

금속티타늄 분말로부터 고순도 TiO_2 미분말 합성

조태환* · 송기세* · 이용민 · 송종택

*단국대학교 공업화학과, 단국대학교 재료공학과
(1992년 12월 16일 접수)

Synthesis of High Purity TiO_2 Powder from Elemental Titanium Particles

Tae-Hwan Cho*, Ki-Se Song*, Yong-Min Lee and Jong-Taek Song

*Dept. of Chemical Technology, Dankook University

Dept. of Materials Science & Engineering, Dankook University

(Received December 16, 1992)

요 약

본 연구는 기존의 황산법이나 염화법과는 다른 고순도의 미립자 TiO_2 분말을 얻기 위하여, 금속 티타늄 분말과 H_2O_2 를 30°C, 50°C, 60°C, 70°C에서 직접 반응시켜 TiO_2 분말을 합성하고, 합성한 분말의 특성을 검토하였다. 반응온도가 높으면 H_2O_2 의 분해에 의한 산소발생 속도가 커지므로 초기에 티타늄과 반응에 많이 소비되어지며, 온도가 낮아지면 산소의 발생시간이 길어지므로 반응은 서서히 진행되었다. 50°C의 반응온도가 합성에 가장 적합한 것으로 생각된다. 숙성하기 전의 함수 이산화티타늄(TiO_2 gel)의 제 1차 입자는 구형으로 평균입자의 크기는 약 50 nm이었다. 이러한 입자의 모양과 크기는 400°C로 하소한 시료(anatase형 TiO_2)에서도 보여졌다. TiO_2 분말에 존재하는 Ti-OH 결합에 의한 FT-IR Spectrum은 3380 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} 와 530 cm^{-1} 부근에서 나타났으며, 이 분말은 300~400°C 사이에서 anatase형 TiO_2 로 결정화되었다.

ABSTRACT

In order to obtain TiO_2 fine powder of high purity, the new method which is different from the sulfate process and the chloride one was employed. TiO_2 was synthesized by the reaction between elemental titanium particles and H_2O_2 solutions at 30~70°C, and then TiO_2 powder was characterized using XRD, SEM, TEM, DTA and FT-IR. It was found that the initial reaction rate was fast at a high temperature due to the high generation of activated oxygen associated with the decomposition of H_2O_2 . However, the reaction was slowly proceeded at a low temperature due to slow decomposition of H_2O_2 . In this experimental range, the optimum temperature was considered to be about 50°C. The primary particles of the hydrous titanium dioxide (TiO_2 gel) before aging were spherical, and their mean sizes were about 50 nm. The similar shapes and sizes were observed with calcination at 400°C. The FT-IR spectrum of Ti-OH in the TiO_2 gel powder appeared at around 3380 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} and 530 cm^{-1} . This gel powder was crystallized into the anatase type TiO_2 at 300~400°C.

1. 서 론

TiO_2 는 착색력, 은폐력과 내열성이 뛰어나고, 굴절률이 매우 높아서 백색안료의 주종을 이루고 있으며 페인트, 제지, 고무, 플라스틱 등에 널리 사용되고 있다. 또한 무독성물질이기 때문에 FDA의 승인을 받아 치약, 화장품, 의약품의 원료로 널리 이용되고 있으며, 산소센서,

바리스터 등의 기능성 재료 및 유기화합물의 광분해 반응의 촉매로도 사용되고 있다¹⁾.

TiO_2 는 ilmenite($FeTiO_3$)와 rutile(TiO_2)로부터 제조하고 있으며 그 제조방법으로는 황산법과 염화법이 있다. 이들 방법은 현재 공업화되어 이용화하고 있으나, 황화물과 염소 화합물에 의한 공해 문제가 심각하고 고순도 미립자 분말의 제조에 한계를 보이고 있다.

염화법은 황산법에 비해 공해물질의 배출량이 매우 적은 장점을 갖고 있으나 기술이 상대적으로 더 어렵고 광석의 품위가 상대적으로 높아야 한다는 단점을 지니고 있다. 그러나 현재의 세계적 추세는 염화법이 우세한 쪽으로 흘러가고 있다¹⁾. 국내에는 황산법에 의한 TiO₂ 제조공장은 있으나 염화법에 의한 TiO₂ 공장은 아직 없다. 그러나 국내에서는 환경공해에 논란이 되고 있는 전처리 염소공정 및 산화공정을 거쳐 제조된 중간제품을 수입하여 적합한 입도로 습식 분쇄한 후 여러 종의 무기물로 표면을 코팅하여 각종 안료의 용도별로 특성에 적합하도록 가공처리하는 후처리 공정만 하므로서 공해물질배출이 없도록 하고 있다.

상기와 같은 공업적인 방법으로는 고순도 미립자 분말의 제조에 한계가 있으므로, 최근에는 TiO₂ 미립자 분말을 기상반응법이나 titanium alkoxide 가수분해법, titanium alkoxide 열분해법으로도 제조 이용하고 있다²⁾. 이와같이 titanium alkoxide로부터 TiO₂ 단분산 미립자 분말을 얻기 위해서는 우선 titanium alkoxide를 먼저 합성해야 하는 까다로운 공정, 고가의 원재료를 사용하는데 비하여 수율이 낮은 등의 경제성에 문제가 있다.

따라서 본 연구는 재현성도 높으면서 공정관리가 용이한 금속 티타늄 분말로부터 직접 TiO₂를 합성하는 방법을 개발하기 위하여, 티타늄 분말과 H₂O₂와의 고액 반응에 의한 TiO₂ 합성방법을 검토했다. 더구나 여기에서 사용하는 H₂O₂는 반응 후 생성물과 물만 남기 때문에 환경오염의 우려가 거의 없는 이점이 있다.

2. 실험방법

2.1. TiO₂ gel 합성반응

합성에 사용한 과산화수소(덕산, 28%)는 1급 시약을 사용하였으며, 금속 티타늄(일본 고순도화학연구소, 99.9%)은 170~250 mesh 분말을 사용하였다. 증류수는 2차 증류시킨 후 이온교환수지를 통과한 것을 사용하였다. 고액 반응에 의한 TiO₂ gel을 합성하는 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 티타늄 분말 2g과 과산화수소 300 ml를 플라스크 용기에 넣고 교반하여 반응시켰다. 반응온도는 30°C, 50°C, 60°C, 70°C로 각각 조절하였으며, 반응시간은 1~72시간 내로 하였다. 소정시간 반응시킨 후, 생성물인 함유 이산화 티타늄 침전물(반응초기에는 colloid상임)을 미반응 티타늄과 비중에 의해 분리하였으며, 이 침전물은 실온에서 24시간 숙성한 후, 60°C에서 열풍 건조시켜 TiO₂ 분말을 얻었다.

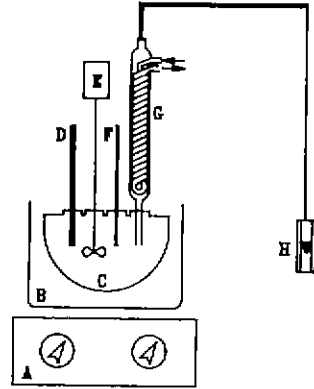


Fig. 1. Schematic diagram of reaction equipment.

- | | |
|--------------------|---------------------|
| A. Heater | E. Stirrer |
| B. Water bath | F. Thermo-couple |
| C. Reaction vessel | G. Reflux condenser |
| D. PH meter | H. Gas mass pipette |

2.2. 합성분말의 특성 측정

합성된 분말의 입자크기 및 형상을 관찰하기 위하여 투과형 전자현미경(TEM : Japan, JEOL LTD, JEM-100 CX-II) 및 주사형 전자현미경(SEM : Japan, JEOL, LTD, JSM 840 A)으로 관찰하였다. TiO₂ 분말의 열적 특성을 검토하기 위하여 시차 열분석기(TG-DTA ; Japan, RIGAKU Co, TAS 100)로, 열처리에 따른 분말의 결정 전이를 알아보기 위하여 X선 회절분석(XRD, Phillips, PW 1700)을 하였다. 또한, TiO₂ 합성분말의 구조분석 및 반응메커니즘을 규명하기 위하여 적외선 분광분석기(FT-IR ; U.S.A, BIO-RAD DIGILAB DIVISION, FTS 15 /80)로 흡광도를 측정하였다. 이상의 합성반응의 전체적인 절차는 Fig. 2와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 티타늄의 반응속도

Fig. 3에 각 온도별로 티타늄 무게감소로부터 그 반응물의 시간 변화를 나타냈다. 반응량은 온도가 높을수록 반응 초기에서는 많으나, 반응속도는 4시간 이후부터는 50°C의 경우가 제일 커지고 있다. 50°C, 60°C, 70°C 반응의 경우, 24시간 전후해서 합성반응이 평형을 보이고 있으며, 반응량의 순서는 50°C > 60°C > 70°C이다. 30°C에서는 48시간이 되어야 평형을 나타낸 것으로 보아, 반응속도가 전반적으로 매우 느린 것을 알 수 있다.

한편, H₂O₂ 분해에 따른 산소발생의 속도를 측정 계

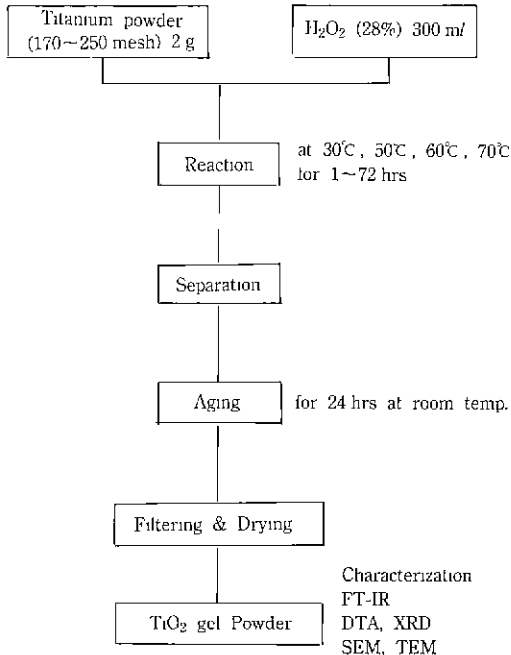


Fig. 2. Flow chart of experimental process.

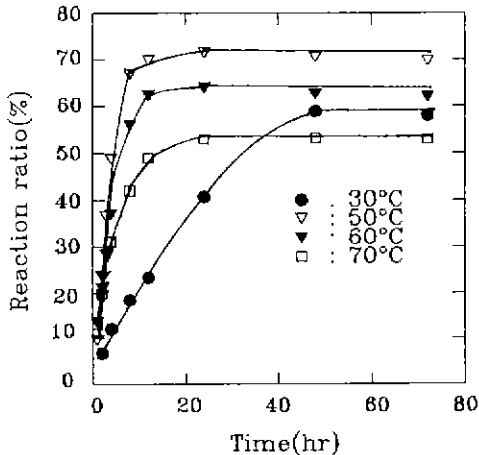


Fig. 3. Relationships between reaction ratio and time with various temperatures.

산해 보면, 70°C 에서는 그 평균속도가 34 ml/min.으로 가장 컸으며, 9시간인 가장 짧은 시간에 산소발생은 멈췄다. 60°C 에서의 평균속도는 22 ml/min.이었고 12시간 후에 멈췄으며, 50°C 에서는 16 ml/min.이었고 16시간 후에 멈췄다. 30°C 의 경우는 9 ml/min.이었고 32시간 동안 가스가 발생하였다.

온도에 따른 산소의 발생시간과 티타늄의 반응량과의 관계를 보면, 70°C 의 반응에서는 티타늄과의 반응에 사

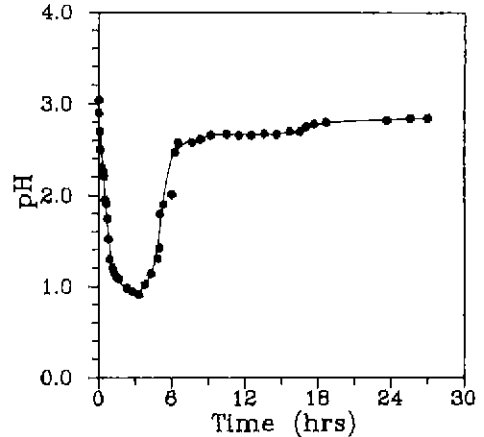


Fig. 4. pH curve of reaction slurry at 50°C as a function of time.

용될 산소의 발생이 9시간 후에 멈춰버려, 12시간 이후 부터는 반응속도가 완만해지고 있다. 60°C 및 50°C 의 경우 그 산소발생시간에 따른 차이가 그 반응량의 차이로 나타나고 있다. 30°C 에 있어서는 산소발생시간이 32시간이나 계속되는 만큼 티타늄의 반응량도 다른 온도의 경우에 비해 서서히 증가해서 48시간에 이르러서야 평형에 도달하고 있다. 즉, 산소발생속도가 클수록 반응초기의 티타늄 반응에 많이 소비되어지며, 발생시간이 길수록 반응은 서서히 진행되고 있는 것으로 보아 50°C 의 반응온도가 가장 적합한 것으로 생각된다. 따라서 이후는 50°C 에서 반응시켜 얻은 TiO₂ 분말을 중심으로 검토했다.

3.2. TiO₂ gel의 생성반응

티타늄 분말과 H₂O₂와의 50°C 에서의 일정시간 반응시킨 후, 미반응 분말과 반응용액(또는 slurry)을 분리해서 반응용액의 색깔변화를 관찰했다. 과산화수소의 분해에 의해 산소가 많이 발생하는 반응초기의 노란색을 띄는 생성물은 과산화 티타늄 수화물, [Ti(OH)₂(H₂O)₂(H₂O₂)₂]²⁺나 반투명의 결정인 TiO₂·H₂O로 생각되며, 옐로우색은 Pertitanyl 이온, {[Ti(O₂)₂aq]²⁺} 등이 존재하는 것으로 생각된다¹⁰⁻¹². 반응온도가 높아지면 이러한 색변화는 더욱 빨라졌다.

즉, 반응생성물의 pH 곡선(Fig. 4)에서 보면 pH가 떨어지는 약 3시간까지는 위와 같은 색깔을 띄며, 반응이 진행함에 따라 pH가 서서히 올라가면서 색깔이 불투명해지고 흰색 침전상이 많아지고 있다. 이 흰색 반응생성물은 metatitanic acid{[TiO₂·H₂O=TiO(OH)₂]나 orthotitanic acid{[TiO₂·2H₂O=Ti(OH)₄] 등을 포함한

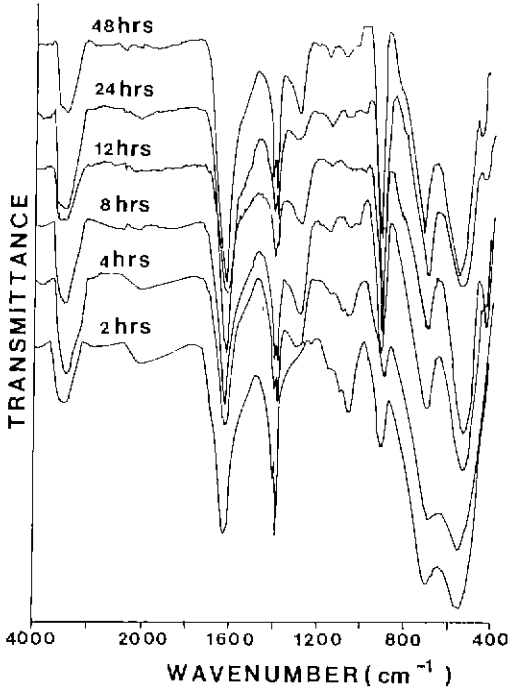


Fig. 5. FT-IR spectra of TiO₂ gel powders prepared at 50°C.

함수 이산화 티타늄으로 생각된다.

함수 이산화 티타늄은 TiO₂ gel¹¹⁾로서, 이들은 흡착이나 모세관력에 의해서 다량의 물을 갖고 있는 아주 미세한 결정이나 간단한 수화물로 구성되어 있다고 생각할 수 있다.

3.3. 합성 분말의 특성

3.2의 침전 생성물을 숙성시켜 여과를 한 후 건조하여 얻은 TiO₂ gel 분말을 적외선 흡수 흡광 분석한 것을 Fig.5에 나타냈다. 반응시간에 따라 약간의 차이는 있으나, 서로 유사한 적외선 흡수진동이 일어나는 것을 알 수 있다. 이것은 이미 반응용액을 숙성, 건조 등 동일한 과정을 거쳤기 때문이라고 생각한다.

3380 cm⁻¹ 부근에서는 회합성 H-OH와 Ti-OH 결합에서 -OH radical 신축진동과 1630 cm⁻¹ 부근에서는 H-O-H와 Ti-OH, 530 cm⁻¹ 부근에서는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 흡수진동이 나타났다. semi-crystalline anatase형 TiO₂ 수화물의 spectrum이 1415 cm⁻¹ 부근에 보였다¹²⁾.

50°C에서 24시간 반응시켜 얻은 TiO₂ gel 분말을 200°C, 300°C, 400°C, 500°C 및 600°C에서 각각 30분간씩 하소시킨 시료의 FT-IR spectra와 X선 회절 분석도를

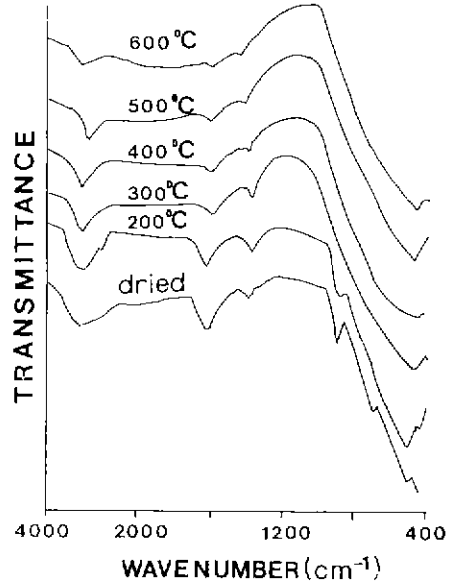


Fig. 6. FT-IR spectra of TiO₂ gel powders (at 50°C for 24 hrs) calcined at various temperatures.

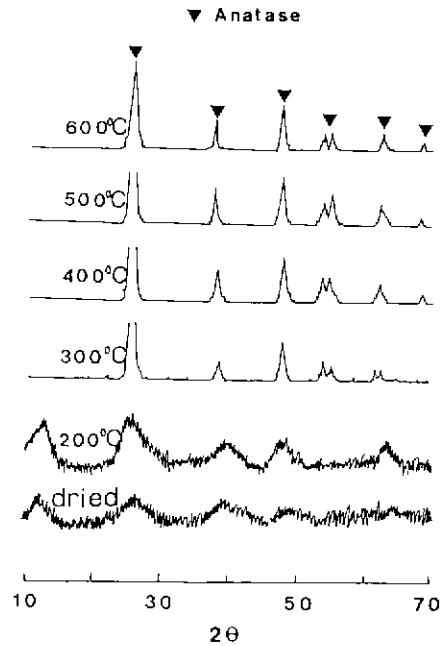


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ gel powders (at 50°C for 24 hrs) calcined at various temperatures.

Fig. 6 및 7에 나타냈다.

하소하지 않은 건조 시료의 -OH radical과 수소 결합에 의한 H-OH의 FT-IR spectrum인 3380 cm⁻¹ 및 1630

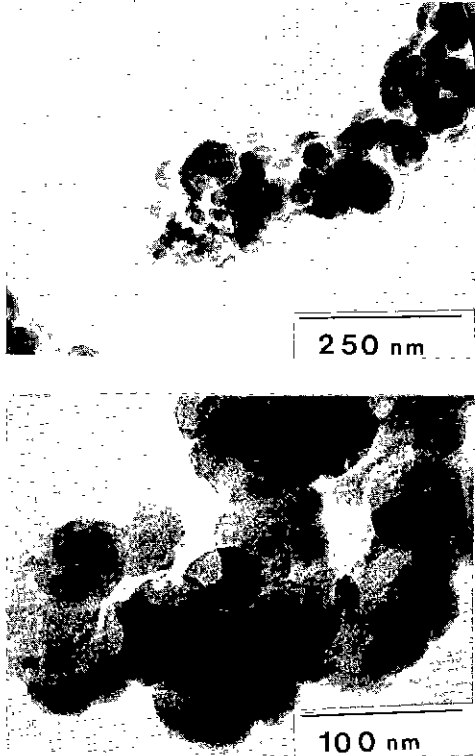


Fig. 8. TEM photographs of hydrous TiO_2 powders reacted at 50°C .

cm^{-1} 부근의 적외선 흡수는 하소온도가 높아질 수록, 열에 의한 탈수반응으로 감소하기 시작했다. Fig. 7의 X선 회절도에서 semi-crystalline 형태의 anatase로 존재하고 있는 것이 확인된 TiO_2 수화물의 spectrum인 1415 cm^{-1} 부근의 적외선 흡수도 열에 의한 탈수반응으로 급격히 감소하기 시작했다. 즉, 함수 이산화 티타늄이 숙성 및 건조과정 등을 거쳐 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 gel로 된 후, 가열하면 anatase형의 TiO_2 로 되는 것을 알 수 있다.

숙성하기 이전의 반응용액내 함수 이산화 티타늄의 입자를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig 8에 나타냈다. 약 50개의 입자의 크기를 측정하여 평균크기로 하였다⁷⁾. 50°C 에서 24시간 및 48시간 반응시킨 것의 1차입자는 구형으로 평균크기는 약 50 nm이었다^{14,15)}. 또한, 1차 입자들은 입자들끼리 necking으로 연결되어 제 1차 flocculation을 이루고, 그 다음 1차 flocculation들이 모여 제 2차 flocculation이 되면서 agglomeration화(Fig. 9)되는 것을 알 수 있다^{12,16)}. 따라서, 고순도의 미분말을 얻기 위해선 제 2차 flocculation이 일어나기 전에 반응 제어를 하든가 분산제 등으로 제 2차 flocculation을 de-

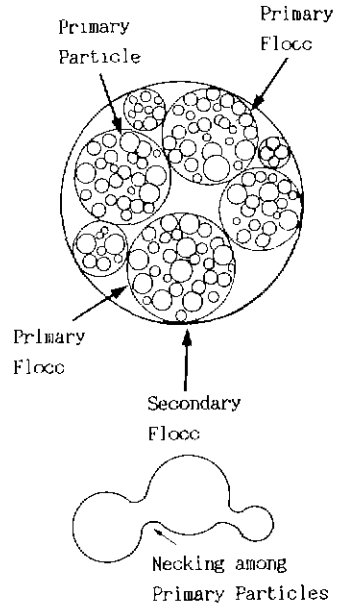


Fig. 9. Agglomeration mechanism of hydrous TiO_2 powders¹²⁾.

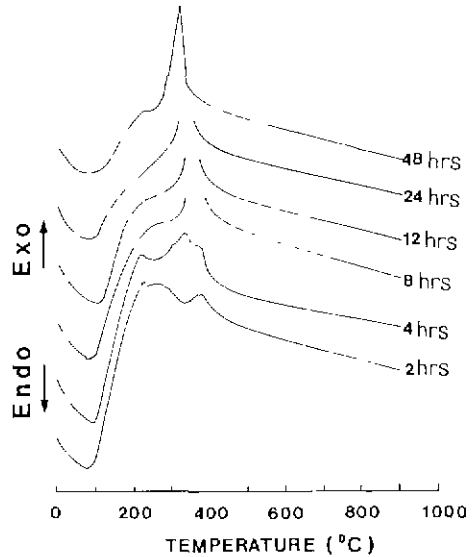


Fig. 10. DTA curves of TiO_2 gel powders prepared at 50°C .

agglomeration시켜야 한다. 왜냐하면 숙성 및 건조과정을 거치면 제 2차 flocculation이 agglomeration되어 버리기 때문이다. 그리고 agglomeration화된 TiO_2 gel 분말은 주사형 전자현미경에 의한 관찰로는 입자모양의 구별이 어려웠다.

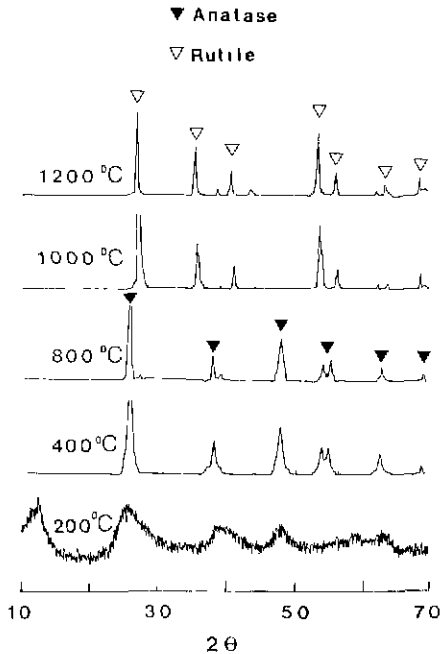


Fig. 11. XRD patterns of TiO₂ gel powders (at 50°C for 24 hrs) calcined at various temperatures for 1 hr.

50°C 에서 반응시켜 얻은 건조된 TiO₂ gel 분말의 입자 입도 분포 분석(PSA ; England, MALVERN Instruments Inc, Master sizer)으로 계산한 평균입자크기(median size)는 2시간 14.8 μm, 4시간 18.5 μm, 8시간 40.1 μm, 12시간 51.3 μm, 24시간 63.0 μm, 48시간 100.6 μm로 agglomeration된 입자의 크기를 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 10은 50°C 에서 반응시켜서 얻은 건조된 TiO₂ gel 분말의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 각각의 반응시간에 따른 DTA curve를 보면 약 100°C 부근에서 나타나는 흡열반응 피크는 TiO₂ gel상의 조직내에 흡착되어 있던 물분자의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 300~400°C 사이에서 나타나는 발열반응 피크는 TiO₂ gel이 anatase형 TiO₂ 로의 결정화에 기인된 것으로 생각되며, 이 결정화 온도는 반응시간이 길어질수록 약간씩 낮아지는 경향이 보였다. 그러나 X선 회절분석(Fig. 11)에서의 800°C 이하 소성한 시료에서 나타나는 TiO₂의 anatase형→rutile형으로 결정전이는 DTA curve에서는 확인할 수 없었다. 30°C 와 70°C 의 경우에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 11은 50°C 에서 24시간 반응시켜 얻은 건조된 TiO₂ gel 분말을 200°C 에서 1,200°C 까지 각각의 온도에서 1

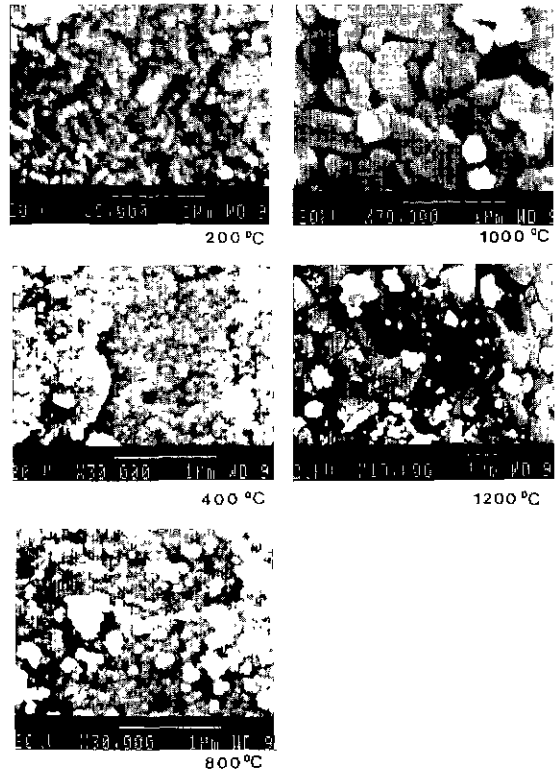


Fig. 12. SEM photographs of TiO₂ gel powders (at 50°C for 24 hrs) calcined at various temperatures for 1 hr.

시간 동안 소성한 시료를 X선 회절 분석한 결과이다. 200°C 에서는 회절 피크가 anatase의 회절 피크의 위치에 broad하게 나타났으며¹³⁾, 300°C (Fig. 7)에서는 거의 anatase형으로 결정화가 되면서 400°C 부터 anatase형만이 보였다. 800°C 에서는 anatase형과 결정전이가 시작된 rutile형이 공존하였으며, 1,000°C 이상에서는 rutile형만이 보였다.

Fig. 12는 Fig. 11의 동일한 시료를 주사형 전자현미경으로 관찰한 사진이다. X선 회절 분석 결과(Fig. 11) 200°C 로 소성한 시료는 입자 모양의 구별이 어려운 TiO₂ gel의 agglomeration된 상태로 보였다. 400°C 에서는 TEM에서 관찰(Fig. 8)한 것과 같이 1차입자의 크기인 수십 nm 정도의 구상의 작은 입자로 모여진 것이 보였으며, 800°C 에서는 입자의 크기가 400°C 에 비하여 약 2배 정도 커졌다. 그러나, X선 회절 분석 결과에서 rutile상만으로 나타난 1,000°C 이상에서는 급격히 입자의 성장이 일어나는데, 이것에 대하여는 앞으로 좀더 검토할 예정이다. 30°C, 60°C, 70°C 의 24시간 반응시킨 TiO

TiO_2 gel 분말을 1,200°C 소성한 시료에서도 50°C의 경우와 비교해서 입자의 크기는 약간 차이가 있었으나, 거의 동일한 결과가 얻어졌다.

4. 결 론

금속 티타늄 분말과 H_2O_2 와 고액 반응으로 TiO_2 분말을 합성하고, 조제한 분말의 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 반응온도가 높으면 H_2O_2 의 분해에 의한 산소의 발생속도가 커지므로 초기에 티타늄과의 반응에 많이 소비되어지며, 온도가 낮아지면 산소의 발생시간이 길어지므로 반응은 서서히 진행되었다. 50°C의 반응온도가 합성에 가장 적합한 것으로 생각된다.

2. 숙성하기 전의 함수 이산화 티타늄(TiO_2 gel)의 제 1차 입자는 구형으로 평균 입자의 크기는 약 50 nm이었다. 이러한 입자의 모양과 크기는 400°C로 소성한 시료(anatase형 TiO_2)에서도 보여졌다.

3. TiO_2 분말에 존재하는 Ti-OH 결합에 의한 FT-IR spectrum은 3380 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} 와 530 cm^{-1} 부근에서 나타났다.

4. TiO_2 분말은 300~400°C 사이에서 anatase형 TiO_2 로 결정화되었다.

감사의 글

본 연구는 1991년 교육부 신소재 분야 학술연구 조성에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 坂本 正志, "高機能 酸化チタンの技術と應用展望" *フラインケミカル*, **8**, 5-13 (1987).
2. A. Takami, "Development of Titania Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor," *Ceramic Bulletin*, **67**(2), 870-879 (1988).
3. 손홍용, 박균영, 이강민, 양현수, 유효신, "염화법에 의한 TiO_2 의 제조," *화학공업과 기술*, **7**(3), 78-88 (1989).
4. B. Fegley *et al.*, "Synthesis and Characterization of Monodispersed doped TiO_2 Powders," *J. Am. Cer. Soc.*, **67**(6), C-113 (1984).
5. H. Ishizawa, O. Sakurai, M. Mizutani, M. Kato, "Preparation and Formation Mechanism of TiO_2 Fine Particles by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(7), 382-386 (1985).
6. H. Shimakawa, F. Sakamoto and Y. Tsuchida, "Ultra-Fine TiO_2 Powders by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Ceramic Powder Science IV*, pp. 115-120, edited by S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
7. J.H. Lee, H.J. Cho, S.J. Park, "Preparation of Spherical TiO_2 Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *ibid.*, pp. 39-44.
8. A. Kato, "Formation of Ultrafine Powders by Vapor Phase Reaction," *Ceramics*, **13**, 625 (1978).
9. L. Springer, M.F. Yan, "Sintering of TiO_2 from Organometallic Precursors," *Ultrastructure processing of Ceramics, Glasses and Composites*, pp. 464-475, John Wiley & Sons, 1984.
10. 坂口 博, 菅野 等譯, *リ-無機化學* (A new Concise Inorganic Chemistry (3rd ed.) by J.D. Lee), pp. 324, 東京化學同人, 1984.
11. Barksdale, J., *Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology 2nd.*, pp. 76-86, Ronald Press, New York, 1966.
12. K. Malhotra, S. Okabe and Y. Sakabe, "Growth and Agglomeration Mechanism of Colloidal TiO_2 Particles," *Ceramic Powder Science IV*, pp. 57-62, edited by S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
13. 김대웅, "Perovskite계 화합물의 습식 직접 합성과 그 반응 Mechanism에 관한 연구," 박사학위논문, 명지대학교, 1989.
14. S. Morooka, A. Kobata, K. Kusakabe, "Growth and Crystal Transformation of TiO_2 Particles in a Plug Flow CVD Reactor," *Ceramic Powder Science IV*, pp. 109-114, edited by S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
15. K. Nonaka, S. Hayashi, T. Yano, K. Okada, N. Otsuka, "Synthesis of SrTiO_3 and BaTiO_3 Powder by Spray Pyrolysis," *ibid.*, pp. 45-50.
16. J.J. Wo, H.V. Nguyen, R.C. Flagan, K. Okuyama, Y. Kousaka, "Evaluation and Control of Particle Properties in Aerosol Reactors," *AIChE Journal*, **34**(8), 1249 (1988).