

TiO₂ 분말 합성을 위한 Ammonium Hexafluoride Titanate의 열적 거동 연구

이덕희 · 박재량 · 이찬기 · 박경수* · 김현모^a

고등기술연구원 신소재공정센터, ^a(주)모노리스

Study on thermal behavior of Ammonium Hexafluoride Titanate for Synthesis of TiO₂ Powders

Duk-Hee Lee, Jae-Ryang Park, Chan-Gi Lee, Kyung-Soo Park*, and Hyeon-Mo Kim^a

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, Gyeonggi-do 17180, Korea

^aMonolith Co. Ltd., Seocho-gu 1364, Seoul, Korea

(Received August 4, 2016; Revised August 24, 2016; Accepted August 31, 2016)

Abstract In this study, TiO₂ powders are synthesized from ammonium hexafluoride titanate (AHFT, (NH₄)₂TiF₆) as a precursor by heat treatment. First, we evaluate the physical properties of AHFT using X-ray diffraction (XRD), particle size analysis (PSA), thermogravimetric analysis (TGA), and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Then, to prepare the TiO₂ powders, is heat-treated at 300-1300°C for 1 h. The ratio of anatase to rutile phase in TiO₂ is estimated by XRD. The anatase phase forms at 500°C and phase transformation to the rutile phase occurs at 1200°C. Increase in the particle size is observed upon increasing the reaction temperature, and the phase ratio of the rutile phase is determined from a comparison with the calculated XRD data. Thus, we show that anatase and rutile TiO₂ powders could be synthesized using AHFT as a raw material, and the obtained data are utilized for developing a new process for producing high-quality TiO₂ powder.

Keywords: TiO₂, AHFT, phase transformation, rutile, anatase

1. 서 론

TiO₂는 산화력이 크고 인체에 무해하며 가시광선과 근 자외선 영역에서 높은 투과율 및 굴절률을 가지는 화학적으로 매우 안정한 물질로써 안료, 광촉매, 자외선차단제 등의 산업 분야에 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 학문적인 측면에서도 활발하게 연구가 진행되고 있는 금속산화물이다[1-3]. 이러한 TiO₂는 결정구조 및 물리화학적 특성에 따라 anatase, rutile, brookite의 3가지 상으로 분류될 수 있지만, brookite의 경우 상 자체가 매우 불안정하며 고온 합성이 어렵기 때문에 산업적으로 사용이 어려워 일반적으로 TiO₂를 산업적으로 분류할 때에는 anatase와 rutile로 나뉘어진다. Anatase 상은 높은 밴드갭(band-gap), 광활

성도, 강한 산화력 때문에 우수한 광촉매로써 환경 정화 분야 및 태양전지에 응용되고 있다[4-5]. 반면, rutile은 고온 안정상으로써 높은 반사율 및 굴절률, 우수한 착색력, 화학적 안정성 때문에 안료나 코팅용으로 광범위하게 사용되는 물질이다[6].

일반적으로 TiO₂는 황산법[7], 염소법[8], 수열합성법[9-10], 졸-겔법[11-12] 등과 같은 공정을 통해 타이타늄광 및 타이타늄염 또는 알콕사이드(alkoxide) 용액으로부터 제조되고 있다. 우선, 황산법은 대량생산에는 유리하나 가혹한 분쇄 공정 및 고농도 황산의 사용으로 인해 많은 공정이 요구되며 그 과정에서 불순물의 혼입으로 최종 제품의 품질이 크게 저하되는 문제가 있다. 염소법은 비교적 고순도 rutile TiO₂의 제조 및 제품의 품질이 우수하다는 장점이

*Corresponding Author: Kyung-Soo Park, TEL: +82-31-330-7422, FAX: +82-31-330-7116, E-mail: kspark@iae.re.kr

있지만 rutile sand와 같은 원료 공급이 한정적이고 반응 중 발생하는 부식성 가스(HCl, Cl₂)로 인해 독성과 안정성이 문제된다. 수열합성법 역시 출발물질로 염소화합물(TiCl₄, TiOCl₂)을 포함하고 있어 합성 후에도 제거가 어렵고 물성을 떨어뜨리는 단점이 있다. 가수분해 반응 및 열처리 공정을 통해 TiO₂를 제조하는 졸-겔법은 고순도의 작은 크기 입자 생성 및 박막 코팅에 유용하다는 장점이 있지만 고가의 원료 사용으로 인해 제품 단가가 높다는 결함을 가지고 있다. 따라서, 기존 TiO₂ 합성 공정의 문제점을 개선하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있지만 효과가 미비한 실정이기 때문에 경제성과 안정성을 갖는 새로운 공정 개발이 필요하다. 더욱이, TiO₂의 경우 상변화 특성에 대한 연구 및 해석이 다양한 산업 분야에 적용하기 위해 매우 중요한 부분이므로 새로운 공정 설계에 앞서 선행되어야 할 부분이라 할 수 있다.

본 연구는 새로운 공정에 의해 TiO₂ 분말을 생산하기 위한 기초 단계로써 TiO₂ 분말을 제조하기 위해 전구체인 ammonium hexafluoride titanate (AHFT, (NH₄)₂TiF₆)를 원료로 사용하여 다양한 열처리 온도에 따른 상 변화 거동을 파악하였고 합성된 분말을 여러 특성분석 방법을 통해 분석하였다. 이러한 결과를 바탕으로 간단한 공정을 통해 anatase 및 rutile 상의 TiO₂를 제조할 수 있음에 대한 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 TiO₂ 합성

본 연구에서 TiO₂ 분말을 제조하기 위한 실험 과정을 그림 1에 나타내었다. 전구체로 사용된 AHFT (purity: 99.6%, size: ~500 μm)는 중국으로부터 수입된 것이며 분쇄를 통해 분말화시킨 후 추가적인 정제과정 없이 원료로 사용하였다. AHFT의 열처리 온도에 따른 상변화 거동을 확인하기 위해 분쇄된 원료 5 g을 알루미늄 도가니에 넣고 박스로에 주입하여 열처리를 실시하였다. 열처리 온도는 300~1300°C (승온속도: 5°C/min)로 변화시켰으며, 모든 열처리는 대기 분위기에서 1시간 동안 수행되었다.

2.2. 분석

원료인 AHFT 및 열처리된 시료들의 결정 분석을 위해서 X선 회절 분석기(XRD, XRD-6100F, Shimadzu)를 이용하였다. 시료의 미세구조 및 조성은 주사전자현미경(FE-SEM & EDS, JSM-6700F, JEOL)을 사용하여 분석하였고, 입도분석 측정기(PSA, Microtrac Bluewave, Dream corp.)를 이용하여 원료의 입자크기 분포도를 측정하였다. 또한, 원료의 상변화에 따른 열적인 거동을 알아보기 위해

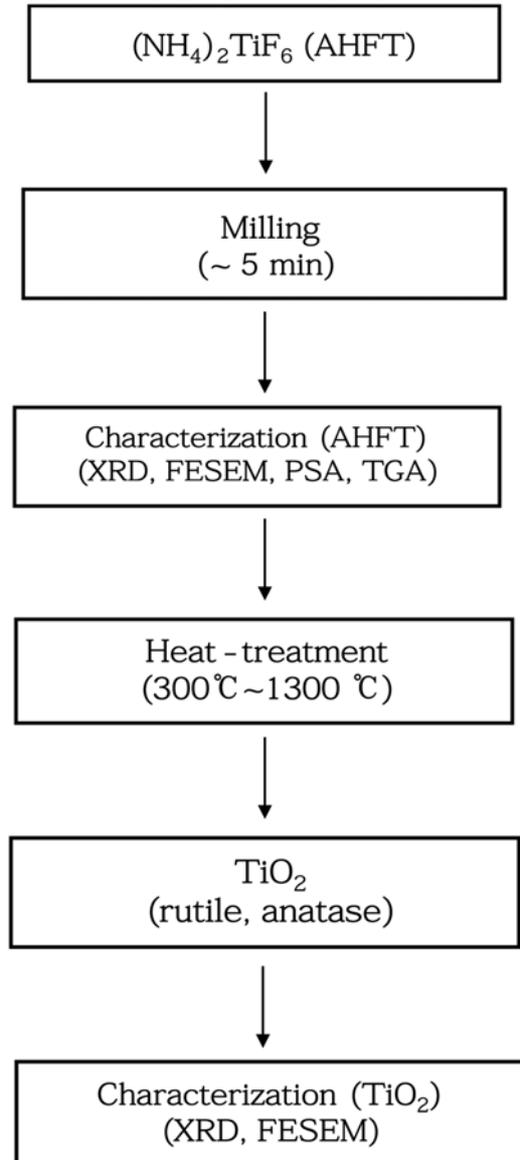


Fig. 1. The flowsheet of the TiO₂ preparation.

열중량분석기(TGA, DTG-60H, Shimadzu)를 이용하여 상온에서 800°C까지(승온속도: 5°C/min) 대기 분위기에서 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂ 분말 제조를 위해 원료로 사용된 AHFT의 결정구조 및 평균 입자크기 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 XRD 결과에서 보는 바와 같이 원료의 peak는 hexagonal 구조의 (NH₄)₂TiF₆ (JCPDS card No. 73-2279)와 일치하는 것을 확인할 수 있으며 다른 이차상은 관찰되지 않았다. 그림 2(b)는 밀링 장치를 통한 분쇄 후 AHFT의

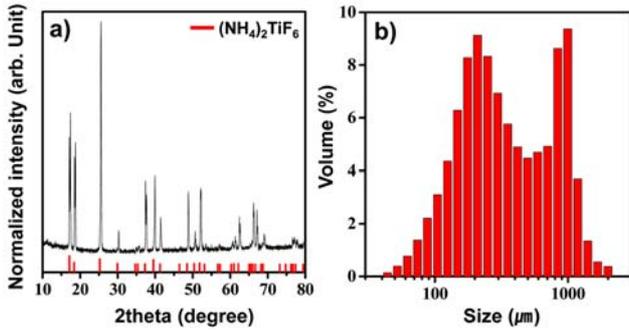


Fig. 2. The (a) XRD and (b) PSA analysis of AHFT.

입자크기 및 입도분포 특성을 나타낸 것이며 그 결과 수십 μm 에서 수 mm까지 다양한 크기의 입자들이 존재하는 것을 확인하였다(평균 입자 크기는 약 428 μm).

AHFT 원료의 형상과 조성 분석을 위해 FE-SEM 및 EDS 분석을 수행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a, b)로부터 AHFT는 불규칙한 형상을 갖는 입자들로 존재하며 그 크기는 입도 분포 결과와 일치하는 500 μm 전·후 정도임을 확인할 수 있다. 또한, AHFT의 표면은 매끄럽지 못하고 나노미터 크기의 작은 입자들이 붙어있는 것과 같은 거친 표면을 가지고 있음을 알 수 있다(그림 3(b)). 그림 3(c)는 원료의 성분 및 조성 분석을 위해 실시한 EDS spectrum 결과를 나타낸 것으로 F가 약 60 wt% 정도의 양을 차지하였으며 28 wt%의 Ti와 12 wt%의 N이 측정되었다. AHFT ((NH₄)₂TiF₆) 분자에서 원소별로 차지하는 이론적 무게 비를 계산하면 (H 제외) F가

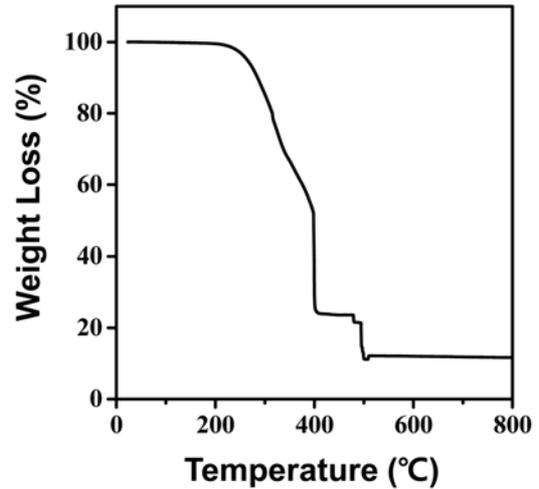


Fig. 4. The TGA curve of AHFT.

60%, Ti 25%, N 15%가 된다. 이는 실제 원료에서 측정된 EDS 결과와 비슷한 수치임을 알 수 있으며, 이러한 결과는 XRD 데이터에서 이차상이 없이 거의 단일상으로 원료가 이루어져 있다는 것의 근거가 될 수 있다(그림 2(a)).

그림 4는 원료의 열 중량 분석 결과로 온도에 따른 질량 변화를 통해 물질의 상 변화를 예측할 수 있다. 그래프에서 보듯이 ~200°C까지는 중량 변화가 없었으며 ~250°C부터 ~400°C까지 급격한 중량 변화가 일어난다. 또한, ~400°C부터 ~500°C까지 무게를 유지하다가 ~500°C 부근에서 급격하게 중량 변화가 일어나고 최종적으로 그 이후에는 중량을 유지하는 결과를 얻었다. 기존에 Zhang 등은 합성된 AHFT를 이용해 TiO₂를 제조하는 연구에서 다음과 같은 상 변화를 통해 TiO₂가 제조된다고 가정하였다[13].



이러한 TGA 분석결과는 뒤에서 열처리 실험 결과와 함께 더 자세히 다루도록 하겠다. 한편, 500°C 이후 열분해 및 상변화 과정을 통해 최종적으로 남아있는 잔여물(TiO₂)은 초기 무게 대비 10%를 나타내는데, 사실 원료에 존재하는 Ti가 전부 TiO₂ 생성에 참여했다고 가정하면 최종 무게는 초기 대비 43%가 되어야 한다. 이러한 결과의 차이는 AHFT에 존재하는 Ti가 TiO₂ 상으로 생성되는 반응에 전부 참여하지 못하고 많은 부분이 열에너지에 의해 AHFT 자체 또는 중간 상인 NH₄TiOF₃, TiOF₂의 형태로 기화되어 손실되기 때문인 것으로 판단된다.

TGA 분석 결과를 기반으로 AHFT의 완전한 분해와

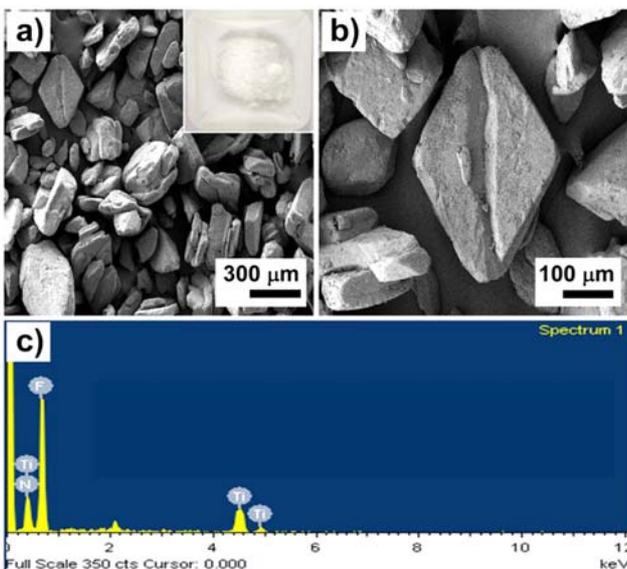


Fig. 3. FE-SEM images and EDS element analysis of AHFT powders.

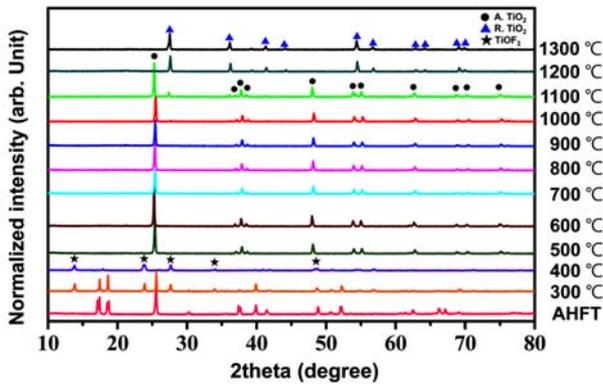


Fig. 5. XRD patterns of AHFT at different temperature.

TiO₂로의 상변화 거동을 확인하기 위해 300~1300°C까지 1시간 동안 대기 분위기에서 열처리를 실시하였으며, 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 300°C에서는 원료의 일부가 TiOF₂ (JCPDS card No. 01-0490)로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, TGA 데이터에서 언급했던 Zhang 등이 제시한 상 변화 거동과는 다르게 300°C에서 NH₄TiOF₃ peak을 관찰할 수 없었다. 이는 기존 논문에서 보고되었던 제조 AHFT의 경우 waste anodic electrolyte로부터 합성되는 과정에서 발생하는 Ethylene Glycol(EG), H₂O, NH₄F의 잔류물, 복잡한 화학 조성 및 결합 등이 본 연구에서 이용된 원료와는 차이가 있기 때문인 것으로 판단된다. 그림 5에서 제시된 400°C 열처리 샘플의 XRD 결과는 모든 peak들이 TiOF₂와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 사용한 AHFT는 NH₄TiOF₃ 상을 거치지 않고 바로 TiOF₂로 상변화 한다는 결론을 내릴 수 있다. 즉, TGA 데이터에서 나타나는 약 250~400°C 사이의 중량 감소 결과는 AHFT가 TiOF₂로 상변화 하는 과정에서 생긴 부분과 일부 물질들의 기화에 따른 것이라 할 수 있다. 한편, 열처리 온도를 500°C로 상승시키면 TiOF₂가 단일상의 anatase TiO₂ (JCPDS card No. 21-1272)로 상변화 하게 되는데 이는 TGA 데이터와 일치하는 결과이다. 이렇게 형성된 anatase TiO₂는 900°C까지 상의 변화 없이 결정을 유지하게 된다. 일반적으로 anatase의 표면에너지가 rutile 보다 작기 때문에 낮은 온도에서 합성이 가능하지만 열처리 온도가 증가하면서 TiO₂가 열역학적으로 안정한 rutile 상으로 변화하게 된다[14-16]. 이러한 상변화 온도는 400~1200°C로 매우 다양한데 그 이유는 anatase에서 rutile로의 상변태에 영향을 미치는 요소가 합성방법, 원료, 입자 크기 및 형상, 표면적, 승온 속도, 불순물 등 너무 다양하기 때문이다[17-18]. 하지만 고순도 벌크 TiO₂의 경우 일반적으로 약 600°C에서 상변화가 일어나는 것으로 알려

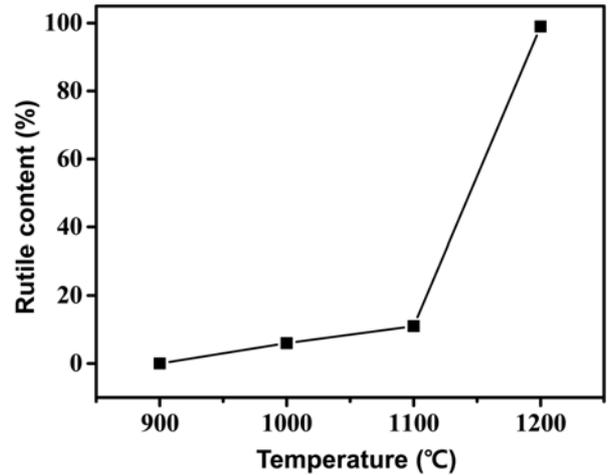


Fig. 6. Effects of temperature on phase ratio of rutile TiO₂.

져 있다[19-20]. 본 연구에서는 1000°C 열처리 샘플에서부터 rutile TiO₂ (JCPDS card No. 21-1276)가 형성되기 시작하였고 ICP 분석 결과 순도는 99.97%로 나타났다. 1100°C로 열처리온도가 증가함에 따라 rutile의 비율이 늘어나는 것을 확인할 수 있었으며, 1200°C 이상의 열처리를 통해 anatase는 모두 rutile로 상변화 되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 상변화 거동에 대한 속도론적인 해석 및 활성화 에너지 계산을 위해서는 열처리 시간에 대한 추가적인 연구와 분석이 필요하겠다.

다음의 식은 그림 6의 XRD 분석 결과를 바탕으로 열처리 온도에 따른 anatase에 대한 rutile의 상 비율을 계산하기 위해 적용되었다[21].

$$R(T) = 0.679 \frac{I_R}{I_R + I_A} + 0.312 \left(\frac{I_R}{I_R + I_A} \right)^2$$

여기에서, R(T)는 각 온도에서의 rutile 상의 함량 (%)을 나타내며 I_R과 I_A는 XRD 결과 중 rutile (main peak = (110), 2θ = 27.44°)과 anatase (main peak = (101), 2θ = 25.3°) 결정상의 제 1피크의 intensity를 나타낸다. 위 식을 기반으로 rutile 상의 비율은 1000, 1100, 1200°C에서 6%, 11%, 100%로 계산되었으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이러한 결과를 통해 1100°C와 1200°C 사이에서 anatase에서 rutile로의 급격한 상변화가 일어남을 알 수 있다.

그림 7은 800°C와 1200°C에서 열처리된 샘플에 대한 FE-SEM 결과이다. 800°C에서 열처리된 anatase TiO₂의 경우 100 nm~1 μm 정도의 불규칙한 크기와 형상을 갖는 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다(그림 7(a)). 1200°C에서 열처리된 샘플의 경우는 열처리 온도가 증가하면서 anatase에서 rutile로 상변화 뿐만 아니라 TiO₂의

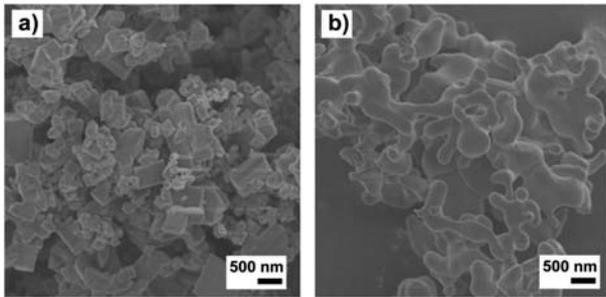


Fig. 7. The FE-SEM images of (a) anatase TiO₂ at 800°C and (b) rutile TiO₂ at 1200°C.

소결에 의해 입자들 간에 neck이 형성되면서 입자들끼리 서로 이어지고 표면은 매끄럽게 변화되는 것이 관찰되었다(그림 7(b)). TiO₂를 산업에 적용하기 위해서는 응용 분야에 따라 입자의 형상 및 크기가 매우 중요한 요인이므로 향후 AHFT를 이용해 TiO₂를 제조하는 공정 개발에 있어서는 형상 및 크기 제어를 위한 요소 기술 개발이 선행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO₂ 분말 합성을 위한 AHFT 원료의 열적 거동을 다양한 열처리 공정을 통해 분석하였다. 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과, 300°C에서 중간 상인 TiOF₂가 생성되기 시작하여 400°C에서는 단일상의 TiOF₂가 형성되었다. 이러한 TiOF₂는 500°C에서 완전히 anatase TiO₂로 상변화되어 900°C까지 같은 상을 유지하였으며, 열처리 온도가 더욱 높아짐에 따라 rutile 상이 나타나다가 1200°C 이상에서는 완전한 rutile 상으로 변화됨을 확인하였다. 한편, 1000, 1100, 1200°C에서 anatase에 대한 rutile 상의 비율은 6%, 11%, 100%로 계산되어 1100°C와 1200°C 사이에서 rutile로의 급격한 상변화가 이뤄진다는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 AHFT를 원료로 이용하여 anatase 및 rutile 상을 갖는 TiO₂ 분말 합성이 가능하며, 이러한 결과는 고품질의 TiO₂ 분말을 생산하는 신공정 개발에 기초 데이터로써 활용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 에너지기술개발사업의 지원

으로 수행되었으며 이에 감사드립니다(20152510101950).

References

- [1] H. Chang, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi: *Chem. Mater.*, **7** (1995) 663.
- [2] B. S. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han: *J. Korean Ceram. Soc.*, **37** (2000) 308.
- [3] J. Yang, S. Mei and J. M. Ferreira: *J. American Ceramic Soc.*, **83** (2000) 1361.
- [4] J. G. Kim and I. C. Kang: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **19** (2012) 196.
- [5] H. S. Park, S. Y. Joo, J. P. Choi and W. B. Kim: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **22** (2015) 396.
- [6] L. Gao and Q. Zhang: *Materials Transactions*, **42** (2001) 1676.
- [7] S. O. Choi, J. H. Cho, W. Y. Kim and S. W. Lim: *Korean J. Met. Mater.*, **50** (2012) 523.
- [8] J. H. Braun, A. Baidins and R. E. Marganski: *Prog. Org. Coat.*, **20** (1992) 105.
- [9] A. S. Attar, M. S. Chamsari, F. Hajesmaeilbaigi and S. Mirdamadi: *J. Mater. Sci.*, **43** (2008) 1723.
- [10] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata and S. Yanagida: *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 1694.
- [11] T. Sugimoto, X. Zhou and A. Muramastu: *J. Colloid Interface Sci.*, **259** (2003) 53.
- [12] N. Venkatachalam, M. Palanichamy and V. Murugesan: *Mater. Chem. Phys.*, **104** (2007) 454.
- [13] A. Y. Zhang, L. L. Long, C. Liu, W. W. Li and H. Q. Yu: *Green Chem.*, **16** (2014) 2745.
- [14] H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo and K. H. Hwang: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** (2002)
- [15] H. Nishizawa, N. Yamasaki and K. Matsuoka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (1982) 343.
- [16] S. D. Mo and W. Y. Ching: *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 13023.
- [17] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller: *Prog. Solid State Chem.*, **21** (2004) 33.
- [18] J. Kim, K. C. Song, S. Foncillas and S. Pratsinis: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 2863.
- [19] T. B. Ghosh, S. Dhabal and A. K. Datta: *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 4577.
- [20] M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike and N. Inagaki: *J. Solid State Chem.*, **170** (2003) 39.
- [21] J. Arbiol, J. Cerda, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro, A. Cornet and J. R. Morante: *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 85.