576	An	(1 0 1)
20	3.24508	3.24675	Ru	(1 1 0)
40	3.20049	3.20378	SC	(1 1 1)
60	2.77288	2.77456	SC	(2 0 0)
10	2.48574	2.48333	Ru	(1 0 1)
15	2.37611	2.37177	An	(0 0 4)
10	2.33048	2.33110	An	(1 1 2)
10	2.18648	2.18432	Ru	(1 1 1)
5	2.05190	2.05343	Ru	(2 1 0)
40	1.96117	1.96191	SC	(2 2 0)
35	1.89216	1.89264	An	(2 0 0)
20	1.69880	1.69624	An	(1 0 5)
15	1.68698	1.68578	Ru	(2 1 1)
15	1.67235	1.67312	SC	(3 1 1)
20	1.66648	1.66651	An	(2 1 1)
5	1.61429	1.62338	Ru	(2 2 0)
15	1.60185	1.60189	SC	(2 2 2)
5	1.49342	1.49245	An	(2 1 3)
20	1.48024	1.47935	An	(2 0 4)
5	1.47057	1.47619	Ru	(0 0 2)
5	1.38705	1.38728	SC	(4 0 0)
5	1.36470	1.36138	An	(1 1 6)
10	1.36058	1.35880	Ru	(3 0 1)
5	1.34442	1.34381	Ru	(1 1 2)
5	1.33724	1.33830	An	(2 2 0)
5	1.27309	1.27597	An	(1 0 7)
5	1.27309	1.27306	SC	(3 3 1)
10	1.26380	1.26325	An	(2 1 5)
5	1.24106	1.24083	SC	(4 2 0)
5	1.16507	1.16561	An	(2 2 4)
5	1.16096	1.16068	An	(3 1 2)
5	1.13284	1.13271	SC	(4 2 2)
5	1.09370	1.09216	Ru	(2 2 2)

\*Relative intensities were assigned visually. \*\*An is for anatase, Ru for rutile and SC, silver chloride phase, respectively. Lattice parameters were calculated on the basis of the present XRD data; anatase  $a_0 = 3.785(2)$  Å,  $c_0 = 9.488(8)$  Å,  $V_0 = 136.0(1)$  Å<sup>3</sup>, rutile  $a_0 = 4.592(7)$  Å,  $c_0 = 2.952(4)$  Å,  $V_0 = 62.2(2)$  Å<sup>3</sup>, silver chloride  $a_0 = 5.5491(4)$  Å,  $V_0 = 170.87(4)$  Å<sup>3</sup>.

료로 입사하는 X-선의 크기는 지름이 50  $\mu\text{m}$ 인 핀홀(pinhole)을 이용하여 조정하였다. 압력발생장치는 대한민국 국방과학연구소(ADD)에서 개량한 대칭형 다이아몬드 앤빌 기기(modified symmetrical type diamond anvil cell, mS-DAC)를 이용하였다. mS-DAC에 장착된 다이아몬드 앤빌은 Type-I이며, 앤빌 쿨릿(culet)의 지름은 375  $\mu\text{m}$ 이다.

고압실험을 위해 기기 및 시료를 배치한 정렬모드는 각 분산 X-선 회절(angular dispersive X-ray diffraction, ADXRD)법이며, 시료로부터 회절된 X-선은 Mar345 이미지 플레이트 검출기(marXperts image plate detector, 3450  $\times$  3450 pixels)를 이용하여 수집하였다. 분말시료와 검출기 사이의 거리는 LaB<sub>6</sub> (SRM 660a)를 이용하여 결정하였다(Kim

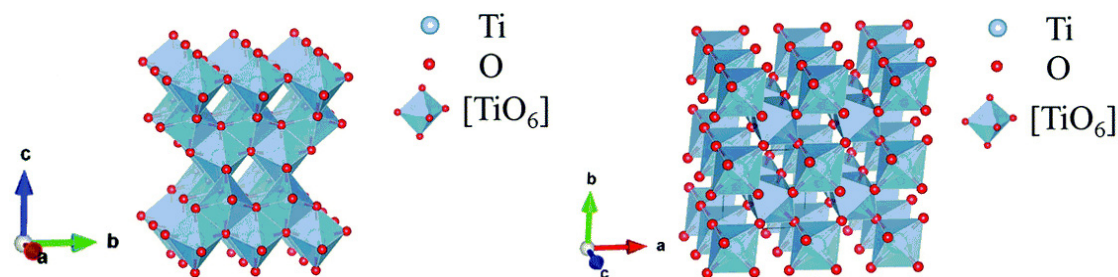


Fig. 1. Crystal structures of anatase (above) and rutile.

*et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2015).

시료방(sample chamber)으로 이용한 개스킷(gasket)은 스프링 스틸(spring steel)로 제작된 것이며, 개스킷의 중앙 부위에 지름이 250  $\mu\text{m}$ 인 구멍(hole)을 뚫어 시료를 넣을 공간을 만들었다. 시료방의 압력전달 환경을 정압상태(hydrostatic condition)로 유지하기 위해 메탄올과 에탄올을 4 : 1 부피비로 혼합한 용액을 주입하였다(Kim and Lee, 2016). 압력 측정은 지름이 약 20  $\mu\text{m}$  정도인 공(ball) 모양의 루비 단결정을 이용하였다. 파장이 475 nm인 레이저빔으로 루비를 조사(irradiation)하였을 때 발생하는 형광과 피크 R1 (694.3 nm)의 위치를 분광기(Acton spectrapro 300i with CCD detector)를 이용해 측정한 다음 압력 값을 결정하였다. 이런 압력측정법을 루비형광법(ruby fluorescence method)이라 하며 시료방에 압력을 가하게 되면 루비의 형광과 파장이 높아지게 되는데, 이때 증가한 만큼의 파장 차이( $\Delta\lambda$ )를 이용하여 압력을 계산할 수 있다(Bell *et al.*, 1986; Chijioke *et al.*, 2005). 본 실험에서 압력 값을 결정하는 데 이용한 계산식은 다음과 같다:  $P(\text{GPa}) = 1904/7.665[(1+(\Delta\lambda/\lambda_0))^{7.665}-1]$  (Mao *et al.*, 1986).

## 결과 및 토의

### 시료분석

TiO<sub>2</sub>-복합체 분말의 X-선 회절분석 결과, 아나타제, 루틸 그리고 염화은의 복합체로 판명되었다. 아나타제는 (101) 주회절선과 함께 (104), (200), (105+211), (204), (220), (215), (224), (305) 등이 관찰되었으며 JCPDS (NO. 01-084-1285) 패턴과 비교하였다. 이를 바탕으로 계산된 아나타제의 격자상수 값은 다음과 같다:  $a_0 = 3.785(2)$  Å,  $c_0 =$

9.488(8) Å,  $V_0 = 136.0(1)$  Å<sup>3</sup> (Table 1). 아나타제는 공간군 I4<sub>1</sub>/a(141)인 면심-정방정계에 속하며, Ti를 중심으로 하여 8면체로 구성되어 있으며 모든 8면체는 능을 공유하고 있다(Wagemaker *et al.*, 2003; Fig. 1 참조). 루틸의 경우 JCPDS (NO. 01-078-1510) 패턴을 참고하였다. Table 1의 XRD 데이터로부터 계산한 루틸의 격자상수는 다음과 같다:  $a_0 = 4.592(7)$  Å,  $c_0 = 2.952(4)$  Å,  $V_0 = 62.2(2)$  Å<sup>3</sup>. 루틸은 공간군이 P42/mnm (136)이며, 정방정계에 속한다. Ti를 중심으로 하여 8면체를 구성하고 있다.

염화은(AgCl)은 JCPDS (NO. 00-031-1238) 패턴을 참고하였으며 본 실험의 데이터(Table 1)를 이용하여 계산한 격자상수는 다음과 같다:  $a_0 = 5.5491(4)$  Å,  $V_0 = 170.87(4)$  Å<sup>3</sup>. TiO<sub>2</sub>-복합체에 염화은이 잔존하는 것은 철 이온을 도핑(doping)하는 과정에서 염화은을 완전히 제거하지 못한 결과이다. 은(Ag) 분말을 첨가한 다음, 불 밀링을 하는 과정에서 생성된 염화은(AgCl)이 완전히 제거되지 않고 잔존하는 것으로 판단된다.

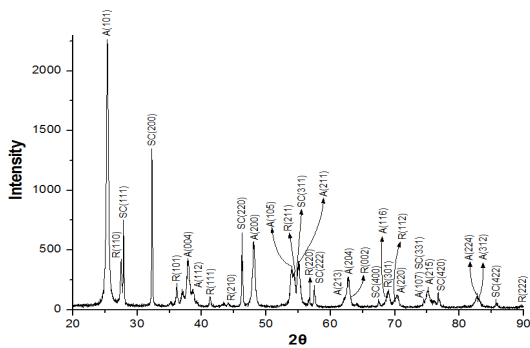
### SEM 분석

TiO<sub>2</sub>-복합체를 구성하는 물질 중 하나인 아나타제의 경우, 입자크기에 따라 상변이가 다르게 일어난다는 것이 밝혀져 있다(Swamy *et al.*, 2006a, b). 만약 상변이가 발생한다면 상변이 발생의 요인 중 하나가 될 수 있기 때문에 XRD와 더불어 SEM을 이용하여 입자크기를 점검하였다. TiO<sub>2</sub>-복합체 분말의 입자형태 및 크기를 측정하기 위해 시행한 XRD와 SEM결과는 다음과 같다: XRD 패턴(Fig. 2)을 이용하여 TiO<sub>2</sub>-복합체 분말의 평균 입자크기는 34 nm로 결정되었다(Hwang and Choi, 2008, Hwang and Kim, 2012). 계산에 이용한 식은

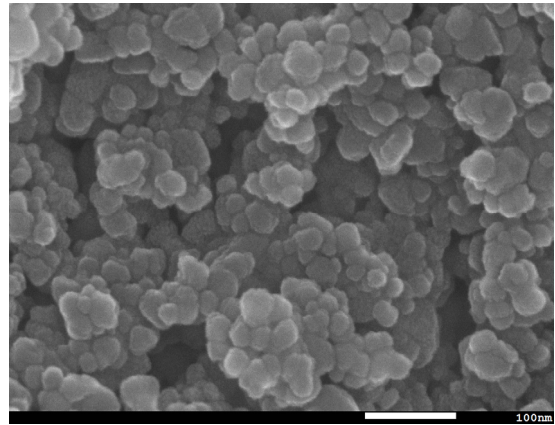
**Table 2.** Chemical components of TiO<sub>2</sub>-complex by SEM

component	#1	#2	#3	#4	#5	Avg.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01	5.02	17.28	5.52	3.09	6.984
SiO <sub>2</sub>	0.67	0	0	0	0	0.134
TiO <sub>2</sub>	88.59	86.76	74.76	78.29	82.55	82.19
FeO	2.25	2.26	2.19	1.96	2.06	2.144
CuO	0.74	0.26	0	1.07	0.94	0.602
ZnO	0.34	0	0	0	0	0.068
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0.64	0	0.128
Ag <sub>2</sub> O	1.93	3.82	3.98	9.83	9.41	5.794
Total*	98.53	98.12	98.21	97.31	98.05	98.044

(\*except Cl)



**Fig. 2.** XRD pattern of the starting TiO<sub>2</sub>-complex sample. A is for anatase, R for rutile, and SC for silver chloride.



**Fig. 3.** SEM image of the starting TiO<sub>2</sub>-complex. Scale bar is 100 μm.

$\epsilon_i = \frac{1.04\lambda}{(B_i - b)\cos\theta}$ , 여기서  $\epsilon$ 은 평균결정질입자의 두께, B는 관찰된 피크의 폭, b는 기기의 피크 폭이다(Klug and Alexander, 1974). SEM 분석은 10 차례 실시하였으며, 분석 사진 중 선택한 하나가 Fig. 3에 나타나 있다. TiO<sub>2</sub>-복합체 분말시료의 입자크기는 20 nm보다 작은 세립의 입자는 없었으며, 조립의 입자인 경우에도 50 nm 이상은 관찰되지 않았다. 대체로 크기가 다양하지만 대체적인 입자 직경의 범위는 30~40 nm 정도이었다. 이러한 SEM 관찰결과는 X-선의 FWHM에 의해 결정된 크기와 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 동일한 시료에 대해 XRD를 이용해 결정한 입자크기는 ~28 nm이다(Babu *et al.*, 2017).

SEM을 이용하여 출발시료의 화학성분 분석을 하였다(Table 2). TiO<sub>2</sub>와 Ag<sub>2</sub>O 이외에 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 소량 검출되었는데, 출발시료의 X-선회

절 패턴에서 알루미늄을 지시하는 어떤 X-선 피크도 발견할 수 없었다. 출발시료를 합성하는 과정에서 이 성분과 관련된 공정은 없었으며 TiO<sub>2</sub> 결정 내부에 존재할 가능성 역시 높아 보이지 않는다. 고압실험에 이용한 시료와 SEM 분석을 한 시료는 모두 동일한 것이나, 독립적으로 SEM분석을 하기 위해 분말화하는 과정 중에 아게이트 몰탈에 잔류하던 알루미늄 분말일 것으로 판단된다.

#### 고압 X-선 회절분석

고압상태에서 얻은 데이터 13개를 분석하였다. 우선 출발시료에서 관찰된 3개의 결정상, 각각에 대해 압력에 따른 변이를 추적하였다. 염화은, 아나타제 및 루틸의 거동에 대한 기술 방향은 다음과

**Table 3.** Lattice parameters and volume with its ratio at each high pressure of anatase phase in TiO<sub>2</sub>-complex

P, GPa	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	V/V <sub>0</sub>
0.0	3.785	9.488	136.0	1.000
1.1	3.774	9.397	133.8	0.984
2.9	3.779	9.397	133.6	0.983
5.1	3.766	9.397	133.3	0.981
7.3	3.760	9.383	132.7	0.976
8.8	3.762	9.336	132.2	0.972
10.8	3.752	9.341	131.5	0.967
12.2	3.742	9.345	130.8	0.962
13.9	3.753	9.209	129.7	0.954

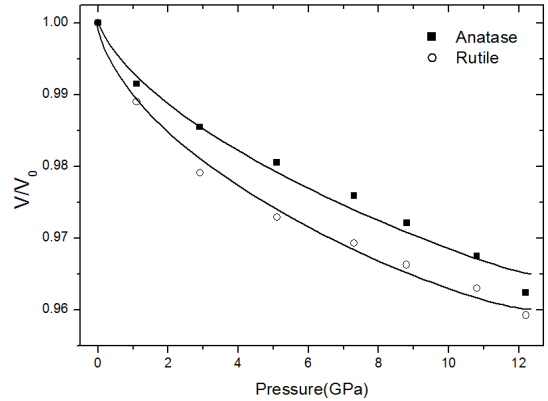
**Table 4.** Lattice parameters and volume with its ratio at each high pressure of rutile phase in TiO<sub>2</sub>-complex

P, GPa	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	V/V <sub>0</sub>
0.0	4.592	2.952	62.24	1.000
1.1	4.561	2.940	61.17	0.983
2.9	4.544	2.951	60.94	0.979
5.1	4.545	2.931	60.55	0.973
7.3	4.540	2.927	60.33	0.969
8.8	4.532	2.928	60.14	0.966
10.8	4.535	2.914	59.94	0.963
12.2	4.510	2.935	59.70	0.959
13.9	4.503	2.935	59.50	0.956

같다: 우선 ~14 GPa에서 16.5 GPa 사이에서 상변이가 발생하는 것이 관찰되었다. 따라서 14 GPa보다 낮은 압력에서 획득한 데이터는 압축성, 즉 상태방정식을 이용하여 체적탄성률을 계산하여 기존의 보고된 데이터와 비교하였다. 16.5 GPa 이상의 압력에서 얻은 데이터는 상변이 계통에 대한 추적을 하였다. 최고압인 22.7 GPa에서 압력을 제거하여 상압에서 얻은 데이터도 상변이를 기술하는데 포함하였다.

상태방정식

Table 3과 Table 4에 아나타제와 루틸에 대한 압력증가에 따른 격자상수 및 부피의 변화가 기재되어 있으며 Fig. 4에 각각의 부피변화를 압력변화



**Fig. 4.** Compressions of the unit cell volumes of anatase and rutile with pressures.

와 함께 나타냈다. 아나타제의 경우 13.9 GPa 압력구간에서 부피는 약 4.6% 축소하고 있다. 루틸은 4.4% 감소한다. Table 3과 Table 4에 근거하여 아나타제와 루틸에 대해 압축성(compressibility)의 역수인 체적탄성률(bulk modulus, K<sub>0</sub>)을 버치-머네한 상태방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 이용하여 계산하였다:  $P = 1.5K_0'(x^{-7}-x^{-5})/[1-0.75(4-K_0')(x^{-2}-1)]$  여기서,  $x = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $K_0' = (dK_0/dP)_T$ 이다(Angel *et al.*, 2014).

아나타제와 루틸의 체적탄성률은 K<sub>0</sub>'을 4로 가정하였을 때, 272(11) GPa 및 228(20) GPa로 각각 결정되었다. 아나타제의 경우, 입자의 크기에 따라 압축성도 큰 차이를 보이는 것으로 연구되었다. 입자가 40 nm인 경우에는 1~11 GPa구간에서 시행한 압축실험에 의하면 K<sub>0</sub>'을 4로 가정하였을 때, 198(10) GPa이며, 20 nm인 경우에는 같은 압력구간에서 169(9) GPa로 보고되었다(Al-Khatatbeh *et al.*, 2012). 그러나 크기가 30~40 nm인 입자인 경우 243(3) GPa인 것으로 보고되었다(Swamy *et al.*, 2003). 입자의 크기가 큰 경우(30~40 nm)의 K<sub>0</sub>는 20 nm인 경우에 비해 매우 높은 값을 보이고 있다. 그러나 본 연구에 사용한 시료의 입자 크기는 34 nm이므로 서로 비교해 보면 본 실험에서 결정된 272(11) GPa에 비하면 낮은 값을 알 수 있다. Swamy *et al.* (2003)의 시료는 정수압상태(hydrostatic condition)가 아닌 환경에서 압축실험을 시행한 것으로 이런 경우에는 대체적으로 정수압환경에서 실험한 계산 값보다 높게 나타난다. 그러나 본 실험은 정압상태에서 실험을 했음에도 불



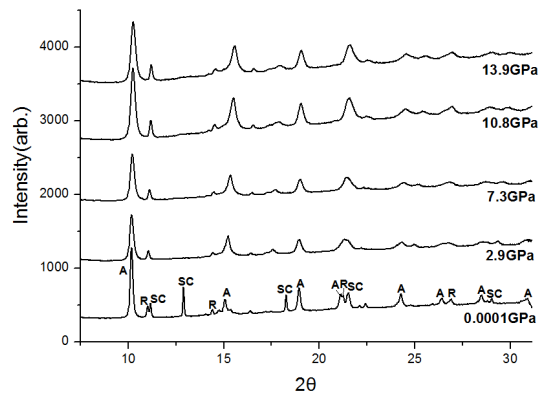
구하고 매우 높은 값을 보인 것은 루틸과 섞여 있는 상태에서 비롯된 것을 이유로 볼 수밖에 없다.

루틸의 경우, 본 실험값인 228(20) GPa ( $K_0' = 4$ )는 Hazen and Finger (1981)의 결정 값인 216(2) GPa ( $K_0' = 7$ )에 비해 높은 값이다.  $K_0'$ 을 4로 가정하지 않으면,  $K_0' = 10(3)$ 에서 205(15) GPa으로 228 GPa에 비해 낮아지게 계산된다. 이 값은 Ming and Manghani (1979)의 TiO<sub>2</sub>-루틸의 고압 실험 결과인 211(7) GPa ( $K_0' = 6.8$ )과 유사한 값을 보이고 있다. 아나타제와 마찬가지로 현 시료가 두 개 이상의 결정구조로 복합적인 것이 기존의 순수한 시료에 의한 결정 값보다 높게 나타나는 것으로 볼 수 있다. 압축성을 계산하기 위한 XRD 스펙트럼이 Fig. 5에 주어져 있으며, 13.9 GPa 이상의 압력에서는 상변이가 발생한다.

### 상변이

**AgCl의 거동 :** 염화은(AgCl, SC)의 회절 피크는 상압에서 (111), (200) 및 (220)를 비롯하여 모두 9개가 관찰되었다. SC(200) 피크는 강도가 매우 높고 d-값이 2.77288 Å에 위치하고 있어 시료의 다른 회절피크와 확연히 구분된다. 압력을 1.1 GPa로 올렸을 때 SC(200) 피크의 회절강도는 갑자기 낮아지고 다른 염화은의 회절 피크는 거의 모두 사라지게 된다. 압력을 2.9 GPa로 승압하면 모든 SC 피크는 사라진다. 염화은은 시료와 화합물이 아니라 혼합되어 있는 상태이기 때문에 시료방에 압력이 가해지자 압력이 낮은 구역으로 이동한 것으로 생각된다. DAC의 경우, 시료방 안에서 압력의 구배(pressure gradient)는 매우 심해서 중앙부가 가장 높고 시료방의 가장자리는 낮아지는 정규분포를 하고 있다. SC 회절피크는 최고압인 22.7 GPa까지 나타나지 않으며 압력을 상압상태로 낮추어도 나타나지 않는다.

**아나타제의 거동 :** 아나타제에 대한 기존의 연구에 의하면 아나타제는 입자의 크기에 따라 상변이가 발생하는 압력에 차이를 보이며 생성되는 결정구조도 다르다. 입자의 평균 크기가 ~9 nm 정도인 아나타제는 ~24 GPa에서 비정질로 상변이(amorphization)하며, 마이크로미터( $\mu\text{m}$ ) 크기의 아나타제는 2.6~4.5 GPa 사이에서 사방정계에 속하는  $\alpha\text{-PbO}_2$ 구조(Pbcn)로 상변이하는 것으로 보고되었다(Wang and Saxena, 2001). 입자의 크기가 10 nm 이하인 경우 약 20~24 GPa 범위에서 비결정질 상으로, 12~50



**Fig. 5.** A series of XRD patterns up to 13.9 GPa for equation of state. A is for anatase, R for rutile, and SC for silver chloride.

nm 크기인 경우에는 12~20 GPa에서 베델레이트 (baddeleyite, ZrO<sub>2</sub>) 결정구조로, 크기가 50 nm 이상 되는 입자는 5 GPa에서  $\alpha\text{-PbO}_2$  구조로 상변이하는 것으로 밝혀졌다(Swamy *et al.*, 2003; Swamy *et al.*, 2006a). 분말시료가 아닌 경우, Sekiya *et al.* (2001)은 약 100  $\mu\text{m}$  크기의 아나타제 단결정을 이용하여 4.3 GPa에서  $\alpha\text{-PbO}_2$  구조로 상변이하는 연구결과를 발표하였다. 또한 아나타제 나노 입자는 압력에 대해 결정의 모양에 따라 서로 다른 상변이 경로를 보이고 있는 실험결과가 보고되었다(Park *et al.*, 2008). 입자크기가 17.5 nm인 아나타제 분말은 20~30.5 GPa에서 비정질로 상변이하는 것으로 고압 X-선회절 및 라만실험 결과 밝혀졌다(Hwang and Kim, 2012). 이러한 기준에 보고된 연구결과와 본 연구에서 확인한 입자크기에 따른 상변이결과가 Table 5에 정리되어 있다.

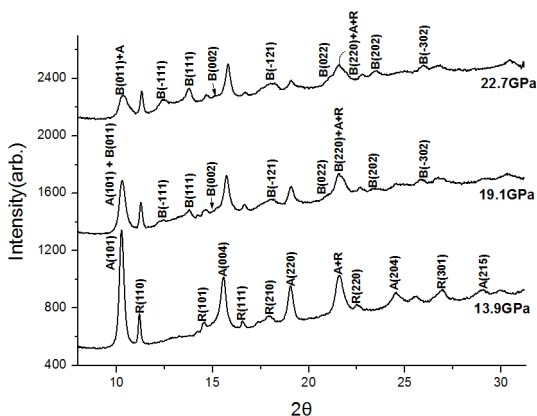
본 실험에 이용한 시료의 평균입자 크기는 34 nm이다. 압력을 서서히 높이면 13.9 GPa까지는 아나타제로 지정된 회절피크 (101), (004), (112), (200)를 비롯하여 나머지 피크는 압력에 따라 변화하다가 압력을 16.5 GPa로 높이면 새로운 회절피크가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이 새로운 결정구조는 ZrO<sub>2</sub>-베델레이트 구조로 단사정계에 속하고 있다. 본 실험의 최고 압력인 22.7 GPa까지 새로운 결정구조의 강도는 증가하고 회절피크는 점점 많아지는 변화가 관찰되었다.

**루틸의 거동 :** 루틸의 경우, 상온에서 12 GPa로 압력이 이르면 ZrO<sub>2</sub>-베델레이트 구조로 상변이하며 60 GPa까지 이 구조가 유지된다. 다시 압력을

**Table 5.** Phase transition sequences with pressures according to the particle size of the anatase phase in TiO<sub>2</sub>-complex

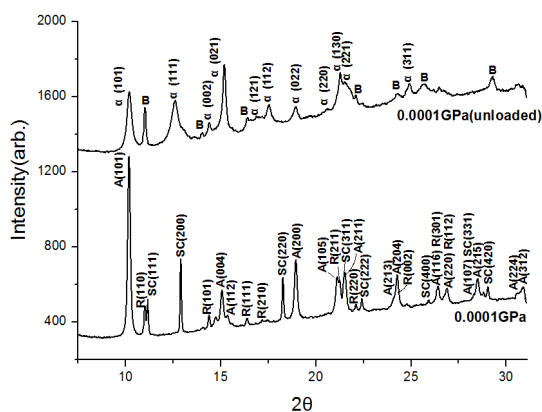
Particle size	Pressure (GPa)	Phases	References
~9 nm	~24	$\alpha$ -PbO <sub>2</sub> (orthorhombic, Pbcn)	Wang and Saxena (2001)
~100 $\mu\text{m}^*$	4.3	$\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	Sekiya <i>et al.</i> (2001)
< 10 nm	20~24	amorphous	
12~50 nm	12~20	baddeleyite	Swamy <i>et al.</i> (2006a,b)
> 50 nm	5	$\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	
17.5 nm	20~30.5	amorphous	Hwang and Kim (2012)
34 nm	~23	baddeleyite	this study

\* Single crystal. Others are all powder specimens.



**Fig. 6.** A series of XRD patterns from 13.9 GPa to 22.7 GPa for phase transitions.

서서히 낮추어 주면 7 GPa 정도에서  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조로 상변이하며 상압상태에서도 이 결정구조를 유지하고 있다. 즉 출발시료의 구조인 루틸구조로 되돌아가지 않는 상변이 계통을 갖고 있다(Gerward and Olsen, 1997). Fig. 6에서 상변이의 전조현상은 16.5 GPa에서 보이기 시작하지만 비교를 수월하게 하기 위해 13.9 GPa XRD 패턴을 표시하였다. 13.9 GPa에서 A(101) 피크의 회절강도는 매우 높았지만 19.1 GPa에서는 낮아지게 되는데, ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트 구조에 속하는 피크(B011)가 자라나면서 나타나게 구조에 영향을 준 것으로 판단된다. 압력이 더 증가하게 되면, B(011)이 주요 피크가 됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 6에 있는 XRD 피크 거의 모두에서 관찰할 수 있다. 이는 기존의 피크 자리에 상변이에 의해 생긴 새로운 피크가 성장하면서 나타난 현상으로 볼 수 있다. 이



**Fig. 7.** Comparison of the starting XRD pattern with one unloaded pressure down to 0.0001 GPa, atmospheric pressure.

렇게 새롭게 성장하는 피크 각각을 나타내거나 루틸의 고압결정구조인 ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트 타입의 회절 피크로 구분하여 지정하기는 어렵지만 새로운 결정상의 출현에 의한 영향인 것은 확실하다. ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트의 결정구조는 단사정계에 속해 있어 많은 회절 피크 때문에 이러한 구분과 밀려지 수 지정을 더욱 어렵게 하고 있다.

보다 확실한 것은 13.9 GPa에서는 XRD 피크가 없는 구간, 즉 2θ가 12.5° 정도인 영역에서 16.5 GPa부터 배텔레이트(-111) 피크가 성장하여 19.1 GPa를 거치면서 22.7 GPa에서는 강도가 꽤 높은 피크로 성장을 한다. 따라서 보다 새로운 회절피크가 확인한 19.1 GPa와 22.7 GPa에서 배텔레이트 피크를 지정하였다(Fig. 6에서 'B'로 표시). 최고압인 22.7 GPa에서의 패턴은 출발시료의 결정구조인



아나타제와 루틸 그리고 각각의 고압결정구조인 ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트의 회절피크가 공존하고 있어 매우 복잡한 형태를 보이고 있다.

**상압에서 두 XRD 패턴의 비교 :** Fig. 7에 압력을 가하기 전의 XRD 패턴과 22.7 GPa에서 압력을 1기압으로 낮춘 다음 얻은 패턴을 비교하였다. 이미 언급한대로 압력을 가하기 이전의 XRD 패턴은 아나타제와 루틸 그리고 염화은으로부터 발생한 것이며, 염화은 피크는 2.9 GPa정도에서 사라진다. 압력을 제거하여도 XRD 패턴에는 아나타제와 루틸의 피크도 잔존하고 있고 아나타제가 상변이한 배텔레이트의 피크도 남아 있으며 루틸이 압력이 제거되면서 상변이한  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조의 회절 피크도 공존하고 있다. 이러한 다양한 XRD 피크를  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조에 속하는 것과 ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트 타입에 속하는 피크로 구분하여 격자상수를 계산하였다.  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조의 경우,  $a_0 = 4.539(27)$  Å,  $b_0 = 5.435(41)$  Å,  $c_0 = 5.044(55)$  Å,  $V_0 = 124.4(13)$  Å<sup>3</sup>인 사방정계이다. 이 결과를 미국표준국(National Institute of Standards and Technology, USA)에서 표준물질로 이용하기 위해 합성한 순수한 TiO<sub>2</sub> 분말 시료를 60 GPa까지 가압한 다음 압력을 대기압으로 낮춘 상태에서 획득한  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 구조를 갖는 TiO<sub>2</sub> 격자상수와 비교하였다.  $a_0 = 4.549(8)$  Å,  $b_0 = 5.493(8)$  Å,  $c_0 = 4.906(9)$  Å,  $V_0 = 122.6(3)$  Å<sup>3</sup> (Gerward and Olsen, 1997). 격자상수 값은 대체적으로 서로 수렴하는 경향을 보이고 있으며 본 실험에서 얻은 계산값의 오차의 한계가 매우 큰 것을 알 수 있다. 반복적으로 언급하지만 복수의 결정구조가 섞여 있어 야기된 결과로 원인을 돌릴 수 있다. ZrO<sub>2</sub>-배텔레이트 타입의 TiO<sub>2</sub>는  $a_0 = 4.475(30)$  Å,  $b_0 = 4.921(69)$  Å,  $c_0 = 4.735(62)$  Å,  $\beta = 100.2^\circ$ 이며 단사정계에 속한다. 이 값 역시 Gerward and Olsen (1997)의 값과 비교하면 다음과 같다:  $a_0 = 4.662(15)$  Å,  $b_0 = 4.969(15)$  Å,  $c_0 = 4.911(15)$  Å,  $\beta = 99.4^\circ$ . 이러한 차이는 4종류 이상의 회절 피크가 혼재하고 있어 구분이 용이하지 않은 상태에서 계산된 격자상수로 기존의 연구결과와 비교하여 보면 서로 큰 차이와 함께 오차의 한계 역시 크게 나타남을 알 수 있다.

## 사 사

X-선회절과 SEM분석을 도와 준 경상대학교 공동실험실습관의 정종욱 박사에게 감사한다. PLS-II, BL-10C에

서 고압실험과 데이터를 분석하는데 최진원, 허소희, 정난경, 장다빈, 이지윤이 참여하였다. 포항방사광연구소에서의 고압실험은 교육과학기술부와 POSTECH의 지원을 받아 시행되었다(2014-3<sup>rd</sup>-10C-M001). 본 논문을 검토해준 심사위원에게 감사한다.

## REFERENCES

- Al-Khatatbeh, Y., Lee, K.K.M., and Kiefer, B. (2012) Compressibility of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> anatase, *J. Phys. Chem.*, 116, 21635-21639.
- Angel, R.J., Gonzalez-Platas, J., and Alvaro, M. (2014) EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 229, 405-419.
- Babu, E.S., Kim, S., and Jeon, H.W. (2017) Novel preparing of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application for gas sensor and photocatalytic degradation, (personal communications).
- Barborini, E., Kholmanov, I.N., Piseri, P., Ducati, C., Bottani C.E., and Milani, P. (2002) Engineering the nanocrystalline structure of TiO<sub>2</sub> films by aerodynamically filtered cluster deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3052-3054.
- Bell, P.M., Xu, J., and Mao, H.K. (1986) Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to 1.8 Megabars, in *Shock Waves in Condensed matter*. Gupta, Y.M. (eds), Plenum Pub. Co., New York, 125-130.
- Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A.C.S., Stout, J., and Gole, J.L. (2003) Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nano Letters* 3, 1049-1051.
- Chijioko, A.D., Nellis, W.J., Soldatov, A., and Silvera, I.F. (2005) The ruby pressure standard to 150 GPa, *Journal of Applied Physics*, 1149051-1149059.
- Gerward, L. and Olsen, J.S. (1997) Post-rutile high-pressure phases in TiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Cryst.*, 30, 259-264.
- Hazen, R.M. and Finger, L.W. (1981) Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds, *J. Phys. Chem. Solids*, 42, 143-151.
- Hwang, G.H. and Choi, J.B. (2008) Determination of crystal size and microstrain of CeO<sub>2</sub> by Rietveld structure refinement. *J. Miner. Soc. Korea*, 21(2), 201-208(in Korean with English abstract).
- Hwang, G.H. and Kim, Y.H. (2012) Phase transition studies on TiO<sub>2</sub> anatase under high pressure. *J. Miner. Soc. Korea*, 25(2), 77-84 (in Korean with English abstract).

- Kim, Y.H., Choi, J., Heo, S., Jeong, N., and Hwang, G.C. (2015) High pressure behavior study of the apophyllite(KF), *J. Miner. Soc. Korea*, 28(4), 325-332 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.H., Hwang, G.H., and Kim, S.O. (2009) Compression study on a synthetic goethite, *J. Miner. Soc. Korea*, 22(4), 325-330 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.H. and Lee, N. (2016) Compression study of pyromorphite at high pressure, *J. Miner. Soc. Korea*, 29(4), 191-198 (in Korean with English abstract).
- Kingma, K.J., Cohen, R., Hemley, R., and Mao, H.K. (1995) Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressure. *Lett. Nature*, 374, 243-244.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) X-rays; x-ray diffraction. John Wiley & Sons, New York, 966p.
- Liu, L., Mernagh, T.P., and Hibberson, W.O. (1997) Raman spectra of high-pressure polymorphs of SiO<sub>2</sub> at various temperatures. *Phys. Chem. Minerals* 23, 396-402.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.*, 91, 4673-4676.
- Ming, L.C. and Manghnani, M.H. (1979) Isothermal compression of TiO<sub>2</sub> (rutile) under hydrostatic pressure to 106 kbar. *J. Geophys. Res.*, 84, 4777-4779.
- Moon, J., Takagi, H., Fujishiro, T., and Awano, M. (2001) Preparation and characterization of the Sb doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J. Mat. Sci.*, 36, 949-955.
- Ono, S., Hirose, K., Murakami, M., and Ishiki, J. (2002) Post-stishovite phase boundary in SiO<sub>2</sub> determined by in situ x-ray observations. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 197, 187-192.
- Park, S., Jang, J., Cheon, J., Lee, H., Lee, D., and Lee, Y. (2008) Shape-dependent compressibility of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 112, 9627-9631.
- Sekiya, T., Ohta, S., Kamei, S., Hanakawa, M., and Kurita, S. (2001) Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO<sub>2</sub> under high pressure. *J. of Phys. Chem. Solids* 62, 717-721.
- Swamy, V., A., Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Simionovici, A.S., Drakopoulos, M., Dmitriev, V., and Weber, H.P. (2003) Anomalous compression behavior of ~12 nm nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Solid State Commum.*, 125, 111-115.
- Swamy, V., Kuznetsov, A., Dubrovinsky, L.S., McMillan, P.F., Prakapenka, V.B., Shen, G., and Muddle, B.C. (2006a) Size-dependent pressure-induced amorphization in nanoscale TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 135702.
- Swamy, V., Muddle, B.C., and Dai, Q. (2006b) Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 163118.
- Wagemaker, M., Kearley, G.J., van Well, A.A., Mutka, H., and Mulder, F.M. (2003) Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO<sub>2</sub> anatase. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 840-848.
- Wang, Y., Hao, Y., Cheng, H., Ma, J., Xu, B., Li, W., and Cai, S. (1999) The photoelectrochemistry of transition metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrodes and higher solar cell conversion efficiency based on Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> electrode, *J. Mat. Sci.* 34(12), 2773-2779.
- Wang, Z. and Saxena, S.K. (2001) Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase(TiO<sub>2</sub>). *Solid State Comm.* 118, 75-78.
- Zhang Y.H. and Reller, A. (2002) Phase transformation and grain growth of doped nanosized titania, *Mat. Dci. & Eng. C*, 19, 323-326.
- Zaleska, A. (2008) Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review, *Recent patents on Engineering*, 2(3), 157-164.

---

Received September 5, 2017, Revised September 28, 2017,  
Accepted September 28, 2017, Associate Editor:Yong Jae Lee