

제 2 차 년 도
중 간 보 고 서

KK - 9804 - 09

분자수준화학 응용기술 개발사업

Studies on Molecular Level Chemistry

티탄 산화물 소재 연구

Studies on Titanium Oxide Materials

연 구 기 관

한국화학연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “분자수준화학 응용기술 개발사업”과제
(세부과제명 티탄 산화물 소재 연구)의 보고서로 제출합니다.

1998. 12.

연구기관	한국화학연구소		
총괄연구책임자	최	길	영
세부연구책임자 :	이	재	도
참여연구원	서	태	수
	석	상	일
	류	병	환
	곽	중	협
	김	효	중
	이	오	상
	이	상	훈
	장	현	주
	최	영	민
	김	광	한
	최		훈
	김	미	선

여 백

요 약 문

I. 제 목

티탄 산화물 소재 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

에너지 환경 산업의 중요성이 크게 부각됨에 따라 고온, 고압, 부식성 분위기 등 가혹한 작업 환경에서 사용 가능한 전기 재료의 개발 수요가 증가하고 있다. 이들 재료는 전기 화학 공정용 전극 재료, 이차 전지 및 연료 전지용 전극 재료, 집진기 등 환경 소재로 사용되므로 전기 에너지의 효율적 이용은 물론 환경 오염 물질 배출을 억제할 수 있을 것으로 기대된다.

현재 사용되고 있는 전기 재료는 납 등 금속 소재와 흑연이 주로 사용되고 있으나 세라믹스 소재는 별로 사용되고 있지 않다. 일반적으로 전도성 세라믹스는 금속 전극 재료보다 내열성, 내부식성이 우수하나 전류 밀도가 낮아 많은 양의 전류가 필요한 전기 소재로의 사용이 제한되어 왔다. 세라믹스의 전류 밀도를 흑연 이상의 수준으로 향상시킬 수 있다면 에너지, 환경, 및 전기 화학 산업에의 활용은 물론 이차 전지 개발의 원천 기술로의 활용도 크게 기대된다.

전기 세라믹 소재로 SiC, TiB₂, ZrB₂, 및 TiN 등 비산화물계와 TiO₂, ZrO₂, SnO₂, 및 LaCrO₄ 등 비당량 산화물이 알려져 왔다. ZrO₂ 등 일부 전도성 세라믹스가 고체 연료 전지 개발 사업과 연계되어 system design에 따라 박막화 등 부품화 연구가 이루어지고 있으나 전기 소재로의 기반 연

구는 지난 20년간 별로 이루어지고 있지 않다.

본 연구에서는 흑연 수준의 전류 밀도를 갖으며 내열성 및 내부식성이 우수한 전도성 세라믹스를 개발하여 전기 화학 공정 소재, 및 이차 전지 전극 소재로 활용하고자 한다.

또한 본 연구에서 전산 모사 기술을 새로운 소재 탐색에 활용할 수 있는 Computer-Aided Material Design(CAMD) 기술을 확립하여 전기 소재 탐색에 활용하고자 한다. CAMD 기술이 확립되면 “합성 → 구조 분석 → 물성”의 소재 개발 방식이 “CAMD → 물성 예측 → 합성”의 새로운 방식으로 전환이 기대되어 신소재 개발의 효율성이 한 차원 높이는 전기가 될 것으로 기대된다.

반도체 분말을 용액에 분산시키고 광을 조사하면, 분말의 표면영역에 산화력을 갖는 정공과 환원력을 갖는 전자가 생성되어 용액 중에 존재하는 물질과 반응한다. 이러한 반도체 분말을 광촉매라고 부르는데, 광촉매로써는 TiO_2 , CdS , ZnSO_4 , Fe_2O_3 및 Nb 또는 Ti계의 층상 복합산화물 등이 사용되나, 광 생성된 정공에 의한 산화력이 높고 화학적으로 안정하며 환경에 대해 무해하고 생물에 대해서 무독성이라는 것이 실증되어 있는 물질이라는 것과 경제성에서도 유리하다고 하는 관점으로부터 TiO_2 가 가장 많이 사용되고 있다.

광촉매에 관한 연구는 1972년에 발표되었던 산화티탄 단결정 전극에 의한 물의 전기분해를 시작으로, 태양광 에너지를 수소에너지로 변환하는 것에 의해, 새로운 청정 에너지를 얻는다고 하는 관점으로부터 주로 물

의 분해를 중심으로 많은 연구가 행해져왔으나, 1980년대에 들어서서는 새로운 에너지원으로써 수소를 이용한다고 하는 관점으로부터 벗어나 가장 청정한 에너지인 태양광을 화학반응의 에너지로 하여 광촉매 반응에 의해 환경오염물질을 분해하고 무해화시킨다고하는 방향의 연구가 주류를 이루게 되었으며 1990년대에 들어서서는 이것을 실용화하기 위한 연구가 구미 및 일본을 중심으로 하여 더욱 성황을 이루어 현재까지 지속되고 있다. 이 연구는 에너지문제와 환경문제라고 하는 현대사회가 직면하고 있는 가장 심각한 문제에 대하여 직접적인 해결책을 제안하려는 것으로서 사회적으로 매우 중요한 의의를 갖고 있다.

본 연구는 환경을 오염시키고 있는 난분해성 유해물질을 효과적으로 제거할 수 있는 고효율 광촉매를 개발하고 이를 오염 발생원과 오염된 대기, 수질 또는 토양에 적용하여 환경유해 물질을 저감시키는 것을 궁극적인 목적으로 하고 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 티탄 산화물 전극소재 개발

가. 전산 모사에 의한 전자 구조 및 물성 계산

1) 전자 구조 계산

2) 물성 계산

나. 저차 티탄 산화물의 합성 및 물성 평가 연구

1) 화학합성법 및 수소 환원 조건 규명

2) 열간 가압 소결에 의한 소결체 제조

3) 저차 산화 티탄 대량 생산 연구

다. 저차 티탄 산화물의 monolith화에 관한 기초연구

1) 테이프성형법에 의한 판상 쉬트 제조

2) 질캐스팅법에 의한 벌크체 제조

2. 티탄 산화물 광촉매 개발

가. 광촉매의 원료인 현장채취 황산 티타늄 용액의 정제방법 검토

1) Ammonium Titanium Sulfate(ATS)의 제조

2) ATS의 염산에 의한 재결정화

3) 용매추출에 의한 고순도화

나. 난분해성 유해물질에 대하여 반응선택성이 우수한 TiO_2 광촉매
입자설계 및 합성

1) 황산티타늄 용액의 균일 침전 반응에 의한 TiO_2 광촉매 입자
합성

2) $TiOCl_2$ 용액의 균일 침전 반응에 의한 TiO_2 광촉매 입자 합성

3) TiO_2 광촉매의 표면 개질을 통한 반응표면적의 확대 및 반응
선택성의 증진

다. 광촉매반응에 의한 특정 난분해성 유해물질에 대한 산화분해효율
검토

1) Flow type의 광촉매 반응기 설계 및 설치

2) 난분해성 유해물질인 humic acid의 광 산화반응에 의한 처리
효율 검토

IV. 연구개발결과

1. 티탄 산화물 전극소재 개발

가. 전산 모사에 의한 전자 구조 및 물성 계산

- 1) DV-X α cluster 방법으로 Ti₄O₇의 부도체-도체 상전이에 따른 전자구조 변화를 계산하였으며, ProDOS 계산으로 Ti 3d가 상전이에 가장 큰 변화를 일으킴을 확인하고, 그 변화정도가 XPS 실험 결과와 일치함을 확인
- 2) Mulliken 전하가를 계산하여 전하 delocalization에 대한 경향을 조사하였으며, 전하 분포도로부터 delocalization이 주로 Ti₄-Ti₃을 통해 이루어짐을 확인
- 5) 부도체-도체의 상전이는 구조의 변경에 따라 charge delocalization이 일어나면서 이루어짐을 확인

나. 저차 티탄 산화물의 합성 및 물성 평가 연구

- 1) 수소 유량 200 ml/min일 때 1,050°C, 10 시간 혹은 1,200°C, 2.5 시간의 환원 온도와 시간에서 전기 전도도가 우수한 Ti₄O₇ 및 Ti₅O₉이 주상인 환원 분말을 제조할 수 있었음.
- 2) 위 조건으로 환원한 분말을 성형하여 Ar 분위기에서 1,250 ~ 1,400°C, 10 시간 소결한 결과 소결 온도 1,350°C 이상에서 상대 밀도가 95 % 이상인 소결체를 제조할 수 있었으며, 1,350°C, 10 시간 소결한 소결체의 상온 전기 전도도는 약 475 S/cm이었음.
- 3) 이산화 티탄 소결체의 수소환원에 따른 환원 속도에 대한 고찰로부터 Magneli 상의 형성은 parabolic 속도 법칙을 잘 만족함

을 알 수 있었으며 이는 물질의 확산에 의해 환원이 일어나는 것으로 고찰함

- 4) 이산화 티탄 소결체의 수소 환원에 관한 반응속도 계산으로부터 겔보기 활성화 에너지 210 ± 10 kJ/mol, 속도 상수 $k_x = 1.8 \times 10^{-9}$ (1,200°C), 3.4×10^{-9} (1,250°C), 7.4×10^{-9} (1,300°C) cm²/sec의 결과를 얻었으며, 재산화에 따른 겔보기 확산 계수는 800°C에서 1.9×10^{-10} , 900°C에서 2.0×10^{-9} 및 1,000°C에서 1.4×10^{-8} cm²/sec로 나타났음.
- 5) 이산화 티탄에 Mn 이온을 도핑한 후 1,050°C, 10 시간 수소 분위기에서 환원한 결과 Mn 이온 도핑량 1 ~ 2 mol%에서 Ti₄O₇ 단일상을 얻을 수 있었으며, Mn 이온을 3 mol% 이상 도핑할 때는 과환원상인 Ti₃O₅ 상이 생성되기 시작함을 확인. Mn 이온의 도핑에 의한 과환원상의 생성은 Ti⁴⁺ 이온보다 이온 반경이 큰 Mn²⁺ 이온에 의한 이온 크기 효과에 의한 것으로 고찰함.
- 6) TiCl₄를 사용하여 서브마이크론의 이산화 티탄 전구체를 합성할 수 있었으며, 이를 1,050°C, 10 시간 수소 분위기에서 환원한 결과 Mn 이온 도핑량 1 ~ 2 mol%에서 Ti₄O₇ 단일상을 얻을 수 있었으며, Mn 이온을 3 mol% 이상 도핑할 때는 과환원상인 Ti₃O₅ 상이 생성되기 시작함을 확인.
- 7) 이산화 티탄 분말과 카본을 혼합하여 수소 환원시킨 결과 저차산화 티탄의 입자 성장을 억제할 수 있음을 확인.

8) 열간 가압소결법에 의하여 98 % 밀도를 갖는 10 cm x 10 cm x 5mm 크기의 저차 티탄 소결체 제조.

다. 저차 산화 티탄의 대량생산 연구

1) 분무 건조법을 이용한 대량 생산 연구로부터, 30 vol% 슬립(분산제 0.3 wt%, 바인더 0.5 wt%, 소포제 0.2 wt%)을 이용하여 슬립 분무량 240 ~ 260 g/min, 회전원판의 회전속도 10,000 rpm로 할 때 약 30 ~ 50 μm 의 과립을 성공적으로 제조.

라. 저차 티탄 산화물의 monolith화에 관한 기초 연구

1) 테이프 성형법에 의해 제조한 이산화 티탄 쉬트는 폭 15 cm로 성형할 수 있었으며, 건조 후 쉬트의 두께는 약 360 μm 로 균일한 상태였음. 그린쉬트의 밀도는 2.34 g/cm³, 입자의 충전밀도는 45.84 %인 판상 쉬트를 제조.

2) 겔캐스팅용 슬립(32 vol% (1Mn99Ti)O₂, 모노머; 150 g/L, 분산제; 0.3 wt%)에 개시제 1 g/L, 촉매 0.4 g/L 첨가하고 몰드에 주입한 후, 60°C, 1 시간 중합, 건조하여 13 cm 크기의 벌크체를 제조.

2. 티탄 산화물 광촉매 연구

1) 비표면적이 크면서도 적당한 A:R(anatase:rutile)비를 갖는 결정형의 TiO₂ 광촉매를 제조.

2) 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들의 소성온도 변화에 따른 비표면적의 변화는 분석결과 400 ~ 600°C 범위에서 비표면적이 가

장 크며 이 이상의 온도가 되면 비표면적이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 메타 티탄산과 오르토 티탄산을 형성하고 있는 시료들의 소성온도 변화에 따른 비표면적 변화를 살펴볼 때, 같은 소성온도에서 오르토 티탄산을 형성하고 있는 시료의 비표면적이 큰 것을 확인함.

- 3) TiOCl_2 용액에서 유래된 시료들은 열중량 분석 결과, 반수화물임을 확인하였으며, XRD 분석결과 100°C 건조물에서도 반응조건에 따라 루틸형 또는 아나타제형의 결정형을 이루고 있었음. 따라서 이 시료들은 상대적으로 낮은 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 소성온도 범위에서 A:R 비가 82:18인 결정형을 갖추고 있었고, 그때 비표면적은 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 얻어졌음.
- 4) 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들의 TOC 제거율은 2 시간 반응에서 40 % 이하인데 비해, TiOCl_2 용액에서 유래된 A:R비가 82:18인 시료의 경우, TOC 제거율 82.9 %를 나타냄.
- 5) 용매 추출에 의한 황산티타늄 용액의 정제실험 결과, 주 불순물인 Fe_2O_3 의 제거효율은 매우 우수했으나 백색도 향상제로 첨가된 P_2O_5 나 환원제로 첨가된 Al_2O_3 의 제거효율은 크게 낮아 순도가 99.9 % 정도 됨을 확인.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. TiO_x Magneli phase에 DV-Xa cluster 계산 방법을 적용하여 전도성과의 상관 관계 해석에 활용

2. TiO_x 의 전기 전도도와 도핑 금속 이온간의 상관 관계 확립
3. 전기 화학 공정용 전극 소재 개발
4. 연구결과의 신규 과제화
 - (1) 과제명: 에너지 저소비형 염수전해 기술 개발
 - 적용내용: 저차 티탄 산화물의 도전성 및 내부식성을 염수전해용 전극 소재로 활용
 - (2) 과제명: 환경친화형 조습 및 항균기능 안료의 개발
 - 적용내용: 항균기능안료 (TiO_2 광촉매를 다공체에 담지시킨 무기물 항균제임)
 - (3) 과제명: 쾌적한 생활환경 조성을 위한 MESO 구조체 및 특수 기능 충전제의 개발
 - 적용내용: 특수기능 충전제 (TiO_2 광촉매를 MESO 구조체에 담지시킨 신선도 유지기능의 충전제임)

Summary

Ti_4O_7 has been attracted, because it shows temperature-induced semiconductor-semiconductor-metal transitions. These transitions have been known to be induced by charge delocalization of Ti ions. We have initiated self-consistent local-density calculations on Ti_4O_7 , in order to investigate charge delocalization of Ti ions in metallic phase using the first principles approach. Embedded cluster Discreted Variational (DV)- $X\alpha$ method has been used to determine local charge distributions and density of states. Several model cluster calculations have been carried out for two different geometric structures in low-temperature semiconductor phase and high-temperature metallic phase of Ti_4O_7 . The calculated projected density of states agreed well with the X-ray absorption spectra (XAS) for two different phases of Ti_4O_7 . We have found that the charge delocalization within the cluster model is be very small and a little change occurs in mainly Ti 3d across the metal-nonmetal transition.

The reduction of titanium dioxide was investigated as functions of temperature, time, and flow rate of hydrogen over the temperature range 1,050 ~ 1,200°C for 2.5 ~ 10 h in the hydrogen flow rate of 115 ~ 330 ml/min. In these experiments, Magneli phase consisting mainly

of Ti_4O_7 and Ti_5O_9 which is the highest in the electrical conductivity, was prepared by heat-treating at $1,050^\circ\text{C}$ for 10 h or $1,200^\circ\text{C}$ for 2.5 h in 220 ml/min of hydrogen. The sintered bodies having more than 95% in the relative density were obtained by sintering the reduced powders in argon atmosphere. The maximum electrical conductivity, which is 475 S/cm, was recorded in the specimen sintered at $1,350^\circ\text{C}$ for 10 h using the powders reduced at $1,050^\circ\text{C}$ for 10 h. The reduction of titania 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. And reoxidation behavior of reduced Magneli phase also followed parabolic rate law. Rate constants determined were 1.9×10^{-10} cm^2/sec at 800°C , 2.0×10^{-9} cm^2/sec at 900°C , and 1.4×10^{-8} cm^2/sec at $1,000^\circ\text{C}$, respectively. It was considered that Ti_4O_7 or Ti_3O_5 phases were stabilized by doping Mn ion into Ti sites. The $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.1$) phases have been synthesized by hydrolysis of the mixed solution of TiCl_4 and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The precipitates was reduced by heat-treating at $1,050^\circ\text{C}$ for 10 h in 220 ml/min of hydrogen, and the resulted phases was Ti_4O_7 ($x = 0 \sim 0.02$) and Ti_3O_5 ($x = 0.03 \sim 0.10$). The titanium suboxide hot pressed at $1,300^\circ\text{C}$ with a pressure of 30 MPa in a vacuum. The final hot pressed specimen size and relative density was $\Phi 140 \times 6$ mm and 98 %.

The titanium suboxides was produced by H₂ reducing of the TiO₂ granule prepared with atomizer equipped-spray dryer. The granule size of TiO₂ was controlled by the speed of atomizer on spray dryer, and its shape was controlled by the feeding rate of slip. The 30 ~ 50 μm granule was prepared from the 30 vol% slip (composed of 0.3 wt% dispersant, 0.5 wt% PVA binder, and 0.2 wt% defoamer) with the 10,000 rpm of atomizer on spray dryer and the feeding rate of 240 ~ 260 g/min. The single phase Ti₄O₇ was obtained by H₂ reducing of 2 mol% Mn-doped TiO₂ granule at 1,050°C for 10 h. It was found that the fine titanium suboxide particle could be obtained from grinding the 2 ~ 3 μm sintered particles of titanium suboxide which were reduced from submicron TiO₂.

We have carried out the basic studies on the preparation of titanium suboxide - monolith by tape casting and gelcasting method. The titanium oxide sheet, 15cm of the width, 360μm of thickness, was prepared by tape casting. The density of green sheet and the packing density of particle were 2.34g/cm³ and 45.84%, respectively. The 13cm - sized titanium oxide bulk body was prepared by gelcasting at 60°C for 1 h, and followed by drying. The gelcasting was done by polymerization of 32vol% (1Mn99Ti)O₂ slip, consisted of 150g/L of acrylamide monomer and 0.3wt% of dispersant, with 1g/L of initiator

and 0.4g/L of catalyst. It was found that the titanium suboxide – monolith could be prepared by the H₂ reduction of the above green sheet and bulk body. The further study will be carried on the larger size of bulk body than above.

Oxidative degradation of pollutants by photocatalysis using semiconductor particles, such as TiO₂, has been the subject of numerous recent studies. The principle behind semiconductor assisted photocatalysis in an aqueous phase containing organic pollutants and semiconductor particles involves the photoexcitation of the semiconductor particles by UV light causing the energy state of the electrons to change from the valence band of the solid to the conduction band. This results in the formation of electrons and holes at the surface of the semiconductor particles which can either recombine, producing thermal energy, or interact with other molecules. As the factors of activation in photochemical reaction can be enumerated the surface area and the concentration of the lattice defects (recombination center of the producing holes and electrons).

In this point of view, we prepared high efficient TiO₂ photocatalyst having large surface area relatively and crystal structure by utilizing the homogeneous precipitation method of titanate salts, The results were as follows;

1. Products from TiOSO_4 solution were formed metatitanic acid or orthotitanic acid according to the reaction conditions. Variation of surface area of these products with calcining temperature were in inverse proportion. Most large surface area was gained at around 400°C . Over this temperature it was largely decreased. The surface area of these calcined products were relatively small because of calcining at over 700°C for the formation of the appropriate Anatase:Rutile ratio in crystal structure.

2. Products from TiOCl_2 solution were formed anatase or rutile in dried state at 100°C according to the reaction conditions. The surface area of these calcined products were relatively large because of calcining at relatively low temperature ($400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$) for the formation of the appropriate A:R ratio in crystal structure.

3. Activation of products were estimated with the elimination ratio of humic acid by photochemical reaction in the photocatalytic reactor.

Comparison of the elimination ratio of the products from TiOCl_2 solution with the products from TiOSO_4 solution, the former was seen to be more effective elimination ratio. It was more elimination ratio than that of Degussa P-25.

Contents

Introduction	1
Part I. Development of Electrode Materials of Titanium Sub-oxide .	5
Chap. 1. Introduction	7
Chap. 2. Electronic Structure of Ti_4O_7	9
Section 1. Properties of Ti_4O_7	9
Section 2. Calculation Methods	13
Section 3. Calculation Results	18
Section 4. Conclusion	26
Chap. 3. Production Methods of Titanium Sub-oxide	29
Section 1. Introduction	29
Section 2. Theoretical Background	31
Section 3. Properties of Magneli Phase	33
Section 4. Sintering of Magneli Phase	61
Section 5. Properties of Mn-doped Magneli Phase	82
Section 6. Mechanical Properties of Sintered Magneli Phase	92
Section 7. Chemical Synthesis of Titanium Sub-oxide and Preparation of Fine Powder	94
Section 8. Hot-Pressed Titanium Sub-oxide	107
Section 9. Conclusion	109

Chap. 4. Studies on Mass Production of Titanium Sub-oxide.....	113
Section 1. Introduction	113
Section 2. Experiments	113
Section 3. Results and Discussion.....	115
Section 4. Conclusion	135
Chap. 5. Basic Study on Titanium Suboxide - Monolith.....	137
Section 1. Introduction	137
Section 2. Experiments	138
Section 3. Results and Discussion	140
Section 4. Conclusion	149
References	150
Part II. Development of Photocatalysts of Titanium Oxide	153
Chap. 1. Introduction	155
Chap. 2. TiO ₂ Photocatalysts and Applications.....	157
Section 1. Reaction Mechanism	158
Section 2. Semiconductor Photocatalyst.....	168
Section 3. TiO ₂ Synthesis	173
Section 4. Origin of Photocatalyst Reaction	176
Section 5. Control of Surface Area and Structure of Photocatalyst ...	181
Section 6. Fixation Method of Photocatalyst Particle.....	189
Chap. 3. Experiments	197

Section 1. Reagents and Apparatus	197
Section 2. Experimental Methods	198
Chap. 4. Results and Discussion	208
Section 1. Refining Experimental Results of TiOSO_4 Solution	208
Section 2. Results of Synthetic TiO_2 by Homogeneous Precipitation Reaction	214
Chap. 5. Conclusion	240
References	242

여 백

목 차

총괄서론	1
제 1 부 티탄 산화물 전극 소재 개발	5
제 1 장 서론	7
제 2 장 Ti_4O_7 의 전자구조	9
제 1 절 Ti_4O_7 의 물성	9
제 2 절 계산 방법	13
제 3 절 계산 결과	18
제 4 절 결론	26
제 3 장 저차 티탄 산화물의 제조	29
제 1 절 서론	29
제 2 절 이론적 배경	31
제 3 절 수소 환원에 의한 Magneli 상 분말의 제조와 특성	33
제 4 절 수소 환원으로 얻어진 Magneli 상 분말로부터 소결체 제조	61
제 5 절 Mn-doped Magneli 상의 제조와 특성	82
제 6 절 Magneli 상 소결체의 기계적 특성	92
제 7 절 저차 티탄 산화물의 화학합성 및 미분말 제조	94
제 8 절 가압 소결 저차 티탄 소결체의 제조	107
제 9 절 결론	109
제 4 장 저차 산화 티탄의 대량 생산 연구	113

제 1 절 서론	113
제 2 절 실험	113
제 3 절 결과 및 고찰	115
제 4 절 결론	135
제 5 장 저차 티탄 산화물의 monolith화에 관한 기초연구	137
제 1 절 서론	137
제 2 절 실험	138
제 3 절 결과 및 고찰	140
제 4 절 결론	149
참 고 문 헌	150
제 2 부 티탄 산화물 광촉매 개발	153
제 1 장 서 론	155
제 2 장 TiO ₂ 광촉매와 그의 응용	157
제 1 절 반응의 원리	158
제 2 절 반도체 광촉매	168
제 3 절 이산화 티탄의 제조	173
제 4 절 광촉매 반응의 요인	176
제 5 절 광촉매의 비표면적 및 결정형의 제어	181
제 6 절 광촉매 입자의 고정법	189
제 3 장 실험	197
제 1 절 시약 및 장치류	197
제 2 절 실험방법	198

제 4 장 결과 및 고찰	208
제 1 절 현장채취 TiOSO_4 용액의 정제 실험 결과.....	208
제 2 절 균일 침전 반응에 의한 TiO_2 광촉매 제조 결과.....	214
제 5 장 결론	240
참 고 문 헌	242

총괄서론

티탄산화물의 기본 물질인 이산화 티탄은 결정구조 측면에서 보면 아나타제형, 루타일형, 그리고 브루카이트형의 3가지가 존재하고, 공업적으로는 아나타제형과 루타일형이 각각 황산법과 염산법에 의하여 제조되고 있다. 이산화 티탄은 일반적으로 높은 백색도와 높은 굴절율을 가지고 있으며, 백색안료, 도료잉크, 도자기 원료, 제지 및 합성수지의 필러 등 광범위하게 사용되고 있다.

한편, 절연체인 이산화 티탄(TiO_2)이 약간 환원된 형태인 저차 티탄산화물은 Ti와 산소의 비(Ti/O ratio)에 따라 매우 다양한 결정 구조를 나타낼 뿐만 아니라, 환원된 정도에 따라 전기 전도도가 크게 변화한다. 또한 강산 또는 강염기 조건에서도 쉽게 침식되지 않을 만큼 화학적으로도 안정할 뿐만 아니라 열적으로도 매우 안정한 성질을 갖고 있으므로 이를 이용한 각종 화학 공정 소재가 개발되어 널리 활용이 기대되고 있다.

또한, 이산화 티탄의 광촉매 특성에 관한 연구가 발표된 이래, 태양광을 화학반응 에너지로 하여 환경오염 물질을 분해하고 무해화 시키는 연구가 큰 주류를 이루고 있으며, 1990년대에 들어서서는 이것을 실용화하기 위한 연구가 구미 및 일본을 중심으로 성황을 이루고 있다.

따라서, 이상의 특징을 고려한 티탄산화물 소재연구에 관한 본 연구의 최종 연구개발 목표는 티탄 산화물의 전자구조 및 물성 연계 연구를 통한, 1) 전도성과 내부식성이 좋은 저차티탄 산화물 전극소재 개발과 2) 티탄

산화물 광촉매 개발이다. 이에 대한 제2차년도 중간 보고서로서 수행한 '98년도 연구의 중점추진 방향 및 연구내용은 다음과 같다.

1) 티탄산화물 전극소재 개발을 위하여, 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 저차티탄 산화물의 전자구조 계산 및 물성과악과 동시에 저차티탄 미립자의 합성기술 확립하고자 하였으며, 세라믹스 성형법에 의한 저차티탄의 세라믹스 제조기술 개발 및 산소음극 등 전극소재 활용을 도모하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 DVX- α cluster 방법을 이용한 저차티탄 산화물의 전자구조 계산, 이산화티탄의 수소환원에 의한 저차티탄 미립자 및 과립 제조, 테이프성형법과 겔캐스팅법에 의한 저차티탄의 monolith 제작, 그리고 열간 가압소결법에 의해 저차티탄 세라믹스(100X100mm)를 제조하였다.

ii) 티탄 산화물 광촉매 개발을 위하여, 통상의 방법으로 분해가 어려운 환경 유해물질을 효과적으로 제거할 수 있는 고효율성 이산화 티탄계 광촉매의 개발을 목적으로 하였다. 따라서, 본 연구에서는 저급 황산티타늄 용액의 정제방법을 검토하고, 황산티타늄 및 $TiOCl_2$ 용액의 균일 침전반응에 의한 TiO_2 광촉매 입자합성 및 반응선택성 증진을 도모하였다. 또한, 광촉매 반응에 의한 난분해성 유해물질의 산화, 분해효율 검토하고자, Flow type의 광촉매 반응기를 제작하여 humic acid의 광 산화반응에 의한 처리효율을 검토하였다.

본 연구의 기대효과로서 우선 기술적 측면은 다음과 같다. 내부식성 및 전도성이 우수한 저차티탄 산화물 전극소재의 기술확보를 기반으로, 전

기화학 공정용 전극소재의 원천기술 확보 및 전도성 세라믹스의 제조기술 확보에 의하여 염수전해용 산소음극의 설계 및 제조, 의료용 산소 발생기 개발, 그리고 Tape 및 Thread Guide와 면상 발열체의 개발이 충분히 기대된다. 또한, 고효율성 이산화 티탄계 광촉매의 개발에 의하여 환경정화 촉매에의 활용이 크게 기대된다. 한편, 경제·산업적 측면의 기대효과로서는 전기화학 공정용 전극소재 및 내열 전극 소재의 수입 대체효과(약 180억원/년)가 기대되며, 산소음극 염수전해조 개발을 통한 소다공업의 효율적 기후변화 대책방안(년 200억 전력단가 저감 효과)에 큰 기대를 모을 수 있다. 그 외 연료전지, 자동차, 에너지 등에의 활용을 통한 경쟁력 확보하며, 국제환경기준 강화에 대한 선도적 대응을 기대할 수 있다.

이상의 연구 기대효과를 고려하여 '99년도 연구의 추진방향은 다음과 같다. 티탄산화물 전극소재 개발을 위하여, 티탄 산화물 세라믹스 제조의 기반기술 확립과 그의 활용으로 다공체 및 치밀체의 전도성 세라믹스 제조, 의료용 산소발생기 개발, 그리고 가능하다면 염수전해용 산소음극 설계 및 개발을 시도할 예정이다. 그 외, 나노사이즈 이산화 티탄의 복합입자 제조, 혹은 무기/유기 복합화 및 평가기술의 개발을 진행할 예정이다. 한편, 티탄 산화물 광촉매 개발을 위하여, '98년도 연구의 연속으로 이산화 티탄 초미립자 제조방법 및 입자형상 제어기술을 확립하고, 졸겔법에 의한 광촉매 코팅막 제조 및 특성평가, 그리고, 각종 매질에 이산화 티탄을 코팅하는 방법의 개발과 다공성 이산화 티탄 섬유제조 등의 방법을 통하여 이산화 티탄계 광촉매의 환경분야 응용을 위한 기반기술 확립을 진행할 예정이다

여 백

제 1 부

티탄 산화물 전극소재 개발

연구책임자: 이 재 도
참여연구원: 석 상 일
류 병 환
이 오 상
이 상 훈
장 현 주
최 영 민

여 백

제 1 장 서 론

지난 수십년 동안 전기 전도성을 갖는 산화물, 붕화물, 질화물 혹은 탄화물 세라믹 소재가 전극 재료로 주목을 받아왔으며¹⁾, 이들 재료가 가진 전자 전달 반응에 대한 전기 화학적인 연구가 수행되었다.²⁻³⁾ 이것은 전기 전도성 세라믹스가 갖는 우수한 전기 전도 특성과 함께 세라믹 재료 본래의 특성인 높은 경도 및 내마모성과 내산화성, 내부식성 등을 화학적 활성이 큰 전기화학 공정에 이용하고자 하는데 있다. 산화물 중에는 ruthenium dioxide, iridium oxide, spinels, perovskites, tungsten bronzes 등이 금속 전극에 코팅된 형태로 많은 분야의 전기 화학 공정용 전극 재료로 활용되고 있다.⁴⁻⁵⁾ 그러나 이들 재료는 거의 대부분 그 자체의 전기 전도도가 그리 크지 않기 때문에 전도성이 큰 금속기판에 코팅하여 사용하고 있으나, 산 혹은 알칼리 분위기에서 내부식성이 취약하다.

절연체인 이산화 티탄(TiO_2)이 약간 환원된 형태인 저차 티탄 산화물은 Ti와 산소의 비(Ti/O ratio)에 따라 매우 다양한 결정 구조를 나타낼 뿐만 아니라,⁶⁾ 환원된 정도에 따라 전기 전도도가 크게 변화한다.⁷⁾ 또한 강산 또는 강염기 조건에서도 쉽게 침식되지 않을 만큼 화학적으로도 안정할 뿐만 아니라 열적으로도 매우 안정한 성질을 갖고 있으므로 이를 이용한 각종 화학 공정 소재가 개발되어 널리 활용되고 있다.

티탄 산화물의 중요한 응용 분야로 전기적 특성 및 화학적 안정성을 이용한 electro-winning, electrochlorination 등 전기 화학 공정 재료 및 acid battery, fuel cell 등의 전극 재료가 있다.

전기화학 공정용 세라믹 전극재료로 spinels 또는 perovskites 계열 화합물 등이 기존에 개발되었으나, 그 전기·화학적 특성에 따라 매우 제한된 조건하에서만 사용되고 있다. 예를 들어 페라이트는 폐수처리 및 정수 공정 전극으로 사용되고 있으나 전도도 및 안정성이 제한되어 있다. 또한 sodium tungsten bronze는 fuel cell의 백금 촉매를 대체할 수 있는 소재로 제안되고 있다. 이러한 연구들은 귀금속 산화물이 코팅된 티탄 전극을 대체하기 위한 것으로서 H. Beer 등⁸⁾의 Dimensionally Stable Anode(DSA)에 관한 연구를 기반으로 하고 있다. 그러나 DSA 소재를 사용하기 어려운 고온 연료전지 및 molten salt process 등의 분야에 적용할 수 있는 새로운 세라믹 소재의 개발이 필요하다.

기존 방식의 티탄 산화물 제조 방법은 황산법 또는 염산법으로 합성한 TiO_2 를 이용하여, 환원 열처리 조건을 달리하여 그 사용 목적에 따라 요구되는 특성을 갖는 소재를 제조하여 왔다. 그러나 이와 같이 시행 착오적 실험 결과에 따라 생산되는 제품은 사용 목적에 맞지 않는 다른 상이 혼합된 복합상이 만들어지게 되므로 소재의 물성 정밀 제어에 문제가 있으며 제품의 산포가 커 신뢰성이 낮은 단점이 있다. 또한 티탄 산화물의 내산화 특성이 비교적 낮아 300 °C 이상에서는 사용할 수 없어 내산화성 증진이 요구되고 있다.

본 연구에서는 용도에 따른 고신뢰성 저차 티탄 산화물 소재를 개발·활용하기 위하여, 이산화 티탄의 환원 조건 탐색 및 저차 티탄 산화물의 화학적 합성 방법, monolith 제조 방법 등을 개발하고자 한다.

제 2 장 Ti_4O_7 의 전자구조

티탄 산화물의 일종인 Ti_4O_7 은 온도에 따른 전기 전도성의 변화를 보여주고 있어 그 응용성이 매우 넓은 것으로 알려져 있다. 특히 상온에서 흑연과 비슷한 정도의 전도성을 보여주기 때문에, 그 전도성을 이용한 전극 재료로서 가능성을 보여주고 있다. Ti_4O_7 은 부도체-도체의 상전이를 보이는데, 130 K 와 150 K에서 두 번의 상변환이 일어난다. 상전이 현상은 이제까지의 실험에 의하면 전하의 delocalization에 의한 것으로 알려져 있다. 하지만 이러한 현상에 대한 이론적 접근과 설명은 아직껏 이루어진 적이 없었다. 본 연구에서는 Ti_4O_7 의 효과적인 응용을 위해, 그 물질의 물성을 지배하는 전자구조에 대한 계산을 시행하기로 하였다. 먼저 부도체의 경우와 도체의 경우의 전자구조의 차이에 대한 연구를 하기 위해, DV-Xa cluster 방법으로 전하, 전자 밀도, density of state (DOS)를 계산하였으며, 이를 X-ray Absorption Spectra(XAS)의 실험 결과와 비교하였다.

제 1 절 Ti_4O_7 의 물성

1. Ti_4O_7 의 구조

Ti_4O_7 은 Magneli 구조로 알려져 있다. 이 Magneli 구조는 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 이며 n 이 4보다 큰 경우의 구조를 지칭하는 이름이다. Magneli 구조의 기본 구조는 TiO_2 의 팔면체의 사슬이 n 개씩 판 구조를 만드는데, 그 판들이 어

곳나 있는 구조를 갖는다. Ti_4O_7 의 Magneli 구조는 Fig. 2-1과 같다.⁹⁾

특히 Ti_4O_7 에서는 사슬 구조를 통해 전하가 이동하면서 부도체-도체 상전이가 이루어지는 것으로 알려져 있다. 사슬을 두 종류로 분류하는데, Fig. 2-2에서와 같이 4-2-2-4 와 3-1-1-3의 두 종류이다. 각각의 사슬은 4개의 TiO_2 Rutile의 Ti를 중심으로 하는 팔면체로 이루어졌다. 이 팔면체는 1개의 Ti와 6개의 O으로 이루어졌으며, 중심의 Ti는 팔면체의 꼭지점과 모서리에서 옆에 있는 Ti와 산소 원자를 공유한다. 그러나 각 사슬의 끝의 Ti^{3+} 와 Ti^{4+} 는 꼭지점과 모서리, 그리고 면에서도 산소 원자를 공유한다.

2. 온도에 따른 Ti_4O_7 의 구조

Ti_4O_7 은 130 K 이하에서는 low-temperature semiconducting state이고, 130 K와 150 K 사이에서는 high-temperature semiconducting state, 그리고 150 K 이상에서는 metallic state 이다. 위에서 언급한 4-2-2-4, 3-1-1-3 사슬의 Ti의 전하가와 Ti-Ti간의 거리는 온도에 따라 다른 값을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 130 K 이하에서는 3-1-1-3 사슬을 이루는 Ti는 +3의 전하를 갖는 반면, 4-2-2-4의 사슬의 Ti는 +4의 전하를 갖는 것으로 알려져 있다. 130 K와 150 K 사이에서는 Ti^{3+} 와 Ti^{4+} 가 점점 무질서하게 분포되면서, 150 K 이상의 도체상에서는 모든 Ti가 +3.5의 전하를 갖게된다. 즉 온도에 따른 Ti_4O_7 의 전도성의 변화는 Ti의 전하의 변화로서 이루어진다는 것이다. 이러한 설명을 이론적으로 규명하기 위해 Ti_4O_7 에 대한 전자구조 계산을 시작하였다.

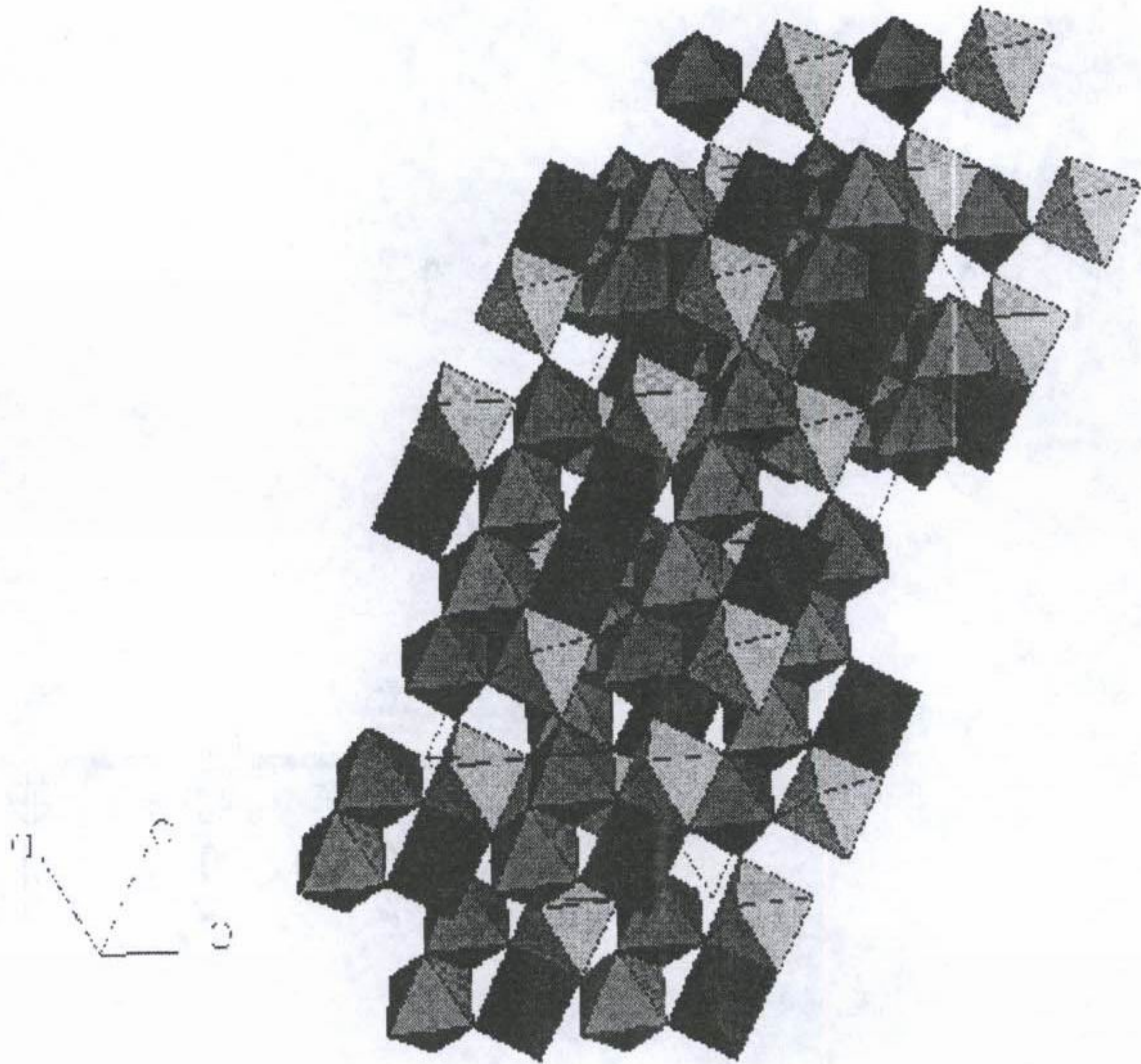


Fig. 2-1. Ti_4O_7 의 Magneli 구조

TiO_6 의 팔면체가 4개씩 사슬을 이루고 있다.

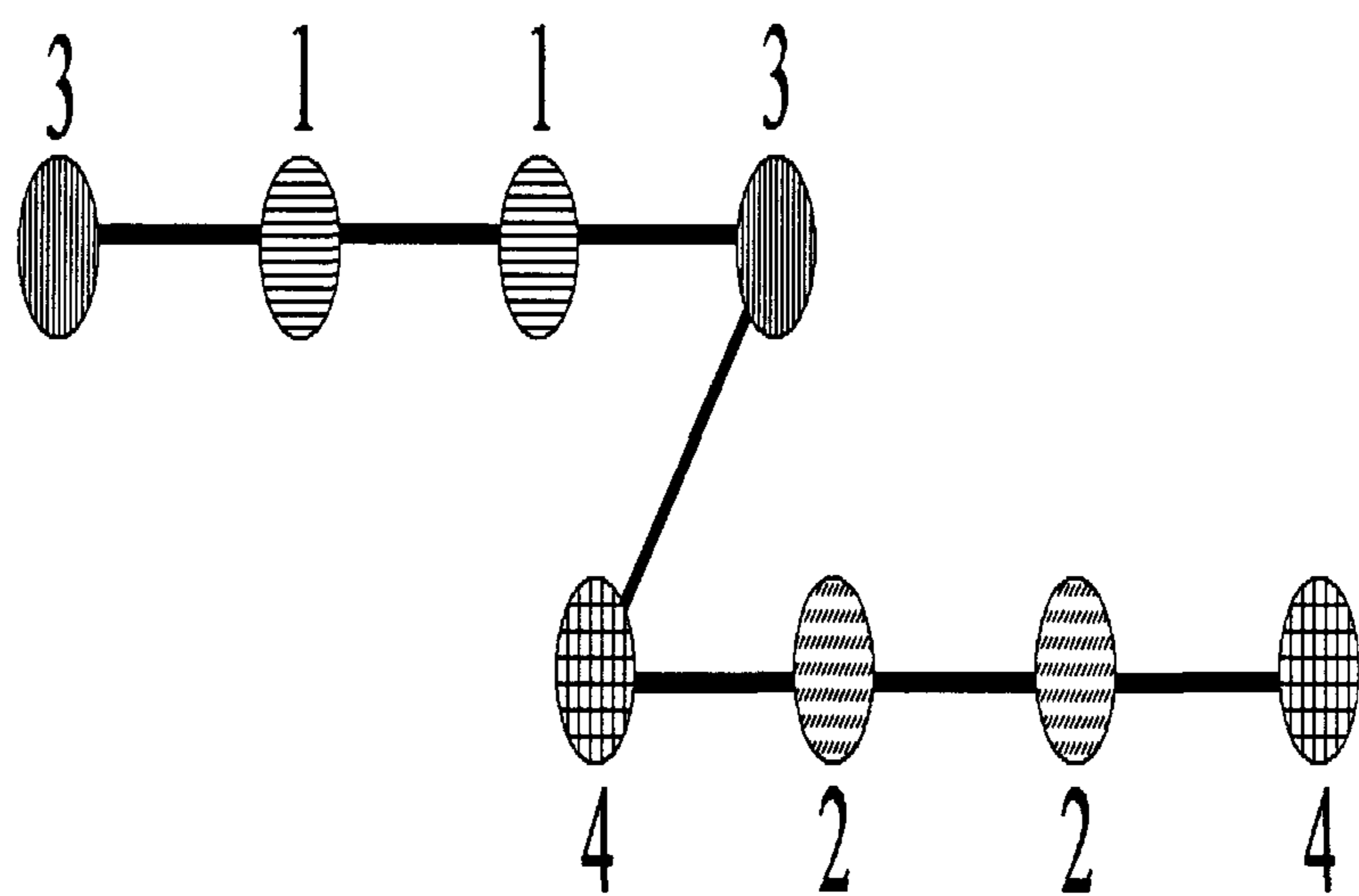


Fig. 2-2. $Ti_3-Ti_1-Ti_1-Ti_3$, $Ti_4-Ti_2-Ti_2-Ti_4$ 사슬 구조

제 2 절 계산 방법

1. DV-X α 방법

DV-X α 방법은 ‘전자의 운동을 지배하는 Coulomb potential과 exchange(교환) potential이 전자의 밀도함수에 의존한다’는 Density Functional Theory(밀도함수원리)에 근거를 둔 계산 방법이다. 이 방법에 cluster 원리를 도입하여, bulk의 일부분인 cluster의 전자구조를 계산하여 bulk의 전자구조로 해석하는 embedded cluster 방법이 발전되어졌다. Cluster 계산으로부터 Density of States, 특정한 원자 부근의 전하 또는 스핀의 분포도, 전하가 등을 얻을 수 있으며, 이로부터 밴드갭, 본드의 특성 규명 등을 할 수 있다.

DV-X α 방법의 자세한 이론적 배경 및 계산 과정은 참고문헌^{11,12)}에 나와 있으며, 여기서는 기본적인 틀만을 기술하겠다. DV-X α 방법에서는 물질 내부에서의 전자의 운동을 기술하는 single particle Hamiltonian은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_C(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \quad (1)$$

$V_C(\vec{r})$ 전자-전자 및 전자-핵자들의 Coulomb potential

$V_{X\alpha}(\vec{r})$: 전자-전자의 exchange potential

여기서 위의 두 potential은 전자 밀도의 함수이며, exchange potential

은 다음과 같다.

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right) \rho(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

여기서 α 는 parameter로서 $-X\alpha$ 방법의 어원은 exchange를 뜻하는 X와 parameter α 에서 나온 것이다. 실험적으로 알려진 ionization energy를 얻는데 적절한 α 값은 0.7로 알려져 있으며, 그 값을 계산에 사용하였다.

Embedded cluster 방법에서 전체 전자 밀도 함수는 다음과 같이 cluster와 그를 둘러싼 host 부분으로 나눌 수 있다.

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{cluster}(\vec{r}) + \rho^{host}(\vec{r}) \quad (3)$$

여기서 host의 전자 밀도는 주변의 원자의 전하 분포의 합으로 쓸 수 있으며, cluster의 전하 밀도는 분자 궤도 함수로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\rho^{cluster}(\vec{r}) = \sum n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

$$\rho^{host}(\vec{r}) = \sum \rho_\nu(\vec{r}) \quad (5)$$

일반적인 분자 궤도 함수 (Molecular Orbital)의 경우처럼, 여기서도

분자 궤도 함수는 cluster 안의 원자들의 원자 궤도 함수(Atomic Orbital)의 선형 조합(Linear Combination)으로 나타낸다.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) \quad (6)$$

$\chi_{\mu}(\vec{r})$ 는 basis function으로 free ion(Ti^{+4} , Ti^{3+} , O^{2-})의 Kohn-Sham equation의 Numerical solution을 이용하였다.

식 (1)의 potential에 전자 밀도 함수 식(3)을 적용하고, cluster의 분자 궤도인 식(6)에 대한 Schrodinger 식을 Self-Consistent Field (SCF) 방법으로 풀어^{11,12)}, 최적의 $C_{i\mu}$ 값을 구해 최적의 분자궤도 함수를 구하게 된다. 이 $C_{i\mu}$ 를 구하기 위해 variational method를 적용하면 다음과 같은 secular 행렬식을 풀어야 한다.

$$HC = ECS \quad (7)$$

여기서 H 는 Hamiltonian matrix, S 는 overlap matrix이며, C 는 식(6)의 coefficient $C_{i\mu}$ 의 matrix form이며 E 는 eigenvalue이다. 식(7)을 풀기 위해서는 행렬식 각 항의 적분이 필요한데, Discrete Variational (DV) Method¹¹⁾이란 numerical integration을 이용하여 DV-X α 라는 이름으로 불려진다. 이로부터 얻어진 분자 궤도 함수로부터 Mulliken charge와

Projected Density of States (ProDOS), 전하 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다.¹³⁾

2. 115 K와 298 K에서의 Ti_4O_7 의 구조

Ti_4O_7 의 부도체와 도체의 전자구조 변화를 계산해 내기 위해 참고문헌으로부터 115 K와 298 K 온도에서의 원자 구조¹⁴⁾를 이용하여 cluster 계산을 하였다. 115 K는 low-temperature semiconducting state에 속하는 온도로서, 사슬 3-1-1-3의 Ti는 +3의 전하를 갖고, 사슬 4-2-2-4의 Ti는 +4의 전하를 갖는 구조이다. 298 K는 metallic state에 속하는 온도로서, 모든 Ti가 +3.5의 전하를 갖는 구조이다. 이 두 온도에서의 Ti-Ti 간의 거리를 Table 2-1에 정리하였다. Table 2-1에서, 115 K에서는 Ti_3-Ti_1 이 가장 짧은 bond를 보여주는 반면, 298 K에서는 Ti_3-Ti_1 은 점점 멀어지고, Ti_3-Ti_4 가 가장 짧은 bond이다. Ti_3-Ti_4 bond는 TiO_6 가 이루는 팔면체의 모서리와 꼭지점 이외에도 면에서도 산소 원자를 공유하는 Ti-Ti bond이다. 이는 온도가 올라감에 따라, Ti_4O_7 의 구조상 Ti_3-Ti_4 의 interaction이 증가됨을 보여주는 것이다.

3. Cluster 방법

Ti_4O_7 에서는 그 구조적 속성에 의해 Ti가 (Ti_1, Ti_2, Ti_3, Ti_4)의 4가지로 분류되는데, 이에 따라 각 Ti를 중심으로 하는 cluster를 잡아 계산하였다. 115 K와 298 K의 각각의 온도에 대해 4가지 cluster 계산을 하여 총 8개의 cluster에 대한 계산을 하였다. 각각의 cluster는 Ti를 중심으로 반경

Table 2-1. Ti-Ti distances (Å)

	115K	298K
Ti1-Ti3	2.78	3.02
Ti1-Ti1	3.11	2.89
Ti2-Ti4	3.06	3.02
Ti2-Ti2	3.01	2.94
Ti3-Ti4	2.86	2.81

4.4 Å의 구안에 들어 있는 원자들로 이루어졌으며, 그 구성 요소는 Table 2-2에 나열하였다. Fig. 2-3은 298 K에서의 Ti₄를 중심으로 하는 33개 원자의 cluster 구조를 보여준다.

cluster를 둘러싼 environment는 Ti를 중심으로 하여 반경 11 Å의 구안에 들어 있는 원자들로 택하였는데, 이는 360 여개의 원자로 이루어지게 된다.

제 3 절 계산 결과

cluster 방법을 이용하여 Ti₄O₇의 115 K와 298 K의 온도에서 Projected Density of States (ProDOS), 전하분포도, Mulliken 전하가 등을 구하였다.

1. ProDOS 계산 결과

계산으로부터 얻어진 ProDOS는 X-ray Absorption Spectra(XAS)와 비교될 수 있다. Fig. 2-4는 Abbate 등의 XAS 실험 결과이다.¹⁵⁾ Fig. 2-4에서 보여주듯이 low-temperature semiconducting phase (80 K) 와 metallic phase (300 K)에서의 변화는 주로 Ti 3d에서 생김을 알 수 있다. Ti 3d의 peak는 높은 온도의 도체상에서 낮은 에너지쪽으로 옮겨갔으나, Ti 4sp에서는 거의 변화가 없다. Fig. 2-5에서는 계산에 의한 Ti 3d의 ProDOS의 값을 보여 주고 있다. 계산에 의한 Ti 3d ProDOS도 높은 온도

Table 2-2. 115K와 298K의 구조에 따른 각 cluster의 구성요소

온도	중심 (원자 갯수)	cluster의 구성
115K	Ti ₁ (33)	Ti ₁ -6O(I)-Ti ₁ -Ti ₃ -Ti ₃ -5O(II) -10O(III)-4Ti ₂ -4Ti ₄
	Ti ₂ (33)	Ti ₂ -6O(I)-Ti ₂ -Ti ₄ -Ti ₄ -5O(II) -10O(III)-4Ti ₁ -4Ti ₃
	Ti ₃ (33)	Ti ₃ -6O(I)-Ti ₃ -Ti ₁ -Ti ₁ -Ti ₄ -5O(II) -10O(III)-3Ti ₄ -4Ti ₂
	Ti ₄ (33)	Ti ₄ -6O(I)-Ti ₃ -Ti ₂ -Ti ₄ -Ti ₂ -5O(II) -10O(III)-3Ti ₃ -4Ti ₁
298K	Ti ₁ (32)	Ti ₁ -6O(I)-Ti ₃ -Ti ₁ -Ti ₄ -Ti ₃ -4O(II) -4Ti ₂ -3Ti ₄ -10O(III)
	Ti ₂ (32)	Ti ₂ -6O(I)-Ti ₄ -Ti ₂ -Ti ₃ -Ti ₄ -4O(II) -4Ti ₁ -3Ti ₃ -10O(III)
	Ti ₃ (33)	Ti ₃ -6O(I)-Ti ₁ -Ti ₄ -Ti ₃ -Ti ₁ -4O(II) -4Ti ₂ -3Ti ₄ -11O(III)
	Ti ₄ (33)	Ti ₄ -6O(I)-Ti ₃ -Ti ₂ -Ti ₄ -Ti ₂ -4O(II) -4Ti ₁ -3Ti ₃ -11O(III)

● : Ti
○ : O

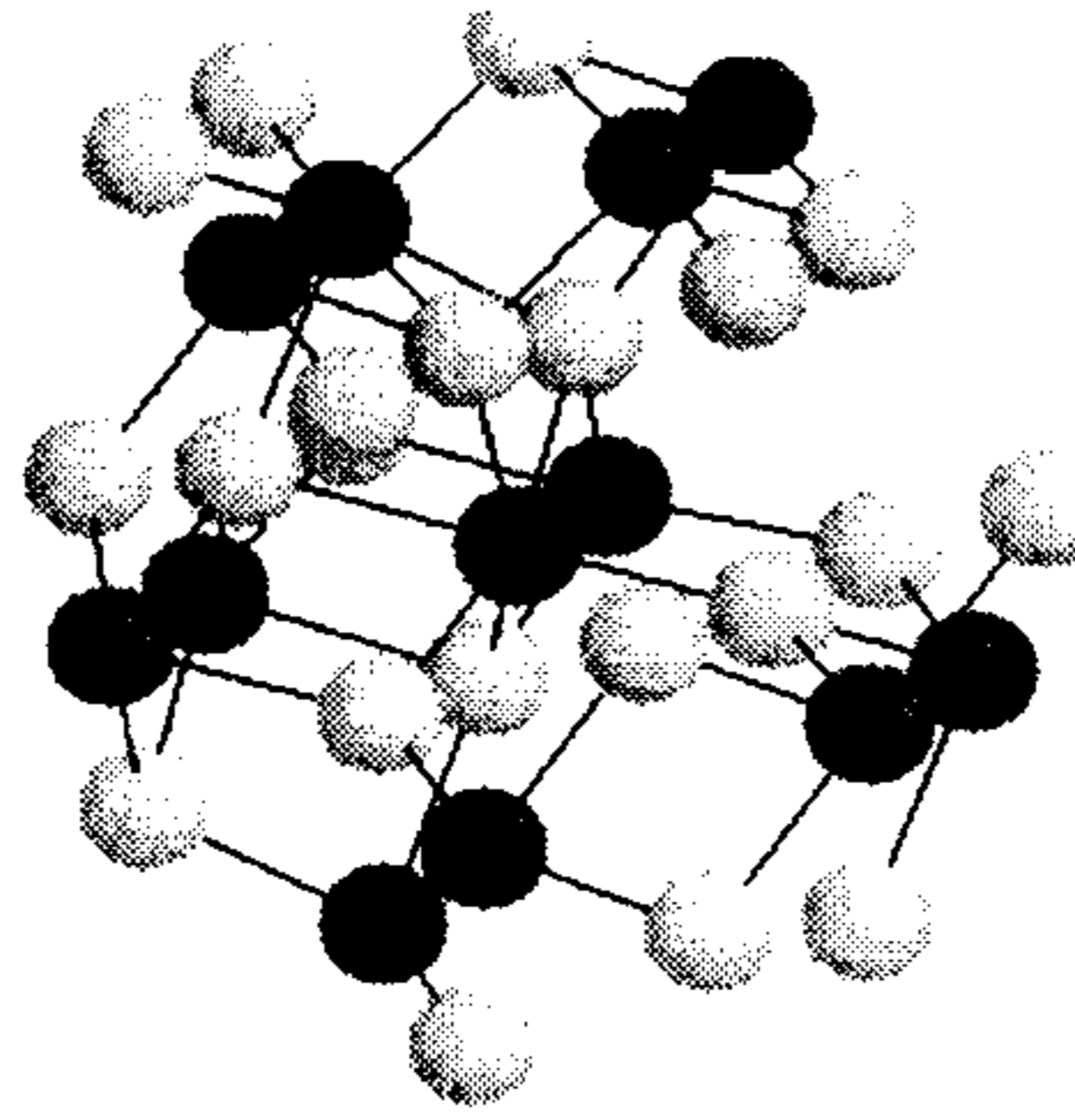


Fig. 2-3. Ti₄를 중심으로 한 33원자 cluster.

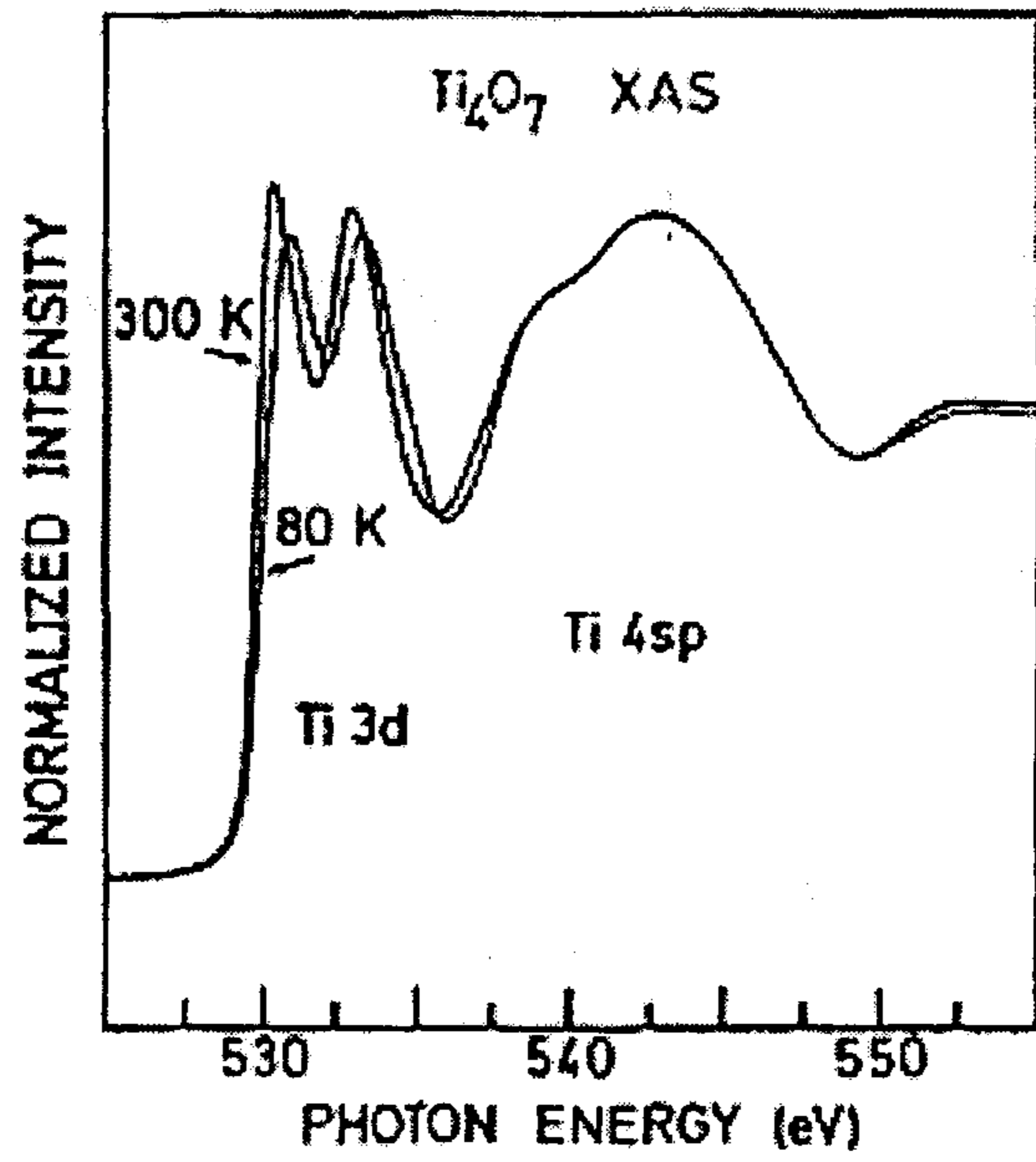


Fig. 2-4. M. Abbate 등(1995)의 X-ray Absorption Spectra

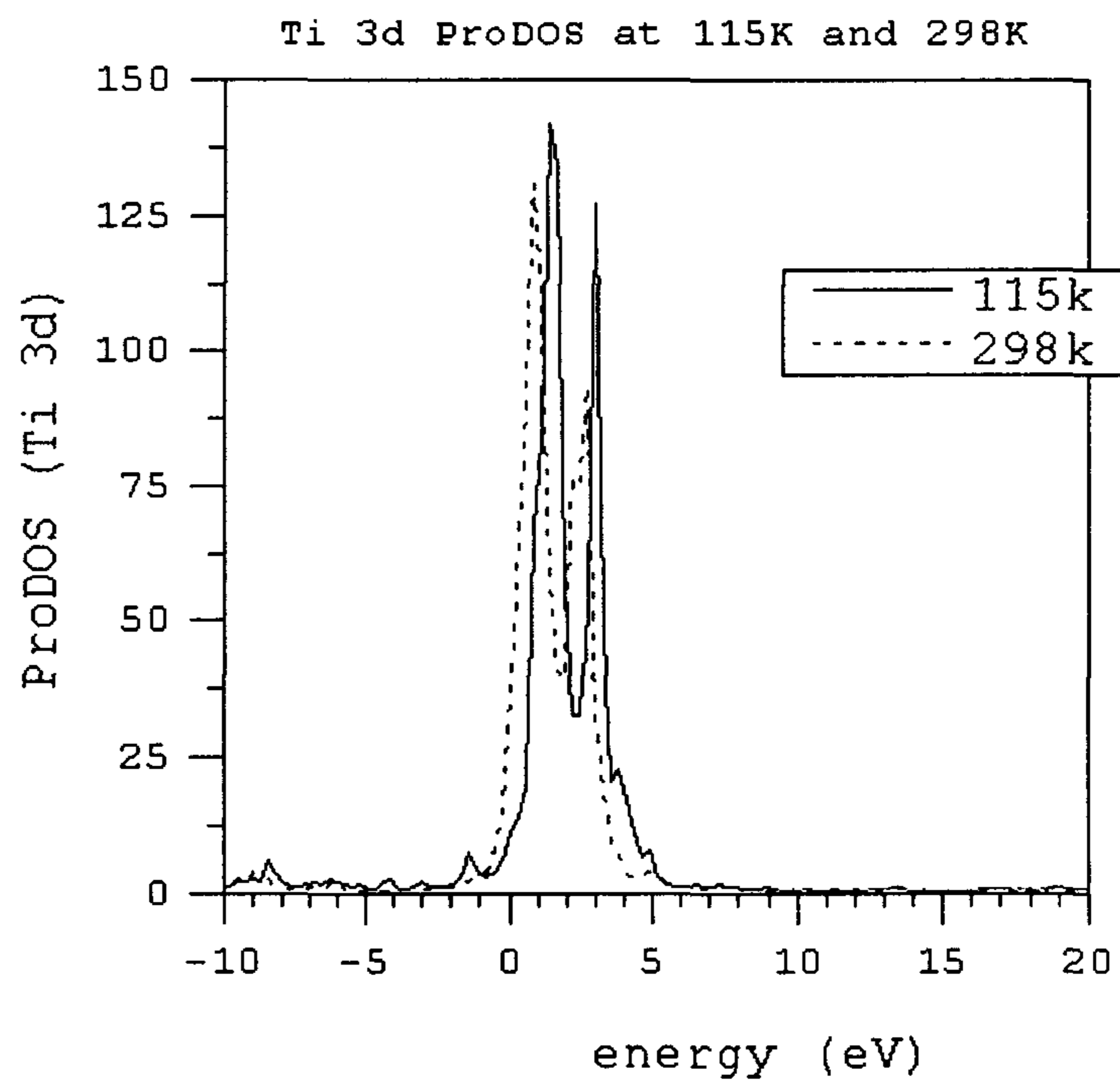


Fig. 2-5. Calculated ProDOS form Ti⁴-centered cluster.

(298 K)에서 낮은 에너지쪽으로 옮겨감을 볼 수 있다. 그 peak shift의 정도가 계산에 의한 경우 0.4 eV로서 실험치의 0.45 eV와는 조금 차이는 나지만 변화의 성향은 같음을 알 수 있다. Fig. 2-4와 Fig. 2-5를 비교해보면, Ti 3d peak가 t_{2g} 와 e_g 의 두 개의 subband로 갈라짐이 두 경우 모두 보인다. 계산에 의한 Ti 4sp와 O 2p ProDOS는 두 온도의 경우 거의 일치하는데, 이는 Fig. 2-4에서 보여주는 Ti 4sp의 결과와 일치한다. Fig. 2-5는 Ti4 중심의 결과만을 보여주고 있지만, 다른 Ti에 의한 결과들도 같은 성향을 보여준다. 이로부터 온도에 따른 부도체-도체 상전이는 주로 Ti 3d에서의 변화에 의해 일어남을 확인할 수 있었다.

2. Mulliken 전하값과 전하 분포도

계산에서 얻어진 Mulliken charge 값을 Table 2-3에 나열하였다. 115 K와 298 K에서의 계산값을 비교해보면, 온도에 따른 전하가의 차이가 있으나, 그 차이의 정도가 매우 작음을 알 수 있다. Table 2-3의 Schlenker의 실험값은 “bond strength method”로서 구해진 전하가인데, 그 차이가 0.5 정도이나, 계산값은 0.05에서 0.14의 차이를 보일 뿐이다. 그러나, 변화의 성향은 실험치와 일치함을 알 수 있다. Ti2와 Ti4의 경우 온도가 올라감에 따라 전하가가 감소함을 보이는데, 이는 Ti2와 Ti4가 +4의 전하가에서 +3.5로 변화하는 가설에 부합되는 성향이다. Ti3와 Ti1 역시 온도가 올라감에 따라 전하가가 커지는데, 그 변화의 정도는 작지만 성향은 일치함을 보여준다.

Fig. 2-6에서는 115 K와 298 K에서의 전하 분포도를 Ti4를 중심으로

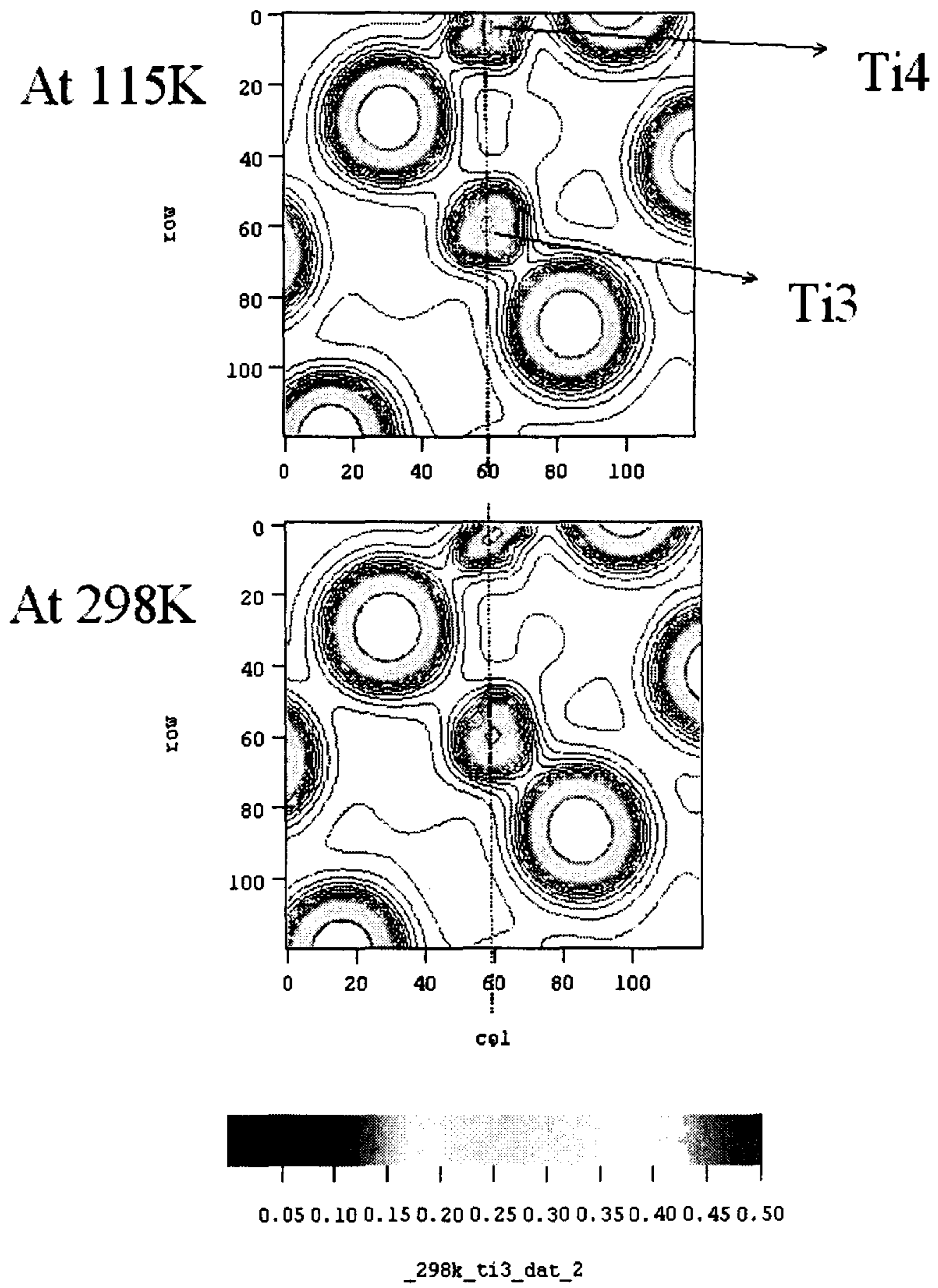


Fig. 2-6. Ti3와 Ti4가 이루는 평면상의 전하밀도 분포도.

Table 2-3. Calculated Mulliken charges compared with the experimentally determined values.

Ti	Exp.(Schlenker,1980)		Calculated	
	115K	298K	115K	298K
Ti4	3.90	3.47	3.06	2.92
Ti2	4.00	3.45	3.12	3.05
Ti3	3.09	3.60	2.87	2.92
Ti1	3.02	3.48	2.87	2.91

한 평면에서 그려보았다. Table 2-3의 Mulliken 전하가로부터 예측할 수 있듯이 전하 분포도에서도 큰 변화를 보이지는 않았다. 그러나 Ti4와 Ti3를 잇는 선상에서 변화가 있음을 알 수 있다. Fig. 2-7에서는 전하밀도를 Ti4와 Ti3 잇는 선을 따라 그려보았다. Fig. 2-7에서 보여 주듯이, 온도가 올라감에 따라 Ti4와 Ti3 주변의 전하가 delocalized됨을 알 수 있다. 이는 상변이에 의한 전하 delocalization이 주로 Ti4와 Ti3를 통해서 이루어진다고 할 수 있겠다. 다른 Ti-Ti간의 전하분포에서는 전하 delocalization이 보여지지 않는다.

제 4 절 결 론

DV-X α 방법을 이용한 cluster 방법으로 Ti₄O₇의 부도체-도체 상전이 에 따른 전자구조의 변화를 계산하였다. ProDOS를 계산하여 Ti 3d가 상 전이에 가장 큰 변화를 일으킴을 알 수 있었고, 그 변화의 정도를 XAS 실험과 비교하여 볼 때, 계산에서 얻어진 값이 실험과 잘 일치함을 보였다. Mulliken 전하가를 계산하여 전하 delocalization에 대한 경향을 조사하였다. 계산으로 얻어진 전하가의 변화 정도가 실험에서 추측되는 값과 같지는 않았지만, 변화의 성향은 일치함을 볼 수 있었다. 또한 전하 분포도로부터 delocalization이 주로 Ti4-Ti3을 통해 이루어짐을 알 수 있었다. Ti4-Ti3가 다른 Ti에 비해 더 많은 산소를 공유하고 있고, 그 거리도 온도가 올라감에 따라 가까워짐을 고려해 볼 때, 부도체-도체의 상전이는 구조

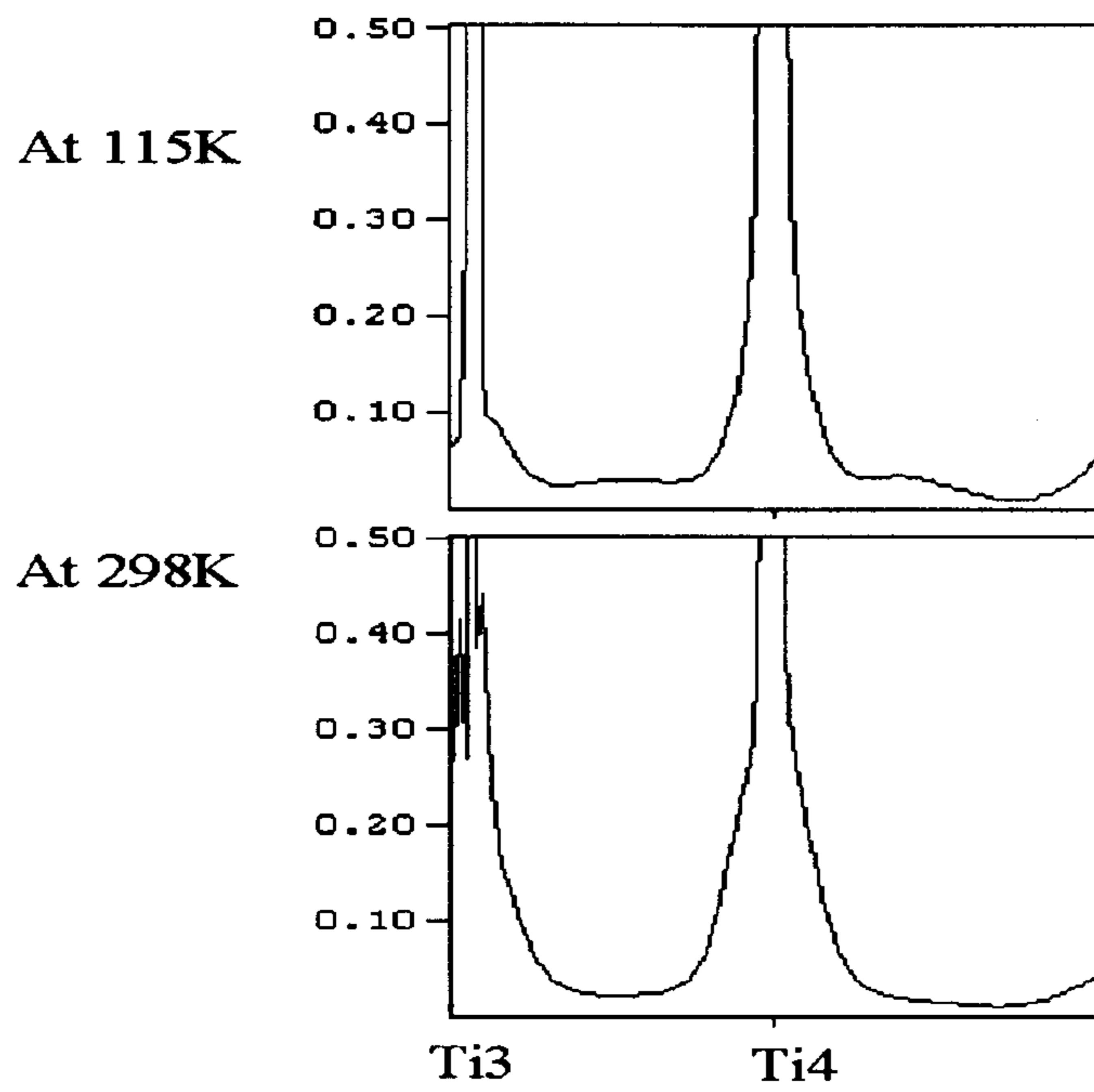


Fig. 2-7. Ti4-Ti3를 잇는 선상의 전하 분포.

의 변경에 따라 charge delocalization이 일어나면서 이루어짐을 알 수 있었다.

제 3 장 저차 티탄 산화물의 제조

제 1 절 서 론

이산화 티탄을 1,000°C 이상의 수소 분위기에서 환원 열처리하면 백색에서 흑색으로 색깔 변화가 일어나고, 전기적으로 전도성을 갖게 된다는 것은 매우 오래 전부터 알려져 왔다¹⁶⁾. 이 환원된 티탄 산화물을 이용한 실용적인 사용 예로 섬유 제조 공정 중에 생성되는 “thread guide”의 정전기 발생을 억제하는 역할을 들 수 있다.

근년에 와서 Hayfield 등은¹⁷⁾ 티탄 산화물의 Ti 와 O의 비에 따른 전기 전도성과 산에 대한 부식 속도를 보다 체계적으로 조사하였다. 그 결과, Fig. 3-1 에서 보는 것과 같이 티탄 산화물의 전기 전도도는 Ti 대 O의 비가 감소할수록 일정하게 증가하여 $TiO_{1.75}$ 에서 약 1,000 S/cm의 가장 큰 값을 나타내었다가, Ti에 대한 O 비가 더 감소하면 전기 전도도가 대폭 감소 하였다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 티탄 산화물의 화학적 안정성은 화학적 당량비 2에서 벗어나 Ti와 O의 비가 감소할수록 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었지만, ferrites 등과 같은 많은 다른 산화물계 세라믹 재료보다 Ti_4O_7 의 화학적 안정성이 우수하였다.

이와 같이 Ti_4O_7 이 갖는 흑연 이상의 높은 전기 전도도와 화학적 안정성을 각종 전기화학적 전극재료로 이용하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 전극재료로서의 Ti_4O_7 이 갖는 장점은 첫째로 흑연 또는 금속 티타늄보다 화학적으로 더 안정하며, 둘째로 흑연 보다 더 큰 기계적 강도와 내

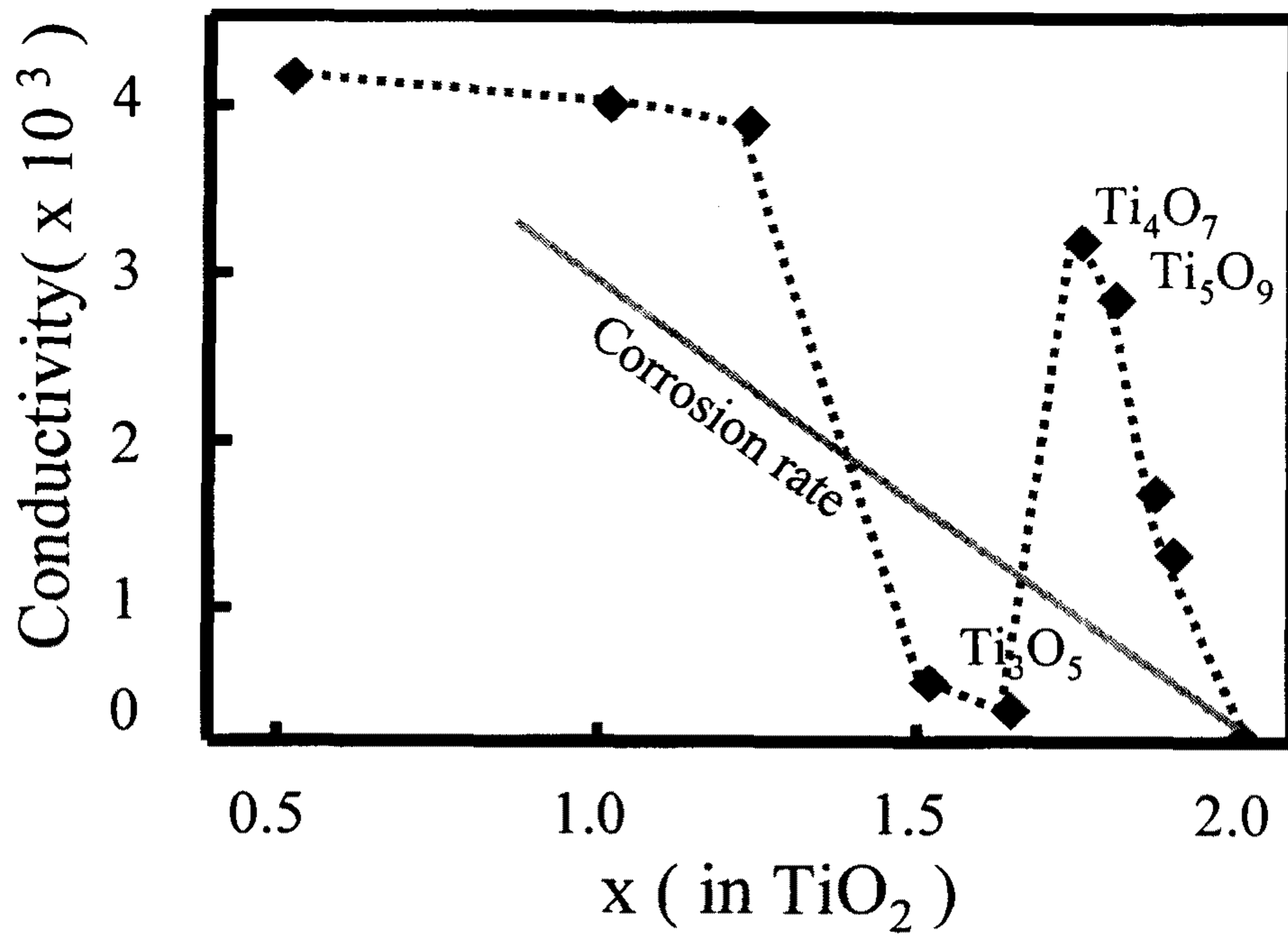
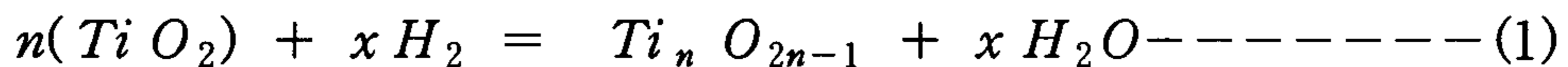


Fig. 3-1. The electrical conductivity and corrosion resistance of various reduced titanium oxide.

산화성이 우수하다는 점이며, 마지막으로 Pt와 같은 귀금속에 비해서 값이 저렴하다는 것 등을 들 수 있다. 또한 특이한 전기화학적 특성으로서 불활성 count 전극으로 사용할 때 Cr^{3+} 를 Cr^{6+} 로 잘 산화시키지 않으며, organic brightening agents를 산화시키지 않는다는 것이다. 단점으로는 단일상의 Ti_4O_7 제조와 고밀도, 고강도의 소결체를 제조하기가 어렵다는 것을 들 수 있다.

제 2 절 이론적 배경

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



$$\Delta G_f^\circ = -xRT \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) = -xRT \ln\left(K_{H_2O} \cdot \frac{1}{p_{O_2}}\right) \text{---} (2)$$

이산화 티탄은 금속인 Ti와 기체인 산소가 결합하여 이루어진 고체상 재료이다. 그러므로 고체상태인 금속과 기체상인 산소간의 반응으로 생성된 고체상인 이산화 티탄 사이의 반응 평형을 고려한다면 열역학적 측면에서 이산화 티탄의 환원을 추론할 수 있다. 이산화 티탄(TiO_2)으로부터

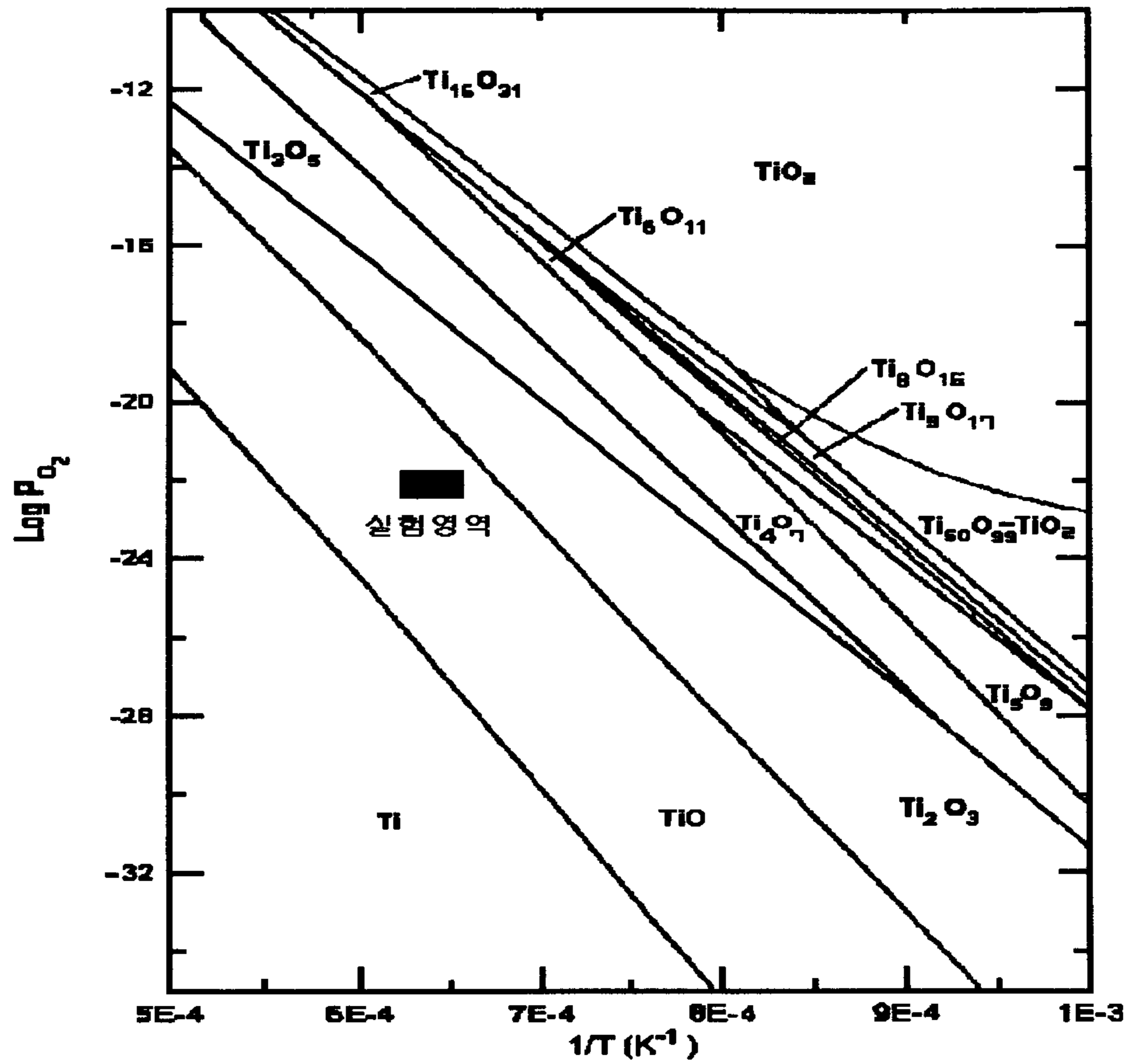


Fig. 3-2. The stability diagram for the Ti-O system.

Magneli 상의 생성은 이산화 티탄과 수소 혹은 다른 환원성 기체간의 반응 평형, 즉 특정온도에서 계의 산소 활동도(oxygen activity)에 따라 TiO_x 의 x 가 열역학적으로 고정되는 시스템으로 단순히 생각할 수 있다. 다시 말해서 Ti_nO_{2n-1} ($n = 4 \sim 10$)로 표시되는 Magneli 상은 열역학적인 자유도(degree of freedom)에 따라 2개의 성분으로 이루어진 계에서 온도와 압력이 일정하면 산소 분압만의 함수로 n 이 고정된다고 볼 수 있다. 여기서 산소 분압은 H_2/H_2O , CO/CO_2 등을 이용하여 임의적으로 조정 가능하다. 앞의 식 (2)를 이용하면 각 Magneli 상의 생성 자유 에너지로부터 Magneli 상의 상 안정성을 산소 분압과의 관계로 나타낼 수 있다.

Fig. 3-2는 Lynch등¹⁸⁾이 계산한 Ti-O의 상 안정도(stability diagram)이다. 이산화 티탄을 수소 분위기에서 열처리하면 수소의 산소 분압이 약 10 - 23 의 영역을 나타내기 때문에 열역학적인 평형의 관점에서 보면 약 1,200°C를 기준으로 TiO 가 안정한 상으로 존재 할 것이다. 그러므로 이산화 티탄을 수소 분위기에 열역학적인 평형이 이루어지기 전 일정한 시간 열처리하면 평형으로 이동하여 가는 중간 생성물이 혼합된 상으로 존재하게 될 것이다. 따라서 우수한 전기적 특성과 내화학적 특성을 가진 Ti_4O_9 가 주상인 Magneli 상을 만들기 위해서는 시간과 온도를 실험적인 변수로 하여 제조 조건을 찾아야 할 것이다.

제 3 절 수소 환원에 의한 Magneli 상 분말의 제조와 특성

1. 실험

본 실험에서는 한국 티타늄(주)의 이산화 티탄 분말을 출발 원료로 사용하였다. 이 분말은 Fig. 3-3에 보인 것과 같이 $0.38 \mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타내었으며, 주된 결정상은 아나타제였다. 환원 실험은 수평 관상 전기로에서 행하였다.

이산화 티탄 약 20 g을 알루미나 보트에 넣고 수소 가스를 115 ~ 330 ml/min로 흘리면서 1,050 ~ 1,200°C의 온도 범위에서 2.5 ~ 10 시간 열처리하여 TiO_x 를 제조하였다. 이산화 티탄의 환원에 의하여 생성된 Magneli 상의 결정상은 X-선 회절 분석으로 조사하였다. 결정상 조사에 사용된 X-선 회절 분석기는 Rigaku제 model MMAX-3B이며 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter를 이용 $2\theta: 15 \sim 45^\circ$ 에서 측정하였다. 환원 분위기 중의 산소 분압은 외부에 부착된 전기로를 이용하여 800°C에서 지르코니아 산소 센서를 이용하여 측정하였다. 환원된 분말을 볼 밀한 후의 입도 분포는 Malvern제 Mastersizer χ 입도 분석기로 분석하였으며, 입자 형태는 Hitachi제 S2150 전자 현미경으로 관찰하였다.

2. 결과 및 논의

가. 온도 변화에 따른 Magneli 상의 생성

앞의 Fig. 3-1에 보인 것과 같이 Magneli 상의 전기 전도도는 Ti 와 O 간의 비가 2(TiO_2)에서 1.75(Ti_4O_7)까지 산소의 함량비가 줄어들수록 거의 직선적으로 증가하다가 그 이상으로 산소 함량비가 줄어들면 전기 전도도가 급격히 감소하고 있다. 또한 산에 대한 화학적 안정성도 TiO_2 의 비화

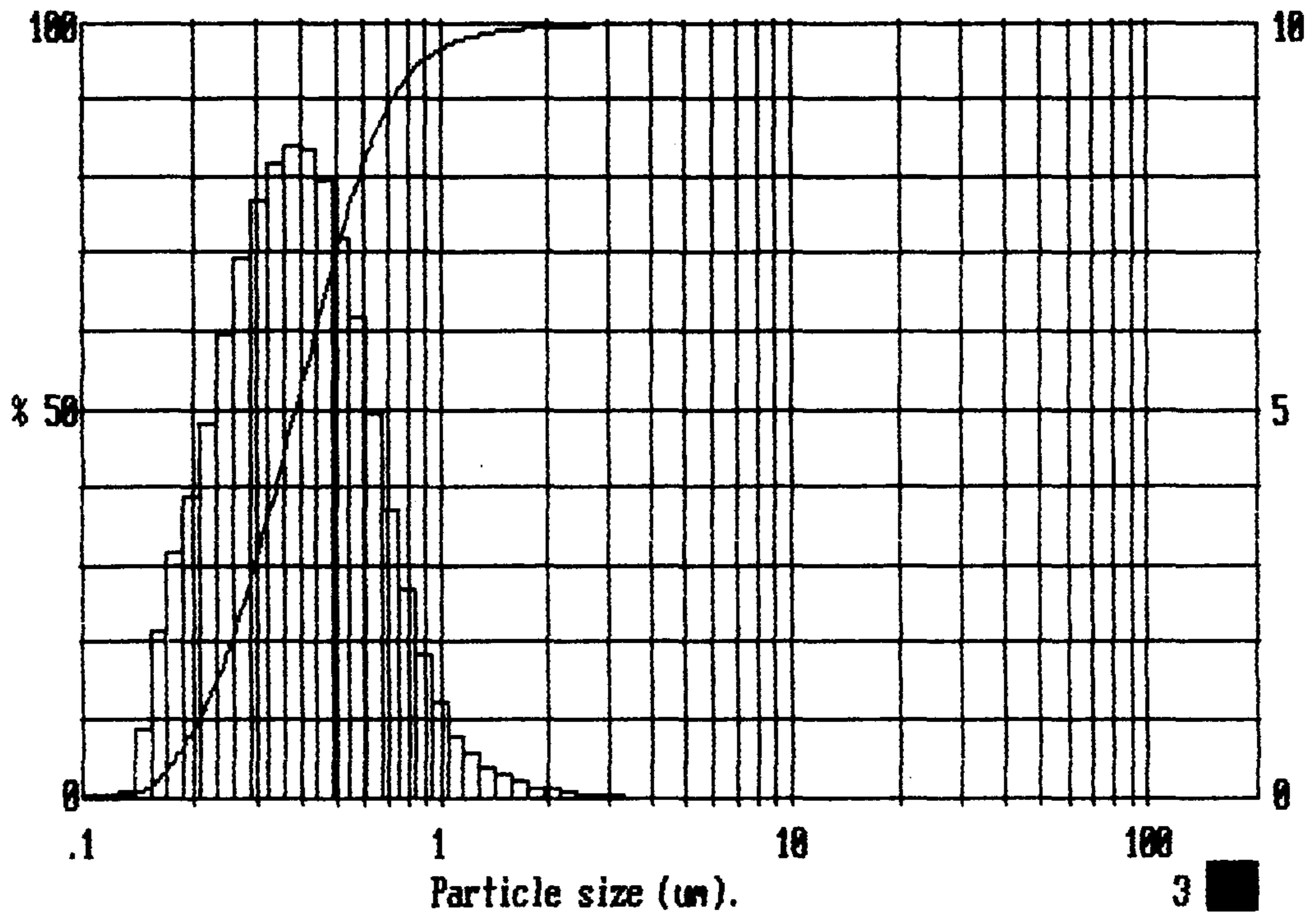


Fig. 3-3. The distribution of particle size of TiO_2 used in reduction.

학양론비에서 벗어남에 따라 감소하므로 높은 전기 전도도와 내화학적 안정성을 가지기 위해서는 수소 환원에 의해 생성된 상이 Ti_4O_7 와 Ti_5O_9 상의 중간에 놓이도록 열역학적 변수를 조절하는 것이 바람직하다.

먼저 중요한 열역학 변수 중의 하나인 온도에 따른 이산화 티탄의 수소 환원 정도를 알아보기 위해, 수소 유량과 환원 시간을 각각 220 ml/min 및 10 시간으로 고정시킨 후 1,050, 1,100 및 1,200°C에서 환원 전·후의 무게 변화를 측정하여 Table 3-1에 나타내었다. 이산화 티탄은 Table 3-1에서 보는 것과 같이 환원온도가 증가할수록 무게가 급격히 감소하는 것으로부터 수소 환원 정도가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 높은 온도의 열에너지에 의해 수소 환원속도가 급격히 증가하고 있다는 것을 뜻한다.

각 Magneli 상에 대한 이론적인 무게 감소량을 계산하여 보면 Table 3-2와 같으며, 전기적, 내화학적으로 가장 우수한 특성을 보이는 Ti_4O_7 와 Ti_5O_9 상이 주요한 상으로 존재하는 무게 감소량은 약 4 ~ 5 %이므로 Table 3-1과 같이 1,100, 1,200°C에서 10 시간 수소 환원한 경우의 무게 감소량은 이것에 비하여 매우 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 1,100°C 이상에서 10 시간 이상 환원하는 것은 전기 전도도와 내화학적 안정성이라는 측면에서 원하지 않는 과잉 환원상 까지 환원될 것으로 예상된다.

만약 환원하는 과정에서 알루미늄 보트에 담긴 이산화 티탄 분말이 표면에서만 주로 환원되고 내부에서는 환원이 잘 이루어지지 않는다면 무게 감소량만으로 원하는 조성의 Magneli상이 주된 상으로 존재한다고 말할 수는 없다. 그러나 각 온도에서 얻어진 분말의 X-선 회절 분석을 나타

Table 3-1. Weight change by reducing TiO_2 as a function of temperature.

Temp.(°C)	1,050	1,100	1,200
Δ wt.(%)	4.85	5.65	6.98

Table 3-2. The theoretical weight change by reduction of TiO_2 .

Phase	TiO_2	$\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$	Ti_9O_{17}	Ti_8O_{15}	Ti_7O_{13}	Ti_6O_{11}	Ti_5O_9	Ti_4O_7	Ti_3O_5
Δ wt. (%)	0	2.00	2.22	2.50	2.86	3.34	4.00	5.01	6.67

낸 Fig. 3-4에서 보는 것과 같이 1,050°C, 10 시간 환원한 분말은 Ti_4O_7 , Ti_5O_9 및 Ti_6O_{11} 상이 혼합된 상태로 나타났다. 반면에 1,100°C에서는 Ti_4O_7 상만이 보이며, 1,200°C에서 환원된 분말은 환원에 따른 무게 감소량으로 예상된 것과 같이 Ti_3O_5 상이 주된 상으로 존재함을 알 수 있다.

1,100°C에서 환원된 분말의 경우 X-선 회절도에서 Ti_4O_7 만이 검색되었다 하더라도 환원에 따른 무게 감소량으로 미루어 볼 때 과환원된 상이 일부 포함되어 있을 것으로 판단된다. 왜냐하면 만약 과환원된 상이 5% 미만으로 포함되어 있다면 X-선 분석 한계를 벗어나기 때문이다. 따라서 전기 전도도와 내화학적 특성이 우수한 영역의 Magneli상 저차 티탄산화물을 얻기 위해서는 환원시간이 10 시간일 경우, 환원온도를 1,100°C 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

나. 시간 변화에 따른 Magneli 상의 생성

Fig. 3-2에 나타난 것과 같이 이산화 티탄은 산소 분압과 온도가 고정되면 그에 대응하여 특정한 Magneli 상이 열역학적으로 고정된다. 그러나 이것은 오랜 시간을 두어 열역학적으로 평형이 이루어졌을 때를 말하며, 실제로는 수소 분위기의 산소 분압에 해당하는 영역의 Magneli상까지 이산화 티탄에서 Ti_9O_{17} , Ti_6O_{11} , Ti_5O_7 상 등으로 연속적으로 환원 되어갈 것이다. 따라서 전기 전도도가 우수한 Ti_4O_7 이 주된 상인 Magneli상을 생성시키기 위하여서는 특정 온도에서 환원 시간이 또 다른 중요한 실험 변수라는 것을 알 수 있다.

Table 3-3은 환원온도를 1,200°C로 수소 유량을 220 ml/min로 고정한

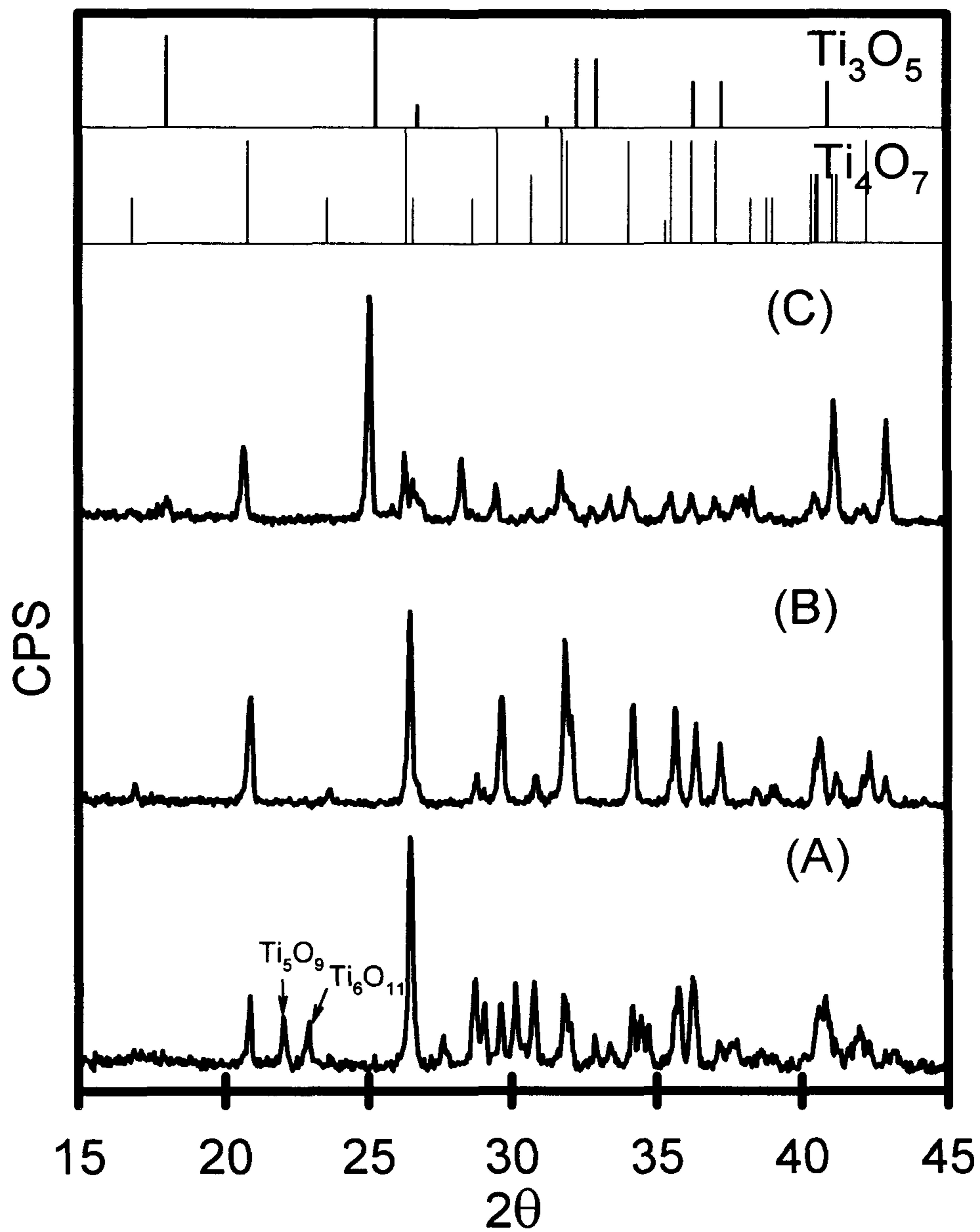


Fig. 3-4. XRD of reduced powders at 1,050°C (A), 1,100°C (B) and 1,200°C (C) in H₂ flowing for 10 h.

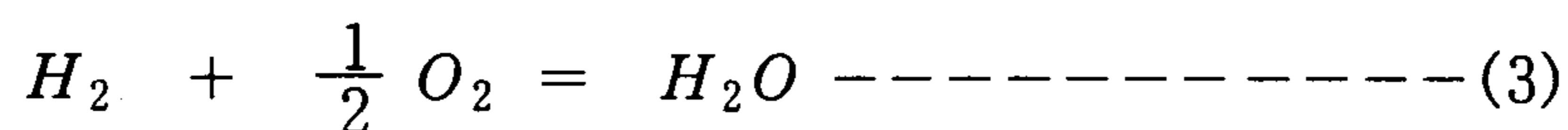
Table 3-3. Weight change by reducing TiO_2 as a function of time.

Time(hr)	2.5	5	10
Δ wt.(%)	5.03	6.07	6.98

후 환원시간을 2.5 시간에서 10 시간으로 변화시켰을 때의 이산화 티탄 무게 변화를 나타낸 것이다. 예상한 것과 같이 고정된 환원 온도와 수소 유량에서 환원 시간이 길어질수록 무게 감소량이 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 3-5는 Table 3-3의 실험 결과로 얻어진 환원 분말에 대한 X-선 회절 분석 결과로서, 2.5 시간 동안 환원한 분말은 Ti_4O_7 , Ti_5O_9 및 Ti_6O_{11} 의 혼합상으로 구성되어 나타났으며, 환원시간을 5 시간으로 하였을 때 과환원 상인 Ti_3O_5 이 나타나기 시작하여 환원시간을 10 시간으로 하였을 때는 대부분이 Ti_3O_5 으로 과환원된 것을 보여주고 있다.

다. 수소 유량에 따른 Magneli 상의 생성

열역학적으로 특정한 조성의 Magneli 상의 생성은 온도와 산소 분압의 함수이다. 환원 과정 중의 산소 분압은 수소 중에 불순물로 포함된 물과 이산화 티탄의 산소와 환원 가스인 수소가 반응하여 생성된 물이 다음 식의 p_{H_2O} / p_{H_2} 반응 평형에 의하여 결정되게 된다.



$$p_{O_2} = \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot K_p \right]^2 \text{ ----- (4)}$$

그러므로 환원에 필요한 케미컬 포텐셜 즉 산소 분압 농도를 일정하게 유지하기 위해서는 반응 생성물인 물을 일정한 속도로 제거하는 것이

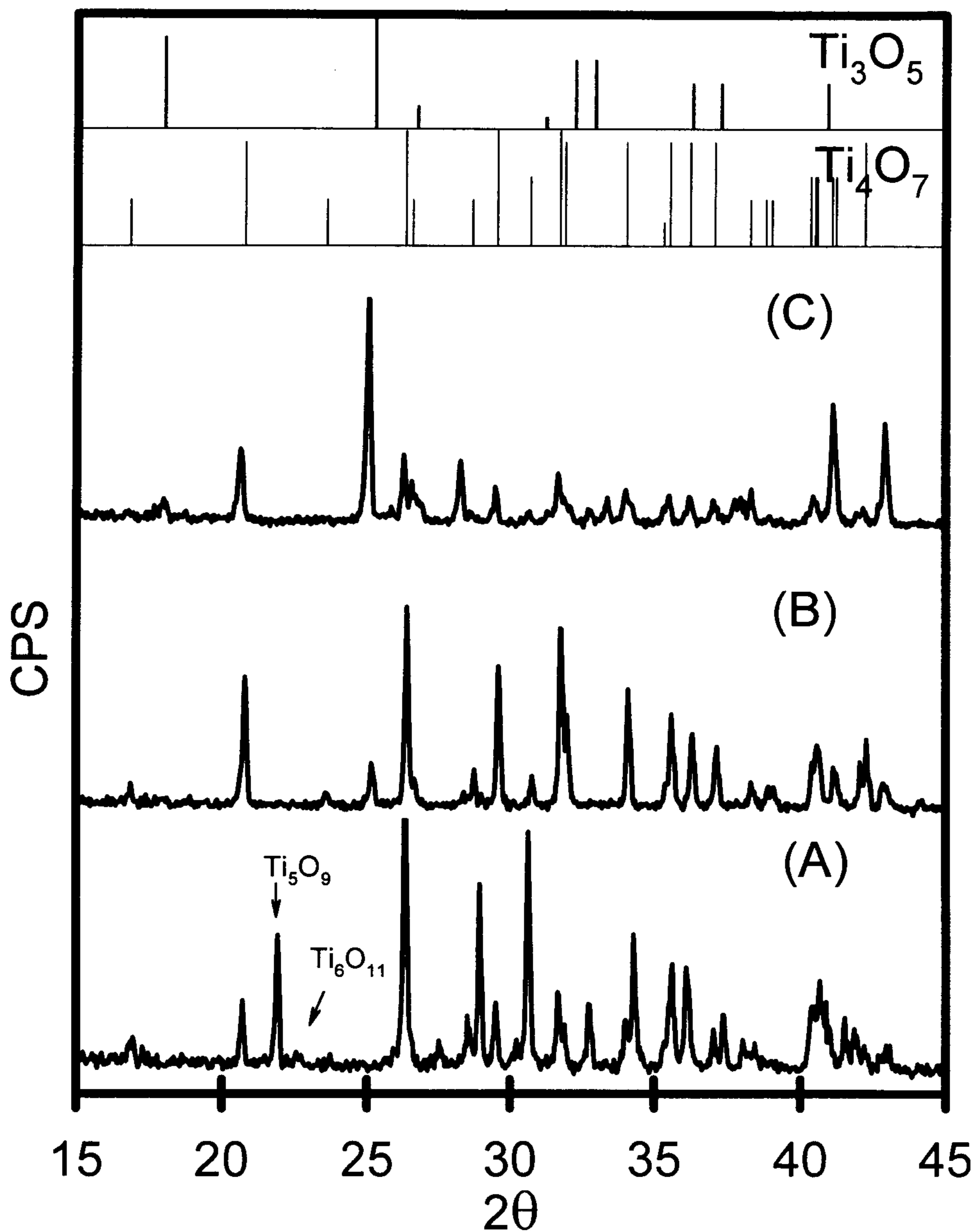


Fig. 3-5. XRD of reduced powders at 1,200°C (C) in H_2 flowing for 2.5,h (A), 5 h (B) and 10 h.

중요하다는 것을 알 수 있다. 이로부터 환원반응의 기체상 생성물인 물을 제거할 수 있는 수소 유량이 이산화 티탄의 환원 속도에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다.

Table 3-4는 환원온도를 1,050°C, 환원시간을 10 시간으로 고정하고 수소 유량을 변화시켰을 때의 이산화 티탄 무게 감소량을 나타낸 것이다. 예상된 것과 같이 수소 유량을 115 ml/min에서 330 ml/min으로 증가시키면 따라 무게 감소 즉 환원속도가 빠르게 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이산화 티탄을 수소 환원하여 Magneli 상을 얻기 위해서는 환원온도, 환원 시간 및 수소 유량의 함수로 환원 속도가 변하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3-6은 이산화 티탄을 1,050°C, 10 시간 유지하면서 수소 유량을 변화시켜 얻은 Magneli 상을 X-선 회절 분석한 결과이다. 수소 유량에 따른 무게 감소량 변화로 예측된 결과이지만, 수소 유량을 115 ml/min한 경우에 얻어진 주된 환원상은 Ti_6O_{11} 이었으며, 220 ml/min의 유량에서는 환원이 더욱 진행하였음을 나타내는 Ti_4O_7 , Ti_5O_9 상이 나타나고 있다. 또 330 ml/min로 한 경우에는 Ti_4O_7 가 주된 상으로 나타났음을 알 수 있다. 이로부터 전기 전도성과 우수한 내화학적 특성을 가진 Ti_4O_7 이 주된 상인 Magneli상을 수소 환원으로 제조하기 위해서는 수소 유량도 환원온도, 시간과 더불어 중요한 실험 변수라는 것을 알 수 있다.

라. 수소 환원법으로 제조된 Magneli상 분말의 Ti_4O_7/Ti_5O_9 비

앞의 서론 부분에서 설명한 것과 같이 이산화 티탄을 수소 환원하여 전기 전도도와 내화학적 안정성이 우수한 Ti_4O_7 이 주된 상인 티탄산화물

Table 3-4. Weight change by reducing TiO_2 as a function of hydrogen flow rate.

Flow rate(ml/min)	115	220	330
Δ wt.(%)	3.95	4.85	6.07

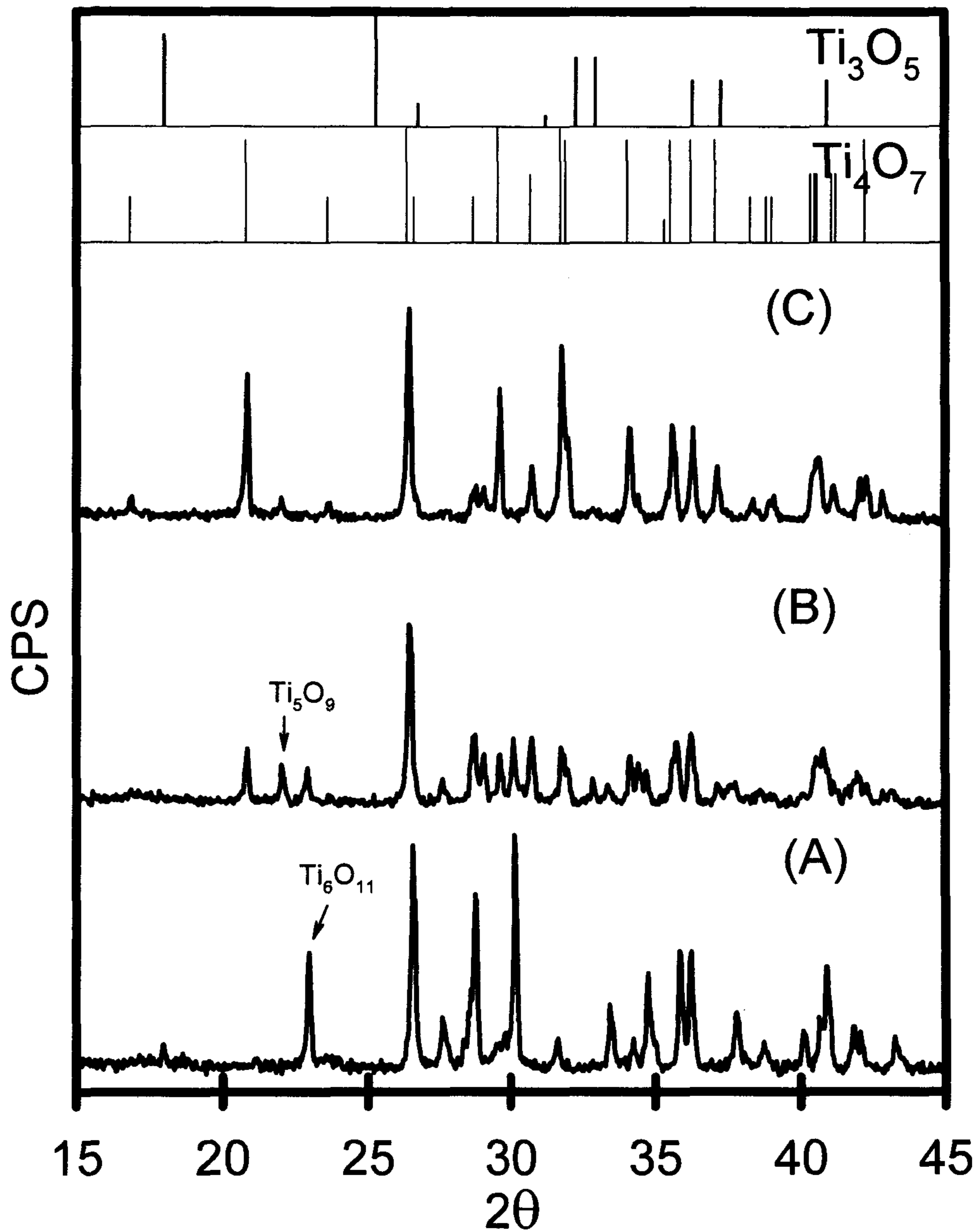


Fig. 3-6. XRD of reduced powders at 1,050°C for 10 h in H_2 flowing of 115 ml (A), 220 ml (B) and 330 ml (C).

분말을 제조할 때는 Ti_5O_9 상도 항상 존재하게 된다. 만약 앞의 두 상이 주된 Magneli상으로 존재한다면 D. Goldschmidt등¹⁹⁾이 제안한 방법으로 환원된 분말 속에 존재하는 Ti_4O_7/Ti_5O_9 의 비를 알 수 있다. 이것은 X-선 회절 분석 후 기준면으로서 (1 0 2)를 잡아 다음의 식에 대입하여 계산하는 것이다.

$$\frac{N_{59}}{N_{47}} = \frac{P_{59}^i \nu_{59} F_{47}^2 LP(\theta_{47})}{P_{47}^i \nu_{47} F_{59}^2 LP(\theta_{59})} \text{-----} (5)$$

여기서 ν = unit cell volume, $LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin(2\theta)\sin(\theta)}$

F = 구조 인자이다.

여기에서는 대표적인 환원 분말로서 1,200°C에서 2.5 시간, 수소 유량 220ml/min로 하여 환원한 분말을 이용하여 Ti_4O_7/Ti_5O_9 비를 분석하여 보았다. 계산된 결과는 아래 Table 3-5에 요약하였으며, 이 조건에서 환원된 분말은 Ti_5O_9 상이 Ti_4O_7 상보다 상대적으로 조금 많이 존재하고 있음을 알 수 있다.

마. 이산화 티탄의 수소 환원에 따른 환원 속도론적 고찰

(1) 개 요

비촉매적인 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-고체

Table 3-5. Ratio of $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}_5\text{O}_9$ determined from line identification, structure factor and integrated intensity.

phase	2θ	LP	ν	(hkl)	F^2	P^1	N(%)
Ti_4O_7	20.69	29.56	465 Å	(102)	3240	38.39	52
Ti_5O_9	21.88	26.32	590 Å	(102)	5240	17.39	48

가 관여하는 많은 반응계에 대한 반응속도 법칙의 유도는 주로 금속의 산화로부터 얻어졌다. Wagner에 의해 처음 유도된 parabolic 반응속도 법칙은 1972년 Levenspiel에²⁰⁾ 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 환원층의 생성이 parabolic rate 법칙에 따라 일어난다면 다음과 같이 표현될 수 있다.²¹⁾

(가) 반응 층의 두께(X)에 따른 속도

$$X^2 = k_x t \text{-----} (6)$$

(나) 단위 표면적당 무게 변화($(\nabla M/A)^2$)에 따른 속도

$$(\nabla M/A)^2 = k_p t \text{-----} (7)$$

이산화 티탄의 수소 환원 생성물은 산소 분압에 대응하여 여러 상이 존재하므로 위의 k_x 와 k_p 는 시편 표면으로부터 내부로 연속하여 놓이는 각 Magneli상 생성물의 생성속도의 분율($k_{x1} + k_{x2} + k_{x3} + \dots$, 혹은 $k_{p1} + k_{p2} + k_{p3} + \dots$)을 반영한 전체적인 합으로 나타날 것이다.

이산화 티탄의 반응속도를 연구하기 위한 시편은 이산화 티탄 분말(일본 고순도화학제, 99.9%)을 냉간 정수압 성형기(CIP)로 성형하여 1,300°C, 10 시간 소결한 두께 약 4mm, 지름 약 13mm의 소결체를 표면 연마하여 사용하였다. 제조된 시편의 상대 밀도는 99.3% 이상이며, 평균 입경

은 20 ~ 30 μm 이었다. 환원은 1,200, 1,250, 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 ~ 20 시간 범위에서 10 % 수소 가스(Ar balance, $p_{\text{O}_2} = 3.1 \times 10^{-22}$ atm.)를 300 ml/min으로 흘리면서 행하였다. 시편의 표면적은 시편의 두께와 지름을 버니어 캘리퍼스로 3회 측정하여 평균값으로 계산하였으며, 환원 전후의 무게는 디지털 저울을 사용하여 μg 까지 측정하였다. 또한 반응층의 두께는 mitsubishi 제 micro vision을 이용하여 각 반응층 부위를 10회 이상 측정하여 평균하였다. 환원된 시편 표면과 환원층의 결정상은 Rigaku제 model DMAX-33 X-선 회절 분석기를 사용하여 조사하였으며, 시편의 미세구조는 Jeol제 model JSM-840A 전자 현미경으로 관찰하였다.

(2) 실험 결과

Fig. 3-7은 1,200, 1,250 및 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 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. 3-8은 소결된 이산화 티탄을 1,250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 환원한 시편을 환원 방향과 수직되게 잘라 표면을 연마한 시편의 미세구조를 전자 현미경으로 관찰한 back scattering 사진이다. Fig. 3-8에서 보는 것과 같이 환원된 층은 시편에 있는 산소가 수소와 반응하여 제거됨에 따라 많은 기공을 생성하거나, 부피 수축에 따라 일부에서는 큰 공공을 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

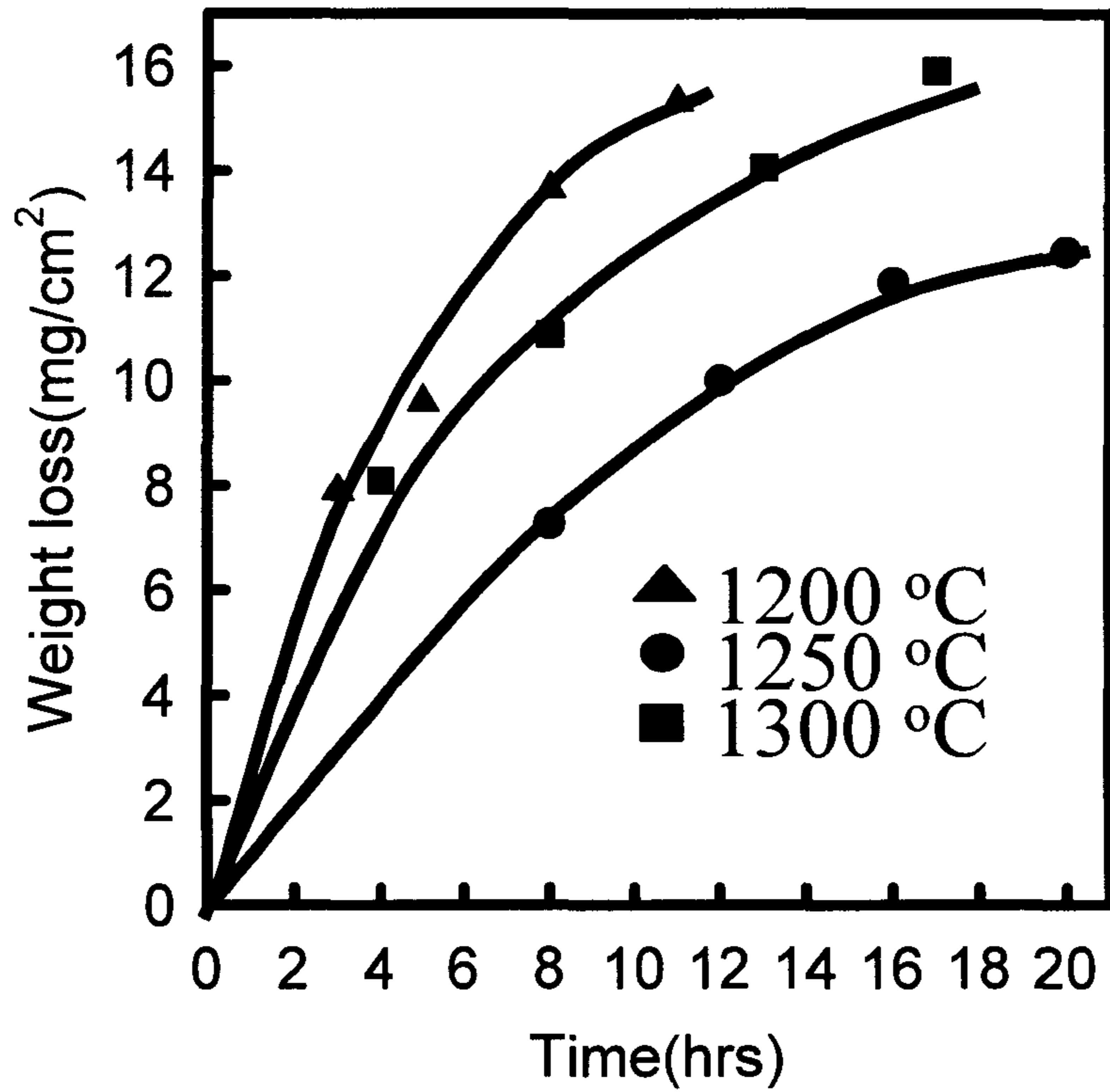


Fig. 3-7. The weight change of the reduced titanium oxide with time at 1,200, 1,250 and 1,300°C.

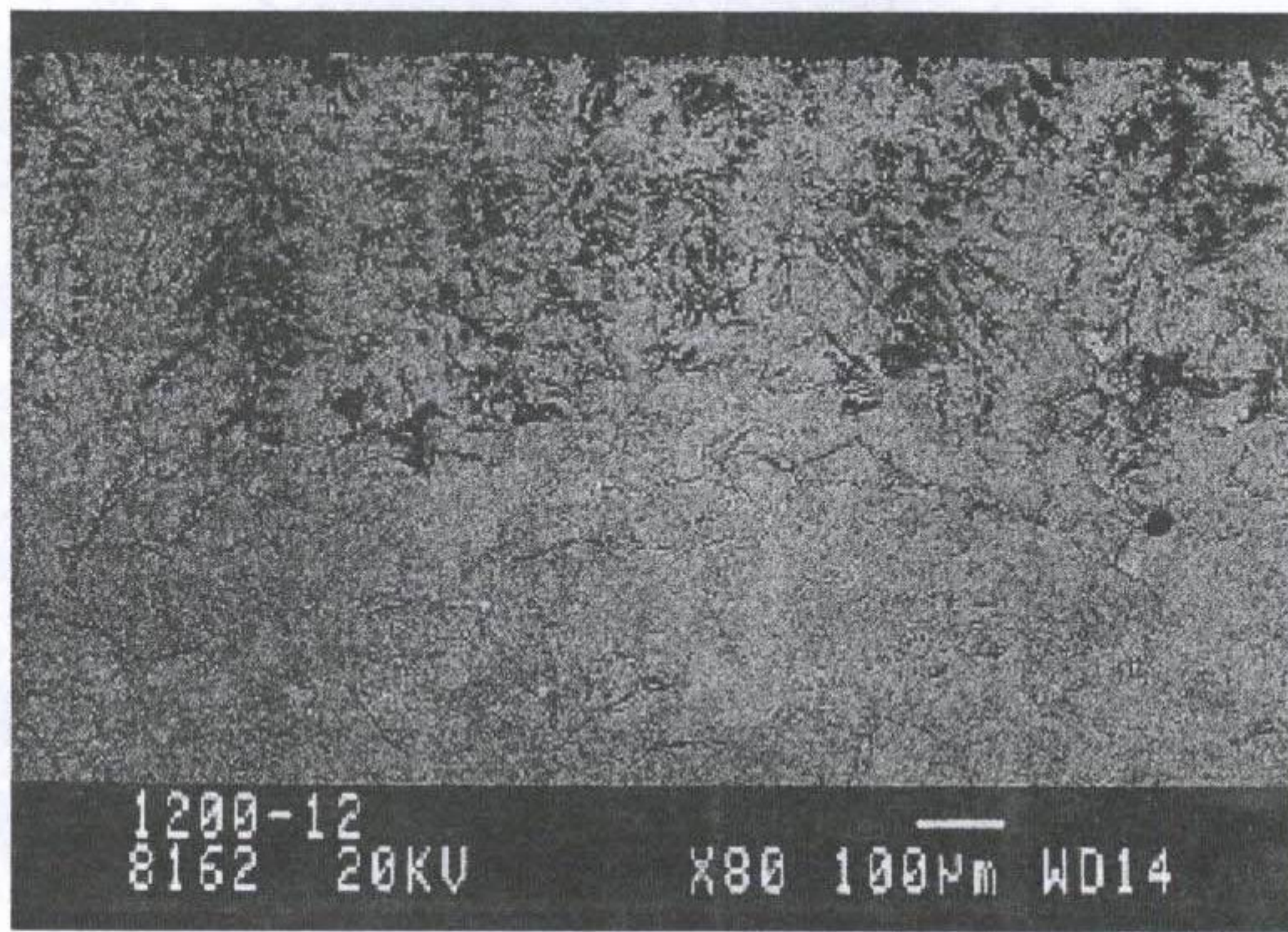


Fig. 3-8. SEM photograph of the reduced titanium oxide.

Fig. 3-9는 수소 환원으로 생성된 환원층 표면의 결정상을 X-선 회절분석기로 조사한 결과로서, 환원으로 생성된 표면은 Ti_5O_9 상이 주된 상으로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 사용된 수소의 산소 분압을 고려할 때, Fig. 3-2에서 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.

(3) 논 의

Fig. 3-10은 1,200, 1,250 및 1,300 $^{\circ}C$ 에서 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(7)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(6)으로 표현한 것과 같이 환원된 시편의 환원층 두께의 측정에서도 확인될 수 있을 것이다.

Fig. 3-11은 Fig. 3-10에 나타낸 각 실험 조건에서 얻어진 시편을 환원 표면과 수직되게 잘라 연마한 표면을 이용하여 환원층의 두께를 측정 후, 그 값을 제공하여 시간의 함수로 나타낸 것이다. 이 그림에서도 앞의 Fig. 3-6에서 본 것과 마찬가지로 좋은 직선성을 보이고 있다. 따라서 이

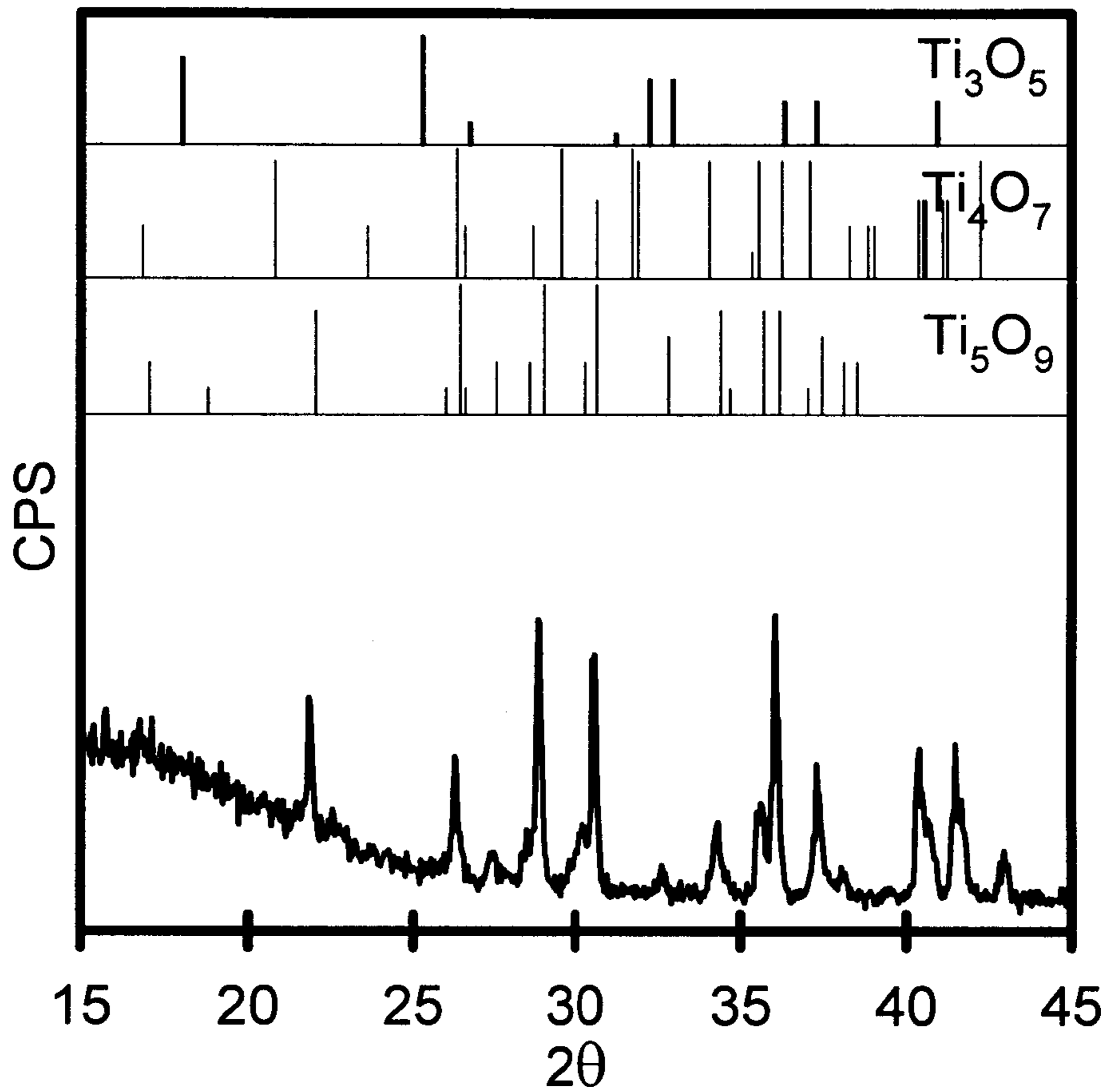


Fig. 3-9. X-ray diffraction pattern for the reduced surface of titanium oxide.

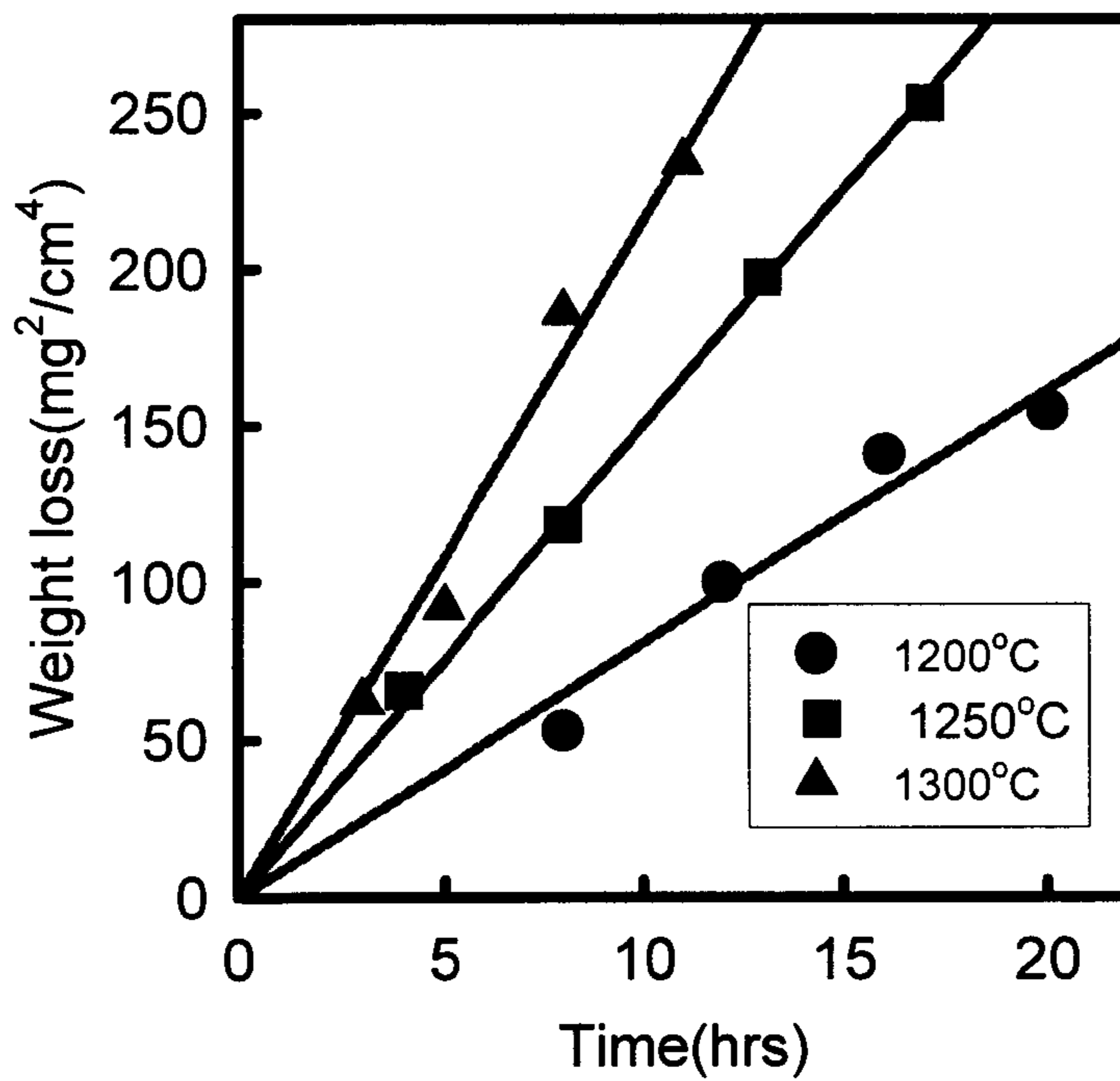


Fig. 3-10. The relations between the square of weight loss and reduction time at 1,200, 1,250 and 1,300°C.

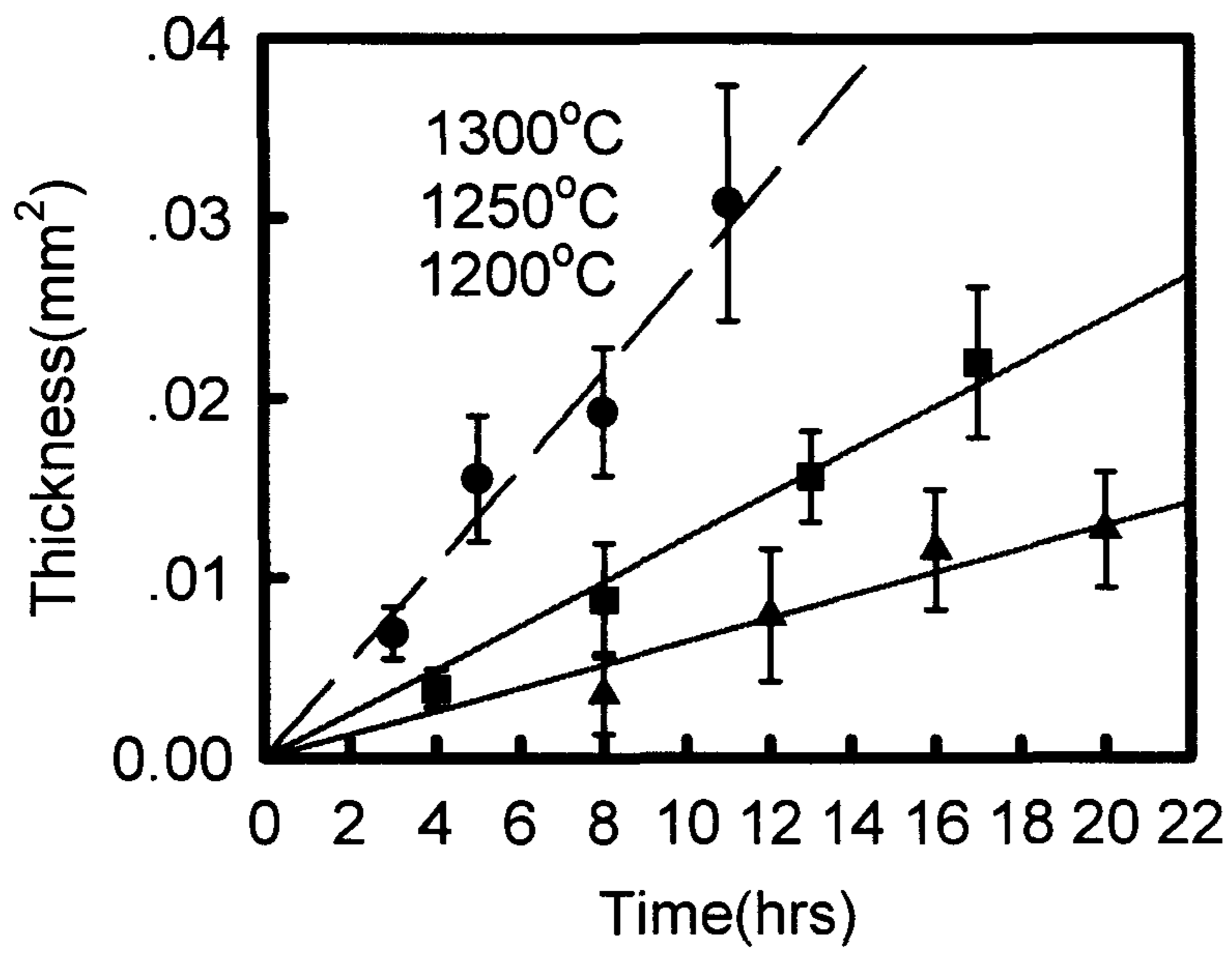


Fig. 3-11. The relations between the square of the thickness of reduced layers and reduction time at 1,200, 1,250 and 1,300°C

산화 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 Fig. 3-6과 3-7에서 보인 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데, 각 온도에서 얻어진 속도상수를 Arrhenius plot로 하여 Fig. 3-12에 나타내었다. Fig. 3-12의 결과를 보면 두 개의 다른 plot로부터 얻어진 속도 상수가 Arrhenius 식 $[k = k_0 \exp(E/RT)]$ 을 잘 만족시키고 있음을 볼 수 있다. 여기서 k 는 환원 속도 상수, k_0 는 상수, R 은 기체상수, T 는 절대온도이며, E 는 활성화 에너지이다. 두 가지의 서로 다른 측정으로부터 얻어진 속도 상수가 Arrhenius식을 잘 따르고 있다는 사실로부터 각각의 Arrhenius plot로부터 겹보기 활성화 에너지를 계산 할 수 있다. 겹보기 활성화 에너지는 환원 무게 감소량의 측정으로부터는 190 kJ/mol 이며, 환원 층의 두께 측정으로부터는 230 kJ/mol이 각각 얻어졌다. 이와 같이 얻어진 겹보기 활성화 에너지가 두 가지의 서로 다른 측정에서 서로 약간의 차이를 보이는 것은 환원층 두께 측정에서 일어나는 실험적 불확실성으로부터 기인하는 것으로 판단된다. 왜냐하면 이산화 티탄은 수소 분위기에서 500°C 정도의 낮은 온도에서도 비화학양론적으로 되어 무게가 감소하지만²²⁾ 환원층 두께의 측정에서는 화학양론비에 가까운 층은 이산화 티탄층과 구별하기가 어렵다. 또한 많은 입계를 가진 다결정 소결체를 실험에 이용하였기 때문에 입계에 의한 환원층 두께의 국부적인 변화를 피하기 어렵다. 그러므로 이와 같은 실험적인 불확실성을 고려하면 이산화 티탄의 수소 환원에 필요한 겹보기

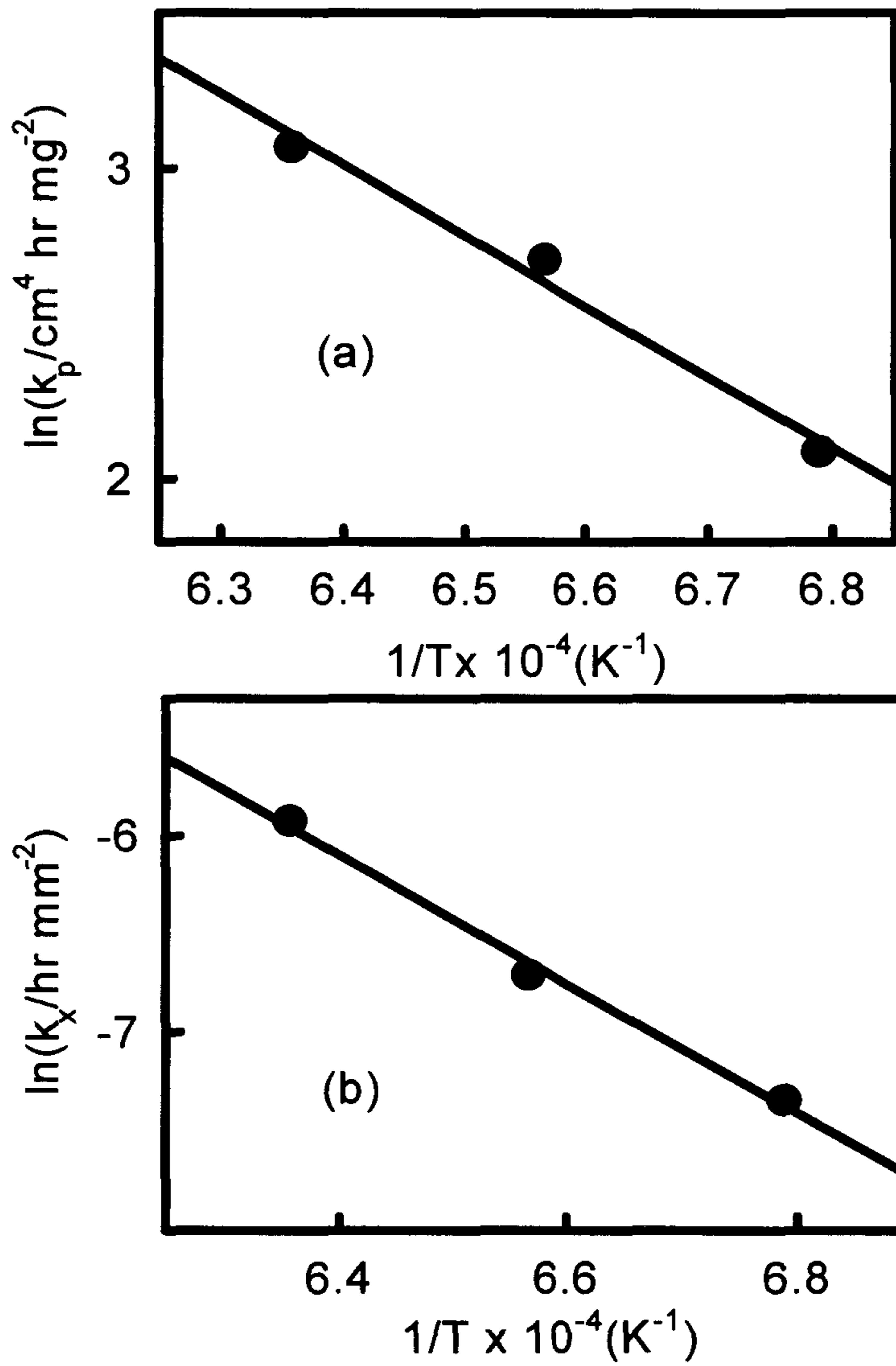


Fig. 3-12. Arrhenius plots of parabolic rate constants for (a) the weight loss and (b) reduced thickness.

활성화 에너지는 210 ± 10 kJ/mol로 생각할 수 있다. 한편 두께 측정으로부터 구한 속도 상수를 보면, $k_x = 1.8 \times 10^{-9}$ (1,200°C), 3.4×10^{-9} (1,250°C), 7.4×10^{-9} (1,300°C) cm²/sec로서 이산화 티탄에서의 산소의 자기 확산 (self-diffusion)계수($\sim 10^{14}$ cm²/sec)와는 큰 차이를 보이고 있으며, Magneli상에서의 산소 자기 확산계수²³⁾와도 큰 차이를 보이고 있다. 오히려 이 값은 통상의 cation 자기 확산계수와 비슷하다. 그러나 환원 속도 상수와 cation의 자기 확산계수가 비슷한 값을 가지고 있다는 것이 이산화 티탄의 수소 환원 과정이 반드시 cation의 확산에 의해 지배된다는 것을 뜻하는 것은 아니다. 왜냐하면 앞의 Fig. 3-3에서 보인 것과 같이 이산화 티탄의 수소 환원으로 환원층에 많은 crack이나 기공을 남기고 있어 이를 통한 확산이 지배적으로 이루어 질 것으로 판단되기 때문이다.

바. 환원된 Magneli 상 분말의 특성

Fig. 3-13 및 3-14는 전기 전도도가 우수한 Ti₄O₇ 와 Ti₅O₉ 상이 주된 상으로 얻어지는 대표적인 환원조건으로서 1,050°C, 10 시간 및 1,200°C, 2.5 시간에서 수소 유량을 220 ml/min 하여 얻어진 환원 분말의 입자를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 사용된 두 가지 환원조건에서 환원된 환원 분말 모두 환원에 이용된 이산화 티탄의 큰 응집체가 보이며, 이 응집체를 확대 관찰한 사진에서는 미세한 1차 입자들이 neck을 형성하면서 소결된 형태를 보이고 있다. 또 상대적으로 저온에서 긴 시간(1,050°C, 10 시간) 환원한 분말과 고온에서 짧은 시간(1,200°C, 2.5 시간) 환원 분말의 입자 형상 및 크기를 비교하여 보면 보다 고온에서 환원된 분말 쪽이 강한 neck의

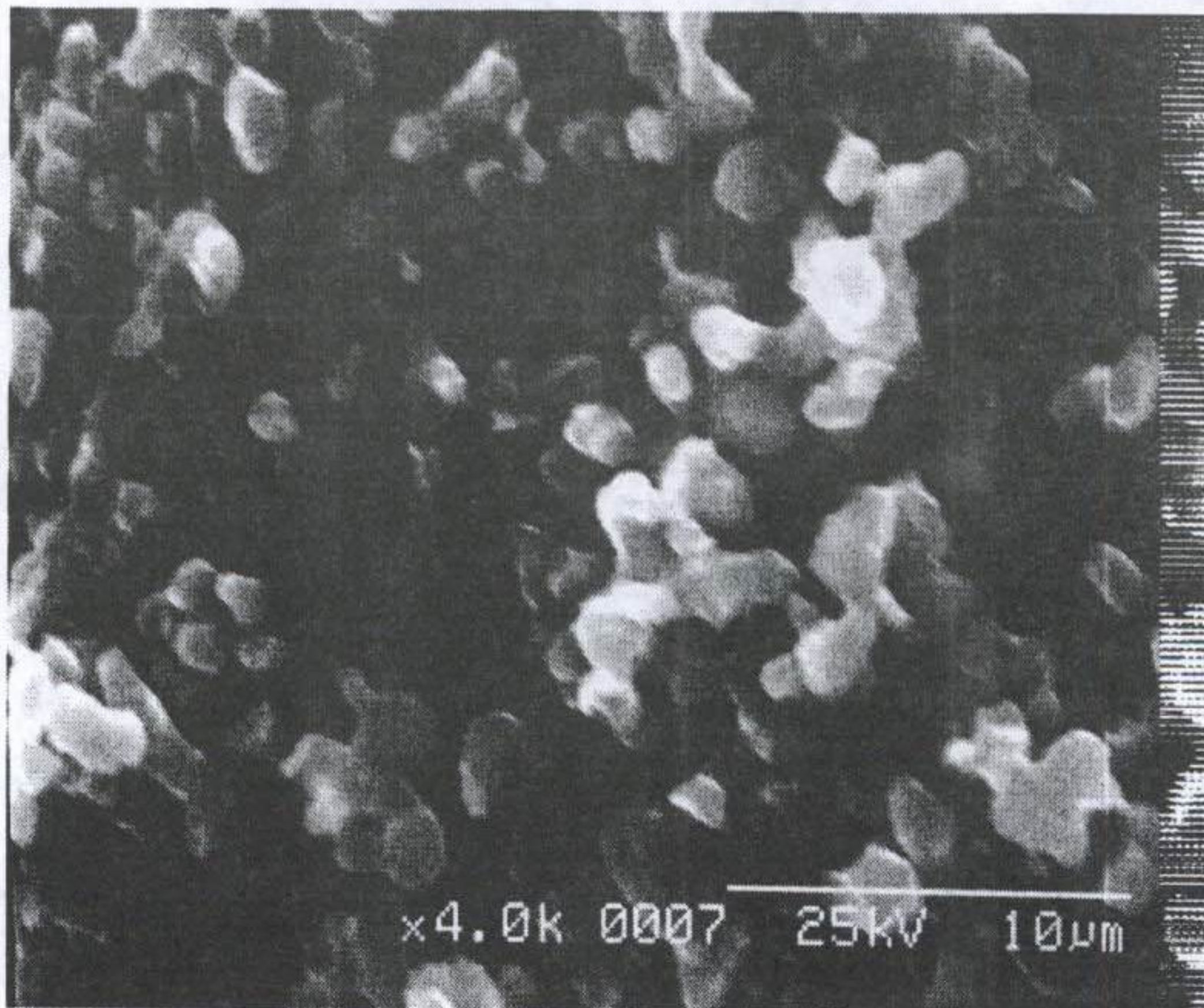
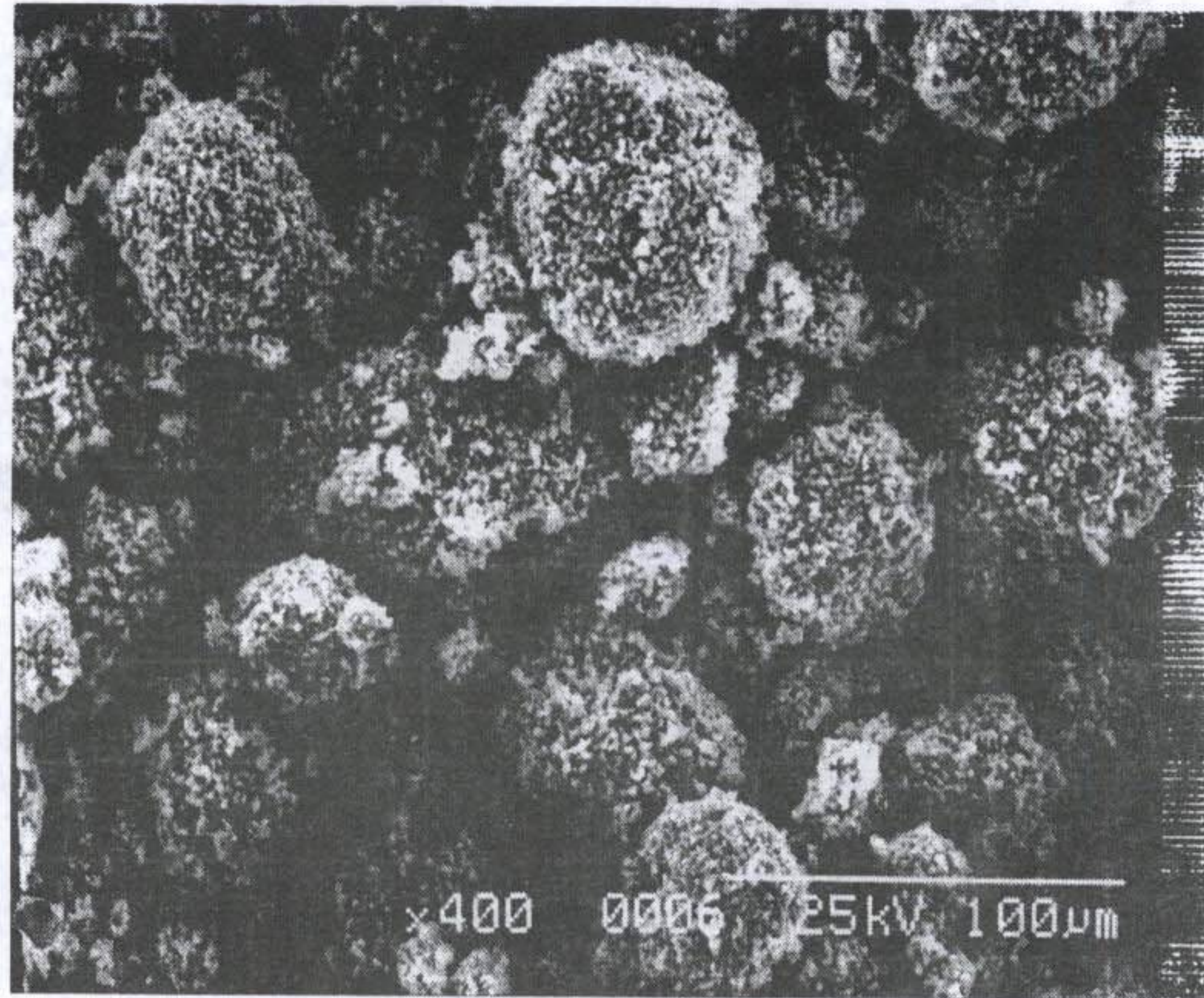


Fig. 3-13. SEM photographs of reduced powder at 1,050°C for 10 h.

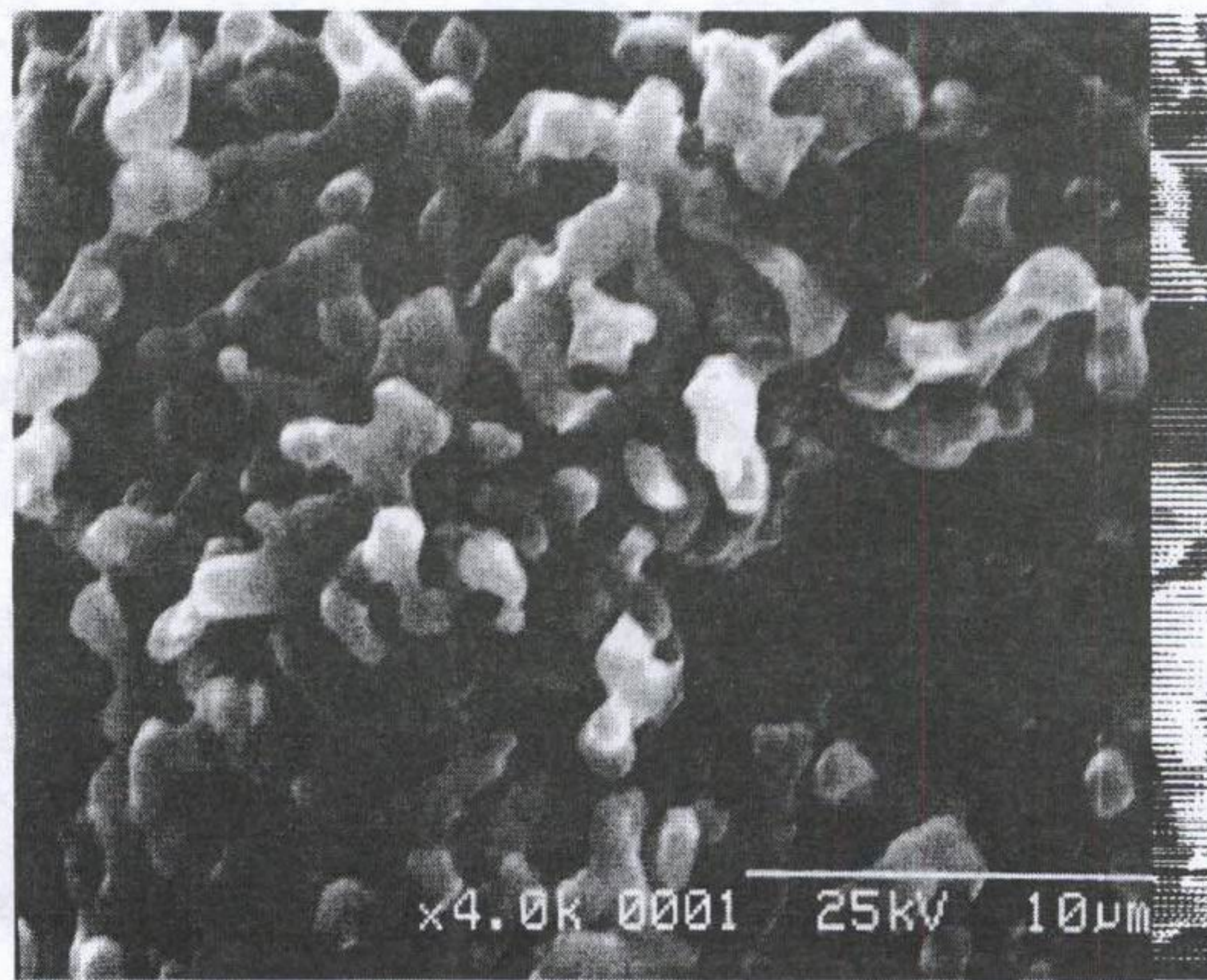
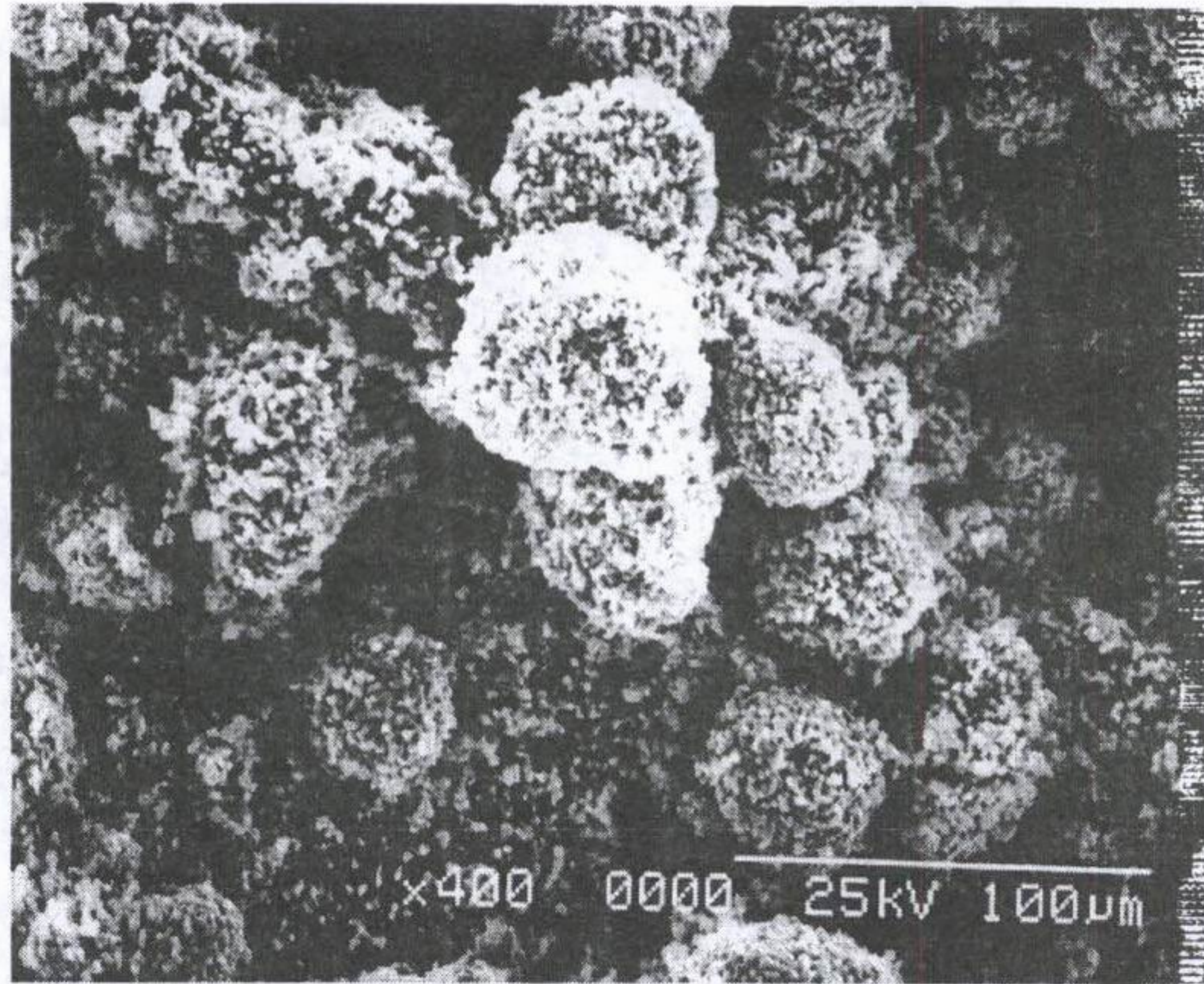


Fig. 3-14. SEM photographs of reduced powder at 1,200°C for 2.5 h.

형성과 입성장이 눈에 띈다. 이것으로 보아 수소 환원 중에도 출발 원료인 이산화 티탄 분말의 소결이 진행되고 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 환원된 두 분말을 1ℓ 플라스틱 통을 이용하여 환원된 분말과 지르코니아 불을 부피 기준으로 각각 60 ml 및 250 ml을 넣은 후 iso-propyl alcohol을 전체 부피가 약 600 ml 되도록 첨가하여 24 시간 분쇄하였다. 이때 얻어진 분말을 건조 후 Malvern제 Mastersizer χ 입도 분석기로 분석하여 그 결과를 Fig. 3-15 및 3-16에 나타내었다.

Fig. 3-15 및 3-16에 보인 입도 분포를 보면 보다 낮은 온도에서 환원한 분말이 상대적으로 높은 온도에서 환원된 분말보다 환원 시간은 짧게 유지되었다 하더라도 훨씬 좁은 입도 분포를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 두 분말의 환원 조건 차이에도 불구하고 평균 입경은 약 3.5 μm 로 거의 동일하였다. Fig. 3-17에 보인 분쇄된 분말의 전자현미경 사진을 보면 환원 조건에서 생성된 neck 부위가 효과적으로 절단되어 분쇄되었음을 알 수 있다. 참고로 환원에 이용한 한국티탄(주)제 이산화 티탄의 평균 입자 사이즈는 약 0.38 μm 이었다.

제 4 절 수소 환원으로 얻어진 Magneli 상 분말로부터 소결체 제조

1. 개 요

이산화 티탄을 환원하여 얻어진 Magneli 상의 저차 티탄 화합물은 전기 전도도와 내화학적 안정성이 우수하므로 전기 화학적인 전극으로서 유

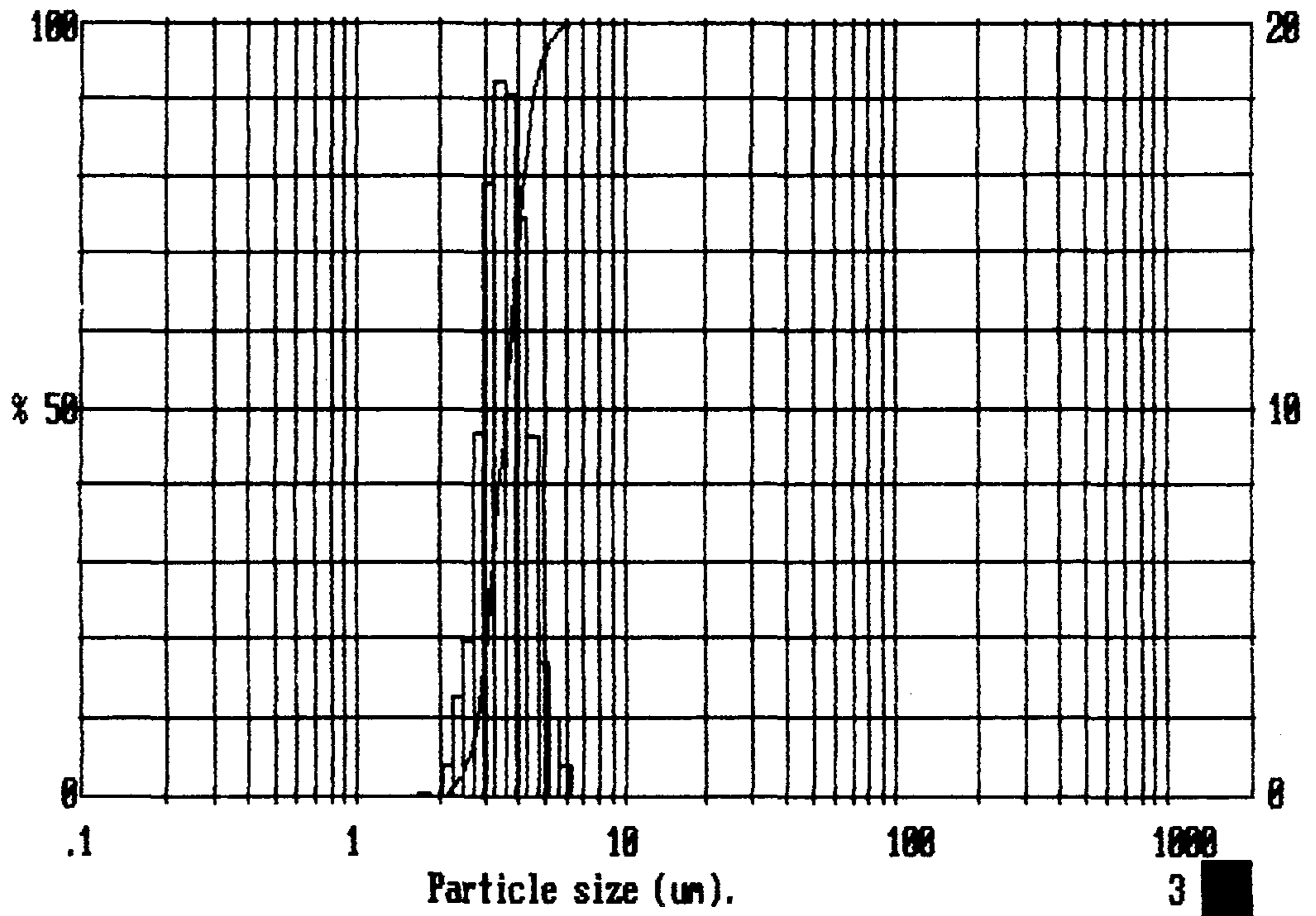


Fig. 3-15. Particle size analysis of reduced powder at 1,050°C for 10 h

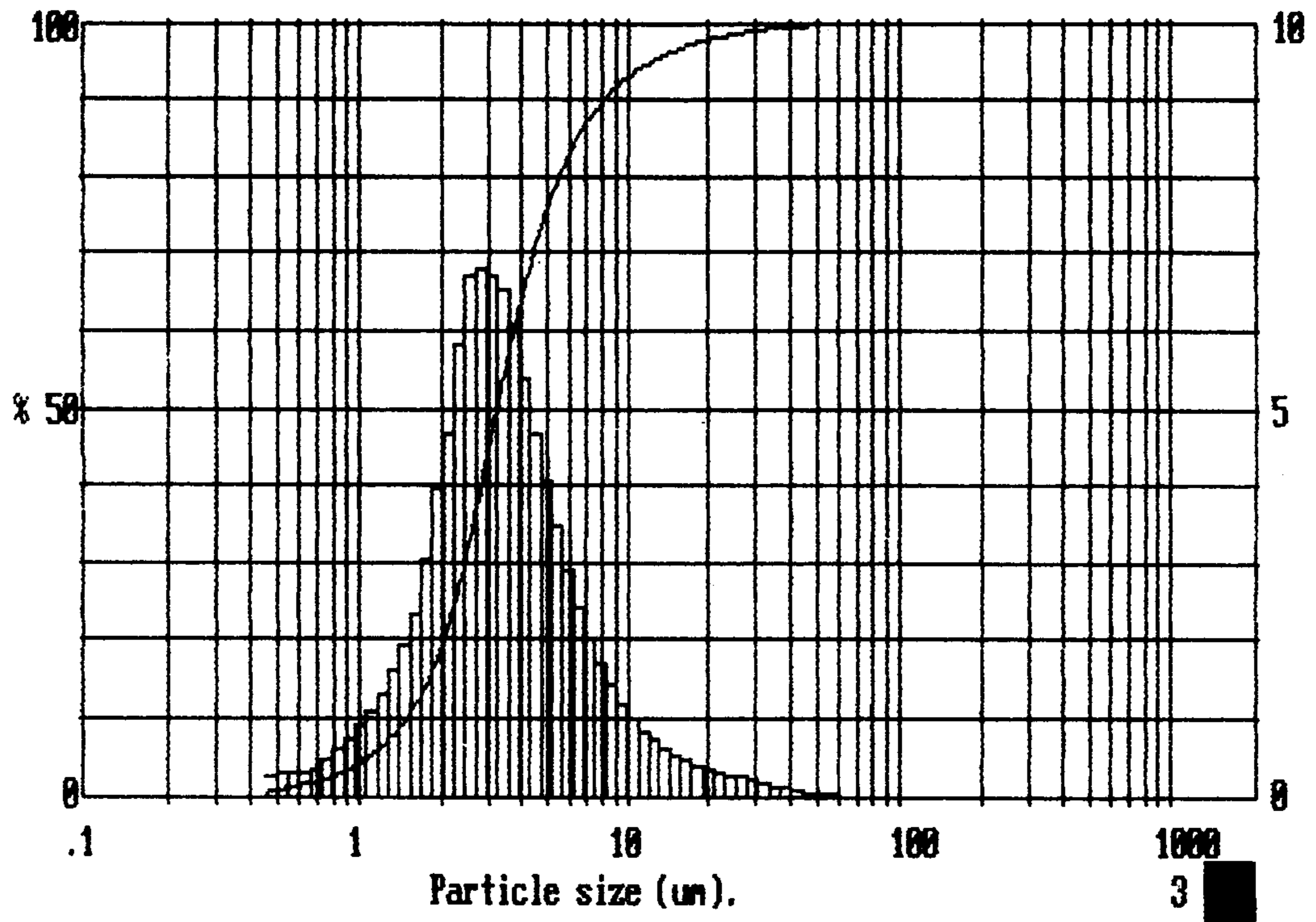


Fig. 3-16. Particle size analysis of reduced powder at 1,200°C for 2.5 h.

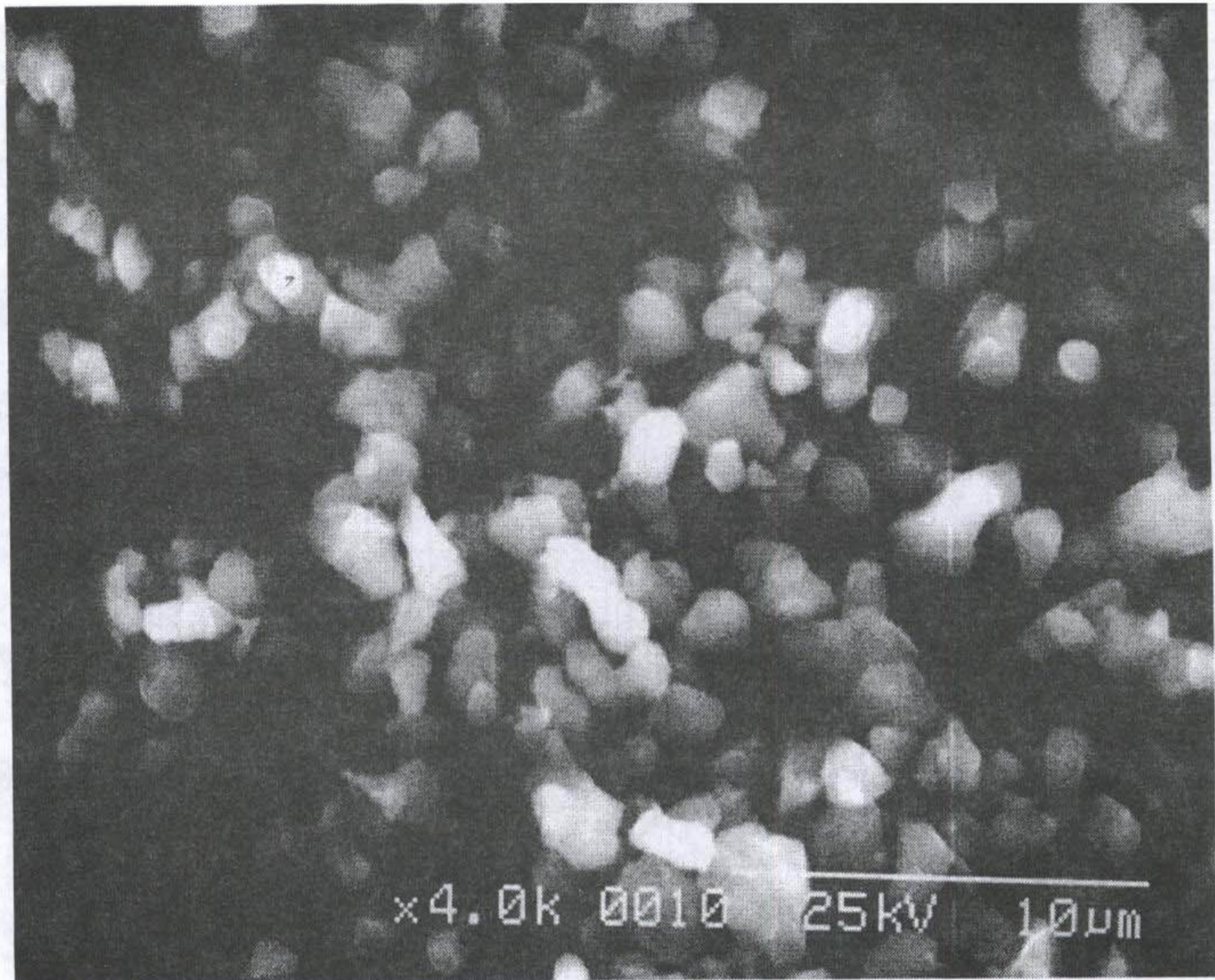


Fig. 3-17. SEM photograph of powder ball-milled after reducing at 1,050°C for 10 h.

망하다. 전기 화학적인 전극재료로 사용하기 위해서는 환원된 분말을 고분자와 혼합하여 사용하기도 하지만 다공성 혹은 고밀도로 소결된 소결체가 필요하다. 이것을 위하여 먼저 이산화 티탄 분말을 여러 가지 형태로 성형 후 소결한 소결체를 수소 분위기에서 환원하여 전기 전도성이 우수한 Magneli상으로 구성된 소결체를 제조할 수 있다. 그런데 약 99.5% 이산화 티탄 소결체를 1,200°C, 5 시간 수소 분위기에서 환원한 경우 시편의 두께가 약 1 mm일 때는 무게 감소가 4.02 %이며, 2 mm인 경우는 2.88 %으로서 표면으로부터의 두께가 두꺼운 시편의 경우, 시편 전체를 전기 전도도가 우수한 Magneli 상으로 만드는 데는 한계가 있었다. 왜냐하면 수소 분위기에서 장시간 환원하면 시편의 내부는 아직 원하는 환원상으로 환원되지 않아도 시편 표면은 과환원된 상이 생성되는 문제점이 있었다. 또한 환원 후의 겉보기 밀도가 감소하며, Fig. 3-8에서 보인 것과 같이 환원된 영역은 다공성을 나타내고 있다.

고밀도 Magneli 상 소결체를 제조하기 위한 또 다른 방법으로서 이산화 티탄 성형체를 소결하지 않고 성형 후 수소 분위기에서 소결과 환원이 동시에 진행되도록 시도하였다. 그러나 이산화 티탄 분말을 정수압 성형하여 1,300°C, 5 시간 수소 분위기에서 유지한 결과 소결이 전혀 진행되지 않고 오히려 작은 조각으로 부서진 형태로 변하였다. 이것은 이산화 티탄이 수소 분위기에서 환원될 때는 국부적으로 소결이 약간 진행되지만 환원에 의한 급격한 부피 감소로 성형체가 오히려 부서진 형태로 얻어진다고 판단된다. 하지만 이것에 대한 이유에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

이것으로부터 이산화 티탄으로부터 직접 소결된 고강도의 Magneli 상

소결체를 제조하는데는 한계가 있다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 이산화 티탄의 환원은 앞의 수소 환원 속도 고찰에서 살펴 본 것과 같이 환원 종의 확산 속도가 전체 환원 속도를 지배하므로 두꺼운 매질을 원하는 상으로 환원하기 위해서는 환원에 많은 시간이 필요하며, 또 환원 후 이산화 티탄 소결체가 다공성으로 되어 강도가 매우 약하게 된다. 이러한 방법으로 전기 전도성이 우수한 Magneli상 소결체로 사용될 수 있는 용도는 단지 이산화 티탄 소결체의 표면만 환원하여 사용하는 정전기 방지용 “thread guide”나 벽 두께가 얇은 튜브형 Magneli상 소결체 제조 등에 한정된다. 따라서 고강도의 고밀도 Magneli 소결체를 제조하기 위해서는 환원된 분말을, 사용하여 성형, 소결하는 통상의 세라믹 공정을 이용할 필요가 있다.

2. 환원된 Magneli 상 분말의 소결 및 특성

Fig. 3-2의 산소 분압과 온도와의 관계에서 보인 것과 같이 소결온도를 1,300°C로 하였을 때 산소 분압이 약 10^{-14} 의 한정된 영역에서만 Ti_4O_7 상으로 구성된 Magneli상이 안정하다. 이보다 낮은 산소 분압에서는 환원이 진행되고, 이 영역을 벗어난 높은 산소 분압에서는 재산화이 일어날 것이다. 따라서 환원된 주된 Magneli상이 변하지 않는 조건에서 소결하기 위해서는 산소 분압을 안정 영역으로 일정하게 유지시키는 것이 필요하다. 실제로 산소 분압이 약 10^{-4} 인 아르곤 분위기에서 소결한 결과 표면의 재산화이 심각하였으며, 수소 분위기에서는 소결이 진행되지 않고 오히려 환원이 진행되었다. 수소 분위기의 소결에서 소결이 잘 진행되지 않는 것은

수소에 의한 재환원뿐만 아니라 수소 가스가 Magneli상 분말에 흡착하여 수산화기를 형성하여 소결에 필요한 주요한 구동력인 표면에너지를 감소시키는 것으로 보고 있다.²⁴⁾

Magneli상 소결에 따른 이러한 문제점을 최소화하기 위하여서는 환원된 Magneli상 분말이 열역학적으로 안정한 산소 분압에서 소결이 진행되어야 하나 이것은 현실적으로 매우 어렵다. 문제점 해결의 한 방법으로서 약 2×10^{-5} 의 진공도가 유지되는 진공 전기로를 이용하여 소결을 시도하였다. 환원된 Magneli상 분말을 일축 성형하여 1,300°C, 7 시간 진공 소결을 행한 결과 소결은 어느 정도 진행되었으나 약 0.54 %의 무게가 증가한 것으로 보아 일부 재산화된 것으로 판단되었다.

환원된 Magneli 상 분말을 소결할 때 일어나는 재산화 문제를 최소화하기 위한 시도로서 PZT 압전체의 소결에서 Pb의 높은 증기압에 따른 조성 변화를 막는데 많이 사용되고 있는 방법 즉 시편을 도가니에 넣고 동일 조성의 분말을 감싸는 방법을 이용하였다. 이 방법으로 1,200°C, 2.5 시간 환원된 분말을 압축 성형하여 뚜껑 달린 도가니에 넣고, 동일한 분말로 시편을 감싼 후 아르곤 분위기에서 1,300°C, 10 시간 소결하였다. 그 결과 시편의 소결 전후 무게 변화는 거의 없었으며, 소결체 표면과 소결에 이용한 분말의 X-선 회절 분석 결과도 Fig. 3-18에서 보는 바와 같이 변화가 없었다. 이로부터 재산화가 일어나는 높은 산소 분압의 아르곤 분위기에서도 시편을 동일 조성의 분말로 감싸고 뚜껑을 덮으면 소결이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 소결체의 겉보기 밀도는 ASTM C373-88법에 의하여 측정하였다.

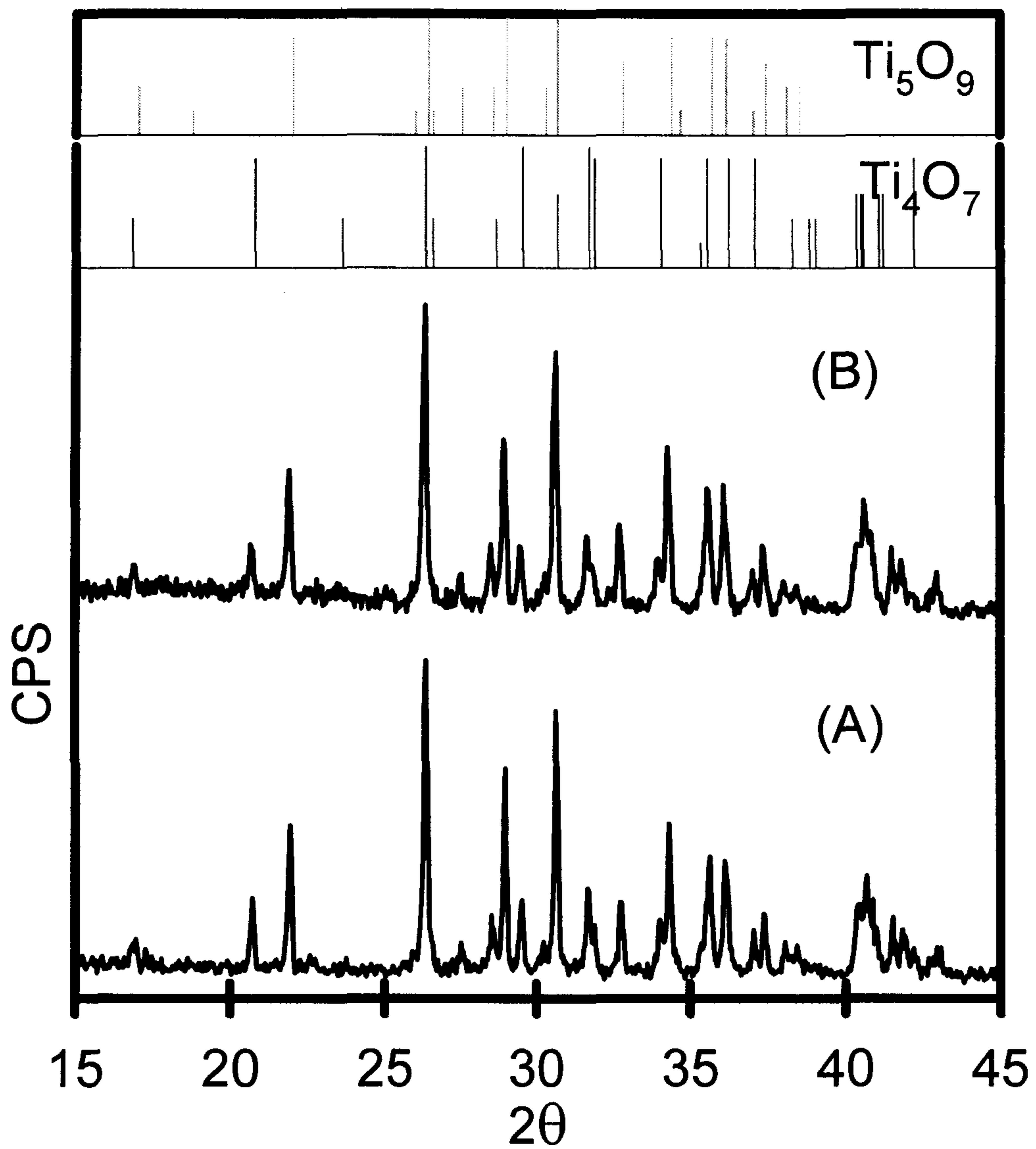


Fig. 3-18. XRD of powders before sintering(A) and surface of the sintered body after sintering(B).

Table 3-6 및 3-7은 환원된 Magneli상 분말의 소결 온도에 따른 소결 밀도 및 겉보기 기공률 변화를 나타낸 것이다. 환원에 이용한 Magneli상 분말은 1,050°C, 10 시간 및 1,200°C, 2.5 시간 환원하고 불밀하여 앞의 Fig. 3-15, 3-16에 보인 입도 분포를 가진 분말을 사용하였다. Table 3-6 및 3-7에서 보는 것과 같이 환원된 분말의 환원 조건에 관계없이 소결 온도가 1,250°C에서 1,350°C 및 1,400°C로 증가할 수록 소결 밀도가 증가하는 동일한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 소결된 시편의 최대 상대 밀도는 약 95 % 전후로, 이산화 티탄 분말을 공기 중에서 소결한 상대 밀도와 거의 동일하다. 1,050°C, 10 시간 환원한 분말을 1,350°C에서 10 시간 소결한 소결체의 미세구조를 관찰한 Fig. 3-19를 보면 전형적인 세라믹 소결체가 가지는 미세 구조와 입성장도 활발하게 일어나고 있음을 볼 수 있다.

일반적으로 전극재료는 우수한 전기적 특성과 더불어 전극 반응의 비표면적을 크게하기 위하여 다공성 재료도 많이 이용된다. 환원된 티탄 산화물 분말을 이용 다공성 소결체 제조의 가능성을 조사하였다. 통상 다공성 세라믹스의 제조는 분말에 유기물을 적당히 혼합하여 유기물의 열분해로 남는 자리에 기공을 가지게 하거나, 입자사이즈가 큰 분말을 이용하여 소결 특성을 제어하여 제조하고 있다. 여기서는 1,200°C, 2.5 시간 동안 환원될 때 일부 분말이 소결되어 입자사이즈가 큰 환원 분말을 2.5 μm 로 미리 분쇄된 같은 조건의 환원 분말과 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 의 비율로 혼합, 정수압 성형하여 1,350°C, 10 시간 소결하여 상대 밀도 및 겉보기 밀도를 조사하였다. Table 3-8은 그 결과를 요약한 것으로서 겉보기 기공률을 소결에 이용한 출발 분말의 입도 분포의 조정에 의해 조정할 수 있다는 것을

Table 3-6. Bulk density and apparent porosity of sintered bodies at various temperature for 10h using reduced powder at 1,050°C for 10h.

	1,250°C 10시간	1,300°C 10시간	1,350°C 10시간	1,400°C 10시간
B.D(g/cm ³)	3.25	3.86	4.12	4.17
A.P(%)	24.1	8.0	0.1	1.1
R.D(%)	75.3	89.5	95.5	96.6

*Calculated density . Ti₅O₉-4.31, Ti₄O₇-4.32

Table 3-7. Bulk density and apparent porosity of sintered bodies at various temperature for 10h using reduced powder at 1,200°C for 2.5h.

	1,250°C 10시간	1,300°C 10시간	1,350°C 10시간
B.D(g/cm ³)	3.52	3.80	4.01
A.P(%)	17.9	8.70	2.36
R.D(%)	82.7	88.4	93.26

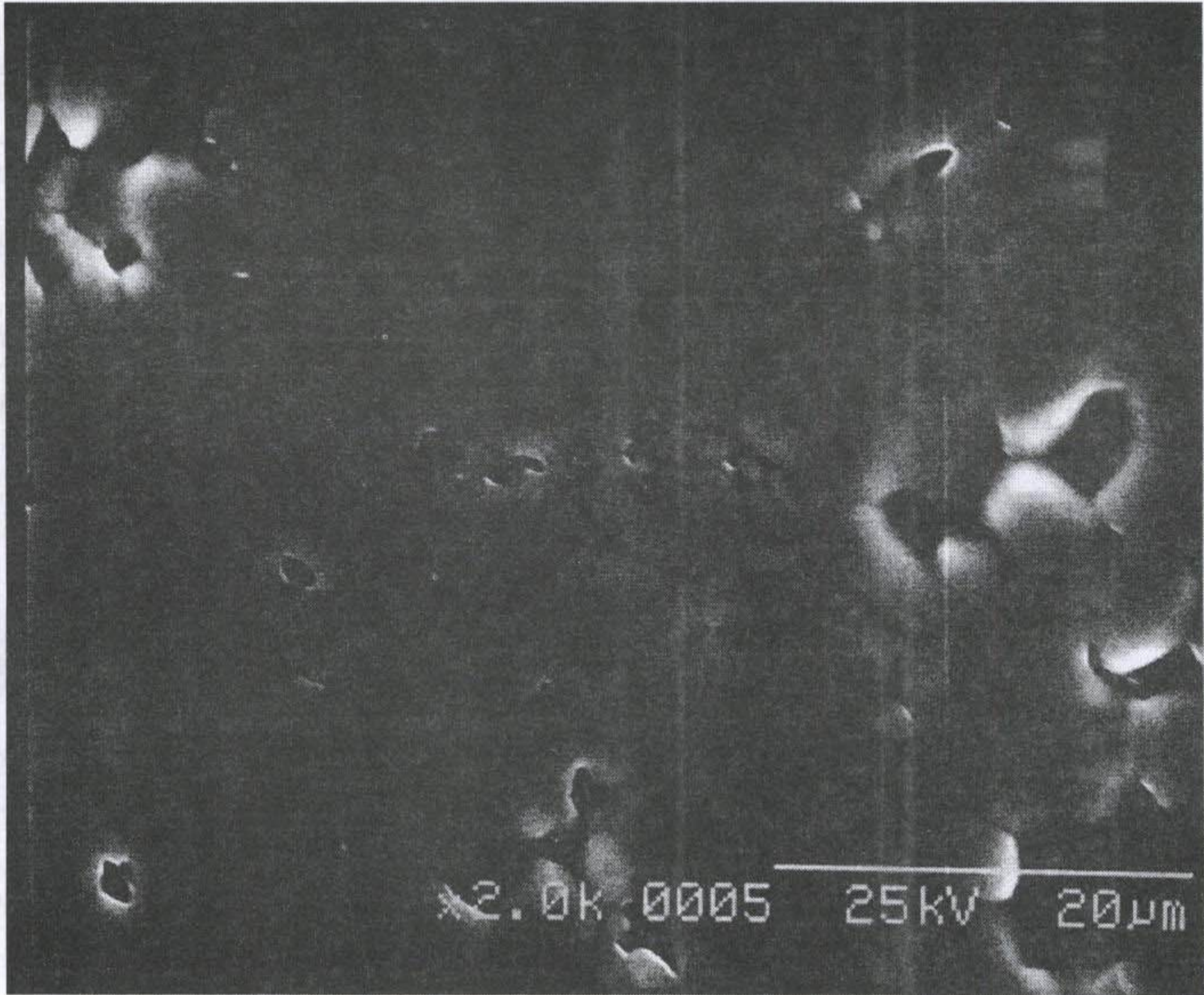


Fig. 3-19. SEM photographs of sintered body at 1,350°C for 10 h using reduced powder at 1,050°C for 10 h.

Table 3-8. Bulk density and apparent porosity of sintered bodies at 1,300°C for 10h using mixtures of reduced powder at 1,200°C for 0.5h and ball-milled after reducing at same condition.

	all fine particle	70f : 30c	50f : 50c	30f : 70c
B.D(g/cm ³)	4.01	3.46	3.20	2.93
A.P(%)	2.36	17.8	24.2	31.8
R.D(%)	93.26	80.5	74.4	68.1

Table 3-9. The electrical conductivity of sintered bodies at a various temperature for 10h using reduced powder at 1,050°C for 10h.

	1,250°C	1,300°C	1,350°C	1,400°C
σ (S/cm ²)	246	370	475	283

Table 3-10. The electrical conductivity of sintered bodies at a various temperature for 10h using reduced powder at 1,200°C for 2.5h.

	1,250°C	1,300°C	1,350°C
σ (S/cm ²)	171	204	170

알 수 있다.

3. Magneli 상 소결체의 상온 전기 전도도

이산화 티탄 분말을 1,050°C, 10 시간 및 1,200°C, 2.5 시간 환원한 분말을 불밀한 후 정수압 성형하여 1,250 ~ 1,400°C에서 각각 10 시간 소결하여 얻어진 소결체의 상온 전기 전도도를 4 단자법으로 측정하여 그 결과를 다음의 Table 3-9 및 3-10에 나타내었다. 4 단자법에 의한 전기 전도도 측정방법은 Fig. 3-20에 보인 것과 같이 외부의 두 전극을 이용 Keithley model 220 current source로 전류를 흘리면서 내부 전극으로는 Keithley model 196 DMM을 이용 전압 강하를 측정하여 전기 전도도를 계산하였다.

이산화 티탄을 1,050°C, 10 시간 환원하여 얻은 환원분말을 소결하여 얻은 위 Table 3-9의 소결 온도에 따른 전기 전도도 변화를 보면, 소결 온도 1,250°C에서 1,350°C로 증가하여 소결 밀도가 증가하는 것에 대응하여 전기 전도도 증가하고 있다. 그러나 소결 온도를 1,400°C로 한 시편에서는 소결 밀도가 1,350°C에서 소결한 시편에 비하여 증가하고 있음에도 불구하고 전기 전도도는 큰 폭으로 떨어지고 있다. 이것으로 보아 소결 밀도만으로 전기 전도도 변화를 설명하기에는 무리가 있다는 것을 알 수 있다. 전기 전도도에 미치는 요인으로는 전기 전도도가 우수한 조성 및 입계 구조 등도 큰 영향을 줄 것이다. 그런데 앞의 Fig. 3-4 및 3-5에서 본 것과 같이 소결전의 환원 분말은 전기 전도도가 우수한 Ti_4O_7 상의 비율에 있어서 1,050°C, 10 시간 동안 환원한 분말이 1,250°C, 2.5 시간 동안 환원한 분말

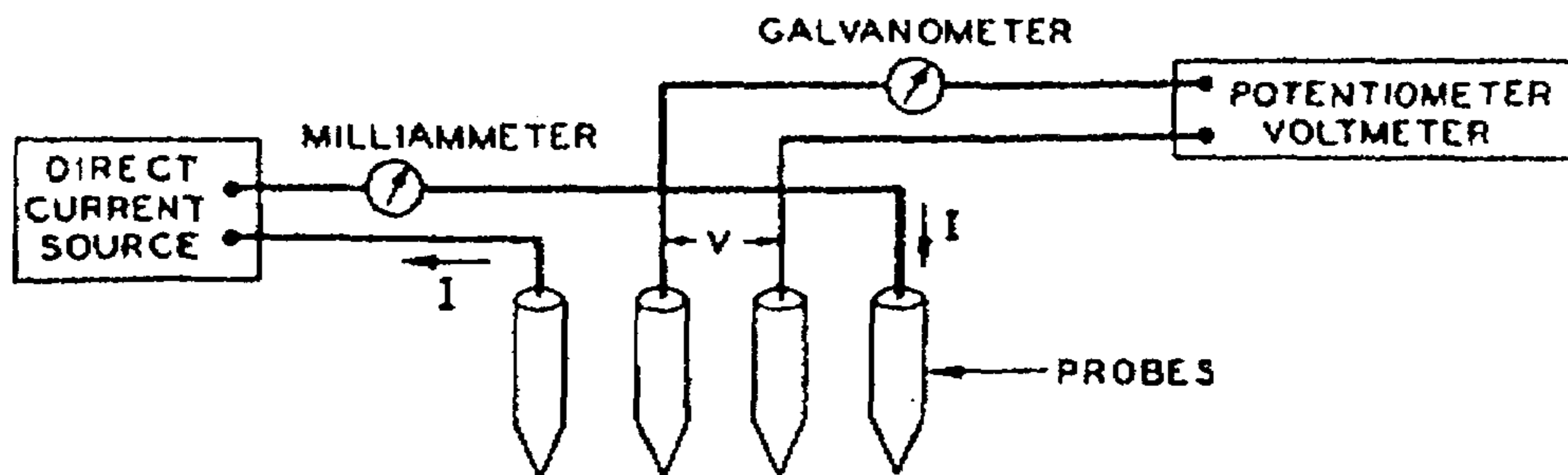


Fig. 3-20. The schematic diagram for the four probe resistivity measurement.

보다 상대적으로 더 높다. 이러한 상대적인 Ti_4O_7 상의 비율은 소결에 의하여 변하지 않으므로 1,250°C에서 2.5 시간 동안 환원한 분말을 이용하여 제조한 소결체의 전기 전도도가 1,050°C에서 10시간 동안 환원한 분말을 이용한 소결체보다 더 높을 것으로 예상된다. 그러나 예상과는 달리 Ti_4O_7 상의 비율이 더 높게 존재하는 소결체의 전기 전도도가 오히려 더 낮게 나타나고 있음을 위의 Table 3-9, 3-10을 비교하여 알 수 있다. 이러한 결과로부터 이산화 티탄 환원 분말을 이용하여 높은 전기 전도도를 가진 Magneli 상 소결체를 제조하기 위해서는 높은 전기 전도도를 가진 Ti_4O_7 상을 제조와 더불어 전기 전도도에 미치는 영향을 종합적으로 검토하는 것이 필요하며, 앞으로의 추가적인 연구가 요구된다. 그러나 결보기 기공율을 임의로 조정한 소결체의 전기 전도도 변화는 아래 Table 3-11에서 보는 것과 같이 소결밀도 및 결보기 기공율에 잘 의존하여 변화하고 있다.

4. Magneli 상 소결체의 공기 중 재산화 거동 분석

가. 개 요

티탄 산화물의 가장 안정한 형태는 이산화 티탄(TiO_2) 형태이므로, 모든 저차 티탄 산화물은 이산화 티탄으로 되기 위하여 산화가 일어난다. Magneli상 티탄 산화물은 Ti 금속보다는 산화에 대하여 안정하지만 500°C 이상의 공기 중에서는 급격히 산화가 일어나기 시작한다는 것을 다음 Fig. 3-21에서 볼 수 있다.

Magneli상 티탄 산화물의 재산화는 세라믹체의 순도와 기공률에 의존하기 때문에, 본 연구를 통하여 제조된 Magneli상 소결체를 이용하여 재산

Table 3-11. The electrical conductivity of sintered bodies at a various temperature for 10h using mixtures of reduced powder at 1,200°C for 2.5h and ball-milled after reducing at same condition.

	all fine particle	70f : 30c	50f : 50c	30f : 70c
σ (S/cm ²)	170	100	57	21

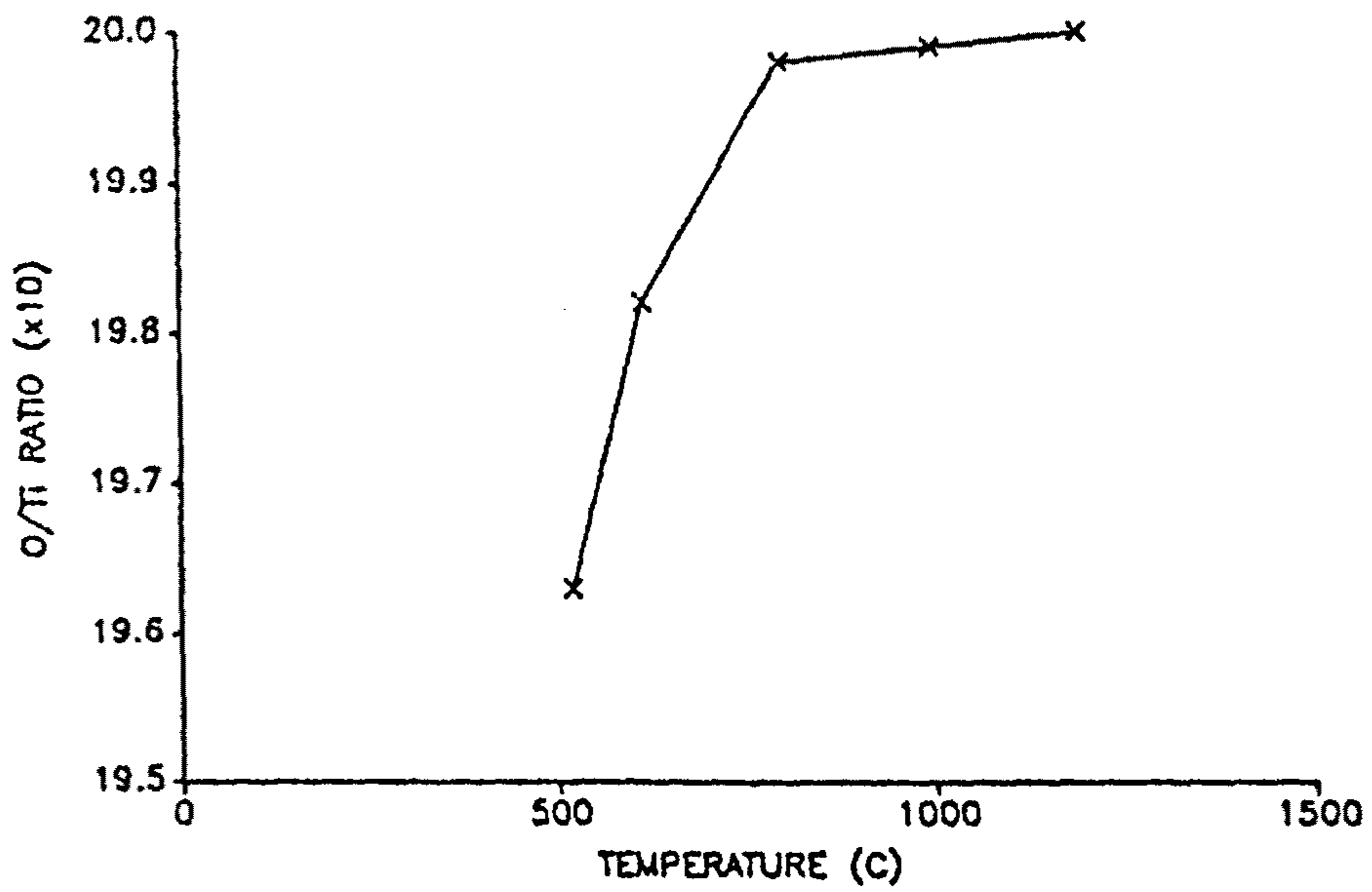


Fig. 3-21. The oxidation behaviors of Magneli phase as a function of temperature.

화 거동에 대하여 조사하여 보았다. 재산화 거동 실험에 사용한 시편은 앞 절에서 다룬 것과 같이 1,050°C, 10 시간 수소 분위기에서 환원한 분말을 불밀 후 두께 2 mm, 지름 약 12 mm ϕ 가 되게 성형하여, 1,350°C, 10 시간 아르곤 분위기에서 소결한 것이다. 소결 밀도는 약 95 %의 상대 밀도를 가졌으며, 표면을 잘 연마하였다. 재산화 실험은 공기 중 800°C, 900°C 및 1,000°C로 유지된 전기로 속으로 백금선에 매단 시편을 삽입한 후 41 min ~ 11 h 20 min 동안 산화하여 바로 꺼내었다. 산화에 따른 무게 증가는 마이크로 저울을 사용하여 μg 까지 측정하였으며, 재산화층 두께는 산화 방향과 수직되게 잘라 표면을 잘 연마한 후 Fig. 3-22에 보인 것과 같이 표면에서부터 재산화가 진행 된 부분까지 Mitsubishi 제 micro vision을 이용하여 약 10회 측정하여 평균값으로 하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3-23은 Magneli상 소결체의 공기 중 산화에 대하여 800, 900 및 1,000°C의 온도 영역에서 시간의 함수로 산화층 두께의 변화를 나타낸 것이다. Magneli상 소결체의 재산화 거동은 parabolic rate 법칙을 따르고 있음을 알 수 있는데, 이것은 앞의 식 (6)의 관계를 만족하는 것으로 입증될 수 있다. Fig. 3-24는 식 (6)의 관계에 따라 두께의 제곱과 시간과의 관계를 나타낸 것으로 좋은 직선성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이것은 Magneli상의 재산화 속도가 구성하는 이온의 확산에 의해 지배된다는 것을 의미하며, 이때 기울기는 parabolic rate 상수 값 즉 겉보기 확산 계수를 나타낸다. 그 값은 800°C에서 1.9×10^{-10} , 900°C에서 2.0×10^{-9} 및 1,000°C

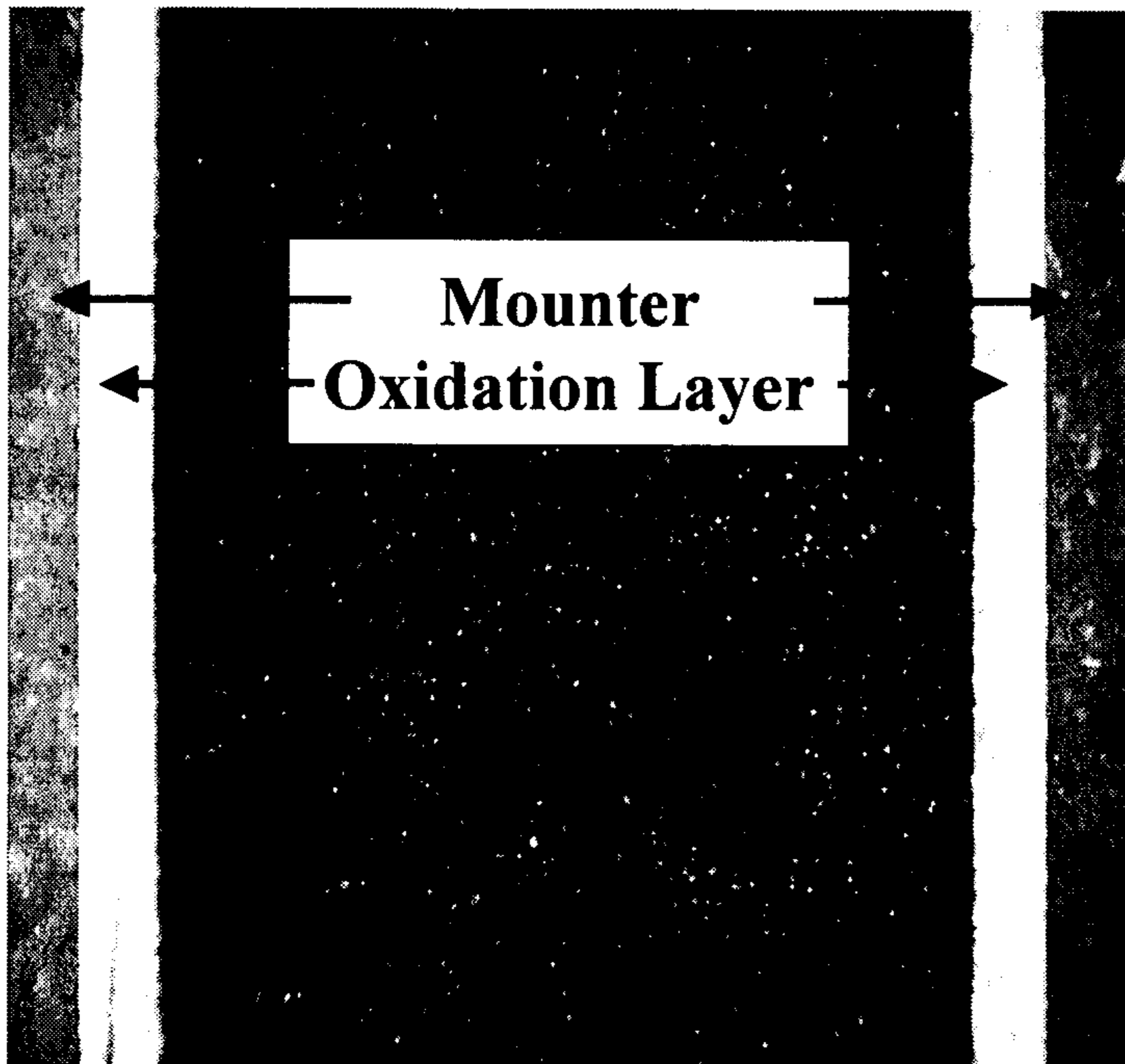


Fig. 3-22. The photograph of polished surface after oxidation in air

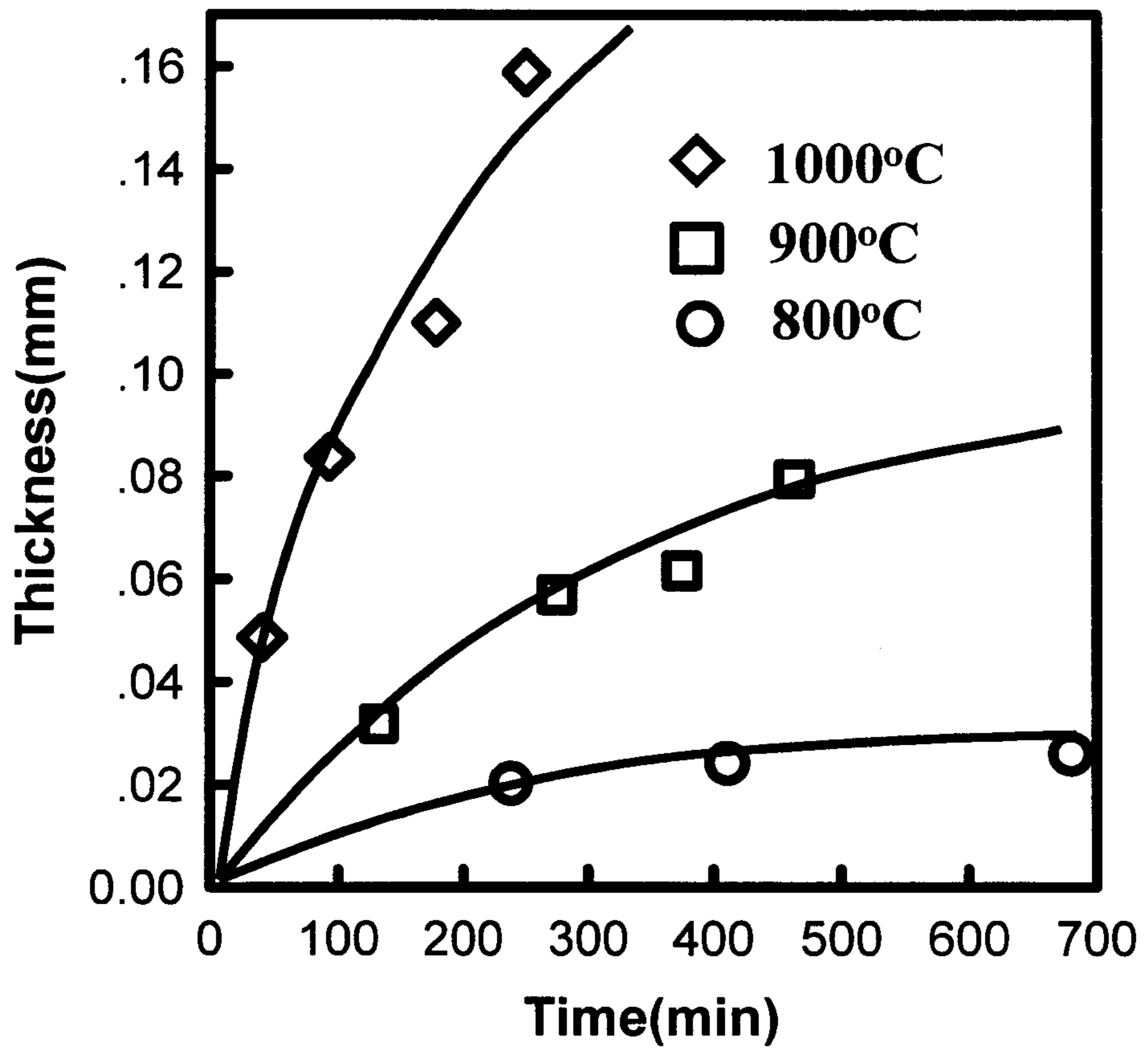


Fig. 3-23. Oxidized thickness as a function of time during oxidation in air at 800 to 1,000°C.

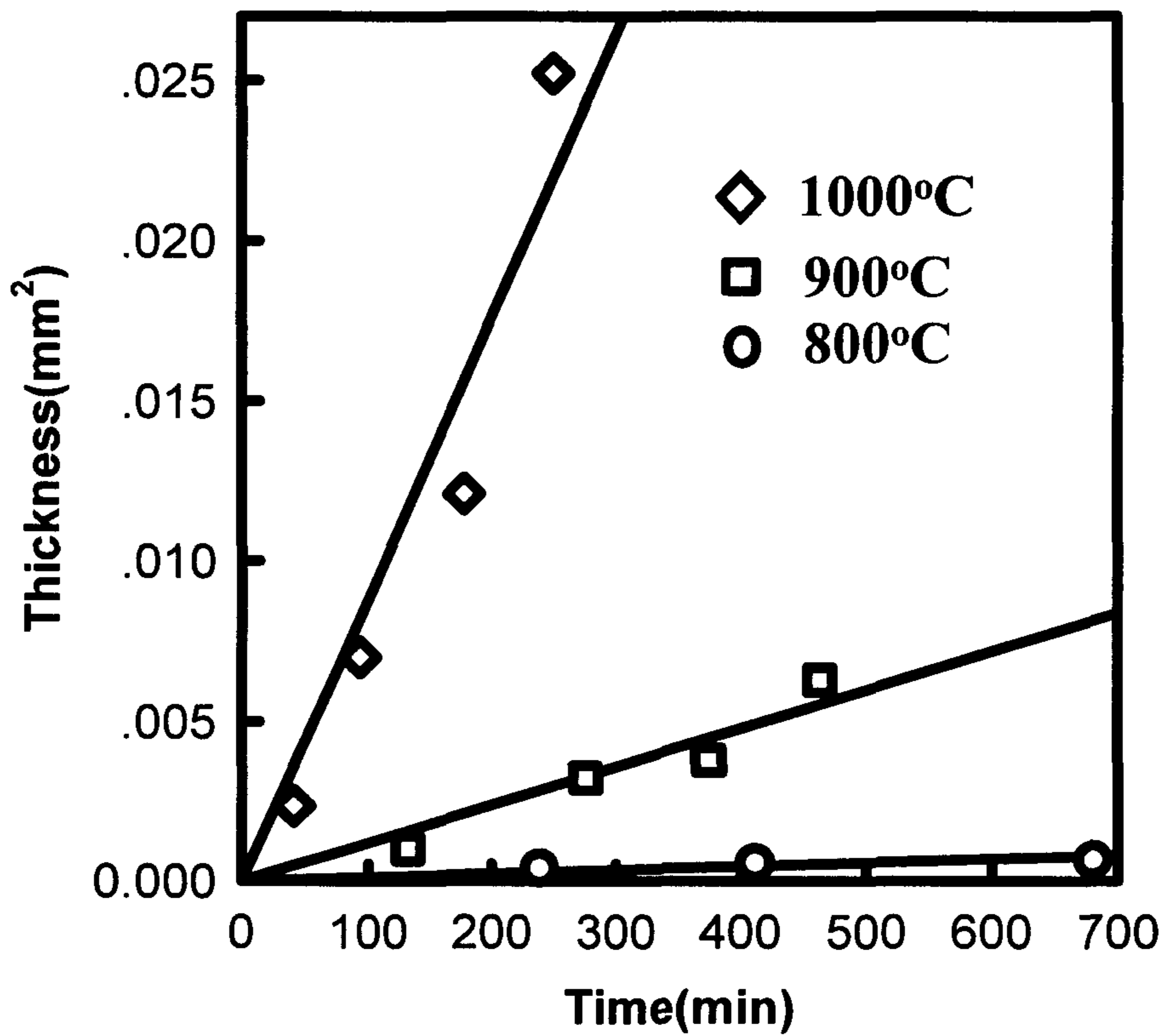


Fig. 24. The relation between the square of the thickness of reduced layers and reduction time at 800, 900 and 1,000°C.

에서 $1.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 온도의 증가에 따라 급격한 재산화가 일어난다는 것을 알 수 있다.

제 5 절 Mn-doped Magneli 상의 제조와 특성

전기전도 특성이 우수한 Ti_4O_7 상의 보다 용이한 제조 가능성 및 첨가된 이온에 의한 전기 화학적 활성을 위하여 이산화 티탄 분말에 Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , MgO 등을 $(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_2$ 의 조성이 되도록 위 첨가물을 1 ~ 5 mol% 첨가 후 에틸 알코올 매질을 이용 잘 혼합 후 건조하여 $1,050^\circ\text{C}$, 10 시간 동안 수소(220ml/min) 분위기에서 환원하였다. Fig. 3-25에서 보는 것과 같이 Mn을 Ti에 대하여 1 mol% 첨가함에 따라 Ti_4O_7 과 Ti_5O_9 으로 된 혼합상이 Ti_4O_7 단일상으로 얻어졌고 그 경향은 2 mol% 첨가할 때까지 동일하다. 그러나 Mn 첨가량을 3 mol%로 증가시키면 Ti_3O_5 상이 나타나고 있음을 Fig. 3-26에서 볼 수 있다. Mn 첨가량을 5 mol%로 증가시키면 Ti_3O_5 결정상의 회절 강도가 증가하는 것으로 보아 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 결보기 환원이 촉진되고 있는 것으로 생각된다.

만약 Mn_3O_4 의 첨가가 일종의 flux 효과에 의하여 환원이 촉진된다면 낮은 온도에서도 쉽게 액체상이 생성되어 flux효과를 줄 수 있는 CaCl_2 에 의해서도 그 효과는 확인될 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 CaCl_2 를 2 mol% 첨가한 시편을 Mn 첨가와 동일한 환원조건에서 환원한 후의 환원 분말을 X-선 회절 분석한 결과 Fig. 3-27에서 보는 것과 같이 Ti_5O_9 상이

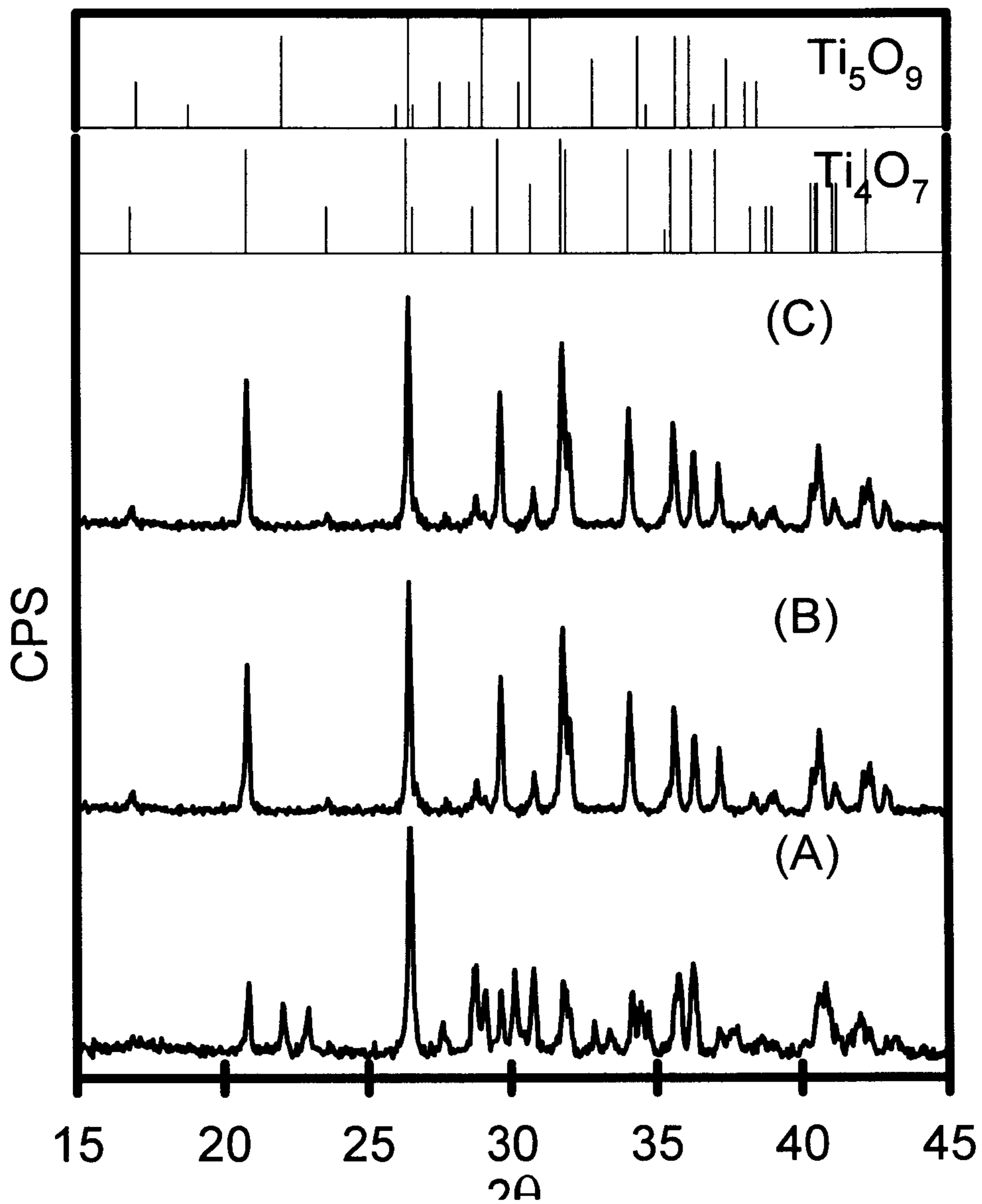


Fig. 3-25. XRD of reduced powders at $1,050^\circ\text{C}$ for 10 h after doping $x=0$ (A), 1 (B) and $x=2$ (C) in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$.

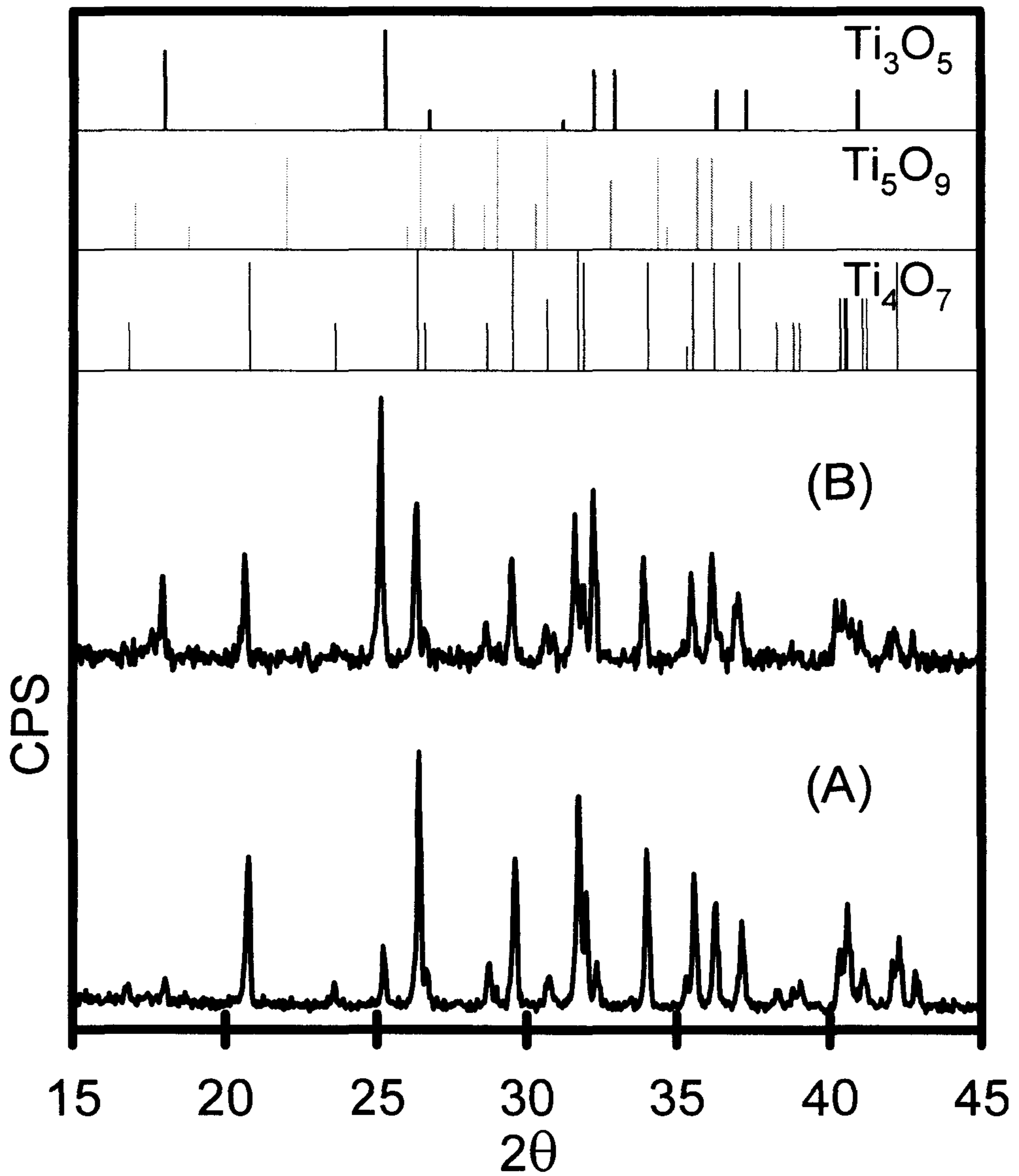


Fig. 3-26. XRD of reduced powders at $1,050^\circ\text{C}$ for 10 h after doping $x=3$ (A) and $x=5$ (B) in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$.

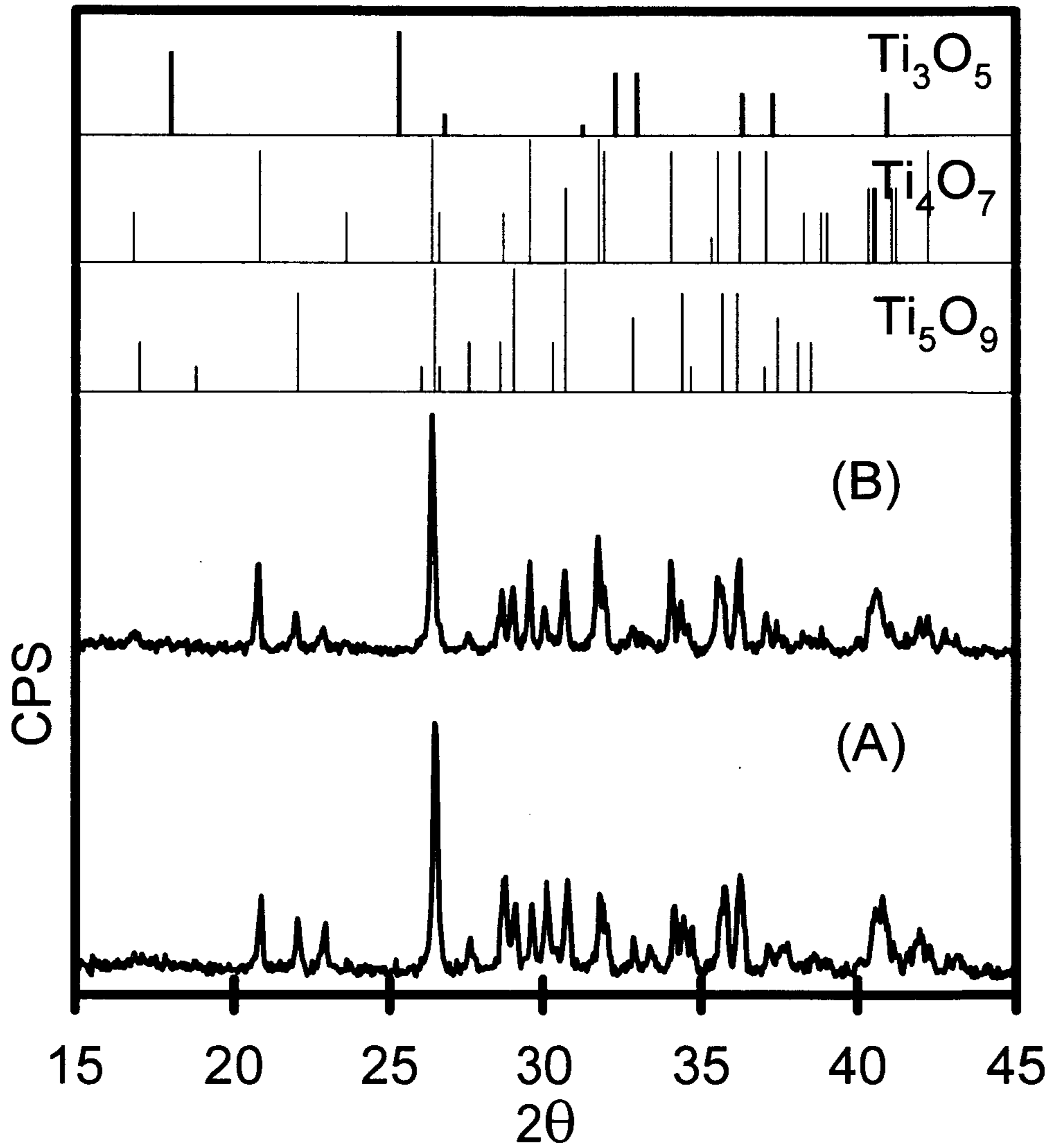


Fig. 3-27. XRD of reduced powders at 1,050°C for 10 h after no doping (A) and doping 2 mol% CaCl_2 (B)

여전히 나타나고 있음을 알 수 있다. 첨가된 CaCl_2 가 환원을 촉진시키는데 큰 기여를 하고 있지 않는 것으로 보아 flux에 의한 효과보다는 다른 요인에 의한 것으로 생각된다. Mn 이온의 첨가에 의해 환원이 촉진되어 과환원상인 Ti_3O_5 상이 생성되었다면 Mn 3 mol% 혹은 5 mol% 첨가한 시편의 환원 온도를 낮추거나 환원 시간을 줄인다면 전기 전도도가 우수한 Magneli 상을 제조 할 수 있을 것이다.

그런데 Mn을 3 및 5 mol%를 첨가한 분말에 대하여 환원 온도를 $1,050^\circ\text{C}$ 로 동일하게 하고 환원시간을 반으로 줄인 5 시간으로 하였을 때의 X-선 회절 분석 결과인 Fig. 3-28을 보면 여전히 과환원상인 Ti_3O_5 상이 보이고 있으며, 그와 더불어 저환원상인 Ti_5O_9 상 및 Ti_6O_{11} 상도 새롭게 나타나고 있다. 또한 Mn을 3 및 5 mol% 첨가한 시편에 대하여 환원조건을 각각 $1,000^\circ\text{C}$, 5 시간 및 $1,000^\circ\text{C}$, 10 시간으로 한 경우의 X-선 회절도에서도 과환원상인 Ti_3O_5 가 여전히 나타나고 있음을 Fig. 3-29에서 볼 수 있다. 이와 같이 환원조건을 낮출 때 과환원된 Ti_3O_5 상이 사라지는 대신에 오히려 낮은 환원조건에서 생성되는 Ti_6O_{11} 상이 새롭게 나타나고 있다. 이것으로부터 첨가된 Mn 이온이 환원 속도 자체를 촉진시키는 것보다는 Mn 이온이 Ti^{4+} 자리에 치환되어 어떤 결정상을 안정화시키는 것으로 판단된다.

첨가된 Mn 이온은 환원된 후 모두 +2가로 존재함을 ESCA 분석에서 확인되었다. 그런데 첨가된 Mn 이온이 환원 분위기에서 모두 Mn^{2+} 이온으로 존재할 때의 이온 반경은 0.67 \AA 로서, 이온 반경이 0.64 \AA 인 Ti^{4+} 자리에 치환되어 고용체를 형성한다면 Mn 이온의 치환량이 증가함에 따라 격자 상수가 직선적으로 증가할 것이다. 이것을 확인하기 위하여 내부 표준

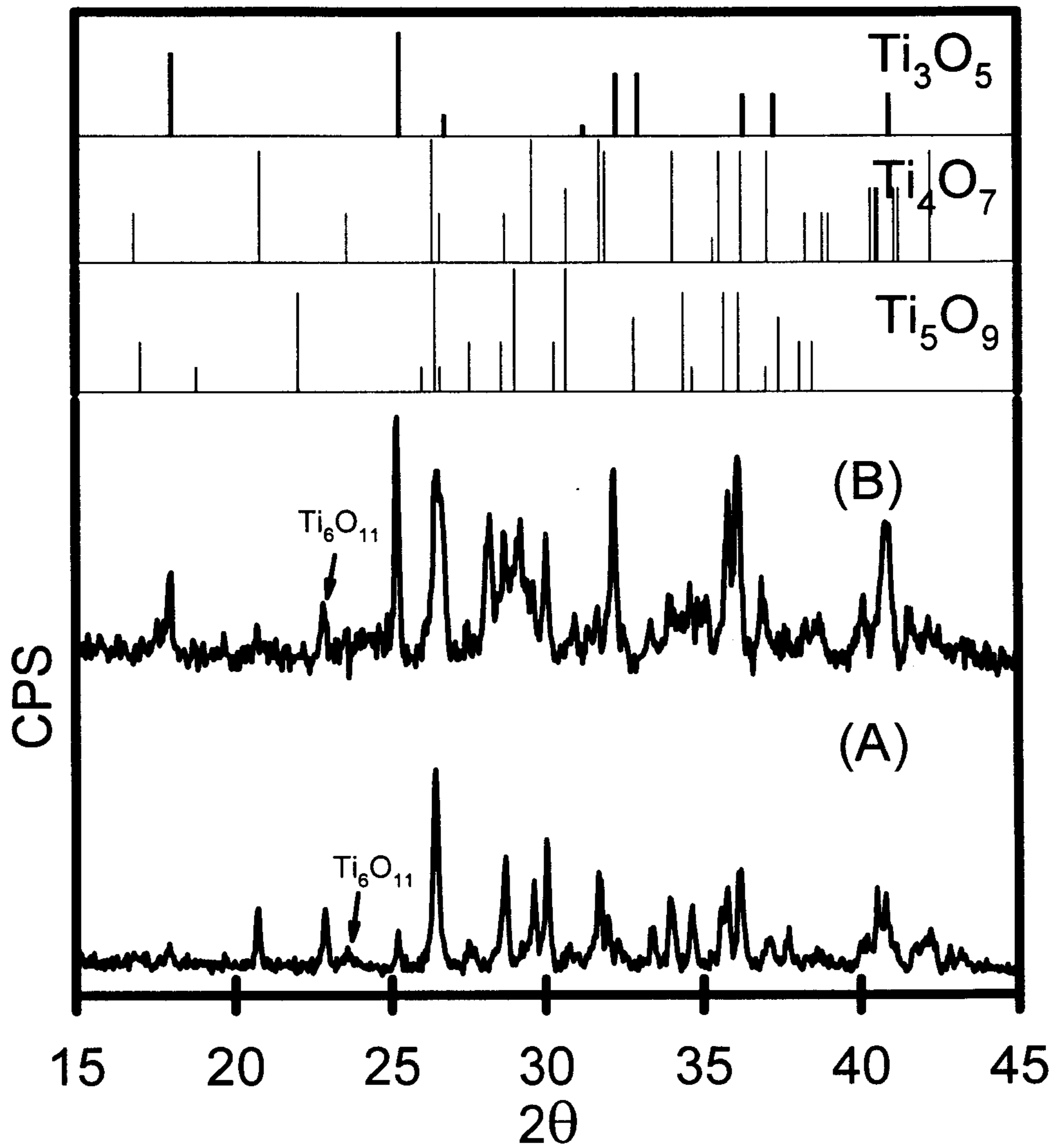


Fig. 3-28. XRD of reduced powders at 1,050°C for 5 h after doping Mn 3 mol% (A) and 5 Mol% (B).

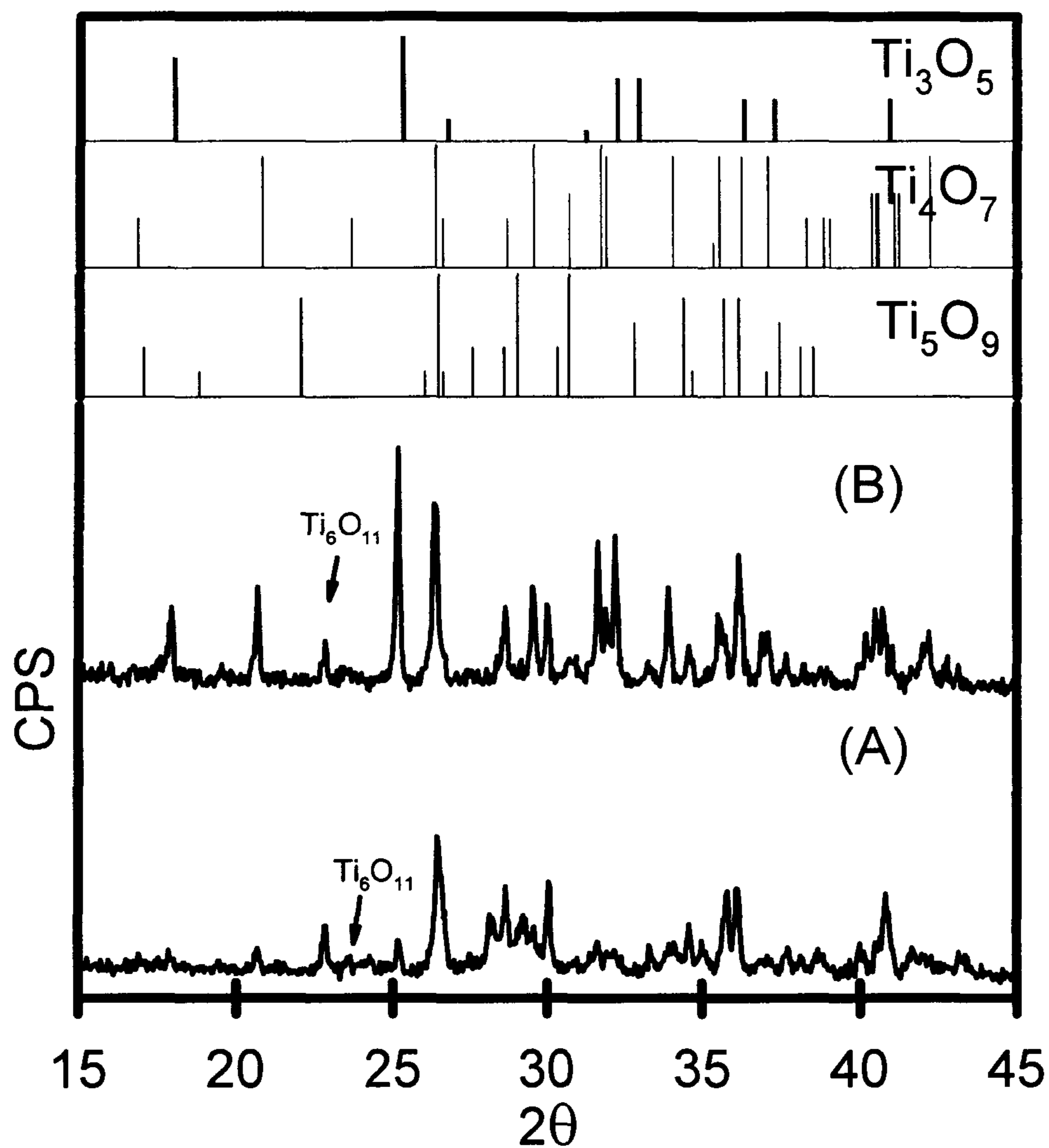


Fig. 3-29. XRD of reduced powders at 1,000°C for 5 h after doping Mn 3 mol%(A) and 1,000°C for 10 h after doping Mn 5 Mol%(B).

물질로서 Si 분말을 사용 Mn 치환량에 따른 격자 상수 값을 계산하였다. 사용한 내부 표준 물질 Si는 환원된 분말에 대하여 5W% 칭량하여 잘 혼합하여 X-선회절도를 측정하였으며, 측정된 2θ 값을 보고된 Si의 2θ 값으로 보정하여 구한 후 Mn 치환량에 관계없이 존재하는 Ti_4O_7 상을 기준으로 단위 격자상수를 계산하였다.

Fig. 3-30은 그 계산 결과를 a, b, c 축 별로 plot 한 것으로서 a 축의 길이는 도핑된 Mn 함량에 비례하여 직선적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 반면에 b 축과 c 축 길이의 변화를 보면 Mn 도핑양이 1 mol%일 때는 격자 상수가 증가하다가 Mn 2 mol% 도핑에서는 갑자기 감소한 후 Mn 도핑량 5 mol% 까지 일정하게 증가하는 동일한 경향을 보이고 있다. 이것으로 보아 치환된 Mn 이온이 TiO_x 와 좋은 고용체를 형성하고 있는 것으로 판단된다. 그런데 Mn 치환량이 2 mol% 일 때 b 및 c 축의 길이가 갑자기 줄어들다가 그 후 다시 증가하는 이유에 대해서는 치환된 Mn 이온이 O 원소로 둘러싸인 팔면체 구조에서 나타나는 소위 Jahn-Teller 효과에 의한 것으로 판단되지만 추가적인 연구가 필요하다.

만약 Mn 이온과 같이 이온 반경이 Ti^{4+} 보다 큰 이온의 치환에 의해 특정한 TiO_x 상이 안정화된다면 Ti^{4+} 이온과 이온 반경이 같은 이온이 치환되면 이러한 안정화 효과가 없을 것이고 반대로 이온 반경이 Mn^{2+} 이온보다 조금 더 큰 이온을 치환하면 안정화 효과는 더욱 크게 나타날 것으로 예상된다.

Fig. 3-31은 Ti^{4+} 이온과 이온 반경이 동일한 Fe^{2+} 이온을 2 mol% 치환한 후 Mn^{2+} 이온을 치환하였을 때와 동일한 환원조건($1,050^{\circ}C$, 10 시간)

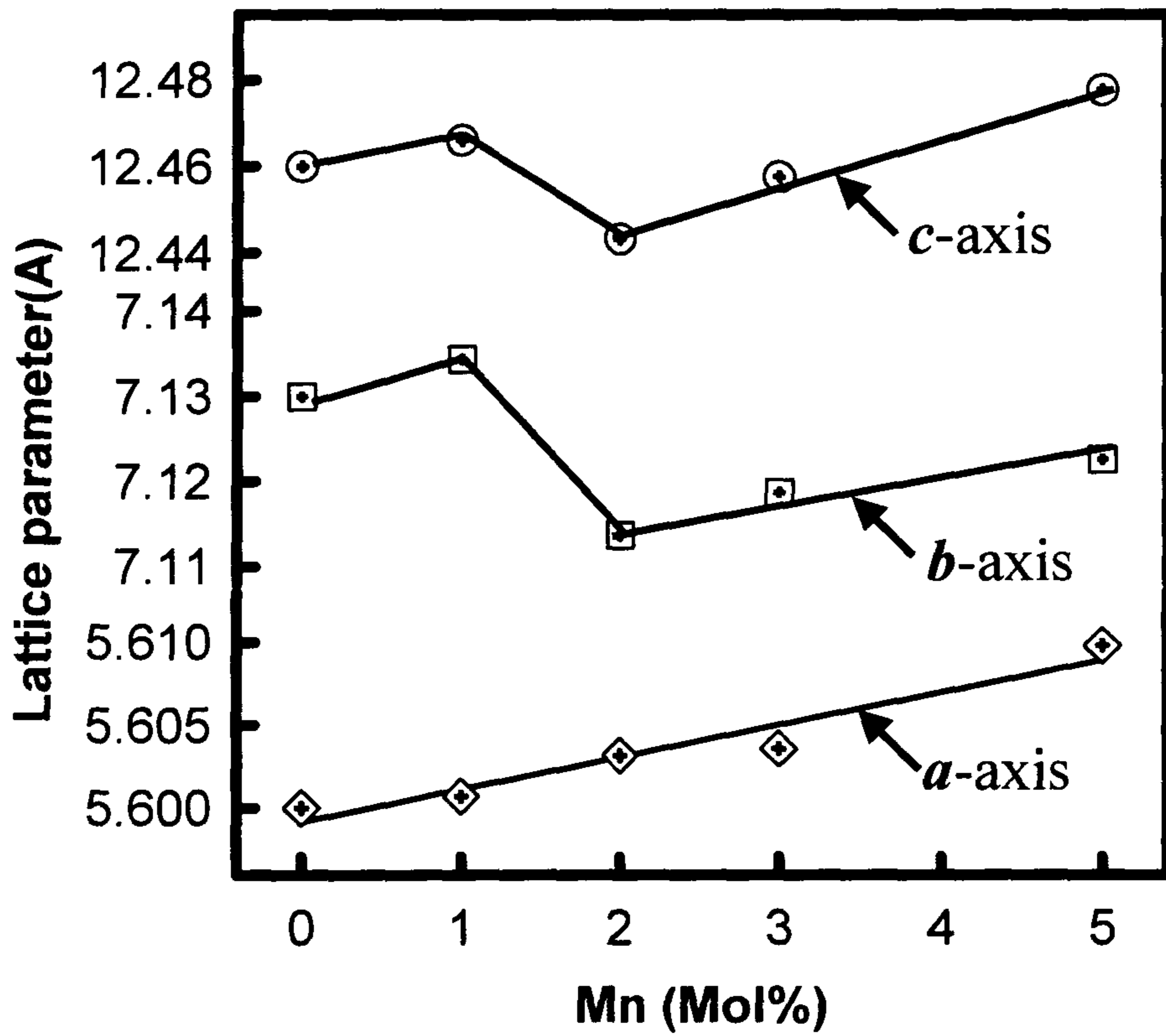


Fig. 3-30. The variations of lattice parameter with Mn content in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_y$.

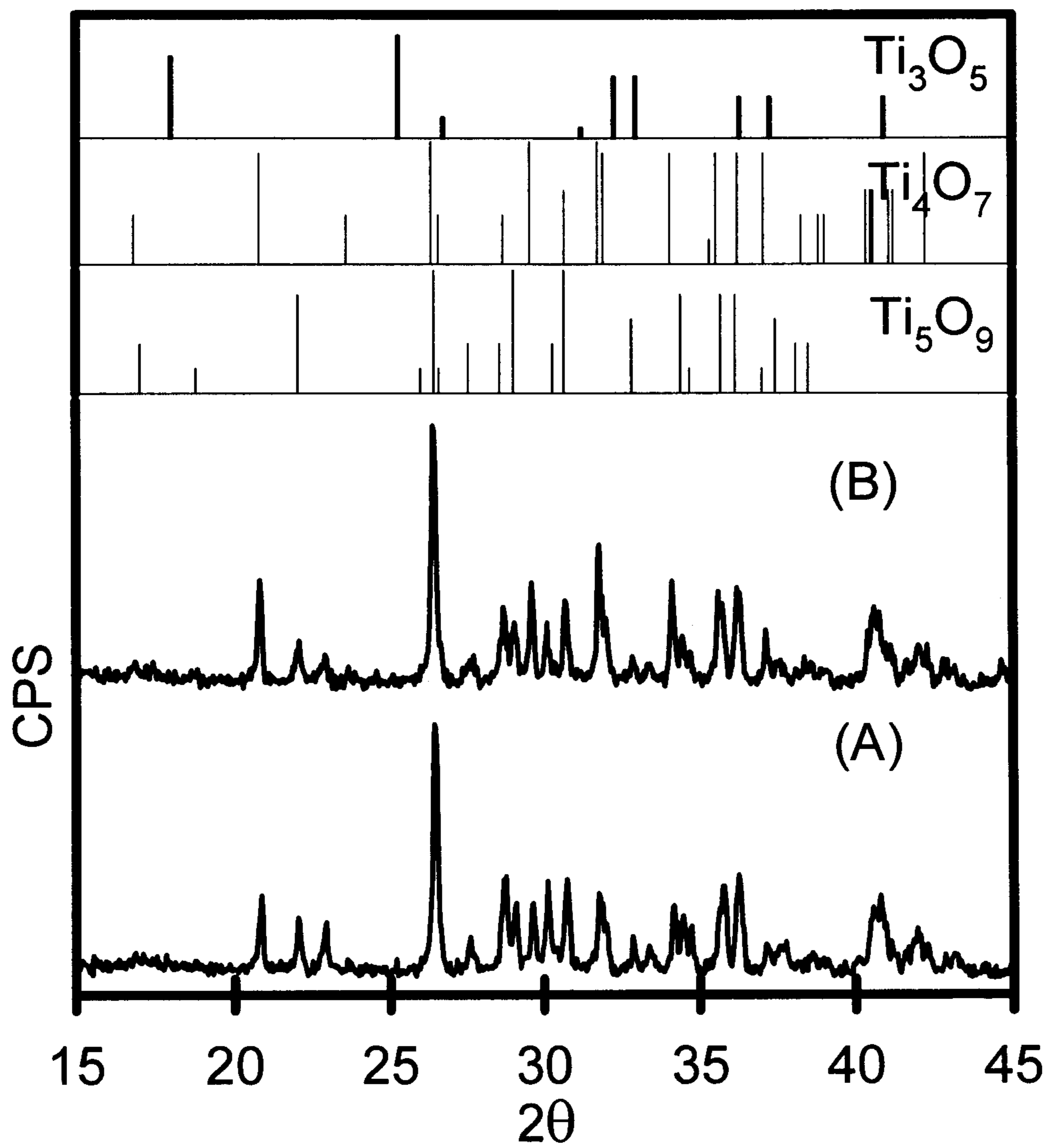


Fig. 3-31. XRD of reduced powders at 1,050°C for 10 h after no doping (A) and 2 mol % Fe (B).

에서 환원한 분말의 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 Mn 이온을 2 mol% 치환한 경우와 달리 Ti_5O_9 상이 여전히 존재하고 있음을 볼 수 있다.

이온 반경이 Mn^{2+} 이온보다 조금 더 큰 Mg^{2+} 이온을 2 mol% 첨가한 경우는 Fe^{2+} 이온을 첨가한 경우와 달리 Mn 이온을 3 mol% 이상의 치환에서 나타나기 시작하였던 Ti_3O_5 상이 나타나고 있음을 Fig. 3-32에서 볼 수 있다. 이것으로 보아 Ti^{4+} 자리에 치환되는 이온 반경의 크기가 특정한 TiO_x 상을 안정화시키는데 기여하는 것으로 판단된다. 그러나 이러한 이온 반경의 효과가 어떻게 과환원상인 Ti_3O_5 상을 안정화시키는가에 대하여는 추후 계속적인 연구가 진행될 것이다.

제 6 절 Magneli 상 소결체의 기계적 특성

전기 전도도가 우수한 Magneli 상 티탄 산화물을 전극 재료로 활용하기 위해서는 적당한 기계적 강도를 가지는 것도 필요하다. 굴곡 강도 측정을 위한 대표적인 실험으로 1,050°C에서 10 시간 환원한 분말과 소결 조건은 1,350°C, 10 시간으로 하였다. 시편 제조는 평균 입경 약 2.5 μm 의 환원 분말에 2% PVA 용액을 첨가하여 12 x 14 x 55 mm³의 직사각 형태로 정수압 성형한 후 소결하였다. 이것을 3 x 4 x 40 mm³되게 거울면 가공하여 Instron제 Series IX 자동 4점 곡강도 측정기로 crosshead 속도를 0.5 mm/min으로 하여 굴곡 강도를 측정하였다. 항복 강도에서의 최대 load를

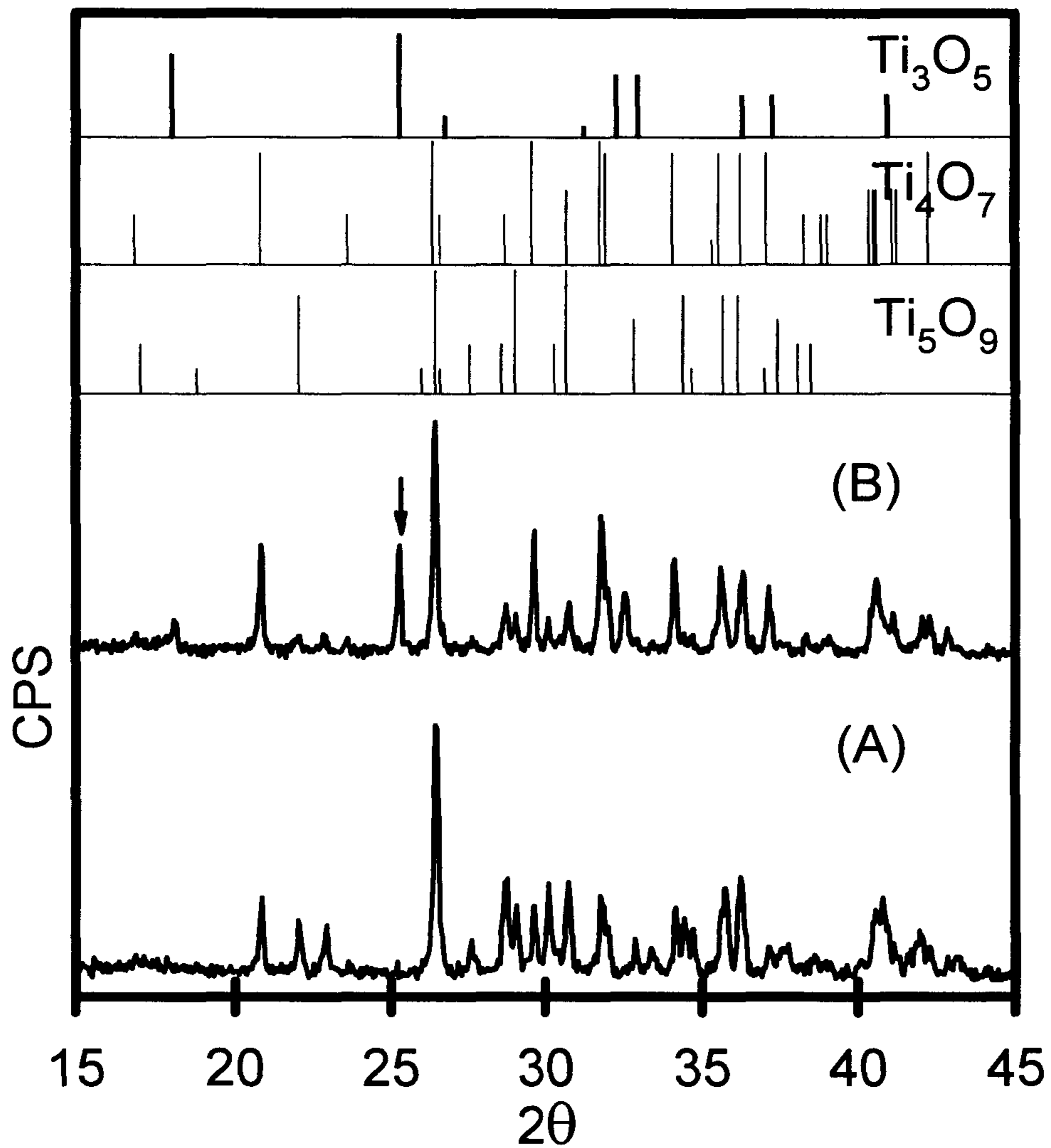


Fig. 3-32. XRD of reduced powders at 1,050°C for 10 h after no doping (A) and doping 2 mol % Mg (B).

다음 식에 대입하여 굴곡 강도를 계산한 결과, 평균 곡강도가 약 175 Mpa 이었다.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P \cdot (I_o - I_I)}{2 \cdot w \times d^2} \text{-----} (8)$$

여기서 P = maximum load, I_o = outer span (30 mm), I_I = inner span (10 mm), w = 시편의 가로 길이이며 d = 세로 길이이다.

제 7 절 저차티탄 산화물의 화학합성 및 미분말 제조

Ti^{+3} 의 화합물은 화학적으로 매우 불안정하여 열처리 과정 중에 Ti^{+4} 의 산화물만이 얻어지므로서, 화학적으로 합성한 전구체로부터 직접 저차티탄 산화물을 얻기가 매우 어렵다는 것을 1차년도 연구에서 확인할 수 있었다. 본 2차년도에는 $TiCl_4$ 를 가수분해하여 이산화 티탄 전구체를 합성한 후, 이를 수소 분위기에서 환원 열처리하여 목표하는 저차티탄 산화물을 얻고자 하였다. 이와 같은 방법을 사용하는 경우 Mn 등 이종 금속 이온을 균일하게 도핑할 수 있어 화학적으로 균일한 조성을 갖는 복합 산화물을 제조할 수 있는 이점이 있을 것으로 생각된다.

$TiCl_4$ 는 상온에서 액상인 시약으로 공기 중에 노출되는 경우 공기 중의 수분과 급격히 반응하여 미세한 이산화 티탄 분말이 되므로, 5°C 이하의 저온에서는 물에 희석시킨 후 사용하였다.

온도계를 장착한 3구 플라스크에 증류수 800 ml를 담고 주위를 얼음

으로 냉각시켜 5°C 이하로 유지시켰다. TiCl_4 (Showa Chemicals Inc., EP) 200 ml를 dropping funnel에 옮겨 담은 후 3구 플라스크에 장치하였다. 냉각된 증류수를 강하게 교반하면서 dropping funnel의 TiCl_4 를 한 방울씩 적가하였다. 이때 온도 변화를 관찰하여 5°C 이상으로 올라가지 않도록 주의하였다. 회석이 완료된 용액을 표정한 결과 160g TiO_2 /Liter(용액 I)임을 알 수 있었고, 이 용액을 TiO_2 합성에 사용하였다.

Ti^{4+} 는 pH 2 정도의 강한 산성 용액에서도 수산화물 침전을 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 첨가한 Ti^{4+} 의 완전한 침전 형성 및 Mn 이온을 공침시키기 위하여 회석 TiCl_4 용액을 염기성 용액에 첨가하는 역적정 방법을 선택하였다.

1. 실험

가. 도핑하지 않은 TiO_2 의 합성

1 리터 비이커에 425 ml 증류수와 75 ml 암모니아수(NH_3 로 25% 용액)를 가하여 희석시켜 진한 염기성 용액(용액 II)을 준비하였다. 250 ml dropping funnel에 50 ml의 “용액 I”을 담고 150 ml의 증류수를 가하여 희석하였다.(용액 III) “용액 II”를 강하게 교반하면서 “용액 III”을 한 방울씩 적가하였다. “용액 III”을 모두 적가한 후 생성된 침전을 약 2 시간 정도 가열하여 가수분해를 완결시켰다. 침전물을 여과하고 수회 증류수로 세척하였다. 여과물을 120°C 오븐에서 완전히 건조시켰다.

나. Mn을 도핑한 $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 의 합성

위의 합성 과정에서 희석 용액(용액 III)을 제조할 때, 망간초산염[$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]을 Table 3-12의 몰 비에 따라 첨가하여 합성하였다. 또한 이때에는 Mn 이온의 완전한 침전을 얻기 위하여 용액의 항상 pH 9 이상의 염기성 상태로 유지하였다.

다. 열처리

Mn이 도핑되지 않은 합성 화합물을 공기 중에서 900°C 로 2 시간 열처리하였다. 또한 모든 합성 화합물들을 $1,050^\circ\text{C}$ 로 10 시간, 80 ml/min의 수소 기류 하에서 환원 열처리하여 나타나는 환원상을 관찰하였으며, 그 결과를 Table 3-12에 함께 나타내었다.

라. 미분말 저차티탄산화물의 제조

이산화 티탄 분말에 탄소 분말을 함께 혼합하여 $1,050^\circ\text{C}$ 로 10 시간, 80 ml/min의 수소 기류 하에서 환원 열처리하여 나타나는 환원상과 미세 구조를 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 열처리

Fig. 3-33에 Mn을 2 mol% 첨가하여 얻은 화합물의 열처리전(a)과 공기 중 산화 처리한 경우(b), 수소 중 환원 처리한 경우(c)의 XRD 결정상 변화를 나타내었다. 침전물을 단순히 건조만 한 열처리전 시료(a)의 XRD pattern은 결정형을 알 수 있는 어떠한 peak도 나타나지 않았다. 산화 처리

Table 3-12. Experimental compositions and XRD phases after reduction

composition	XRD phase	
	main	minor
TiO_2	Ti_4O_7	–
$\text{Ti}_{0.9975}\text{Mn}_{0.0025}\text{O}_2$	Ti_4O_7	–
$\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$	Ti_4O_7	Ti_3O_5
$\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	Ti_4O_7	Ti_3O_5
$\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$	Ti_3O_5	Ti_4O_7
$\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	Ti_3O_5	Ti_4O_7
$\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	Ti_3O_5	–

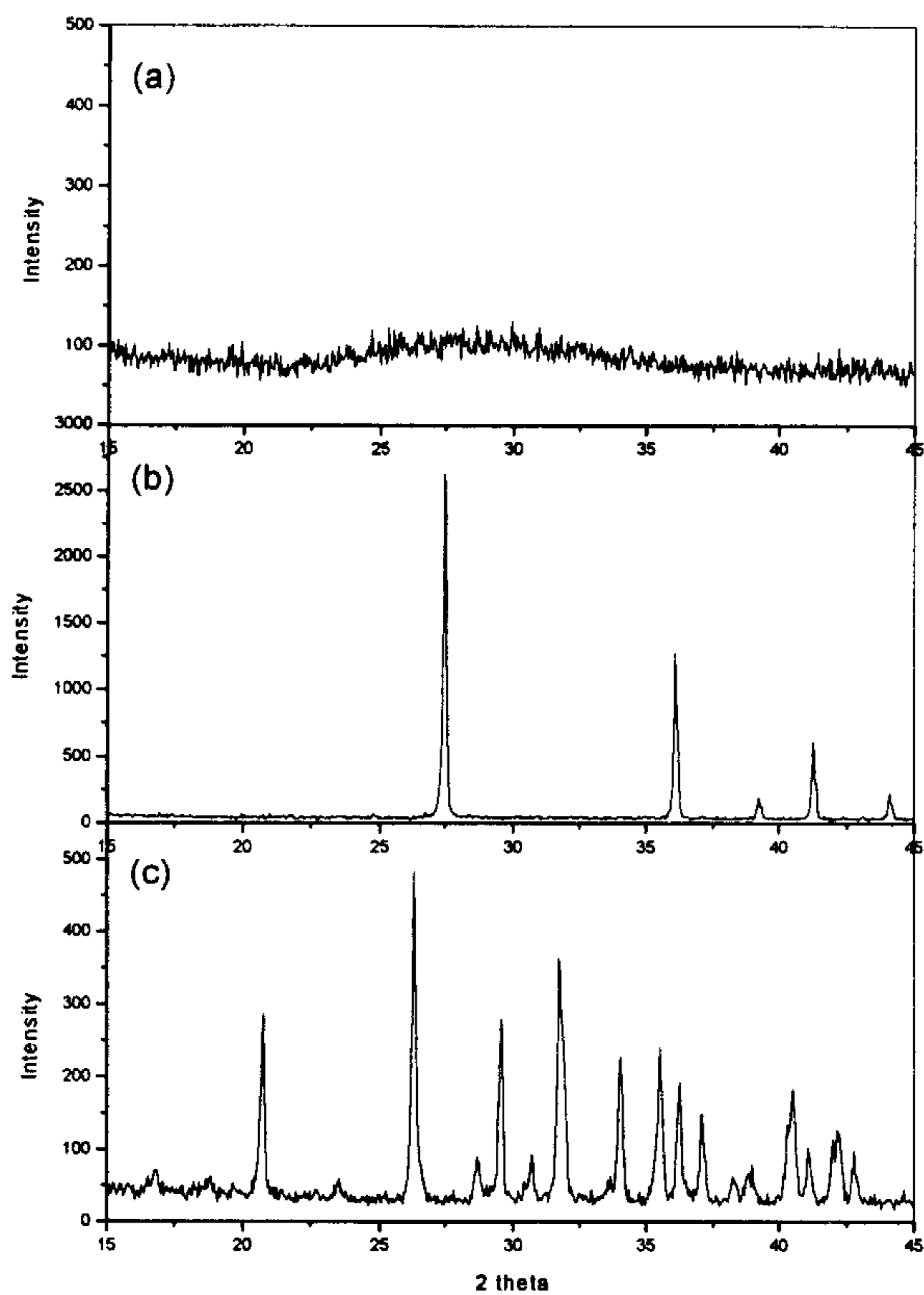


Fig. 3-33. XRD patterns of synthesized 0 mol% titanium compounds
(a) precipitated, (b) air calcinated(900°C, 2 hr),
(c) H₂ reduced(1,050°C, 10 hr, 220 ml/min)

한 경우(b)에는 rutile형 TiO_2 의 XRD pattern을 나타내었으며, 환원 처리한 경우(c)에는 본 연구에서 얻고자 하는 거의 순수한 상태의 Ti_4O_7 XRD 상을 나타내었다. 이미 결정화된 이산화티탄 분말을 사용한 1차년도 연구에서는 $1,200^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 16 시간 이상 환원시켜야만 Ti_4O_7 상이 나타나기 시작하였었다.

Fig. 3-34는 이들 각각에 대한 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다. 열처리전(a) 시료에서는 입자의 형태를 식별할 수 없었으나, 900°C 로 산화 처리한 시료(b)에서는 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 정도의 1차 입자를 확인할 수 있었다. 다만 이 입자들이 각각 독립된 상태가 아니라 열처리 과정을 통하여 일부 소결이 진행되고 있었다. 또한 $1,050^\circ\text{C}$ 로 수소 환원 처리한 시료(c)는 열처리 온도가 보다 높아 소결이 더욱 진행된 것을 알 수 있었다.

Fig. 3-35에 Table 3-12와 같이 Mn의 첨가량을 변화시켜 얻은 침전물을 $1,050^\circ\text{C}$ 로 10 시간, 80 ml/min 의 수소 기류 하에서 환원 열처리하였을 때 나타난 XRD 결정상의 변화를 나타내었다. Mn이 첨가되지 않은 시료(a)부터 0.25 mol%(b), 0.5 mol%(c) 첨가된 시료까지는 거의 순수한 상태의 Ti_4O_7 상만이 나타났다. 그러나 Mn의 첨가량이 증가하여 1 mol%(d) 첨가된 시료부터는 과환원상인 Ti_3O_5 상이 나타나기 시작하였으며, 2 mol%(e) 첨가된 시료에서는 회절 피크의 세기가 거의 비슷할 정도로 Ti_3O_5 상이 증가하였고, 5 mol%(f), 10 mol%(g) 첨가한 시료로부터는 Ti_4O_7 은 흔적만 남고 Ti_3O_5 상이 주된 상으로 나타났다. 이와 같이 같은 환원 조건에서 Mn 첨가량의 증가에 따라 티탄 산화물의 환원 정도가 증가하는 경향을 설명할 만한 결정적 증거는 확보하지 못하였으며, 앞으로 이

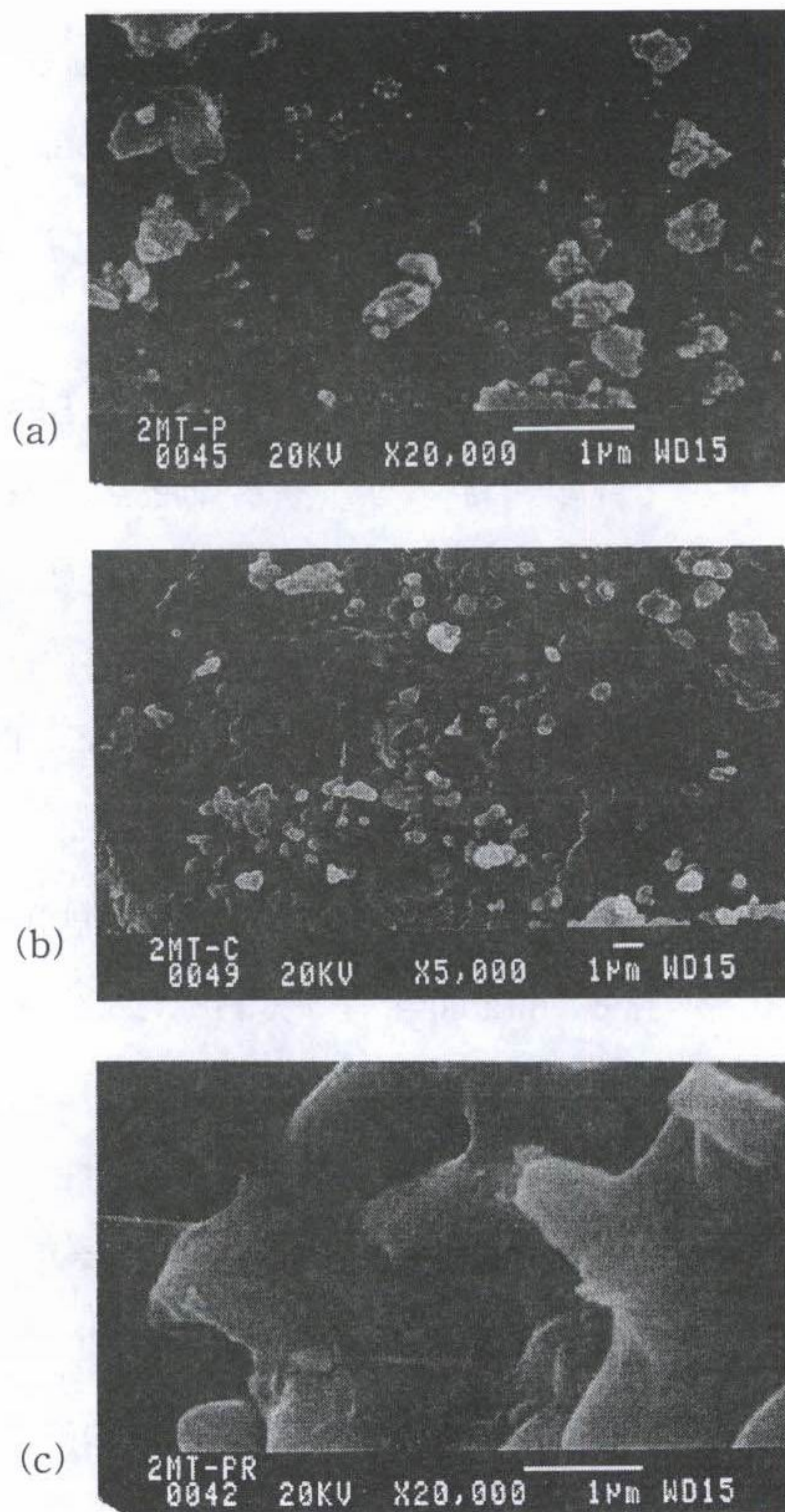


Fig. 3-34. Microstructures of synthesized 0 mol% titanium compounds.
(a) precipitated, (b) air calcinated(900°C, 2 hr),
(c) H₂ reduced(1,050°C, 10 hr, 220 ml/min)

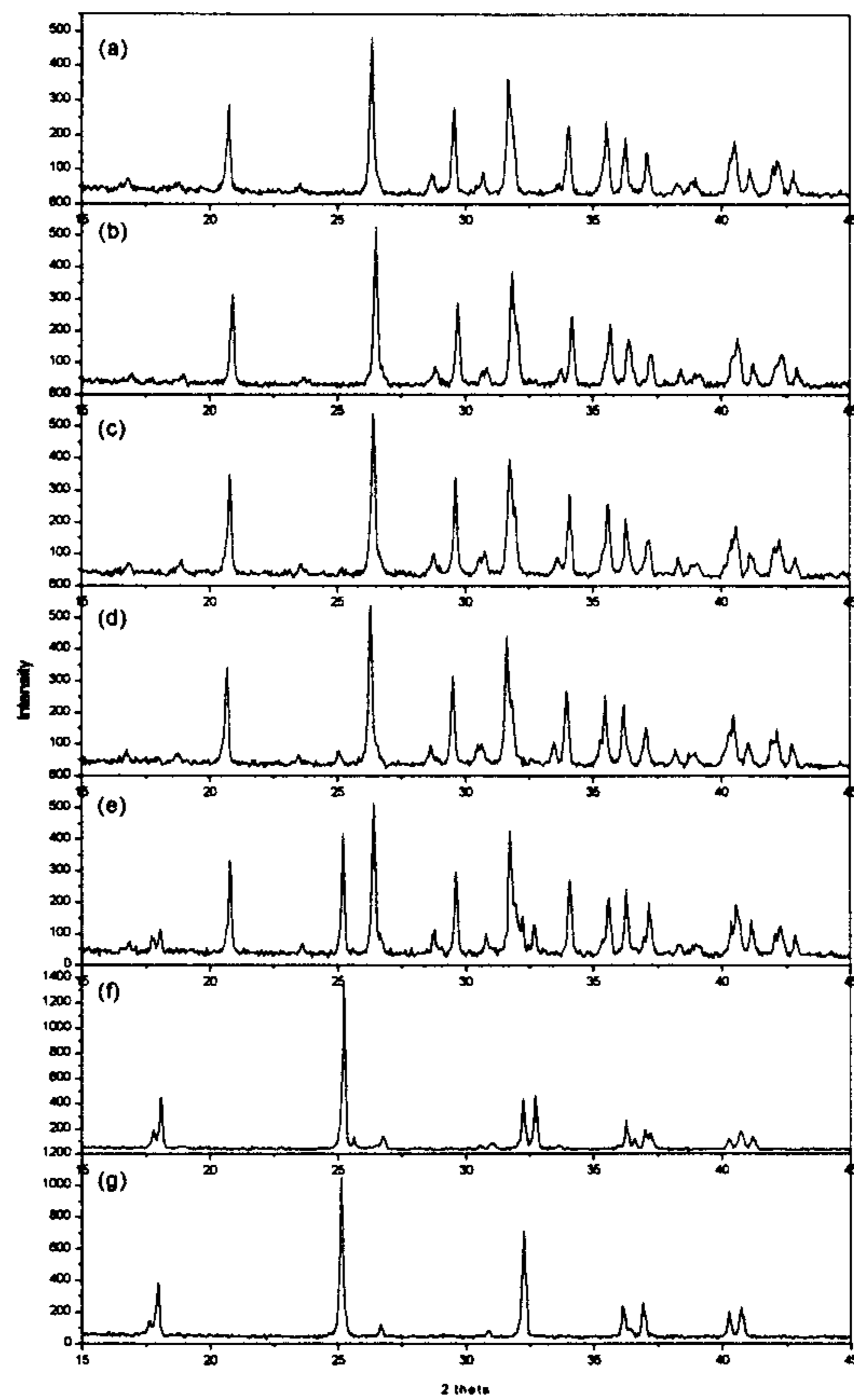


Fig. 3-35. XRD patterns of reduced $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ series.
 (a) TiO_2 , (b) $Ti_{0.9975}Mn_{0.0025}O_2$, (c) $Ti_{0.995}Mn_{0.005}O_2$,
 (d) $Ti_{0.99}Mn_{0.01}O_2$, (e) $Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_2$, (f) $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$,
 (g) $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$

분야에 대해 보다 구체적인 연구와 분석을 시행할 예정이다.

Fig. 3-36은 Mn 첨가량 0.25, 0.5, 1, 2 mol%인 시료를 1,050°C로 10 시간, 80 ml/min의 수소 기류 하에서 환원 열처리 한 후 각각에 대한 미세 구조를 관찰한 SEM 사진이다. Mn 첨가량이 변하였어도 외관상 미세구조의 차이를 구별할 수 없었다.

나. XPS 분석

Table 3-13과 Fig. 3-37은 Mn을 첨가하지 않은 시료(a)와 2 mol% 첨가한 시료(b)를 1,050°C로 10 시간, 80 ml/min의 수소 기류 하에서 환원 열처리한 후 XPS로 Mn_{2p}와 Ti_{2p}의 binding energy를 분석한 결과이다.

본 실험과 같은 가혹한 조건에서 첨가된 Mn은 모두 환원되어 Mn_{2p}는 모두 +2가의 산화 상태를 나타내었으나, 환원되기 어려운 Ti은 +2가와 함께 +4가의 산화 상태를 동시에 나타내었다. 또한 Ti_{2p}의 peak를 분리하여 +2가와 +4가의 조성비를 분석한 결과 Mn을 첨가하지 않은 시료(a)나 첨가한 시료(b) 모두 약간의 차이는 있었으나 1 3.5 (a), 1 3.8(b)로 비슷하게 나타났다. 단, 이 분석 결과는 시료를 XPS 분석기로 옮기는 과정에서 일단 공기 중에 노출되었었기 때문에 표면 Ti의 일부가 재산화되었을 가능성이 있다.

다. 미분말 저차티탄산화물의 제조

본 연구에서는 저차티탄 산화물을 각종 전기화학 공정의 전극 재료로 이용하기 위하여 이 저차티탄 산화물에 각종 촉매 물질을 도입하고자 하므

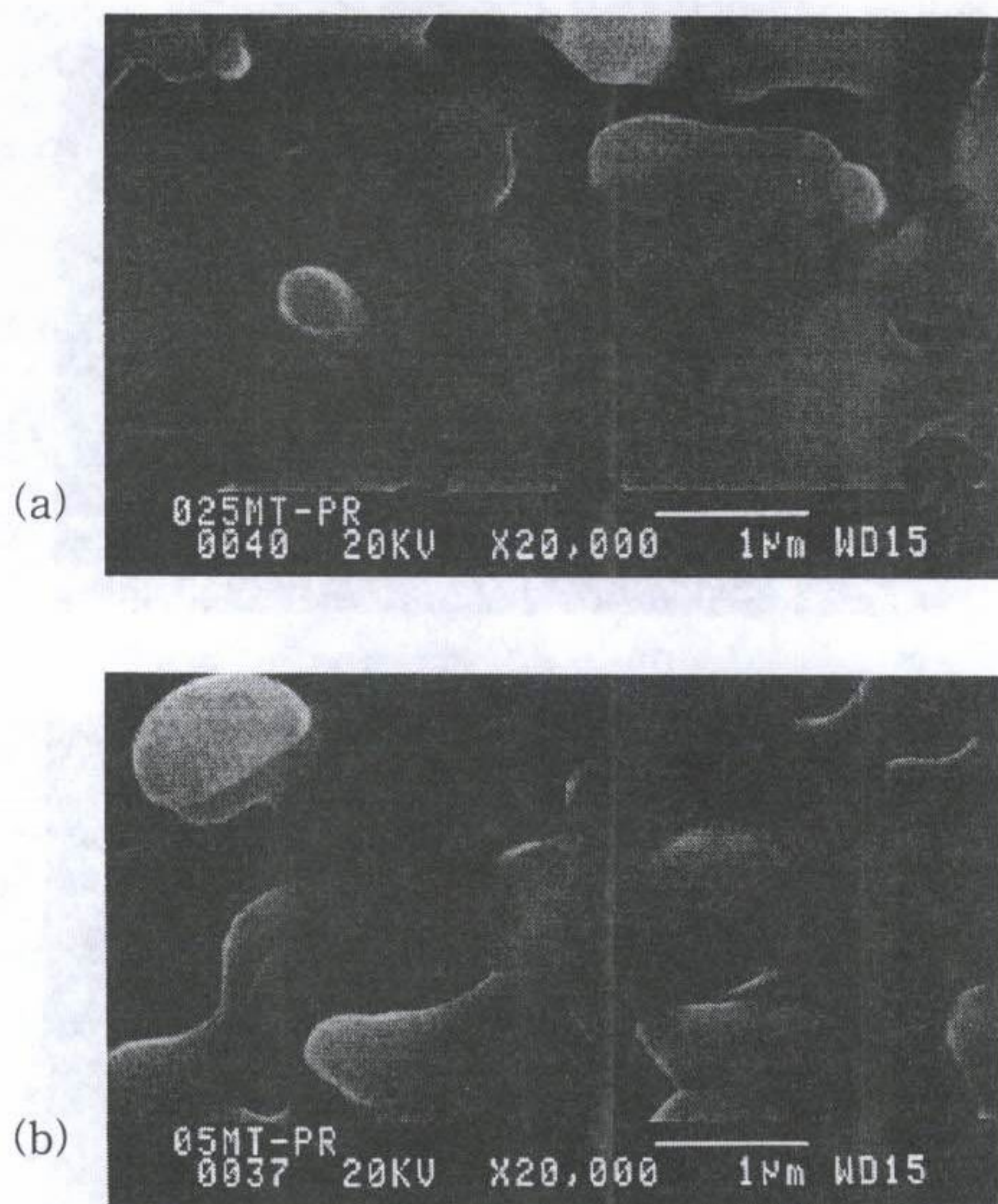
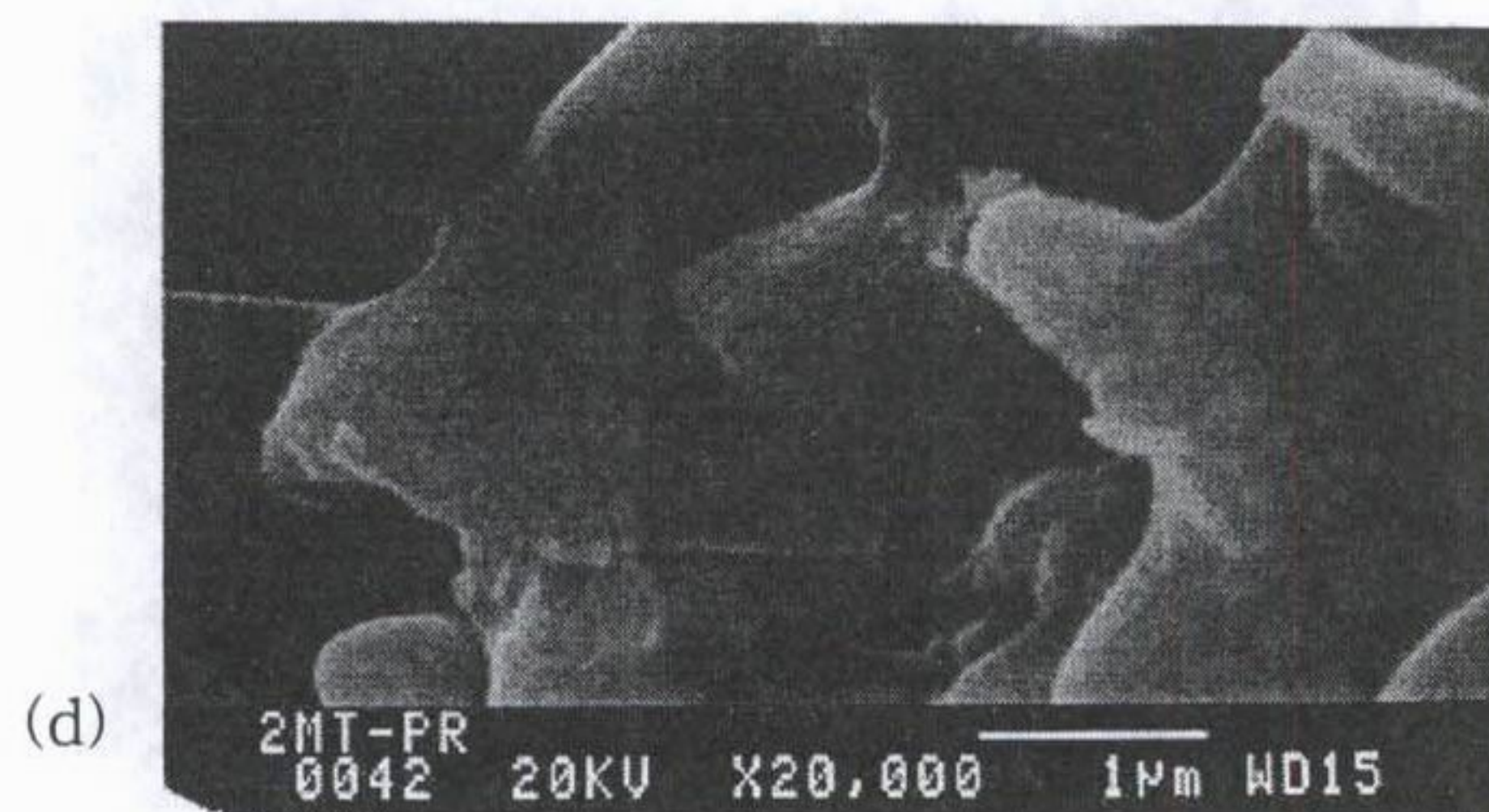
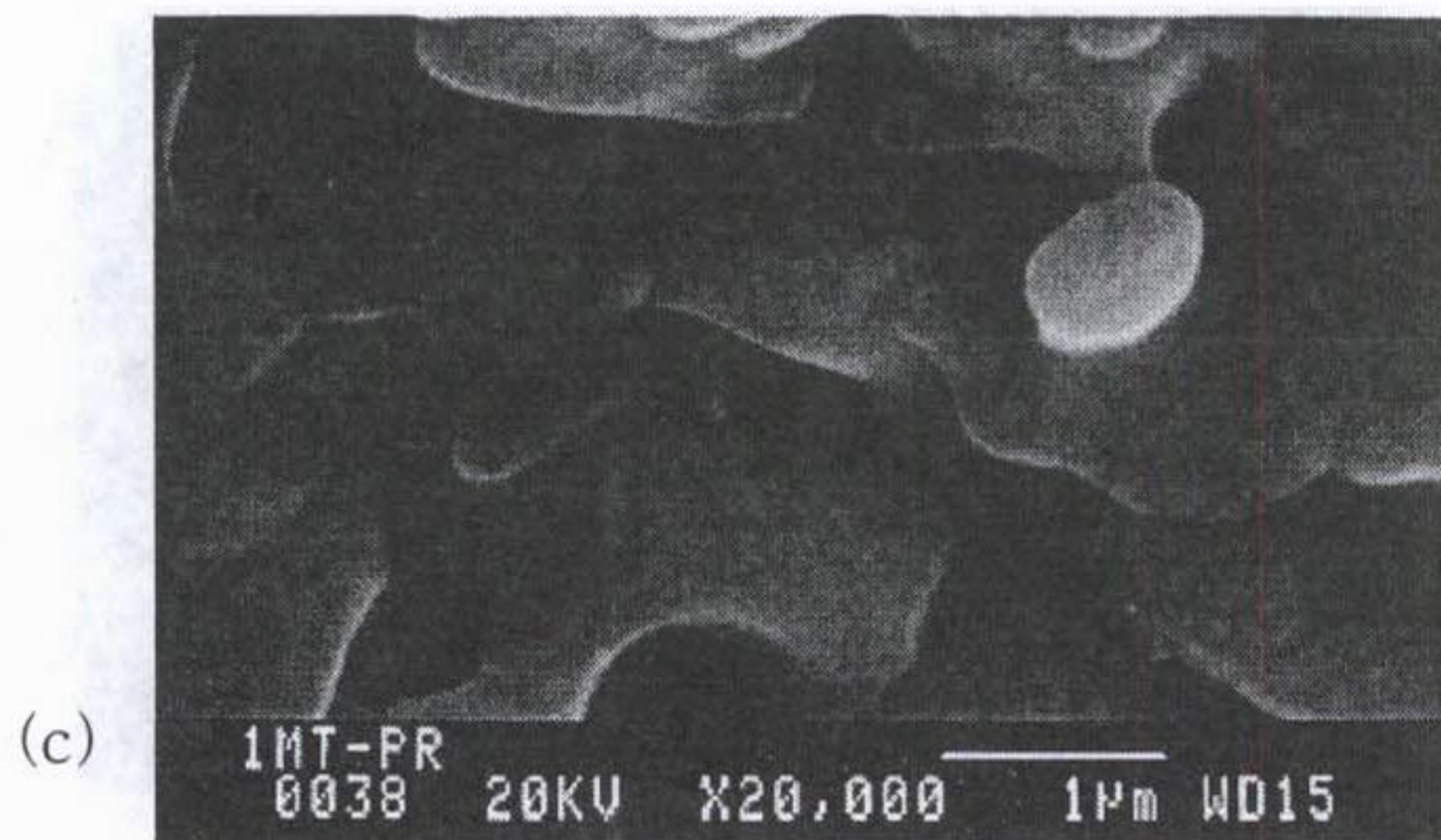


Fig. 3-36. Microstructures of reduced $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ series.
(a) $Ti_{0.9975}Mn_{0.0025}O_2$, (b) $Ti_{0.995}Mn_{0.005}O_2$,



(to be continued)

(c) $\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$, (d) $\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$

Table 3-13. Results of XPS analysis.

	oxidation state		
	Mn _{2P}	Ti _{2P}	
	+2	+2	+4
TiO ₂	non detected	1	3.5
Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₂	all	1	3.8

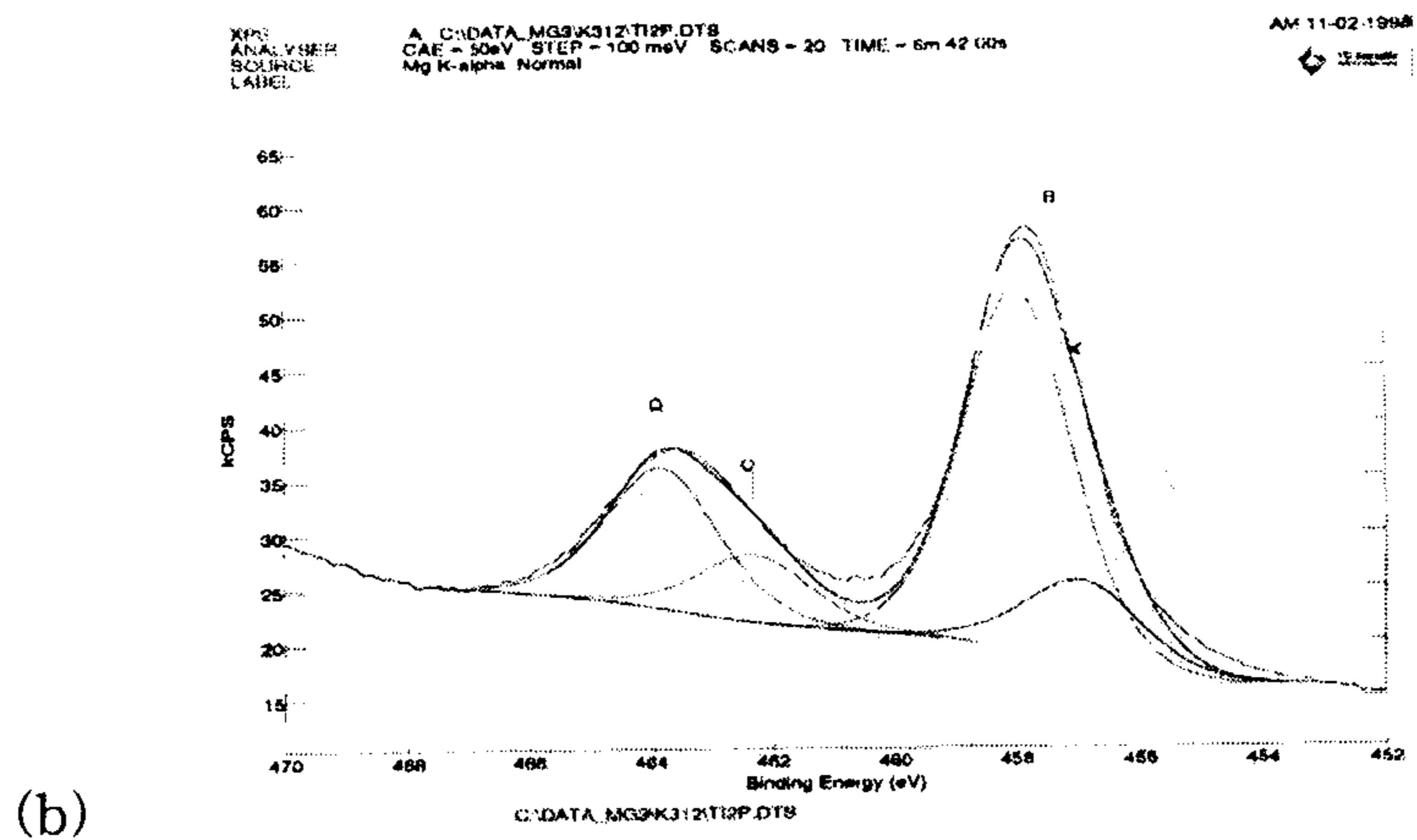
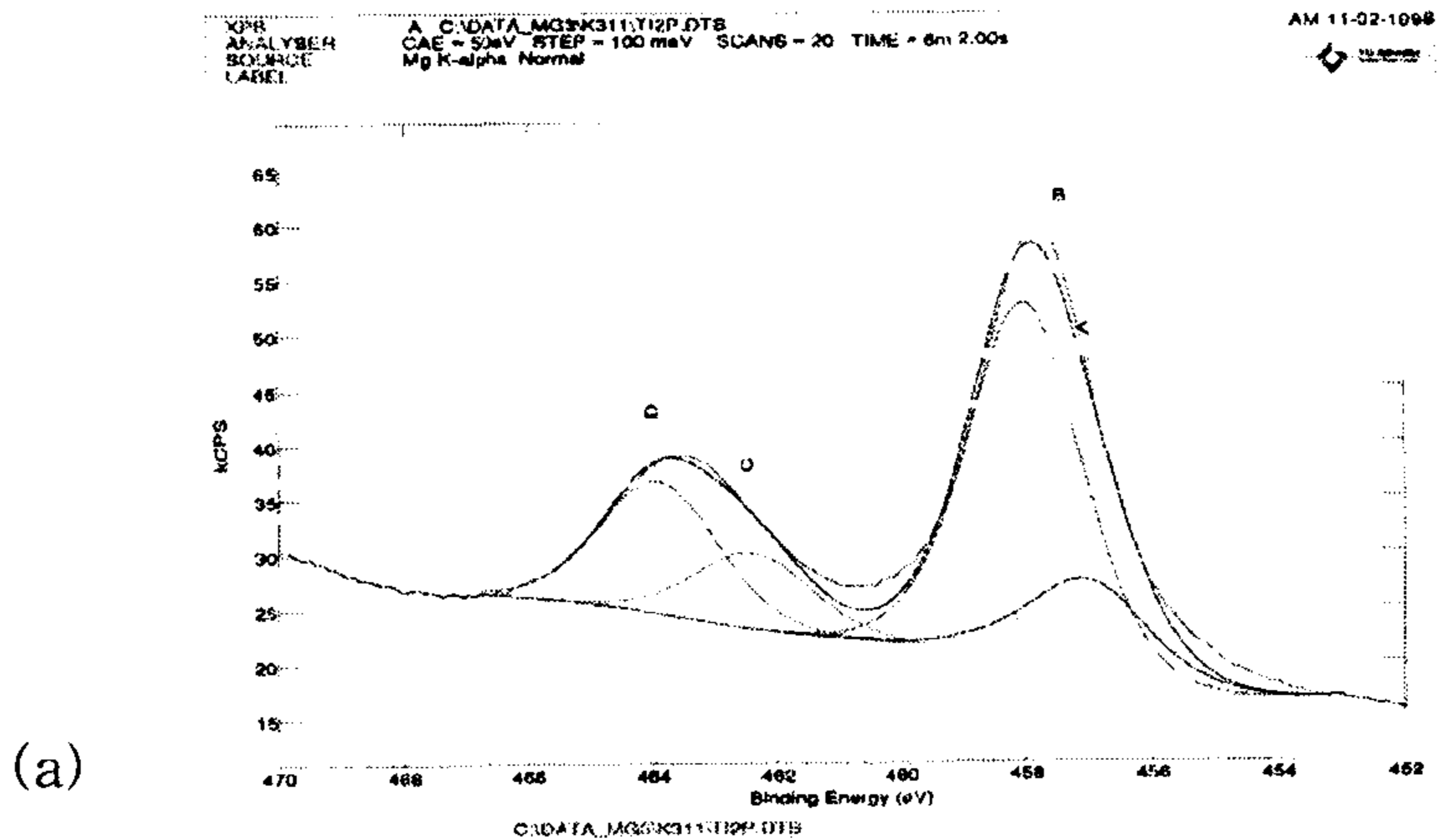


Fig. 3-37. XPS analysis results of reduced TiO_2 (a) and $\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ (b)

로 가능한 넓은 표면적의 것을 필요로 한다. 그러나 이산화 티탄 또는 합성 티탄 화합물을 환원 열처리하면 TiO_2 가 원하는 저차티탄 산화물로 환원되기는 하지만 그 과정에서 인접한 1차 입자간에 소결이 일어나 입자가 거대화하는 문제가 있다. 이와 같이 입자가 거대화하는 문제를 해결하기 위하여 이산화 티탄 분말들의 소결을 방지하기 위하여 탄소 분말을 함께 혼합하여 열처리하였다.

이산화 티탄(Degussa, P-25)과 탄소(Denka Black)을 같은 중량비로 하여 10s-propyl alcohol로 혼합, 불밀한 후 건조하고 이를 $1,050^{\circ}C$ 로 10시간, 80 ml/min의 수소 기류 하에서 환원 열처리한 시료의 입자 크기를 Fig. 3-38의 SEM 사진에 나타내었다. 환원 후 입자 크기는 약 0.1 - 0.5 μm 정도로 나타났는데 열처리전 Degussa P-25 이산화 티탄 분말의 평균 입도가 약 30 nm이었음에 비하면 그 크기가 약 100배 정도 증가하기는 하였으나 카본을 혼합하지 않은 경우와 비교하면 입자 성장을 크게 억제할 수 있는 가능성을 보여주었다.

제 8 절 가압 소결 저차티탄 소결체의 제조

Hot press로 저차티탄산화물 소결체를 제조하였다. 실험에 사용한 저차티탄산화물은 영국 Atraverda사에서 Ebonex라는 상품명으로 판매하고 있는 평균입도 7.3 μm 의 분말을 사용하였다. Hot press는 진공 중에서 $1,300^{\circ}C$ 의 온도에서 30 MPa의 압력을 가하였으며, 그 결과는 Table 3-14

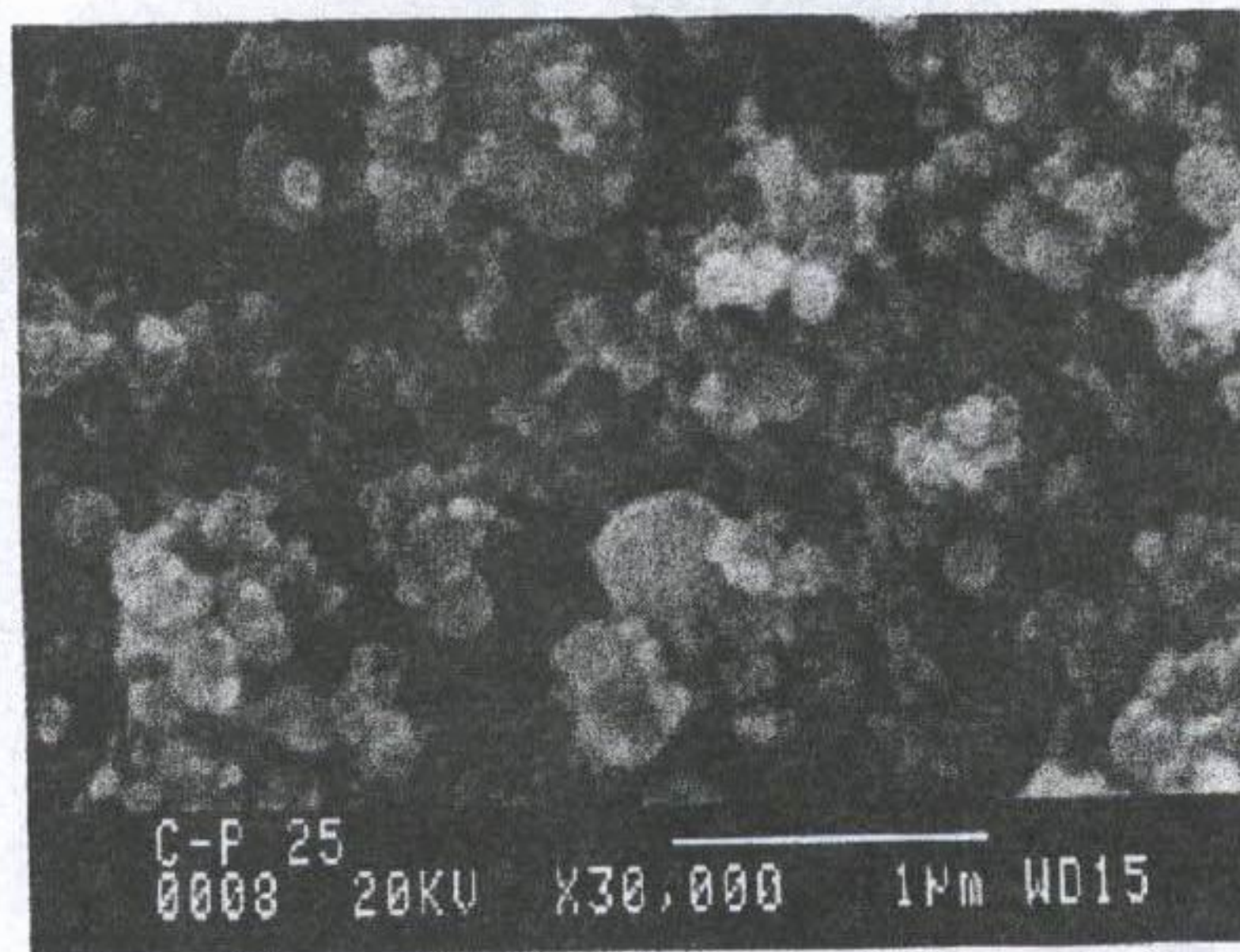
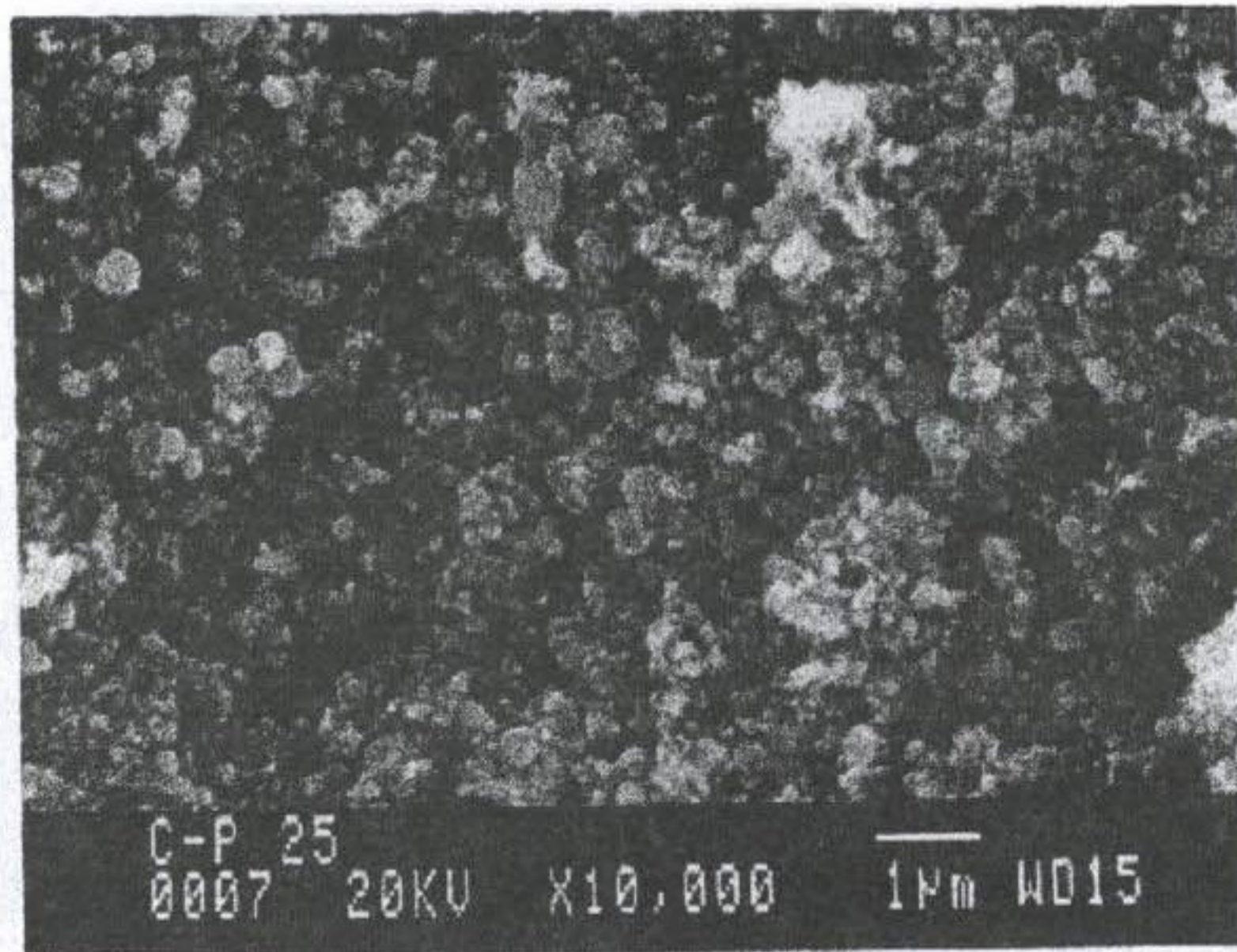


Fig. 3-38. Microstructures of reduced TiO₂/carbon mixture.

및 Fig. 3-39와 같다. Hot press로 소결체를 제조하여 본 결과 비교적 쉽게 소결체를 제조할 수 있었으며, 이를 이용하여 판상 또는 bulk상의 전극 소재로 활용할 수 있을 것으로 판단되었다.

제 9 절 결 론

이산화 티탄의 수소 환원은 온도와 시간 및 수소 유량에 의존하여 환원이 진행되었으며, 수소의 유량이 분당 200 ml일 때 1,050°C, 10 시간 혹은 1,200°C, 2.5 시간의 환원 온도와 시간에서 전기 전도도가 우수한 Ti_4O_7 및 Ti_5O_9 이 주상인 환원 분말을 제조할 수 있었다. 이 조건에서 환원된 분말을 성형하여 아르곤 분위기에서 1,250 ~ 1,400°C, 10 시간 소결한 결과 소결 온도 1,350°C 이상에서 상대밀도가 95 % 이상인 소결체를 제조할 수 있었다. 소결된 소결체의 상온 전기 전도도는 환원 및 소결 조건에 따라 변화하였으며, 1,050°C, 10 시간 동안 환원한 분말을 1,350°C, 10 시간 동안 소결하였을 때 최대 전기전도도 값을 얻을 수 있었으며 그 값은 약 475 S/cm 이었다.

이산화 티탄 소결체의 수소 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 겉보기 활성화에너지는 210 ± 10 kJ/mol이며, 속도상수는 $= 1.8 \times 10^{-9}(1,200^\circ\text{C}), 3.4 \times 10^{-9}(1,250^\circ\text{C}), 7.4 \times 10^{-9}(1,300^\circ\text{C})$ cm²/sec로서 이산화 티탄 매질에서의 산소 자기 확산계수보다 훨씬 큰 값을 가지고 있

Table 3-14. Data of hot pressed titanium suboxide.

	a	b
Temperature (°C)	1,300	1,300
Pressure (MPa)	30	30
Hold Time (min)	30	50
Size (mm)	64x64x3	∅ 140x6
Ex. Density (g/cm ³)	4.23	4.21
Re. Density (%)	98.1	97.6
Elec. Conductivity (S/cm)	230	-

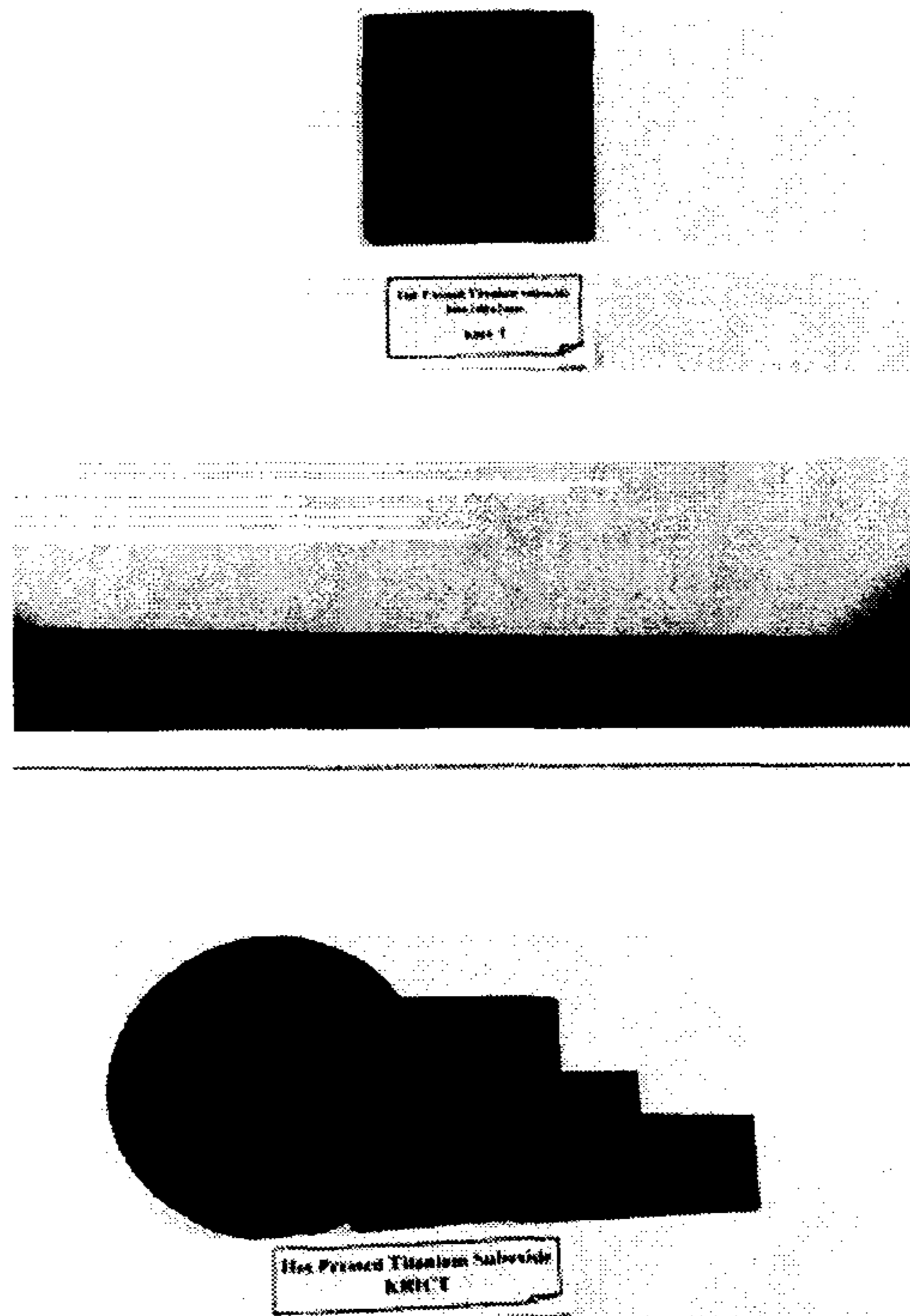


Fig. 3-39. Hot pressed titanium suboxide

었다. 또한 환원된 Magneli 상의 재산화는 구성 이온의 확산에 의해 지배되고 있었으며, 재산화에 따른 겔보기 확산 계수는 800°C에서 1.9×10^{10} , 900°C에서 2.0×10^9 및 1,000°C에서 1.4×10^8 cm²/sec 로 나타났다.

이산화 티탄에 Mn이온을 도핑한 후 1,050°C, 10 시간 수소 분위기에서 환원한 결과 Mn이온 도핑량 1 ~ 2 mol%에서 Ti₄O₇ 단일상을 얻을 수 있었으며, Mn이온을 3 mol% 이상 도핑할 때는 과환원상인 Ti₃O₅ 상이 생성되기 시작하였다. Mn이온의 도핑에 의한 과환원상의 생성은 Ti⁴⁺ 이온보다 이온 반경이 큰 Mn²⁺ 이온에 의한 이온 사이즈 효과로 판단되었다.

TiCl₄를 사용한 화학 합성 결과 900°C에서 열처리할 경우 0.5 ~ 1 μm 정도의 1차 입자를 갖는 이산화 티탄을 합성할 수 있었으며, 본 연구에서 합성된 이산화 티탄은 기존 상품화되어 있는 이산화 티탄보다 낮은 온도 조건에서 손쉽게 Ti₄O₇ 상을 얻을 수 있었다. 또한 Mn을 첨가한 실험에서는 0 ~ 0.5 mol%까지는 거의 순수한 상태의 Ti₄O₇ 상을 얻을 수 있었으나, 첨가량이 증가할수록 과환원상인 Ti₃O₅ 상이 주된 상으로 나타났으며, 5 ~ 10 mol%를 첨가한 경우에는 Ti₃O₅ 상만이 나타났다. XPS를 이용하여 환원 시료에 존재하는 Ti의 산화 상태를 분석한 결과에서는 시료 내의 Ti은 +2가와 +4가의 조성비가 1 : 3.5(Mn을 첨가하지 않은 경우)와 1 : 3.8(Mn을 2 mol% 첨가한 경우)로 나타났다.

이산화 티탄을 카본과 혼합하여 환원 처리하면 입자의 성장을 어느 정도 방지할 수 있음을 알 수 있었으며, hot press를 사용하는 경우 고밀도 저차 티탄 산화물 소결체를 손쉽게 제조할 수 있었다.

제 4 장 저차 산화 티탄의 대량생산 연구

제 1 절 서 론

본 연구에서는 저차 티탄 산화물의 대량생산에 관한 연구를 진행하고 자 한다. 서브마이크론 크기의 입자를 고상-기상 반응을 통하여 저차 티탄 산화물을 제조하고자 할 경우 분체의 취급에 있어 반응의 불균일성, 응집 및 부착성, 입자의 유동성 결여 등이 문제점으로 나타날 수 있다. 그러나, 초미립 분말을 과립화할 경우, 유동성의 향상, 고상-기상반응시 통기성 향상, 반응의 균일화, 분진방지, 응집 및 부착 방지 등의 특성을 나타내어 초미립 분말의 취급에서 나타나는 문제점을 극복할 수 있다.²⁵⁾

따라서, 본 연구에서는 초미립의 이산화 티탄 분말을 과립화하고 이를 환원 가스와 반응시켜 저차 티탄 산화물의 대량생산에 대한 기초 데이터를 확보하고자 한다. 이를 위하여 이산화 티탄의 슬립을 제조하고 열분무 건조기(spray dryer)를 사용하여 과립을 제조하였다.

제 2 절 실 험

1. 원료

원료는 이산화 티탄(한국티탄(주), KA-100, 아나타제, 평균 입도; 0.38 μm , Korea)을 사용했으며, Mn_3O_4 (시약급, Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다.

슬립을 제조하기 위하여 유기물로서, 분산제는 PAAm(polyacrylic acid, amine salt; HS5066, 한국 산노프코사, Korea)을 사용하였으며, 바인더는 PVA(polyvinyl alcohol; #205, Japan)을 사용하고, 소포제는 SN defoamer(SN 480, 한국 산노프코사, Korea)를 사용하였다.

2. 실험방법

가. 슬립 제조

본 연구에서는 이산화 티탄에 망간을 0 ~ 5 mol%를 첨가하는 조성을 이용하여 각 분말의 표면 특성을 검토 후 예비실험에 의해 분산제, 바인더 등의 유기물 양조절에 의한 슬립의 분산상태 파악을 하였다. 그리고, 망간이 혼합된 30 vol% (64.7 wt%)의 고농도 슬립을 약 5 리터의 볼밀에서 약 3 시간 동안 밀링하여 제조하였다. 30 vol% 슬립의 pH는 9.5 ~ 9.6이었다.

나. 분무건조

제조한 슬립은 분무건조기(spray dryer, 동진기연, Korea)를 사용하여 과립을 제조하였다. 슬립(30 vol% 슬립의 밀도; 1.94 g/cm³)의 주입은 120 ~ 360 g/min (feeding pump의 볼륨; 2 ~ 6), atomizer의 회전속도는 7,000 ~ 13,000 rpm으로 과립의 제조 조건을 변화하였으며, 열풍의 주입온도는 120℃, 출구온도는 80 ~ 100℃로 하였다.

다. 환원실험

제조한 이산화 티탄 과립을 수소 분위기에서 10 °C/min의 승온속도에
서 약 700 ~ 1,200°C 범위에서 환원하였다.

3. 측정

가. 점도

슬립의 점도는 B형 점도계 (Brookfield, DV-II, U.S.A.)를 이용하여 선
단속도 별로 점도를 측정하였으며, 묽은 현탁액의 점도는 모세관 점도계를
사용하였다.

나. 상(phase)분석 및 미세구조 관찰

원료 및 과립의 상분석 및 미세구조관찰은 XRD분석과 전자현미경 관
찰을 실시하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 이산화 티탄 과립의 제조

이산화 티탄의 환원시 반응성을 향상시키고, 분체의 취급특성 향상을
위하여 분체의 과립화가 필요하다. 이를 위해서는 적절한 슬립제조가 선행
되어야 하며, 슬립 점성 및 과립 물성은 조성물 구성에 따라 크게 달라진
다. 슬립 중 유기물의 조성은 과립의 물성 중 강도에 큰 영향을 주지만 본
연구에서는 과립의 강도는 큰 고려사항이 아니므로 유기물은 슬립의 분산

성을 고려하여 예비실험에서 조절한 양으로 일정하게 하였다. 이때, 각 유기물은 무기물에 대하여 분산제는 0.3 wt%, 바인더는 0.5 wt%, 소포제는 0.2 wt%로 하였다. 또한, 슬립의 점도는 유기물의 조성이 정해지면 슬립의 농도가 가장 크게 영향을 미치고, 이는 Fig. 4-1과 같이 나타났다. 슬립의 농도가 30 ~ 37 vol%로 증가함에 따라 점도는 크게 증가하였으며, 실제로 36 ~ 37 vol%으로 슬립의 농도가 증가하면 30 vol%의 것에 비하여 점도는 3 ~ 5배로 크게 증가함을 볼 수 있었다. 본 연구에서는 슬립의 점도가 높아지면 슬립의 균일 혼합과 슬립의 분무공정에의 주입이 어려워짐을 고려하여, 슬립의 농도를 30 vol%로 정하였다. 그리고, 슬립의 농도를 30 vol%로 고정하고 망간의 첨가량의 범위를 0 ~ 5 mol%로 하여 슬립을 제조하면 슬립의 점도는 Fig. 4-2와 같이 나타났다. 망간의 첨가량이 증가함에 따라 점도는 거의 일정하거나 약간 증가하는 것으로 나타나 모두 과립 제조에 적당하였다.

한편, 분무건조에 의한 과립제조에서 Ooyama 등²⁶⁾은 생성된 과립의 크기(D_p)와 슬립의 분사량(Q), 원판(atomizer)의 회전속도(N), 원판의 직경(D), 슬립의 점도(η)와의 관계를 다음의 경험식으로 나타내고 있다.

$$D_p \propto Q^{0.2} N^{-0.6} D^{-0.3} \eta^{0.2} \text{ ----- (1)}$$

Ooyama의 경험식에서 과립의 크기에 관계되는 변수는 원판의 회전수가 가장 큰 것을 알 수 있다. 또한, 슬립의 점도와 원판의 직경은 일정하므로, 과립의 크기는 슬립의 분사량과 원판의 회전수에 관계함을 알 수 있다.

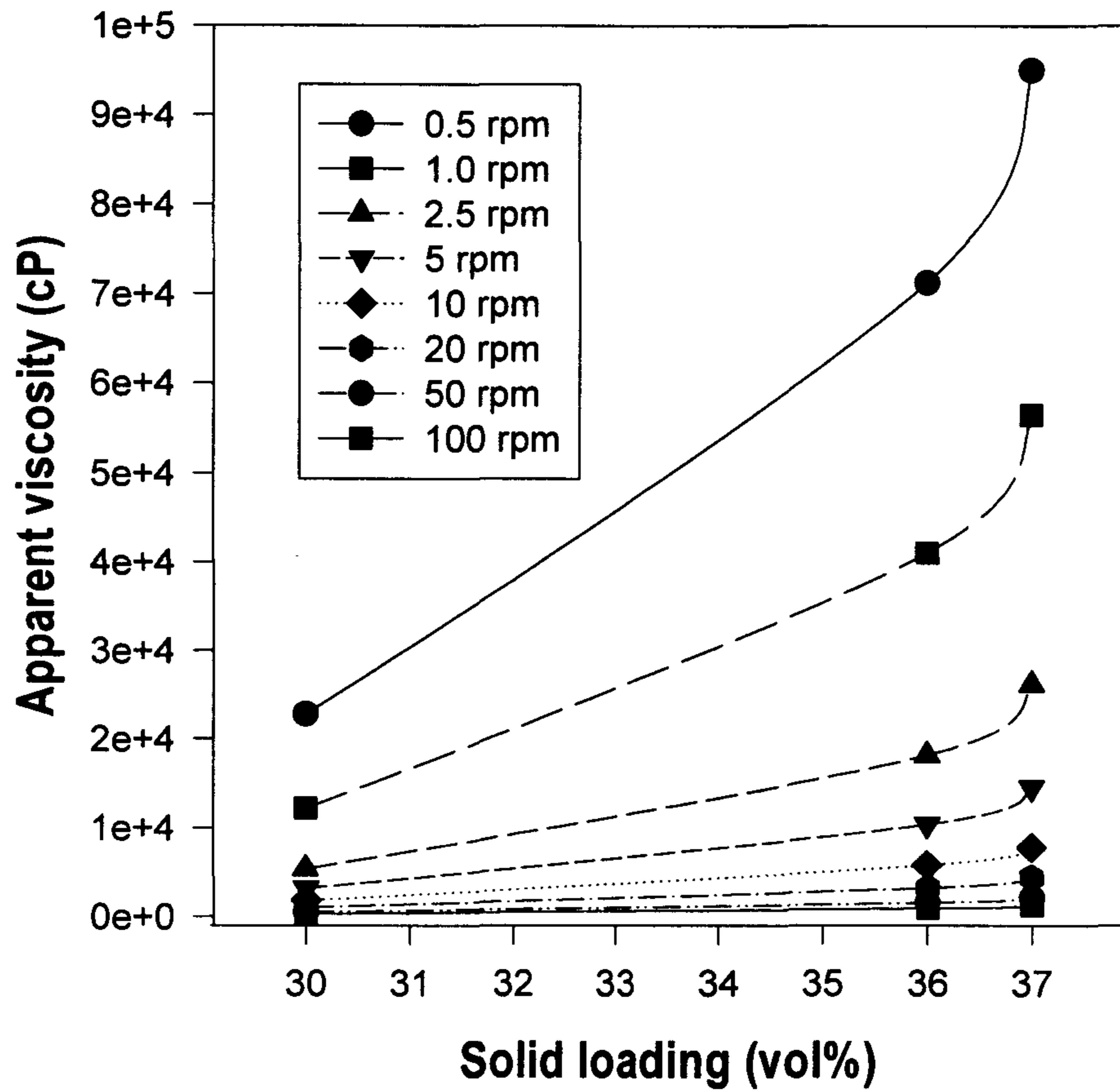


Fig. 4-1. Apparent viscosity of slip vs. solid loading.

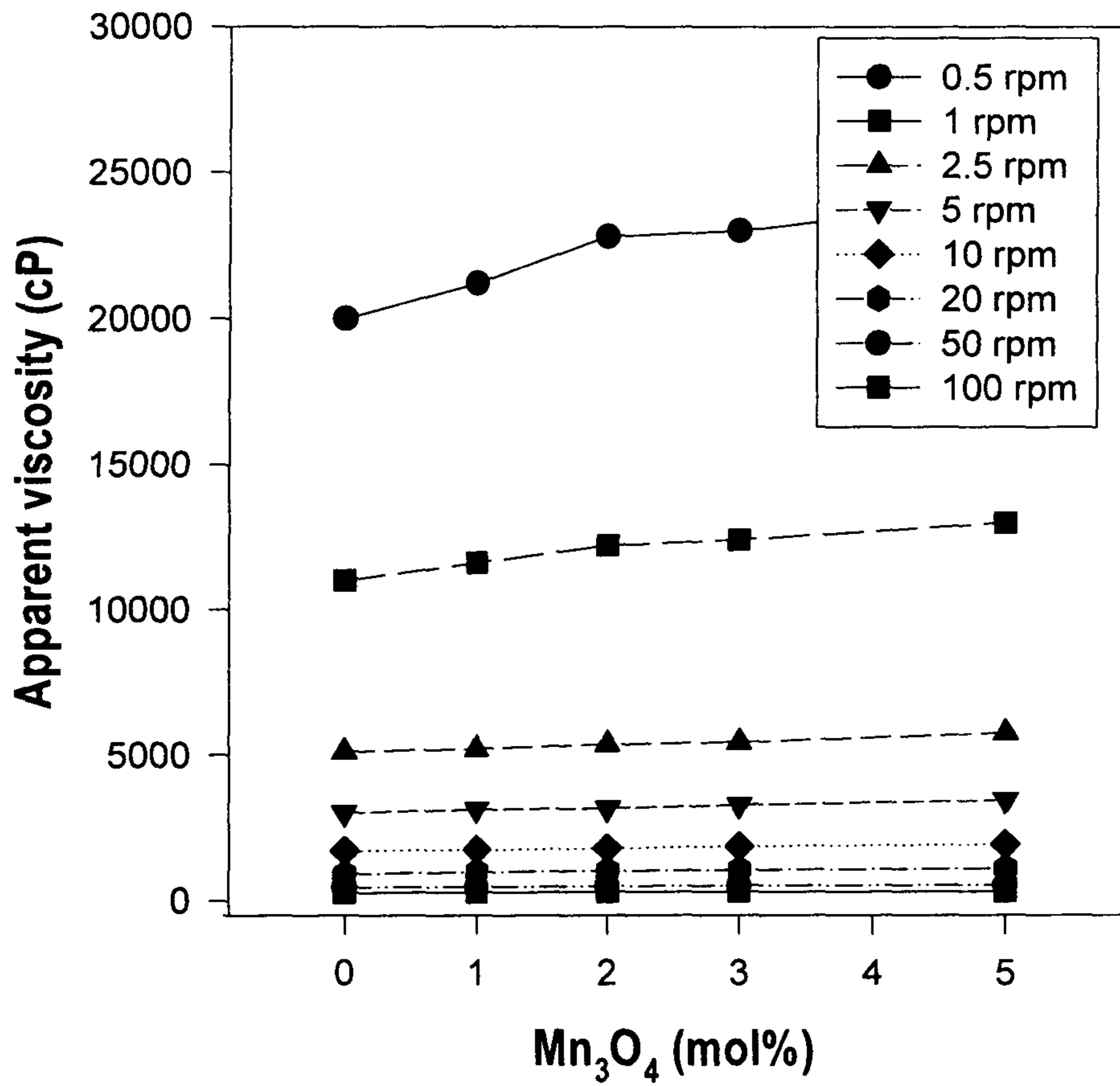
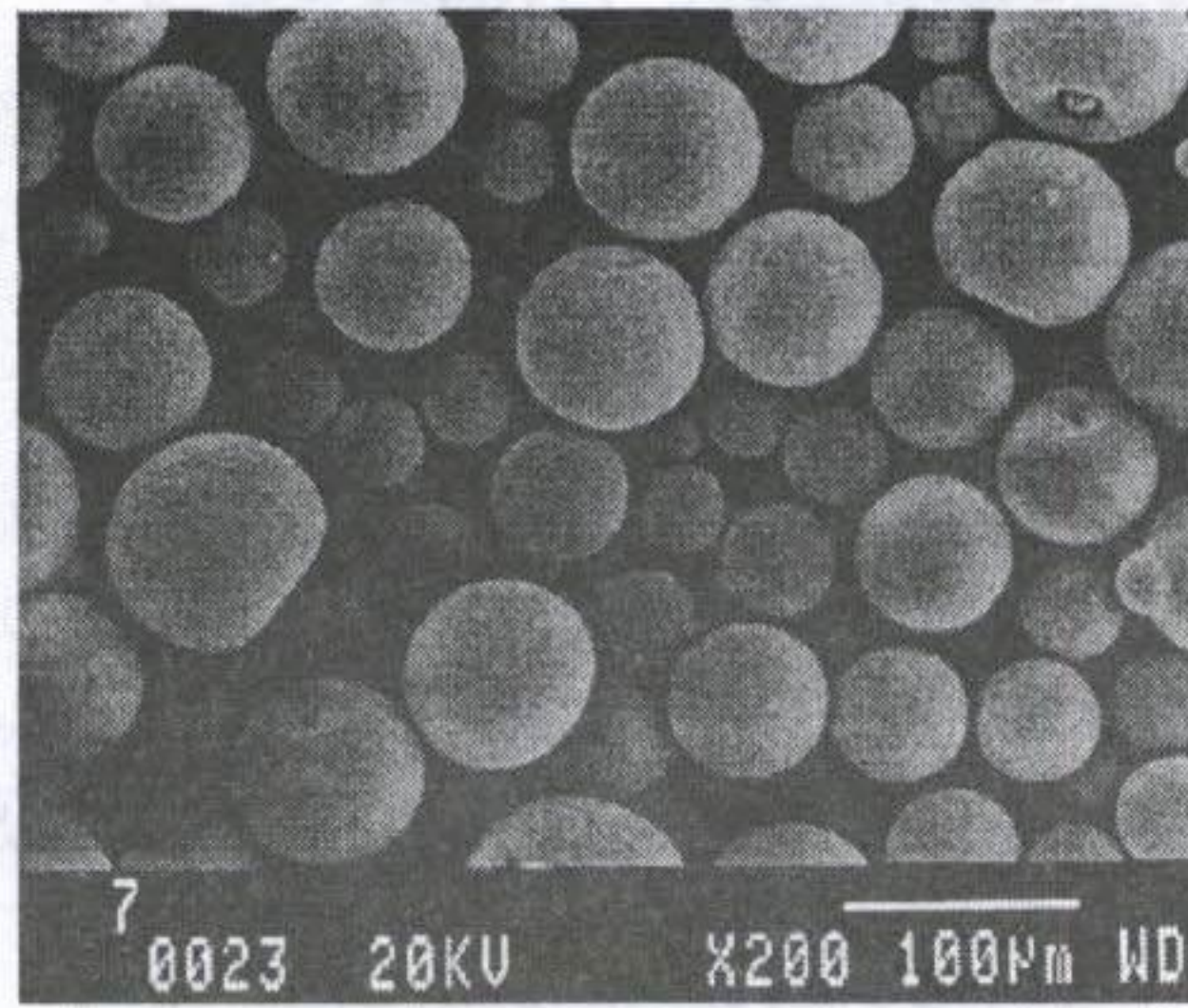
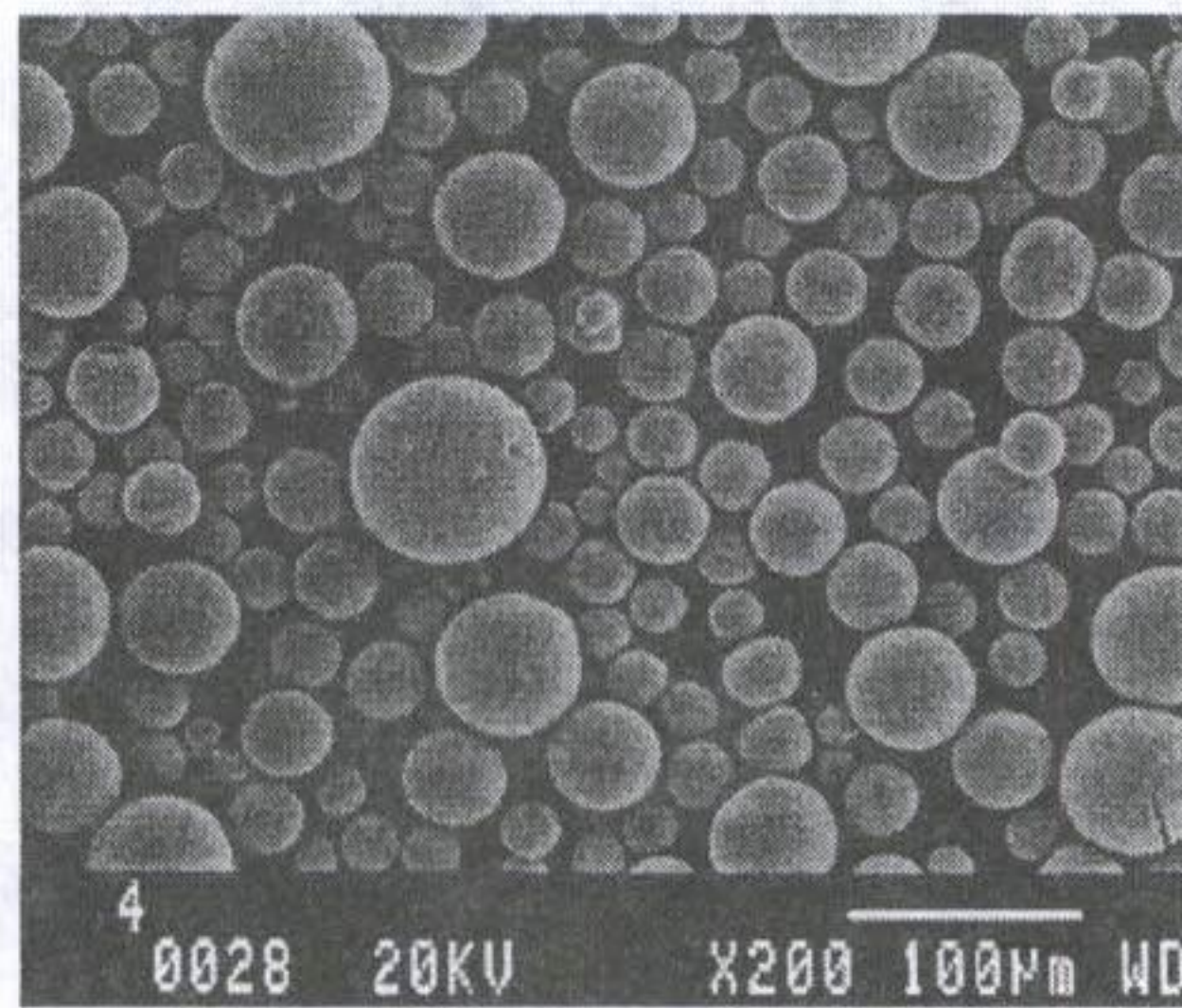


Fig. 4-2. Apparent viscosity of 30 vol% slip vs. doping of Mn₃O₄

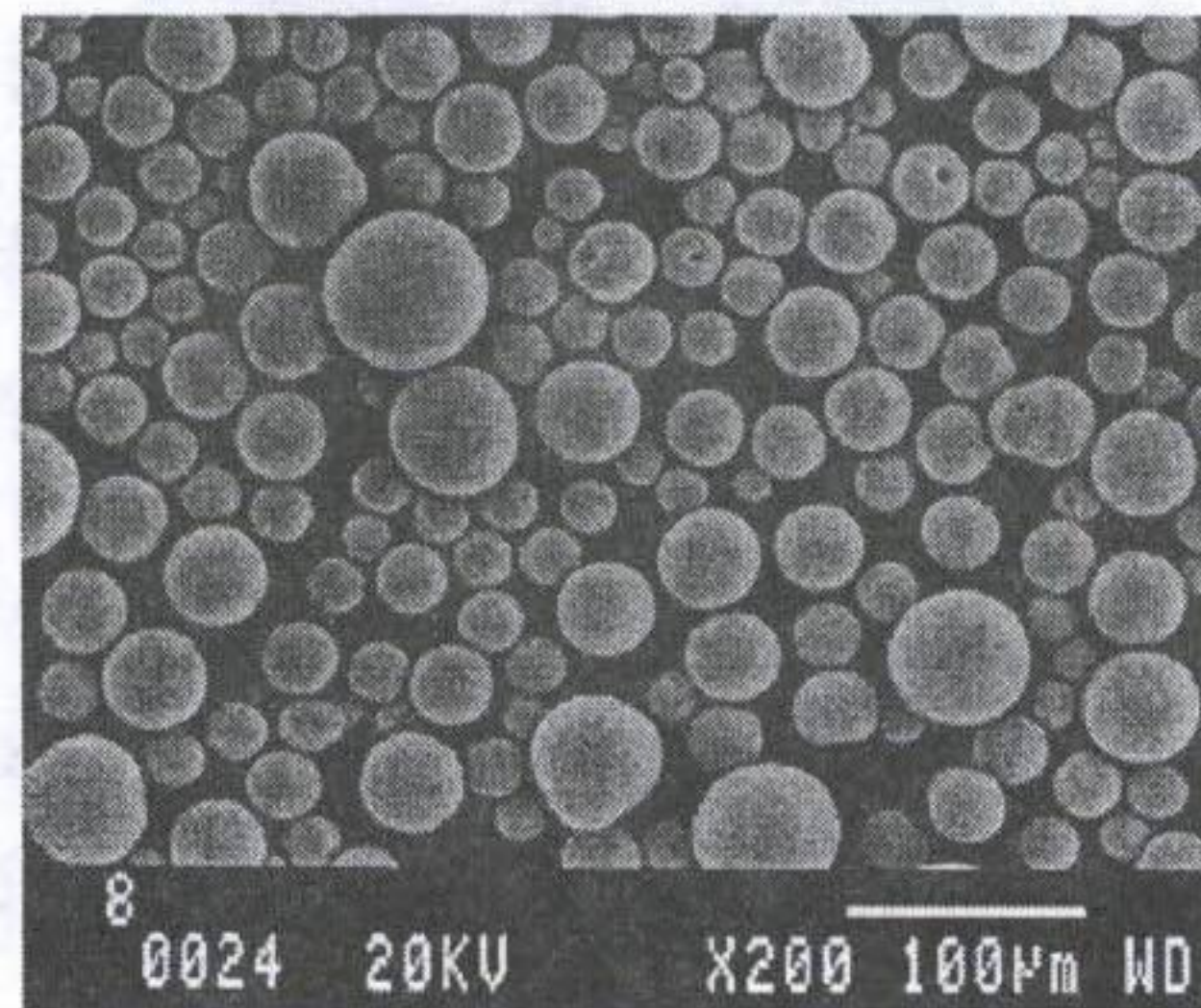
따라서, 슬립의 분사량을 240 ~ 260 g/min으로 하고 회전판의 회전수를 7,000 ~ 13,000 rpm 범위에서 과립의 크기를 조사하고 Fig. 4-3에 나타내었다. 그 결과, 회전판의 회전수가 증가할수록 과립의 크기가 작아지고 있음을 확인할 수 있었고, 과립의 입도 분포는 큰 것과 작은 것이 함께 공존하는 bimodal의 형태를 나타내었다. 또한, 슬립의 분사량에 따라 과립의 크기 및 형상에 대하여 조사한 결과를 Fig. 4-4에 나타내었다. 원판의 회전수를 10,000 rpm으로 고정하고, 슬립의 분사량은 120, 180, 240, 260, 300, 360 g/min으로 하였다. 슬립의 분사량이 증가함에 따라 입자의 크기는 크게 변하지 않았으나 과립의 형태에 크게 영향을 주고 있음을 볼 수 있었다. 즉, 분사량이 적은 범위에서는 함몰된 과립의 형태를 일부 나타내는 것을 볼 수 있고, 분사량이 증가함에 따라 구형을 나타내고, 더욱 분사량이 증가하면 과립이 뭉쳐있는 형태를 나타내고 있음을 볼 수 있었다. 결국, 과립의 형태는 슬립의 분사량에 의해 형성된 액적의 농도와 수분증발의 속도와의 관계로 볼 수 있다. 본 실험에서 사용한 분무건조기에서는 열풍의 주입 온도(180℃)는 일정하므로 상대적으로 액적의 농도에 따라 수분 증발속도가 변하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 슬립의 분사량이 적은 범위에서는 건조열량이 과다하여 액적의 증발속도가 빨라지고 이는 과립의 표면 건조속도가 내부 건조속도에 비하여 빠르게 진행할 것으로 사료된다. 즉, 과립 내부의 증기압이 높아지고 높아진 증기압이 일시에 완화되면서 함몰된 과립의 형태를 나타낸 것으로 보인다. 또한, 점차 액적의 농도가 증가하여 액적의 표면과 내부의 건조속도가 일치하는 범위에서는 액적의 형상을 그대로 유지할 수 있어 구형의 과립이 형성된 것으로 보인다. 그러나, 분사량이



(a)

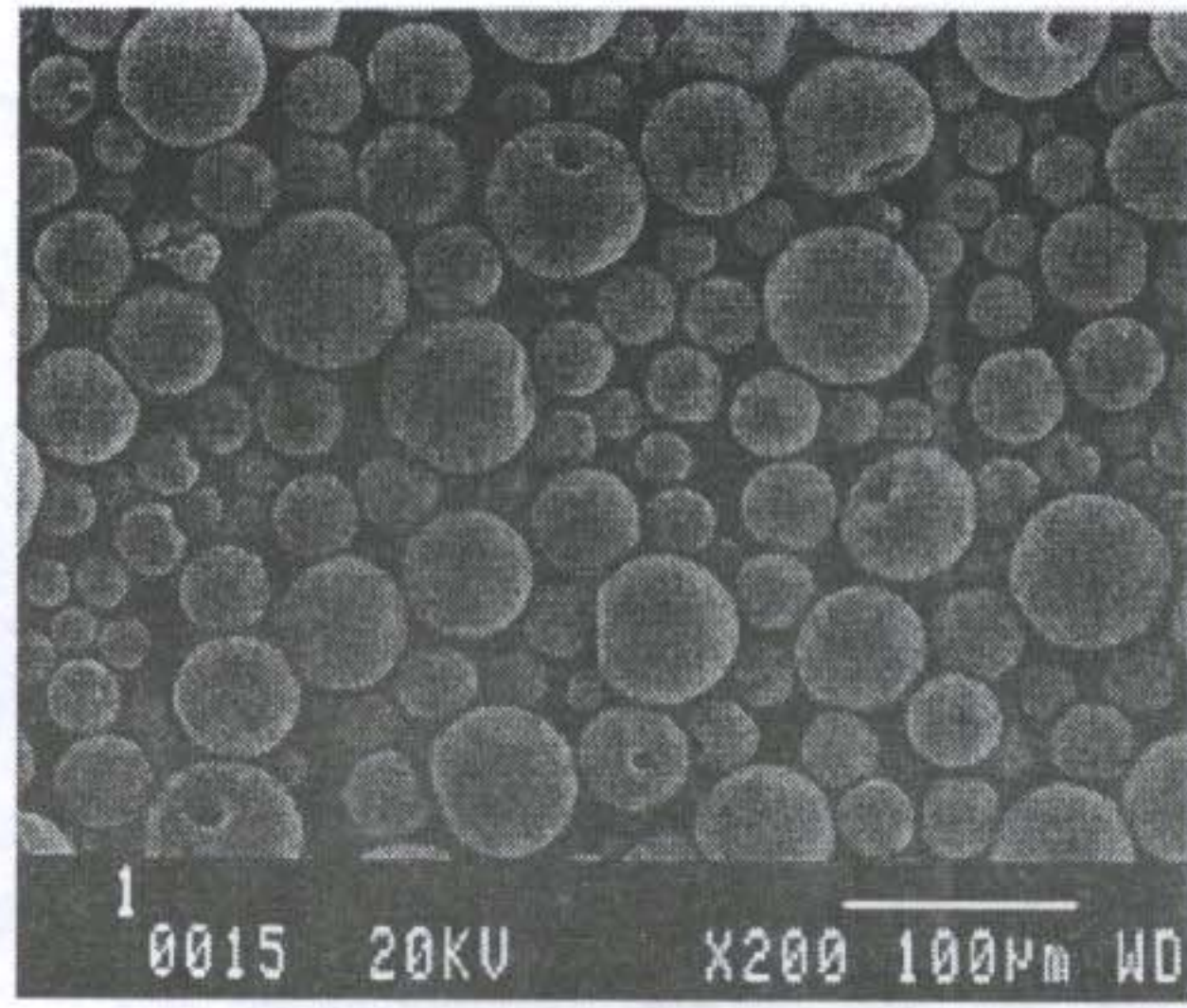


(b)

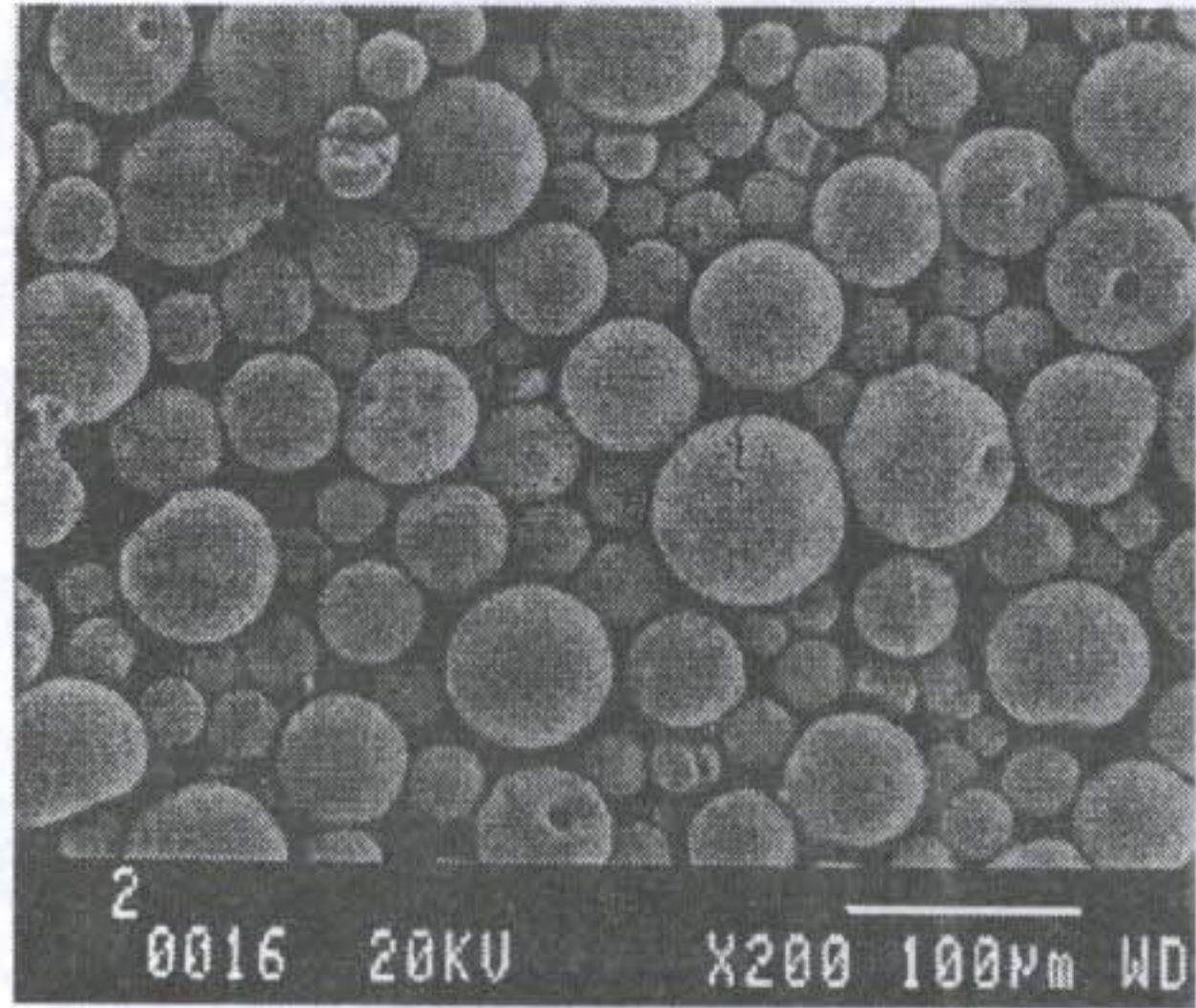


(c)

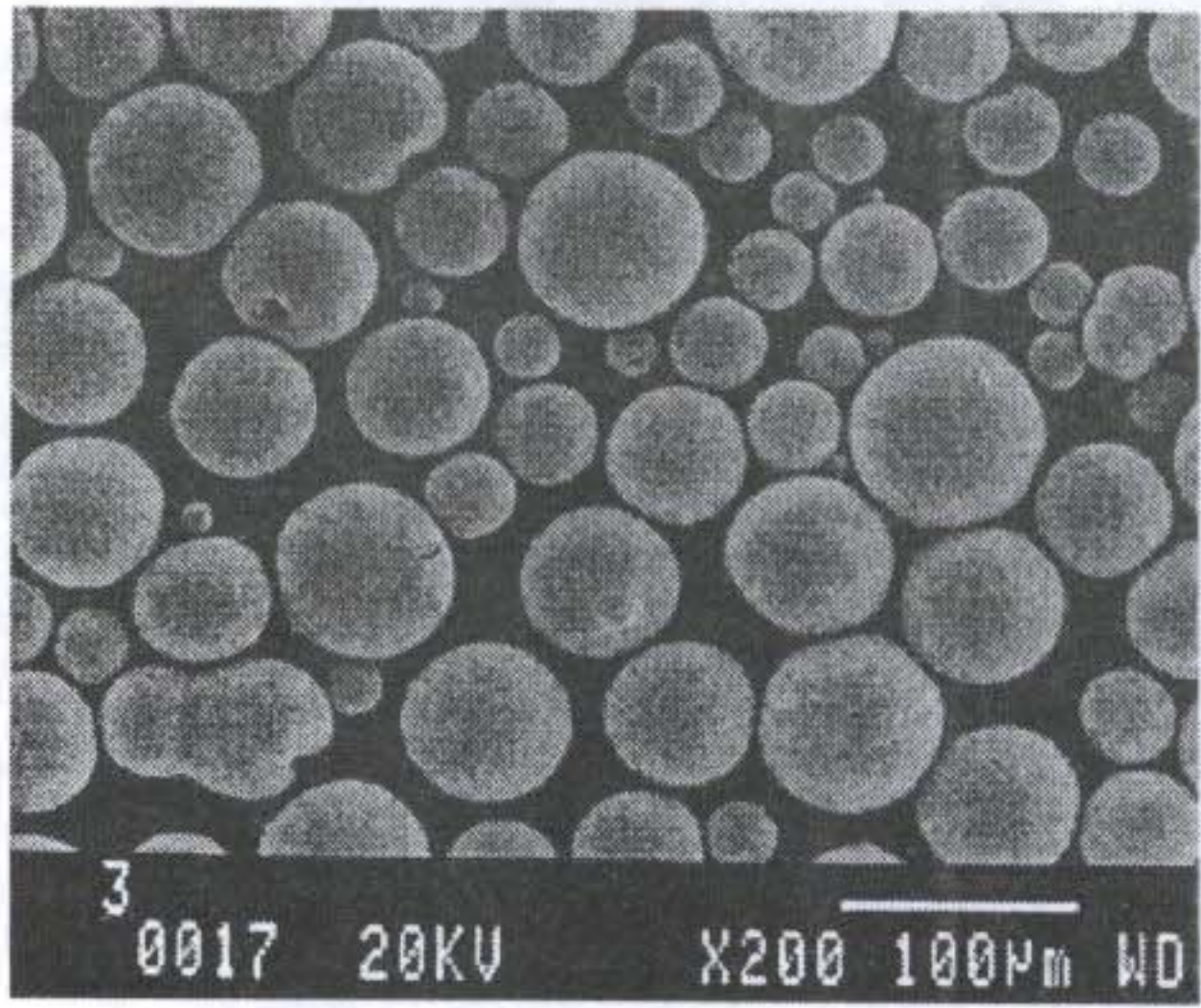
Fig. 4-3. SEM photographs of $(2\text{Mn}-98\text{Ti})\text{O}_2$ granule.
(a) 7,000 rpm, (b) 10,000 rpm, (c) 13,000 rpm



(a)

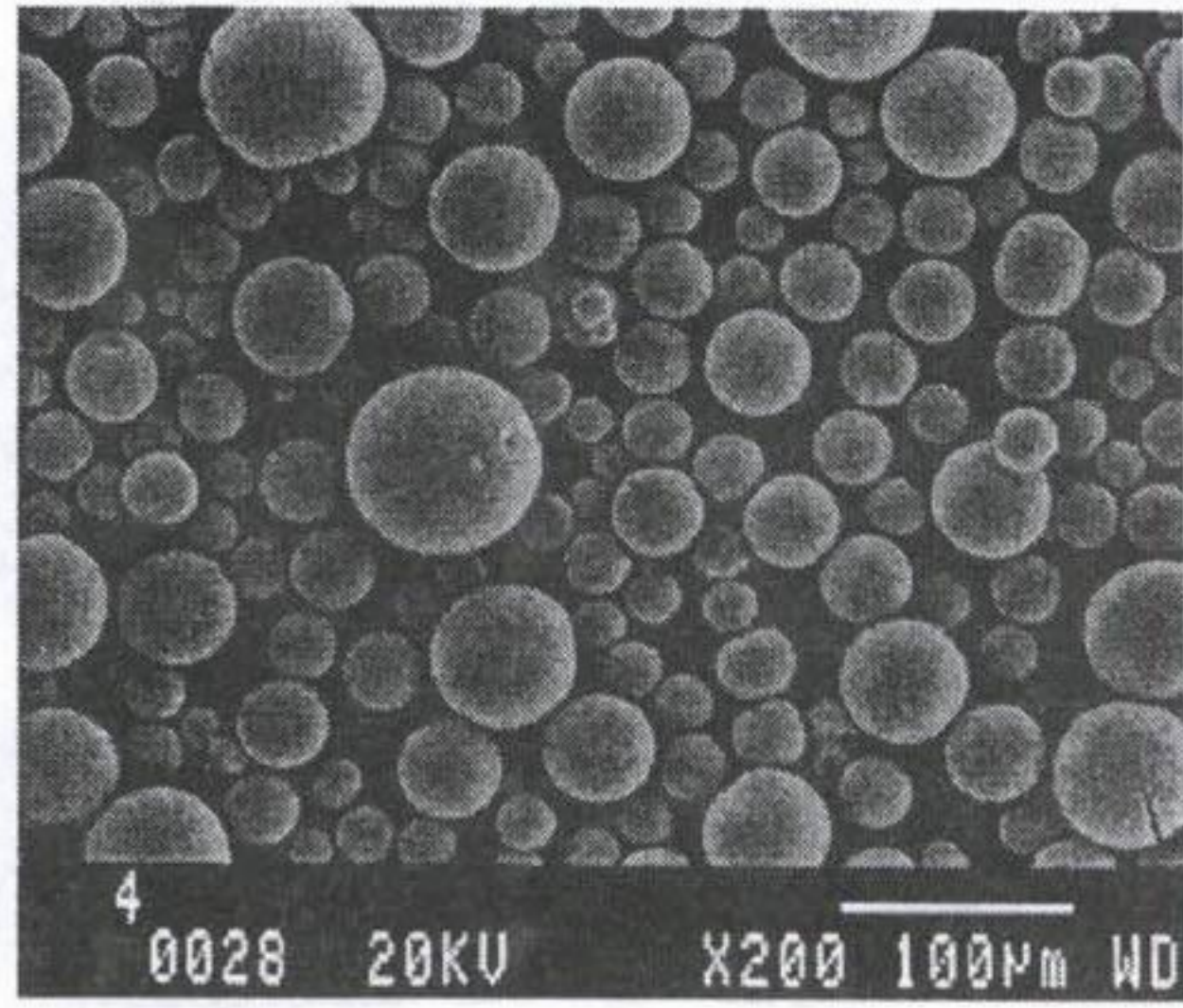


(b)

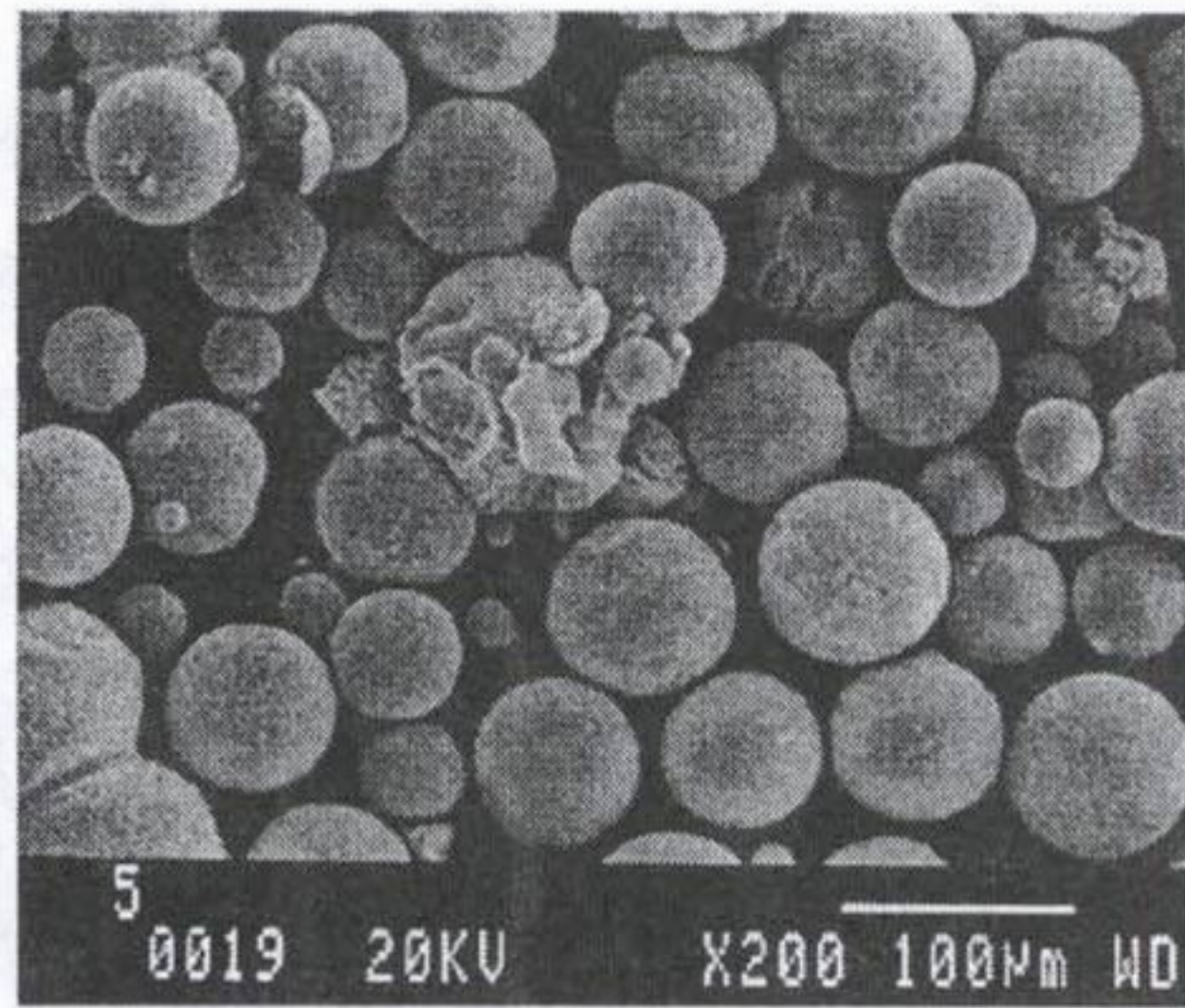


(c)

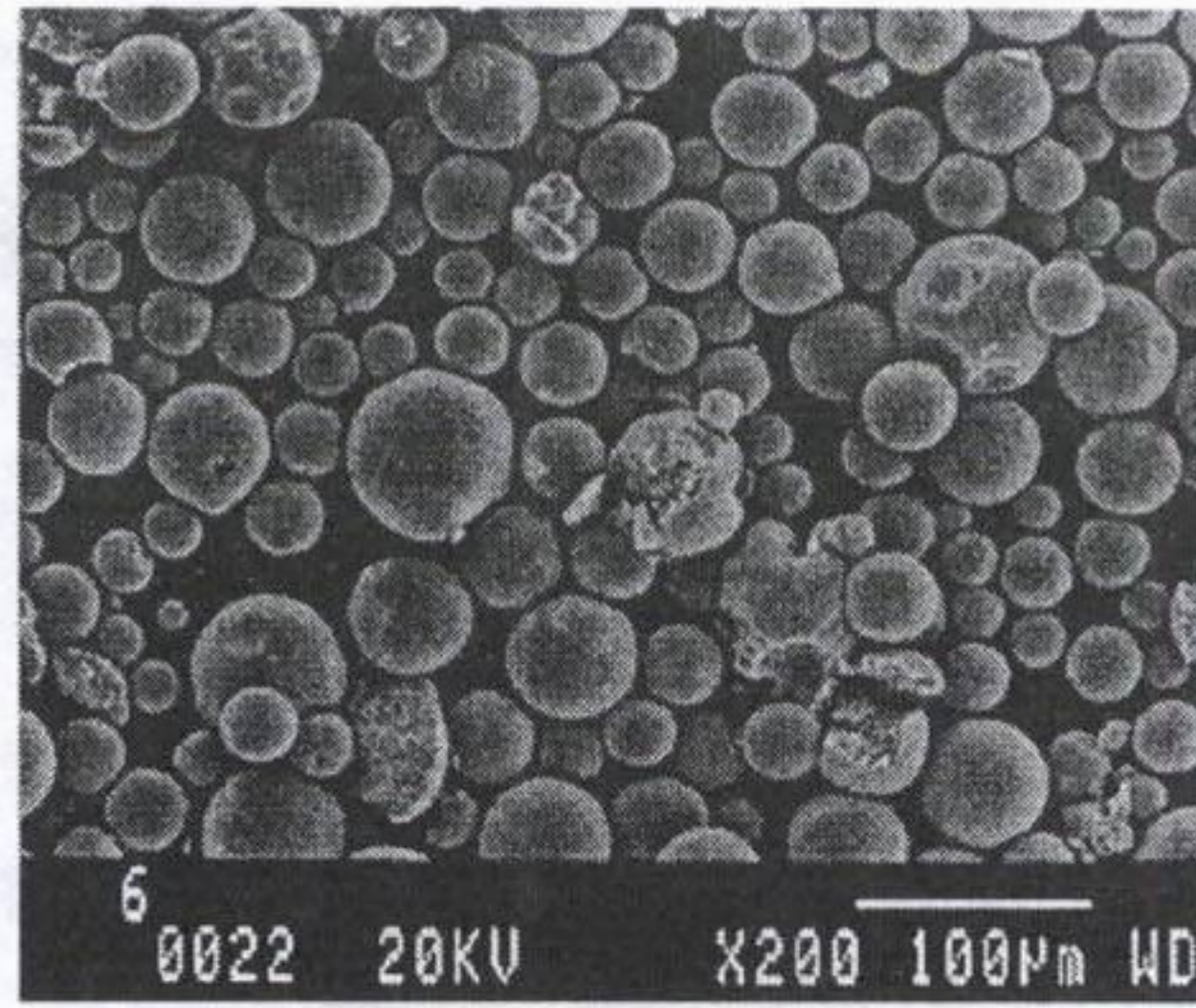
Fig. 4-4. SEM photographs of $(2\text{Mn}-98\text{Ti})\text{O}_2$ granule.
(a) 120 g/min, (b) 180 g/min, (c) 240 g/min



(d)



(e)



(f)

(to be continued.)

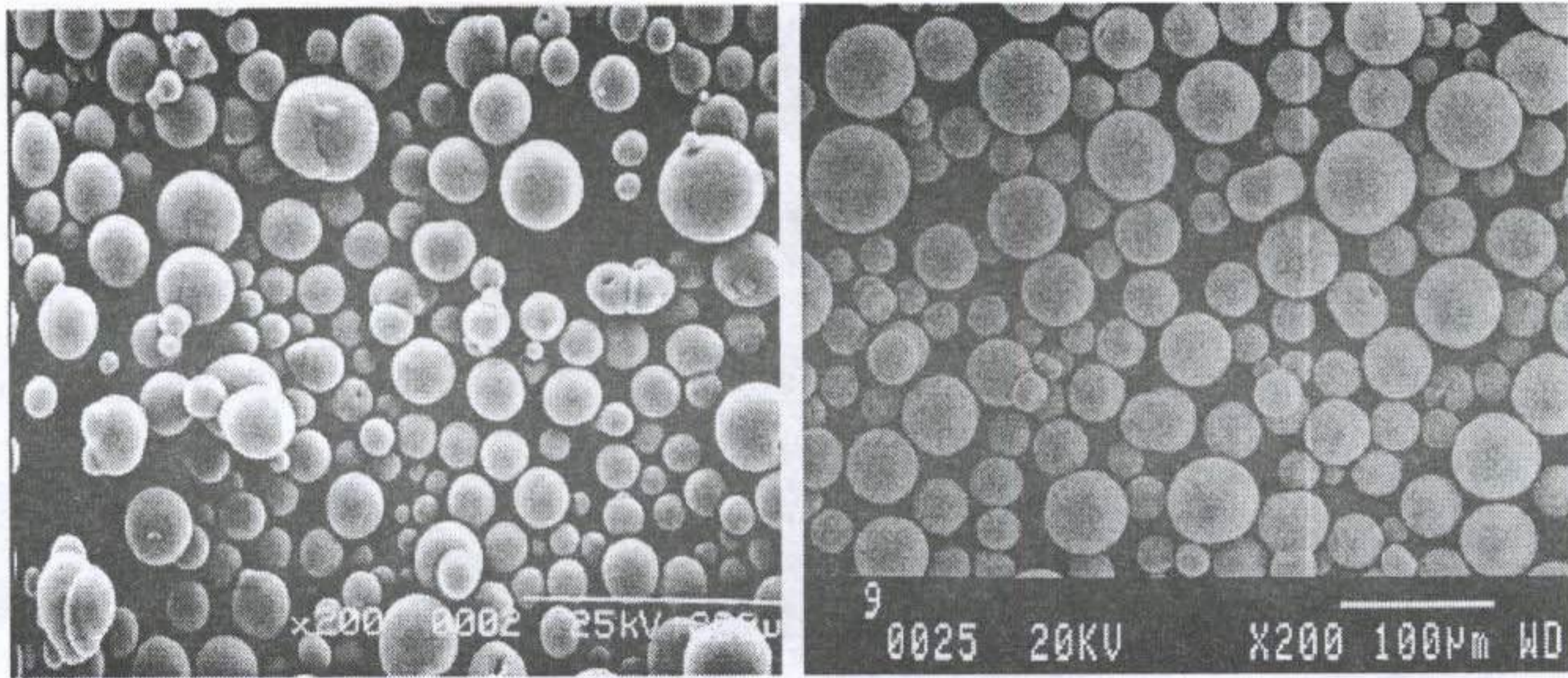
(d) 260 g/min, (e) 300 g/min, (f) 360 g/min

과다하여 액적의 농도가 너무 높아지면 액적이 커지거나 액적이 응집된 형태로 건조가 진행되고 있음을 볼 수 있었다. 구형의 과립을 제조하는데 적당한 분사량은 240 ~ 260 g/min인 것을 알 수 있었다. Fig. 4-5는 이산화 티탄에 망간의 첨가량을 0 ~ 5 mol% 첨가하여 제조한 과립의 형태를 조사한 결과이다. 앞의 Fig. 4-3과 4-4의 결과를 통하여 최적화된 상태에서 과립을 제조하였으므로 과립은 모두 구형의 형태를 나타내고 있었고 과립의 크기는 약 30 ~ 50 μm 로 나타났다.

2. 과립의 환원

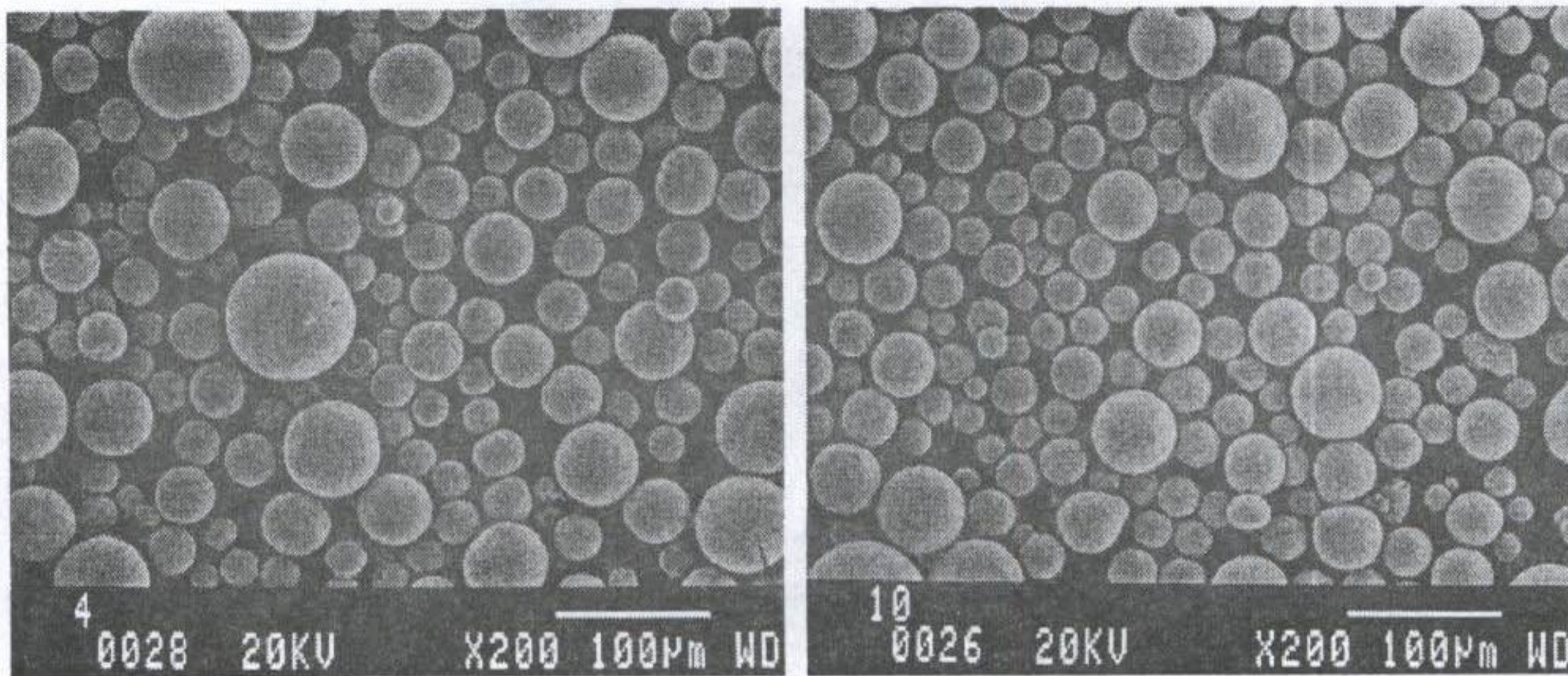
가. 이산화 티탄의 환원

제조된 이산화 티탄 과립을 환원에 따른 입자의 형태 및 상(phase) 변화를 살펴보고자 한다. 제조한 과립을 700 ~ 1,000 $^{\circ}\text{C}$, 5 시간 공기 중에서 열처리한 형상을 Fig. 4-6에 보였다. 700 ~ 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 열처리하여도 과립 중 입자의 크기는 원료과 거의 같은 상태를 나타내고 있었다. 한편, 흑연 전기로를 사용하여 kg 단위의 과립을 수소 분위기에서 700 ~ 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 범위로 5 시간 환원한 시편의 전자현미경 관찰 결과를 Fig. 4-7에 나타내었다. 수소분위기에서 환원을 진행하면 700 $^{\circ}\text{C}$ 부터 입자의 성장이 시작되어 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 침상의 형태를 뚜렷이 나타내고 있었다. 그 이상의 온도에서는 점차적으로 입자의 소결이 진행되고 있으며, 환원온도 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 과도한 입자의 성장에 의해 과립이 하나의 입자로 소결되어 버린 것을 알 수 있다. 이 때 환원이 진행됨에 따라 저차 티탄이 형성되는 상 변화를 Fig. 4-8에 나타내었다. 원료는 아나타제상임을 확인할 수 있었고, 이를 환원하



(a)

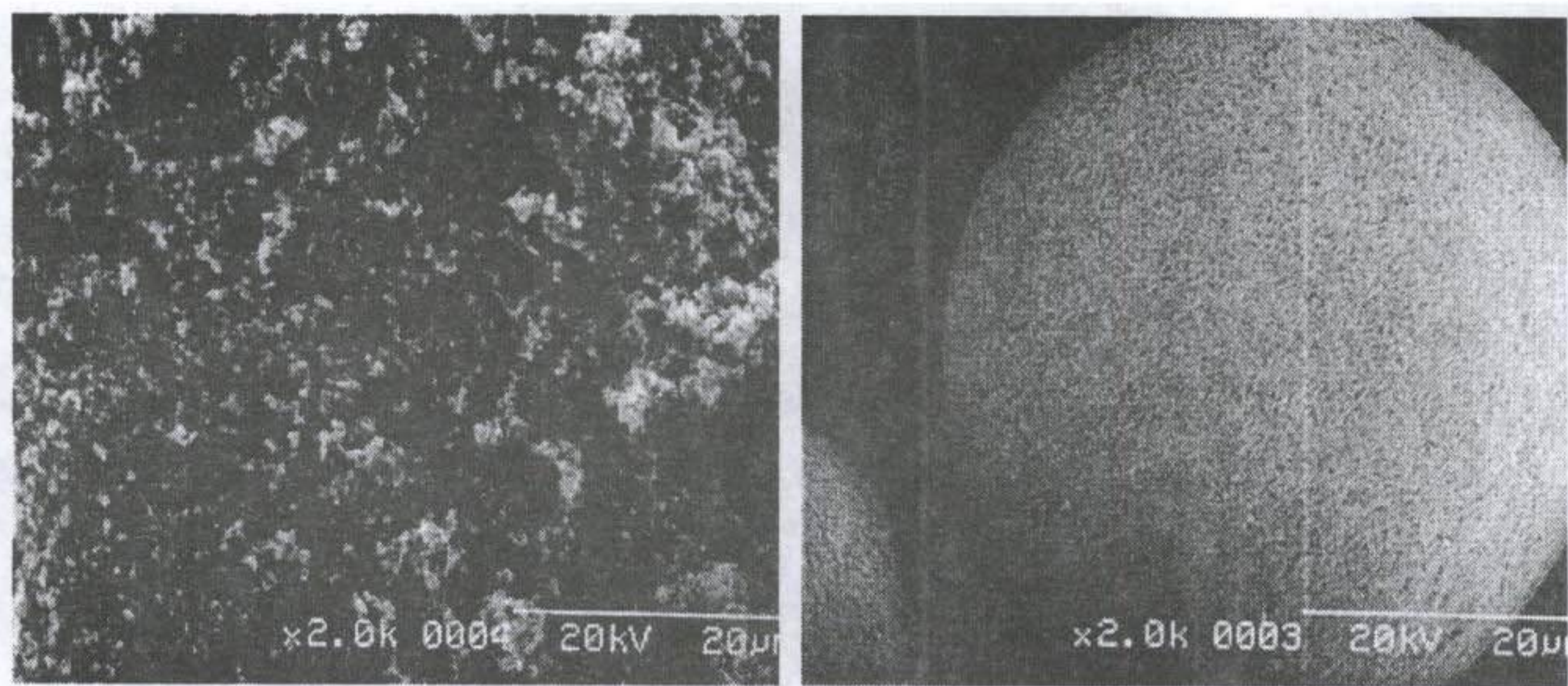
(b)



(c)

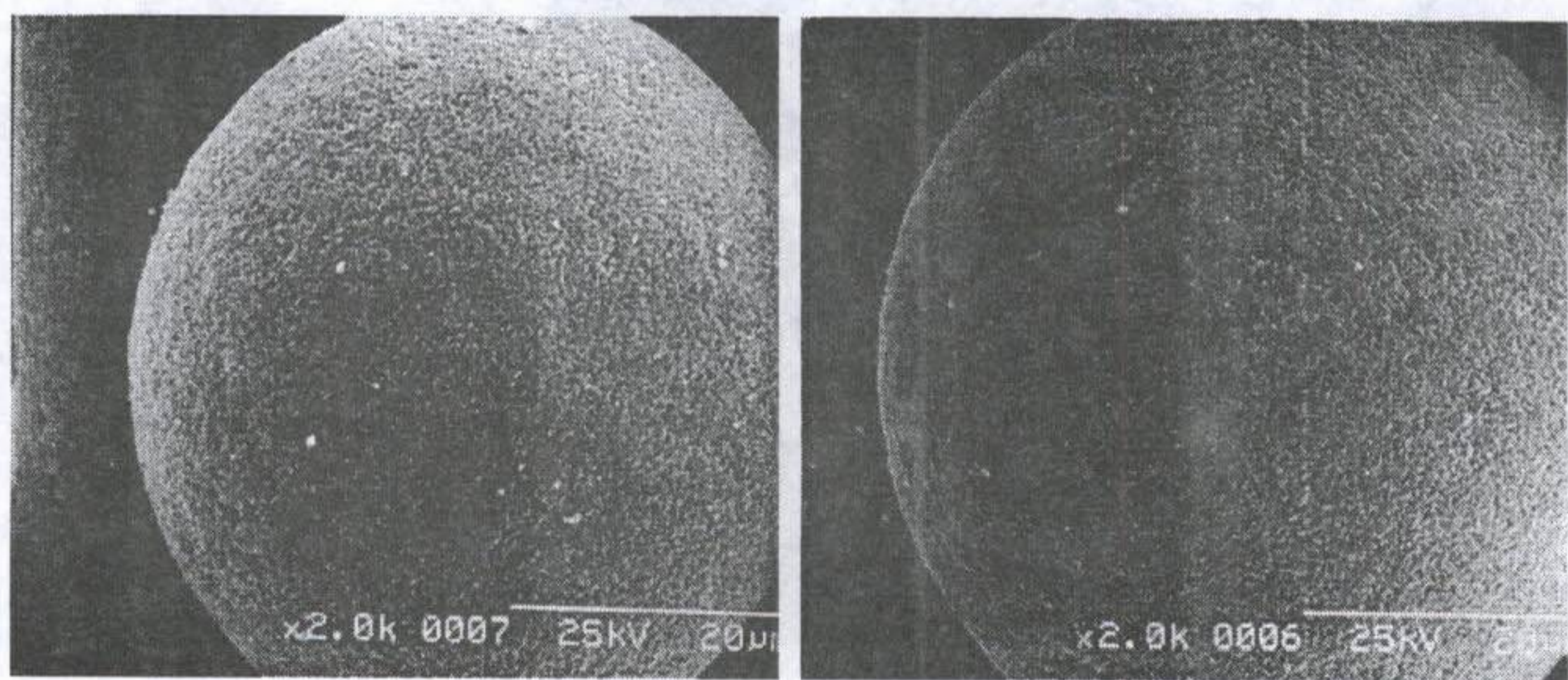
(d)

Fig. 4-5. SEM photographs of TiO_2 granule doped Mn_3O_4 .
(a) 0 mol%, (b) 1 mol%, (c) 2 mol%, (d) 3 mol%



(a)

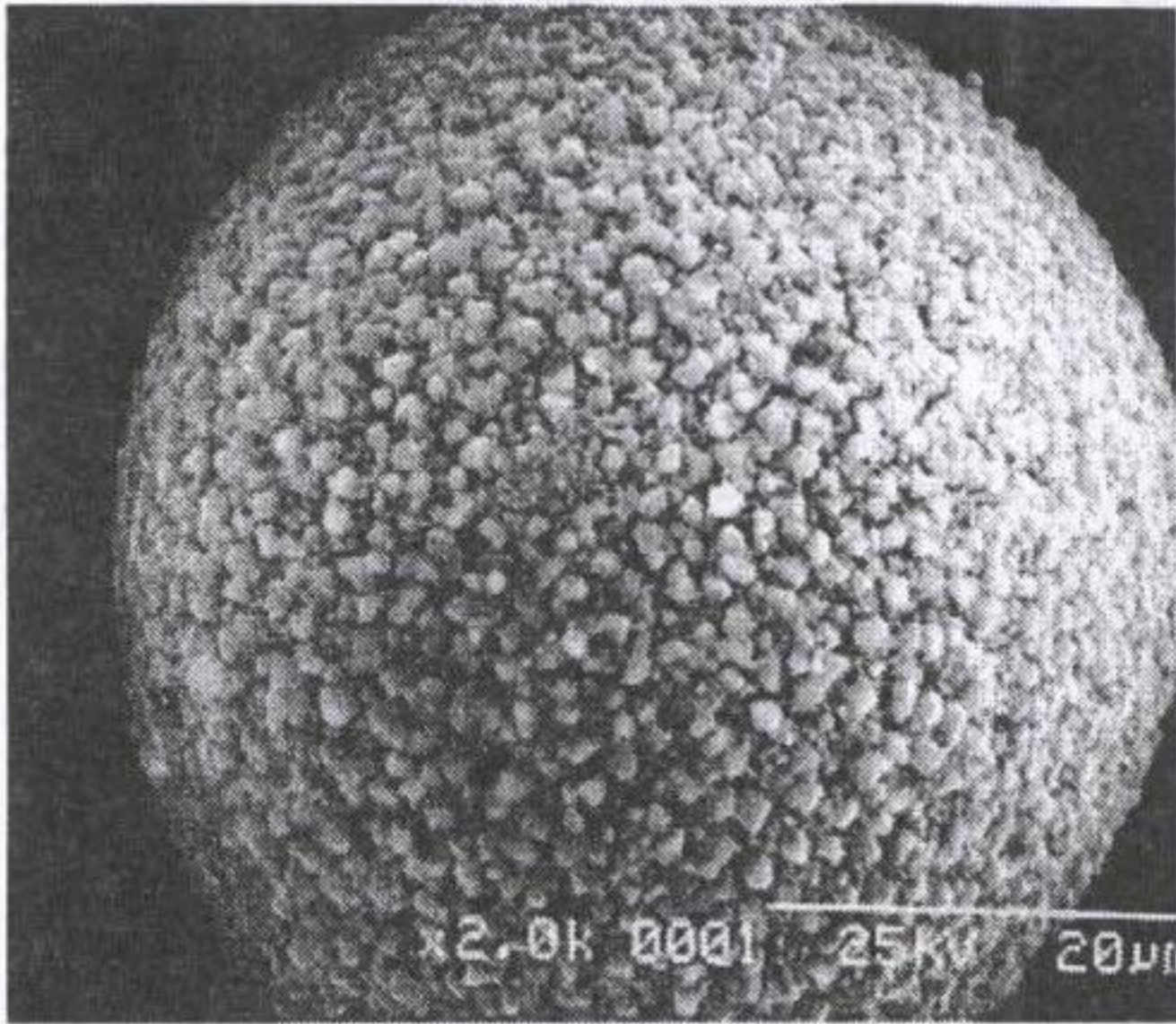
(b)



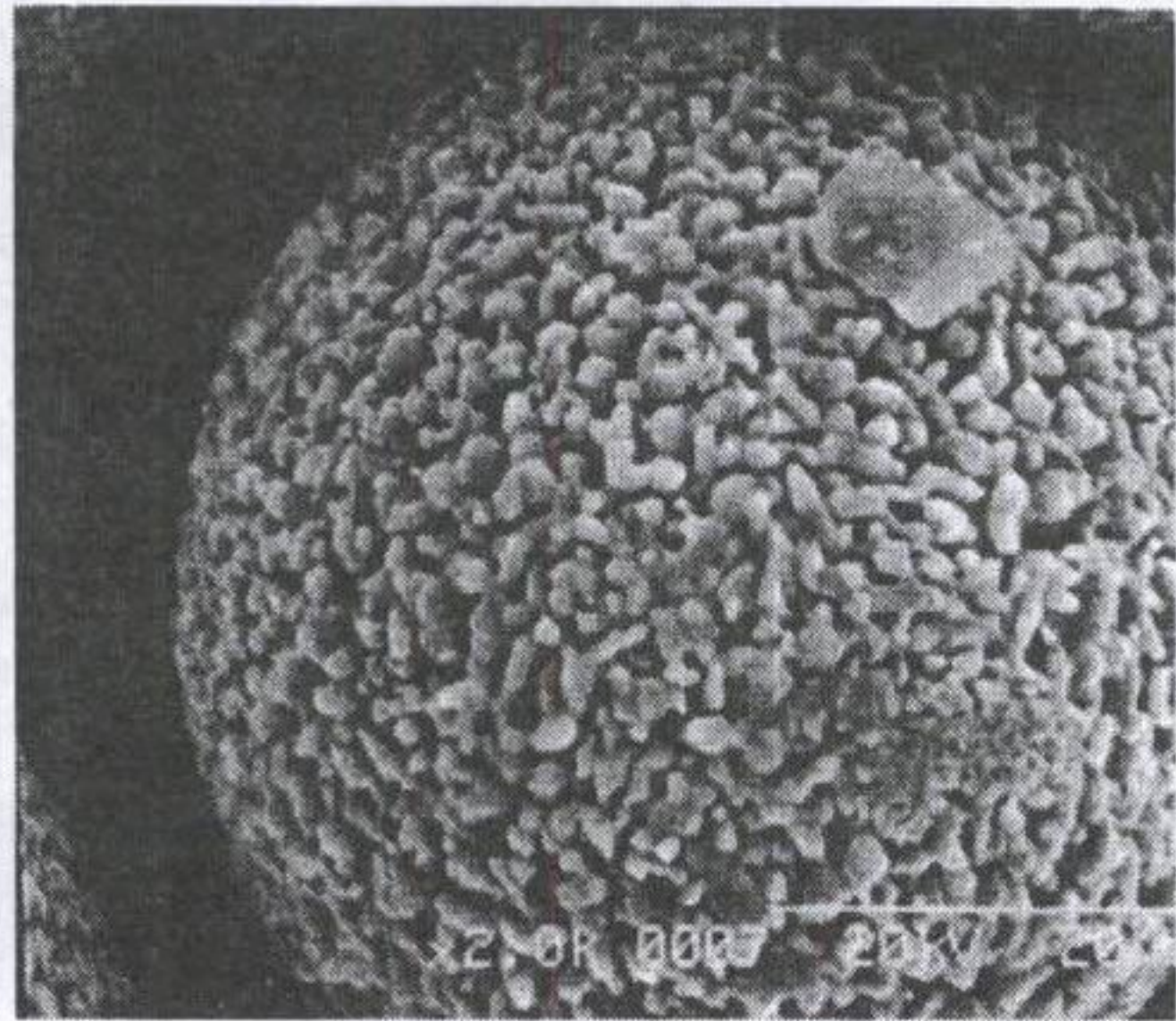
(c)

(d)

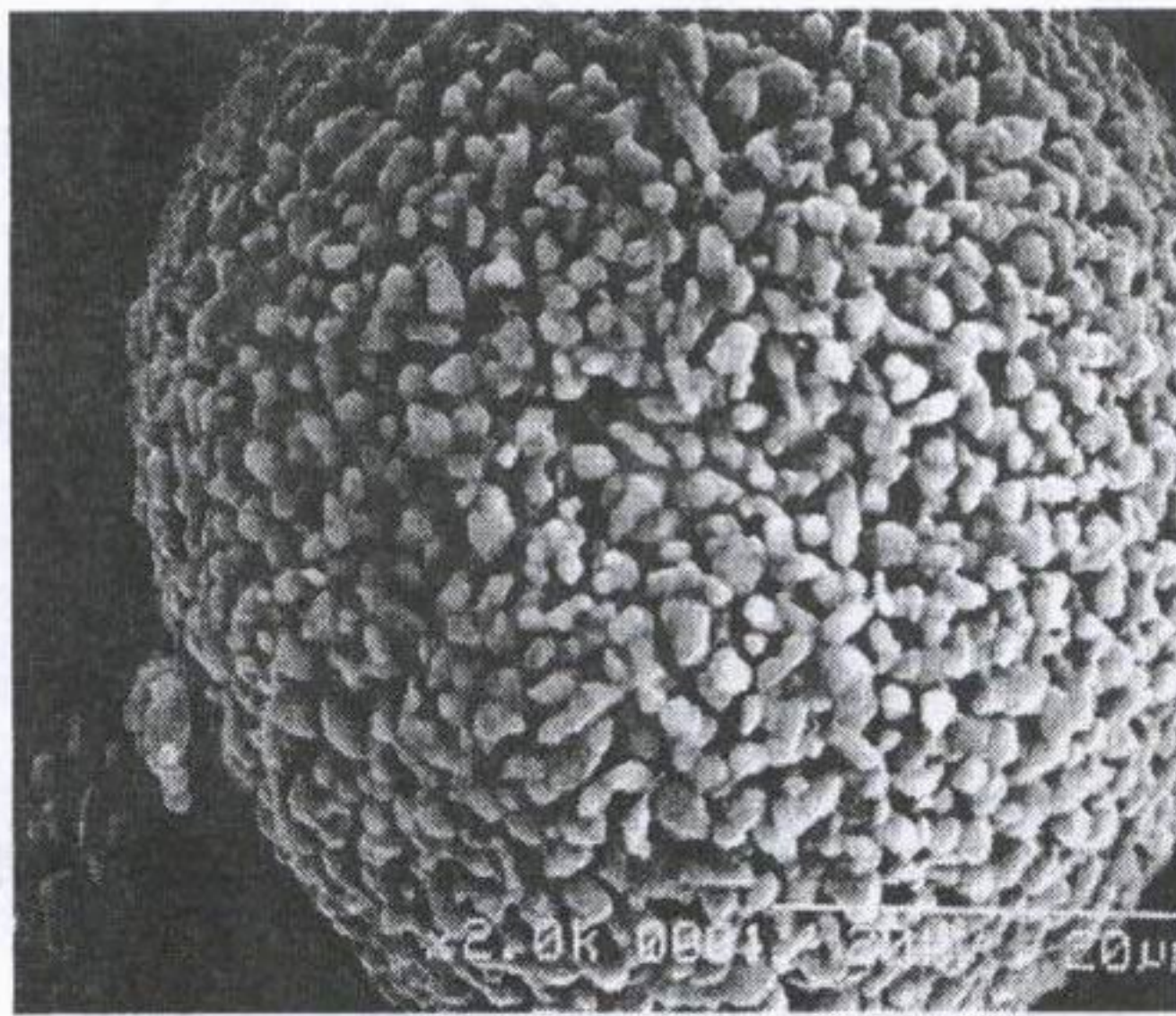
Fig. 4-6. SEM photographs of raw material and calcined TiO_2 granule.
(a) raw material, (b) 700°C , (c) 800°C , (d) $1,000^\circ\text{C}$



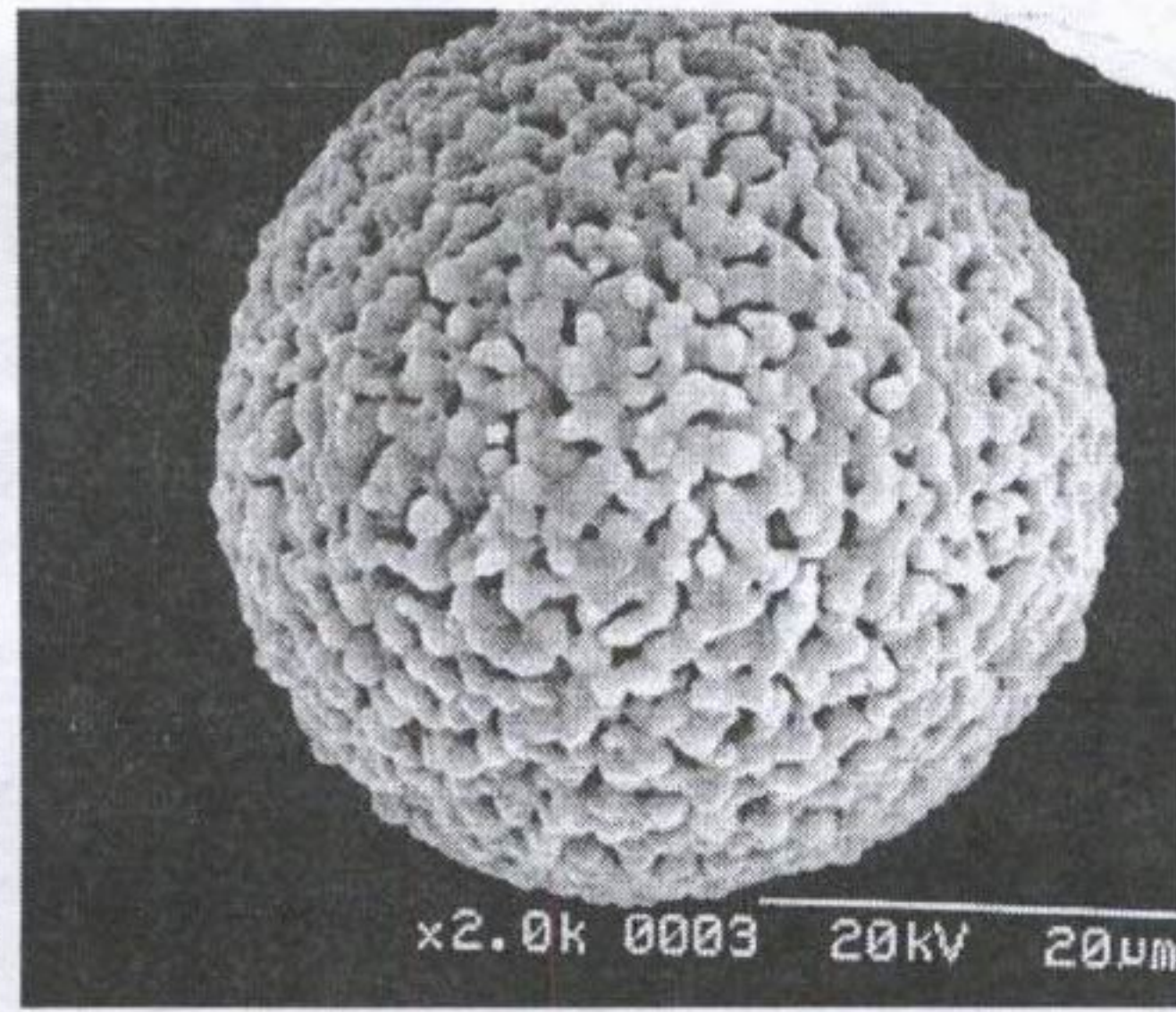
(a)



(b)

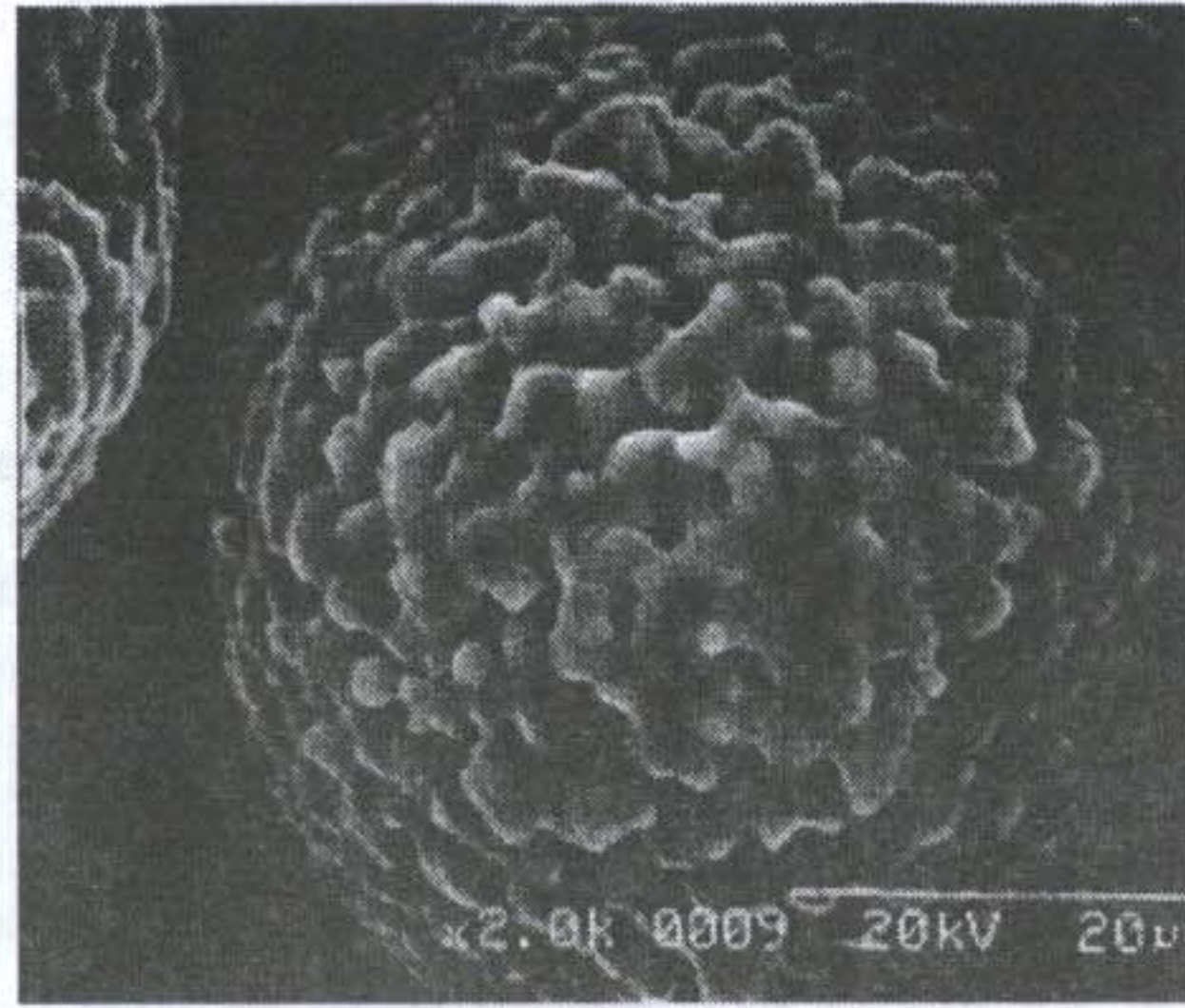


(c)

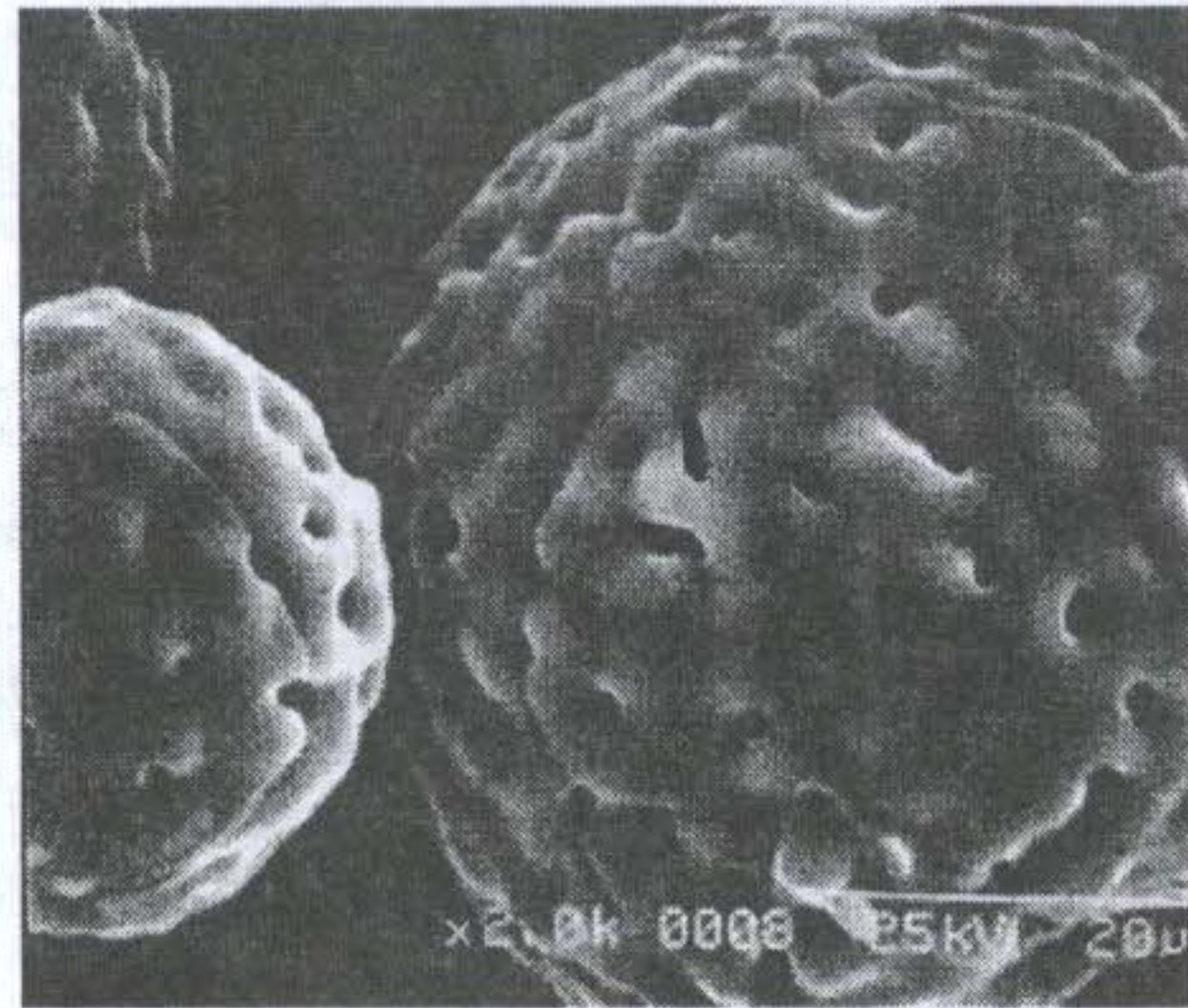


(d)

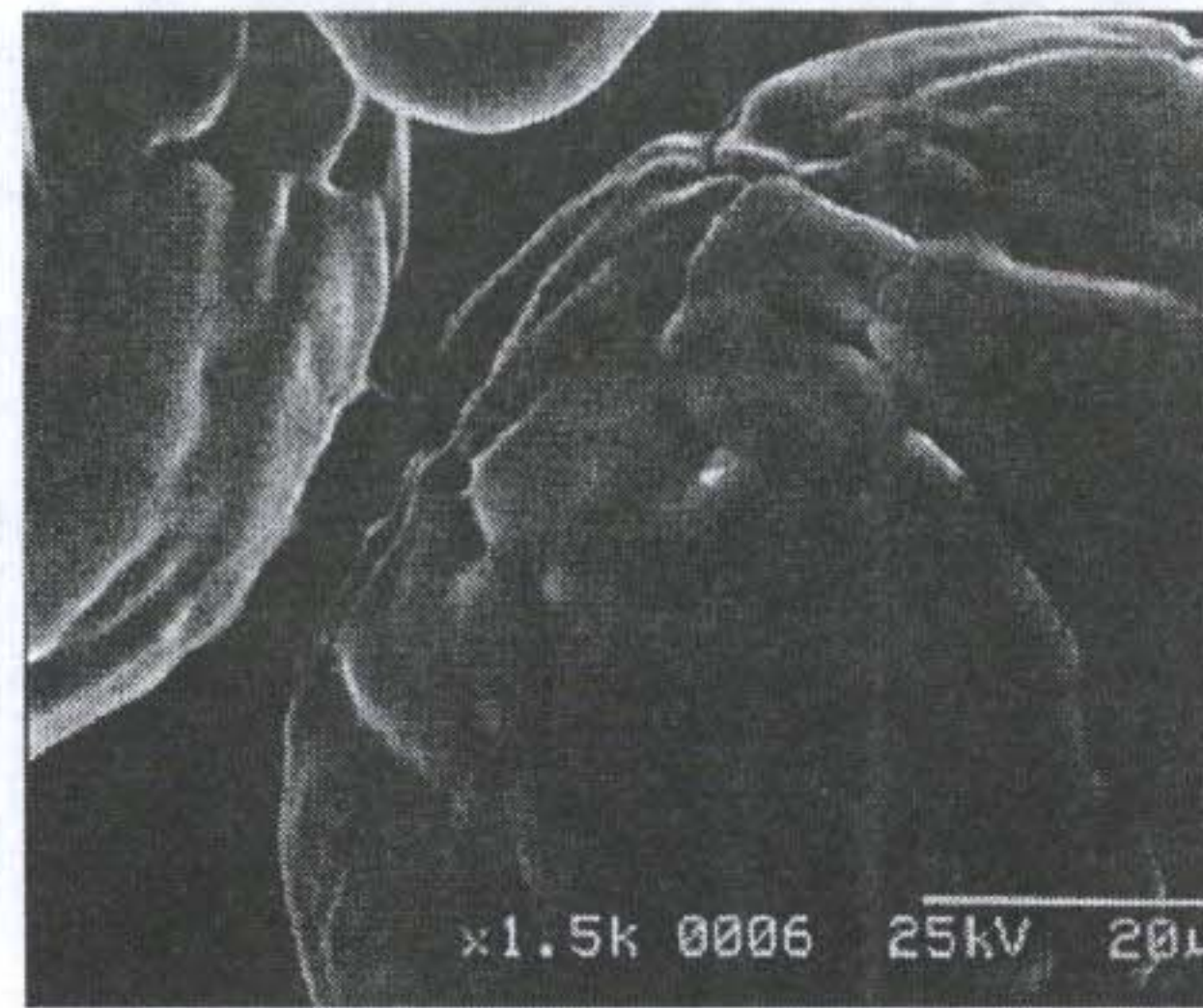
Fig. 4-7. SEM photographs of TiO_x granule reduced for 5h.
(a) 700°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C



(e)



(f)



(g)

(to be continued.)

(e) 1,000°C, (f) 1,100°C, (g) 1,200°C

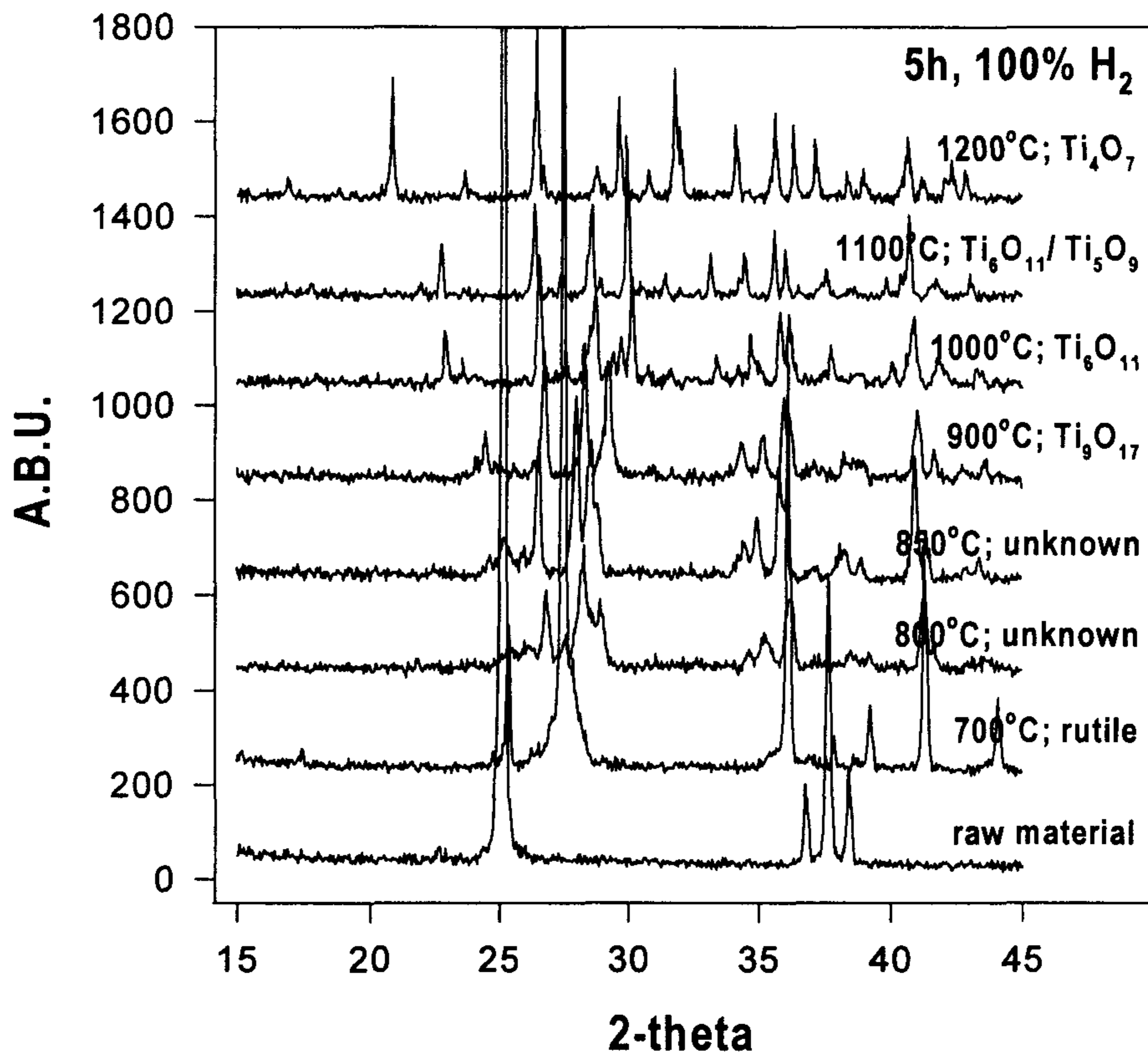


Fig. 4-8. XRD patterns of reduced TiO₂ granule by H₂.

면 700°C에서는 루타일상을 나타내고 점차 환원온도가 높아짐에 따라 800 ~ 850°C에서는 JCPDS 카드상의 미확인 물질로 그리고 900°C에서는 Ti_9O_{17} , 1,000°C에서는 Ti_6O_{11} , 1,100°C에서는 Ti_6O_{11}/Ti_5O_9 의 복합상, 그리고, 1,200°C에서는 Ti_4O_7 의 단일상임을 확인할 수 있었다.

결국, 실험실적 규모이지만, kg 단위의 저차 티탄의 제조가 가능하였다. 또한, 초기의 서브마이크론 크기의 이산화 티탄을 환원하면 2 ~ 3 μm 크기로 입성장한 저차 티탄을 얻게됨을 알 수 있었다.

나. 망간이 첨가된 이산화 티탄의 환원

망간이 2 mol% 첨가된 이산화 티탄 과립을 관상로를 사용하여 1000 ~ 1,100°C 범위에서 10 시간 환원을 진행하고 생성된 저차 티탄의 상분석 결과를 Fig. 4-9에 나타내었다. 모두 생성된 저차 티탄의 주된 상은 Ti_4O_7 이었으나, 1,000°C에서는 소량의 Ti_6O_{11} 가 잔존하고 있어 환원온도가 다소 낮음을 알 수 있다. 그러나, 1,100°C에서는 소량의 Ti_3O_5 가 나타나고 있어 다소 과환원 되었음을 알 수 있다. 한편, Fig. 4-10과 같이 1,050°C에서 5 ~ 10 시간 환원을 진행하고 생성된 저차 티탄의 상분석 결과를 보면, 5 ~ 7 시간 환원을 진행하면 Ti_6O_{11} 가 잔존하고 있어, 결국, 단일 상의 Ti_4O_7 를 제조하기 위해서는 1,000°C, 10 시간이 최적임을 도출할 수 있었다. 이때, 1,000 ~ 1,100°C 온도 범위에서 제조된 저차 티탄의 입자형상을 전자현미경 관찰한 결과를 Fig. 4-11에 나타내었다. 또한, 망간이 1 ~ 5 mol% 첨가된 과립을 1,050°C, 10 시간 환원하면 Fig. 4-12와 같다. 이때 생성된 상분석 결과를 나타내면 Fig. 4-13과 같고 망간이 1 mol% 첨가된

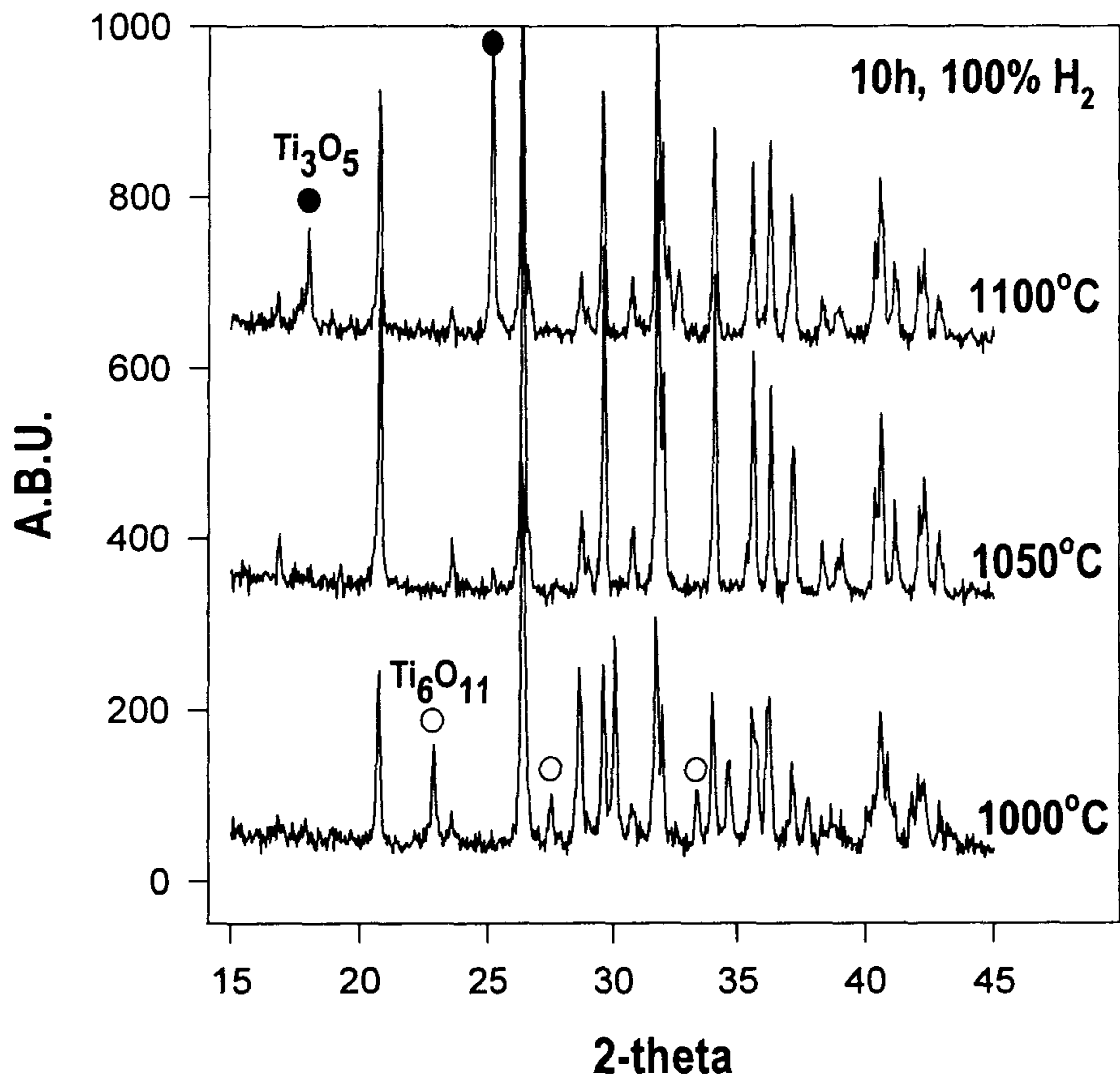


Fig. 4-9. XRD patterns of reduced (2Mn-98Ti)O₂ granule by H₂
Main phase is Ti₄O₇.

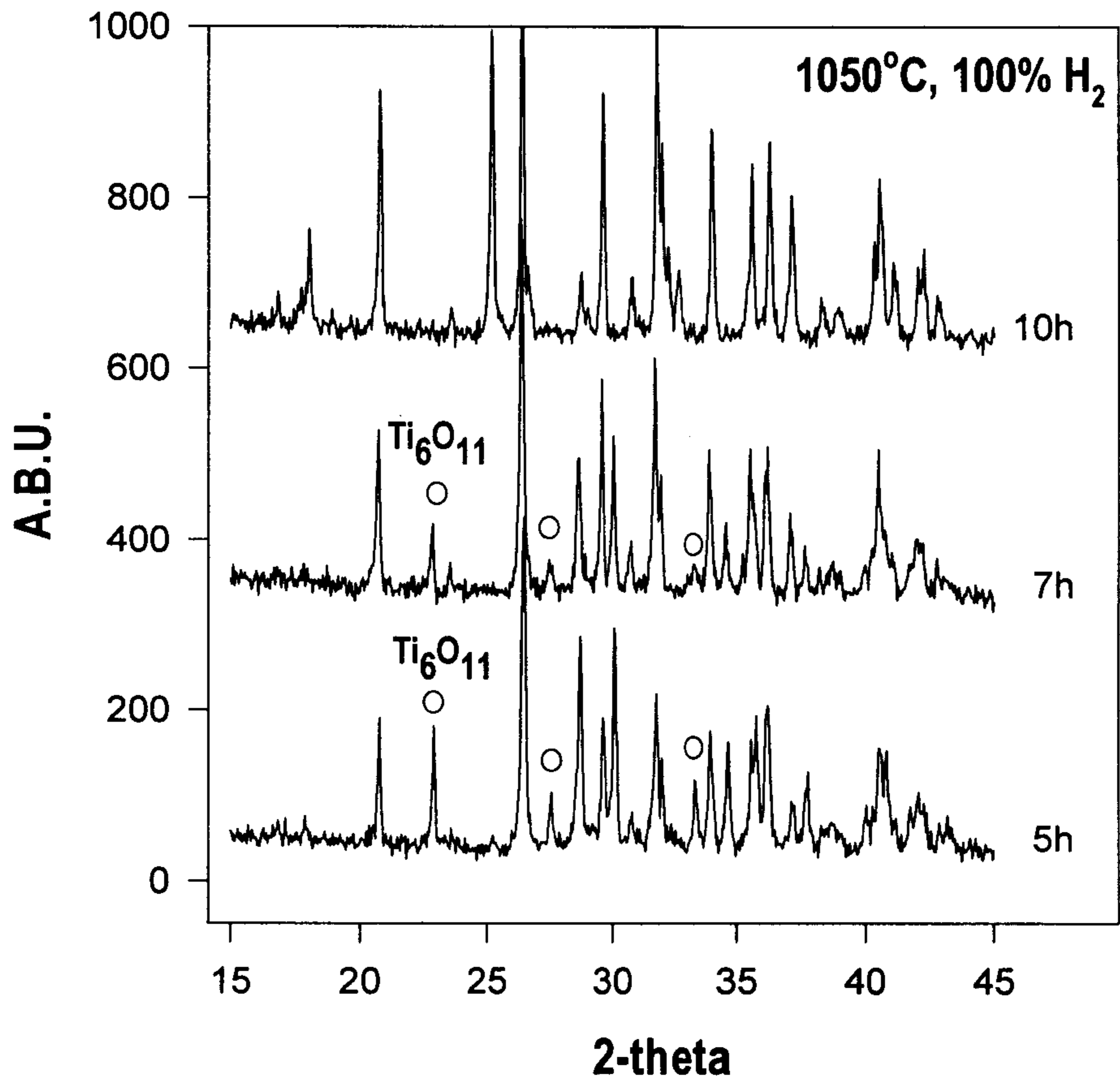
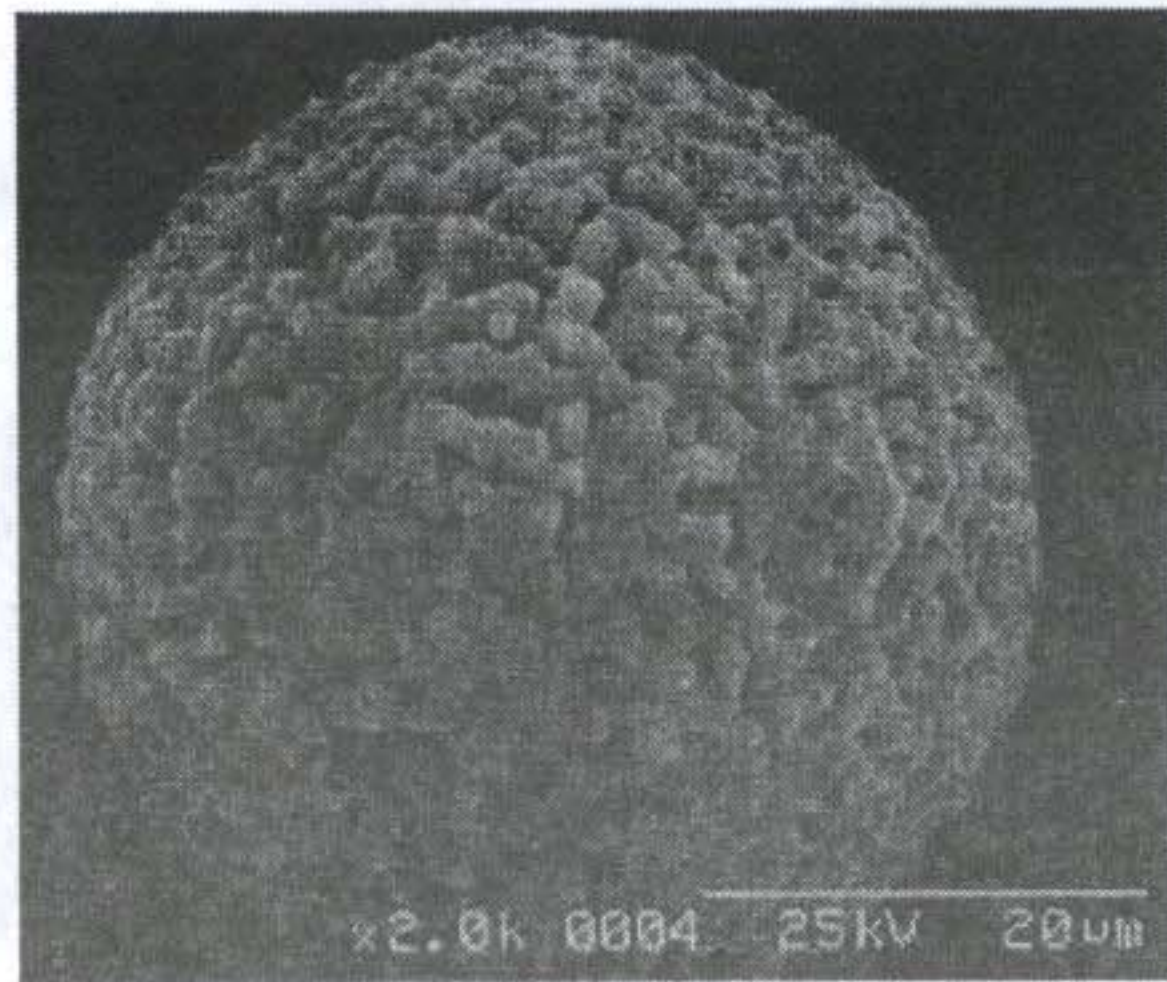
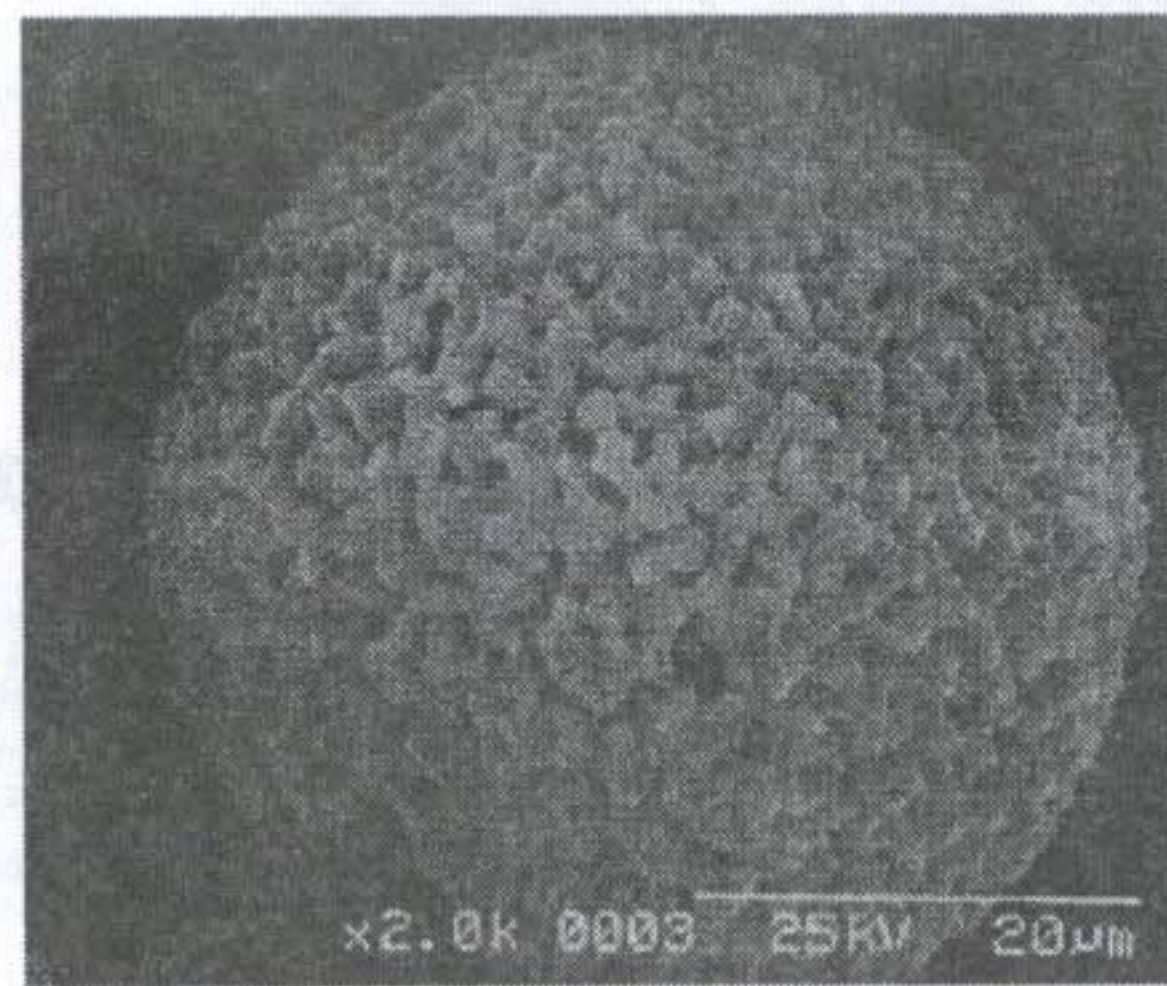


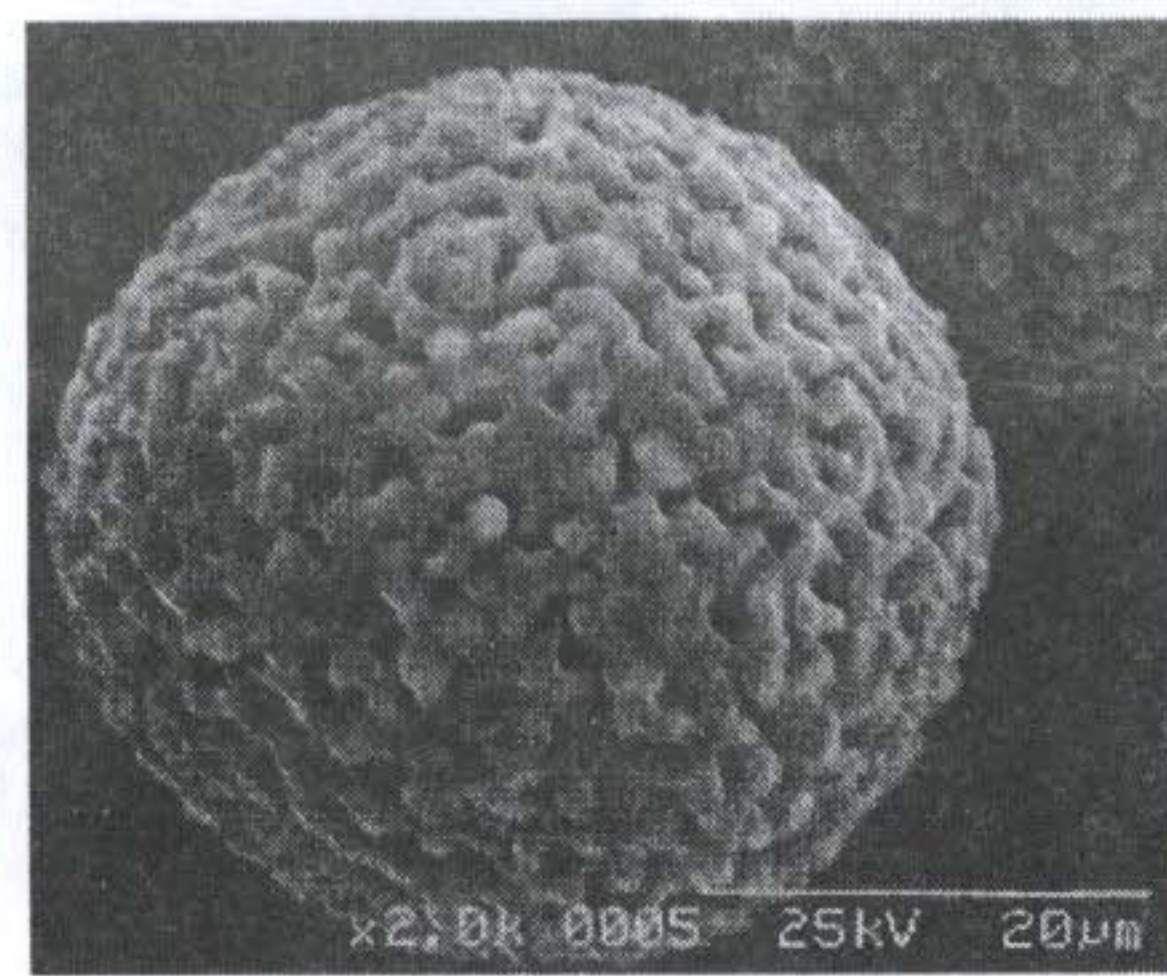
Fig. 4-10. XRD patterns of reduced (2Mn-98Ti)O₂ granule by H₂
Main phase is Ti₄O₇.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-11. SEM photographs of $(2\text{Mn}-98\text{Ti})_4\text{O}_x$ granule reduced for 10h.
(a) 1,000°C, (b) 1,050°C, (c) 1,100°C

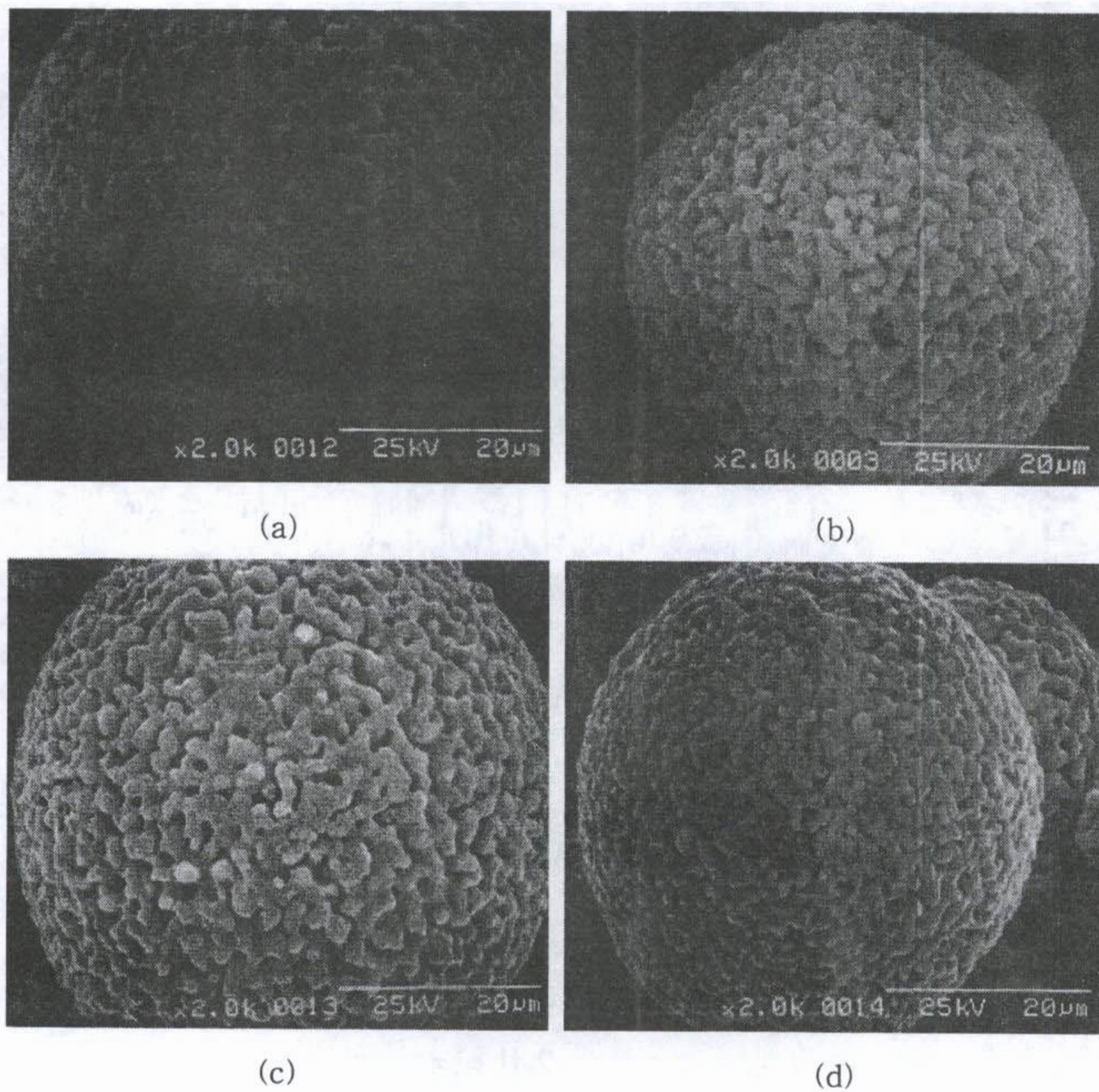


Fig. 4-12. SEM photographs of Mn-doped Ti_4O_7 granule reduced (1,050°C, 10h).

(a) 1 mol%, (b) 2 mol%, (c) 3 mol%, (d) 5 mol%

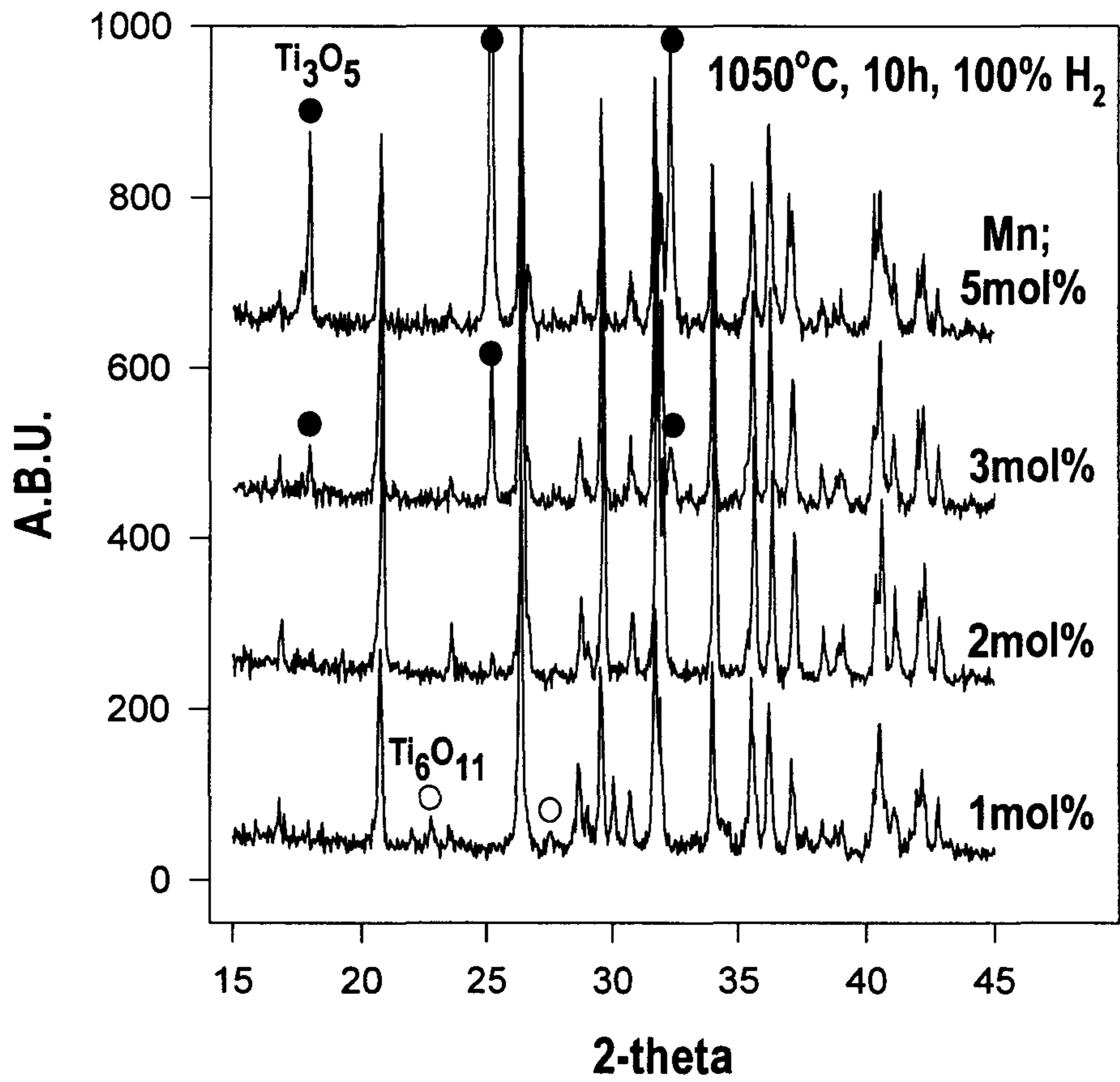


Fig. 4-13. XRD patterns of specimen. Main phase is Ti_4O_7

경우는 Ti_6O_{11} 이 잔존하고 있고, 3 ~ 5 mol% 첨가된 경우는 Ti_3O_5 가 생성되고 망간의 첨가량이 증가할수록 점차 Ti_3O_5 가 증가하여 결국, 망간의 첨가는 환원속도를 증가시키고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 4-11 ~ 13을 보면, 모두 입자간의 소결이 진행된 상태임을 볼 수 있고, 환원온도가 높아질수록 소결이 더욱 진행되고 망간의 함량이 변하여도 입자의 소결 정도는 비슷함을 확인할 수 있었다.

결국, 제조된 저차 티탄은 2 ~ 3 μm 크기로 소결된 상태이므로 분쇄를 통하여 미립의 저차 티탄 입자를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

제 4 절 결 론

본 연구에서는 이산화 티탄 과립을 회전원판식 열분무기(spray dryer)를 사용하여 제조할 수 있었으며, 제조된 과립을 수소 환원하여 저차 티탄을 Kg 단위로 제조할 수 있었다. 이를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 과립 제조시 회전원판의 속도를 조절하여 과립의 크기를 조절할 수 있으며, 슬립 분무량을 조절하여 과립의 형상을 조절할 수 있었다.

2. 30 vol% 슬립(분산제 0.3 wt%, 바인더 0.5 wt%, 소포제 0.2 wt%)을 이용하여 슬립 분무량 240 ~ 260 g/min, 회전원판의 회전속도 10,000 rpm에서 제조한 과립의 크기는 약 30 ~ 50 μm 로 나타났다.

3. 2 mol% 망간을 첨가한 이산화 티탄 과립을 1,050°C, 10 시간 환

원하면 단일상의 Ti_4O_7 을 얻을 수 있었다.

4. 서브마이크론 크기의 이산화 티탄을 환원하면 2 ~ 3 μm 크기로 입 성장한 저차 티탄을 얻을 수 있고, 일차입자는 소결된 상태이어서 분쇄를 통하여 미립의 저차 티탄 입자를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

제 5 장. 저차 티탄 산화물의 monolith화에 관한 기초 연구

제 1 절 서 론

전장에서 기술한 바와 같이 저차 티탄 산화물은 전기전도도가 높고, 산, 알칼리에 대한 내부식성이 높아, 이를 쉬트상이나 벌크상으로 monolith화 할 경우, 연료전지나 배터리의 집전체(current collecting element) 또는 각종 전기화학 전극재료 등 첨단산업용 소재로 활용될 가능성이 매우 높다^{27,28)} 따라서, 본 연구에서는 저차 티탄 산화물의 monolith화에 관한 기초 연구를 진행하고자 한다.

저차 티탄 산화물의 monolith화 방법으로는 얇은 쉬트상과 벌크상으로 제조가 가능한 테이프 성형법과 겔캐스팅법을 선택하였다. 테이프 성형은 세라믹 슬러리를 이용하여 약 100 ~ 500 μm 두께 정도의 후막 쉬트를 제조할 수 있는 가장 보편적인 방법이다. 한편, 겔캐스팅은 세라믹 슬러리에 모노머를 동시에 분산시켜 세라믹 입자 표면에서 in situ로 중합 반응 후 벌크상의 세라믹 monolith를 제조할 수 있고 이는 소성 전에 기계적 가공이 가능한 성형 방법이다²⁹⁻³¹⁾.

저차 티탄 산화물의 monolith화 방법은 i) 이산화 티탄 분말을 monolith화한 다음 이를 환원하여 제조하거나 ii) 저차 티탄 산화물 분말을 사용하여 monolith화한 다음 소결하는 방법으로 크게 나눌 수 있으며, 본 연구에서는 저차 티탄 산화물 분말 제조에 관한 연구와 병행하여 우선 전

자의 방법을 선택하여 테이프 성형법과 겔캐스팅법에 의하여 이산화 티탄 산화물의 얇은 쉬트와 벌크체를 제조하는 것으로서 저차 티탄 산화물의 monolith화의 가능성을 탐색해보고자 한다.

제 2 절 실험

1. 원료 및 시약

가. 테이프 성형법

원료는 이산화 티탄(한국티탄(주), KA-100, 아나타제, 평균입도; 0.38 μm , Korea)을 사용하였다. 테이프 성형용 슬립을 제조하기 위하여 유기물로서, 분산제는 Tween 20(시약급, polyoxyethylene(20) sorbitane mono laurate, HLB; 16.7, Showa, Japan)을 사용하였으며, 바인더는 PVB(시약급, polyvinyl butyral, 중합도; 약 700, Wako, Japan)을 사용하고, 가소제는 DBP(시약급, Di-n-butylphthalate, FW; 278.35, Showa, Japan)를 사용하였다.

나. 겔캐스팅 성형

세라믹 원료는 이산화 티탄(한국티탄(주), KA-100, 아나타제, 평균입도; 0.38 μm , Korea)과 Mn_3O_4 (시약급, Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다. 분산제로는 PAAm (HS5066: poly acrylic acid, amine salt; SANNOPCO KOREA, Korea)를 사용하였으며, 모노머는 acrylamide(시약급, Yakuri,

Japan)와 N,N-dimethylene-bis-acrylamide(시약 특급, Aldrich, U.S.A.)의 혼합물(후자는 가교를 형성하는 3차원망목구조 형성제; 모노머의 4%), 중합개시제로서 ammonium persulfate(시약급, Kanto, Japan) 촉매로서는 tetramethyl- ethylene-diamine(시약 특급, Aldrich, U.S.A.)을 사용하였다.

2. 실험방법

가. 테이프성형

본 연구에서는 톨루엔과 에틸알콜의 유기용매계에 PVB 바인더를 사용하여 이산화 티탄의 슬립을 제조하고자 하였다. 우선 이산화 티탄 분말을 첨가하기 전에 톨루엔과 에틸알콜의 용매 조성 변화에 따라 유기용매과 바인더의 상용성을 시험하였다. 그리고, 결정된 유기용매 비율에서 22.54 vol%(56.19 wt%)의 이산화 티탄 슬립을 제조하였다. 또한, 쉬트 제조를 위하여 Doctor Blade(DB-15, Tsugawa, Japan)를 사용하였으며, 제조한 슬립을 이용하여 약 500 μm 의 gate opening에서 캐리어 필름 위에 30 cm/min의 속도로 성형, 건조하여 이산화 티탄 쉬트를 제조하였다.

나. 겔캐스팅

(1) 슬립 제조

슬립의 무기물 조성은 1Mn99TiO₂(mol%)으로 하였으며, 분산제, 모노머 등의 유기물 첨가량은 기 보고서를 참조하였다³⁻⁵⁾. 슬립은 폴리에틸렌 재질의 볼밀에서 약 5 시간 볼 밀링하여 제조하였다.

(2) 겔화 유도 시간 확보

겔캐스팅 조절을 위하여 모노머의 중합속도를 보면, 첫 단계에서는 모노머가 고분자로 전환되지만 분자량이 낮은 상태로 아직 겔화가 일어나지 않은 범위이며 점도는 낮다. 본 연구에서는 이 구간을 겔화 유도 구간이라 부른다. 그러나, 일정 전환율을 넘으면서 자가촉진(autoaccelation)에 의해 급격하게 분자량이 커지면서 겔화가 진행하여 점도가 급증하는 현상을 나타낸다. 따라서, 중합 반응을 겔캐스팅에 적용하기 위해서는 겔화가 일어나지 않는 단계에서 겔캐스팅을 완료해야 한다. 겔캐스팅에 필요한 최소한의 조작 시간으로서 약 20 분을 확보하고자 하였으며, 겔화 유도 시간 조절을 위하여 0.1 ~ 0.5 g/L의 개시제와 촉매를 투입하였다. 개시제와 촉매는 약 3 %로 희석하여 사용하였다.

3. 점도 측정

슬립의 점도는 B형 점도계(Brookfield, DV-II, U.S.A.)와 Cone and Plate 점도계(HAKKE VT550, German)를 이용하여 선단속도 별로 점도를 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 테이프 성형법에 의한 세라믹 쉬트 제조

세라믹 쉬트를 테이프 성형법에 의해 제조하려면, 우선 제조할 쉬트의

물성과 슬립의 점성 특성을 고려하여 유기물 조성과 유기용매의 시스템을 결정하여야 한다. 세라믹 쉬트의 취급을 위하여 쉬트의 기계적 물성을 고려할 경우, 이는 쉬트 중 유기물 구성에 크게 의존한다. 즉, 쉬트의 구성분 중 바인더양이 증가할수록 강도는 증가하지만, 세라믹의 취성에 가까운 딱딱함을 나타내고, 이를 개선하기 위하여 가소제를 첨가하면 쉬트의 유연성은 증가하지만 강도가 낮아져 취급 물성이 저하된다.

본 연구에서는 PVB계 바인더를 사용한 알루미나 쉬트 제조시 바인더와 가소제의 비율이 1 ~ 1.5 범위에서 쉬트의 취급에 적절한 기계적 물성을 갖추면서 유연성이 좋다는 보고를 참조하여³²⁾, 바인더와 가소제의 비율을 1:1로 고정하여 무기물에 대하여 약 15 wt% 첨가하였다. 또한, 분산제는 무기물에 대하여 약 0.5 wt%를 첨가하였다. 한편, 테이프 성형용 슬러리 제조시 고려할 사항은 슬러리의 점성 특성 조절이며, 이를 위하여 슬러리의 구성성분(무기물 입자, 고분자, 그리고 용매)을 다시 음미해보아야 한다. 결국, 그린 쉬트의 물성 조절과 입자의 분산을 위하여 구성 유기물이 결정되면, 슬러리의 점성 거동은 유기물과 용매와의 상용성에 크게 의존한다. 구체적인 예로서는, 슬립의 점성은 일정 조성의 용매일지라도 유기물들의 조성 변화에 크게 의존하며, 또한 일정 조성의 유기물일지라도 용매의 조성 변화에 따른 용매 효과(solvation effect)에 의해 슬립의 점성은 크게 달라지기 때문이다. 본 연구에서는 이상의 복잡한 상관 관계에 따른 실험량을 가능한 축소하고자, 기존 문헌을 통하여 PVB 바인더계를 포함한 유기물의 조성과 비교적 독성이 낮은 톨루엔과 에탄올계의 용매 시스템을 선정하였다.

또한, 테이프 성형용 슬립의 점성은 유기물을 포함한 분산매의 점성에 크게 의존하므로, PVB 바인더 용액의 점성을 톨루엔에 대한 에탄올의 조성비 변화에 따라 관찰하고 그 결과를 Fig. 5-1에 나타내었다. 톨루엔과 에탄올 용매의 점도는 약 4 cP에서 2 cP의 범위로 나타났으나 PVB 바인더용액의 점도는 약 200 ~ 500 cP를 나타내며 유기용매 중 에탄올의 조성변화에 크게 의존하고 있음을 볼 수 있었다. 톨루엔에 대한 에탄올의 조성비가 60 ~ 70 %일 때 약 200 cP로 가장 낮은 점도를 나타내고 있었다.

따라서 테이프 성형용 이산화 티탄의 슬립을 제조할 때 유기용매의 조성은 톨루엔에 대한 에탄올의 조성비를 약 70 %로 하여 이산화 티탄이 약 22 vol%인 슬립을 제조하고 슬립의 점성을 Fig. 5-2에 나타내었다. 그 결과 약 3,000 ~ 5,000 cP의 비교적 안정한 슬립을 제조할 수 있었고, 이를 이용하여 제조한 이산화 티탄의 그린 쉬트를 Fig. 5-3에 나타내었다. 이산화 티탄 쉬트는 폭 15 cm로 연속적으로 성형하여 건조한 것의 일부를 절단한 것이다. 건조 후 쉬트의 두께는 약 360 μm 로 균일한 상태였으며, 그린 쉬트의 밀도는 2.34 g/cm³였다. 또한, 유기물을 제외한 이산화 티탄 입자의 충전밀도는 45.84 %로 다소 낮은 것으로 나타났다. 이를 1,100°C, 2 시간 소성하면 치밀체의 이산화 티탄의 쉬트를 제조할 수 있었고, 이를 본 보고서의 환원공정을 도입하면 충분히 저차 티탄의 쉬트상을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 제조된 쉬트의 입자 충전 밀도가 50 %를 넘지 못하여 소성한 이산화 티탄 쉬트의 마진 부분이 휘어진 상태를 나타내어 무엇보다도 쉬트 제조시 입자의 충전 밀도를 증진시키는 연구가 추가로 진행되어야 할 것으로 판단되었다.

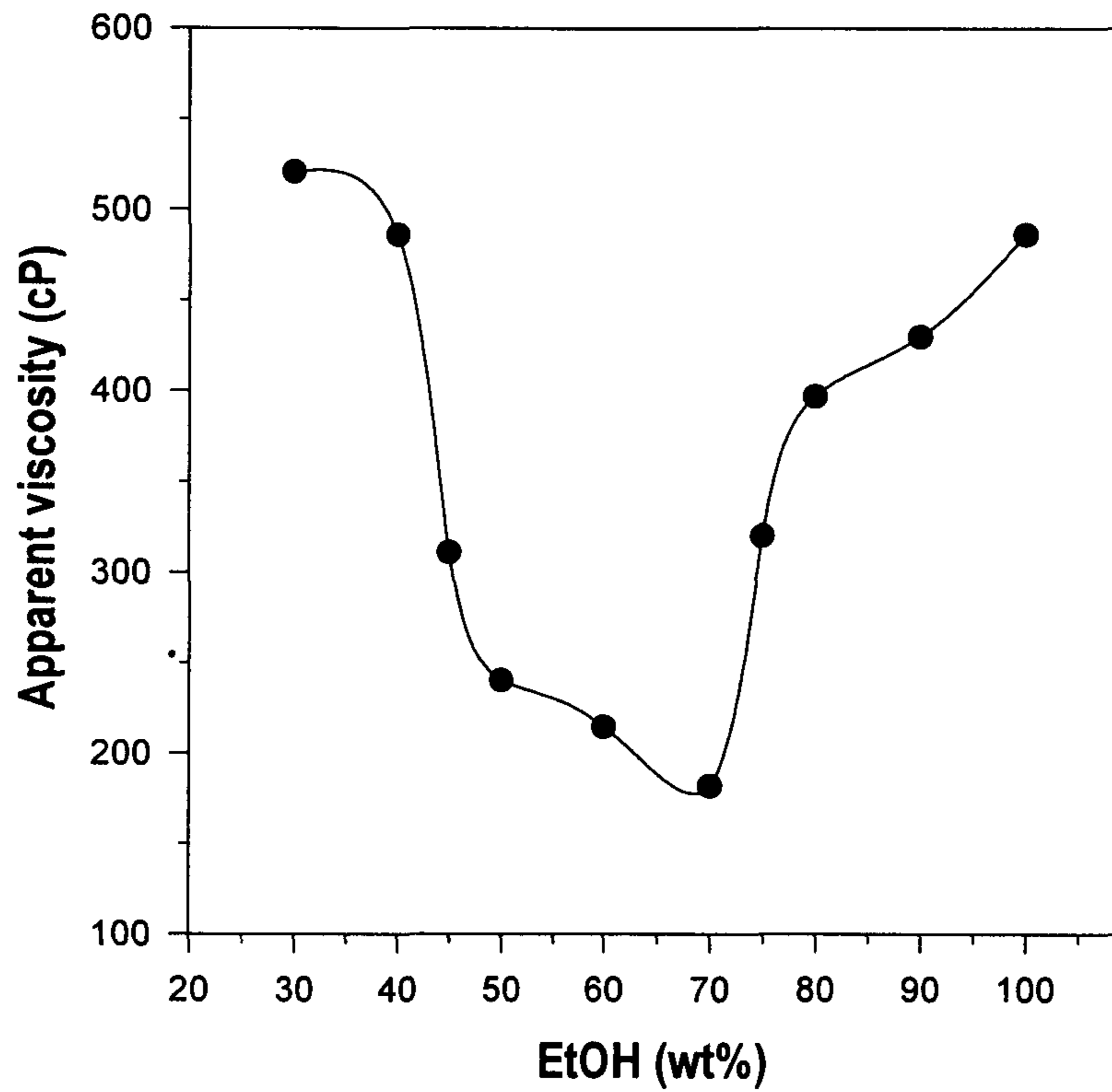


Fig. 5-1 Apparent viscosity of PVB solution vs. EtOH in organic solvent(EtOH + toluene).

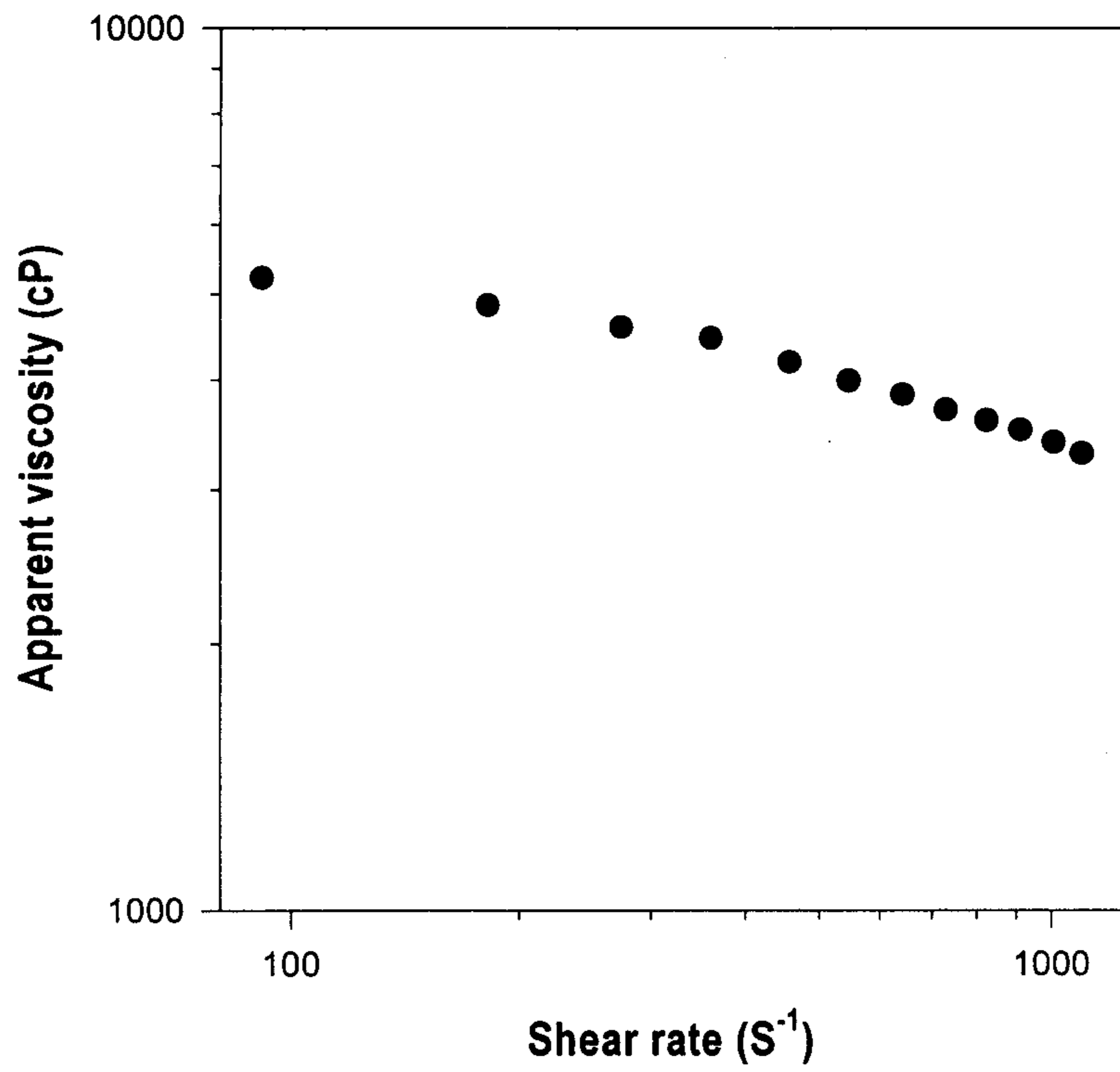


Fig. 5-2. Apparent viscosity of tapecast slip vs. shear rate

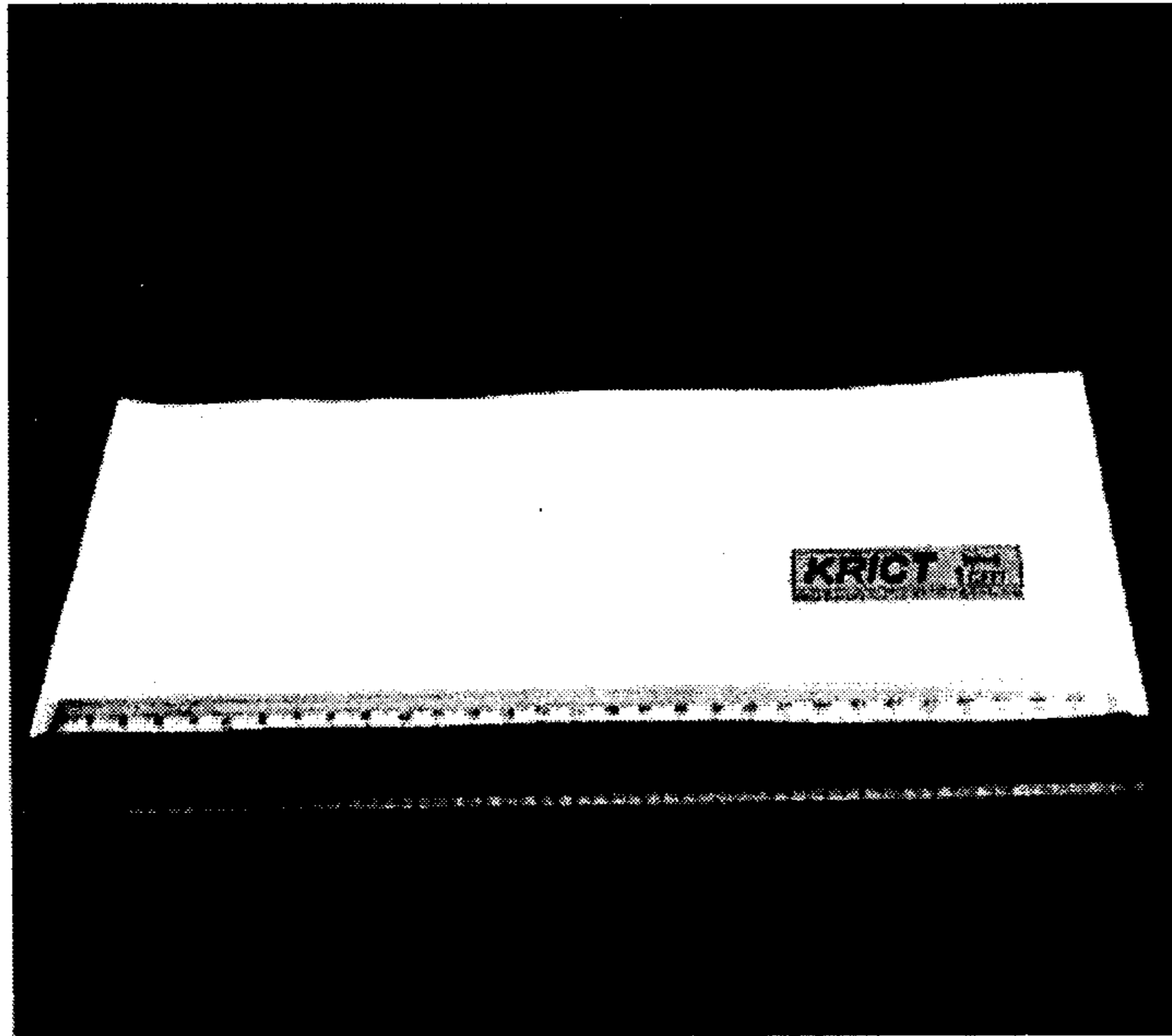


Fig. 5-3. Photograph of TiO₂ green sheet prepared by Doctor blading method..

2. 겔캐스팅법에 의한 세라믹 벌크 시편 제조

이산화 티탄 벌크 시편을 겔캐스팅법에 의해 제조하려면 먼저 안정적인 슬립을 제조하여야 한다. 본 연구는 기 보고를 참조하여 슬립 제조시 필요한 유기물의 조성을 결정하였으며, 모노머는 150 g/L, 분산제는 0.3 wt%로 하고, 예비 실험을 통하여 고체 입자의 농도는 32 vol%로 결정하였다. 이때 제조한 슬립의 점성 결과를 Fig. 5-4에 나타내었다. 슬립의 점도는 재현성이 우수하고 선단 속도가 증가하면 크게 낮아지고 있으며, 겔캐스팅 조작 범위인 1 ~ 10 S⁻¹에서는 500 ~ 3,000 cP를 나타내어 비교적 안정적인 점성을 나타내고 있었다.

이상과 같이 제조한 슬립에 개시제를 1 g/L, 촉매를 0.4 g/L 첨가하고 약 14 cm 크기의 플라스틱 몰드에 주입한 후, 60°C, 1 시간 중합하였다. 이를 상대 습도 90 %에서 장시간 상온 건조하여 겔캐스팅 벌크체를 제조하고 그 결과를 Fig. 5-5에 나타내었다. 건조시 약 6.7 %의 선수축을 나타내고 있었으며, 150 g/L의 모노머 농도에서 인장 강도는 약 5 ~ 8 MPa를 나타내고 있어 소성전 가공성이 충분히 기대된다.

결국, 겔캐스팅법에 의해 제조된 망간 첨가 이산화 티탄 벌크체를 소성 후, 전장의 환원 공정을 이용하면 약 10 x 10 cm 크기의 저타티탄 벌크체가 제조될 수 있는 가능성을 확인하였으며, 더 이상의 대형 벌크체를 위해서는 금후 추가 연구가 진행되어야 할 것이다.

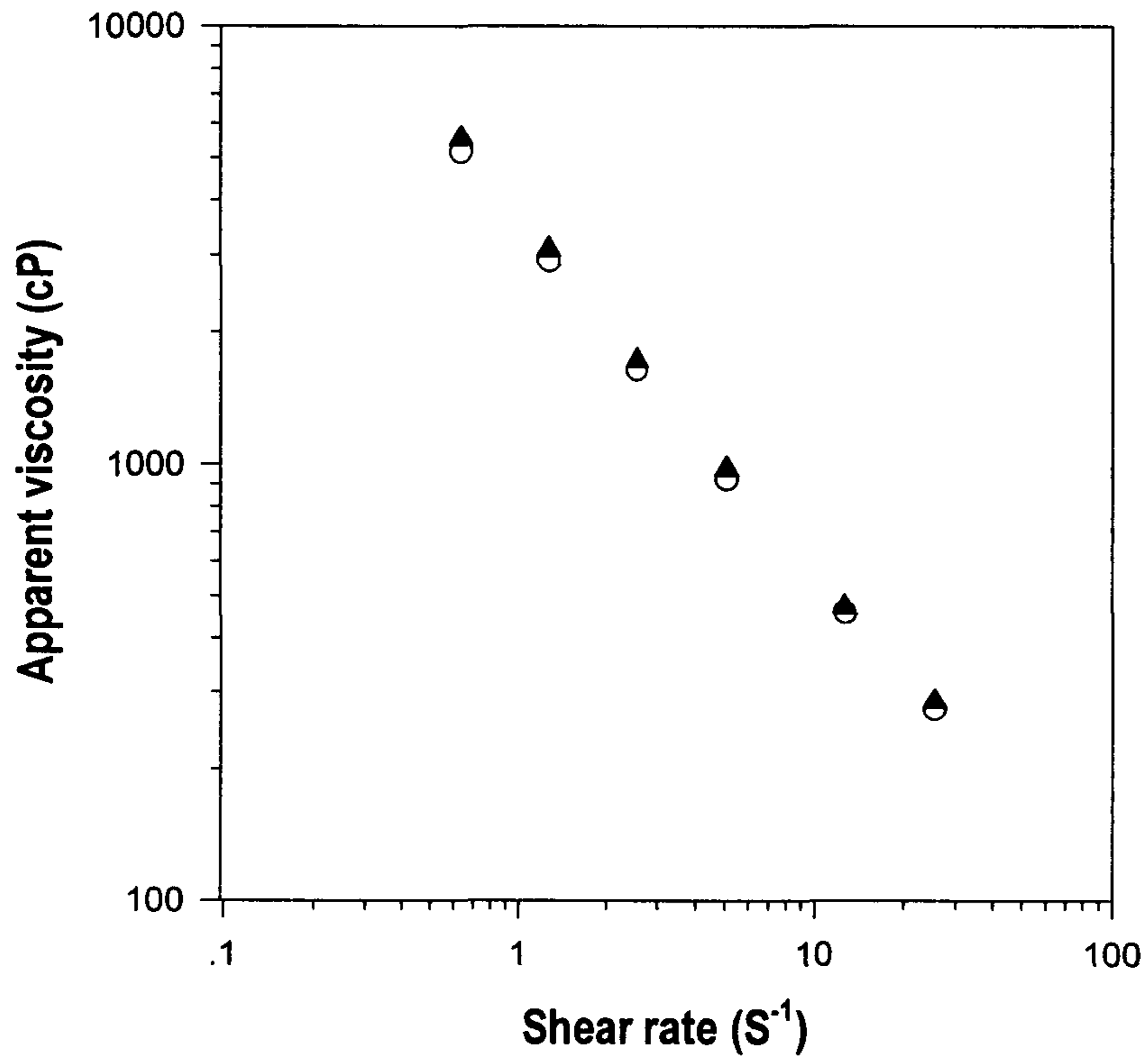


Fig. 5-4. Apparent viscosity of gelcasting slip vs. shear rate

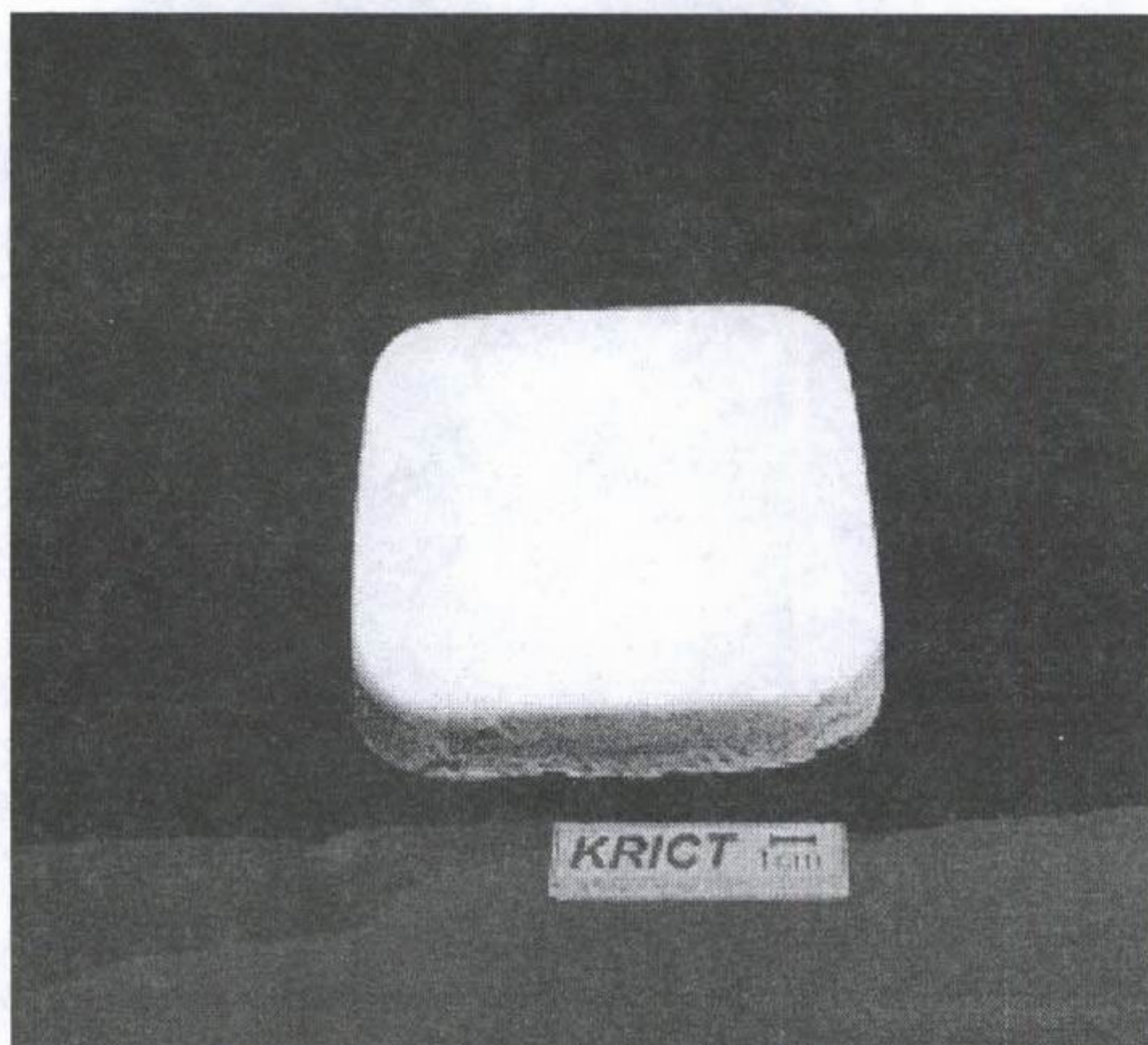


Fig. 5-5. Photograph of $(1\text{Mn}99\text{Ti})\text{O}_2$ bulk body prepared by gelcasting method.

제 4 절 결 론

본 연구에서는 저차 티탄의 monolith화에 관한 기초연구로서 테이프 성형법과 겔캐스팅법에 의하여 이산화 티탄의 얇은 쉬트와 벌크체를 제조를 위한 기초연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 테이프 성형법으로 폭 15 cm의 이산화 티탄 쉬트를 성형할 수 있었으며, 건조 후 쉬트의 두께는 약 360 μm 로 균일한 상태였으며, 그린 쉬트의 밀도는 2.34 g/cm^3 , 입자의 충전 밀도는 45.84 %를 나타냈다.

2. 겔캐스팅용 슬립(32 vol% (1Mn99Ti) O_2 , 모노머; 150 g/L , 분산제; 0.3 wt%)에 개시제 1 g/L , 촉매 0.4 g/L 첨가하고 몰드에 주입한 후, 60 $^\circ\text{C}$, 1 시간 중합, 건조하여 13 cm 크기의 벌크체의 제조가 가능하였다.

3. 이상의 이산화 티탄 쉬트과 벌크체 소성 후 환원 공정을 도입하면 충분히 저차 티탄의 monolith를 제조할 수 있을 것으로 판단되었으며, 더 이상의 대형 벌크체를 위해서는 금후 추가 연구가 진행되어야 할 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. J. P. Randin, In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M., Conway, B. E., Yeager, E., White, R., Eds.; Plenum Press: New York: Vol. 4, p 473 (1982)
2. F. Mazza and S. J. Trasatti, *Electrochem. Soc.*, 110, 847 (1963)
3. E. Pungor and A. Weser, *Anal. Chim. Acta*, 47, 145 (1969)
4. S. Trasatti, *Materials Chem. and Phys.*, 16, 157 (1987)
5. D. B. Sepa, A. Damjanovic and J. O'm. Bockris, *Electrochim Acta*, 12, 746 (1967)
6. L. L. Murray, and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8(2), 148 (1987)
7. P. C. S. Hayfield, *U. S Patent* 4,422,917 (1983)
8. H. Beer, *Chemtech*, p 150 (1979)
9. S. Lakkis, C. Schlenker, B. K. Chakraverty, and R. Burder, *Phys. Rev. B* 14, 1429 (1976)
10. C. Schlenker and M. Marezio, *Phil. Mag. B* 42 452 (1980)
11. E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros, *Chem. Phys.* 2, 41 (1973)
12. A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.* 65, 3629 (1976)
13. J. Guo, D. E. Ellis, G.L Goodman, E.E. Alp, L. Soderholm, and G. K. Shenoy, *Phys. Rev. B*, 41 82 (1990)

14. Y. Le Page and P. Strobel, *J. Sol. St. Chem.* 43 314 (1982); Y. Le Page and M. Marezio, *ibid.* 53 13 (1984)
15. M. Abbate R. Potze, G. A. Sawatzky, C. Schelenker, H. J. Lin, L. H. Tjeng, and C. T. Chen, D. Teehan, and T. S. Turner, *Phys. Rev. B* 51, 10150 (1995)
16. A. L. Mond, U. K. Patent 232680 (1925).
17. P. C. S. Hayfield, U. S. Patent 4,422,917(1983)
18. D. C. Lynch and D. E. Bullard, *Metall. Mat. Trans.(B)*, 28B, 447-453 (1977)
19. D. Goldschmidt and M. Watanabe, *Mat. Res. Bull.* 20, 65-70 (1985)
20. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed. Wiley, New York (1972).
21. Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani and W. Wu, *Oxid. Met.*, 47, 21-52 (1997).
22. A. Wold and K. Dwight, "Solid State Chemistry", p 99, Chapman & Hall, New York (1993).
23. A. N. Bagshaw and B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 835-838 (1976).
24. P.C.S. Hayfield and R.L Clarke, *Proc. of Symp. on Performance of Electrochem. Process*, vol 89-10, 87-110 (1989)
25. 最新造粒技術の実際, 第9障, 噴霧造粒法, pp.131-155, 神奈川経営開発センター出版部, 1985

26. 大山義年, 化學工學, 17(7), p. 269 (1953)
27. US 5,770,033 patent, "Method and apparatus for using gas and liquid phase cathodic depolarizers", (1998)
28. US 5,281,496 patent, "Electrochemical cell containing titanium suboxide electrode", (1994)
29. 류 병환, 김 은영, 이 재도, "세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합 (제1보) -아크릴아마이드 고분자중합에 의한 질화규소 겔캐스팅 공정 제어", 한국요업학회 투고 완료 (1998)
30. 류 병환, 김 은영, 이 재도, "세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합 (제2보) -MeOH가 질화규소 겔캐스팅에 미치는 영향", 한국요업학회 투고 완료 (1998)
31. 류 병환, 김 은영, 이 재도, "세라믹분체 표면에서 아크릴아마이드 중합 (제3보) -고분자 분산제의 분자구조가 질화규소 겔캐스팅공정에 미치는 영향", 한국요업학회 투고 완료 (1998)
32. Beyong-Hwan Ryu, Minoru Takahasi and Suguru Suzuki, "Effect of Added Organics on Mechanical Poroperties of Alumina Green Sheets Prepared by Doctor Blade Method," J. Ceramic Soc. Japan, 100, 422-25 (1992)

제 2 부

티탄 산화물 광촉매 개발

연구책임자: 서 태 수

참여연구원: 곽 중 협

김 효 중

김 광 한

김 미 선

여 백

제 1 장 서 론

반도체 분말을 용액에 분산시키고 광을 조사하면, 분말의 표면영역에 산화력을 갖는 정공과 환원력을 갖는 전자가 생성되어 용액 중에 존재하는 물질과 반응한다. 이러한 반도체 분말을 광촉매라고 부르는데, 광촉매로서는 TiO_2 , CdS , ZnSO_4 , Fe_2O_3 및 Nb 또는 Ti계의 층상 복합산화물 등이 사용되나 광 생성된 정공에 의한 산화력이 높고 화학적으로 안정하며 환경에 대해 무해하고 생물에 대해서 무독성이라는 것이 실증되어 있는 물질이라는 것과 경제성에서도 유리하다고 하는 관점으로부터 TiO_2 가 가장 많이 사용되며 최근에는 이 TiO_2 광촉매에 관한 연구가 연구 보문의 70 % 이상을 점유하고 있다.¹⁾

광촉매에 관한 연구는 1972년에 발표되었던 이산화 티탄 단결정 전극에 의한 물의 전기분해를 시작으로²⁾, 태양광 에너지를 수소 에너지로 변환하는 것에 의해, 새로운 청정 에너지를 얻는다고 하는 관점으로부터 주로 물의 분해를 중심으로 많은 연구가 행해져왔다.³⁾ 이후 1980년대에 들어서서는 새로운 에너지원으로써 수소를 이용한다고 하는 관점으로부터 벗어나 가장 청정한 에너지인 태양광을 화학반응의 에너지로 하여 광촉매 반응에 의해 환경오염물질을 분해하고 무해화시킨다고 하는 방향의 연구가 주류를 이루게 되었으며 1990년대에 들어서서는 이것을 실용화하기 위한 연구가 구미 및 일본을 중심으로 하여 더욱 성황을 이루어 현재까지 지속되고 있다.⁴⁾

이 연구는 에너지문제와 환경문제라고 하는 현대사회가 직면하고

있는 가장 심각한 문제에 대하여 직접적인 해결책을 제안하려는 것으로서 사회적으로 매우 중요한 의의를 갖고 있다.

한편 환경보존용 소재에 대한 국제시장규모는 매년 15 % 이상 증가하여 2000년에는 550억 달러 이상의 시장이 형성될 전망이고, 국내시장은 매년 20 % 이상 증가하여 120억 달러 이상이 될 것으로 전망되는데 비해, 국내 환경소재관련 기술수준이 열악하여 현재 대부분의 환경정화용 소재는 거의 수입에 의존하고 있는 실정으로, 2000년 120억 달러이상의 국내시장은 95% 이상이 선진국의 기술로 채워질 전망이기 때문에 국가 경제적인 면에 있어서도 환경보존용 소재기술, 특히 광촉매 관련 고도 정수처리 소재 및 무기물 항균제 제조기술개발이 시급 과제인 것으로 사료된다.

본 연구는 (1) 광촉매의 원료인 현장채취 황산 티타늄 용액의 정제방법 검토, (2) 난분해성 유해물질에 대하여 반응선택성이 우수한 TiO_2 광촉매 입자설계 및 합성, (3) 광촉매 반응에 의한 특정 난분해성 유해물질에 대한 산화분해 효율검토 등을 통하여, 난분해성 유해물질을 효과적으로 제거할 수 있는 고효율 광촉매를 개발하고 이를 오염발생원과 오염된 대기, 수질 또는 토양에 적용하여 환경유해물질을 저감시키는 것을 궁극적인 목적으로 한다.

제 2 장 TiO₂ 광촉매와 그의 응용

광촉매 반응이란 단어가 빈번히 신문, 잡지 등에 등장하고 또, 이 반응을 이용해서 항균이나 self-cleaning, 방취 등의 기능을 부가한 여러 가지 제품들이 시장에 등장하고 있다.⁵⁾ 한편에서는 Grätzel 전지(cell)라고 불리는 색소증감 광전지가 주목을 받고 있다.^{6),7)} 이것은 이제까지의 전통적인 반도체 태양전지와는 다른 원리에 기초한 것으로, 소위 습식태양전지(반도체 광전지)로 분류된다. 이 광촉매 반응과 광전극 반응의 기본원리는 같은 것으로 모두 반도체 광전기 화학반응이라고 부르고 있다. 이들 모두 이산화 티탄을 주된 재료로 이용하고 있는 점도 공통점이다.

이산화 티탄으로 대표되는 반도체를 이용한 광전기 화학은 태양에너지의 변환과 관련해서 1970년대 초기부터 물의 완전분해반응(화학에너지로의 변환)에 관한 연구가 수없이 많이 행해지고 있다.⁸⁾ 광전극에서는 태양 에너지를 유효 이용하기 위한 재료개발이나 반응계의 개발이 행해지고 있다. 최근에는 에너지 축적형이 아닌 적당한 가역 산화 환원종을 전하매체로 이용한 광전지(전기에너지로의 변환)가 주로 연구되고 있다.

또, 광촉매에서는 유기합성이나 귀금속의 회수 등에의 응용연구가 행해지며 나아가 물이나 공기의 유기 오염물질의 광촉매 분해에 관한 보고가 계속해서 이어지고 있다. 특히 최근에는 이산화 티탄 박막 코트 재료의 항균, 방오, 방취 효과가 주목되고 있다.

제 1 절 반응의 원리

1. 반도체 광전극 반응

반도체에 그 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 광을 조사하면 전도대에 전자가, 가전자대에는 전자가 빠진 구멍(정공)이 생성된다. 이 전자·정공대를 어떤 방법으로 분리해서 전자를 외부회로에 흐르도록 하면 광에서 전류를 얻을 수가 있다. 이것이 태양전지의 원리이다. 통상의 태양전지에서는 반도체의 pn 접합으로 내부에 전위구배를 일으켜 이것에 의해 음전하를 갖는 전자와 양전하를 갖는 정공을 분리하고 있다. 외부로 흐른 전자는 일을 하고 (포텐셜을 낮추고) 정공과 재결합한다. 한편, 광전극에서는 반도체를 전극으로써 이용하고 전해질 용액과 접촉시켜 작용극으로써 이용한다. 반도체와 전해질 용액의 접촉에 의해 반도체 내부에 전위구배(shottky 장벽)가 생성된다. Fig. 1에 n형 반도체의 경우를 나타내었다.

계면에 광을 조사하면 전하가 분리되어 정공은 용액 계면에, 전자는 반도체 내부를 통해서 상대전극에 도달한다. 상대전극으로는 백금 등 통상의 금속전극을 이용하는 경우가 많다. 반도체의 가전자대의 위치가 물의 산화전위(산소발생전위)보다도 +로, 또 전도대가 물의 환원전위(수소발생전위)보다도 -라면 원리적으로는 광 조사에 의해 물을 산소와 수소로 분해 가능하다. 이것이 인공 광합성형 광전기 화학전지(화학에너지로의 변환)이다.

여기서 원리적이라고 특별히 한정된 것은 후술하는 바와 같이 대부분의 반도체에서는 물을 산화하는 대신에 자기 자신을 산화해서 광용해반응

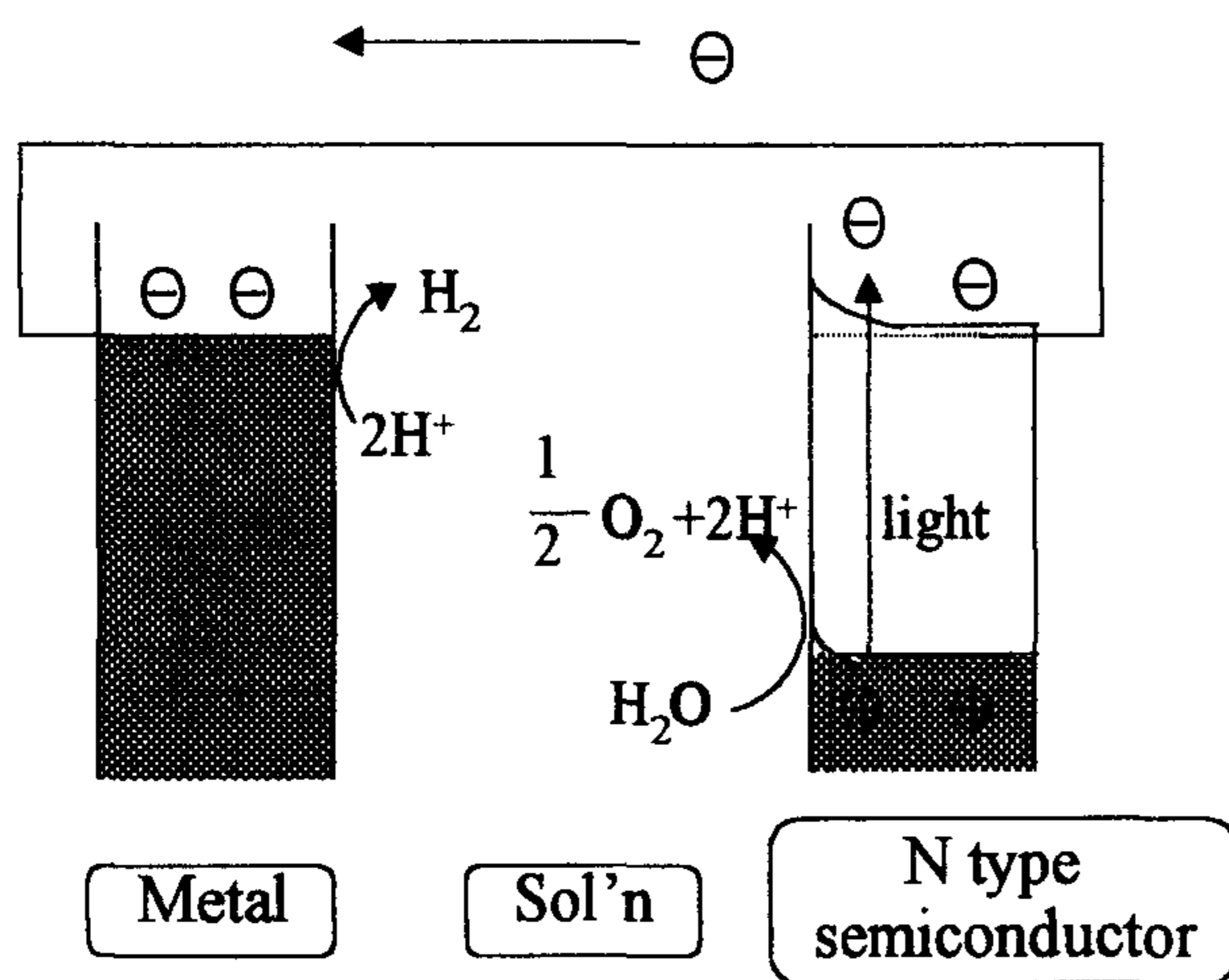


Fig. 1. Schematic Diagram of n type semiconductor photoelectrode reaction.

이 진행되기 때문이다. 이산화 티탄에서는 이러한 광용해반응이 전혀 일어나지 않고 안정하게 물을 분해해서 산소를 발생한다는 점에서 우수하다는 것이다. 한편, I_2/I_3^- 등의 적당한 가역 산화환원종을 전해질 중에 넣어 위치시키면 광에너지를 화학에너지로 변환할 수는 없으나 전기에너지로써 외부회로로 꺼내는 것이 가능하게 된다. 이 반도체 광전지의 경우는 산화환원반응을 보다 손쉽게(과전압을 작게 보다 안정하게) 일으킬 수 있기 때문에 이용 가능한 전극의 종류도 많고 에너지 변환 효율에서도 유리하다.

2. 반도체 광촉매반응

전술한 반도체 광전극반응에서는 광에너지를 이용해서 반도체전극 및 금속전극 표면에서 화학반응을 유도·발생시키고 있다. 만일 외부로부터 전압을 가해주지 않고 반응이 진행되는 것이라면, Fig. 2의 (a)→(b)에 표시한 바와 같이 외부회로를 제거하고, 반도체와 금속을 직접 접촉시켜서도 같은 형태의 반응이 일어난다. 또 이 반도체 금속접합재료를 점점 작게 해서 Fig. 2의 (c)와 같은 미분체로 하여도 광조사에 의해 산화·환원반응을 일으키게 할 수 있다. 반도체가 n형인 경우는 반도체 표면이 산화반응 site, 금속 표면이 환원반응 site가 된다. 이것이 금속담지분말 광촉매이다.

탈산소시킨 물에 백금담지 이산화 티탄 분말을 현탁시키고 자외선을 조사하면 물이 분해되어 수소와 산소가 얻어진다. 단 그 효율은 일반적으로 매우 낮다. 그것은 생성된 수소와 산소가 역반응에 의해 물로 되돌아가기가 쉽기 때문이다. 그러나 이 물 중에 유기물이 존재하면 유기물의 산화반응과 물의 환원반응(수소발생반응)이 진행되어 역반응이 억제되기 때문

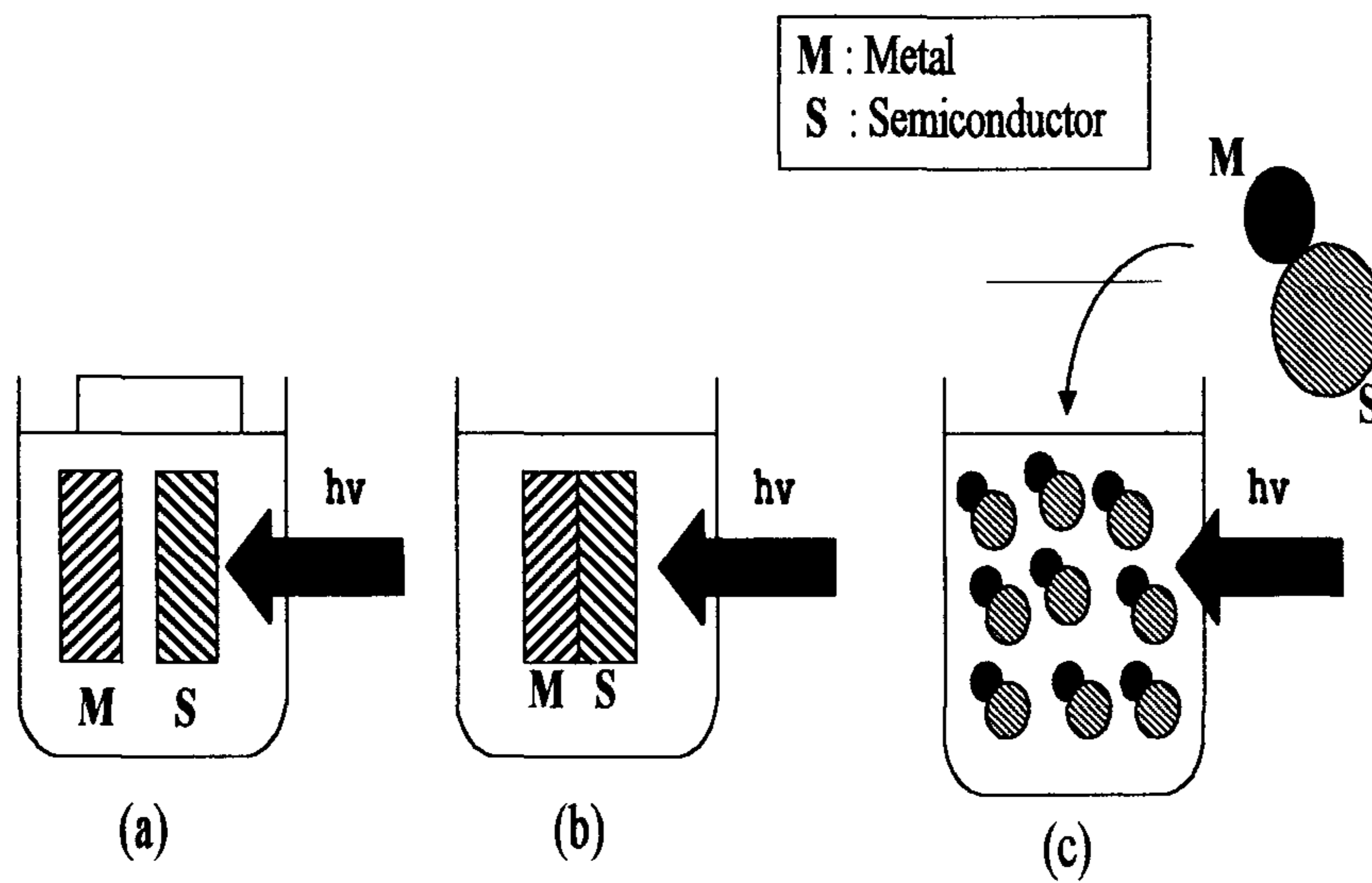
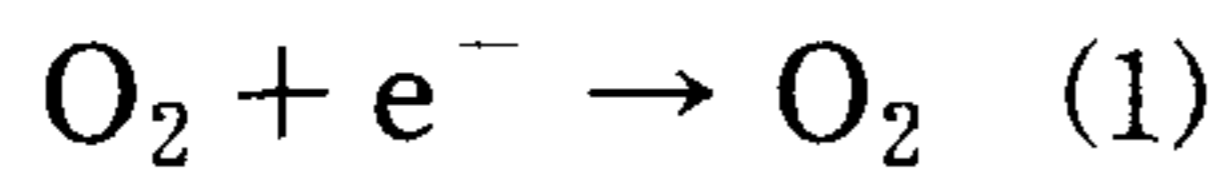


Fig. 2. Schematic diagram for the relationship of semiconductor photoelectrode reaction(A) and photocatalytic reaction (B,C)

에 반응효율이 현저히 상승하게 된다.⁹⁾

또, 산소가 존재하면 산소의 환원이 용이해지기 때문에(과전압이 작아) 수소 발생 반응에 대신해서 산소의 환원반응이 진행된다.

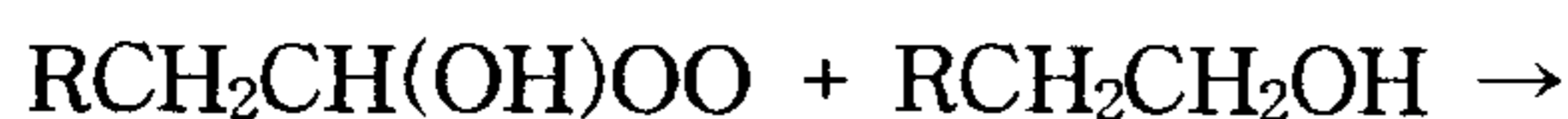


특히 이 반응은 이산화 티탄 위에서도 진행되기 때문에 금속이 없어도 광촉매반응이 효율적으로 진행된다. 즉, 이산화 티탄 표면에서 산화와 환원의 양쪽반응이 일어난다.

유기물의 산화반응의 세부과정은 명확하지는 않으나 대략 다음과 같이 알려져 있다.¹⁰⁾ 우선 정공(h^+)이 물과 반응해서 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성한다.



이 수산화라디칼이 유기물과 반응해서 유기라디칼이 생성되고 나아가 산소가 관여된 연쇄반응이 진행된다. 예를 들면 알코올($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)의 경우는 이하의 연쇄반응이 고찰된다.





(2)식 외에도 정공이 유기물과 직접 반응하는 것도 가능하다. 또 (1)식에서 생성된 O_2^- 는, (3)식으로부터 (6)식의 중간체와 반응한다고 고찰된다. 또 공기 중에서도 이산화 티탄 표면에 흡착된 흡착수를 이용해서 수중에서와 같은 형태의 반응이 진행된다.

3. 여러 종류의 광반도체 재료

반도체 광전기 화학반응에서 가장 자주 사용되는 것은 이산화 티탄이다. 이산화 티탄에는 정방정계에 속한 루틸형, 아나타제형과 사방정계의 브루카이트 형의 3종류의 결정형이 존재한다. 이들 중 일반적인 것은 정방정계의 2가지 결정형으로 그 중에서도 현재 페인트 등의 공업재료에 사용되고 있는 것은 거의 대부분 루틸형의 이산화 티탄이다.

한편, 광활성인 면에서는 일반적으로 아나타제형이 높다. 따라서 광반도체 재료로써는(특히 광촉매반응에 있어서는) 아나타제형 이산화 티탄이 유효하다. 아나타제형이 루틸형에 비해 광활성이 높은 이유의 하나로써 전자의 밴드갭이 3.2 eV, 후자가 3.0 eV로 그 전도대의 위치가 아나타제형이 0.2 eV 만큼 높다는 것이 지적되고 있다.¹¹⁾ 이것은, 이산화 티탄은 가전자대의 위치가 매우 깊어 산화력은 충분하나 전도대의 위치가 물이나 산소의 환원전위에 근접해 있기 때문에 환원력이 약한 것으로 고찰된다.

Fig. 3에 여러 종류의 산화제의 산화전위와 이산화 티탄의 에너지구조

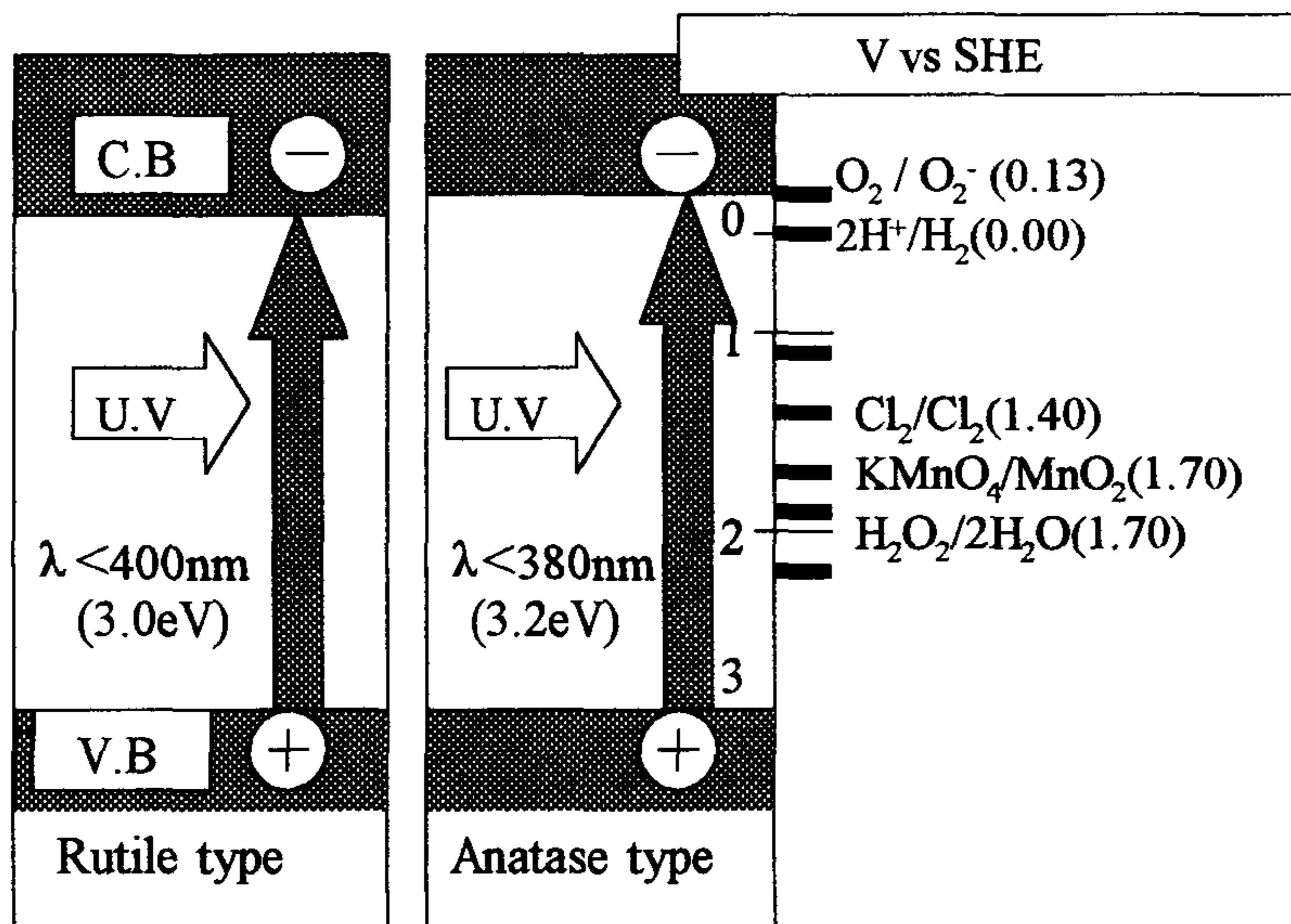


Fig. 3. Energy diagram of TiO₂ and oxidation potentials of oxidation

를 모식적으로 나타냈다. Fig. 3에서 이산화 티탄이 지니고 있는 산화력이 현저하게 큰 것을 알 수 있다.

한편, 에너지의 유효 이용의 관점에서부터 살펴보면 가시광을 이용할 수 있는 재료가 필요하다. 이를 위해 이전부터 밴드갭이 작은 반도체의 광전극, 광촉매반응의 연구가 매우 활발히 행해져, 존재하는 모든 산화물과 황화물에 대해 조사되었다. 대표적인 반도체의 에너지구조를 모식적으로 Fig. 4에 나타내었다.^{12),13)}

전술한 바와 같이 전도대의 하단이 수소발생전위보다도 더욱 -로 가 전자대의 상단이 산소발생전위보다도 더욱 +, 즉 밴드갭으로써 최저 1.23 eV라면 열역학적으로는 물의 완전분해가 가능하다. 예를 들면 Fig. 4에서 CdSe 등은 매우 이상적인 에너지구조를 갖고 있다. 그러나 밴드갭이 작은 반도체는 어느 것이나 광용해반응을 일으키기 쉽다. 광 조사 하에서 안정한 재료로 이산화 티탄에 필적하는 광활성을 갖는 재료로써는 티탄산스트론튬(SrTiO_3)이나 층상의 니오브산칼륨($\text{K}_4\text{NbO}_{17}$) 등이 있으나 어느 것이나 밴드갭이 이산화 티탄과 같던가 그것보다 커서 가시광을 이용할 수는 없다. 여기서 이산화 티탄을 기초로 해서 그것에 적당한 금속이나 금속산화물을 첨가하여 가시광 영역에서 흡수를 갖도록 하려는 시도도 자주 행해지고 있다.

Fig. 5에 티탄산스트론튬 분말에 여러 가지 금속산화물을 미량 첨가하고 그 소결체를 광전극으로 이용한 반도체 전극의 광전류작용 스펙트럼을 기술했다.¹⁴⁾ Fig. 5에서 루테튬이나 크롬의 첨가에 의해 꽤 가시광에 대한 응답이 생성되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 그 양자효율은 밴드갭 여기

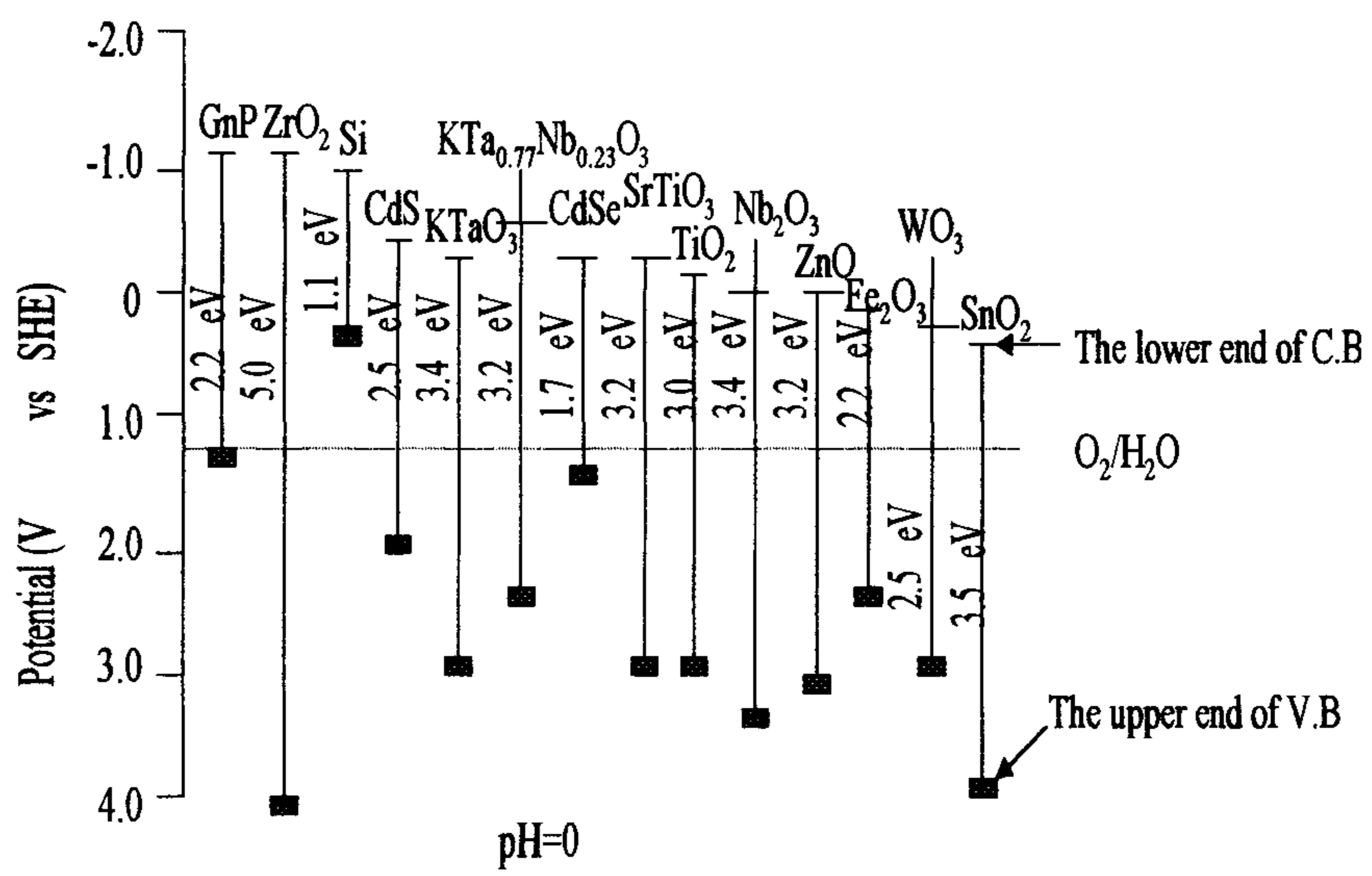


Fig. 4. Energy diagram of various semiconductor.

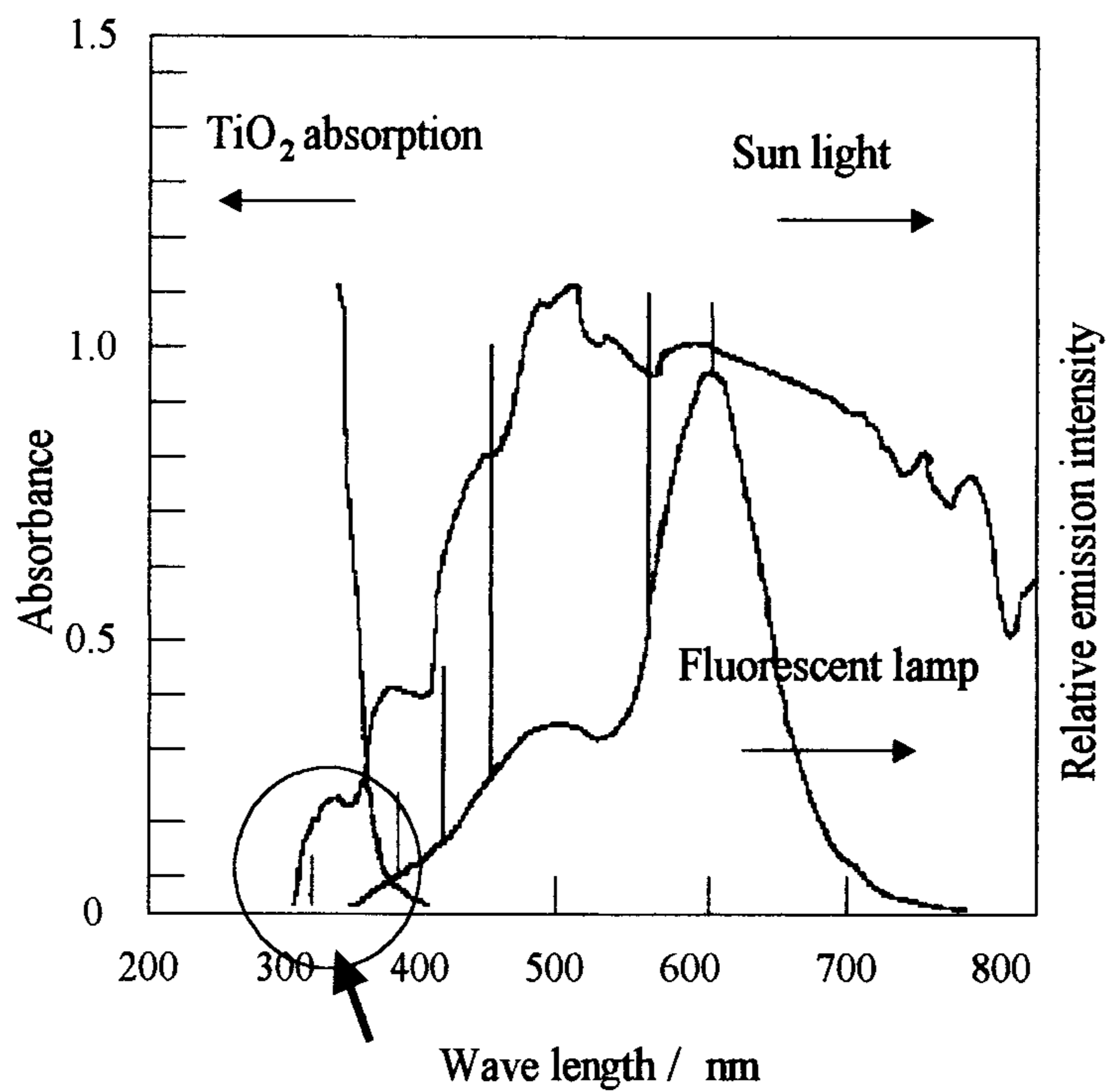


Fig. 5. Photocurrent action spectra of doped strontium titanate electrodes with various metal oxides.

효율에 비해 현저히 낮다. 또, 이것들의 첨가에 의해 생성된 준위는 밴드갭 여기에 의해 생성된 전자·정공대의 재결합중심으로써도 작용한다. 그렇기 때문에 전하분리효율을 저하시키고, 그 결과 전체적인 광전류는 증가하지 않는다. 결국, 가시광에서 물의 완전분해를 이룰 수 있는 반도체 재료는 아직까지 얻어지지 않고 있다.

제 2 절 반도체 광촉매

Hasimoto 등¹⁵⁾은 이제까지 주로 광에너지 변환재료로써 연구되고 있는 광활성 이산화 티탄이 특별한 광원을 사용하지 않고도 항균, 방오, 방취 효과를 나타내는 것에 주목하고 이것이 일음(日陰)정도의 태양광이나 통상의 실내에서의 조명광을 이용한 광촉매반응에 의한 것임을 밝혔다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 이산화 티탄의 흡수와 태양광이나 형광등의 스펙트럼과의 중첩은 적어서 반응에 이용할 수 있는 광량은 매우 작다. 예를 들면 통상의 실내에서는 자외광 강도는 $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이하 한낮의 옥외에서도 기껏해야 $1 \text{mW}/\text{cm}^2$ 정도이다. 그러나 광활성 이산화 티탄을 표면에 부착시킨 재료는 매우 큰 효과를 나타낸다. 이것은 광은 양자화되어 있는 에너지로 광이 강하거나 약하더라도 개개의 광자가 갖는 에너지는 똑같이 때문이다.

광활성이 높은 이산화 티탄에서는 광조사에 의해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 등의 활성종이 긴 수명을 갖고 표면에 확산되어 흡착종과 반응한다. 따라서 여기에 조사된 자외선 중 최대의 광자 분을 만큼만 반응을 일으킨다. 즉, 이

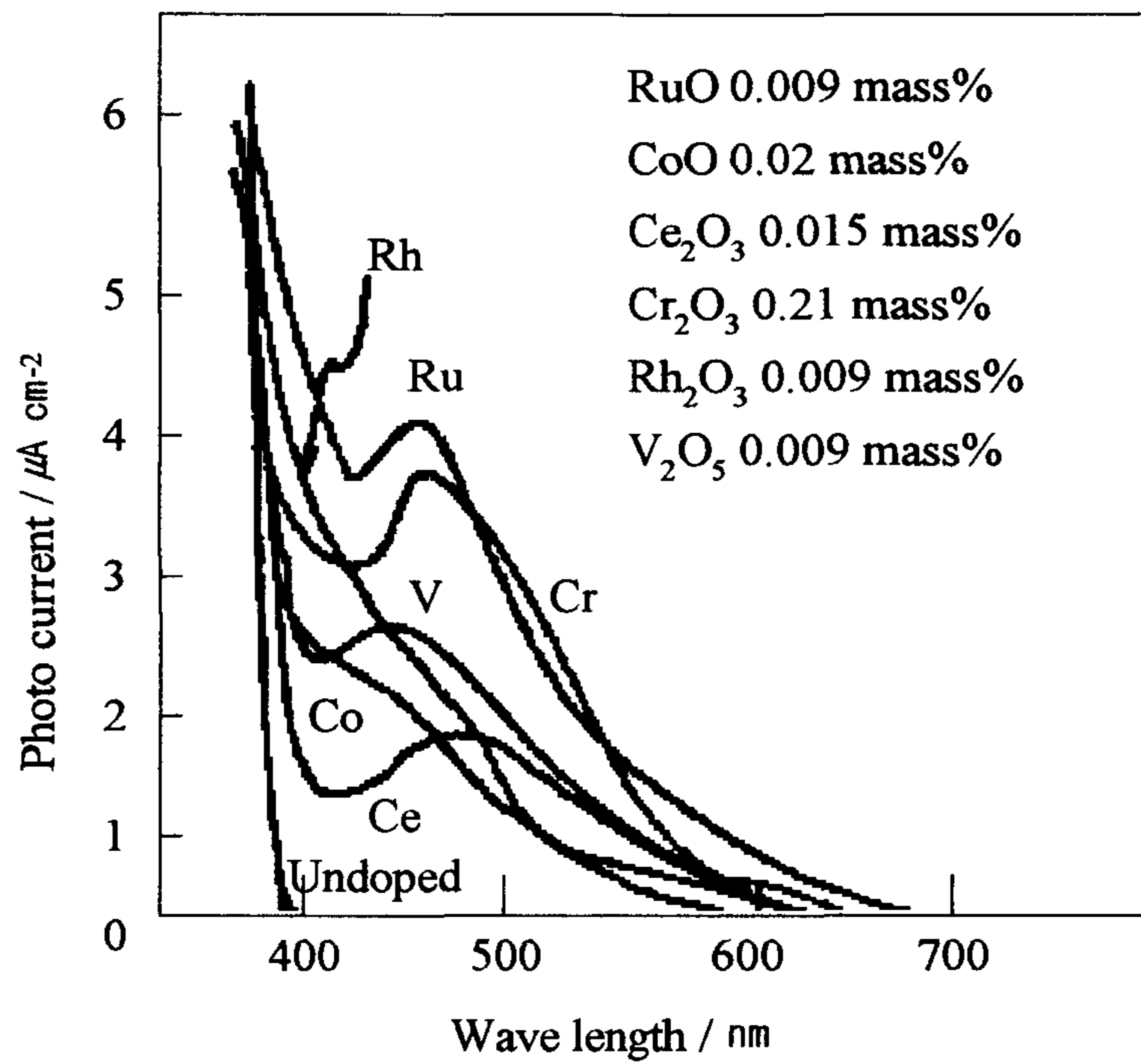


Fig. 6. Used light to TiO₂ in life environment.

산화 티탄을 여러 가지 재료의 표면에 부착하면 이 재료에 입사된 자외광 자수보다도 부하가 충분히 작다면, 그 재료는 항균, 방오, 방취효과를 나타낸다.

여기서 강조하는 광촉매반응의 특징은 표면반응이라고 하는 점이다. 즉, 표면에 흡착된 물질 자신이 활성종과 반응한다. 오존에 의한 정화와는 달리 공기 중에 활성종이 나올 가능성은 거의 없다. 또 통상의 생활공간에 존재하는 정도의 자외선량하에서는 이산화 티탄 표면에서의 활성종의 정상 농도가 매우 작아 인체에는 무해한 정도인 것으로 추정된다.

한편, 광촉매반응은 광을 에너지원으로써 이용하는 반응이기 때문에 어느 정도 미약한 광이나마 광이 존재해야 반응이 진행하며 전혀 자외선이 없는 곳에서는 반응이 진행되지 않는다는 것이다. 또, 부하가 크면 통상의 생활공간에 존재하는 자외선량에서는 효과가 없다는 것이다. 실제 응용면에서 볼 때 이러한 제한은 커다란 결점이다.

여기서 광촉매반응에 어떤 다른 종류의 암반응(暗反應)을 조합시켜 포톤이 충분히 공급되는 조건에서는 광촉매반응이, 포톤이 부족할 때는 통상의 암반응(열반응)이 진행하므로써 항상 어느 정도의 효과를 기대할 수 있는 반응계를 도입할 필요가 있다. 이하에 항균작용, 방오, 방취작용의 각각에 대해 광촉매반응과 암반응의 하이브리드화의 예를 나타낸다.

1. 항균작용

광촉매의 표면에 은이나 구리를 담지시키면, 광이 없을 때는 금속의 항균효과가 기대된다. 은이나 구리는 광전석(光電析)반응에 의해 이산화 티

탄 위에, 광촉매 반응에 비해 용이하게, 보다 강고하게 담지시킬 수 있다. 즉, 이산화 티탄 위에 은이나 구리의 이온을 흡착시킨 상태로 자외선을 조사하면, 이들 이온들이 환원되어 이산화 티탄 표면에 금속이 석출된다. 이 방법에 의하면 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 이산화 티탄의 표면에만 항균금속을 담지시켰기 때문에, 항균 효과에 관여하는 금속의 실효적인 농도를 높일 수 있다.¹⁶⁾

예를 들면 은(銀)제오라이트를 혼련시킨 세라믹스와 광전석법에 의해 이산화 티탄 위에 은이나 구리를 석출시킨 세라믹스의 항균성을 비교하면, 99.9 %의 멸균율을 얻기 위해 필요한 시간은 후자에서는 1,000 Lux의 조명 하에서 약 1시간, 완전한 암중에서도 3 시간 정도면 충분하나 전자에서는 24 시간 정도가 필요하다. 이와 같이 항균금속 하이브리드 광촉매에서는 암중에 있어서도 높은 항균효과가 얻어지며, 자외광 조사 하에서는 보다 강력한 항균효과가 기대된다.

2. 방오(防汚)작용

앞에서 언급한 항균금속담지 광촉매 재료에서는 미생물이 주된 요인으로 일으키는 오염에 대해서도 방오효과가 기대된다. 그러나 이들 이외의 오염, 예를 들면 담배진의 축적이나 옥외의 먼지 등의 오염효과에 대해서는 무력한데, 이것들에 대해서도 광반응을 보조해주는 암(暗)반응계의 개발이 필요하며 또한 중요한 과제인 하나가 된다.

최근 동도기기(東陶機器) 연구팀에서는, 이산화 티탄 표면에 자외광조사를 하면, 표면이 매우 강한 친수성으로 된다는 것을 보이고 있다.¹⁷⁾ 이와

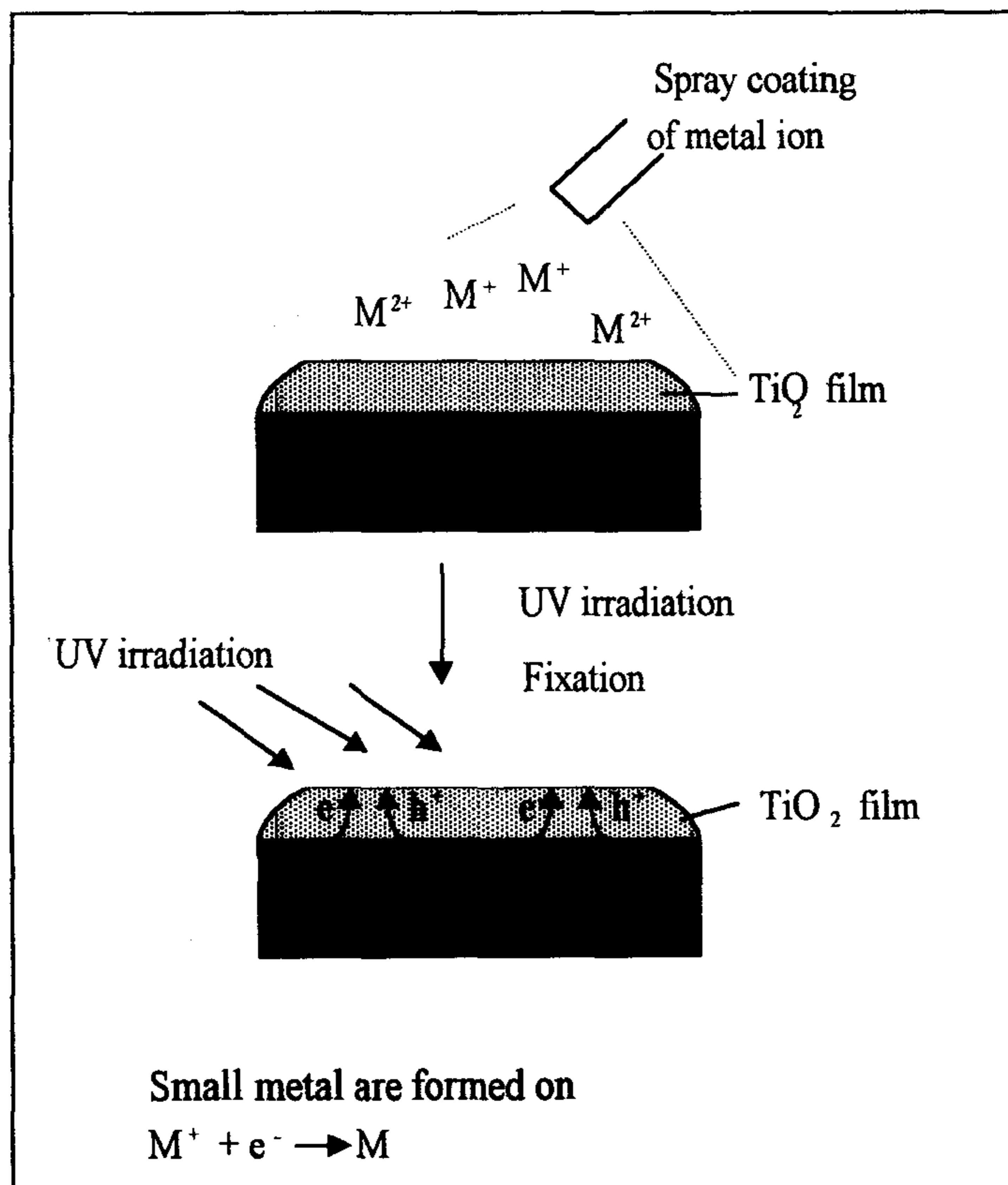


Fig. 7. Photocatalytic deposition of metal on TiO₂ surface

같은 초친수성의 표면에서는, 기름기의 오염물은 부착이 매우 어렵고, 또 부착되었다 하더라도, 물에 의해 용이하게 제거할 수가 있다. 이 초친수성은 암중(暗中)에서도 수시간에서 1주간 정도 지속된다. 또 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 소수성으로 된 뒤에도, 자외광 조사에 의해 초친수성이 다시 회복된다. 즉 간헐적인 광조사에 의해 항상 자정 효과를 유지할 수 있게 된다.

3. 탈취작용

활성탄, 제오라이트 위에 이산화 티탄 분말을 담지시킨 광촉매 하이브리드 흡착제에서는 암중에서 포화흡착에 도달한 후에 자외광 조사를 하면 흡착활성을 초기상태로 되돌아가게 할 수 있다. 이것은 흡착제 위의 분자가 표면을 확산해서 광촉매 위로 수송되어 거기에서 산화분해가 완료되기 때문이라고 고찰된다.¹⁸⁾ 즉, 이 하이브리드 촉매에서는 광이 없을 때는 통상의 흡착제로써 광이 조사될 때는 광촉매로써 작용하며, 항상 높은 탈취 효과가 기대된다.

제 3 절 이산화 티탄의 제조

현재 공업적으로 제조되고 있는 이산화 티탄은 전세계적으로 연간 약 300만톤으로 그 중 대부분은 백색피복 안료로써 이용되고 있으며 입경 250 nm 전후, 비표면적 8 ~ 10 m²/g인 것이다. 공업적인 이산화 티탄의 제조 방법으로는 TiOSO₄의 수용액을 열가수분해해서 얻어진 침전인 아나타제형

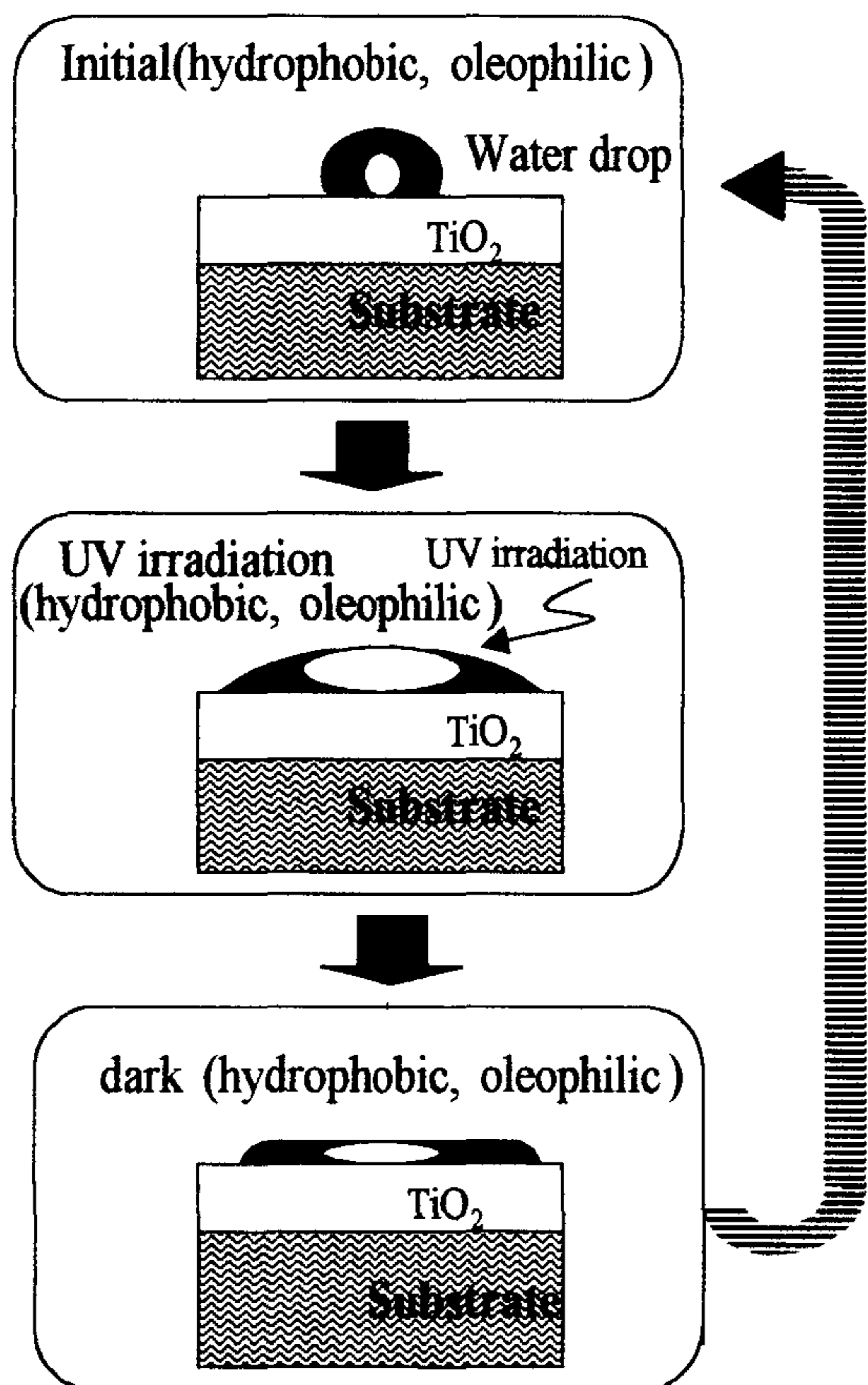


Fig. 8. Super-hydrophilicity and super-oleophilicity of TiO₂ surface induced by UV irradiation.

의 TiO_2 미립자를 $800 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 로 소성하여 성장시키는 황산법과 TiCl_4 의 가열증기를 가열산소와 반응시켜 고온 기상에서 TiO_2 입자를 형성시키는 염소법의 2종류가 있다.

황산법에서는 소성공정에서 결정전이에 작용하는 종자의 첨가를 조정하는 것에 의해 아나타제형, 루틸형 쌍방의 결정형이 제조되고 있으나 염소법에서는 루틸형만 제조되고 있다.

공업적으로 제조된 이들 안료 TiO_2 입자는 광촉매로써 사용되기에는 비표면적이 $8 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 작기 때문에 활성이 부족한 것으로 인식되어 지금까지 광촉매 관련 연구자들의 대부분은 Degussa사제 P-25를 광촉매로써 사용해 왔다. 이것은 본래 광촉매로써의 사용을 목적으로 하여 합성된 것은 아니나, 일반적으로 시장에서 입수 가능한 TiO_2 중에서는 제일 큰 비표면적을 가진 것이다. Degussa사의 P-25의 제조방법은 SiO_2 의 에어로졸을 제조하는 기술을 기초로 한 것으로 생각되며, TiCl_4 의 증기를 안료용 TiO_2 의 염소법 프로세스보다도 매우 저온에서 연소시켜 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 비표면적을 갖는 미립자로 만든 것으로 결정형은 아나타제형이 주류이며, $20 \sim 30 \%$ 의 루틸입자가 혼입되어 있는 것이다.

한편, 광촉매와 직접 관계되어 발달된 기술은 아니나, TiO_2 의 박막을 제조하는 방법으로서는 또는 TiO_2 박막의 고정화 방법으로서는 titanium halide나 titanium alkoxide를 출발원료로 하여 이것을 기상에서 가열산화하는 CVD법¹⁹⁾이나, 액상에서 가수분해하는 졸겔법²⁰⁾의 연구가 근년들어 성황리에 행해지고 있으며 이들 방법에 의해서 제조된 TiO_2 박막이나 미립자를 광촉매체로써 응용한 연구도 발표되고 있다.²¹⁾

제 4 절 광촉매 반응의 요인

앞에서 기술한 광촉매 반응의 원리로부터 광촉매 산화반응의 활성을 지배하는 요인으로써 먼저 생각되는 것은 광촉매 표면의 정공의 양(量)이다. 이것은 광 조사량에 의해서 일률적으로 정해지는 것으로 생각되나 실제로는 광에 의해서 여기, 생성된 전자와 정공이 어떤 확률로 재결합하여 소실되는 것을 염두에 두어야 한다. 이 재결합은 주로 반도체 표면의 격자결합(재결합 중심)에서 이루어지므로, 이 재결합 중심의 농도가 활성을 지배하는 중요한 인자가 된다.

Murasawa 등²²⁾은 Table 1에 나타낸 바와 같이 정제한 $TiCl_4$ 의 수용액을 실온에서 NH_3 에 의해 중화시켜 얻어진 침전을 실온 하에서 건조시켜 비표면적은 상대적으로 크나 비정질의 오르토 티탄산인 시료 AA-1과 이것을 $100^\circ C$ 의 열수 중에서 6 시간 숙성시켜 아나타제 결정이 성장하여 비표면적이 상대적으로 적은 시료 AA-2의 두 개의 시료에 대해서 수중에서 비교적 고농도 영역에서의 2-propanol의 분해속도를 비교한 결과, Fig. 9에 서와 같이 비표면적은 상대적으로 적으나 아나타제의 결정형을 갖는 AA-2 시료의 활성이 매우 높음을 밝히고, 이것을 결정화의 진행에 따라 표면근방의 결함 농도의 감소, 즉 전자와 정공을 분리하는 전하분리효율이 증대했기 때문인 것으로 보고하고 있다.

이 전하분리효율을 직접 측정하는 수단으로써는 광조사하에서의 결정 표면의 정공과 전자의 농도를 ESR로 관찰하는 방법이 주로 이용된다. TiO_2 의 표면에는 Ti^{4+} 의 site와 O^{2-} 의 site가 있으나 광조사에 의해서 발생

Table 1. Properties of synthetic titanate sample

TiO ₂	비표면적(m ² /g)	결정상
AA-1	355	orthotitanic acid
AA-2	248	Anatase

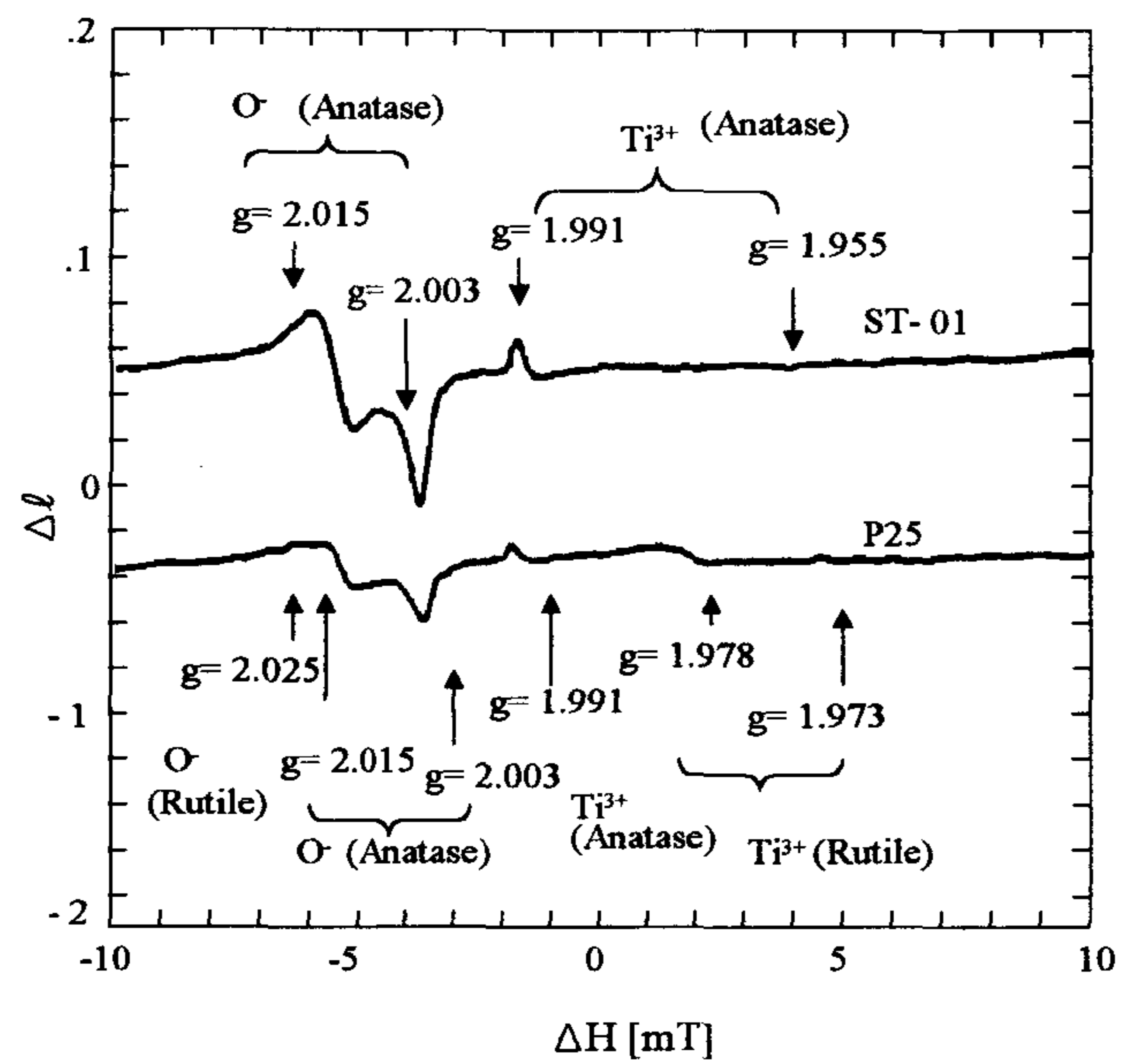


Fig. 9. ESR in UV irradiation.

(measured condition)

$T = 77 \text{ }^\circ\text{K}$ (liq. N_2)

TiO_2 conc. = 5 g/l (pH 2.0, HCl aq.sol'n)

Light source = Hg-Xe Lamp

한 여기상태의 e^- 는 Ti^{4+} 의 site에 배위되어 Ti^{3+} 의 신호를 생성하고, 정공 h^+ 는 O^{2-} 의 site에 배위되어 O^- 의 신호를 생성한다. 동일질량의 TiO_2 에 동일광량의 UV를 조사할 경우, 전자와 정공대의 발생량은 같을 것이기 때문에 시료간의 신호강도의 차이는 재결합 중심의 농도차이를 나타내는 것이 된다. 따라서 이들 신호의 강도로 전하분리 효율을 측정할 수가 있다.

Fig. 9는 대표적인 광촉매인 P-25와 Murasawa 등이 개발한 아나타제 결정형을 갖는 광촉매 시료 ST-01의 ESR 신호로, 아나타제의 O^- 신호의 peak를 비교하면 p-25 시료의 신호강도가 낮아, 재결합 중심이 많고, 표면에 노출되어 있는 정공의 수가 적은 것을 알 수 있다. 이 양자의 산화반응 활성을 고농도의 2-propanol 분해반응에서의 반응속도로 비교한 것이 Fig. 10이다.

이와 같이 광촉매의 활성을 직접적으로 지배하는 전하분리효율은 TiO_2 를 제조하는 프로세스의 제조조건에 의해 결정되는 재결합 중심의 농도에 지배되나, 결정표면의 일부에 Pt, Ag, Cu 등의 금속 또는 금속이온을 부착시켜 여기에 e^- 를 포집함으로써 2차적으로 전하분리효율을 증진시키는 방법도 이전부터 자주 행해져 왔다. 이러한 사실은, 광촉매 본래의 활성은 비표면적에 의해 지배되는 것은 아니고 전자·정공의 전하분리효율에 의해 정해진다는 것을 시사하고 있다. 그러나, 이 논의가 성립하는 경우는 광촉매 표면의 정공의 양에 비해 주변에 존재하는 반응대상분자의 양(量)이 많은 경우이며 일반적인 거주공간에서의 탈취의 경우 같은 극히 저농도의 분자를 대상으로 하는 반응, 즉 광에 의해서 여기·생성된 정공의 수가 반응대상분자보다 훨씬 많은 경우는 겉보기 반응속도가 표면에서의 산화반응

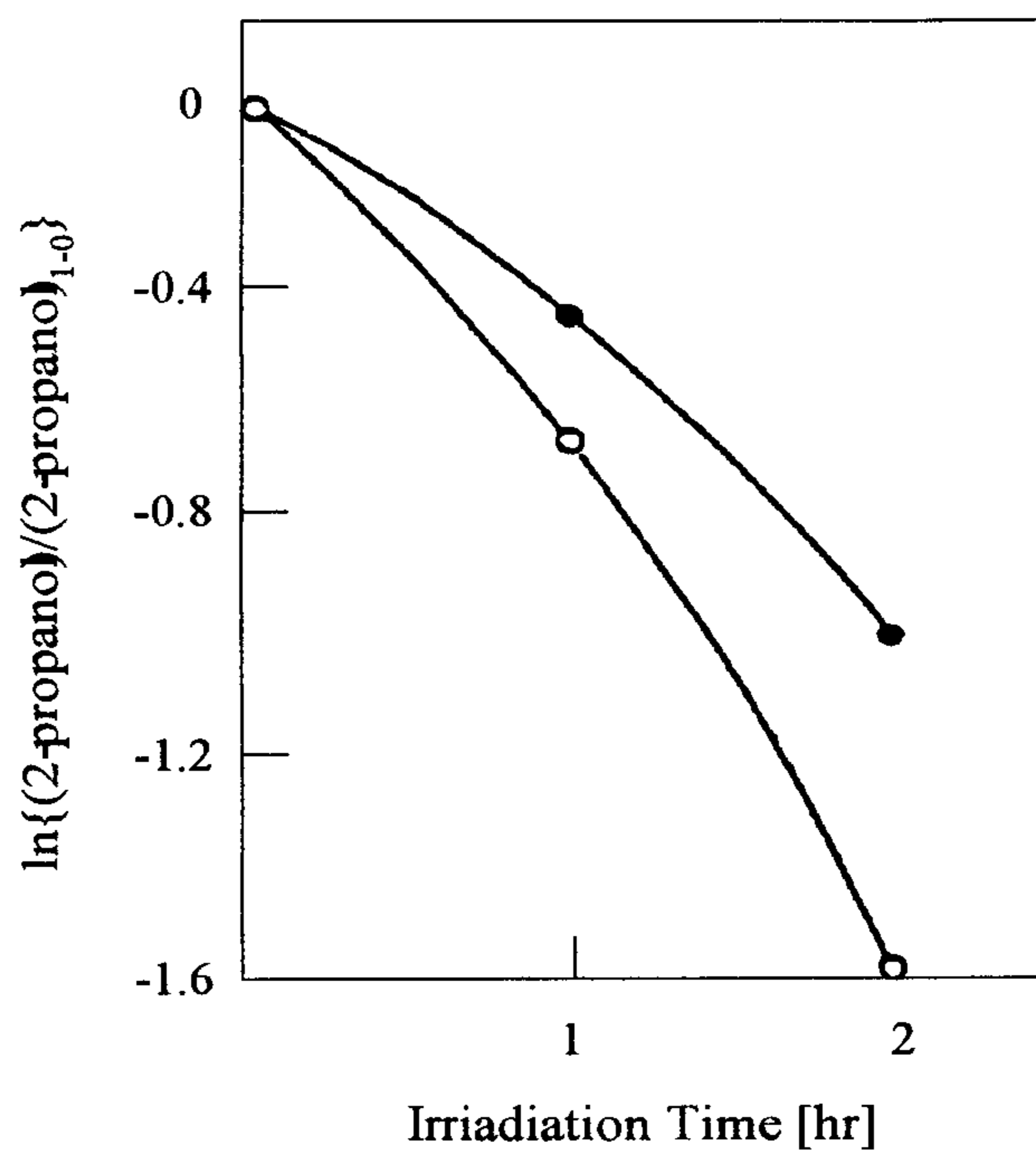


Fig. 10. Photolysis of 2- propanol by P-25 and ST-01

○: ST-01 ● P-25

(measuring condition)

2- propanol 0.1vol% aq.sol'n

TiO₂ conc. = 4.0 g / ℓ

Light source= Black Light(UV: 2mW/cm²)

의 전단계인 흡착속도에 의해 지배될 수가 있다. 따라서 이와 같은 경우는 광촉매 입자의 비표면적이 겉보기상의 반응속도를 지배하는 요인으로써 작용할 수도 있다.

이상과 같은 광촉매 반응의 요인에 대한 검토로부터 실용적이면서도 고효율의 티탄산화물 광촉매의 제조를 위해서는 광촉매의 활성을 지배하는 커다란 요인인 결정성과 비표면적의 제어를 용이하게 할 수 있는 합성 프로세스의 개발이 시급한 것으로 사려된다. 또한, 현존하는 모든 분체합성 프로세스로 볼 때 이에 적합한 합성 프로세스를 개발했다고 하더라도 이들 광촉매 입자들은 매우 비표면적이 큰 초미립자의 분체일 것이기 때문에 고액분리나 표면고정 어느 경우에도 그대로의 형태로 실용화하는데는 곤란이 따른다. 따라서 이것을 수처리나 대기처리 등의 실용상에 응용하기 위해서는 각각의 처리 프로세스의 요청에 응하는 형태로 광촉매 입자를 고정하는 가공기술의 개발도 필요할 것으로 생각된다.

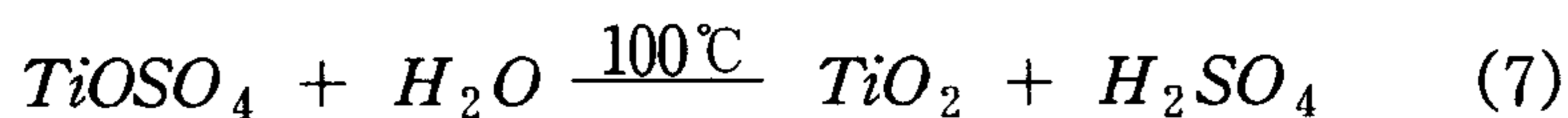
제 5 절 광촉매의 비표면적 및 결정형의 제어

전술한 광촉매 반응의 요인에서 살펴 본 바와 같이 광촉매의 활성은 비표면적과 결정형에 크게 의존한다. 따라서, 광촉매의 결정형 및 비표면적의 제어는 고효율의 광촉매를 제조하는데 있어 필수적이다.

공업적인 제법 이외에 미분체의 TiO_2 를 합성하기 위한 연구로써는 티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법^{23)~27)}, 티탄알콕시드의 알

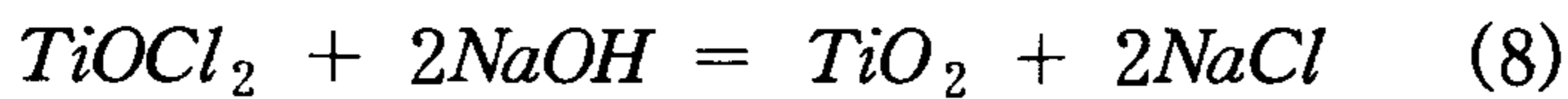
콜용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법^{28)~32)} 및 티탄염의 기상산화법 등³³⁾³⁴⁾이 시도되고 있다. 이들 제법 중에서 대량생산이 가능하고 경제성 면에서도 우수한 티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법에 대해 살펴보면 다음과 같다.

티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법에는 균일 침전법^{35)~37)}과 적정법^{38)~39)}이 제안되어 있다. 균일 침전법(homogeneous)은 (7)식에 나타낸 바와 같이 일정한 수소이온 농도로 조절된 티탄염($TiOSO_4$)의 졸(sol) 용액을 열중탕하에서 가수분해(forced hydrolysis)시켜 TiO_2 수화물 침전을 얻는 방법이며, 이외에도 열중탕하에서 티탄염 용액에 urea와 같은 침전제를 첨가하여 TiO_2 수화물 침전을 얻는 방법도 균일침전법이라고 한다⁴⁰⁾⁴¹⁾



이 urea를 이용하는 균일 침전법은 침전제를 외부로부터 직접 첨가할 때와는 달리 화학반응(urea의 가수분해 등)에 의해 용액 중에서 서서히 분해되어 침전물을 서서히 생성시키기 때문에 침전물이 생성 즉시 소비되어 반응용액의 농도가 시종 낮은 상태로 유지되며, 침전입자 역시 서서히 성장함에 따라 불순물의 개재가 어렵고 결합수분이 적어지므로, 결과적으로 순수하고 체적이 작은 침전물을 얻을 수 있다. 이와 같은 urea를 이용하는 균일 침전법은 Al_2O_3 ⁴²⁾, $MgAl_2O_4$ ⁴³⁾, Fe_3O_4 ⁴⁴⁾ 등의 미분체 제조에도 자주 응용되고 있다.

적정법(Titration)은 (8)식에 나타낸 바와 같이 일정한 수소이온 농도로 조절된 티탄염($TiOCl_2$)의 졸(sol) 용액을 가열하지 않는 조건에서 NH_4OH 나 $NaOH$ 등의 염기로 중화반응시켜 TiO_2 수화물 침전을 얻는 방법이다.



자연은 반응조건들이 적합할 경우 균일하면서도 미세한 콜로이드 입자들이 형성될 수 있음을 보이는데 즉, 보석인 오팔에서 볼 수 있는 아름다운 진주(무지개) 빛은 그 구조에 기인된 것으로 이 오팔은 실리카의 균일한 미세 구형 입자들이 응집된 것이다.

이산화 티탄 광촉매에 있어서도 비표면적이 크고, 결정형을 갖춘 고효율의 광촉매 입자를 얻기 위해서는 100 nm 이하의 극히 미세하면서도 균일한 형태의 TiO_2 수화물 침전을 얻어야 한다. 이를 위해서는 먼저 티탄염의 단분산된 졸(monodispersed sol)을 제조하고 이 단분산된 졸에서 침전반응에 의해 콜로이드 티탄산화물 또는 수산화물 입자를 얻어야 한다. 단분산된 졸에서의 입자들의 크기는 8 ~ 100 nm범위로 평가되고 있는데⁴⁵⁾⁴⁶⁾, 이 졸의 침전반응기구에 대한 정성적인 설명을 Fig. 11.에 나타냈다⁴⁷⁾.

Fig. 11에서 용질의 농도는 임계과포화 상태에 도달할 때까지 증가하며 이 과정에서 침전입자의 결정핵이 생성되고 그런 다음 그 핵은 분산에 의해 성장과정을 겪게 된다. 그러므로 나노미터 크기의 균일한 입자의 제조 비결은 용질의 생성을 조절하여 단일핵의 파괴에 의해서만 침전이 생성되도록 조절하는 것에 달려있으며 그런 다음 입자들에 포함되어 있는 화학종들

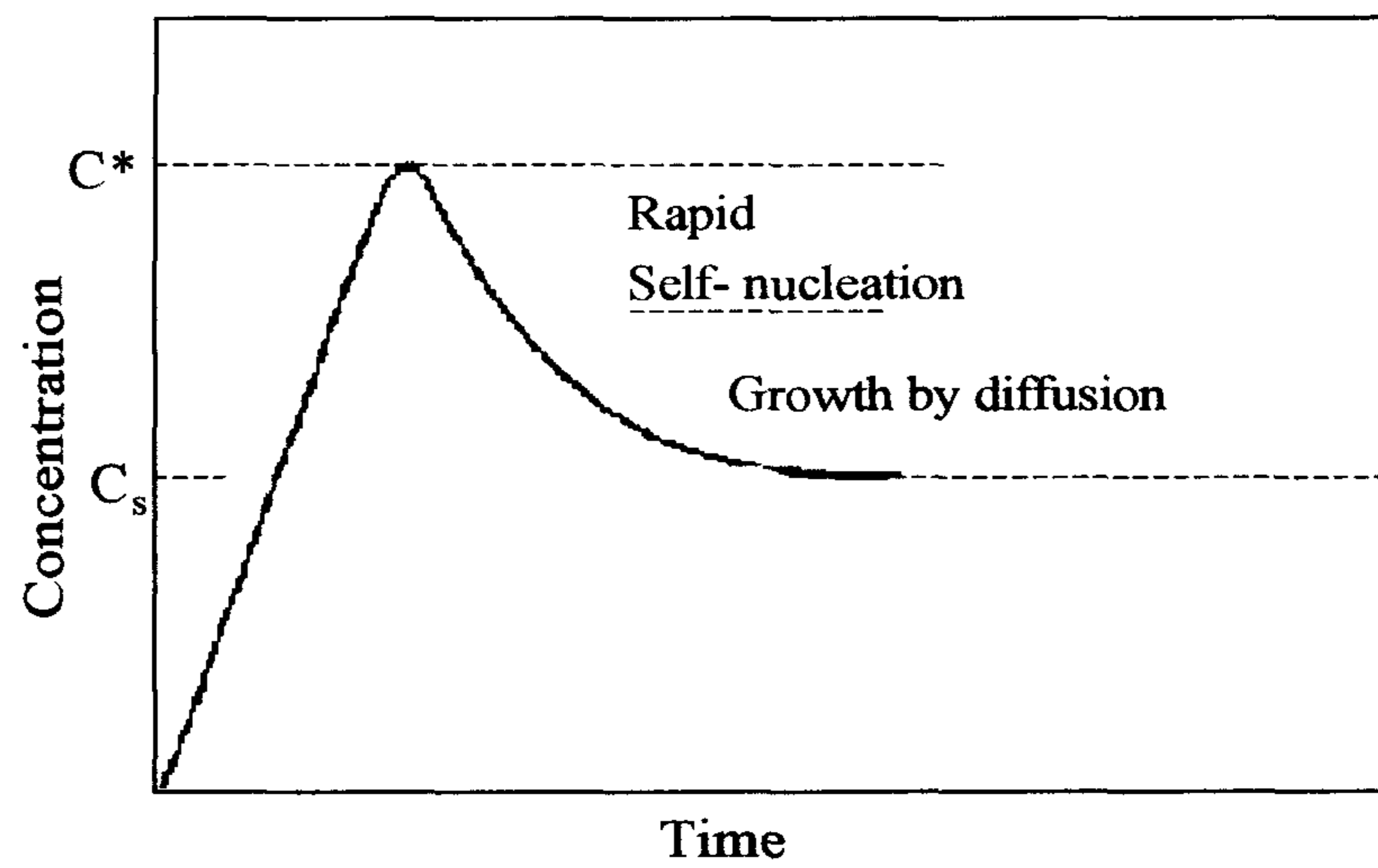
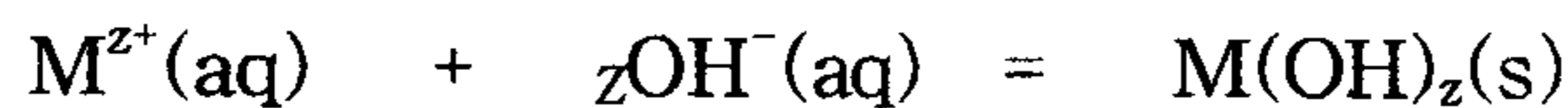


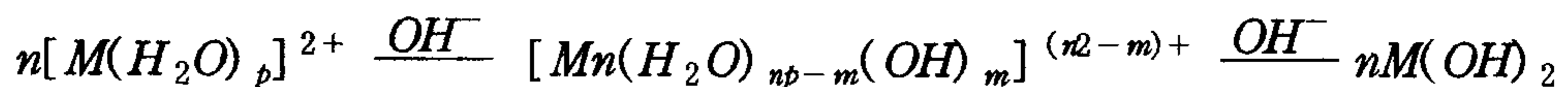
Fig. 11. Schematic presentation of the concentration change with time of a particle forming solute generated in situ before and after self-nucleation. (C_s = solubility, C^* = critical supersaturation of the particle forming solute species).

이 어떤 일정한 속도로 계속 형성되어 이들 화학종들이 이미 생성되어 있는 입자들 위에서 확산에 의해 2차 핵생성이 일어나는 것을 방지하도록 해 주어야 한다.

이러한 개념을 실제로 금속염 용액에서 콜로이드 금속산화물 침전의 생성에 적용하기 위해서는 금속이온들(M^{z+})의 가수분해(hydroxylation)를 조절하는 것이 필요하다. 금속염 용액의 침전과정의 물질수지는 다음과 같이 표현된다.



이 과정에서 고체 결정상의 나타남은 용액 내에 존재하는 hydroxide 이온과 다른 음이온을 리간드로써 포함하는 용해된 금속착물의 형성에 앞서서 나타난다. 가수분해(hydrolysis)만을 가정하면 침전 반응기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 금속 착물들이 분명히 핵생성에 대한 전구체로써 작용하며 입자성장에 영향을 미치게 된다. 이러한 용질들의 생성속도와 조성은 결과적으로 침전물의 화학적, 물리적 성질을 결정하게 된다. 그러나, 금속염 용액의 조성과 농도는 pH, 반응온도, 반응에 주로 기여하고 있는 다른 음이온종들의 존재들과 같은 많은 척도들에 대해 매우 예민하게 반응하기 때문에 금

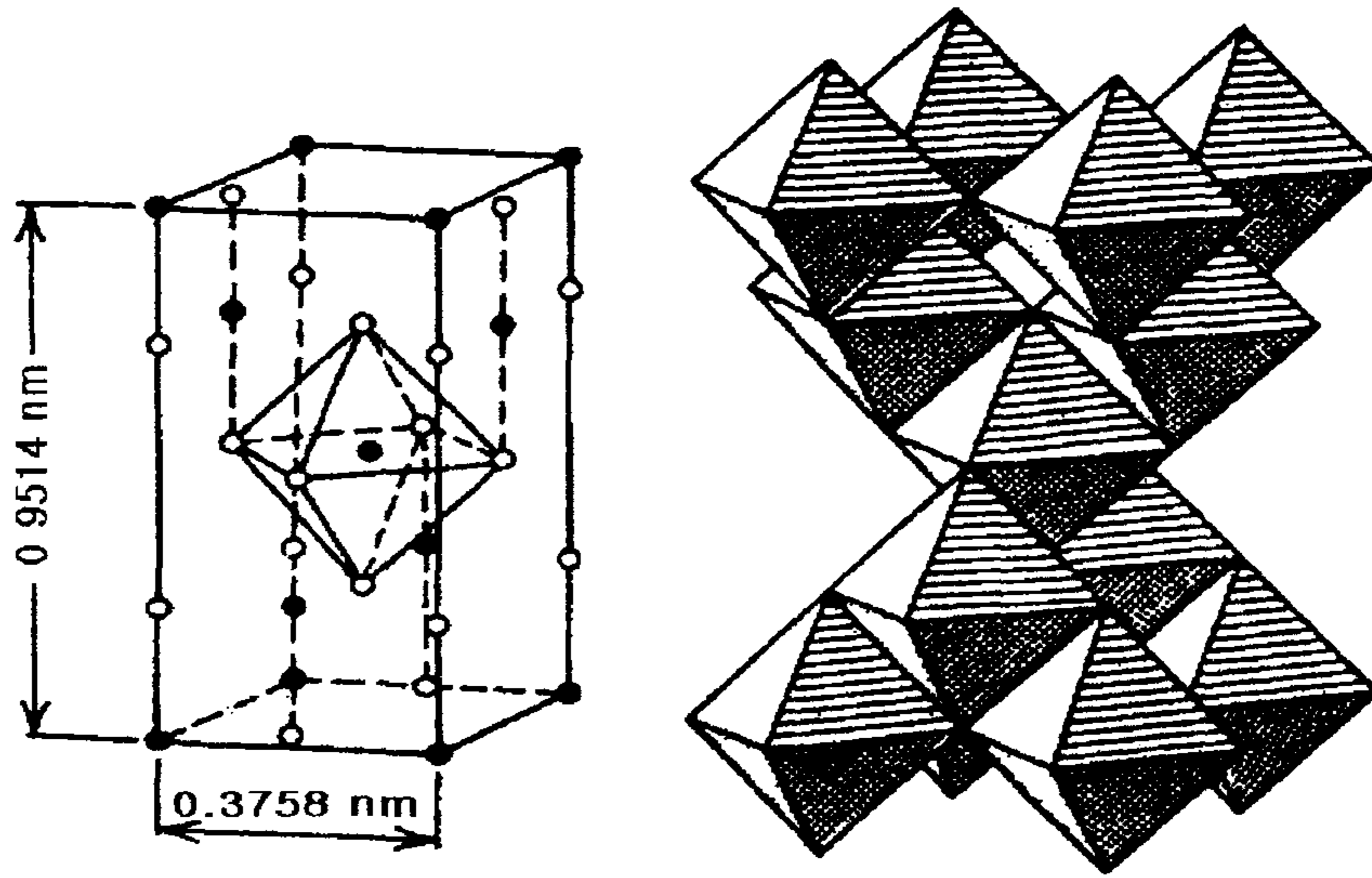
속 산화물 침전의 입도 제어나 형상의 조절은 매우 어려운 일이다. 실제로 전해질 용액에 염기를 직접 첨가함으로써 재현성있게 침전물을 얻는다는 것은 거의 불가능하다. 이러한 이유로 인해 현재까지 단분산된 졸을 제조하는데 있어 많은 체계적인 노력들이 경주되고 있으나 성공적으로 금속산화물들의 단분산된 졸을 제조하였다는 보고는 acicular β -FeOOH⁴⁸⁾ 등 극소수에 불과하며 이들 성공사례들 중에서도 많은 시행착오를 거친 후의 우연한 발견 (serendipity)이 대다수를 차지하고 있는 것이다.

한편 TiO₂ 수화물 침전의 결정형은 적정법에 의한 생성물의 경우 반응온도가 상대적으로 낮은 냉탕(cold condition)하에서의 반응이기 때문에 Ti(OH)₄ (ortho titanic acid, TiO₂ · 2H₂O)가 생성되어 상대적으로 낮은 하소온도에서 결정격자를 갖추게 되는 반면, 균일침전법에 의한 생성물의 경우는 반응온도가 상대적으로 높은 열중탕(hot condition)하에서의 반응이기 때문에 TiO(OH)₂ (meta titanic acid, TiO₂ · H₂O)가 생성되어 상대적으로 높은 하소온도에서 결정격자를 갖추게 되는 것으로 보고되고 있다⁴⁹⁾. (Table 2. 참조) 이산화 티탄은 3가지 광물형 즉, 아나타제, 루틸 및 브루카이트의 결정형이 존재하는데⁵⁰⁾, 아나타제와 루틸은 모두 정방정계(tetragonal)임에 비해 브루카이트는 사방정계(orthorhombic)이다. 이들 3 가지 결정형 중에서 브루카이트는 일반적인 결정형이 아니므로 생략하고 루틸과 아나타제의 결정구조를 살펴보면 Fig. 12와 같다.

Fig. 12에서 2가지 결정형 모두 정팔면체(octahedra, TiO₆²⁻) 구조를 이루고 있는데, 이것들은 각각 다른 방식으로 모서리(edge)와 구석(corner)을 점유하나 양론적으로는 완전한 TiO₂이다. 루틸형(b)에서는 각 정팔면체의

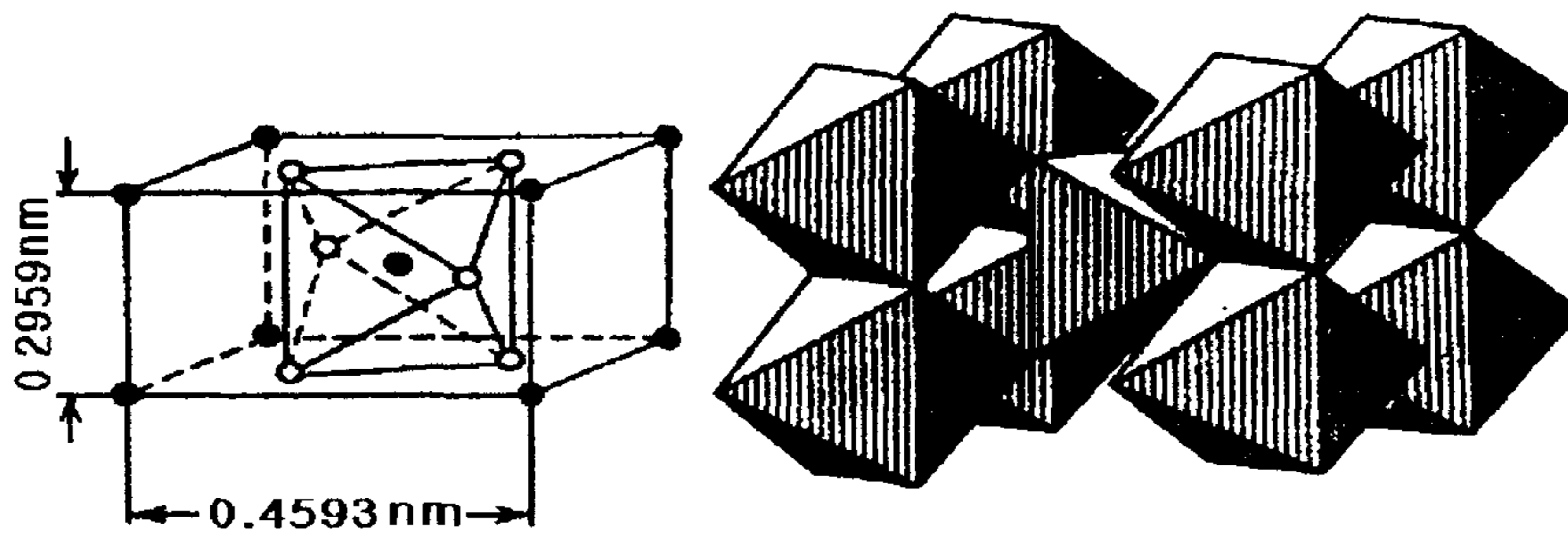
Table 2. The different crystal forms of TiO_2 to be expected under different formation conditions

Calcination Temp, (°C)	Free TiO_2 from	
	TiOSO_4	TiCl_4
400	amorphous	amorphous
650	anatase	rutile
850	rutile	rutile



● Titanium
○ Oxygen

(a) Anatase



● Titanium
○ Oxygen

(b) Rutile

Fig. 12. Arrangement of octahedra in (a) anatase and (b) rutile.

마주보는 2개의 모서리들이 서로 점유하여 (001)방향을 따라 선형사슬을 이루고 있으며 이때 각각의 사슬들은 구석의 산소원자들을 점유함으로써 서로 연결되어 있다.

아나타제(a)는 구석을 점유하지는 않으나 정팔면체당 4개의 점유된 모서리를 가지고 있다. 아나타제 구조는 정팔면체의 지그재그사슬로써 보이며 점유된 모서리들을 통해 서로 연결되어 있어 루틸보다 더 많은 모서리를 점유하지만 정팔면체사이의 내부공간(interstitial space)은 더 커서 루틸보다 밀도가 낮는데 루틸의 밀도는 4.26 g/cm^3 , 아나타제는 3.84 g/cm^3 인 것으로 알려져 있다⁵¹⁾.

실험적인 Ti - O phase diagram 은 실온과 상압에서 아나타제형이 루틸형보다 더 안정함을 보이고 있으나⁵²⁾, 열역학적 자료는 모든 온도와 압력 조건하에서 아나타제형이 루틸형에 비해 준안정 상태임을 보이고 있다⁵³⁾.

따라서 산성용액에서 티타늄 알콕시드의 가수분해에 의해 졸을 제조하고 이 졸을 가열함에 있어 반응조건을 열역학적으로 조절하면 루틸형이, 속도론적으로 조절하면 아나타제형이 상온·상압하에서도 합성된다는 보고³¹⁾도 있으나 일반적인 티탄염 용액의 가수분해에 의해서는 비정질의 TiO_2 수화물이 형성되며, 하소과정에서 온도에 따라 아나타제 및 루틸형의 결정 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.

제 6 절 광촉매 입자의 고정화법

티탄산화물 광촉매의 응용에서는, 활성이 높은 광촉매용 이산화 티탄 재료의 개발은 물론이고, 기재 표면에의 고정화법도 중요하다. 기재가 유리 등의 내열성 재료라면 소결부착법이 예로부터 알려져 있으나 문제는 플라스틱이나 종이 등의 비내열성 재료에의 고정이다. 광촉매의 기재표면에의 고정화법을 사용 가능한 티탄화합물에 따라 살펴보면 다음과 같다.

광촉매의 원료로써 이용 가능한 티타늄 화합물들을 Table 3에 정리하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 원료로써 사용 가능한 티타늄 화합물은 크게 유기계와 무기계로 나눌 수 있다. 유기계는 주로 내열성 기판에 도포 소성하여 고정화 할 때의 원료 화합물로서 채택되어 사용되고, 무기계인 이산화 티탄 분말 및 sol 원료는 주로 저온에서 도포 건조하여 고정화시킬 때의 원료화합물로서 채택되어 사용된다. 이 중, 티타늄 알콕사이드는 반응성이 가장 우수하여 공기 중이나 용제 중의 적은 수분만으로도 급속히 가수분해하여 수산화물을 형성하고, 비교적 저온의 가열건조에 의하여 고효율 광촉매 TiO_2 를 형성시킴이 가능하나, 가격이 비싸다는 큰 단점을 갖고 있다. 티타늄 킬레이트는, 수분에 안정한 물질이 많고 취급도 용이하지만, 결정화 온도가 $400 \sim 500^\circ C$ 범위로 약간 높다는 결점이 있다.

한편 사염화티탄, 질산티타늄, 황산 티타늄 등은 알칼리 가수분해나 가열 가수분해 공정 도입이 필수적으로, 경제성 면에서는 가장 우수하나 취급이 불편한 결점이 있다.

이에 반해, TiO_2 분말 및 sol 원료는 다양한 형태를 손쉽게 구입하여 이용할 수 있으나, 분말의 경우 수중에서의 분산이 불충분할 경우 1차 입자의 응집현상이 심하게 표출될 수 있고, 이러한 분말 분산액 도포시 백색

Table 3. Raw materials for titania

Ti 계 원료		형상 형태	용해성		대표 화합물
			유기용제	물	
유 기 계	Titanium alkoxide		용해	가수분해	Ti(OR) ₄ , R=Et, Pr, Bu
	Titanium chelate	고체	용해	일부만 용해	Ti(OR) ₄ · (Chelate) _{4-n} , R= Pr,Bu ch. = acetyl acetonite 2- ethyl hexanoate tri- ethanol amine 등
무 기 계	Titanium (IV) chloride	액체	용해	용해	TiCl ₄
	Titanium nitrate	수용액상 (고체)	가수용제	-	TiO(NO ₃)
				-	TiO(SO ₄)
	Titanium sulfate	수용액상 (고체)	일정량 까지 첨가가능	-	TiO ₂ (anatase)
	Titania	sol			
powder		고체		-	TiO ₂ (anatase) TiO ₂ (rutile)

불투명막이 형성될 우려가 있어 주의를 요한다.

sol 원료의 경우는, 산화물 함유량이 10 % 이상인 초미세 입자경을 갖는 제품개발이 미흡하여 종래까지는 이에 대한 요구사항이 지적되어 왔으나, 저온에서 손쉽게 도포 건조할 수 있고, 기재의 재질이나 형상에 관계 없이 적당한 primer sol과 함께 혼용할 수 있는 기술이 개발됨에 따라, 현재 가장 기대되는 소재원료로 주목을 받고 있다.

광촉매를 기재 표면에 고정시켜 실용상에 응용할 경우, 티탄산화물의 광유기 초친수성을 이용할 때와 광유기 전자·정공대의 분리에 의한 강력한 산화력을 이용할 때에 요구되는 표면의 물성은 서로 다르다. 즉, “초친수성” 표면을 얻기 위해서는 가능한 한 표면에 이물질의 부착이 어려워야 하며, 부착되었다 하더라도, 쉽게 제거 될 수 있어야 되기 때문에 평활하고 치밀하게 이루어진 표면이 요구되는 반면에, 항균·탈취·대기 정화를 위한 “산화·분리형”의 경우는, 높은 비표면적을 얻기 위해서 표면을 다공질화 시켜야 된다는 점에서 매우 대조적이다. 또한, 기판재료와 TiO_2 층간의 밀착력도 중요한 검토 요인이 된다.

타일과 같은 내열성 세라믹스를 기재로 했을 경우는 TiO_2 를 소결시켜 충분한 밀착력을 얻을 수 있으나, 통상적으로 널리 이용되고 있는 soda-lime glass에 투명한 TiO_2 박막을 고정시킬 경우에는, 기재층으로부터 용출되어 나오는 Na^+ 이온의 확산을 방지할 수 있는 under coating층을 설계할 필요가 있다.

플라스틱 같은 비내열성의 기재 위에 고정화시킬 경우에는, 접착층과 TiO_2 층으로 이루어진 2층 코팅 방식이 요구되기도 한다. 또, 종이나 섬유

류에 광촉매 기능을 부여할 경우에는, 표면코팅 기법이 아니라 섬유 내부 조직중에 확산·담지시키는 방법이 검토되어야 할 것이다.

1. 내열성 기판재료 위의 고정화법

유리, 금속, 세라믹스 등의 내열재료에 TiO_2 층을 고정화시키는 기술은 예전부터 널리 알려져 있으며, 열선반사 유리 등에 실제로 실용화되어 있다. 이 기술을 크게 분류해 보면, $400^\circ C$ 이상 가열시킨 기재 위에 전술한 유기계 티타늄 화합물을 변성시킨 용액을 분무 코팅한 뒤 소성처리하므로써 박막을 형성시키는 방법과 도포 코팅한 뒤, 건조·소성처리하므로써 박막을 형성시키는 두 가지 방법이 있다. 상기 고정화법에 대한 장단점 비교를 Table 4에 나타내었다.

2. 비내열성 기판 재료 위의 고정화법

섬유, 수지 및 도장면 등의 비내열성 재료 위에 TiO_2 -박막의 고정화가 가능해지면, 일상생활 공간에 있는 각종 재료, 즉, 예를 들면 건물벽, 천장, 욕실, 세면대, 외벽, 블라인더, 커튼 등의 표면에 광촉매 기능 부여가 가능해짐으로써 그 응용 분야는 비교할 수 없을 정도로 광범위해 질 수 있을 것이다. 이 경우 가장 중요시해야 될 요소는, 높은 광촉매 활성 발현과 함께, 기재의 약화방지 즉, 내구성의 구현이 가능한 독특한 공정 개발이 최우선이라 하겠다. 왜냐하면 전술한 광촉매 반응의 원리 편에서 밝혔듯이 TiO_2 광촉매는 380 ~ 400 nm 이하의 파장범위를 갖는 광이 조사되면, 인접하고 있는 모든 유기물을 분해시켜 버림으로써 기재의 내구성을 약화시킬 수 있기 때문이다.

Table 4. 내열기재에의 광촉매 고정화법

막성형방법		주요특징	장점	단점
분무법	Spray법	분무경 대 (air nozzle spray)	양산성	불균일성, 평판형 처리 주
	Pyrosol법	분무경 소, 균일 (초음파 분무)	치밀성, 균일성	특수장치 요
	CVD법	원료화합물 증기를 기재위에서 열분해	치밀성, 균일성	특수장치 요
도포법	Dipping 법	용액농도 및 인출속도로 막두께 제어	간편성, 복잡한 형태 처리 가능	양산불가
	Spin-coat법	회전수 및 용액점도로 막두께 제어	간편성, 도포액 소량	불균일성, 평판형 처리 주, 기판크기의 제한성
	Roll-coat법	롤리에 용액을 전사하여 기판에 도포	양산성	도포액 개발 곤란, 평판형 처리 주
	Screen 인쇄법	체망의크기로 막두께 제어	양산성, 균일성	도포액 개발 곤란, 평판형 처리 주

또, 이를 방지하기 위하여 무기계 접착제를 사용하면, TiO_2 에 의한 광촉매 분해 반응에 대하여서는 내구성이 양호하나, 접착 강도 증진을 위해 첨가량을 증가시킬 필요가 있고, 이 경우 혹시라도 무기계 접착제가 TiO_2 표면을 피복해버려 결과적으로 광촉매 활성이 크게 저하될 우려가 있기 때문이다. 이상의 내용을 감안하여 일본의 우수 관련 회사에서 적용하고 있는 비 내열성 기재 위에서의 TiO_2 박막층 고정화법을 종합적으로 정리한 것을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. 이산화 티탄 광촉매의 고정화에 사용되는 바인더 및 담체

Binder · 담체	특 징	상 세 내 용
불소계 수지	- 광촉매 분해능이 큰 불소 수지계재료에 TiO ₂ 를 혼합한 것 ⇒ TiO ₂ 의 형태, 종류에 상관 없이 광범위하게 사용 가능 ⇒ 강도 및 기재의 종류에는 제한	(TiO ₂ 분말+불소수지 sheet)를 Ni 다공질 기판에 적층증착
		(TiO ₂ 분말 + 불소수지 분말)을 활성탄과 혼련하여 sheet화
		(TiO ₂ 슬러리 + 저온경화형 불소수지)를 기판에 도포
Silica-sol	- 미세 SiO ₂ -sol을 접착제로 사용 - 미세 SiO ₂ -sol 및 유리 실리콘 화합물 (Methhyloxy silane, tetramethoxy silane 및 이들의 가수분해 생성물)을 접착제로 병용 ⇒ 광범위한 기재 선택성 ⇒ 분해반응형 광촉매활성은 저하 ⇒ 초친수성 활용에 유리	TiO ₂ -sol와 SiO ₂ -sol로 유리섬유 사지에 고정화
		TiO ₂ 와 SiO ₂ -sol을 세라믹판 및 복사용지에 도포
Polysiloxane Silicon Alkoxide 의 가수분해 생성물	- TiO ₂ 표면을 Silica등의 다공성 재료로 피복하여, 외부와의 공기 유통성을 확보한 위에, 근접하고 있는 유기물과의 접촉을 방해하여 그 광촉매 분해를 막은 것 ⇒ 400nm이하 파장에서 유기물 기판성분의 광분해 소멸로 인한 기판자체의 열화현상 방지	(TiO ₂ + 금속알콕사이드의 가수분해생성물) 혼합물을 유리, 고분자, 부직포에 도포
		(TiO ₂ + polysiloxane)을 수지기판에 도포
		(TiO ₂ +실리콘알콕사이드의 가수분해 생성물) 혼합물을 도포
		(TiO ₂ -sol 과 SiO ₂ -sol)/methylalkoxy silane의 혼합물을 도포
다공질 유리 · Zeolite, 다공질 담체	- 다공성 담체의 기공중에 TiO ₂ 를 담지시켜 수지와 혼합한 것 ⇒ 다공성 기재의 흡착작용 병용으로 높은 광촉매활성 유도 ⇒ 비교적 큰 입자상으로 피복 기판의 한정성	다공성 PS, PVA, 초산 cellulose등의 막에 TiO ₂ 를 고정화
		glass cloth, 부직포등에 TiO ₂ 를 고정화
		활성탄, 다공성 알루미늄나 또는 실리카 표면에 TiO ₂ 과 SnO ₂ 10% 첨가물을 함침
중간층 (보호층, 접착층)	- 기판위에 무기물계, 복합물계 등의 중간층을 형성하여, 유기물계 기재를 보호하고, 그위에 TiO ₂ 광촉매층을 설계한 것 ⇒ 2회 도포. 가공의 불편성 ⇒ 열화현상 방지로 높은 내구성과 촉매활성 증진 가능	기판위에 중간층을 형성하고, 그 위에 TiO ₂ 층을 도포형성

제 3 장 실 험

제 1 절 시약 및 장치류

본 광촉매 제조실험에 사용한 시약 및 장치류는 아래와 같다. 단, 물은 Milli Q/RO 정수장치를 통과시킨 증류수를 사용하였다.

1. 시약류

- $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 한국티타늄, 현장 채취 용액, TiO_2 154.32 g/l ,
Total acid(T.A)= 695.82 g/l , Free acid= 490.91 g/l
- $\text{TiO}(\text{OH})_2$: 한국티타늄, 현장 채취 slurry용액, TiO_2 411.8 g/l ,
순도 TiO_2 환산 99.9 %
- TiCl_4 : 시약1급, Junsei chemical 사제
- Urea : 시약 1급, 동양화학사제
- Hydrochloric acid : 시약 1급, 동양화학사제
- Sulfuric acid : 시약 1급, 비중 1.655. 동양화학사제
- Ethyl alcohol : 시약1급, Merck사제
- NaOH : 시약1급, 동양화학사제
- NH_4OH : 시약 1급, 동양화학사제
- Aceton : 시약 1급, 동양화학사제
- MeOH : 시약1급, Junsei chemical 사제
- Iso propyl alcohol : 시약1급, Junsei chemical 사제

Metyl ethyl keton : 시약1급, Junsei chemical 사제

2. 장치류

· Drying Oven : 국제과학사제, 14-LMC-735S

Centrifugal Particle Size Analyzer : Shimadzu사제, SA-CP3

Atomic Absorption Spectrophotometer : Perkin Elmer사제, 603

X-Ray Diffractometer(XRD) : Rigaku사제, D-Max III B

Scanning Electron Microscope(SEM) · Jeol사제, TSM 840A

Zeta Potential Meter : Paper Chemisty Laboratory사제,

Mobility Meter Mark II

BET : Micromeritics ASAP 2400

TOC analyzer : ROHMANN phenix 8000

TG/DTA : Universal V1. 8M TA Instruments

제 2 절 실험 방법

앞서 살펴본 바와 같이 미분체 TiO_2 의 합성법으로써는 티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법, 티탄알콕시드의 알콜 용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법 및 티탄염의 기상산화법 등이 시도되고 있는데, 본 연구에서는 이들 제법 중에서 대량생산이 가능하고 경제성 면에서도 우수한 티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법에 의해 TiO_2 광촉매를 제

조하였다.

티탄염으로써는 한국 티타늄사의 TiO_2 제조 현장에서 가수분해하기 전에 채취한 $TiOSO_4$ 용액과 가수분해 공정을 거쳐 생성된 $TiO(OH)_2$ (메타 티탄산) slurry 용액을 황산에 재용해시킨 용액 및 $TiCl_4$ 수용액을 사용하였는데 이중 현장에서 가수분해하기 전에 채취한 $TiOSO_4$ 용액에 대해서는 정제 공정에 대해 검토하였으며 나머지 티탄염 용액에 대해서는 시료 용액을 그대로 사용하였다.

티탄염의 수용액상의 졸-겔 반응을 이용하는 방법에는 균일 침전법과 적정법이 제안되어 있으며 상기의 티탄염 용액을 사용하여 이들 제법에 의해 TiO_2 광촉매를 제조하고 광촉매의 결정형 및 비표면적의 제어에 대해 검토하였으며 몇 가지 난분해성 유해물질에 대한 산화분해능에 대해서도 조사하였다.

본 연구의 각 공정에 따른 실험방법의 상세는 다음과 같다.

1. 현장 채취 황산 티타늄($TiOSO_4$) 용액의 정제 실험

한국티타늄사의 TiO_2 제조현장에서 가수분해하기 전에 채취한 황산티타늄 용액은 TiO_2 154.32 g/l 불순물로 FeO를 약 2% 포함하고 있는 용액이다. 따라서 이 용액의 정제(고순도화)에 대해서 검토하였다.

황산티타늄 용액의 정제는 이 용액을 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)과 반응시켜 A.T.S(Ammonium Titanyl Sulfate)를 생성시키고 이 A.T.S결정을 염산에 의해 재용해 → 농축 → 재결정화한 다음, 재결정화된 A.T.S를 알콜류 또는 케톤류에 의해 처리함으로써 시행하였는데, 이 과정에서 A.T.S

의 제조조건별 A.T.S 생성수율, A.T.S 결정의 염산에 의한 재결정화. A.T.S 재결정의 케톤류에 의한 세정효과, 최종생성물인 TiO_2 미립자의 순도에 대하여 검토하였다.

각 정제공정별 실험방법의 상세는 다음과 같다.

가. A.T.S (Ammonium Titanyl Sulfate) 제조실험

황산티타늄 용액 300 ml를 1 l 용량의 4구 flask 에 넣고 교반하면서 용액의 온도가 70 ~ 80°C가 되도록 가열해서 유지시킨 다음, 여기에 소정의 H/T(H_2SO_4/TiO_2)가 되도록 암모니아수를 천천히 가한다. 그런 다음 $(NH_4)_2SO_4$ 를 소정의 $(NH_4)_2SO_4/TiO_2$ 비(A.S/T비)가 되도록 첨가하고 1 시간 정도 교반을 지속한다. 이 용액을 꺼내어 büchner funnel로 여과한 후 여액 중의 A.T.S양을 A.A.S로 분석하고 여과 케이크는 105 ± 5°C로 drying oven에서 4 시간 동안 건조시켰다. 이때 A.T.S 결정의 생성율은 다음 식으로 산출하였다.

$$\text{A.T.S 결정의 생성율(\%)} = \frac{46.3 - TiO_2\text{량}}{46.3} \times 100$$

나. 생성된 A.T.S 결정의 재결정화 및 정제

생성된 A.T.S 결정의 용해에는 진한염산(시약 1급)용액을 사용하였는데, 그 이유는 불순물의 대부분을 차지하고 있는 산화철 성분을 효율적으로 제거하기 위한 것이었다. 일반적으로, 염화제2철은 유기용매인 알콜, 케톤, 에테르 등에 쉽게 용해되며 특정한 추출조건하에서 다른 무기물질로부

터 염화제2철만 선택적으로 추출하려고 할 때 이들 유기용매들을 이용한 용매추출법이 채택되고 있다. 따라서 2 ℓ 용량의 4구 flask에 생성된 A.T.S 결정 일정량을 넣고 이 A.T.S 중에 포함된 TiO_2 량의 15 ~ 17배에 해당하는 양의 진한 염산을 가하여 교반하면서 가열 용해시켰다. A.T.S 결정이 용해된 것을 확인한 후 반응을 종료하고 상온에 방치하여 냉각시켰다. 이 용액 100 ml를 분액 깔대기에 옮겨 넣고 Aceton, M.E.K 및 MIBK 100 ml와 혼합해서 약 1분간 세게 흔들어 준 다음 방치하여 층분리시켰다.

이 과정을 3회 반복한 후 분리된 수용액 층을 다시 250 ml 비이커에 넣고 hot plate 상에서 50 %로 될 때까지 농축한 다음 상온에서 방치하여 재결정화시키고 여과하였다. 재결정시의 수율은 여액 중의 TiO_2 를 A.A.S에 의해 분석하고 여과케이크의 건조 후 무게측정에 의했다.

다. 재결정화 및 유기용매 처리된 A.T.S의 소성 및 미량원소분석

재결정화 및 유기용매 처리된 A.T.S의 소성은 일정량의 시료를 알루미나 도가니에 넣고 전기로에서 $900^{\circ}C$ 까지 $5^{\circ}C/min$ 으로 승온하여 1 시간 동안 유지하여 시행하였으며 소성된 시료의 분석은 전처리 방법으로써 혼합산에 용해시키는 방법⁵⁴⁾ 또는 용제사용법(flux method)⁵⁵⁾을 사용하여 용해 후 A.A.S에 의해 미량원소를 분석했다.

2. 티탄염의 졸(sol)용액 조제

가. $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ 용액의 조제

한국 티타늄사의 TiO_2 제조 현장에서 가수분해 공정을 거쳐 생성된 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (메타 티탄산) slurry 용액(TiO_2 411.8 g/l)을 여과후 건조시키고 황산에 재용해하여 다음과 같이 $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액을 조제하였다. Mechanical stirrer, reflux condensor, thermocouple 등이 장착된 2 l 용량의 4구 둥근 플라스크 내에 건조된 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 100 g과 황산(시약1급) 500 g을 혼입하여 90°C에서 2 시간 반응시키고, 이 용액을 공기 중에서 냉각·여과한 다음 증류수와 적당량의 황산을 첨가하여 1,000 ml 용액으로 조제하였다.

나. TiOCl_2 졸(sol)용액의 조제

Mechanical stirrer, reflux condensor, thermocouple, dropping funnel, 이 장착된 2 l 용량의 4구 둥근 플라스크 내에 묽은염산 수용액을 적당량 넣고 얼음냉탕하에서 잘 저어주면서 용액의 온도를 5°C가 되도록 조절한 다음 dropping funnel에 시약 1급(99.9 %) TiCl_4 용액 200 ml를 넣고 한 방울씩 첨가하여 반응시켰다. 이때 TiCl_4 의 가수분해 반응은 격렬한 발열 반응이므로 반응 용액의 온도가 20°C를 넘지 않도록 가능한 천천히 첨가하고, 첨가가 끝난 다음 1 시간 정도 교반을 시킨 후 반응을 종료하며 이 용액을 여과한 후 증류수를 첨가하여 1,000 ml의 용액으로 조제하였다. 이 용액의 TiO_2 농도는 A.A.S 분석결과 158.7 g/l 였다.

다. 균일침전반응에 의한 TiO_2 광촉매의 제조

미리 제조한 TiOSO_4 용액(TiO_2 100 g/l)과 TiOCl_2 용액(TiO_2 158.7 g/l)을 열중탕하 또는 열중탕하에서 urea 용액을 첨가하는 방법으로 균일

침전반응시켜 TiO_2 광촉매를 제조하였으며 실험과정은 다음과 같다.

먼저 Fig. 13의 반응용기(용적 1 l)내에 증류수 200 ml를 넣고 교반하면서 소정의 온도로 50분 동안 가열·유지시켰다. 여기에 티탄염 용액과 TiOCl_2 용액 100 ml 씩을 각각 단독으로 또는 해당량(티탄염 용액의 당량)의 urea 용액과 함께 micro feeder에 의해 일정속도로 첨가하여 균일침전 반응시켰다. 티탄염 용액 단독으로 또는 티탄염 용액과 함께 첨가한 urea 용액의 첨가가 종료된 상태에서 30분간 반응을 지속하고, 이 반응 생성물을 büchner funnel에 의해 여과한 후, drying oven에서 100°C , 4 시간 건조시켰다. 이 건조물을 전기로에 이송하여 소정의 온도 범위에서 30분간 소성 처리하므로써 TiO_2 광촉매 입자를 얻었다. 이렇게 얻어진 각각의 TiO_2 광촉매들에 대하여 SEM, XRD 및 BET 비표면적을 분석하고 실험조건 변화에 따른 결정상 및 비표면적 변화에 대하여 검토하였다. 실험조건의 상세를 Table 6에 나타내었다.

라. TiO_2 광촉매에 의한 난분해성 유해물질의 산화분해 실험

티탄염 용액의 균일침전반응에 의해 제조된 TiO_2 광촉매의 활성에 대한 평가는 UV광조사하에 이들 광촉매 시료들의 난분해성 유기고분자 물질인 humic acid(Aldrich Chemie, H1, 675-2)에 대한 분해처리효율을 분석하므로써 촉매활성을 평가했다.

Fig.14에서 내부에 수은 램프(low pressure)가 장착된 길이 55 cm × 5 cm인 SUS 316 pipe를 5개 연결한 광촉매 반응기(2.15 L)에 control box를 연결하고 반응기의 입구에 수증펌프로 혼합조(용량 20 L)에서 미리 조제된

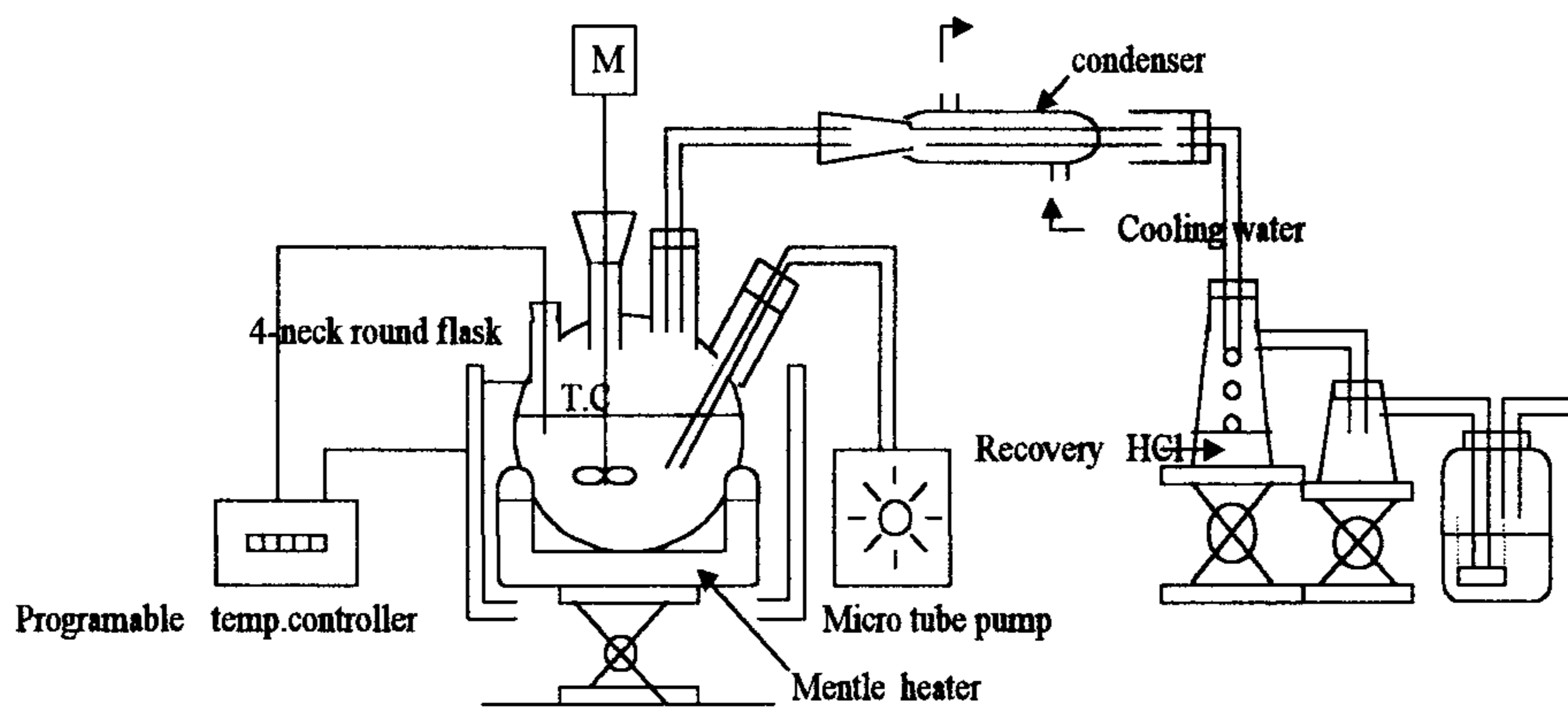


Fig. 13. 균일침전 반응장치.

Table 6. 균일침전 반응의 실험 조건

티탄염 용액	반응온도	Urea 농도(N)	소성온도(°C)
TiOSO ₄	A	3	700
	80	B	700
	80	3	C
TiOCl ₂	D	3	400
	80	E	400
	80	3	F

A. 반응온도 - 80, 90, 100°C

B. Urea 농도 - 0(100°C 중탕), 1, 3, 5N

C. 소성온도 - 600, 700, 800, 900°C

D. 반응온도 - 80, 90, 100°C

E. Urea 농도 - 0(100°C 중탕), 1, 3, 5N

F. 소성온도 - 200, 400, 600, 700°C

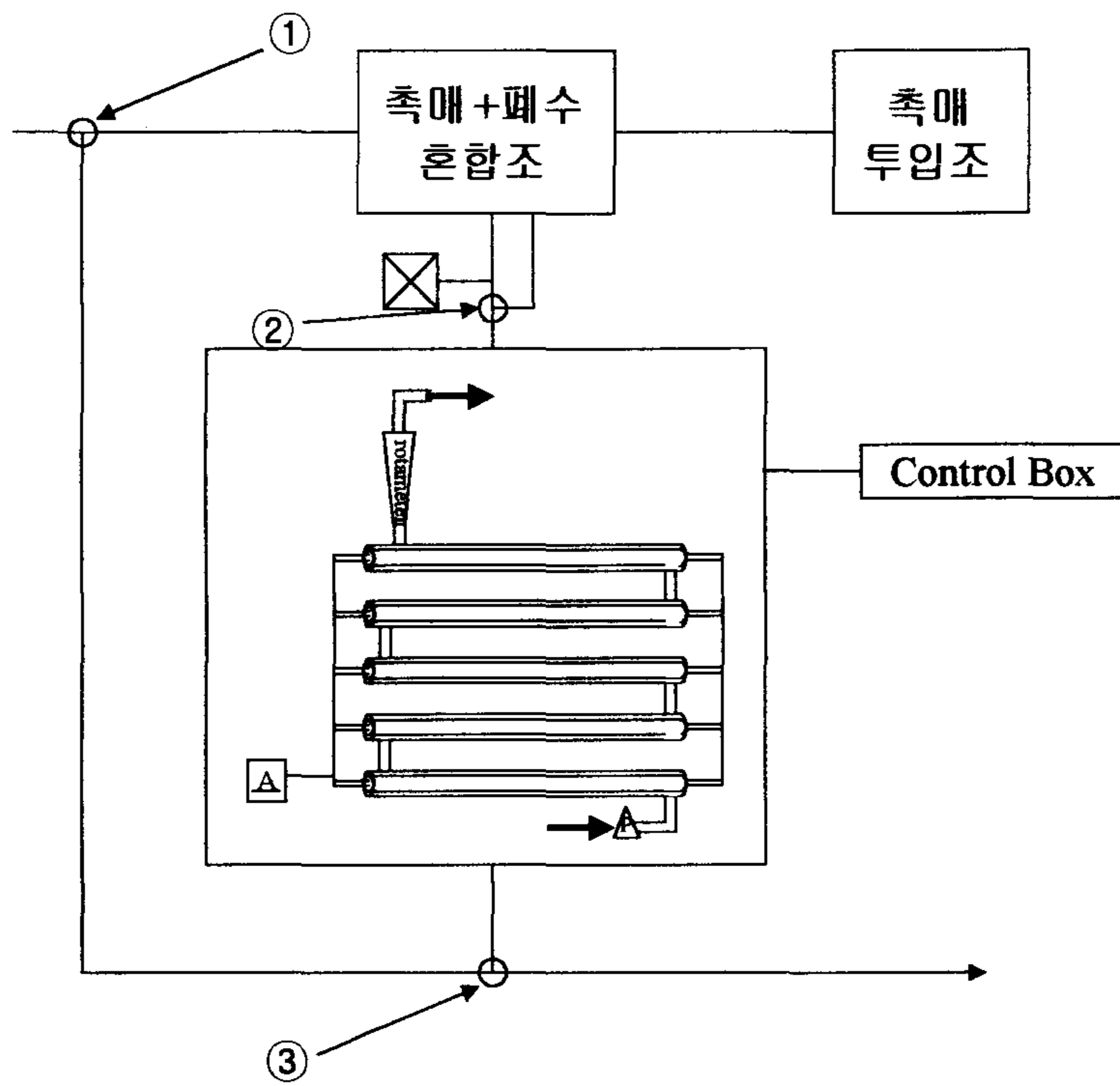


Fig. 14. 광촉매 반응기.

humic acid 20 ppm, 광촉매 시료 각각 200 ppm 농도의 현탁액을 800 ml /min으로 주입하여 광촉매 반응시켰다. 이때 광촉매 반응기의 출구는 혼합 조와 hose로 연결시켜 flow type으로 순환반응이 되게 하였고, stop cork (①)를 설치하여 외부와 연결통로로 이용하였으며 반응기 입구 부분에 stop cork(②)를 설치하여 유량을 조절하였고 촉매 배출구 (③)를 설치하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 현장채취 TiOSO_4 용액의 정제실험결과.

1. 황산티타늄 용액으로부터 A.T.S 합성

한국 티타늄사의 TiO_2 제조현장에서 채취한 황산티타늄 용액의 조성은 다음과 같았다.

- $\text{TiO}_2 = 154.32 \text{ g/l}$
- Total Acid(T.A) = 695.82 g/l
- 유리산 = 490.91 g/l
- 결합산 = 204.91 g/l
- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ (H/T) = 4.509

이 황산티타늄 용액 300 ml에 소정의 H/T가 되도록 첨가한 암모니아수(NH_3 257.89 g/l)량과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 량 (Ammonium Sulfate, A.S) 또 여액 중의 A.T.S 생성량과 A.T.S 결정의 생성량 및 생성율을 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 H/T비가 2.0, 2.5, 3.0으로 증가함에 따라 A.T.S 결정의 생성율은 95.9, 95.6 및 89.7로 감소하는 것을 볼 수 있고 같은 H/T비에서는 황산암모늄의 첨가량이 증가함에 따라 A.T.S 결정의 생성율이 증가함을 볼 수 있다.

2. A.T.S 결정의 재결정화 실험결과

Table 7. A.T.S 결정의 생성율(수율)

시료 No	H/T 비	NH ₄ OH (ml)	A.S첨가량 (g)	여액중의 A.T.S생성량 (g/l)	A.T.S 생성량 (g)	A.T.S 생성율 (%)
1	2.0	157	0.0	7.1	166.7	95.9
2	2.0	157	33.5	3.9	169.9	97.8
3	2.5	125	0.0	7.6	166.2	95.6
4	2.5	125	26.4	3.0	170.8	98.3
5	3.0	95	0.0	1.0	155.9	89.7
6	3.0	95	19.4	6.8	167.0	96.1
7	3.0	95	57.4	4.3	169.5	97.5
8	3.5	64	27.6	1.9	171.9	98.9
9	3.5	64	50.3	22.2	151.6	87.2
10	3.5	64	88.4	1.6	172.2	99.1

A.T.S 결정의 재결정화에는 시약 1급 염산(35 % , 비중 1.18, 농도 413.0 g/l)을 사용하였으며 90℃에서 2 시간동안 가열용해시켰다. 이때 가해준 염산의 첨가량을 A.T.S중의 TiO₂량을 기준하여 14 ~ 17배로 변화시켜 재용해시켰으며 재용해액을 액량의 50 %로 농축하여 석출된 A.T.S 재결정을 여과·분리했을 때의 A.T.S 생성수율을 Table 8에 나타내었다.

Table 8에서 염산 대 TiO₂ 비가 14일 때는 A.T.S결정이 완전히 용해되지 않으며 용해되지 않은 결정을 여과한 후 여액을 농축하여 재결정시켰기 때문에 재결정수율이 87.4 % 정도 되고 있고, 염산 대 TiO₂비가 15 이상일 때 완전용해가 일어나며 수율은 17 일 때 99.5 %로 가장 높았다. 이것으로 볼 때 재결정용 염산량은 TiO₂ 비로 15이상이면 충분히 분해가능하며 안전하게는 16 이상인 것을 알 수 있었다.

3. A.T.S 재결정의 케톤류에 의한 처리결과

염산 대 TiO₂ 비가 15 이상인 염산량에 의해 재결정된 A.T.S결정의 조성비는 Table 9와 같았다.

유기용매에 의해 처리된 A.T.S 결정의 염산용해액에서 재결정된 시료를 büchner funnel로 여과하고 건조시킨 다음 전기로에서 900℃, 1 시간 동안 소성시켰다. 이 시료를 혼합산을 이용하여 전처리한 후 A.A.S 분석한 결과를 Table 10에 나타내었다. Table 10에서 유기용매 처리전 시료의 경우 Fe₂O₃가 대부분의 불순물을 차지하고 있는 것을 볼 수 있으며 MIBK에 의한 처리효율이 제일 높은 것을 볼 수 있으나, 다른 유기용매 처리에 의해서도 대부분의 Fe₂O₃가 제거된 것을 볼 수 있다. Fe₂O₃ 다음으로 P₂O₅.

Table 8. A.T.S 결정의 염산에 의한 재결정 수율.

A.T.S결정 첨가량		염산 첨가량			여액중의 A.T.S (g)	A.T.S재결정량	
중량 (g)	TiO ₂ 량 (g)	농도 (g/l)	첨가량 (ml)	염산/TiO ₂		생성량 (g)	수율 (%)
100	17.18	413.0	240	14.0	3.2(9.4)	87.4	87.4
100	17.18	413.0	258	15.0	6.8	93.2	93.2
100	17.18	413.0	275	16.0	1.4	98.6	98.6
100	17.18	413.0	292	17.0	0.5	99.5	99.5

Table 9. A.T.S 재결정 시료의 조성비.

성분	조성비(w.t%)
TiO ₂	20.31
Free H ₂ SO ₄	2.47
Free Acid	4.84
Fe ₂ O ₃	1.550
Cr ₂ O ₃	0.00082
Al ₂ O ₃	0.0185
ZnO	0.00178
V ₂ O ₅	0.05
PbO	0.0012
As ₂ O ₃	0.00165
CdO	0.00004
MnO	0.0026
P ₂ O ₅	0.097

Table 10. 유기용매 처리된 A.T.S 재결정 소성품의 조성비.

용매 조성 (mg/kg)	처리전	MIBK	Acetone	M.E.K
Fe ₂ O ₃	15,500	41	109	68
Cr ₂ O ₃	8.2	8.7	9.1	1.3
Al ₂ O ₃	185	110.0	187.1	67.0
ZnO	17.8	2.8	2.9	3.3
V ₂ O ₅	500	225.0	231	250
PbO	12.0	9.4	9.8	19.0
As ₂ O ₃	16.5	8.9	5.2	21.8
CdO	0.4	0.2	0.5	1.7
MnO	26	23.0	24.0	21.0
P ₂ O ₅	970	380.0	965.0	920.0
Total (%)	1.720	0.0809	0.154	0.115
TiO ₂	98.88	99.92	99.85	99.89

V_2O_5 , Al_2O_3 순으로 불순물 함량이 높는데 P_2O_5 는 유기용매에 의해 제거되지 않는 것으로 보이며 V_2O_5 와 Al_2O_3 또한 처리효율이 낮음을 볼 수 있다. 이것은 유기용매에 대한 P_2O_5 , V_2O_5 및 Al_2O_3 의 용해도가 낮기 때문인 것으로 생각된다. 유기용매 처리에 의해 전체적으로 1 % 정도 순도가 향상됨을 볼 수 있고 MIBK에 의한 처리에 의해 99.92 %의 TiO_2 를 얻을 수 있음을 보이고 있다. 그러나 한국티타늄의 현장 중간 생성물인 $TiO(OH)_2$ 의 순도가 TiO_2 로 99.9 %를 유지함을 볼 때 A.T.S를 이용한 정제방법은 실용상 적당하지 않은 것으로 생각된다.

제 2 절 균일침전반응에 의한 TiO_2 광촉매 제조 결과

TiO_2 광촉매의 활성을 지배하는 요인으로서는 비표면적과 격자결함(광조사하에 생성된 전자와 정공의 재결합중심)의 농도 즉, 비표면적은 크나 비정형의 TiO_2 (수화물)보다는 상대적으로 비표면적은 낮으나 결정형을 갖는 TiO_2 가 광촉매 활성이 높다는 것이 일반적으로 보고되어 있다.²¹⁾ 따라서 현재 시판되고 있는 TiO_2 광촉매 중 가장 촉매활성이 높은 것으로 평가되는 Degussa P-25의 물성을 참조하여 그에 준하는 물성을 갖는 TiO_2 광촉매의 제조조건에 대해 비교·검토하였다. Degussa P-25의 비표면적은 BET 분석결과 $52.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며 SEM 사진을 Fig. 15에, XRD 회절양상을 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16의 XRD 회절양상에서 아나타제 결정이 잘 발달되어 있음을 볼 수 있으며 일부 루틸형이 포함돼 있고 아나

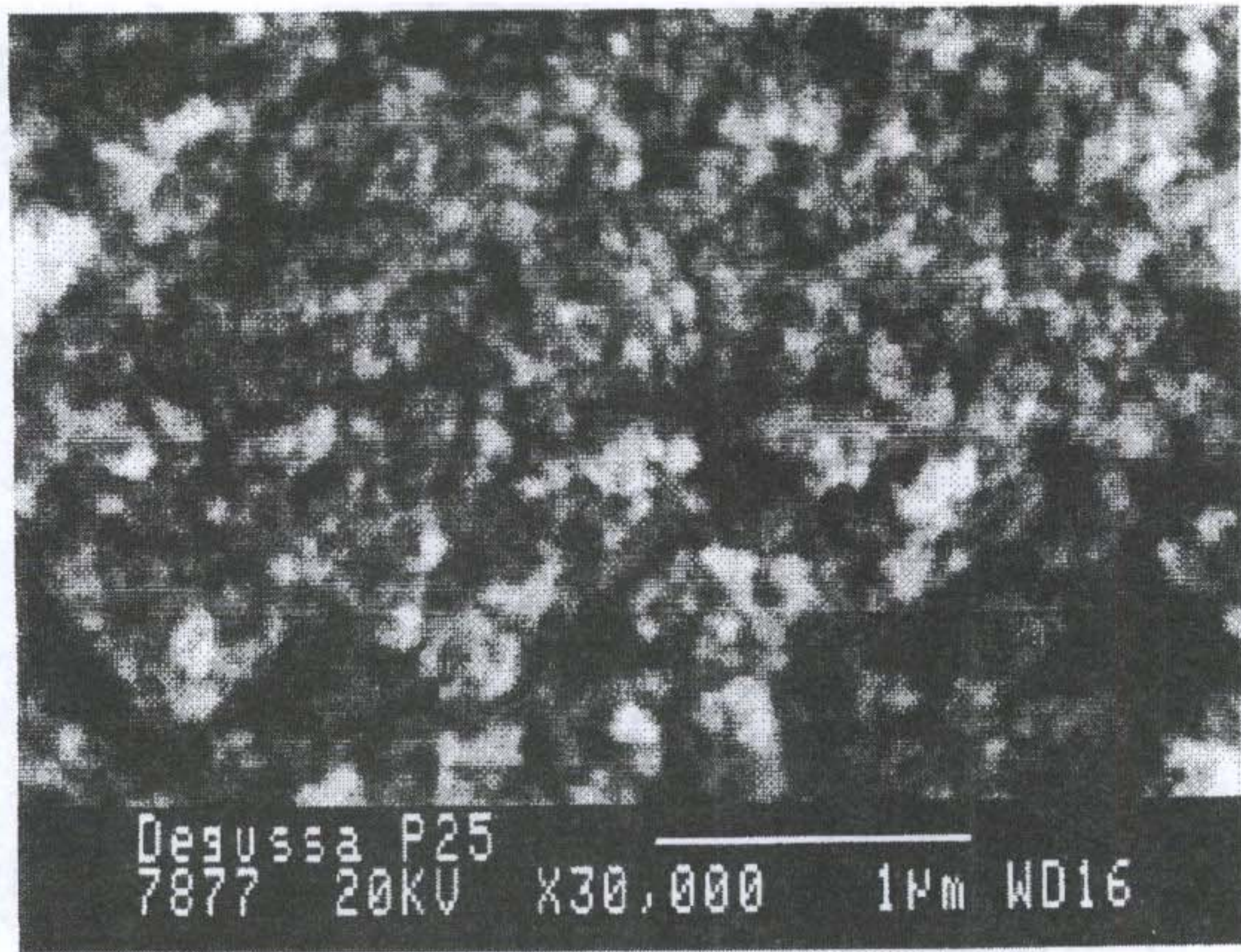


Fig. 15. Degussa P-25의 SEM 사진.

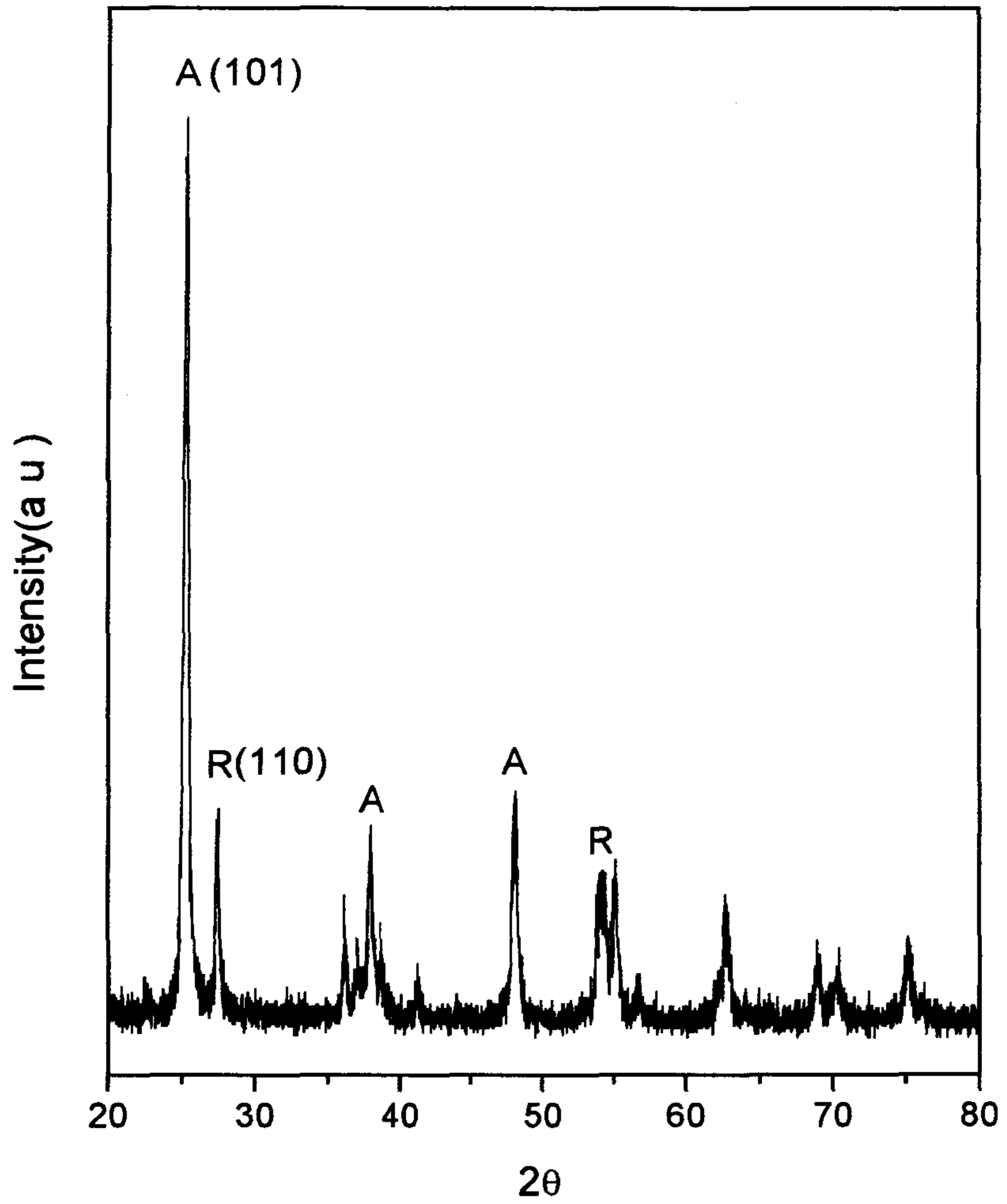


Fig. 16. Degussa P-25의 XRD 회절양상.

타제(101)면과 루틸(110)면의 세기 비교결과는 A:R = 81:19 였다.

1. TiOSO_4 용액에 의한 TiO_2 광촉매 제조 결과

가. 소성온도 변화에 따른 비표면적 및 결정형변화

TiOSO_4 용액을 100°C 중탕과 80°C 중탕하 urea를 첨가한 2 조건에서 균일 침전반응시킨 시료들에 대해 소성온도를 각각 400 , 600 , 700 , 800 및 900°C 로 변화시켜 제조한 시료들의 BET 비표면적 분석결과를 Table 11. 에 나타냈다. Table 11에서 100°C 중탕시료의 경우 소성온도가 증가할수록 비표면적은 $109.21 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $17.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 급격히 감소하며 Urea/ 80°C 시료에서도 $156.13 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $29.29 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 급격히 감소하고 있다.

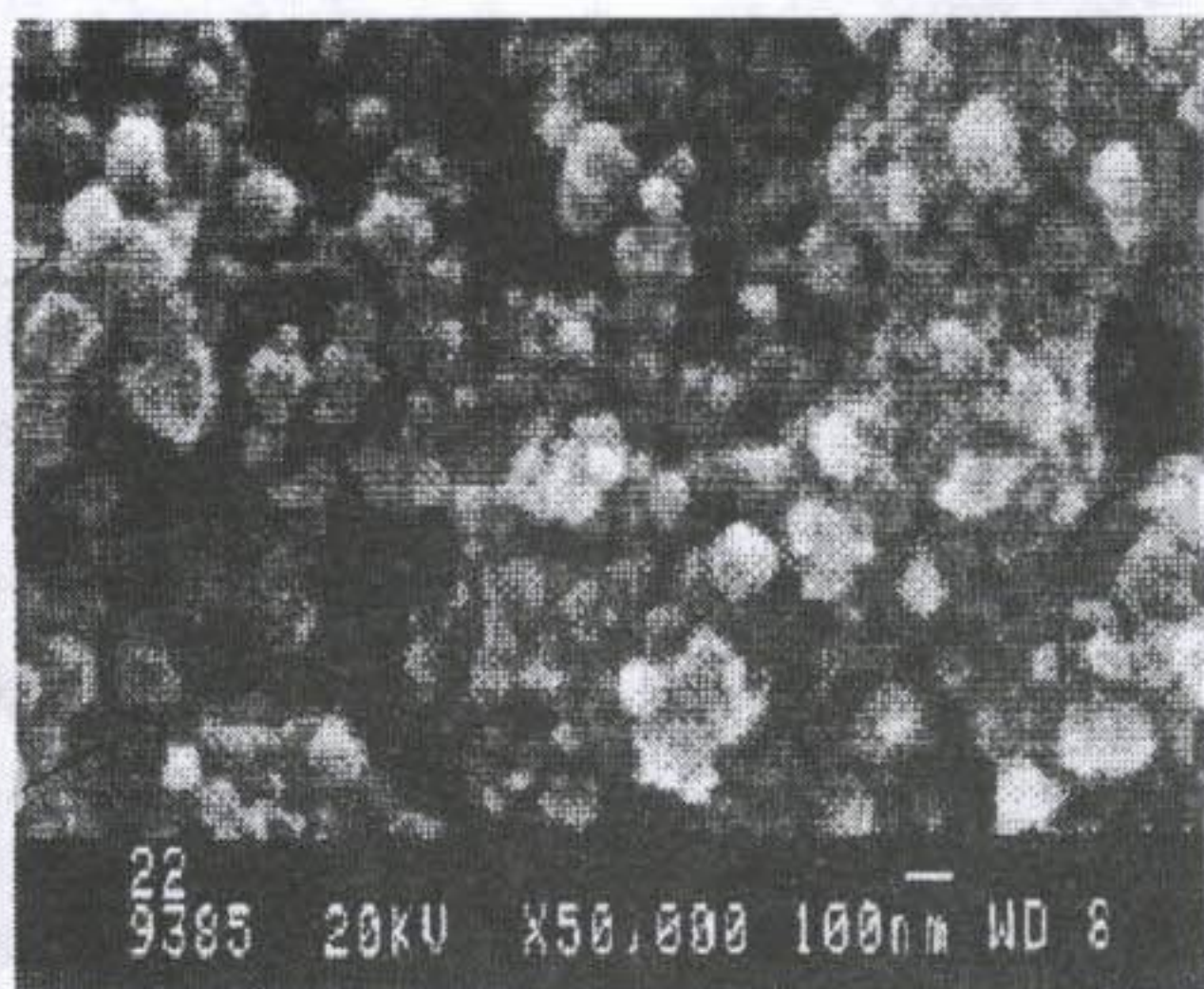
한편, 같은 소성온도에서는 100°C 중탕시료보다 Urea/ 80°C 시료들의 비표면적이 매우 큼을 볼 수 있는데 즉, 800°C 에서 Urea/ 80°C 시료는 비표면적이 $41.29 \text{ m}^2/\text{g}$ 임에 비해 100°C 중탕시료는 $26.74 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 작음을 보이는데 이에 대한 원인을 규명하기 위해 100°C 중탕과 Urea/ 80°C 중탕 하에서 얻어진 반응 생성물을 각각 700°C 와 800°C 로 소성한 시료의 SEM 사진을 Fig. 17에 나타내었다. Fig. 17에서 Urea/ 80°C 중탕 시료들의 경우 전체적으로 큰 응집체를 형성하고 있는 것으로 보이나 개개 입자들의 크기는 100°C 중탕 시료들에 비해 매우 작은 것을 볼 수 있는데, 이에 따라 비표면적이 증가한 것으로 고찰된다.

이러한 사실은 또한, 다음과 같은 반응 생성물의 열중량분석(Thermal Gravimetry Analysis) 결과에 의해서도 뒷받침되고 있다. 황산티타늄 용액

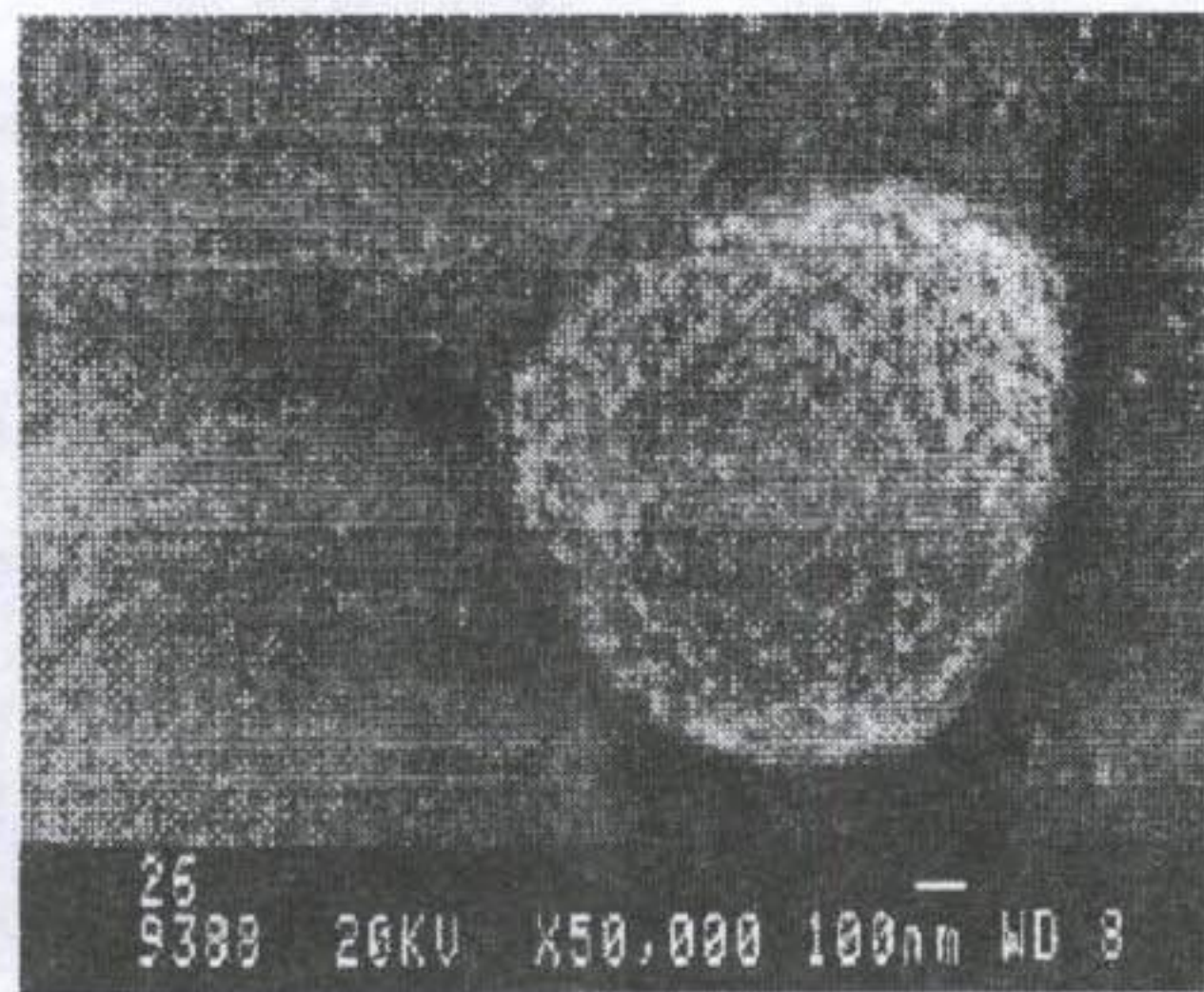
Table 11. 소성온도 변화에 따른 비표면적 분석결과.

(단위 m^2/g)

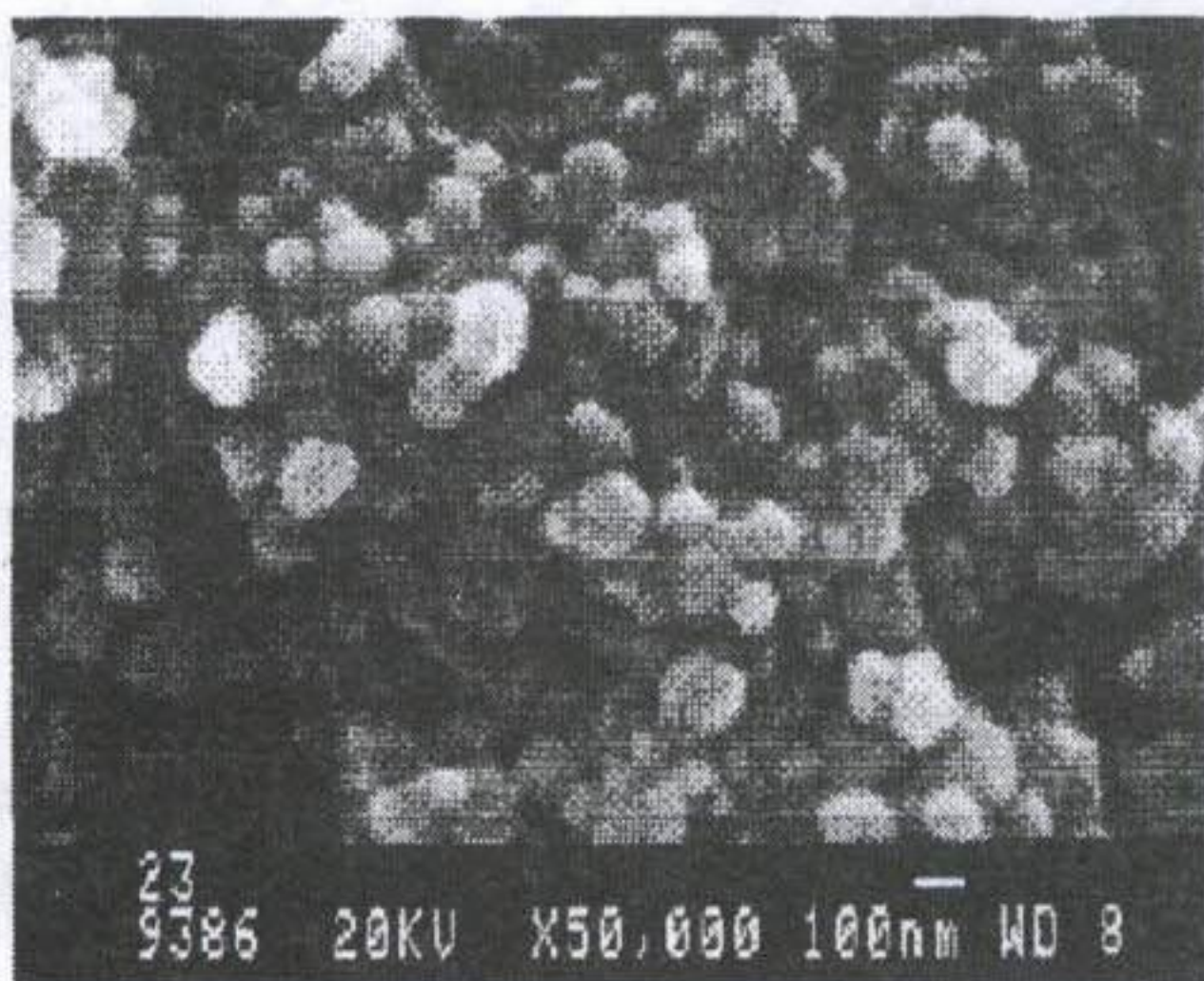
소성온도(°C) 실험조건	400	600	700	800	900
80°C 중탕	109.21	72.45	47.39	26.74	17.10
Urea/80°C	156.13	98.73	70.34	41.29	29.29



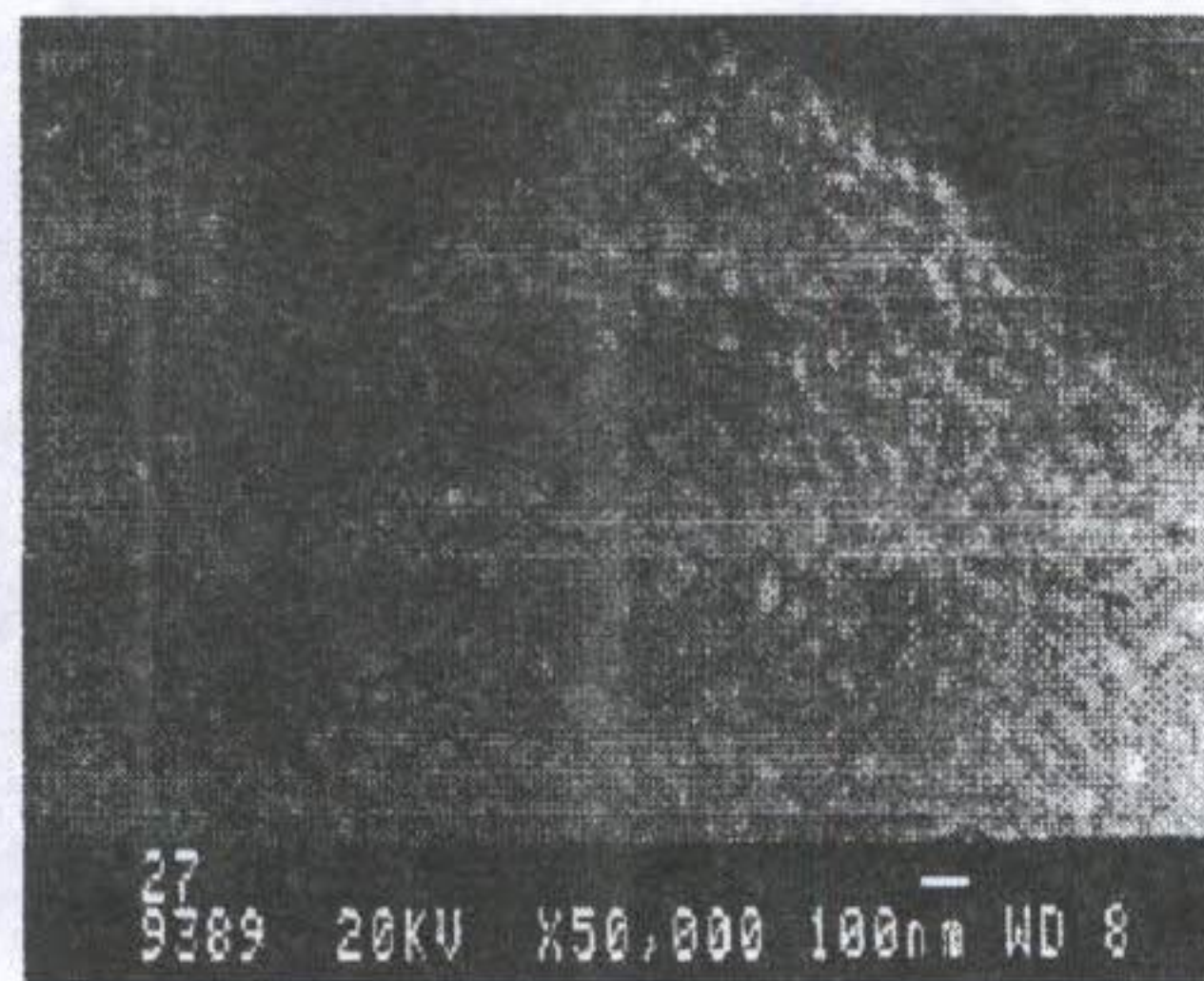
(a) 700°C (100°C 중탕)



(b) 700°C (80°C/Urea)



(c) 800°C (100°C 중탕)



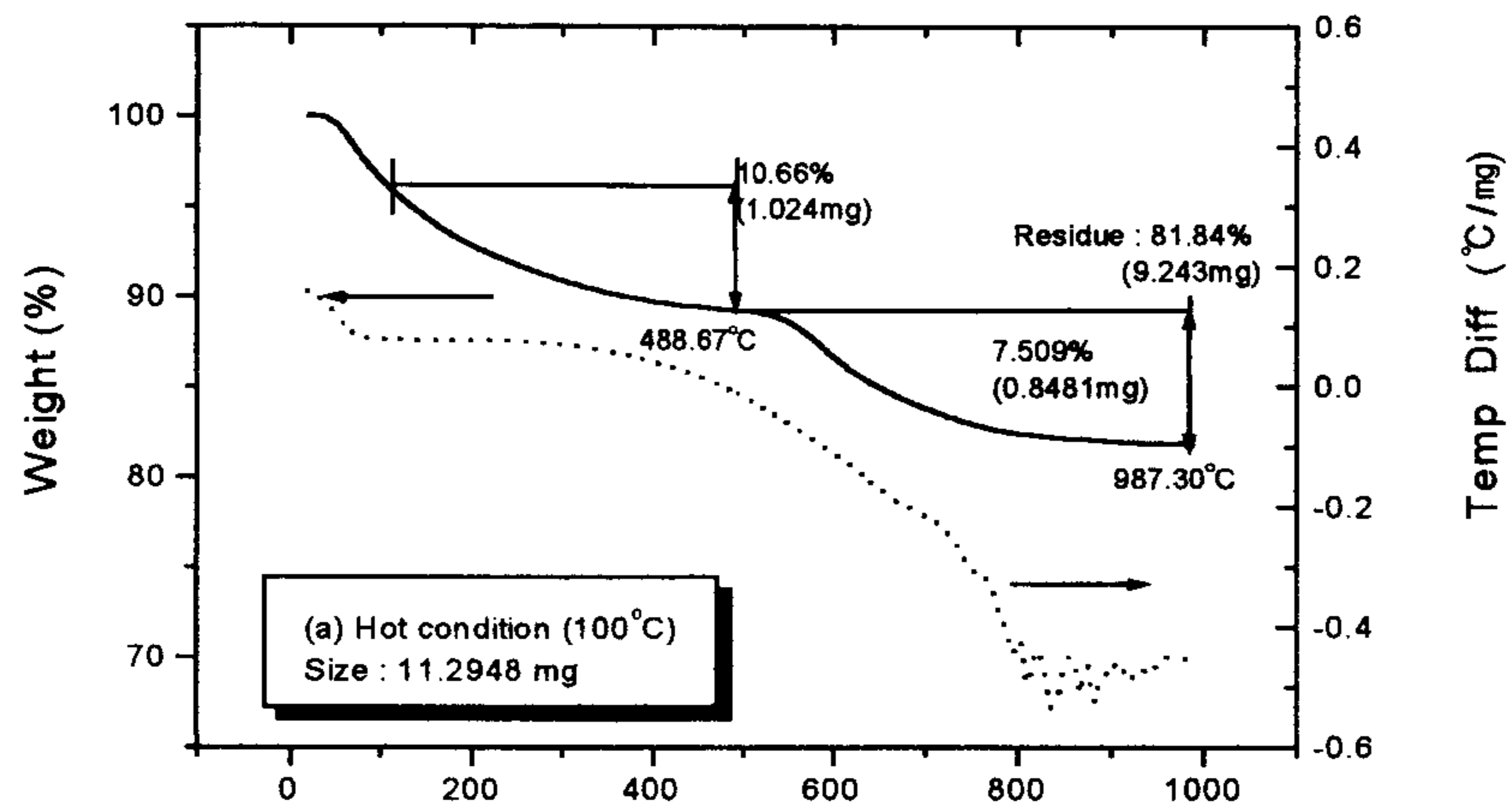
(d) 800°C (80°C/Urea)

Fig. 17. 황산티타늄 용액에서 유래된 생성물들의 SEM사진.

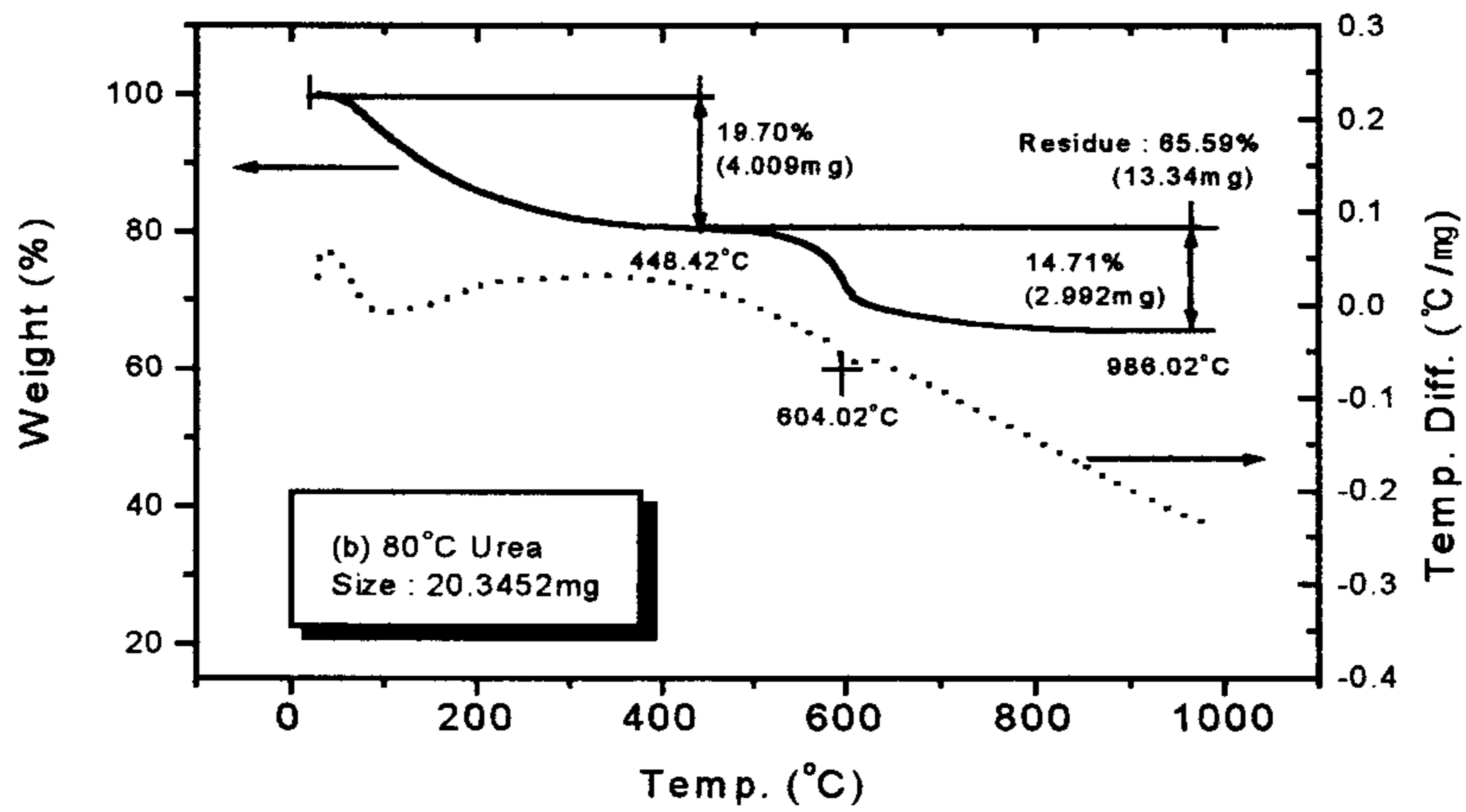
을 반응온도 100℃ 및 반응온도 80℃에서 Urea를 첨가한 조건에서 각각 균일침전반응 시킨 생성물들을 여과·세정한 다음 105℃ ± 5℃에서 2 시간 건조시킨 후 열중량분석을 행한 결과를 Fig. 18에 나타내었다. 일반적으로 TiO₂의 가수분해 생성물로는 비정질인 메타 티탄산(TiO(OH)₂; TiO₂·H₂O)과 오르토 티탄산(Ti(OH)₄; TiO₂·2H₂O)의 2종류가 알려져 있는데 이론적으로 계산된 메타 티탄산의 열분해 과정에서의 중량 감소치는 분자량 97.88, 결합수 1분자(분자량 17.99)이므로 18.4 %, residue는 81.6 %이며, 오르토 티탄산의 중량 감소치는 분자량 115.87, 결합수 2분자(분자량35.98)이므로 31.1 %, residue는 68.9 % 이다.

Fig. 18에서 100℃ 중탕 시료(a)의 경우 상온에서 488℃ 및 590℃까지 2단계에 걸쳐 결합수의 해리에 의한 무게감량이 일어나 전체적으로 18.2 %에 이르고 있으며 residue는 81.8 %임을 보이는데, 이것은 메타 티탄산에서의 이론적인 중량 감소치와 잘 일치하고 있다. 따라서 100℃ 중탕의 가수분해 생성물은 메타 티탄산인 TiO₂·H₂O로 판단되며, 가운데 DTA 곡선상의 800℃ 이상에서 나타나는 변곡점들은 상전이에 기인된 것으로 생각된다. Urea/80℃ 시료(b)의 경우 상온에서부터 448℃, 604℃까지 2차례에 걸쳐 무게감량이 일어나 34.41 %에 이르고 있으며 residue는 65.59 %임을 보이고 있다. 이것은 오르토 티탄산 즉 TiO₂·2H₂O에서의 이론적인 무게감량 계산치인 68.9 % 보다 낮은 수치인데, 100℃ 이하에서의 무게감량 6.4 %는 흡착수에 기인된 것으로 보고 이를 제외하면 실제 무게감량은 29.9 %, residue는 70.1 %로 오르토 티탄산과 잘 일치하고 있다.

보문에 의하면 티탄염의 가수분해 생성물은 열중탕하의 hot condition



(a) 100°C 중탕



(b) Urea /80°C

Fig. 18. TG-DTA curves of hydrolysis products obtained from TiOSO_4 solution.

에서는 결합수 1분자가 축합된 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (메타 티탄산; $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)가 되며 침전제 첨가하의 cold condition에서는 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (오르토 티탄산; $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 생성되는 것으로 보고되고 있는데⁴⁹⁾, 80°C 열중탕하에서 urea의 첨가에 의한 가수분해 생성물은 이와는 달리 오르토 티탄산인 것으로 판단된다. 이러한 이유로써는 80°C 열중탕하에서 첨가된 urea가 해리되면서 생성된 암모니아와 티탄산의 결합수가 착물을 형성하므로써 결합수의 축합을 막아주었기 때문인 것으로 생각되며, 또한 이러한 결합수들이 소성온도 604°C 까지 TiO_2 격자층을 빠져나가면서 생성된 기공에 의해 비표면적이 증가한 것으로 고찰된다. 한편 이 80°C/Urea 첨가조건에서 균일 침전반응시킨 반응 생성물의 소성온도 변화에 따른 결정형 변화를 살펴보기 위해 소성온도 700°C, 800°C, 900°C 및 1,000°C 에서의 XRD 회절양상을 분석한 결과를 Fig. 19에 나타내었다.

Fig. 19에서 700°C 소성시료는 아나타제, 1,000°C 소성시료는 루틸형으로만 형성되어 있고 800°C 시료는 A:R = 96:4, 900°C 소성시료는 A:R = 55:45 이었다. 여기서 700°C 소성시료인 A:R = 100:0 인 시료의 비표면적은 70.34 m^2/g 이었으며 800°C 소성시료인 A:R = 94:4 시료의 비표면적은 41.29 m^2/g 이었다.

나. 반응온도 및 urea 농도 변화에 따른 비표면적 변화

반응온도를 80, 90, 100°C 로 변화시키고 각각 5N의 urea를 첨가하여 균일 침전 반응시킨 시료들과 반응온도 100°C에서 urea의 농도를 1N, 3N, 5N로 변화시키고 균일 침전 반응시킨 시료들을 각각 800°C에서 소성시키고

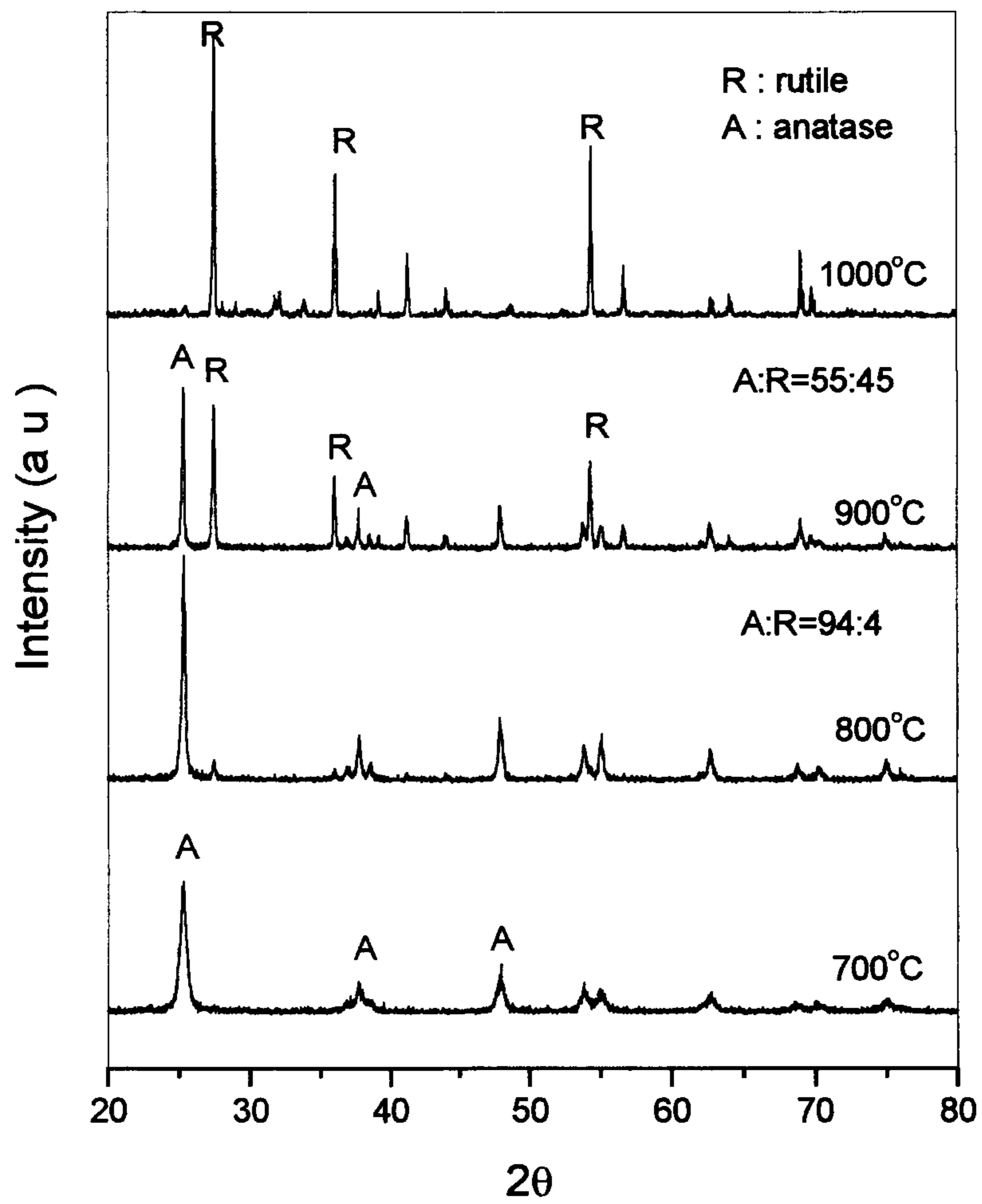


Fig. 19. XRD patterns of Ti(OH)₄ obtained from TiOSO₄ solution on calcination temperature changes.

BET 비표면적을 분석한 결과를 반응 수율과 함께 Table 12에 나타내었다. Table 12에서 반응온도가 80℃에서 100℃로 증가하면서 비표면적은 26.94 m²/g 에서 18.92 m²/g으로 감소하다가 25.64 m²/g으로 증가함을 보여 경향성을 보이지는 않고 있으며 반응수율 또한 어떤 경향성을 보이지 않고 있다. 또한 urea의 농도변화에서도 urea의 농도가 1N에서 5N로 증가하면서 비표면적은 24.53 m²/g 에서 26.74 m²/g으로 증가하는 경향을 보이고는 있으나 큰 차이는 아니며 반응수율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

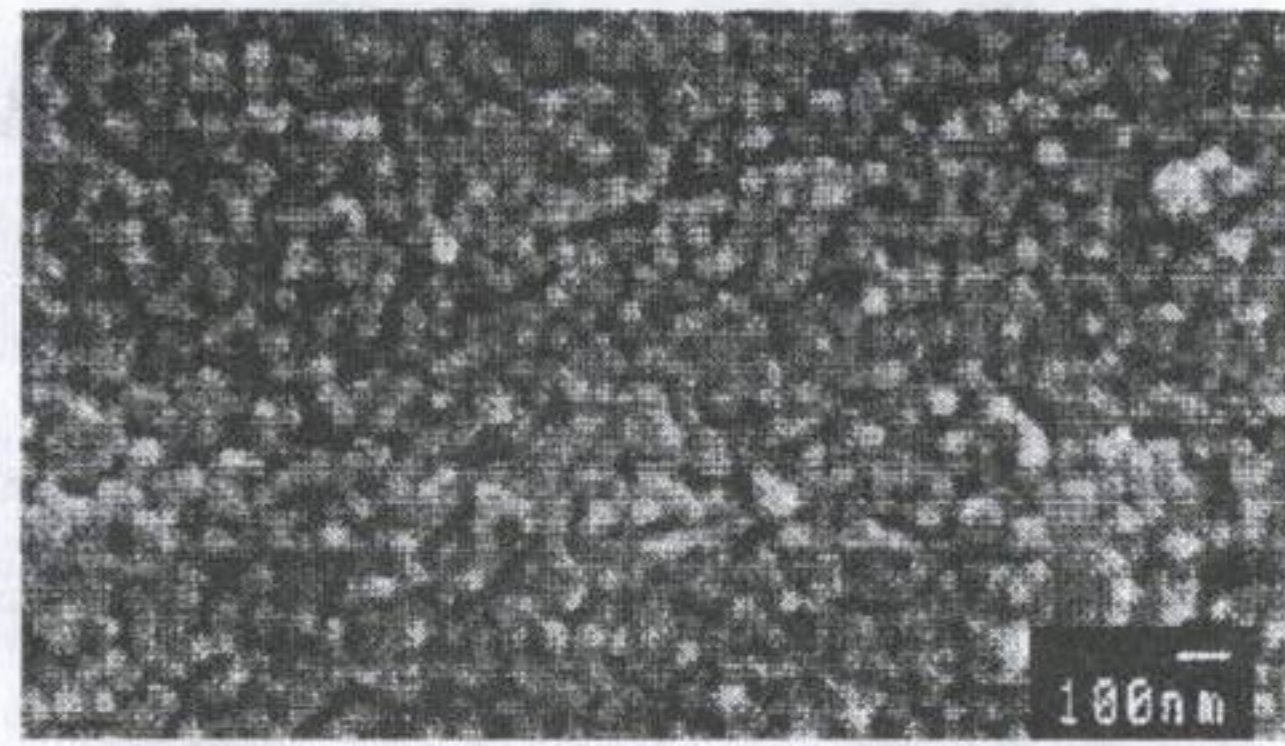
이와 같이 반응온도 변화에 따른 비표면적의 변화는 어떤 경향성이 보이지 않고 urea의 농도 변화에 따른 비표면적의 변화는 경향성은 있으나 매우 미약한 원인을 살펴보기 위해 이들 시료들에 대해 SEM 분석을 행하고 반응온도 변화에 따른 SEM사진을 Fig 20에, urea농도 변화에 따른 SEM 사진을 Fig 21에 나타내었다.

Fig. 20에서 80℃ 반응시료(a)의 경우 입자크기가 50 nm 이하로 비교적 균일하게 생성되어 있음을 보이는데 이와 같은 현상은 반응온도 90℃ 및 100℃ 에서도 비슷한 양상을 띄고 있어 반응온도 변화에 따른 입자크기의 변화는 인지되지 않음을 볼 수 있다. 이와 같이 반응온도 변화에 따른 반응생성물들의 입자크기 변화가 거의 없으므로 비표면적도 거의 같을 것으로 추론되며 이러한 이유로 해서 비표면적 측정치에서도 경향성을 보이지 않는 것으로 고찰된다. 따라서 반응온도는 반응생성물의 비표면적에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

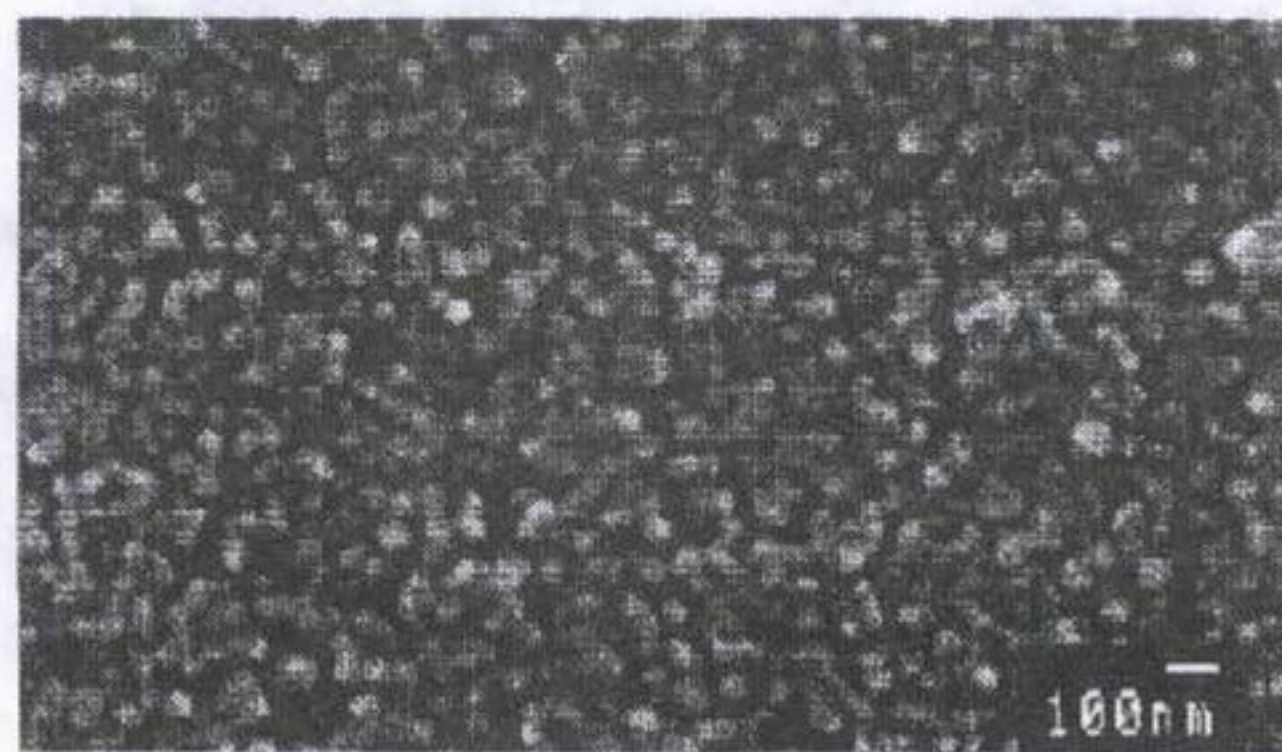
Fig. 21의 urea 농도변화에 따른 반응생성물들의 SEM 사진 상에서도 농도 변화에 따른 반응생성물들의 입자크기 변화는 보이지 않으며 이런 이

Table 12. 반응온도, Urea 농도변화에 따른 반응 수율 및 비표면적.

물성	실험 조건	반응온도 (°C)			Urea 농도 (N)		
		80	90	100	1	3	5
비표면적(m ² /g)		26.94	18.92	25.64	24.53	25.12	26.74
수율(%)		85.13	81.07	92.50	75.17	82.41	85.13



(a) 80°C

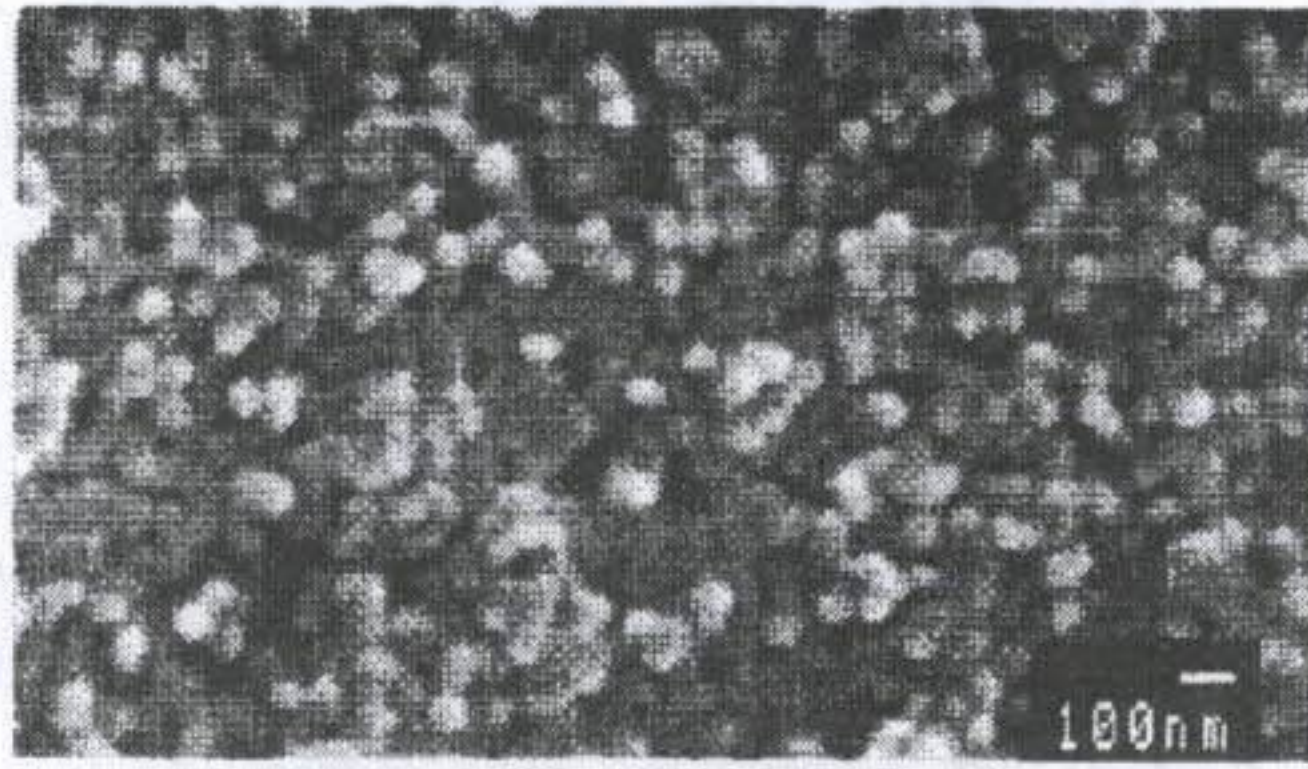


(b) 90°C

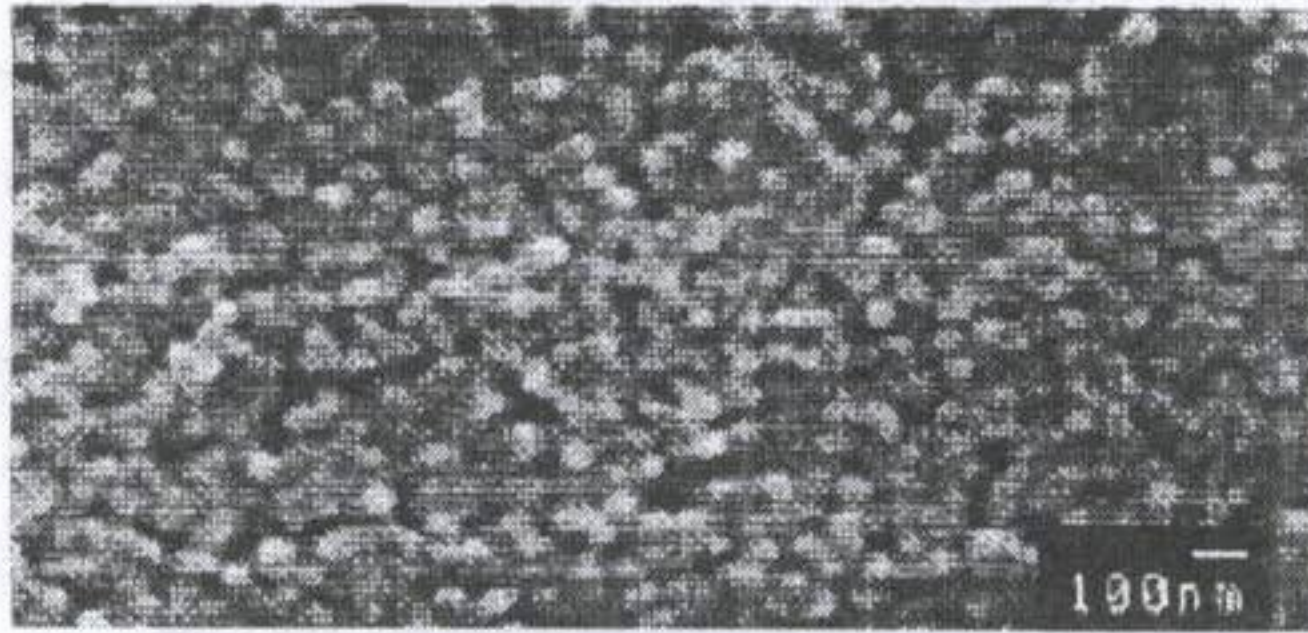


(c) 100°C

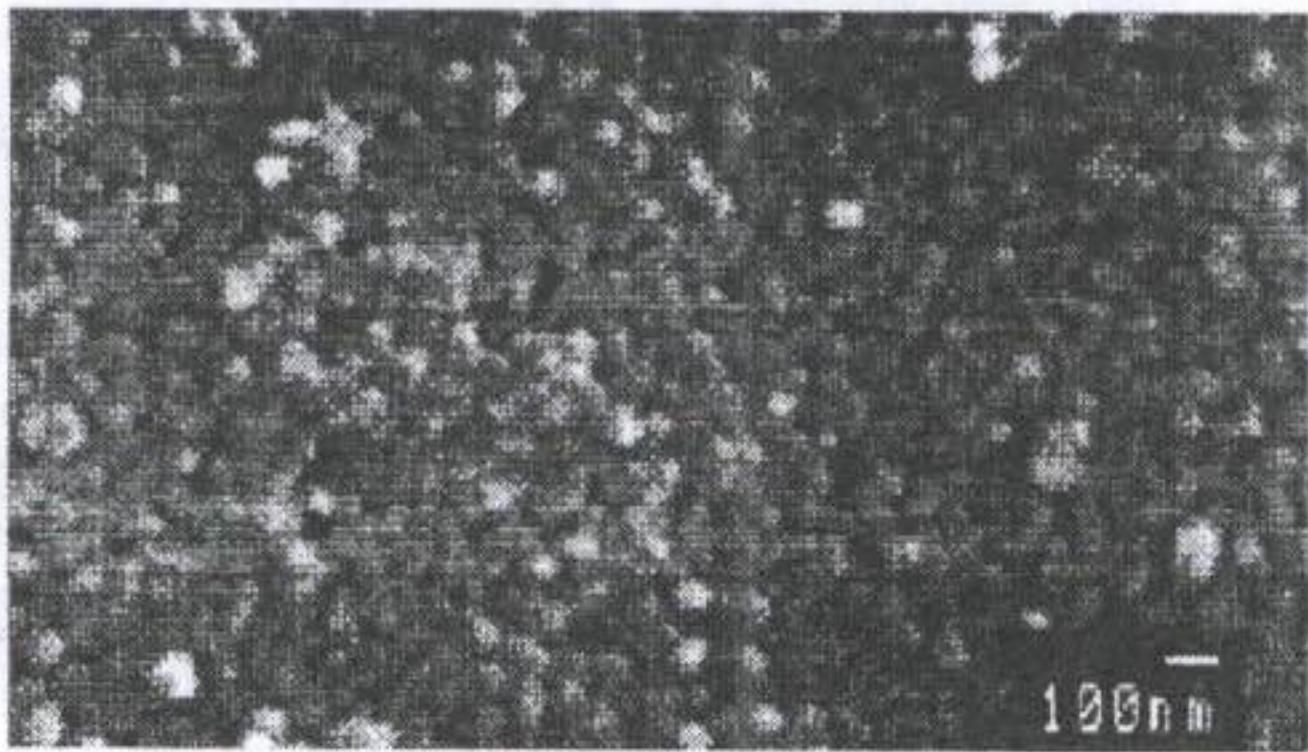
Fig. 20. 반응생성물의 SEM 사진.



(a) 1N Urea



(b) 3N Urea



(c) 5N Urea

Fig. 21. 반응 생성물의 SEM 사진.

유로 해서 비표면적 측정치에서 urea 농도가 증가함에 따라 비표면적도 증가하는 경향을 보이나 그 차이는 매우 미약했던 것으로 고찰된다. 따라서 urea 농도 또한 반응생성물의 비표면적에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

2. TiOCl_2 용액에 의한 TiO_2 광촉매 제조결과

황산티타늄 용액에 의한 TiO_2 광촉매 제조결과 광촉매 활성을 지배하는 요인 중의 하나인 비표면적이 반응온도와 urea 농도에는 크게 영향을 받지 않으며 소성온도와 반응생성물의 성상, 즉 오르토 티탄산($\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이 생성되느냐 메타 티탄산이($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 생성되느냐에 크게 의존함을 살펴봤다. 따라서 TiOCl_2 용액에 의한 균일 침전 반응 생성물들의 물성을 살펴보기 위해 미리 조제한 20 w/v% TiOCl_2 용액 100 ml를 1 l 용적의 4구 둥근 플라스크에 넣고 반응온도 80°C 에서 urea를 첨가한 조건에서 균일침전 반응시키고 생성물을 여과·세정한 다음 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 건조시킨 후 열중량분석(Thermal Gravimetry Analysis)을 행한 결과를 Fig. 22에 나타내었다.

Fig. 22에서 이 시료는 상온에서부터 126°C , 223°C 및 500°C 까지 3차례에 걸쳐 무게감량이 일어나 전체적으로 11.9 %에 이르며, residue는 87.26 %임을 보이고 있다. 이것은 이론적으로 계산된 메타 티탄산의 열분해 과정에서 중량 감소치인 18.4 %보다 매우 작은 수치로 이 시료에 함유된 결합수는 1수화물이 아니라 적어도 1수화물보다는 작은 반수화물에 가깝다는 것을 의미하거나 또는 결정형을 갖추었기 때문인 것으로 추정되는데 이에 대

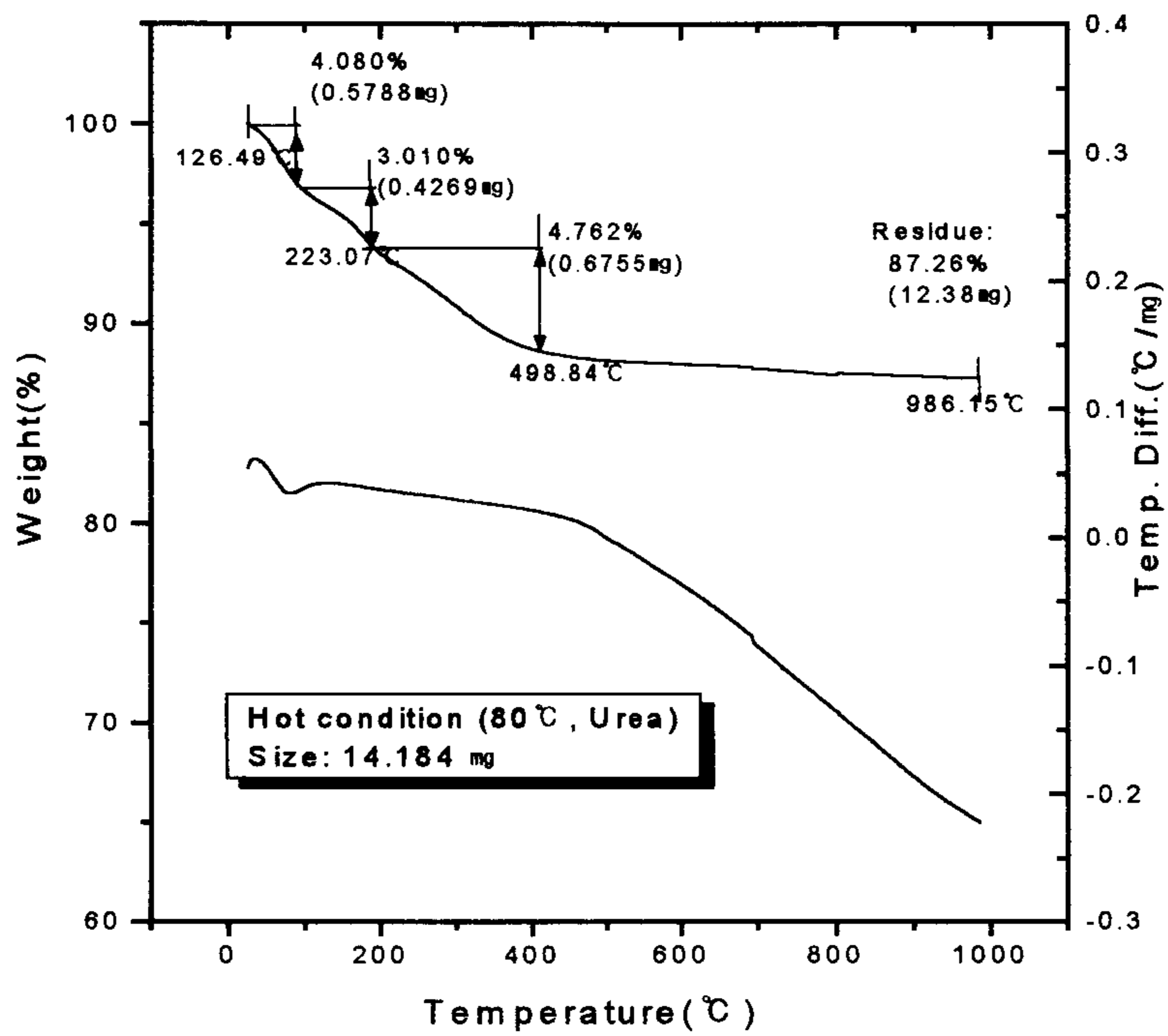


Fig. 22. TG-DTA curves of hydrolysis products obtained from TiOCl_2 solution.

한 확인을 위해 이 시료 일정량씩을 분취해서 전기로에서 100, 200, 400 및 600°C로 하소하고 X선 회절양상을 분석한 결과를 Fig. 23에 나타내었다.

Fig. 23에서 100°C 건조물에서도 선폭이 확대되기는 했으나 루틸형에서 볼 수 있는 특성피크들이 나타남을 볼 수 있고 이 특성피크들은 소성온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷해지고 즉, 선폭이 좁아지며 세기는 증가해서 600°C 소성물은 완전한 루틸형의 격자구조를 갖추고 있음을 볼 수 있다. 이것은 또한 반응조건이 적당할 경우 100°C 건조물에서도 아나타제형의 결정구조 또는 적당한 Anatase:Rutile 비를 갖는 TiO₂ 광촉매를 얻을 수 있다는 것을 시사하는 것으로 이러한 반응조건을 찾기 위해 상기와 같은 조건에서 반응온도를 100°C로 변화시켜 균일 침전 반응시키고 이 반응 생성물을 5등분하여 100°C(건조물), 200°C, 400°C 및 600°C로 소성시킨 다음 XRD 분석한 결과를 Fig. 24에 나타내었다.

Fig. 24에서 100°C 건조시료의 경우 선폭이 확대되기는 했으나 아나타제형에서 볼 수 있는 특성피크들이 나타남을 볼 수 있고 다소 루틸형이 혼합되어 있음을 보이는데 이 특성피크들은 하소온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷해지고 즉, 선폭이 좁아지며 세기는 증가해서 400°C 하소물에서는 A:R = 80:20 정도 됨을 볼 수 있고 600°C 하소물에서는 선폭이 좁아지며 세기는 증가해서 A:R = 83:17 정도가 됨을 볼 수 있다.

이와 같이 TiOCl₂ 용액의 균일 침전 반응에서는 반응온도 80°C의 반응에서는 100°C 건조물에서도 루틸형의 결정구조를 갖는 TiO₂가 얻어지며 반응온도 100°C의 반응에서는 100°C 건조물에서도 아나타제형의 결정구조를 갖는 TiO₂가 얻어짐을 보이는데 이것은 다음과 같이 고찰된다. 실험

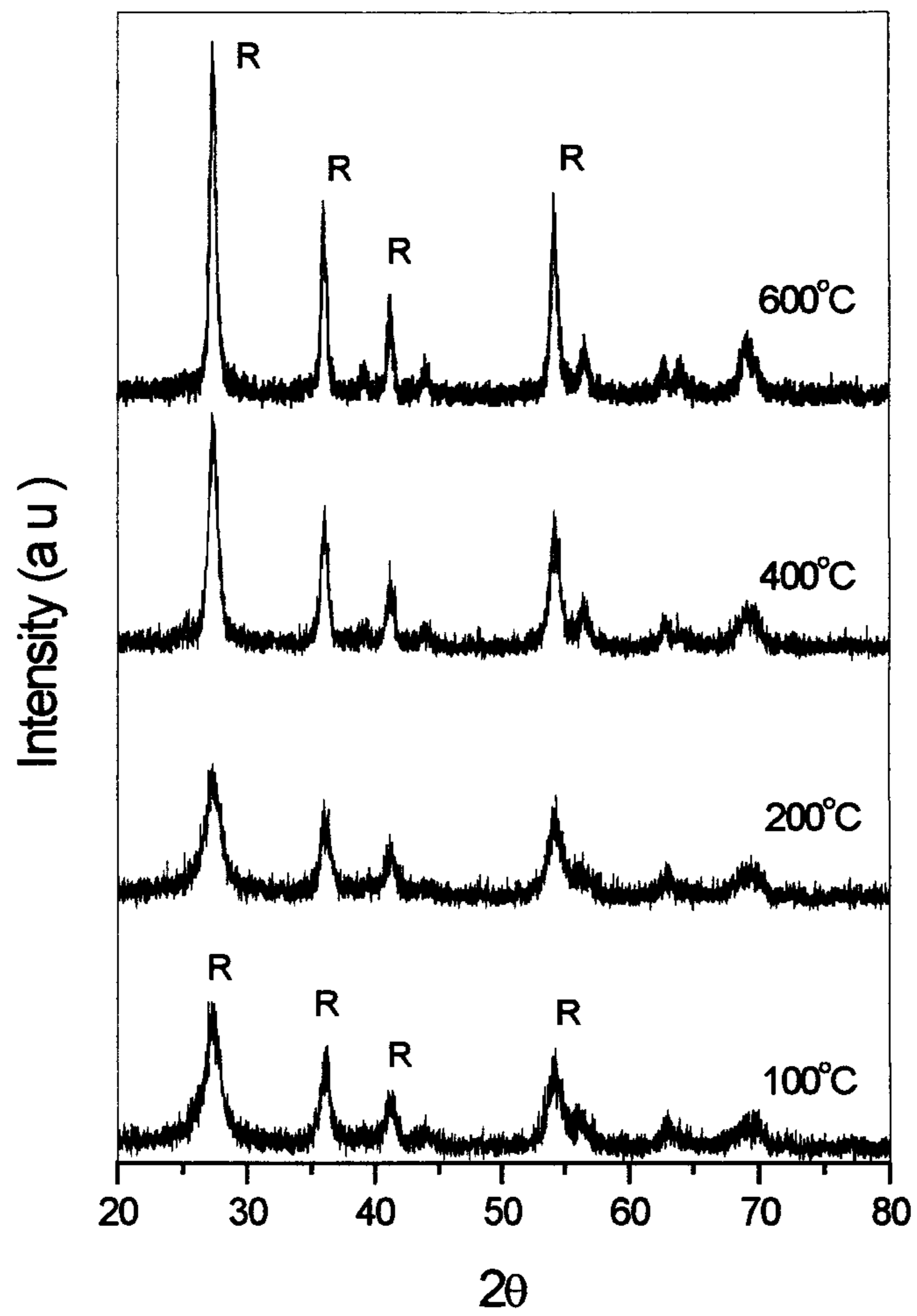


Fig. 23. XRD patterns of hydrolysis products obtained from TiOCl_2 solution on calcination temperature changes.

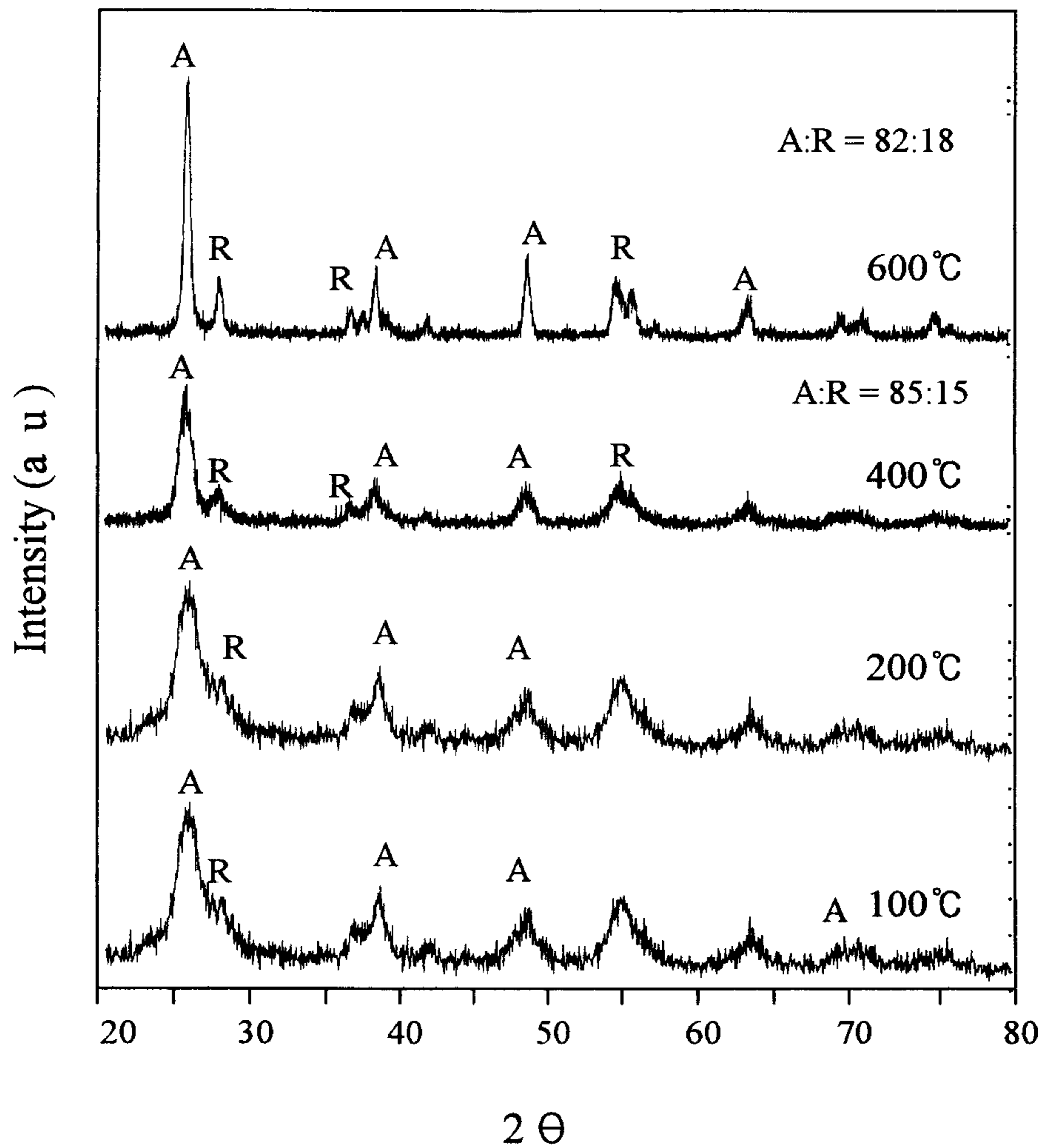


Fig. 24. XRD patterns of hydrolysis products obtained from TiOCl_2 Solution at various calcination temperature.

적인 Ti - O phase diagram은 실온과 상압에서 아나타제형이 루틸형보다 더 안정함을 보이고 있으나⁵²⁾, 열역학적 자료는 모든 온도와 압력 조건하에서 아나타제형이 루틸형에 비해 준안정 상태임을 보이고 있다⁵³⁾.

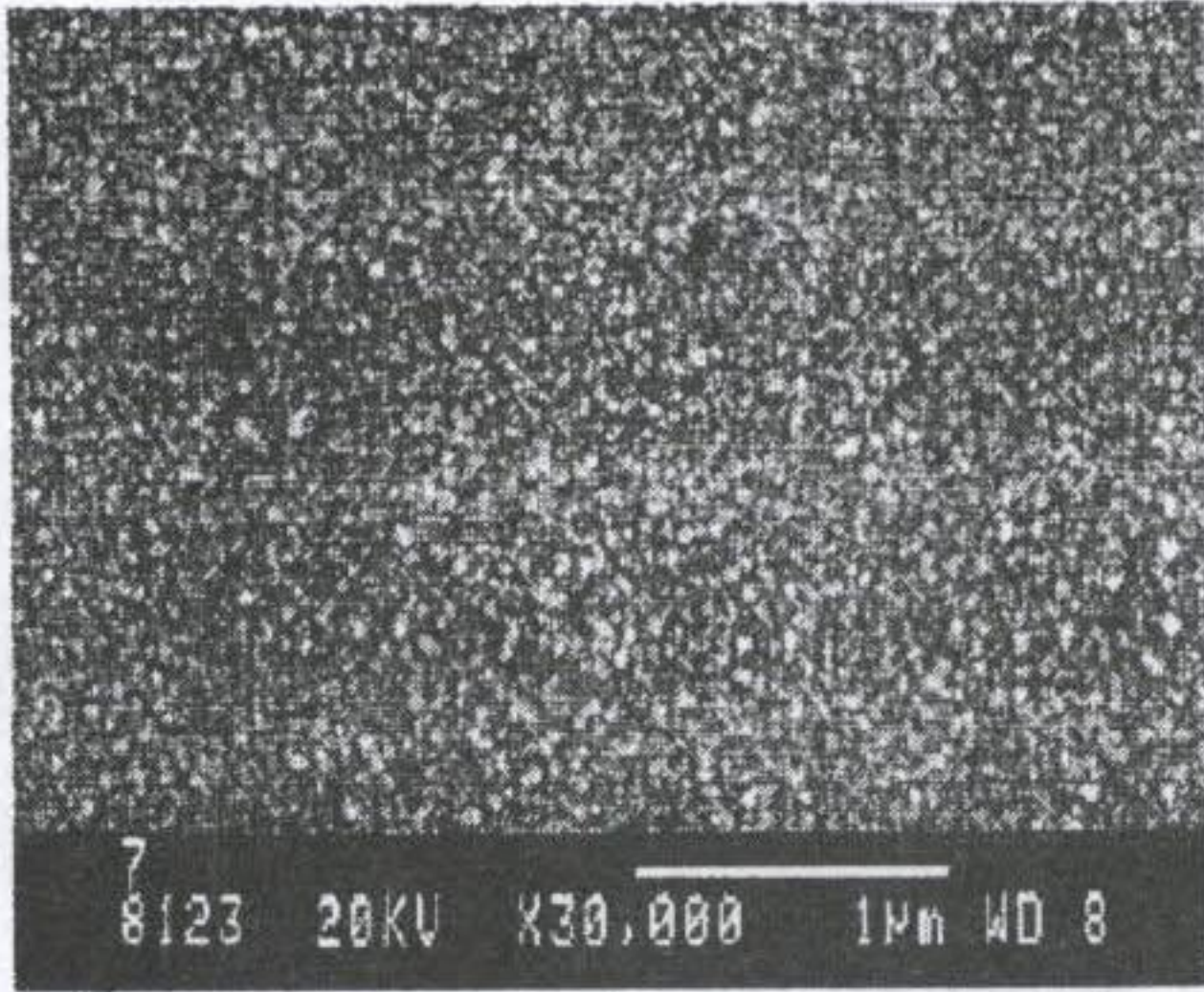
따라서 속도론적인 반응조건인 100°C에서는 아나타제형이, 열역학적인 반응조건인 반응온도 80°C에서는 루틸형이 형성된 것으로 고찰된다. 이것들의 소성온도 변화에 따른 비표면적 분석결과를 A:R비와 함께 Table13에 나타내었다. Table 13에서 rutile형인 400°C 소성시료의 경우 비표면적이 142.31 m²/g, A:R비가 85:15인 시료는 131.82 m²/g 인 것을 볼 수 있고, rutile형인 600°C 소성시료의 경우 비표면적이 95.38 m²/g, A:R비가 82:18인 시료는 88.45 m²/g 인 것을 볼 수 있다. 이 시료들의 SEM 사진을 Fig. 25에 나타내었다. Fig. 25에서 구형의 입자들이 균일하게 형성되어 있으며 소성온도가 증가하면서 입자크기도 약간 증가하는 것을 볼 수 있다.

3. TiO₂ 광촉매의 활성의 평가

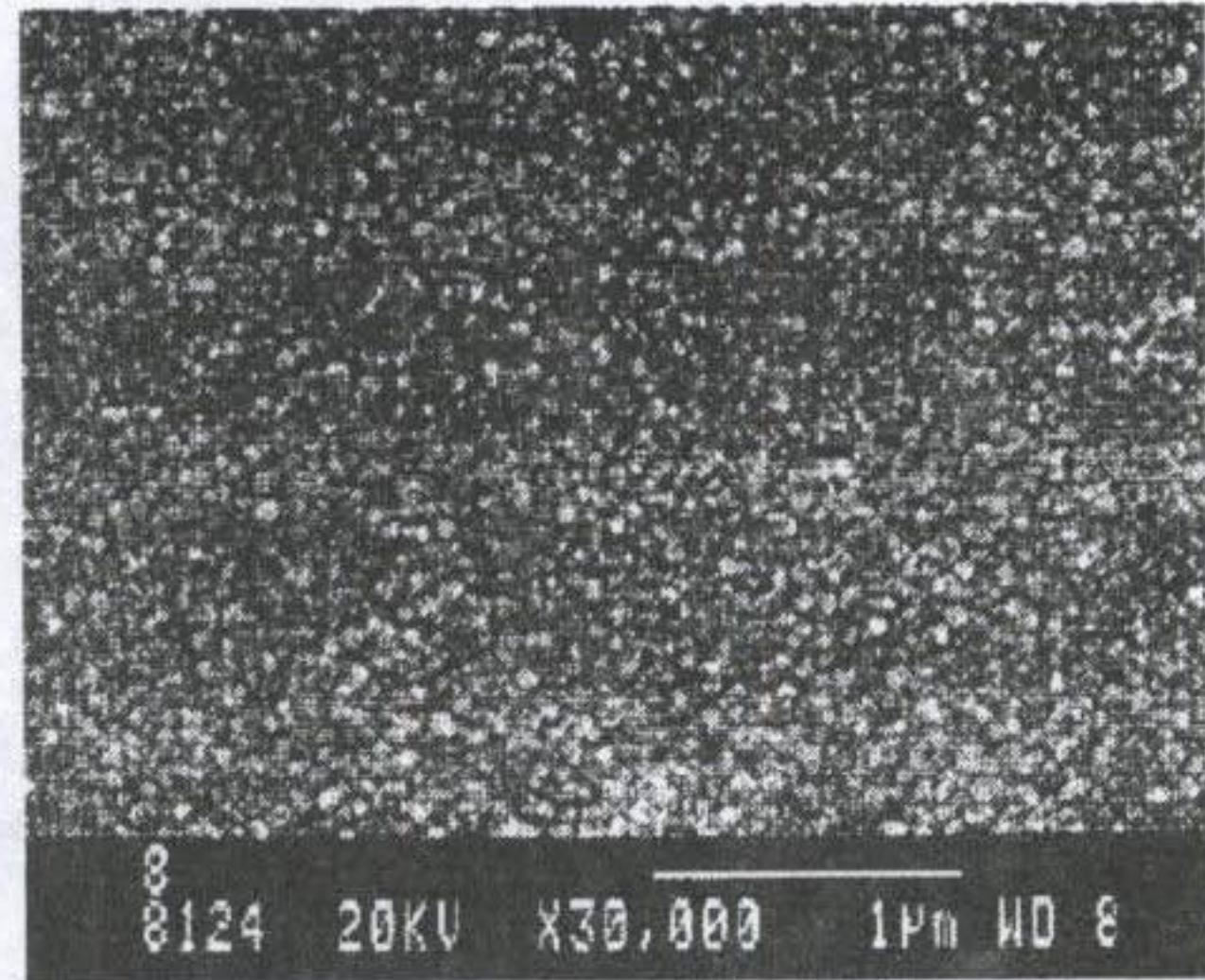
TiO₂ 광촉매의 활성의 요인으로서는 비표면적과 격자결함(재결합 중심)의 농도를 들 수 있으며 격자결함의 농도는 UV광 조사하에 ESR 분석을 통하여 측정 가능하다. 그러나 이러한 UV광 조사하에서의 ESR 분석은 상온에서의 측정과 검출 한도 상에 한계가 있고 실제 반응조건에서 이것들을 검출하기는 매우 어렵다. 따라서 비표면적 및 A:R 비가 제어된 TiO₂ 시료들로 난분해성 유해물질인 humic acid(Aldrich-chemie, H1,675-2)를 처리하고 그 분해처리 효율로써 TiO₂의 촉매 활성을 비교 평가하였다. Humic acid가 분해되면 TOC(Total Organic Carbon)가 감소하는데, 이때

Table 13. TiO₂의 소성온도에 따른 비표면적 및 A:R 비.

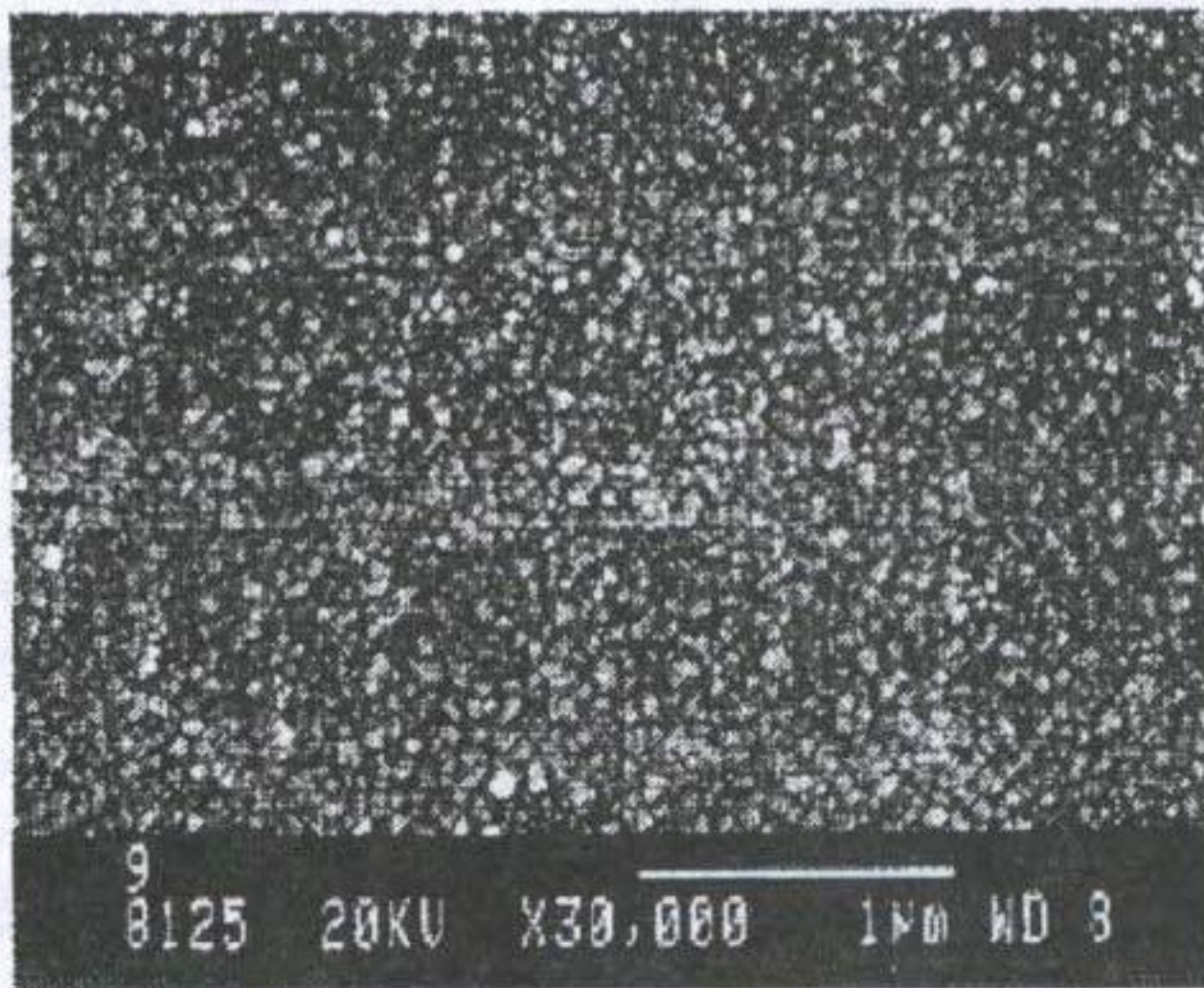
물성 소성온도(°C)	비표면적 (m ² /g)	A:R ratio
400	142.31	Rutile
400	131.82	A:R = 85:15
600	95.38	Rutile
600	88.45	A:R = 82:18



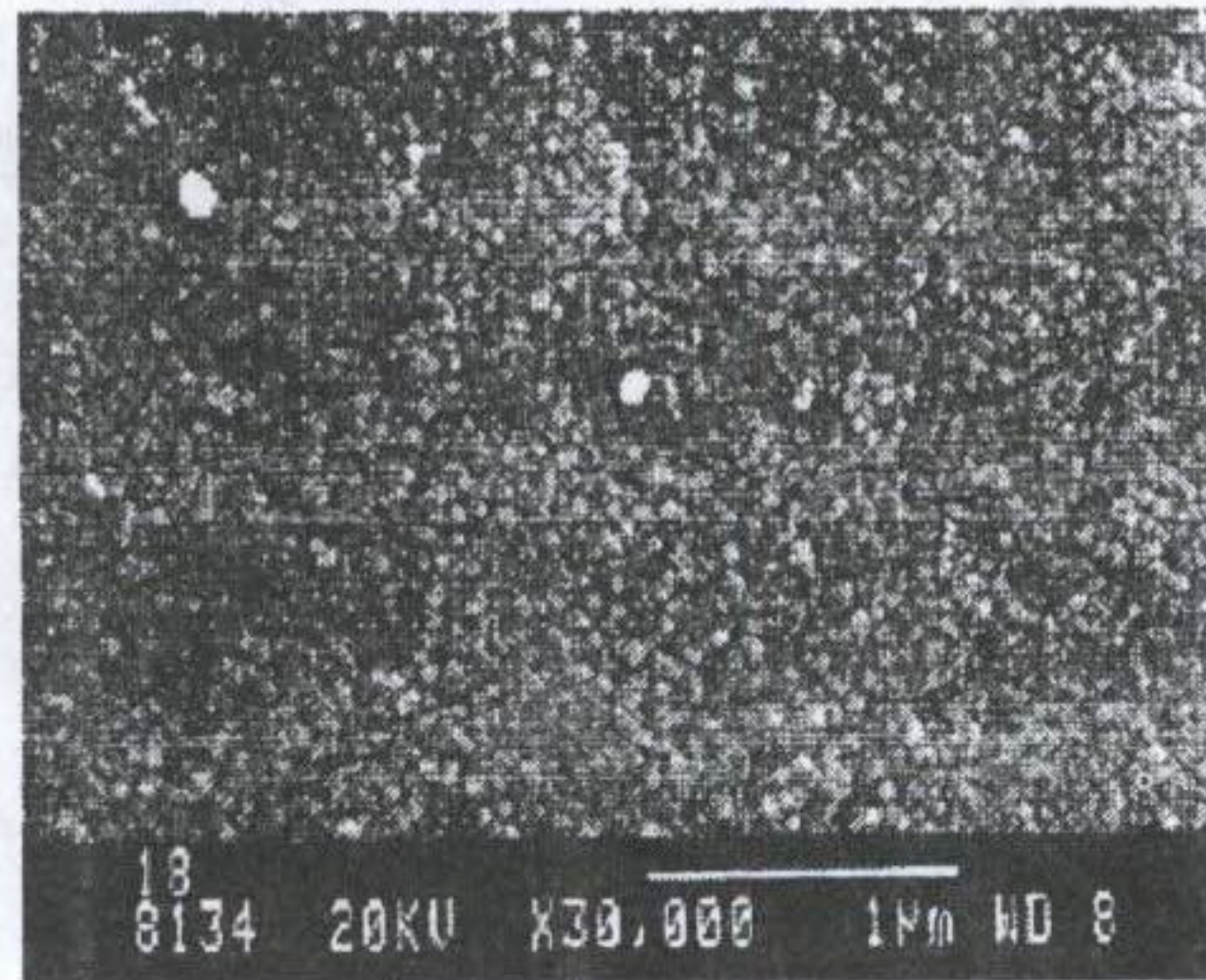
(a) 400°C Rutile



(c) 400°C (A:R = 85:15)



(b) 600°C Rutile



(d) 400°C (A:R = 82:18)

Fig. 25. 소성온도 및 A:R 비에 따른 SEM 사진.

TOC 제거율을 TOC analyzer(ROHMANN phoenix 8000)로 분석하였다.

가. TOC 제거율의 측정방법.

내부에 20 W 수은 램프(low pressure)가 장착된 길이 55 cm × 내경 5 cm 인 튜브형태의 스테인레스(SUS 316) 반응기를 5개 연결한 광촉매 반응장치(2.15L)에 펌프로 혼합조에서 미리 조제된 humic acid 20 ppm, 광촉매 시료 각각 200 ppm 농도의 현탁액을 800 ml/min으로 주입하여 반응시켰다. 이때 광촉매 반응장치의 출구는 혼합조와 hose로 연결시켜 순환 반응이 되게 하였으며 총 120분 반응시키고 20분마다 시료를 채취하여 pH와 TOC 제거율을 측정하였다.

나. 광촉매에 의한 humic acid의 분해처리 효율.

① 황산티타늄 용액에서 얻어진 anatase형의 비표면적 70.34 m²/g인 시료, ② A:R = 96:4, 41.29 m²/g인 시료, ③ A:R = 55:45, 29.29 m²/g인 시료, ④ TiOCl₂ 용액에서 얻어진 anatase형, 120.14 m²/g인 시료, ⑤ A:R = 82:18, 88.45 m²/g인 시료, ⑥ rutile형 95.38 m²/g인 시료 및 ⑦ Degussa P-25인 시료의 광촉매 반응에 의한 humic acid의 분해처리능, 즉 TOC 제거율 분석결과를 pH 변화와 함께 Table 14 및 Fig 26에 나타내었다.

Table 14와 Fig 26에서 황산티타늄 유래 ①번 시료의 경우 반응 초기인 20분에서 5.1%, 최종적으로 39.6%의 제거율을 보이며 ②번 시료의 경우 20분에서 6.7%, 최종적으로는 34.9%, ③번 시료의 경우는 20분에서 6.4%, 최종적으로는 39.7% 제거율을 보이고 있다. 비표면적 70.34 m²/g의

Table 14. 광촉매 시료들의 TOC 제거율 분석결과.

시료 시간 (분)	①		②		③		④		⑤		⑥		Degussa P-25	
	pH	TOC	pH	TOC	pH	TOC	pH	TOC	pH	TOC	pH	TOC	pH	TOC
0	8.97	0	8.96	0	9.08	0	8.99	0	9.05	0	9.01	0	9.07	0
20	8.75	5.1	8.73	6.7	8.87	6.4	8.04	22.1	6.52	39.7	8.05	18.7	6.55	33.8
40	8.57	7.8	8.61	13.4	8.73	8.8	7.61	30.8	6.62	70.8	7.82	27.8	6.54	63.8
60	8.29	14.2	8.16	24.4	8.33	13.6	7.55	40.9	6.78	80.0	7.91	35.7	6.61	79.9
80	7.68	22.3	7.93	27.0	7.97	18.8	6.51	60.0	7.01	83.2	7.04	58.7	6.78	80.1
100	6.15	31.5	7.33	33.4	6.99	29.4	6.82	64.1	7.04	83.0	7.02	59.9	7.05	79.8
120	5.72	39.6	6.18	34.9	6.02	39.7	6.64	65.3	7.03	82.9	7.02	60.1	7.02	80.8

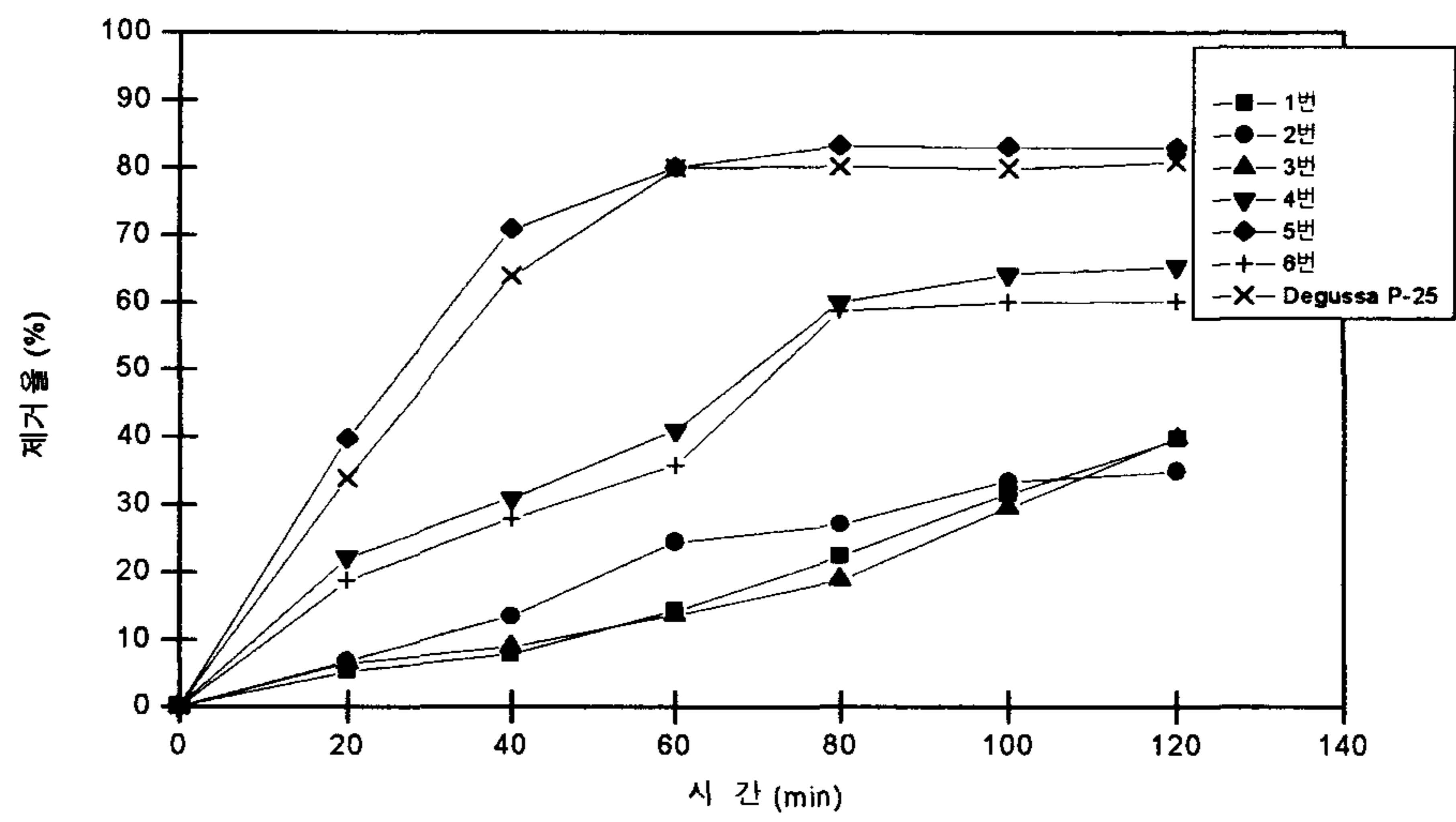


Fig. 26. 광촉매 시료들의 TOC 제거율 곡선.

anatase형의 ①번 시료가 비표면적 $41.29 \text{ m}^2/\text{g}$, A:R = 96:4인 ②번 시료보다 반응초기의 효율이 떨어지는 것은 반응생성물인 오르토 티탄산의 2분자의 결합수가 격자층을 통해 빠져나오면서 생성된 것으로 추론되는 큰 비표면적의 시료들의 경우 결정구조에 격자결함을 크게 형성하여 이것들이 광촉매 표면에 생성된 전자와 정공의 재결합 중심으로 작용했기 때문인 것으로 고찰된다. TiOCl_2 용액에서 유래된 anatase, 비표면적 $120.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 ④번 시료의 경우 반응시간 20분에서 22.1 %, 최종적으로 65.3 % 제거율을 보이며 A:R = 82:18, 비표면적 $88.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 ⑤번 시료는 반응시간 20분에서 39.7 %, 40분에서 70.8 %, 최종적으로는 82.9 % 제거율을 보이는데 이것은 Degussa P-25의 반응시간 20분에서 33.8 %, 40분에서 63.8 %, 최종적으로 80.8 % 보다도 높은 제거율을 나타내는 것이다. rutile형의 비표면적 $95.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 ⑥번 시료는 반응시간 20분에서 18.7 %, 최종적으로 60.1 % 제거율을 보이고 있다. 이와 같이 TiOCl_2 용액에서 유래된 시료들이 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들에 비해 전반적으로 처리효율이 크게 좋은 것은 비표면적도 크지만 TiOCl_2 용액에서 유래된 반응생성물들이 100°C 건조물에서도 결정구조를 형성해 있어 격자결함의 농도가 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들에 비해 매우 적었기 때문인 것으로 고찰된다.

제 5 장 결 론

광촉매 반응의 활성의 요인으로는 광촉매 입자들이 갖는 비표면적과 격자결합(결정구조)의 농도를 들 수 있다. 현재 시판되고 있는 광촉매 중 가장 활성이 높은 것으로 평가되는 Degussa P-25의 경우 비표면적은 분석결과 $52.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 결정형은 아나타제:루틸 비, 즉 A:R = 81:19였다. 따라서 비표면적이 크면서도 적당한 A:R비를 갖는 결정형의 TiO_2 광촉매를 제조하고 이것들의 촉매 활성을 광촉매 반응기에 의한 난분해성 유해물질인 humic acid의 처리효율로써 평가한 결과 다음과 같은 지견을 얻었다.

1. 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들의 소성온도 변화에 따른 비표면적 분석결과 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 범위에서 비표면적이 가장 크며 이 이상의 온도가 되면 비표면적이 크게 감소하는 것을 볼 수 있었는데 이들, 시료들은 반응 조건에 따라 비정질인 메타 티탄산과 오르토 티탄산을 형성하고 있어 A:R비를 갖는 적당한 결정형을 갖추기 위해서는 700°C 이상의 온도로 소성해 줄 필요가 있었으며 그때 A:R비가 96:4인 상태에서 비표면적은 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위로 얻어졌다. 또한, 메타 티탄산과 오르토 티탄산을 형성하고 있는 시료들의 소성온도 변화에 따른 비표면적 변화를 살펴볼 때, 같은 소성온도에서 오르토 티탄산을 형성하고 있는 시료의 비표면적이 큰 것을 볼 수 있었는데 이것은 오르토 티탄산의 2분자 결합수가 격자층을 빠져나오면서 생성된 것으로 고찰된다.

2. TiOCl_2 용액에서 유래된 시료들의 열중량 분석결과, 반수화물임을 볼 수 있었는데 이들 시료들은 XRD 분석결과, 100°C 건조물에서도 반응조건에 따라 루틸형 또는 아나타제형의 결정형을 이루고 있었다. 따라서 이들 시료들은 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 소성온도 범위에서 A:R비가 82:18인 결정형을 갖출 수 있었고 그때 비표면적은 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 얻어졌다.

3. 광촉매의 활성평가는 광촉매 반응기에 의한 난분해성 유해물질인 humic acid의 분해처리 효율로써 평가하였는데, 황산티타늄 용액에서 유래된 시료들의 TOC제거율은 2 시간 반응에서 40 %이하인데 비해, TiOCl_2 용액에서 유래된 A:R비가 82:18인 시료의 경우 TOC제거율이 82.9 %임을 보이고 있다. 이것은 TOC제거율이 80.8 %인 Degussa P-25보다 처리효율이 높다는 것을 보여주는 것이다.

4. 한편, 현장에서 채취한 황산티타늄 용액의 용매 추출에 의한 정제 실험에서는 주 불순물인 Fe_2O_3 의 제거효율은 매우 우수했으나 백색도 향상제로 첨가된 P_2O_5 나 환원제로 첨가된 Al_2O_3 의 제거효율은 크게 낮아 순도가 99.9 % 정도 됨을 볼 수 있었고 현장 채취 메타 티탄산 현탁액의 순도가 99.9 % 정도 되는 것으로 보아 정제 과정 없이 메타 티탄산 현탁액을 황산에 용해시켜 조제한 황산티타늄 용액을 원료로써 사용하였다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima, K. Honda : Nature, 238, p37 (1972).
2. M. Gräzel "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", Academic press (1983).
3. N. Serpone, E. Pelizzetti : "Photocatalysis" Wiley ; New York (1989).
4. K. Kobayakawa, Y. Sato : 機能材料 15, No. 4, p5 (1995).
5. 橋本和仁 藤嶋 昭 現代化學 305,23 (1996)
6. 宇左美 章, 電力中央研究所,報告, No. T 95008 (1995)
7. M. Gräzel, DOE 報告書, インター ネットホームページ
<http://www.er.doe.gov/production/bes/chm/photochem/gratzel.html>.
8. A.Fujishima and K.Honda, Nature, 238, 37 (1972)
9. T. Kawai and T. Sabbat, Nature, 286, 474 (1980)
10. 他田勝佳 ,橋本和仁, 藤嶋 昭, 光化學, 22, 54 (1996)
11. L.Kavan, M.Gräzel , S.E. Gilbert,C. Klemenz and H.J. Scheel, J. Am Chem. Soc. , 118, 6716 (1996)
12. 藤嶋 昭, 化學, 39, 97 (1983)
13. 坂田忠良, 化學, 39, 118 (1983)
14. M. Matsumura and H. Tsubomura, J . Electroanal. Chem., 130, 326 (1983)
15. 橋本和仁, 藤嶋 昭, 觸媒, 36, 524 (1994)
16. 渡部俊也, 黒川徹也, 觸媒, 37, 247 (1995)

17. TOTO インター ネットホームページ ・ [http://www. Sphere.ad.jp/TOTO](http://www.Sphere.ad.jp/TOTO).
18. H. Uchida, S. Itoh and H. Yoneyama, Chem. Lett. , 1995 (1993).
19. 村澤貞夫: 特許公告, 昭和 42-12055
20. 作花濟夫 “ゾルゲル法の化学” のアグネ 承風社 東京 (1988)
21. Sadao Murasawa ; shikizai kyokaishi. 67[7] 444(1996)
22. Kazuhito Hashimoto ; セラミックス, 31, No.10 , 815p(1996)
23. A. Kato, Y. Takeshita and Y. Katatae ; Mat. Res. Soc, Symp. proc, 155,13p(1989)
24. J. S. Reed,;" Introduction to the principles of ceramic processing", John Wiley & Sons New York, 41p(1988)
25. M. Kiyama, T. A. Kita, Y. Tsusumi and T. Takada,; chem. Lett., 21p(1972)
26. M. Visca and E. Matijevic,; J. Colloid Interface Sci. 68. 308p(1979)
27. T. Iida, K. Yamaoka, S.Noziri and H. Nozaki, , Kogyo Kagaku Zasshi, 69, A118(1966).
28. L. H. Edelson and A. Glaeser ; J. Amer. ceram. soc.71, 225p(1988)
29. 地本正,植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌; 窯業協會誌, 93, 261p(1985)
30. T. Mineo, A. Tsutsumi and K. Yoshida,; J. soc. powder Technology, Japan 34, 160~164p(1993)
31. M . Gopal, W. J. Moberly chan and L. C. De Jonghe ; J, mats, science, 32, 6001~6008p(1997)

32. L. I. Bekkelian, I. P. Dobrovol's kii and A.A. Ivakin,; Inorgan. chem.,
21,233p(1976)
33. 村澤貞夫 , 特許公告, 昭和 42-12055(1967)
34. 加藤昭夫 , セラミックス, 13, 625p(1978)
35. Du Pont,; U.S. 3,634,119, (1972)
36. Mearl,; U.S. 4,038,099, (1977)
37. 平岡延元, 河本 正比呂,; 特開平 4-249584(1992)
38. Merck,; U.S. 5,022,923(1991)
39. 吉住素彦 荒井秀夫,; 特開昭 60~51616(1985)
40. 尾崎 ほか編, 石橋信彦,; “觸媒調製化學”, 講談社 サイエンティフィック
p13(1980)
41. 香山勳,; 觸媒, 16. 18 (1974)
42. 藤田一美, 柳原邦彦,; 窯協, 86, 39 (1978)
43. 藤田一美, 香山勳,; 窯協, 86, 433 (1978)
44. 松田惠三 外 3人,; 日化, 1982, 697
45. J.R.Bartlett and J.L.Woolfrey,; “Chemical processing of advanced
materials.” edited by L.L. Hench and J.K.West,John Wiley, New York,
p 247(1992)
46. B.O'regan, J.Moser, M.anderson and M.Grazel,; J.phy.chem.94,
p8720(1990)
47. V.K.LaMer and R.Dinegar,; J. Am.chem.Soc,72, P4847(1950)
48. J.H.L.Watson, R.R.Cardell,Jr., and W.Heller,; J.phy.chem., 66,

- p1757(1962).
49. M. H. Gutcho,; "LUSTROUS PIGMENTS" , in Inorganic Pigments
Noyes Data Corps, 161p(1980)
 50. Kirk - othemer,; "Encyclopedia of chemical Technology'', John wiley,
New York, vol23, p139(1983)
 51. R.C.Weast,;"Handbook of chemistry and physics", CRC press,Boca
Raton,FLB-154(1984)
 52. E.M Levine and H.F.McMurdie,; " phase diagrams for ceramist",
American Ceramic Society,westerville, Fig 4258.(1975)
 53. A. Navvotsky and D.J. Kleppa,; J. Amer,ceram.soc.,50,p626(1967)
 54. Anal chem. Acta. 161(1984)
 55. ASTM FT-66T