Estimation of Phase Ratio for TiO₂ Powders by XRD and XAS

Sa-Kyun Rha and Youn Seoung Lee^{*†}

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

^{*}Department of Information Communication Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received August 21, 2012; Revised September 19, 2012; Accepted September 21, 2012)

XRD와 XAS에 의한 TiO₂ 분말의 상분율 결정

나사균 · 이연승^{*†}

한밭대학교 재료공학과

^{*}한밭대학교 정보통신공학전공

(2012년 8월 21일 접수 ; 2012년 9월 19일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

ABSTRACT

The crystallinity and phase ratio of anatase to rutile in TiO₂ were estimated by x-ray diffraction (XRD) and x-ray absorption spectroscopy (XAS). Traditionally, the structural characterization of TiO₂ powders has been carried out by XRD techniques, which are comparatively easy in use and analysis. However, materials with amorphous phase, nano-sized or nano-structured crystallinities cannot be fully characterized by XRD because XRD analysis has a limit for abnormal contributions of the nano-crystal such as the surface contribution. From the comparison with the experimental and calculated Ti K-edge XAS spectra, we found the possibility of efficient estimation in the crystallinities and the phase ratio of anatase to rutile for nano-sized TiO₂ mixture.

Key words : TiO₂, Anatase, Rutile, Phase ratio, XRD, XAS

1. 서 론

광촉매 물질로서 각광을 받고 있는 TiO₂는 고굴절률, 유전율, 가시광에 대한 우수한 투과율 등의 많은 유용한 전기 광학적 성질로 인하여, 마이크로전자공학 및 광소자에서부터 태양에너지 변환시스템, 촉매 또는 광촉매 등에 이르기까지 여러 분야에서 매우 다양하게 사용되고 있는 물질이다.¹⁻³⁾

TiO₂는 백색도, 착색력이 뛰어난 고품질 재료로 종래부터 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유의 광택도 조절과 화학섬유 및 합성 섬유의 내구성 향상을 위해 그리고 화장품에서 자외선 차단제 등으로 사용되어 왔다. 1970년 전후에 산화티탄 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분해된다는 사실이 알려진 이후로 광촉매 반응을 이용하여 유해물질 분해에 적용되어 다양한 제품이 개발되고 있다. TiO₂는 제조방법과 경로에 따라 차이가 있지만, TiO₂ 상변태에 따라 전기적, 광학적, 기계적 특성이 변하여 적용분야가 다양한 물질이기도하다. 따라서 이

들 재료의 신뢰성 확보를 위해서 상변태 및 상분율을 정확히 결정해야 할 필요가 있다.^{2,3)}

TiO₂에는 동질 (Ti⁴⁺) 이상형으로 루틸 (Rutile)과 아나타제 (Anatase)의 두가지 형이 존재한다. 이들 재료들은 나노소재로 적용이 유망하면서 상변태 또는 상분율에 따른 전기적, 광학적, 기계적 특성이 크게 변하는 재료로 알려져 있다.⁴⁾ TiO₂로 이루어진 제품의 경우, 분말, 박막, 후막, 또는 벌크와 같은 다양한 형태를 갖는 제품으로 모든 형태에 대해, 상분율 및 결정구조를 보다 쉽고 정확하게 결정하여 바로 제품제조에 적용하도록 하여야 한다. 결국, 제품의 신뢰성을 확보하기 위해 정확한 측정방법 개발과 함께 기존의 측정방법을 보완하고 규격화 및 표준화하는 작업이 수행되어야 하는 것이다. 현재 나노입자의 측정 표준화와 관련된 국제적으로 공인된 기준은 없다. 그러나 여러 선진국의 표준화 사업관련 기관이 이미 제정에 힘쓰고 있는 상태이다. TiO₂ 상분율 측정의 경우, 단지 ASTM에서의 XRD에 의한 규격이 제정되어 있지만, 나노 사이즈의 TiO₂ 경우에는 XRD의 제한된 측정 한계로 인하여 ASTM 규격의 적용이 무의미하다 할 수 있다. 결국, 나노 TiO₂ 경우에 있어서는 상분율에 대한 측정 표준화와 관련된 국제적으로 공인된 기준이 없는 상태라 할 수 있다.

[†]Corresponding author : Youn Seoung Lee

E-mail : yslee@hanbat.ac.kr

Tel : +82-42-821-1148 Fax : +82-42-821-1595

XRD는 접근성이 용이한 분석법이다. 하지만 비정질과 나노결정상에 대한 구분이 어렵다. 그에 비하면 x-선 흡수스펙트럼 (x-ray absorption spectroscopy: XAS)는 나노결정구조를 갖는 TiO_2 의 국부적 구조 및 전자구조를 분석하는데 있어 매우 유용한 측정방법이다.^{5,6)} 본 논문에서는 XRD와 XAS 분석법을 활용한 아나타제와 루틸 상분을 분석법 개발을 위하여, 다양한 조건에 의해 제조된 TiO_2 분말들의 결정성 및 구조에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

TiO_2 분말의 아나타제와 루틸의 상분율을 측정하기 위하여, 아나타제 TiO_2 분말과 루틸 TiO_2 분말의 질량비 (weight %)를 고려하여 아나타제와 루틸 혼합물을 제조하였다. 혼합물 제조를 위해, 먼저 순수 아나타제와 순수 루틸의 혼합비율을 고려하여 유발에 덜어놓고 알코올을 뿌린 상태에서 30분 이상 갈아주었다. 건조기(dry oven)에서 30~40분 간 충분히 건조시킨 후, 덩어리 진 것이 사라질 때까지 유발에서 곱게 분쇄하였다. 마지막으로 이 분쇄된 혼합분말을 120°C 에서 하루 동안 건조시켰다. 사용된 TiO_2 원료분말의 종류는 Table 1과 같다.

아나타제상과 루틸상이 혼합된 TiO_2 분말의 상분율을 측정하기 위하여 XRD (X-ray diffraction; Rigaku, Japan, Model M/Max-III A)와 XAS (X-ray absorption spectroscopy)를 이용하였다. Ti K-edge XAS 스펙트럼은 PLS (Pohang Light Source)의 3C1 EXAFS 빔라인에서 transmission mode로 측정되어졌다. 사용된 X-선 에너지는 Si (111) double crystal monochromater를 사용하여 조정되어졌다. XAS 측정을 위해, 전형적인 방법으로 시료를 준비하여 측정하였다. 혼합분말 시료를 $6.0\text{ cm} \times 1.8\text{ cm}$ 의 3M Scotch™ 테이프에 고르게 문질러 바르고, 테이프에 흡착되지 않은 분말들은 털어낸 후, 반으로 접어 두 겹으로 하여 시료를 준비하였다. 얻어진 모든 스펙트럼은 규격화(normalization)하여 사용되어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. A-A아나타제상과 A1200루틸상 혼합물에 대한 XRD 측정

Fig. 1에서 보이는 바와 같은 형상을 가진 상용화 아나

Fig. 1. SEM images for (a)commercial anatase TiO_2 (A-A) powder and (b) rutile TiO_2 (A1200) powder obtained by heat treatment at 1200°C .

Fig. 2. XRD spectra for mixtures of anatase (A-A) and rutile (A1200) powders.

타제상(A-A)과 A1200루틸상의 원료분말을 질량비를 고려하여 혼합물을 제조하여, XRD를 이용하여 상분율을 측정하였다. Fig. 2의 XRD 결과, 1200°C 의 고온 열처리 후에 형성된 A1200 분말에는 아나타제상이 전혀 존재하지

Table 1. TiO_2 Powder Lists

Powders	Phase	Note
A-A	pure anatase	TiO_2 powder(Aldrich Co.)
A1200	pure rutile	prepared by heat treatment of A-A anatase powder at 1200°C for 2h in air
nano-A	pure anatase	fabricated by HPPLT method ^{7,8)}
nano-R	pure rutile	fabricated by HPPLT method ^{7,8)}

(HPPLT: Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature)

Fig. 3. Phase ratio (=intensity ratio of anatase (I_a) and rutile(I_r) of Fig. 2) as a function of weight ratio (W_a/W_r).

않는 루틸상만이 존재하는 상임을 확인 할 수 있었다. 고온 열처리에 의해 제작된 루틸상의 경우, 알갱이의 크기가 원료인 아나타제상에 비하여 상당히 큰에도 불구하고 XRD 피크의 강도 및 반폭치(FWHM)는 비교적 비슷한 것을 볼 수 있다. 아나타제상에 루틸상의 질량비를 늘려감에 따라, Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 아나타제상의 $2\theta \sim 25.4^\circ$ 의 (101) 피크의 세기가 점점 감소하고, 루틸상의 $2\theta \sim 27.4^\circ$ 의 (110) 피크의 세기가 증가하고 있다. 이러한 아나타제와 루틸상의 혼합물에 대해서, 아나타제와 루틸상의 강도비(I_a/I_r), 즉 상분율을 질량비 (W_a/W_r)에 대해 Fig. 3에 나타냈었다. Linear fitting 결과에 의하면 (Fig. 3), 상관계수(correlation coefficient) R이 0.99062로 매우 선형적인 변화를 보여주고 있다. 이러한 fitting 결과는, ASTM에서의 XRD에 의한 방법인 강도 비(I_a/I_r)를 이용한 상분율을 측정이 매우 용이하다는 것을 의미한다.

3.2. 나노 아나타제상과 나노 루틸상의 혼합물 대한 XRD 측정

HPPLTed 방법에 의해 제작된 아나타제 (nano-A)와 루틸 (nano-R) 분말들은 기존의 제품들과는 다른 형상을 가지고 있었다(Fig. 4). 특히, 루틸 nano-R의 경우는 특이한 공모양을 하고 있다. 이러한 HPPLTed 아나타제와 루틸 혼합물에 대해서, 아나타제와 루틸상의 강도비(I_a/I_r)와 질량비 (W_a/W_r) 상분율 비를 측정하기 위하여 XRD 스펙트럼을 얻어 보았다.

Fig. 5의 XRD 스펙트럼을 보면, 상용화된 TiO₂ 분말들로부터 얻어진 Fig. 3의 스펙트럼과는 달리 피크들이 매우 폭이 넓어지고 강도가 낮아지는 것을 볼 수가 있다. 일반적으로 XRD 피크의 강도 감소 및 피크 반폭치 증가에 의해 피크가 사라지고 평평해지는 것은 시료의

Fig. 4. SEM images for (a) anatase TiO₂ (nano-A) powder and (b) rutile TiO₂ (nano-R) powder fabricated by HPPLTed method.

Fig. 5. XRD spectra for mixtures of anatase (nano-A) and rutile (nano-R) TiO₂ powders fabricated by HPPLTed method.

결정상이 비정질상이거나 나노 사이즈를 가졌을 때이다. 하지만 현재의 XRD 결과만으로 HPPLTed 방법으로 만들어진 TiO₂ 분말이 나노 결정상인지, 비정질상인지 쉽게 결정할 수는 없다. 역시 linear fitting 을 이용하여 상분율을 조사하여 보았다. Fig. 5의 폭이 넓고 강도가 낮은 피크들로부터 얻어진 상관계수 R은 0.97454로 비교적 선형성이 떨어짐을 볼 수 있다(Fig. 6). 이는 앞의 우수한 결정성을 가져 XRD 피크가 분명하게 관측되었던 시료들에 대한 결과와 비교해볼 때, 상분율에 대한 정확도가 떨어짐을 의미한다.

Fig. 6. Phase ratio (=intensity ratio of anatase (I_a) and rutile(I_r) of Fig. 5) as a function of weight ratio (W_a/W_r).

3.3. 아나타제상과 루틸상의 혼합물에 대한 XAS 측정

위의 XRD 결과들 중에서 특히, HPPLT 방법에 의해 제작된 시료들의 경우, 비정질상인지 나노 결정상인지 구분이 모호하다. 이미 알려진 바에 의하면,^{7,9)} 방사광을 이용한 Ti K-edge x-선 흡수 스펙트럼들을 이용하여 TiO_2 분말이 결정성 아나타제상인지 또는 루틸상인지 그리고 비정질상인지를 구분할 수가 있다.

먼저 나노 분말들의 혼합물들에 대해, 비정질상인지 결정상인지 확인하기 위하여 위의 Fig. 5의 XRD 데이터에서 사용한 시료들을 이용하여 Ti K-edge 스펙트럼들을 얻어서 자세히 비교해 보았다. Fig. 7(a)는 질량비를 고려하여 제조된 nano-A 아나타제와 nano-R 루틸 혼합물로부터

얻어진 Ti K-edge XAS 실험 스펙트럼이다. 문헌에 의하면,^{7,9)} 특히 pre-edge 영역 (~ 4.97 keV)과 main 영역 ($4.98 \sim 5.01$ keV)에 있어서의 피크의 모양으로부터 결정 상태를 파악할 수 있다. Fig. 7의 스펙트럼들에 있어 pre-edge와 main 영역에서의 피크들의 모양은 전형적인 아나타제상과 루틸상을 보여주고 있다. 결과적으로 Fig. 5에서 보이는 HPPLTed 방식의 아나타제와 루틸 혼합물의 반폭치가 커지고, 강도가 낮은 XRD 피크들은 비정질상에서 오는 것이 아닌 나노화된 결정상에 의한 것이었음을 알 수 있었다.

Fig. 7(b)는 순수 루틸과 순수 아나타제로부터 얻어진 Ti K-edge XAS 실험데이터를 이용하여 계산상으로 상분율(%)을 고려하여 얻어진 계산에 의한 스펙트럼이다. 실험으로부터 얻어진 스펙트럼 (Fig. 7(a))과 계산 스펙트럼 (Fig. 7(b))을 비교해보면 그 변화가 매우 비슷함을 볼 수 있다. 결과적으로 미지의 TiO_2 분말 대해, Fig. 7(b)에서 볼 수 있는 것처럼 순수 루틸과 순수 아나타제로부터 얻어진 Ti K-edge XAS 실험데이터만을 이용하여 계산적으로 상분율을 예측할 수 있다.

하지만 Fig. 8에서 볼 수 있는 것처럼 결정크기(crystal size)가 다른 혼합분말에 대해서, 결정성을 보여주는 피크 및 스펙트럼의 모양 등은 매우 유사하였지만, 4.98 keV에서 5.03 keV 영역에서 약간의 차이가 나타났다. 이러한 차이는 벌크와 박막 또는 벌크와 나노 결정상들에서 나타난다. 나노 결정상이 되면서 결정상들의 표면적이 넓어지면서 벌크와 다른 전자구조(4.98 keV에서 5.03 keV 영역은 주로 전자구조의 변화에 의한 영역)를 가진다는 것

Fig. 7. Ti K-edge X-ray absorption spectra for nano-A and nano-R TiO_2 mixtures ; (a) experimental spectra and (b) calculated spectra by using experimental spectra both of pure rutile and pure anatase.

Fig. 8. Comparison with the Ti K-edge spectra for nano-A and nano-R TiO_2 mixtures and A-A and A1200 TiO_2 mixtures.

을 보여준다. 이러한 표면적의 확대에 의한 전자구조의 변화가 광촉매를 보다 효율적으로 유도할 수 있을 것으

로 여겨진다. 하지만, 이러한 미세한 표면구조의 변화로 인한 스펙트럼의 차이로 인하여 XAS 스펙트럼을 이용한 아나타제와 루틸상의 상분율을 측정하기 위해서, 실험결과와 계산결과가 일치하려면 비슷한 입자크기(*particle size*)를 갖는 기준데이터를 정하여 계산결과를 확보해야 한다.

혼합물 제작 시 사용한 순수 아나타제와 루틸을 이용한 계산결과와 비교해 본 결과, Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 혼합물을 이룬 비슷한 입자크기를 갖는 아나타제와 루틸을 이용한 계산결과와 각각의 실험결과가 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때, 방사광을 이용한 x-선 흡수 스펙트럼을 이용한 상분율을 결정하는데 있어 입자크기가 비슷한 순수한 아나타제와 루틸에 대한 데이터 확보가 필요함을 알 수 있다. 계산에 필요한 입자크기에 따른 아나타제와 루틸에 대한 스펙트럼을 확보하게 되면 TiO_2 분말들에 대한 보다 정확도가 높은 결정성 및 상분율을 평가할 수 있을 것으로 기대되어진다.

4. 결 론

아나타제와 루틸 상이 혼합된 TiO_2 분말의 결정성과 상분율을 XRD와 XAS를 이용하여 평가 분석하였다. XRD를 이용한 분석법에 의하면, 결정립 크기가 큰 TiO_2 혼합 분말에 비하여 나노 크기의 결정립으로 이루어진 나노 TiO_2 혼합 분말에 대한 XRD 스펙트럼의 급격한 피크 강도의 감소와 피크의 폭퍼짐(*broadening*) 때문에 결정 상태에 대한 판단이 모호할 뿐만아니라, 상분율 평가에 대한 정확도도 떨어졌다. 이를 보완하는 방법으로 Ti K-edge XAS 스펙트럼을 이용하였다.

Fig. 9. Comparison with the experimental and the calculated Ti K-edge spectra for (a) nano-A and nano-R TiO_2 mixtures and (b) A-A and A1200 TiO_2 mixtures.

XAS 결과, HPPLTed 방식의 아나타제와 루틸 혼합물의 폭이 넓고 강도 낮은 XRD 피크들은 비정질상에서 오는 것이 아닌 나노화된 결정상에 의한 것임을 확인하였다. 또한 아나타제의 상분율 비가 증가함에 따라 스펙트럼의 모양이 체계적으로 변화하는 것을 확인하였다. 따라서 순수 루틸과 순수 아나타제로부터 얻어진 Ti K-edge XAS 실험데이터만을 이용하여 계산적으로 얻어진 스펙트럼을 이용하여 임의의 TiO_2 분말의 상분율을 예측할 수 있다는 것을 알았다. 하지만, 입자크기가 다른 경우 정확도가 떨어지므로 방사광을 이용한 x-선 흡수스펙트럼을 이용한 상분율을 결정하는데 있어 입자크기가 비슷한 순수한 아나타제와 루틸에 대한 데이터 확보가 필요하였다. 계산에 필요한 입자크기에 따른 아나타제와 루틸에 대한 Ti K-edge XAS 스펙트럼을 확보하게 되면, 결과적으로, 다양한 형태의 TiO_2 분말들에 대해, 보다 정확도가 높은 결정성 및 상분율의 평가가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S. A. Larson and J. L. Falconer, "Characterization of TiO_2 Photocatalysts used in Trichloroethene Oxidation," *Appl. Catal. B: Env.*, **4** 325-42 (1994).
2. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO_2 Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** 1288-91 (1986).
3. K. L. Siefering and G. L. Griffin, "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO_2 from Titanium Tetraisopropoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137** 814-18 (1990).
4. S. Della Longa, A. Arcovito, M. Girasole, J. L. Hazemann, and M. Benfatto, "Quantitative Analysis of X-Ray Absorption Near Edge Structure Data by a Full Multiple Scattering Procedure: The Fe-CO Geometry in Photolyzed Carbon-monooxy-Myoglobin Single Crystal," *Phys. Rev. Lett.*, **87** 155501(1-4) (2001).
5. D. D. Eley, Herman Pines, and P. B. Weisz "Advances in Catalysis," Vol. 34, p. 206, Academic Press, Inc. New York, 1986.
6. Z. Y. Wu, J. Whang, K. Ibrahim, d. C. Xian, G. Li, Y. Tao, T. D. Hu, S. Bellucci, A. Marcelli, Q. H. Zhang, L. Gao, and Z. Z. Chen, "Structural Determination of Titanium-oxide Nanoparticles by x-ray Absorption Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **80** 2973-75 (2002).
7. Y. S. Lee, H. M. Lim, S.-J. Kim, W. J. Lee, and D. H. Cho, "Estimation of Phase Ratio for Nano-sized TiO_2 Powders by Ti K-edge XANES," *Res. Chem. Intermed.*, **29** 783-91 (2003).
8. H. M. Lim, H. B. Ji, Y. S. Lee, S. J. Kim, H. S. Lee, and D. H. Cho, "Investigation of Nano-Size TiO_2 Powders : Structure and Particle Size Aspects," *Mater. Sci. Forum*, **492-493** 593-98 (2005).
9. H. K. Jang, S. W. Whangbo, H. B. Kim, K. Y. Im, Y. S. Lee, I. W. Lyo, C. N. Whang, G. Kim, H. S. Lee, and J. M. Lee, "Titanium Oxide Films on Si(100) Deposited by Electron-beam Evaporation at 250°C ," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18** 917-21 (2000).