

고순도 · 미립 TiO₂ 분말 제조에 관한 연구 - 고순도화 연구(I) -

이미재 · 지미정 · 김 환* · 이철태** · 최병현
요업기술원, 서울대학교 재료공학부*, 단국대학교 화학공학과**
(2000년 1월 28일 접수)

Studies on Preparation of TiO₂ Powder with High Purity and Fine Particle - A Study of High Purifying (I) -

Mi-Jai Lee, Mi-Jung Jee, *Hwan Kim, **Chul-Tae Lee and Byung-Hyun Choi

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 153-023, Korea

*Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

**Department of Chemical Engineering, Dan Kuk University, Seoul, 140-714, Korea

(Received January 28, 2000)

초 록

고기능성 전자재료용 TiO₂ 분말 및 박막제조에 사용되는 중간생성물인 TiCl₄는 99% 이상의 고순도가 요구된다. 고순도 · 미립의 TiO₂ 분말 및 TiCl₄는 황산법으로 제조한 저순도 TiO₂ 원료를 사용하여 염소화법으로 Ti-염화물 및 염화불순물로 제조한 후, 대부분의 염화불순물들은 3단계 과정을 거쳐 고순도화하였다. 대부분의 염화불순물은 분리 · 용출 및 분별증류로, VOCl₃는 mineral oil을 첨가하여 비등점을 변화시켜, 그리고 미량의 염화불순물은 열가수분해하여 침전시킨후 유기용제 처리하여 제거하였다. 유기용제 처리는 TiO₂ 분말의 고순도화에 도움이 되었으며, 입자간의 응집을 적게 하여 TiO₂ 입자크기도 작아졌다. 또한 anatase에서 rutile 결정구조로의 전이온도도 낮아지는 부수적인 효과를 보였다.

ABSTRACT

To purify low-grade TiO₂ powders prepared by sulfonic acid method, TiO₂ powders were, first, transformed into Ti-chlorides and impurity metal chlorides using chloride gas. Impurity metal chlorides were then removed by separation, condensation and fractional distillation and then remaining VOCl₃ could be eliminated by changing the boiling point of VOCl₃ by the addition of mineral oil. The remaining impurity metal chlorides were finally removed through successive reactions, i.e. impurity metal chlorides were precipitated by thermal hydrolysis and then reacted with a organic solvent. As the treatment by the organic solvents reduced agglomeration between the particles, the particle size and the phase transition temperature to be transformed into rutile, the obtained TiO₂ powders, were reduced and lowered, respectively.

Key words : TiO₂ powder, Boiling point, Distillation, TiCl₄, Organic solvent, High purifying, Impurity metal chlorides

1. 서 론

티타니아(TiO₂)는 전도특성 뿐만 아니라 광산란 굴절 특성이 우수하여 유전재료, 압전 재료, 센서재료, 광촉매 재료 및 도료에 널리 이용되고 있는데 고기능성을 갖는 전자세라믹스용 원료로 이용되기 위해서는 순도가 99% 이상이어야 한다.¹⁾

TiO₂ 제조법은 황산법과 염소법이 있다. 황산법은 ilmenite나 함티탄자철광 원광을 황화물로 만든 후, 물로 세척하거나, ammonium titanyl sulfate를 생성시킨 후 염산으로 재결정화하여 세정함으로써 Fe, Mn 등 일부 불순물의 제거가 가능하나 99% 이상의 순도를 갖는 TiO₂ 제조는 매우 어렵다.²⁾ 그러나 염소법의 경우 순도가 95% 이상인 천연산

rutile이나 합성 rutile을 사용하여 99% 이상의 고순도 TiO₂를 제조할 수 있다. 천연 rutile(금홍석, 96% 이상 TiO₂)의 경우 rutile광의 점진적인 고갈과 편재로 인한 수급 불균형은 광의 가격을 크게 상승하게함으로써, 천연 rutile을 황산법으로 제조한 저순도 TiO₂로 대체하려는 노력이 세계적인 추세로 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4)}

한편 천연 rutile을 이용하여 염소법으로 고순도 TiO₂를 제조하는 공정 중에 불순물의 분리 추출방법에 대해서는 연구결과가 잘 알려져 있다. 그러나 천연 rutile과 불순물 성분이 다른 ilmenite나 함티탄 자철광을 원료로 황산법에 의해 제조된 저순도 TiO₂를 출발원료로 TiCl₄의 제조를 위한 염소화공정이나 고순도 TiCl₄로부터 고순도 · 미립 TiO₂ 또는 Ti-alkoxide를 제조하여 고기능성 박막 등에 응용하고자 하

는 공정등에 대해서는 많은 연구가 진행되어 있지 않다.⁵⁻¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 반도체, 센서 및 광촉매용 고순도·미립 TiO₂ 분말이나 nanocomposite TiO₂ 박막을 제조 할 수 있는 고순도 TiCl₄와 Ti-alkoxide를 제조하고자, “고순도 화연구 (I)”에서는 염소법으로 저순도 TiO₂를 Cl₂ 가스에 반응시켜 TiCl₄를 제조하고, 제조된 TiCl₄에 함유된 불순물이나 찌꺼기(dust)를 분별증류하여 제거한 후 제거되지않은 불순물을 수화물로 침전시킨 후 유기용제 처리하여 고순도·미립 TiO₂ 분말을 제조하고, 제 (II) 및 (III)에서는 고순도 TiCl₄로부터 TiO₂ 분말의 미립화하는 방법과 고순도 TiCl₄로부터 Ti-alkoxide로의 합성방법 및 기구에 대하여 검토 하였다.

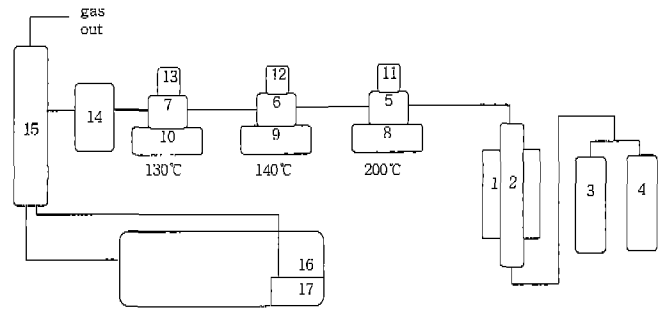
2. 실험

2.1. TiCl₄ 제조

고기능성을 갖는 고순도·미립 TiO₂ 분말이나 nanocomposite 박막을 제조하기 위해서는 고상보다 액상으로 처리하는 것이 단순하고 경제적이므로 본 연구에서는 Ti와 불순물을 염화물 상태로 제조하였다. TiCl₄의 제조는 Table 1에 나타낸 바와 같이 황산법으로 제조된 저순도 TiO₂를 출발 원료로 하여 염소화법으로 제조하였다. 그 제조과정은 Fig. 1의 장치를 사용하였다. 먼저 TiO₂와 환원제인 carbon black을 1:2.1(mole)로 혼합한 후 시료를 Fig. 1의 1 전기로 내에 900°C가 유지된 quartz 반응기(Fig. 1의2) 에 넣고 Cl₂ 가스(Fig. 1의3)를 분당 300 cc로 투입하였다. 이때 반응장치 내의 수분, 불순물 및 분위기를 제어하기 위하여 Cl₂ 가스 투입 전에 30분간 질소가스를 통과시켰다.

2.2. TiCl₄의 고순도화

염화물의 정제는 Fig. 1의 5에서 7까지와 같이 200°C, 140°C 및 130°C의 세단계로 heating box를 설치하여, 불순물들의 비등점 차이를 이용하여 염화물을 분리·응축하였



- 1. Furnace
- 2. Reactor
- 3, 4. Cl₂, N₂ gas bombe
- 5, 6, 7. Fractional distillation port
- 8, 9, 10. Hot plate
- 11, 12, 13. Condenser
- 14. TiCl₄ port
- 15. Purification tower
- 16. NaOH aqueous solution
- 17. Motor pump

Fig. 1. The outline of TiCl₄ preparation and fractional distillation instrument.

다. 그러나 TiCl₄와 비등점이 비슷한 VOCl₃는 분리가 용이하지 않아 광물유(mineral oil)를 첨가 혼합하여 110°C에서 12시간 반응시켜 제거하였다.¹¹⁾

2.3. TiO₂의 고순도화

정제 처리된 TiCl₄를 고순도 TiO₂ 분말로 제조하는 방법에는 액체 TiCl₄를 기화시킨 후 산소와 반응시키는 방법과 TiCl₄를 가수분해하여 침전한 후 여과 세척하는 두가지 방법이 있다. 가수분해하여 침전처리하는 방법은 저온처리법과 고온처리법이 있다. 저온처리법은 저온에서 용액을 회석하므로 Cl⁻ 이온의 제거가 복잡하고 미립화를 위해 냉동건조를 행해야하므로 본 연구에서는 용액처리가 쉽고 간단히 미립화 할수 있는 방법인 고온 열가수분해법을 선택하였다. 즉 TiCl₄를 가수분해하여 침전시킨 후, 유기용매로 처리하여

Table 1. Component Analysis Result after Fractional Distillation, Mineral Oil and Treatment of Organic Solvent by ICP

Designation Chemical comp.(w/o)	Raw materials	Before fractional distillation	After fractional distillation	Treatment of mineral oil	Solvent treatment				
					Et-OH	Me-OH	Aceton	Iso-prOH	
TiO ₂	97.0	78.08	97.18	97.75	99.1	99.3	99.3	99.3	
Impurity	SiO ₂	1.06	19.06	0.45	0.43	0.02	0.005	0.008	0.04
	K ₂ O	0.18	0.23	0.04	0.04	0.08	0.04	0.05	0.05
	V ₂ O ₅	0.54	0.768	0.78	0.30	0.04	0.06	0.003	0.04
	Al ₂ O ₃	0.22	0.279	0.13	0.12	0.15	0.12	0.13	0.10
	Na ₂ O	-	1.40	1.41	1.36	0.51	0.39	0.47	0.38
	Others	1.0	0.183	0.01	-	0.1	0.085	0.039	0.09
	계	2.00	21.92	2.82	2.25	0.9	0.7	0.7	0.7

TiO₂를 고순도화 시켰다. TiO₂의 고순도화는 먼저 TiCl₄(농도 -0.2 mole/l)에 물과 알콜(1-propanol/H₂O 비=2)등을 첨가하여, 70°C에서 열가수분해한 후 4N-NH₄OH를 첨가하여 Ti-수화물을 침전시켰다. 이때 Ti-수화물은 DT-TG 열분석 결과 대부분이 Ti(OH)₄였다. 다음 공정으로 생성된 수화물에 에탄올, 메탄올, 아세톤 및 이소프로판올 등의 유기용제를 첨가하여 충분히 교반한 후 여과하였다. 이때 유기용제와 Ti(OH)₄ 등의 수화물과의 혼합은 부피 비로 1:1로 하여 행하였다.

2.4. 평가방법

합성된 TiO₂ 분말에 대해서는 결정상, 순도 및 입자크기를 평가하였다. 결정상은 X-선회절분석기(FR590, Enraf Nonius사제, Netherland)로, 성분분석은 ICP(Optima 3300DV, Perkin-Elmer사제, USA)와 XPF (3270S, Rigaku사제, Japan)로, 입자크기 분석은 주사전자현미경(DS-103S, Akashi사제, Japan)으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염화물 반응

TiO₂에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위해서는 대부분 염화물, 황화물, 수화물 상태로 중간생성물을 생성시켜 처리하게 되는데, 본 연구에서는 고순도 TiO₂ 분말을 제조하고자 TiO₂와 염소가스를 사용하여 염소화반응으로 Ti-염화물 및 염화불순물을 생성시켰다. 생성된 Ti-염화물등의 색은 black-yellow였는데, 순수 Ti-염화물이 무색 투명한 것으로 보아 불순물이 많은 상태임을 알 수 있었다.

한편 염소화 반응후 찌꺼기가 반응기내(Fig. 1의2)에 있었다. 이는 끓는점(boiling point)이 1400°C 이상인 미량의 CaO나 MgO가 염화물로 염소화되지 못한 것으로 생각된다.

3.2. 고순도화

염소화 반응, 고온분리·응축 및 저온분별증류, 광물유 처리, 유기용제처리한 다음 각 단계별로 TiO₂의 순도 변화를 알아내기 위하여 각각 단계별로 시료를 채취하여 600°C에서 3시간 하소처리한 후 산화물을 분석한 후 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

염소화 반응 후 TiO₂는 약 78%, 불순물은 SiO₂와 Na₂O가 대부분으로 약 21%였다. SiO₂는 출발원료에 포함된 1% 정도를 제외한 나머지 18.5%가, Na₂O는 대부분이 TiCl₄를 합성할 때 반응기부로 사용한 quartz tube와 염소가스가 반응하여 생성된 불순물이었다. 그 외에 K₂O, V₂O₅, Al₂O₃ 등은 TiO₂ 원료, 염소가스, carbon black 등의 출발원료에 함유된 불순물이라 사료된다. 이와 같이 많은 불순물의 생성은 Y. Suyama 등의 합성과정에서도 보고되었는데 본 실험에서도 거의 비슷한 결과를 나타내었다.¹²⁾

고온분리·응축 및 저온분별증류 후 TiO₂의 순도는 약 97.2%이고, 불순물은 Na₂O, V₂O₅, SiO₂ 순으로 많았는데, Na₂O는 출발원료에 거의 포함되지 않았던 성분이었다. 앞의 염소화 반응 후 비교해보면 SiO₂와 K₂O는 대부분이, Al₂O₃는 일부분이 제거되었으나 V₂O₅와 Na₂O는 거의 제거되지 않은 것으로 나타났다. 불순물제거는 TiCl₄를 200°C 이상에서 분리·응축하면 TiCl₄의 비등점 136.4°C 보다 높은 염화불순물인 KCl (1500°C)이 제거되고, 2차로 TiCl₄의 비등점보다 약간 높게 140°C로 분리·응축하면 AlCl₃(182.7°C)가 제거되었으며, 3차로 TiCl₄의 비등점보다 약간 낮은 130°C(Fig. 1)의⁷⁾가 대부분 제거되었다.¹³⁾

TiCl₄와 비등점 차이가 큰 AlCl₃, KCl, SiCl₄, PCl₃는 쉽게 제거되나 비등점이 비슷한 VOCl₃는 비등점 차이를 이용하여 제거한다는 것은 어려우므로 첨가물을 첨가하여 염화물 자체가 갖고 있는 비등점의 온도를 변화시키고자 본 연구에서는 광물유를 사용하였다. 염화물 제거를 위한 첨가제로는 일반적으로 H₂S, 광물유, liquid paraffin 및 식물유등이 있는데 그 중에서 가장 널리 이용되고 있는 것은 H₂S이다. 그러나 최근 환경이나 경제성을 이유로 H₂S에서 광물유로 대체되고 있으므로 본 연구에서는 광물유를 사용하여 V 염화물을 0.785%에서 0.30%로 상당량 감소시켰다. 이때 광물유는 다른 염화불순물의 제거에는 그다지 작용하지 않는 것으로 나타났다. 이때 반응 기구는 정확히 알려져 있지 않지만 VOCl₃와 광물유가 VOCl₃-광물유 complex 즉 광물유가 carbonize되어 slurry 상태로 되면 TiCl₄와 섞이지 않아 TiCl₄와 복합 complex와의 비등점 차이로 증발 분리 제거될 수 있었던 것으로 판단된다.¹¹⁾

다음으로 고온분리·응축, 분별증류 및 광물유 처리 과정에서 제거되지 않은 Na, Si등의 불순물의 제거와 입자의 응집을 제어하고자 유기용제 처리한 결과 Si는 쉽게 제거되었고, Na는 일부만, K와 Al은 그다지 제거되지 못 하였다. 위와같이 유기용제 처리에 의한 불순물제거는 용제간에 큰 차이는 없으나 SiO₂, V₂O₅ 등은 아세톤, 메탄올, 에탄올에, Al₂O₃는 이소프로판올에, Na₂O는 메탄올, 이소프로판올을 사용하였을 때 불순물 제거효과가 더 있었음을 나타내었다. 유기용제 처리에 의한 불순물 제거는 부착산과 그 산중에 용해되어 있던 금속불순물이 분산되어 제거되는 것이라고 보여지나 그 기구는 연구된 바 없어 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다.

그런데 고온비등점을 갖고 있는 Na₂O는 KCl(1500°C)과 비교해서 200°C 분리·응축과정에서 분리·응축되어 제거되지 않았고, 광물유 처리과정에서도 제거되지 않았다. 그래서 ICP 분석시 하소된 TiO₂ 분말을 산처리하여 용액화 하지 않고, 하소된 TiO₂ 분말 자체 성분양을 알 수 있는 분석방법인 X-선회절형광분석을 행하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 1과 2에 나타낸 성분을 비교해보면 Na₂O는 ICP분석을 행하였을 때는 0.38~0.51%였으나,

Table 2. Component Analysis Result after Separation Condensation, Fractional Distillation and Treatment of Organic Solvent (isopropanol) by XRF

TiO ₂	Impurities (w/o)									
	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Cl	ZnO	SnO ₂	PbO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
99.57	0.15	0.003	0.17	0.01	0.005	0.039	trace	trace	trace	0.022

XRF로 분석하였을 때는 거의 나타나지 않았다. 이와같이 ICP 분석에서는 많은 양의 Na₂O가 나타났으나 XRF에서는 미량 나타났것은 염소화반응에서 생성된 NaCl은 200°C에서의 분리·응축과정에서 대부분 제거되었으나, ICP로 순도를 분석했을 때의 Na₂O는 ICP를 분석하기 위해 TiO₂를 용해할 때 사용된 유기기구와 염화물등이 반응하여 용출되었기 때문이다.

한편, 전자재료 원료로서 가장 문제시되는 Cl 이온을 검출하기 위해 XRF로 분석을 행한 결과 ICP로 분석했을 때 없었던 Cl 이온이 0.17% 검출되었다. 이는 ICP 분석과 XRF 분석상의 차이이며, 또한 XRF로 분석한 경우에 ICP로 분석 할 때 보다 V₂O₅는 오히려 증가하였고 P₂O₅, ZnO, SnO₂, PbO, CaO등이 미량 검출되었는데, 이와 같은 결과는 일부 분석기기상 error이거나, 검출할 수 없었던 성분이 검출되었기 때문이다.

따라서, TiO₂ 저순도원료를 TiCl₄로 하여 고순도화할 때는 염화물 합성장치의 재질 선택에, 고순도원료의 미량성분 분석에서는 분석방법과 사용기구를 주의해서 선택하여야만 한다.

3.3. 결정상

생성된 염화물을 고순도화 시킨후 염화물을 가수분해하여 침전한 후 여과·세척하여 결정상을 조사하고자 600°C에서 3시간 하소하여 X-선회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 하소한 분말의 결정상은 저온결정형인 anatase가 일부 존재하고, 대부분이 고온결정형인 rutile로 전

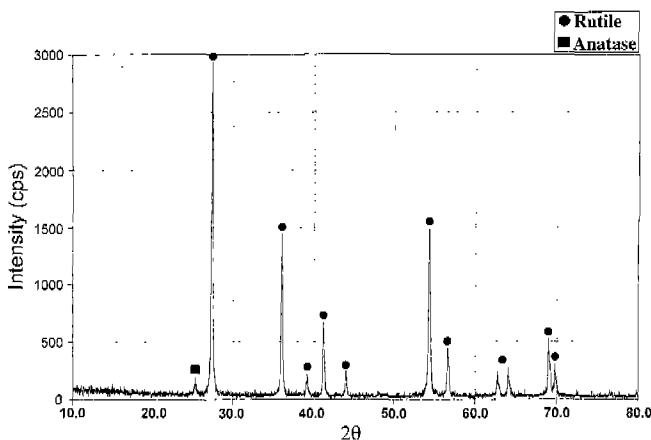


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of powder calcined at 600°C for 3 hr.

이되어 있었으나, 결정구조는 순수한 TiO₂ 결정으로 존재하였다. 통상적으로 TiO₂ 결정구조는 anatase에서 rutile로 전이되는 온도가 약 800°C로 알려져 있으나 본 연구 결과와 200°C 차이를 나타낸 것은 핵생성에너지 barrier가 낮고 성장된 입자크기가 submicron 이하로 작기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 입자의 크기

물로 세척, 여과한 입자와 유기용제 처리한 입자상태를 비교하고자 주사전자현미경으로 관찰하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)의 경우는 유기용제 처리하지 않은 경우인데, 입자는 상당히 응집현상이 나타나 있고, 또한 입자크기가 크게 나타났으며, 유기용제처리한 (b)의 경우는 (a)의 경우보다 입자크기가 0.5 μm 이하로 작고, 응집이 적게 나타나 있었다.

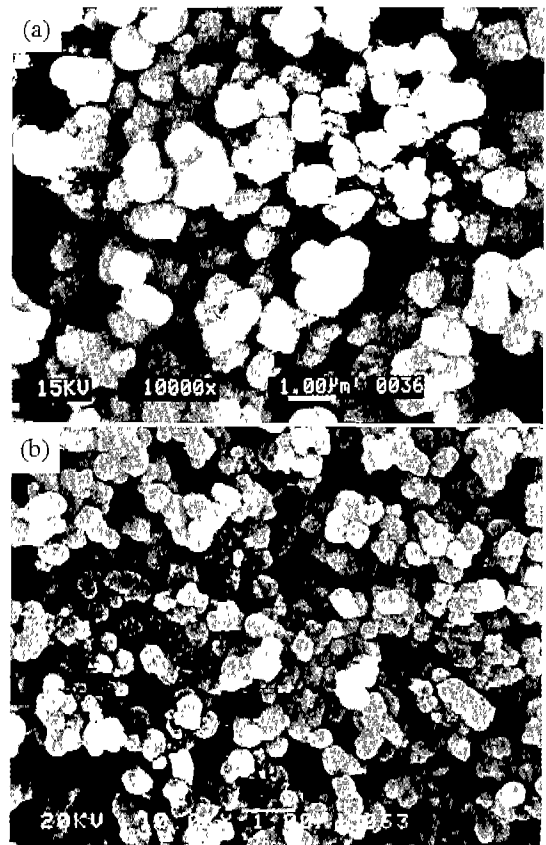


Fig. 3. SEM photographs of TiO₂ powder (a).before/(b) after treatment organic solvent.

4. 결 론

고순도 TiO₂ 분말을 제조하기 위해 황산법으로 제조된 저순도 TiO₂를 원료로하여 염소화법으로 TiCl₄를 제조하고, TiCl₄에 함유된 불순물을 분리·응축, 분별증류, 광물유 및 유기용제 처리한 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비등점 차이만을 이용한 경우 비등점이 TiCl₄ 보다 낮거나 높은 염화불순물은 대부분 제거할 수 있으나, 비등점이 비슷한 V 염화물의 경우는 제거할 수 없었다. V 염화물은 광물유를 첨가하여 비등점을 변화시킴으로서 제거가 가능하였다.

2. TiCl₄를 열가수분해한 후 NH₄OH로 침전시켜 유기용제로 세척한 경우 금속불순물등이 제거되었고, 또한 입자간의 응집이 적어져 입자크기도 작아졌으며 결정구조의 전이온도도 낮아졌다.

REFERENCES

1. 吉住素彦, "TiO₂의 機能性微粉末," *セラミックス*, **21**(4), 318~325 (1986).
2. J. K. Tien and J. F. Elliott, "Metallurgical Treatises-The Production of Titanium, Zirconium and Hafnium," *Met. Soc., AIME*. New York, 171-190 (1981).
3. W. E. Dunn, "High Temperature Chlorination of Titanium Bearing Minerals : Part III," *Metallurgical Transactions B*, **10B**(6), 293~294 (1979).
4. K. Kiss, J. Madger, M. S. Vukasovich and R. J. Lockhart, "Ferroelectric of Ultrafine Particle Size : I, Synthesis of Titanate Powders of Ultrafine Particle Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(6), 291-294 (1996).
5. R. Manocha, "Studies on Chlorination of Ilmenite," *Trans. Ind. Ins. Met.*, **7**, 95~104 (1953).
6. W. E. Dunn, "High Temperature Chlorination of Titanium Bearing Minerals : Part III," *Metallurgical Transactions B*, **10B**(6), 293~294 (1979).
7. G. J. Dooley, "Titanium Production ; Ilmenite vs Rutile," *J. Metals. March*, 8~16 (1975).
8. Hokominam : T. Matura and K. Iwai, "Ultra-Highly Active Titanium Oxide Photocatalyst Prepared by Hydrothermal Crystallization from Titanium Alkoxide in Organic Solvent," *Chem. letters*, 693~694 (1995).
9. H. Shimakawa, F. Sakamoto and Y. Tsuchida, "Ultrafine TiO₂ Powder by Vapor-Phase Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Ceram. Powder Soc.*, **IV**, 115~120 (1991).
10. 박호영, 임석중, "국내 티탄 자철광에서 티탄 소제 연구개발," 한국 동력자원 연구소 연구보고 (1986).
11. F. E. Brown, "Hypovanadous Oxides and Vanadium Oxytrichloride," *Inorganic Synthesis, I*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 106~108 (1939).
12. Y. Suyama and A. Kato, "TiO₂ Produced by Vapor-Phase Oxygenolysis of TiCl₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(3-4), 146~149 (1976).
13. R. Powell, "Titanium Dioxide and Titanium Tetrachloride," *Noyes Development Corporation*, 89 (1968).