

TiO₂ 분말 제조 및 Verneuil 법에 의한 Rutile 단결정 성장

전형탁, 김복희, 손선기*, 오근호**

전북대학교 재료공학과, 전북, 560-756

*(주) 남성세라믹, 전북, 570-140

**한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Synthesis of TiO₂ Powders and Growth of Rutile by Verneuil Method

H. T. JEON, B. H. KIM, S. K. SON*, K. K. ORR**

Dept. of Materials Science, Jeonbuk Univ., Jeonbuk, 560-756

*Nam Sung Ceramic CO., LTD., Jeonbuk, 570-140

**Dept. of Inorganic Materials, Hanyang Univ., Seoul, 133-791

요 약

TiCl₄와(NH₄)₂SO₄를 액상 반응시켜 암모늄 티타늄 설페이트를 형성시킨뒤 하소하여 미립의 TiO₂ 분말을 만들었다.

Anatase 분말로 Verneuil장치에서 Rutile단결정을 성장시킨뒤 물성을 조사하였다.

최적의 성장조건은 H₂:O₂=3:1 성장온도는 1900°C 분말공급속도는 10g/hr였다.

ABSTRACT

Fine TiO₂ powders were synthesized from ammonium titanium sulphate which produced from TiCl₄ and(NH₄)₂ SO₄ solution.

Rutile single crystal were grown by the verneuil method with anatase powders and investigated the property of rutile crystal.

The optimum growing conditions were as follows

- The ratio of hydrogen gas and oxygen gas ; 3:1
- Growing temperature : 1900°C
- The feeding rate of powders : 10g/hr

1. 서 론

정밀기계 및 첨단 전자재료의 부품에서 빼놓을 수 없는 소재 중의 하나가 단결정 분야이다. 현재의 고도화된 전자 및 전기, 통신 산업을 주도하면서 그 위치를 확고히 하고 있는 산화물 단결정은 그 구조적 규칙성 및 제반 물리적, 화학적 성질이 뛰어나며 인조보석등 부가가치가 높은 산업에의 응용성 때문에 기술 선진국가들에서는 기술 개발 및 응용 연구에 많은 노력을 기울이고 있다.

현재까지 우리나라의 단결정 사업은 전무하다할 정도이며 최근에 와서야 인조보석 및 반도체, 자성체 단결정 제조의 실험실적인 개발이 이루어지고 있고 산업화에 응용하기 시작하였다.

TiO₂의 고온상인 Rutile은 산소 분위기에 따라 소결시 TiO_{2-x}를 형성하여 반도체적인 성질을 가지며 또한 산소 분압에 따른 비저항의 직선적 변화를 얻을 수 있어서 산소 센서로의 응용이 기대되는 재료이다. 이 Rutile을 단결정하여 투광성을 부여하면 그 특유의 높은 굴절률과 분산률로 인조 보석 및 각종 광학 기기 재료로 이용할 수 있으며, 또한 단결정의 장점인 구조의 균일성(무기공, 무입계등)으로 인해 각종 센서의 효율 및 그 재현성 증대에도 기여할 수 있을 것이다.

이러한 Rutile 단결정 제조는 뒤떨어진 우리나라의 전반적인 단결정 제조 기술 향상 및 단결정 제조 장치의 제작 기술 향상, 전자 부품 제조 기술 향상 등의 파급효과를 가져올 것으로 기대된다.

Rutile단결정은 굴절률이 매우 높고 분산율도 diamond의 6배 가량되어, 보석으로서 diamond대용품으로 사용되고 있고, 광 prism, 광 filter로서의 효과 또한 크며, 광학 기기의 편광 자로써 공업용으로 많이 사용되고 있다. 또한 산소 분압에 따른 전기 전도도와 저항의 변화가 크므로 반도체 센서, oxygen센서로서 응용

되고 있으며, 우수한 광전효과를 이용한 태양 에너지 변환 소자로의 응용도 기대되고 있다.

2. 본 론

2.1. TiO₂ powder제조

본 실험에 사용된 원료는 각각 시약 1급의 TiCl₄, (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄를 사용하였고, TiCl₄는 찬 증류수에 희석하여 1Mol용액으로 만들어 사용하였으며 H₂SO₄는 20%용액으로 만들어 사용하였다. 본 실험에서는 TiCl₄의 충분한 반응을 위해 (NH₄)₂SO₄와 H₂SO₄를 과잉으로 넣었으며 H₂SO₄의 과잉량에 따라 3가지로 나누어 실험하였으며 얻어진 침전물을 각각 열처리하여 그 분말 형태를 비교하였다. 그 과정은 다음과 같다.

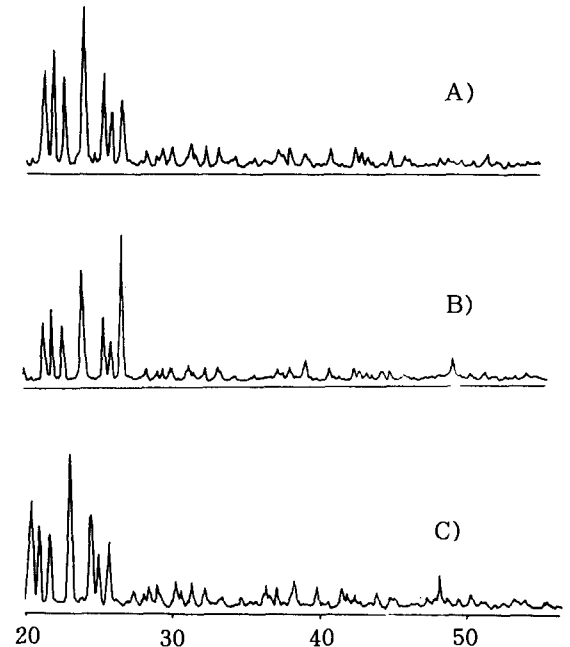
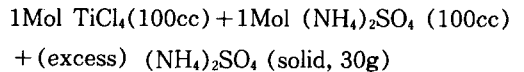


Fig 1. X-ray diffraction patterns of A.B.C. double salts

기본 조성에 촉매 및 정제 작용을 하는 H_2SO_4 량을 각각 달리한

- A : 20% H_2SO_4 (100cc)
- B : 20% H_2SO_4 (200cc)
- C : 20% H_2SO_4 (300cc)

의 3가지 경우의 비교를 행하였다. 원료의 혼합시 $(NH_4)_2SO_4$ 용액에 $TiCl_4$ 용액을 투입하면서 교반하였으며 황산 및 고상 $(NH_4)_2SO_4$ 를 순서대로 투입하였다. A, B, C의 경우 모두 백색 분말이 상온에서 침전되었으며 이 침전물을 열처리하면서 각각의 분말 특성을 조사하였다.



Fig 2. XRD and SEM of TiO_2 calcinated A double salts at $750^\circ C$



Fig 3. XRD and SEM of TiO_2 calcinated B double salts at $750^\circ C$

2.2. 합성 분말의 특성

A, B, C방법에 따른 침전물은 X-ray 분석을 Fig. 1에 나타내었다. 모두 똑같이 $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$, 즉 약간의 intensity차이는 있으나 Ti의 복염형태임을 알 수 있었으며, 이 침전물을 건조시킨 후 $750^\circ C$, 1시간 열처리하여 나온 분말의 X-ray 및 SEM을 분석하여 각각 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. 이것들은 모두 anatase 상이었으며 B의 분말이 이 실험에 가장 적당한 스폰지 형태의 분말이었고 흐름 특성이 제일 좋아서 이후 단결정 제조 실험에서는 모두

TiO₂분말 제조 및 VERNEUIL 법에 의한 RUTILE 단결정 성장

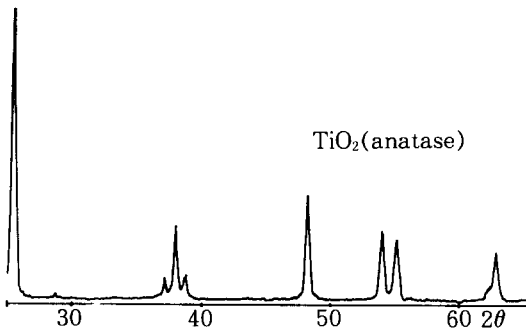
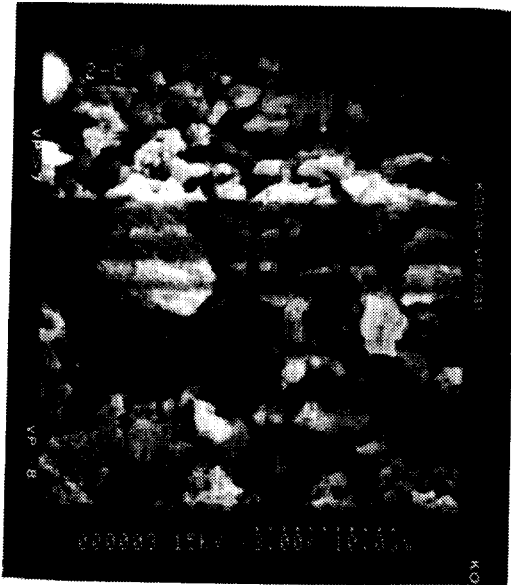
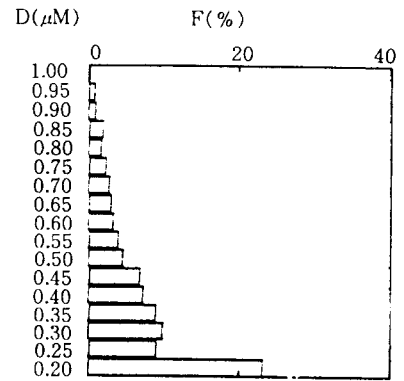


Fig 4. XRD and SEM of TiO₂ calcinated C double salts at 750°C

0.60-0.55	3.3	26.6
0.55-0.50	3.8	30.4
0.50-0.45	4.7	35.1
0.45-0.40	6.8	41.9
0.40-0.35	7.4	49.3
0.35-0.30	9.0	58.3
0.30-0.25	9.8	68.1
0.25-0.20	8.9	77.0
0.20-0.00	23.0	100.0
(MEDIAN)		0.35(μM)

* DISTRIBUTION GRAPH(BY AREA)



* DISTRIBUTION TABLE (BY AREA_A)

D(μM)	F(%)	R(%)
1.00<	9.9	9.9
1.00-0.95	0.2	10.1
0.95-0.90	0.8	10.9
0.90-0.85	0.9	11.8
0.85-0.80	1.9	13.7
0.80-0.75	1.7	15.4
0.75-0.70	2.2	17.6
0.70-0.65	2.8	20.4
0.65-0.60	2.9	23.3

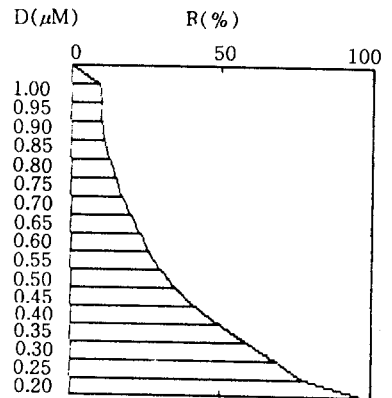


Fig 5. particle analysis of B TiO₂

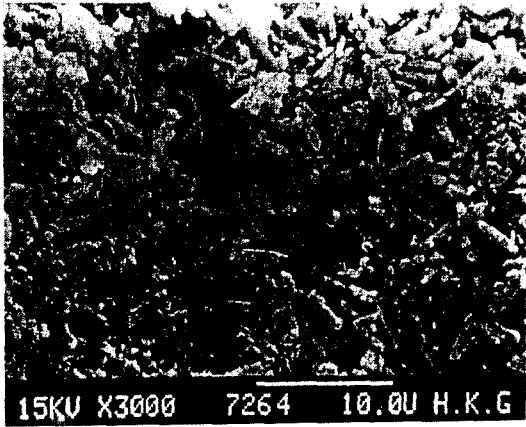


Fig 6. SEM of precipitated materials

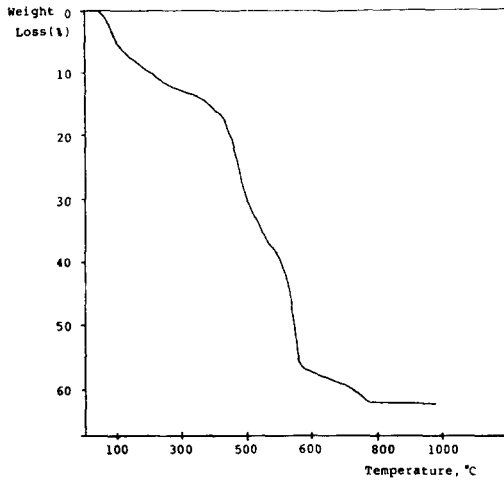


Fig 7. TGA of precipitated materials

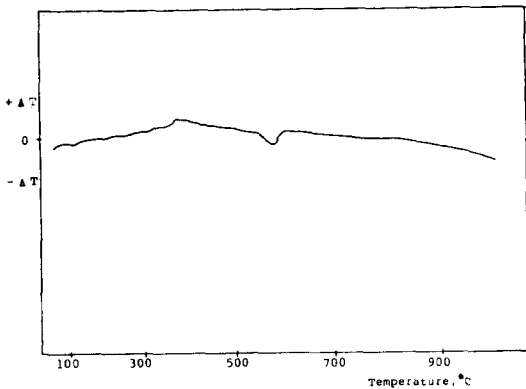


Fig 8. DTA of precipitated materials

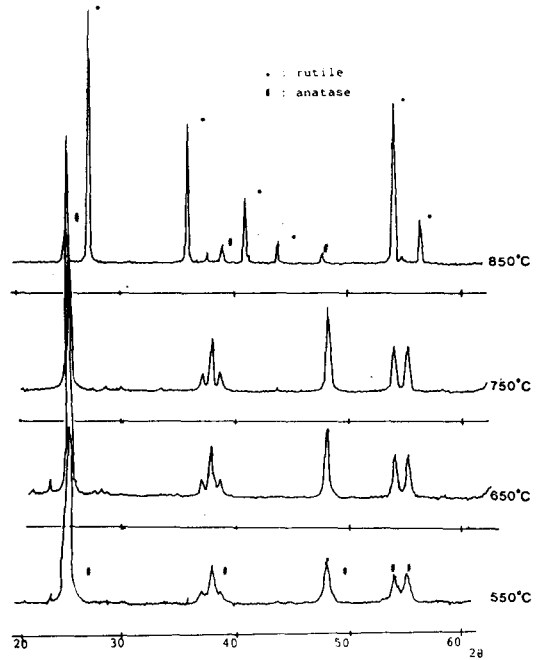


Fig 9. XRD of TiO_2 at various temp

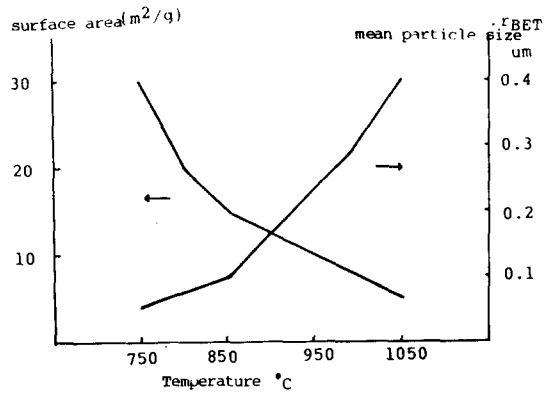


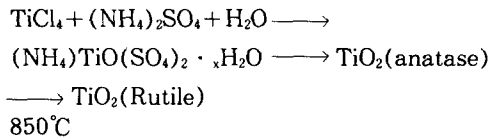
Fig 10. surface area of TiO_2 at various temp

B의 분말을 사용하였다. B를 750°C에서 열처리한 분말의 평균 입도 분포를 Fig. 5에 나타내었다.



Fig 11. SEM of calcinated TiO₂ at 850°C

이것으로 이 분말의 평균입경이 0.35 μ m 정도의 submicron size임을 알 수 있었다. 또, B에서 생성된 침전물의 SEM, TGA, DTA를 각각 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. TGA, DTA의 분석 결과로 보면 분해 반응은 750°C에서 완결되는 것을 알 수 있었다. B분말을 550°C, 650°C, 750°C, 850°C에서 1시간 열처리한 분말의 X-ray pattern을 각각 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 1와 Fig. 9의 X-ray와 DTA분석에서 알 수 있듯이 분말은 Ti의 복염에서 TiO₂ anatase로 변하며 다시 Rutile로 전이하였다. 그 반응식을 살펴보면 다음과 같다.

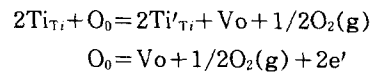


750°C부터 1000°C까지의 열처리 온도별 TiO₂ 분말의 비표면적과 BET에 의한 평균입자경 r_{BET}를 Fig. 10에 나타내었다. 850°C에서 1시간 열처리한 분말의 SEM사진을 Fig. 11에 나타내었다. SEM사진에서도 알 수 있듯이 1 μ m 정도의 구형 rutile분말을 얻을 수 있었으며, Verneuil실험에서도 낙하량이 가장 많았다. 본 실험에서는 550°C에서 850°C까지의 열처리에서 얻은 분말을 가지

고 단결정을 성장시켜 보았으며 그 특성을 비교하여 보았다.

2.3. Verneuil법에 의한 TiO₂(Rutile) 단결정 성장

TiO₂(Rutile)는 다음에 반응에 의해 온도가 증가하게 되면 TiO_{2-x}가 되며 (X/2)O_{2(g)}를 생성한다.



즉, 음이온 Vacancy(V₀)를 형성하여 excess charge, 2e⁻를 내놓아 n⁻ type(Donor) 반도체를 형성하며 어두운 색깔을 띄게 된다. 따라서 투명한 단결정을 만들기 위해서는 산소 분위기가 요구되며 특히 결정이 이루어지는 1865°C - 1900°C에서는 더욱더 산소 분위기가 요구된다. 따라서, 산소가 많이 부족하게 되면 TiO₂(Rutile) 단결정 형성이 되기 힘들며 다결정 및 crack등이 발생하므로 단결정 성장시 산소비를 높게 조절하여야하나 완전히 발색을 없애기는 힘이 들므로 공기 분위기나 산소 분위기에서 재소성하여 발색을 없애기도 한다. 보석용으로는 인위적으로 발색원소(Cr₂O₃, V₂O₅, Mn₃O₄, Fe₂O₃...)를 미량(0.01-0.05wt/o) 넣어 성장시키기도하나 일반적으로는 분말의 순도가 결정의 질에 많은 영향을 미친다. 즉, Rutile의 결정 구조 및 조성의 화학적 결합에 악영향을 미치는 불순물이 들어가서는 안된다. 그예로 Mg가 혼입된 경우 Ti와 반응하여 마그네슘 티타나이드를 형성하여 단결정 성장을 방해하므로 용액 합성에 의한 분말 합성이 고순도 원료를 얻는 면에서 유리하다. 또한, 입자가 크게 되면 녹지 않는 부분을 중심으로 새로운 핵을 형성하여 다결정을 이루게 하므로 복염의 열분해에 의한 미세한 분말 합성은 또다른 잇점을 제공하게 된다. 이러한 모든 요소를 고려한 Verneuil법에 의한 단결정 성장 실험방법은 다음과 같다.

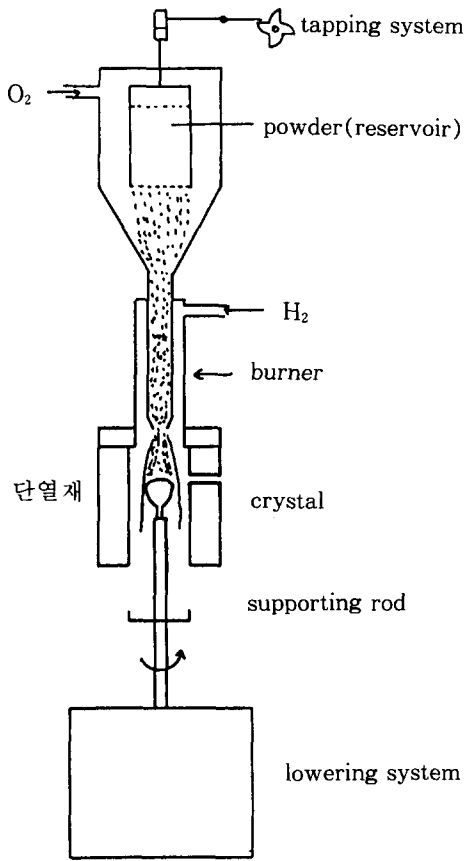


Fig 12. The principle of verneuil process

Fig. 12에 나타난 원리에 복염의 분해로 얻은 미세한 TiO_2 분말을 충전한 다음 구동 모터를 작동시켜 hammer가 일정 속도로 reservoir를 tapping하여 충전된 분말을 낙하하게 한다. 본 실험에서는 낙하하는 분말량을 10g/hr씩 하강시켰다. 본 실험에 사용한 seed는 no seed 방법으로 사용하여 제조한 단결정을 다시 seed

로 사용하였으며 수소와 산소 가스비를 3:1로 함으로써 산소 과잉으로 blowing시켰다. 버너 주위에는 고온으로 인한 손상을 방지하기 위해 냉각수를 흐르게 하였으며 결정을 lowering하는 rod주위는 반실린더 형태의 내화벽들로 감싸 열손실을 막아 열충격에 의한 결정의 cracking을 방지하였다. 화염의 온도는 $1900^{\circ}C$ 이상이 되면 단결정 자체가 녹으므로 그 이하로 조절하였다.

3. 결과 및 분석

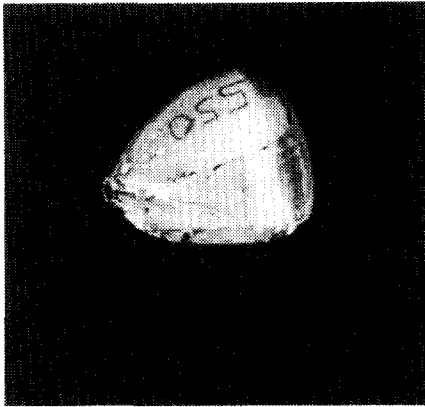
분말 제조 실험에서 얻은 $750^{\circ}C$ 에서 열처리한 A, B, C분말을 sieving해본 결과 B방법에서 얻은 분말의 흐름이 가장 양호하였고 B분말의 열처리 온도별 부피 비중(g/100cc) 및 80mesh의 sieve에서 측정된 분말의 흐름도는 Table 1과 같다.

즉, $550^{\circ}C$, $650^{\circ}C$ 열처리 분말은 잘 빠져 나오지 못했으며 $850^{\circ}C$ 열처리 분말은 구형의 미세한 입자이나 너무 잘 흘러서 단결정 성장용으로는 부적합하였다. $750^{\circ}C$ 에서 하소된 anatase상의 평균입경 $0.35\mu m$ 인 분말이 작업 조건이 제일 양호하였다.

단결정 성장은 처음에는 no seed 방법으로 분말만 낙하시켜 원추 형태로 쌓이면 상단부를 녹여 Rutile 결정상으로 만든 다음 이 부위를 seed로 하여 단결정을 성장시켰다. Fig. 13은 각 열처리 온도에서 나온 분말을 사용한 단결정 성장예로서 모두 어두운 색을 갖는 약간 산소가 부족한 형태의 단결정을 얻을 수 있었으며, C의 단결정을 micro-control slow speed cutter를 사용하여 cutting한 다음 X-ray

Table 1. The property of calcinated TiO_2 powder at various temp

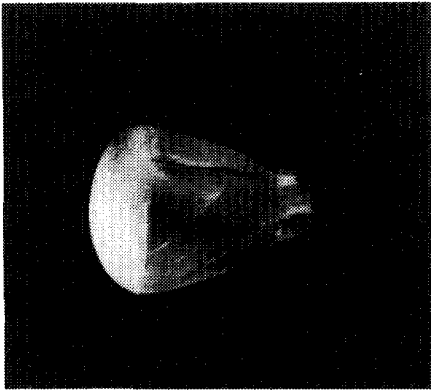
TEMP($^{\circ}C$)	550	650	750	850
BULK DENSITY (g/100cc)	25	27	29.5	32
FLOW(80mesh sec/100cc)	25	21	10	5



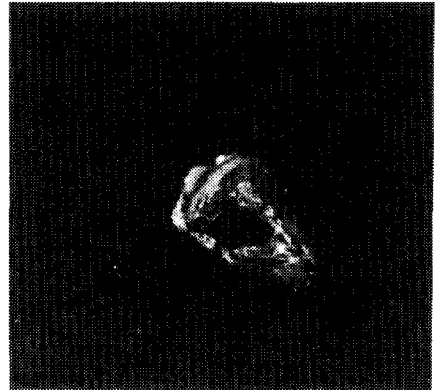
A)



B)



C)



D)

Fig 13. Rutile crystals which used the powders from various calcinated temp



Fig 14. Raue of rutile (100) orientation



Fig 15. Annealed Rutile crystal at 1300°C

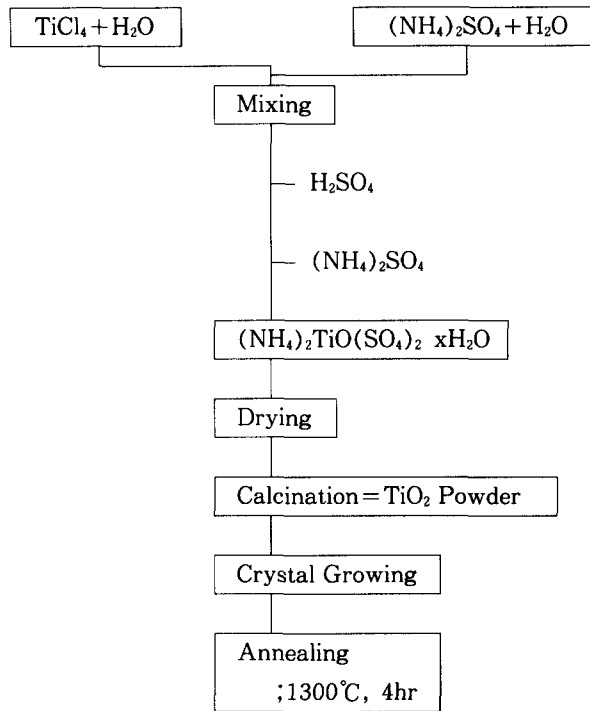


Fig 16. The process of manufacturing rutile crystal

LAUE 분석을 해 본 결과 Fig.14(100) 방향으로 성장된 양호한 단결정임을 알 수 있었다. 다시 이 결정을 공기 분위기의 로에서 1300°C, 4hr 소성하여 Fig. 15과 같은 발색이 없는 약간 노란색을 띠는 화학양론적인 TiO₂(Rutile) 단결정을 얻을 수 있었다.

본 실험에 사용한 공정도는 Fig. 16과 같다.

4. 결 론

1. TiCl₄, (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄를 액상 반응시켜 (NH₄)₂TiO(SO₄)₂ · xH₂O의 복염을 형성시킨 후 열처리하여 미립의 TiO₂분말을 얻을 수 있었다.
2. Ti 복염의 최종 분해 온도는 750°C였으며, 850°C에서 Anatase가 Rutile로 바뀌었다.
3. 결정 성장에 가장 양호한 분말은 750°C에서

열처리한 Anatase TiO₂였고 이때의 평균입경은 0.35μm였다.

4. 위와 같이 얻어진 분말을 이용하여 (100) 방향으로 성장된 산소 deficient한 단결정을 얻을 수 있었다.
5. 단결정 성장 조건은 수소와 산소비 3:1이었고 성장 온도는 1900°C며 분말은 10g/hr씩 공급하였다.
6. 이 단결정은 공기 분위기에서 1300°C, 4시간 소성하여 발색없는 양호한 단결정을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 상공부에서 시행한 공업기반기술개발 89-92 지원에 의한 것입니다. 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] U.S Patent 2792287
[2] U.S Patent 2521392
[3] U.S Patent 2715070
[4] U.S Patent 2610121
[5] U.S Patent 2693421
[6] U.S Patent 2760874
[7] U.S Patent 2756157
[8] U.S Patent 2763558
[9] U.S Patent 2521392
[10] F.A.Grant, "Properties of Rutile(Titanium Dioxide)", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 31(3), 646-674(1959)
[11] Charles H.Moore, JR., "Formation and Properties of Single Crystals of Synthetic Rutile", *Mining Trans.* Vol.184, 194-199 (1949)
12. J. A. Cook, D. R. Hamburg, "Engine Dynamometer study of the Transient Response of ZrO₂ and TiO₂ and TiO₂ Exhaust Gas Oxygen Sensors", *Soc. of Automotive Engin., Inc.*, 3259-3272(1984)
[13] M.A.Shulman, D.R.Hamburg, "Non-Ideal Properties of ZrO₂ and TiO₂ Exhaust Gas Oxygen Sensors", *Soc. of Automotive Engin., Inc.* 58-66(1981)
[14] W.F.Sullivan, S.S.Cole, "Thermal Chemistry of Colloidal Titanium Dioxide", *J.Am. Cer.Soc.*, Vol 42(3), 127-133(1958)
[15] R.D.Shannon, "Phase Transformation Studies in TiO₂" *J.Appl. Phys.*, Vol 35(11), 3414-3416(1964)