

Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂ · H₂O의 제조 및 특성평가

최 희 락*

(97년 1월 25일 접수)

Preparation and Characterization of Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂ · H₂O

Hee-Lack Choi*

Key Words : Ceramic Powder (세라믹분말), Titanium Oxalate(수산티타늄), Ripening(숙성), Crystal System(결정계)

Abstract

During studies of the ripening reaction of titanium oxalate, a new crystalline phase has been found. The crystal system was determined to be orthorhombic with space group C222₁. The unit cell parameters were refined to a=10.503(2)Å b=15.509(3)Å c=9.700(1)Å. The chemical formula of the crystal is Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂ · H₂O. When heated to temperatures between 310°C and 380°C, the material became amorphous. Heated above 410°C converted it into the anatase-type titanium dioxide.

1. 서 론

濕式法에 의한 세라믹분말의 제조에 있어서, 蓚酸沈澱法¹⁾이 많이 사용되어져 오고 있다. 炭酸塩은 無定形化하여 濾過하기 어렵고, 蓚酸塩은 분해 온도가 높은 경향이 있으나²⁾, 蓚酸塩은 비교적 결정성이 높고 濾過하기 쉬운 물질이 많고 열분해 온도가 낮기 때문에 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃등과 같은 재료의 합성에 자주 사용된다³⁾. 그러나 대부분의 연구는 소성후의 산화물에만 관심이 있고, 沈澱反應과 熟成에 대한 연구는 거의 없다. 일반적으로 산화물의 물성은 출발원료의 특성에 의해 크게 좌우된다. 산화물의 물성과의 관련성을 조사하기 위해

서는, 沈澱物(前驅體)의 특성을 정확하게 평가해야 한다⁴⁾. 본 연구에서는 Pb와 Ti蓚酸複塩의 침전반응에 대한 조사의 일환으로, 2성분의 침전반응은 복잡하기 때문에 반응을 이해하기 쉽게 하기 위해 단성분인 蓚酸티타늄의 침전반응 및 분말원료로서의 응용성을 조사하던중 지금까지 알려지지 않은 새로운 화합물이 생성되어 화학성분, 결정계, 가열 변화특성 등을 검토하여 화학식을 결정하였다.

2. 실험방법

沈澱劑로서는 0.028mol/l의 蓚酸에타놀 용액 100ml를 사용하였고, TiCl₄용액에서 아래와 같이

* 부경대학교 재료공학과

제작⁵⁾한 같은 농도의 TiO(NO₃)₂ 수용액 100ml를 침전제에 넣었다. 시판의 TiCl₄(500g)을 얼음으로 냉각시키며 TiCl₄수용액을 만든다. TiCl₄수용액 일부(200ml)를 5배로 희석시켜 암모니아수를 넣어 水酸化티타늄의 침전물을 만든다. 이 침전물을 수차례 증류수로 세척하여 여과한 다음 농질산용액(500g)에 용해하여 TiO(NO₃)₂용액을 얻었다. 이 TiO(NO₃)₂용액중의 Ti의 농도를 중량분석한 결과 0.028mol/l였다. 항온조에서 magnetic stirrer로 기계적 교반을하며, 반응온도 60℃에서 12시간 반응시켰다. 얻어진 침전결정을 원심분리하여 에탄올로 2회 세척하여, 실온에서 36시간 건조하였다. 얻어진 결정분말(이하에서는 편의상 Y상으로 칭함)에 대하여 화학분석을 하고, XRD, TG/DTA, FT-IR, SEM, TEM을 사용하여 그 특성을 평가했다.

3. 결과 및 고찰

3-1 X선회절분석에 의한 해석

XRD측정에는 Philips제의 PW1700회절계를 사용했다. Table 1에 측정조건과 측정방법을 나타냈다. 지수의 歸屬은 program ITO⁶⁾를 사용하였고, 最小自乘法에 의한 格子定數의 最適化는 program RLC3⁷⁾을 사용하였다. 이 측정에 대하여 P.M.de Wolff⁸⁾는 示性數(figure of merit)M20을 제안하여 그 값이 6이하이면 同定결과의 신뢰성이 약하고 20

~60이면 신뢰성이 높은 결과가 얻어진다고 보고하고 있으며, 본 회절측정의 결과 M20은 43.6을 나타내서 신뢰성이 아주 높은 결과가 얻어졌다. Table 2에 Y상의 XRD peak의 2θ 값과 강도비를 나타냈다. 전체의 peak는 斜方晶으로 歸屬되어, 얻어진 Y상은 單一相인 것을 알수가 있다.

Table 2 X-ray diffraction data of Y-phase

hkl	2θobs	h	k	l	Δ2θ	hkl	2θobs	h	k	l	Δ2θ
001	11.39	24	7.763	7.755	0.012	240	40.11	2	2245	2245	0.021
111	13.65	6	6.482	6.475	0.014	330	41.83	4	2538	2538	-0.009
200	16.86	12	5.254	5.251	0.010	440	42.60	3	2121	2121	-0.018
002	18.25	19	4.857	4.850	0.027	171	42.70	2	2116	2116	0.008
301	19.19	90	4.621	4.618	0.014	362	43.20	10	2092	2092	0.002
220	20.38	5	4.354	4.348	0.028	403	44.42	12	2008	2008	-0.011
112	20.93	82	4.241	4.236	0.025	423	46.01	4	1971	1971	-0.005
131	21.19	26	4.089	4.085	0.005	000	46.85	6	1939	1939	-0.022
002	21.58	1	4.115	4.112	0.013	512	47.49	4	1913	1913	0.003
221	22.36	7	3.973	3.968	0.029	363	48.26	44	1884	1885	-0.005
040	22.91	1	3.879	3.877	0.008	334	48.94	4	1860	1860	-0.010
302	24.94	5	3.567	3.563	0.001	410	49.46	6	1841	1842	-0.016
132	25.57	100	3.352	3.352	-0.001	532	50.51	18	1806	1806	-0.013
311	27.67	78	3.221	3.221	0.001	135	50.95	10	1791	1790	0.023
241	30.07	16	2.989	2.989	0.000	404	51.26	15	1781	1781	-0.016
151	31.42	4	2.845	2.844	0.002	064	51.66	15	1768	1769	-0.005
312	32.00	14	2.792	2.792	0.028	513	52.24	9	1750	1750	-0.012
303	32.49	21	2.754	2.753	0.003	424	52.69	6	1736	1736	-0.018
133	33.74	1	2.654	2.653	0.024	464	53.16	9	1722	1722	-0.016
342	34.13	26	2.625	2.624	0.019	315	54.37	1	1686	1687	-0.023
223	34.54	36	2.586	2.586	0.000	191	54.74	2	1676	1675	0.020
004	37.04	6	2.425	2.425	0.000	245	55.75	2	1647	1647	0.002
421	37.26	3	2.411	2.409	0.006	532	56.16	9	1637	1637	-0.021
313	38.26	7	2.351	2.348	0.044	155	56.56	2	1626	1625	0.051
114	38.51	9	2.336	2.336	-0.012	335	57.10	23	1612	1612	-0.016
004	38.89	11	2.314	2.315	-0.012	463	57.26	2	1600	1601	-0.012
402	38.99	10	2.308	2.309	-0.015	283	58.16	4	1585	1585	-0.013
351	39.87	2	2.280	2.258	0.030	005	58.28	3	1582	1583	-0.000

Table 1 Experimental Conditions

Rzadiation type, source, power	X-ray, Cu, 40kV and 30mA
Wavelength	1.5406Å(Kα)
Discriminator	monochromator
Detector	scintillation counter
Instrument description	17cm radius, vertical diffractometer Philips PW 1050/25
Divergence angle	1°
Receiving-slit width	0.2mm
Temperature	room temperature
External 2θ standard	Si(a ₀ =5.43075Å)
Range of 2θ	from 4° to 70°
Scan technique	step-scanning, step size-0.01°
Specimen preparation	packed

消滅則으로부터의 Y상의 面指數는 아래의 조건을 만족해 空間群은 C222₁로 결정했다.

$$hkl : h+k = 2n \quad 0kl : k = 2n$$

$$\begin{aligned} h\ 0\ 1 : & \quad h = 2n & \quad h\ k\ 0 : & \quad h+k = 2n \\ h\ 0\ 0 : & \quad h = 2n & \quad 0\ k\ 0 : & \quad k = 2n \\ 0\ 0\ 1 : & \quad l = 2n \end{aligned}$$

格子定數는 $a=10.503(2)\text{\AA}$ $b=15.509(3)\text{\AA}$ $c=9.700(1)\text{\AA}$ 로 계산되었다. Table 3에 측정된 Y상의 결정학적 data를 나타냈다.

Table 3 Crystal Data for Y-phase

$a=10.503(2)\text{\AA}$,
 $b=15.509(3)\text{\AA}$,
 $c=9.700(1)\text{\AA}$,
 $Z=8$
 $D_x=2.25\text{ g/cm}^3$
 Crystal System = orthorhombic
 Space Group = C222₁

3-2 화학분석, 열분석, FT-IR측정에 의한 해석

Table 4에 화학분석의 방법 및 결과를 나타내었다. 화학분석의 결과에서 Y상은 Ti, C₂O₄, 물에 의해 구성된 화합물인 것을 생각할 수가 있다.

Table 4. Chemical analysis of Y-phase

105℃(-)	800℃(-)	C ₂ O ₄ ²⁻	Ti	NO ₃ ⁻
H ₂ O	H ₂ O			
6.5%	13.0%	32.6%	31.3%	0.5%

105℃(-)H₂O--Gravimetric analysis
 800℃H₂O--Karl Fischer's Method
 C₂O₄--Potassium permanganate titration method and combustion-infrared spectroscopic
 NO₃--Ion-exchange chromatography
 Ti--Hydrogen peroxide absorption spectrophotometry

Figure 1 에 Y상의 열분석 곡선은 나타냈다. TG곡선상에서는 Y상은 170℃까지의 완만한 중량감소, 200℃~300℃영역에서의 급격한 중량감소와 400℃전후의 온도영역에서의 중량감소를 나타내었다. Figure 2에는 TG곡선상의 각각의 중량감소의 원인을 조사하기 위하여 각 중량감소 온도에서 급냉한 시료를 분말 X선회절에 의해 결정상을 同定했

다. 180℃에서는 Y상의 peak의 위치는 거의 변화하지 않았다. 330℃에서는 X선적으로 완전한 비정질을 나타내고, 310℃에서 380℃사이에는 TG/DTA상에서의 발열 흡열peak와 중량변화를 나타내지 않으며 이영역에서는 결정구조가 파괴되어 Y상은 비정질로서 존재하고 있는 것을 생각할 수 있다. 이 Y상의 분해반응이 완전하게 끝났다고 생각되는 410℃에서는 비정질이 분해하여 anatase형 TiO₂가 생성했다. Y상의 DTA곡선에서는 120℃부근에서의 약한 흡열peak, 250℃부근에서의 흡열peak, 300℃와 390℃부근에서는 발열 peak를 나타내고 있다. 급냉시험의 결과와 다음에 논할 FT-IR의 결과로부터 각 DTA의 peak는 다음과 같은 반응의 결과라고 생각할 수 있다.

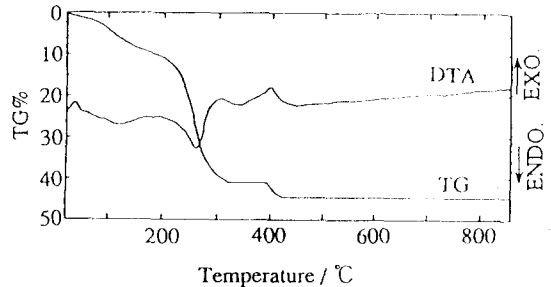


Fig. 1 TG/DTA curves of Y-phase

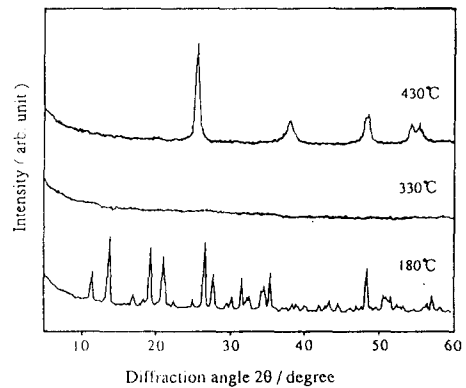


Fig. 2 X-ray diffraction patterns at various temperatures

(a) 180℃ (b) 330℃ (c) 430℃

- (1)120℃...吸着水の 증발
- (2)250℃...蓚酸과 構造水の 분해

- (3)300℃… 蓚酸의 분해에 의해 생성한 CO의 연소
- (4)390℃… 비정질에서 anatase로의 결정화

Figure 3에 Y상의 시료의 실온과 330℃까지 가열하여 급냉한 FT-IR의 측정결과를 나타냈다. 실온시료에서 측정된 결과, 1700cm⁻¹ 부근에서의 흡수 peak는 C=O 결합에 의한 것으로 蓚酸基의 존재가 확인 가능하다⁹⁾. 고주파수영역인 3100~3650 cm⁻¹에서의 예리한 peak는 構造水 특유의 伸縮진동에 의한 것이고, 3200cm⁻¹에서의 부드러운 peak는 水和水에 의한 變角진동에 의한 것이라고 생각할 수 있다¹⁰⁾. 따라서 Y상은 2종류의 물, 다시말해서 構造水(OH基)와 기본구조에 관여하지 않는 水化水(H₂O)을 포함하고 있는 화합물이라 생각할 수 있다.

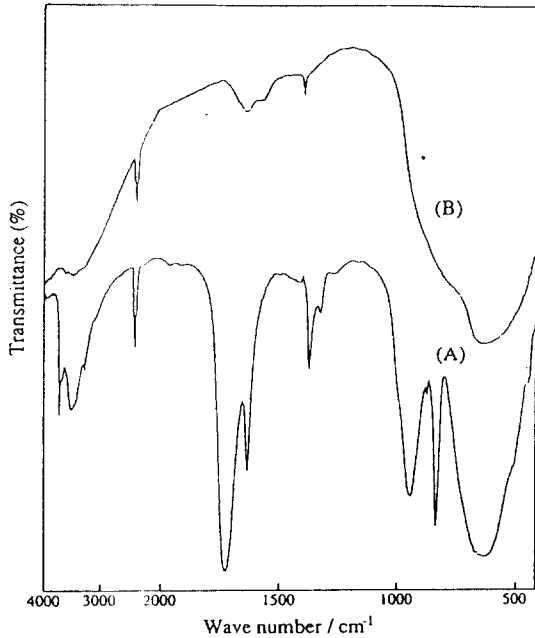


Fig. 3 FT-IR spectra of Y-phase at various temperatures

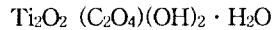
(a) room temperature (b) 330℃

Figure 3(B)에서는 Y상에서 관찰된 C=O 결합에 의한 1700cm⁻¹ 부근에서의 흡수 peak는 소멸하고, 또 構造水에 의한 peak도 소멸하여 Y상은 완전히 분해하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 200℃에서 310℃까지의 TG에서의 약30%

의 중량감소는 構造水의 분해이탈과 蓚酸基의 이산화탄소와 일산화탄소로의 분해에 의한 것이다. 330℃에서는 1650~1700cm⁻¹ 부근에서의 미동정 peak가 생성하고 있으나, 일반적인 炭酸塩의 peak 영역에 가까운 것으로부터 310℃에서 380℃사이의 비정질상태는 C₂O₄의 분해로 생성된 炭酸塩에 의한 것일 가능성이 높다고 생각된다.

3-3 화학식의 결정

열분석에서의 105℃부터 180℃까지의 중량감소와 FI-IR의 측정결과에서의 2종류의 물(構造水와 水和水)의 존재와 Table4의 화학분석의 결과에서 Y상의 화학식을 추정했다. 처음에 105℃까지의 H₂O는 吸着水로서 제외했다. 화학분석의 결과에서 생각하면 Ti : C₂O₄ : 105℃이상의 물의 중량비에서 각각의 물비를 구해보면 2 : 1.12 : 2.18 이었고, TG의 결과 105℃에서 180℃까지의 감량이 구조에 관여하지 않는 물 1분자 (약7%)가 존재하고 있다고 생각할 수 있다. 이것은 180℃에서 급냉한 시료의 분말X선회절 측정결과, Y상의 구조가 변화하지 않은 것으로부터 판단했다. 이들의 전기적 중성을 산소로 조정하면 다음과 같은 화학식을 추정할 수가 있다¹¹⁾.



새로운 蓚酸티타늄의 밀도의 측정은 다음식¹²⁾을 이용했다.

$$\rho = \Sigma A / NV$$

$$\rho : \text{밀도}(\text{g}/\text{cm}^3)$$

$$N : \text{Avogadro수}$$

$$V : A^3\text{로 나타낸 단위격자의 체적}$$

$$\Sigma A : \text{단위 격자중의 원자량의 총합(화합물의 경우 ZM)}$$

피크로메타로 Y상의 밀도를 측정된 결과, 2.21g/cm³이고, 계산한 단위격자의 체적은 1.58nm³과 분자량(M) 267.82를 위의 식에 대입하면 단위 격자내의 원자수(Z)는 8이 된다(Z값은 구조결함을 가지고 있지 않으면 항상 정수값을 가짐). Z값으로부터 계산밀도는 2.25g/cm³ 이었다. Figure 4에는 Y상의 SEM사진을 나타내었다. Y상은 타원형의

입자모양을 하고 있으며, 粒徑은 60°C의 숙성조건에서 6일 경과후 수백nm인 것이 15일후에는 약2 μm까지 성장했다. Figure 5에 투과 전자 현미경으로 관찰한 Y상의 사진과 전자회절을 나타냈다. 전자회절에서 다음식¹³⁾

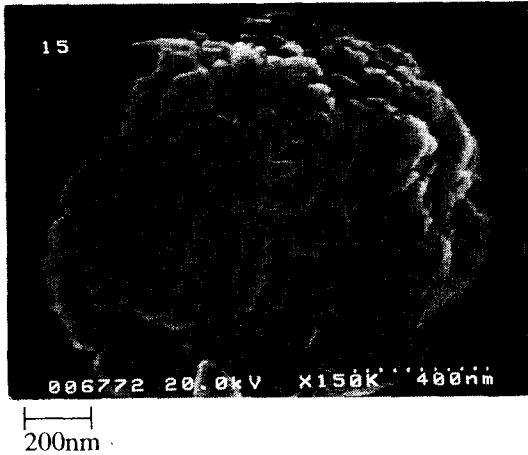


Fig. 4 SEM micrograph of Y-phase

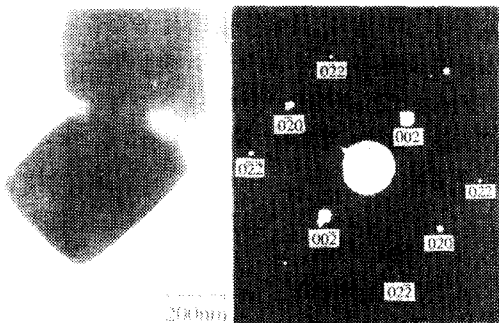


Fig. 5 TEM micrograph(left) and the electron diffraction pattern(right) of Y-phase

$rd = L\lambda$ r : 回折班点의 원점부터의 거리

d : 面間隔

L : 카메라 길이

λ : 波長

을 사용하여 Figure 5-(right)와 같은 面指數를 구할 수가 있다. 이 회절 pattern 은 Y상의 bc면에 해당하여 분말X선 회절에서 측정된 斜方晶의 面指數와 일치하는 것으로부터 이 결정은 斜方晶인 것이

확인 됐다.

4. 결론

TiO(NO₃)₂ 용액과 蔞酸에탄올 간의 침전물을 母液중에서 熟成반응을 한 결과, 지금까지 보고되지 않는 새로운 蔞酸티타늄 화합물이 합성되었다. 화학식은 Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂였다. X선회절측정결과 결정계는 斜方晶이고 空間群은 C22₂이었다. 格子定數는 a = 10.503(2)Å, b = 15.509(3)Å, c = 9.700(1)Å이고 밀도는 2.25g/cm³이었다

이 蔞酸티타늄은 가열과정에서 180°C 까지 결정구조를 유지하고, 310°C에서 380°C사이에서 비정질 상태로 존재하고, 더욱 높은 온도로 가열하면 anatase형 TiO₂로 결정화하는 변화를 나타내었다.

참고문헌

- 1) van de Velde, G.M.H., Oragje,P.J.D., Thermoch.Acta.14, pp.269-278, 1976
- 2) 荒井康夫, 粉体の 材料化學, 培風館, 1990
- 3) Fang,T.T., Lin,H.B., Hwang,J.B., J.Am. Ceram.Soc.,72, pp.3361-67, 1990
- 4) Choi,H.L., Enomoto,N., Nakagawa,Z., J.Mater Sci.,29, pp.3239-3242, 1994
- 5) 山村博, 倉本成史, 白崎信一, J.Ceram.Soc.Jpn., 94, pp.470-475, 1986
- 6) Visser,J.W., J.App.Crystallogr.2, pp.89, 1969
- 7) Sakurai,T., "Universal Program for Crystallographic Computation" Cryst.Soc. Jpn., 1967
- 8) de Wolff,P.M., J.App.Crystallogr.1, pp.108, 1968
- 9) Bellamy,L.J., The Infrared spectra of complex molecules, Chapman and Hall London, 1980
- 10) 粘土Handbook, 日本粘土學會, 1987
- 11) 崔僖洛, 中川善兵衛, 第38回人工結晶討論會, 38, pp.105-106, 1995
- 12) CULLITY著, 한봉회譯, X선회절, 반도출판사, 1990
- 13) 板田茂雄, 電子顯微鏡의 技術, 朝倉書店, 1990