

TiO₂/Mg 반응에 의한 흑색산화티타늄 제조시 반응 변수 연구

정중채[†] · 조정웅* · 이혁희** · 이종현 · 원창환**

[†]충남대학교 급속응고신소재연구소

*조선이공대학 금속·귀금속세공과

**한국화학시험연구원 분석그룹

Study on the Reaction Parameters in the Preparation of Black Titanium Oxide by the Reaction of TiO₂/Mg System

Jung-Chae Jeong[†], Jeong-Woong Cho*, Heuk-Hye Lee**, Jong-Hyun Lee and Chang-Wan Won

[†]Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764

*Chemical Analysis Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon

**Dept. of Metallurgy · Precious Metal Craft, Chosun College of Science & Technology, Kwangju

(2001년 8월 6일 받음, 2001년 9월 29일 최종수정본 받음)

Abstract One of the important phase of black titanium oxide is Ti₄O₇, which has the excellent properties such as the greatest electrical conductivity among the titanium oxides, chemical resistance against acidic and alkalic conditions and electro-wave absorption etc., so it has been considered as a promising material to be used widely all over the parts of industries. In this study, Ti₄O₇ phase was successfully synthesized by the reaction of TiO₂/Mg system. With the change of the mole of TiO₂ to Mg, the most excellent blackness was appeared in the 3.5 mole which was the smaller amount than the stoichiometric 4.0 mole. In addition, we found that the blackness decreased as the mole ratio of reactant increased. With decreasing particle size of magnesium, blackness of titanium oxide increased. The reaction property was changed with the compaction pressure, and optimum pressure was found to be 10 MPa. At 550°C of reduction temperature, the blackness increased as the reaction time increased. The blackness of synthesized black titanium oxide was 14 to 18, and the average particle size was 0.2 μm.

Key words: Black titanium Oxide, Blackness, reduction reaction

1. 서 론

현재 무기 흑색 재료로서는 주로 카본블랙과 Fe₃O₄가 주로 사용되어 오고 있다.¹⁾ 그러나 이러한 무기 재료 중 카본블랙은 소수성(hydrophobic)이므로 물에 젖기 어렵고, 일반적으로 입경이 너무 작기 때문에(0.005 μm) 다른 안료와 혼합하여 사용할 경우 혼합비에 따라 유동성이 민감하게 변화하여 혼합성이 떨어지는 문제가 있다. 특히, 카본블랙을 공업적으로 생산하는 데에는 발암성 물질인 3, 4-Benzpyrene이 혼합될 가능성이 있으므로, 안료로써 인체에 사용할 경우에는 안정성에 대한 많은 문제점을 야기할 수 있다.¹⁾ 한편 Fe₃O₄는 사용법에 따라 자화(magnetism)되기 쉽고¹⁾ 비중이 매우 크기 때문에, 안료로 이용하는 경우 색분(color separation)이 일어나거나 분산성이 떨어지는 단점이 있으며²⁾, 또한, 대기 중에서 150°C 정도로 가열하면 Fe₂O₃로 변화되어 변색되는 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 재료는 안료로서 사용될 경우 여러 가지 문제를 지니고 있기 때문에 보다 양호한 혼합성 및 분산성을 갖는 우수한 품질의 흑색안료를 필요로 하고 있으며, 이에 따라서

기존의 문제점을 해결할 수 있는 흑색안료의 하나로 흑색산화티타늄이 개발되었다. 흑색산화티타늄은 기존의 무기 흑색안료에 비해 우수한 분산성과 안정성, 낮은 오일흡수성, 뛰어난 열 저항성 등을 가지고 있으며, 또한 산성 및 알칼리성에 대한 저항성이 매우 우수하다. 그리고 TiO₂로부터 제조되기 때문에 인체에 전혀 무해하며, 우수한 전기전도도 및 정전기 방지 효과, 우수한 전자파 흡수성을 가지고 있으며, 색의 진하기(색상의 농담)가 뛰어나는 등의 장점이 있어 차세대 신소재 무기 재료로서 주목받고 있다.^{3~13)} 현재 까지 흑색산화티타늄을 제조할 수 있는 방법으로는 다음과 같은 방법들이 연구되어져 있다. 첫째, 이산화티타늄 분말과 티타늄 분말의 혼합물을 진공 또는 불활성 분위기에서 1000~1600°C의 고온으로 1~5시간 가열하는 방법^{14, 15)}으로서, 주로 전도성 재료로 사용되는 흑색산화티타늄을 제조하는 방법이다. 이 방법은 고온에서 환원 반응을 하기 때문에 결정이 성장하며 입자의 소결이 이루어지고, 금속 티타늄 분말 값이 고가인 단점이 있으나, 반응 후 불순물을 제거하는 공정이 단축되는 장점을 가지고 있다. 둘째, 이산화티타늄 분말을 무수히드라진(N₂H₄) 가스등과 같은 특수

† E-mail: jhjung@dreamwiz.com

분위기에서 가열 환원하는 방법¹⁶⁾으로서, 이 방법 또한 고온에서 진행하기 때문에 결정이 성장하여 입자가 조대화하는 경향을 나타낸다. 따라서, 혼합성 및 분산성이 불균일한 입자를 갖는 흑색산화티타늄이 생성되기 때문에 안료용으로는 부적절하며, 무수히드라진의 강력한 폭발성으로 인해 작업환경이 까다로운 단점을 가진다. 셋째, 이산화티타늄 분말을 950°C 이상의 수소가스(H₂ gas) 분위기에서 장시간 가열하는 방법¹⁷⁾이다. 이 방법은 주로 전기전도성이 우수한 흑색산화티타늄을 생산할 때 사용하는 방법이지만, 위에 언급한 첫째 및 둘째 방법과 같이 고온 가열에 의해 입자들끼리 소결되어 입자가 조대화 되는 단점을 가지고 있다. 넷째 이산화티타늄 분말을 500~950°C의 온도에서 암모니아 가스(NH₃ gas)로 환원하는 방법¹⁾이다. 이 방법은 500°C에서는 미반응성으로 인해 회색 및 흰색의 색상이 생성되며, 600~700°C에서는 회색이 얻어진다. 즉, 암모니아 가스를 이용하는 이 방법으로는 800°C 이상의 고온에서 흑색도가 좋은 흑색산화티타늄이 얻어지기 때문에 이산화티타늄 입자들이 소결되는 현상을 피할 수 없다. 그리고 주입되는 암모니아 가스가 이산화티타늄에 직접 반응되기 위해 이산화티타늄의 적층 두께를 15 mm 이하로 적층하여야 하는데, 15 mm 이상으로 적층할 경우 암모니아 가스의 접촉성이 서로 다름에 기인하여 불균질한 반응을 발생시키는 단점을 가지고 있다. 따라서 적층 두께는 15 mm 이하여야 한다. 마지막으로 다섯째로는 이산화티타늄 분말을 300~950°C의 온도에서 NaBH₄(sodium borohydride)로 환원하는 방법¹⁸⁾이 있는 바, 이는 실제 500°C 정도의 낮은 온도에서 반응을 진행시킴으로 입자 소결을 방지할 수 있어 우수한 특성의 안료용 흑색산화티타늄을 얻을 수 있다. 그러나 환원제로 사용되고 있는 NaBH₄는 화학적으로 불안정하여 작업성을 저하시키고, 재료단가가 고가이기 때문에 제품 가격경쟁력을 약화시킨다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 이상과 같은 방법과는 다른 이산화티타늄과 마그네슘의 환원반응성을 이용하여 특성이 우수한 흑색산화티타늄을 제조하고자 하였다. 즉, 이산화티타늄과 마그네슘의 물 비에 따른 반응성, 환원제인 마그네슘의 입자크기 변화, 반응물의 성형압력 변화, 반응 온도와 반응 시간 변수에 따른 평가 및 반응 생성물의 후처리에 대한 평가 및 특성을 제어하여 가장 최적의 특성을 가진 흑색산화 티타늄을 얻는데 본 연구의 목적을 둘 수 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 낮은 온도에서 환원반응이 가능하고 가격이 저렴한 마그네슘을 환원제로 선택하였다. Table 1에 본 연구에 사용한 이산화티타늄 및 마그네슘의 특성을 나타내었으며, Fig. 1은 원재료인 이산화티타늄과 마그네슘 분말의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 초기분말인 이산화티타늄은 모두 구형에 가까운 형상이었으며 마그네슘 입자는 불규칙한 형상의 타원 평면형이 주를 이루었다.

출발 원료인 이산화티타늄(TiO₂) 분말과 마그네슘(Mg) 분말을 전자저울을 이용하여 5:1~2:1의 물 비로 칭량한

Table 1. The properties of titanium dioxide and magnesium.

	property
Titanium dioxide	99.7%, 0.15 μ m, Anatase
Magnesium	99.8%, 20/50mesh, 50/100mesh, 100/150mesh, -150mesh

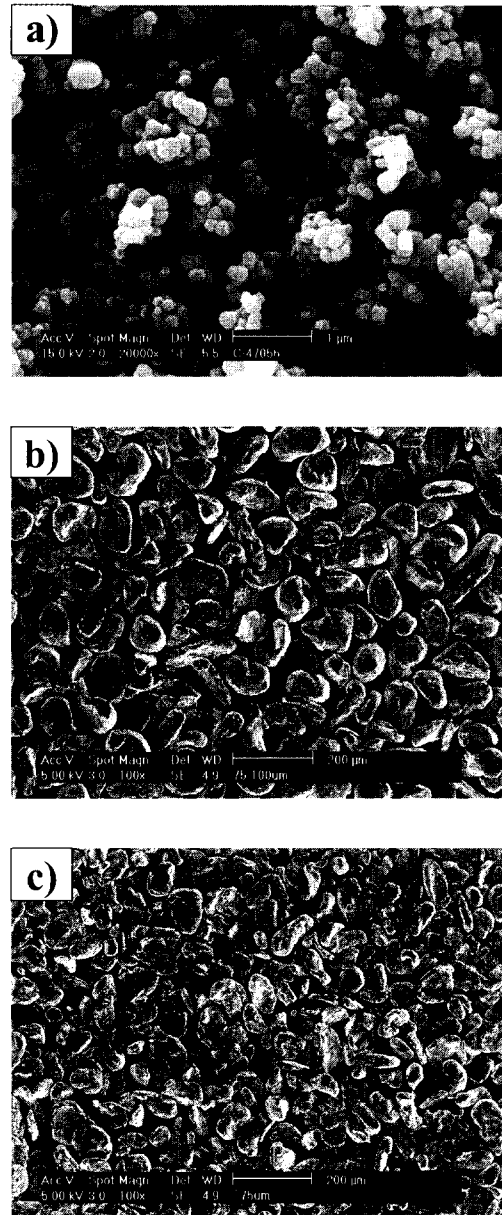


Fig. 1. SEM photographs of raw materials. a) TiO₂ b) Mg(100/150mesh) c) Mg(-150mesh)

다음, 20 l 폴리에틸렌 용기에 장입하여 볼밀(ball mill)에서 200 rpm의 속도로 60 분간 혼합을 하였다. 볼밀에서 혼합된 분말은 400×400×500 mm 부피로 제작된 스테인리스 상자에 다양한 압력을 가하여 충전하였고, 혼합물이 충전된 스테인리스 상자는 환원반응을 위하여 진공 반응로에 장입하였다. 본 반응은 마그네슘에 의한 환원 반응인 관계로 반응로 내에 잔존하는 산소가 있으면 환원 반응성을 저

하시킨다. 따라서, 반응로 내의 산소를 완전히 제거하기 위해 진공펌프를 사용하여 10⁻¹ torr 진공상태로 유지한 다음, 불활성 가스인 질소 가스를 주입하여 반응로 내의 압력이 1 기압이 되도록 하였다. 설정한 반응이 완료된 후 로냉시킨 다음, 생성물을 롤밀(roll mill)에서 1차 파쇄하였다. 파쇄된 생성 반제품을 초기 이산화티타늄의 입자크기로 미분쇄 하기 위하여 어트리션밀(attrition mill)을 사용하여 미분쇄하였다. 미분쇄물 중 흑색산화티타늄을 제외한 나머지 불순물들을 제거하기 위하여, 4.8 mole의 염산(HCl) 용액에서 산 침출(leaching)을 행하여 부 생성물인 MgO 및 잔류 Mg 등을 제거하였다. 산 침출 공정이 끝난 후 생성물은 수세 및 여과를 수 회 반복하여 깨끗이 세척한 후 150℃의 건조온도로 약 24시간 건조하였다. 습식 처리한 후 건조를 행하면 미세한 분말은 반데르발스 결합력으로 인하여 입자들끼리 약하게 응집되어 있다. 따라서, 이와 같이 약하게 응집되어 있는 흑색산화티타늄의 미립자들을 개별적으로 분리하기 위하여 핀밀(pin mill)에서 건식 분쇄하였다.

얻어진 흑색산화티타늄은 X-선 회절장치(Rigaku Geigerflex사, Model;2028, Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였으며, 이때 X-선 회절시험시 가속전압은 35 kV, 전류는 20 mA 였으며, 측정각(2θ)의 범위는 20~80°, 주사속도는 2°/min 이었다. 또한 X-선의 타깃으로는 Cu를 사용하였고, 필터는 Ni를 사용하였다. 주사전자현미경(SEM, PHILIPS사, Model: XL30S, Netherlands)으로는 입도 및 미세구조를 관찰하였으며, 최적조건에서 생성된 복합분말의 불순물은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Jobin Ybon사, Model: JY38PLUS, France)를 통하여 분석하였다. 흑색산화티타늄의 흑색도 측정은 색도 측정기(Minolta Co., Japan, Chroma Meter CR 303)를 사용하여 L값을 측정하였다. L(Lightness Value) 값은 그 값이 낮을수록 흑색의 강도가 커짐을 나타내며, 반대로 높을수록 백색에 가까운 값을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

티타늄 산화물은 Ti_nO_(2n-1) (n=1~10) 화합물로 구성되며, 그 종류는 수십 종에 이르며 n값에 따라 그 화합물과 색조가 달라지며, n값이 커짐에 따라 색조가 청동색이나 자흑색, 청흑색, 회색 및 백색으로 바뀐다. n값을 2에서 4 범위로 하면 흑색산화티타늄이 얻어진 것으로 보고되어 있다.^{19~21)} Fig. 2에는 Ti-TiO₂ 상태를 도시하였다. Ti₃O₅에서 TiO₂에 이르는 사이에 Ti_nO_(2n-1)의 일반식으로 표현되는 일련의 화합물들이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 화합물 중에서 Ti₄O₇은 흑색을 나타내며, 특히 전기전도도 및 화학적 안정성이 가장 우수한 화합물로 알려져 있다.²⁰⁾ 따라서 목적하는 흑색산화티타늄 안료를 제조하기 위하여 원료 TiO₂의 물리적 성질이 변하지 않는 상태로 환원시키는 것이 가장 중요하다.

3.1 반응 몰비의 영향

본 연구개발에서 흑색의 안료를 제조하기 위하여 TiO₂를

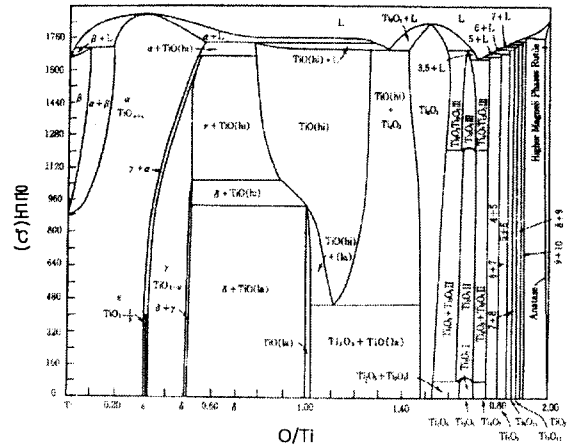


Fig. 2. Phase diagram of Ti-TiO₂.

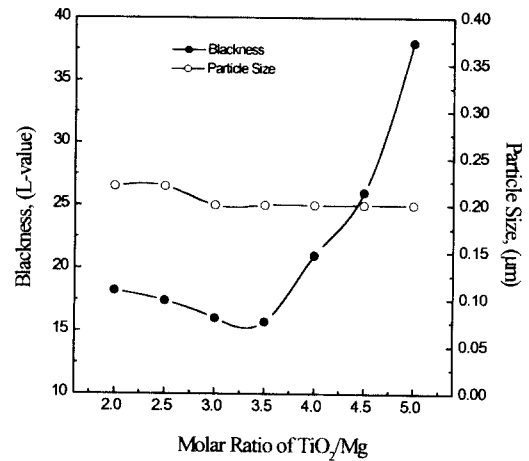
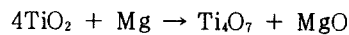


Fig. 3. Effect of molar ratio on the blackness and particle size. (Mg particle size : 100/150 mesh, compaction pressure : 10 MPa, reaction temperature : 600 °C, reaction time : 2 hr)

Ti₄O₇으로 환원하여야 하며 이때 기본 반응식은 아래와 같다.



식에서 알 수 있듯이 본 반응의 화학양론적 몰 비는 TiO₂:Mg=4:1 이다. 목적하는 생성물을 얻기 위하여 반응물을 화학양론비로 혼합하는 것이 보통이나 혼합상태, 반응온도, 반응시간 등의 변화에 따라 환원반응이 좌우되므로 화학양론비에서 어느 정도 벗어난 비율의 반응물질을 사용하여 반응을 일으키기도 한다. 본 연구에서는 마그네슘의 몰비를 1로 고정하고 TiO₂의 몰비를 2 몰에서 5 몰까지 변화시켜 반응을 진행하였다. 환원제의 반응 몰 비 영향을 관찰하고자 환원제의 입자크기는 100/150 mesh, 성형압력은 10 MPa로 하였으며, 반응온도와 반응시간은 각 600℃ 및 2 시간으로 일정하게 하였다.

Fig. 3에 반응 몰 비의 변화에 따라 제조된 흑색산화티타늄의 흑색도 및 입자크기 변화를 나타내었다. 본 반응의 경우 화학양론비인 이산화티타늄 4.0 몰보다 마그네슘 환원제의 양이 많이 첨가된, 이산화티타늄 3.5 몰에서 가장 우

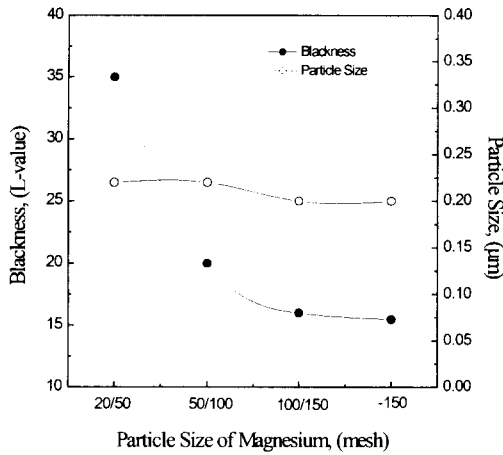


Fig. 4. Effect of magnesium size on the blackness and particle size. (molar ratio: $TiO_2/Mg=3:1$, compaction pres. : 10 MPa, reaction temp. : 600 °C, reaction time : 2 hr)

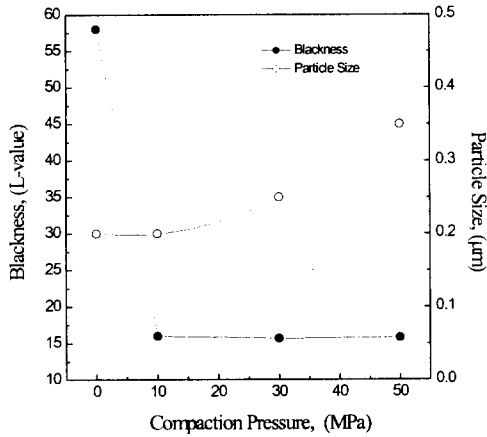


Fig. 5. Effect of compaction pressure on the blackness and particle size. (molar ratio: $TiO_2/Mg=3:1$, Mg particle size: 100/150 mesh, reaction temperature : 600 °C, reaction time : 2 hr)

수한 흑색도를 나타내었다. 또한, 본 반응에서 환원제의 양이 화학양론비보다 훨씬 많은 3.0 몰 이상으로 증가할수록 흑색도가 감소하는 것이 관찰되었다. 이것은 위의 반응 조건으로 마그네슘이 100% 환원반응에 참여하지 못하므로 과잉의 환원제가 소모된 결과에 기인한 것이다. 그리고, 화학양론비 이상 과잉으로 첨가된 3.0 몰, 2.5 몰, 2.0 몰 등에서는, 첫째 이산화티타늄의 환원반응이 목표했던 것보다 과잉으로 진행되어 Ti_4O_7 에서 Ti_3O_5 로 변화되었음을 암시하는 것이며, 둘째 또 다른 이산화티타늄 일부는 그 이상 환원반응이 진행되어 Ti_2O_3 등의 화합물을 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 한편, 생성물의 입자크기는 크게 변화가 없음을 알 수 있는데, 이것으로 환원제의 첨가량은 생성물의 입자크기에 별다른 영향을 미치지 않는다고 해석할 수 있다.

3.2 환원제 입자크기의 영향

반응에 사용되는 분말의 입도는 환원반응에 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 입도가 크거나 입도의 분포가 넓으면, 구성물간의 접촉 표면적이 감소하므로 정상적인 환원반응이 일어나기 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 흑색도가 우수한

흑색산화티타늄을 제조하기 위한 가장 적절한 환원제의 입자크기를 규명하고자, 마그네슘의 입자크기를 20/50 mesh, 50/100 mesh, 100/150 mesh, 150 mesh 이하의 분말을 사용하여 반응을 진행하였다. 이산화티타늄과 마그네슘의 몰 비는 3:1로 고정하고, 성형압력은 10 MPa, 반응온도와 시간은 각각 600 °C 및 2 시간으로 하였다.

Fig. 4에 마그네슘의 입자크기 변화에 따라 제조된 흑색산화티타늄의 흑색도 및 입자크기 변화를 나타내었다. 마그네슘의 입자크기가 작을수록 흑색도는 반비례적으로 증가하며 (L값은 감소하며), 마그네슘의 입자크기가 클수록 흑색산화티타늄의 평균 입도가 비례적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 마그네슘의 입자가 증가할수록 흑색도가 감소하는 (L값이 증가) 이유로는, 분말의 입도가 증가함에 따라 반응물질 사이의 접촉 표면적이 감소하므로 반응물질들 사이에 완전한 반응이 이루어지지 않기 때문이라 생각된다. 또한 마그네슘의 입자가 크면 입자가 작을 때 보다 이산화티타늄과 균일한 혼합이 이루어지지 않기 때문에 국부적인 환원반응이 강렬하게 발생함에 기인하여, 생성물의 입자가 성장하거나 서로 소결되어 평균 입도가 증가되는 것이다.

3.3 반응물의 성형압력 변화에 따른 영향

반응물질을 혼합한 후 압력을 가하여 성형한 시편의 성형 밀도도 반응에 많은 영향을 끼치게 됨으로 환원반응 과정에서 환원제와 이산화티타늄 사이에 균일한 반응이 일어나기 위하여 어느 정도의 밀도를 부여해 주는 것이 필요하다. 그러나 밀도가 너무 높으면 열전도도가 커져서 외부로의 열 손실이 커지게 되고, 또 환원반응에 의해 반응가스가 생성될 경우 외부로의 배출이 어려워 반응물질간의 간극을 팽창시키는 요인이 나타난다. 이것은 반응완료 후 미반응 부분을 많이 남기는 원인이 되며, 반응 물질 간에 소결이 일어나 입자가 조대화 되는 원인이 된다. 따라서, 본 연구에서는 흑색도가 우수한 흑색산화티타늄을 제조하기 위한 가장 적절한 성형압력을 찾기 위하여 반응물에 성형압력을 각각 0 MPa (압력을 가하지 않은 상태), 10 MPa, 30 MPa 및

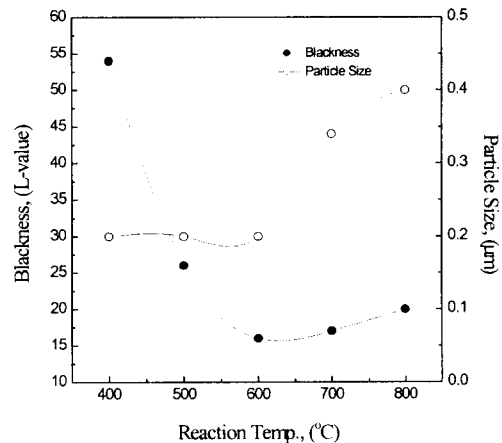


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the blackness and particle size. (molar ratio: $TiO_2/Mg=3:1$, Mg particle size: 100/150 mesh, compaction pressure: 10 MPa, reaction time : 2 hr)

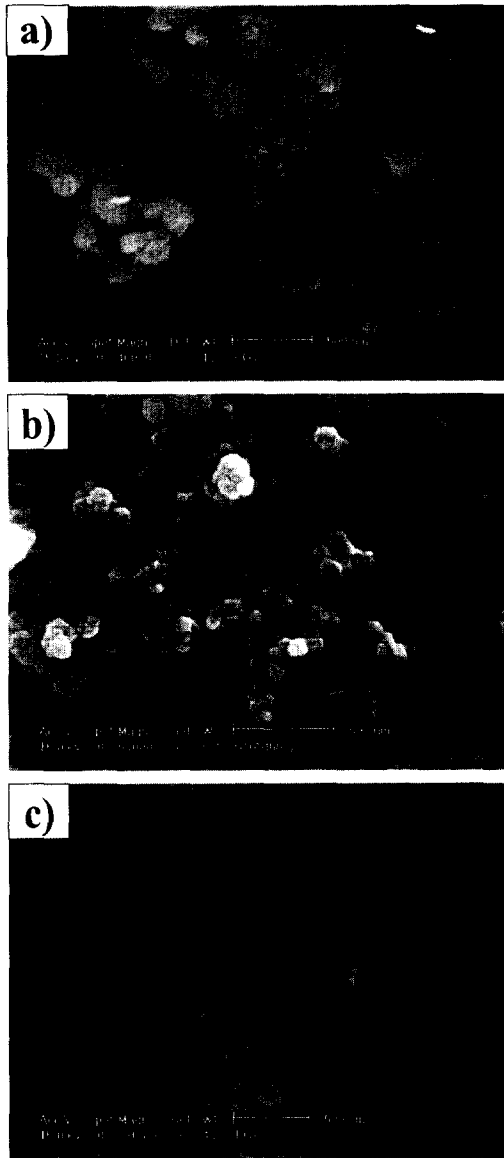


Fig. 7. SEM photographs of black titanium oxide on the reaction temperature. a) 400 °C b) 600 °C c) 800 °C

50 MPa로 다양하게 변화시켜 반응을 진행하였다. 이산화티타늄과 마그네슘의 몰 비는 3:1로 고정하고 환원제의 입자크기는 100/150 mesh, 반응온도와 시간은 각각 600 °C 및 2 시간으로 하였다.

Fig. 5에 성형압력의 변화에 따라 제조된 흑색산화티타늄의 흑색도 및 입자크기 변화를 나타내었다. 성형하지 않은 상태인 0 MPa의 경우 대부분 환원반응이 진행되지 못하였음을 관찰할 수 있으며, 10 MPa 이상의 압력에서는 흑색도가 우수한 분말을 얻을 수 있었다. 그러나 성형압력을 더욱 증가시킨 30 MPa 이상에서는 급격히 생성물의 입자크기가 증가되었다. 이와 같은 이유는 성형압력이 필요 이상 증가함에 기인하여 입자간의 접촉 표면적이 커짐으로 인해 입자간에 소결이 촉진되어 흑색산화티타늄의 결정이 성장하였기 때문으로 판단된다.

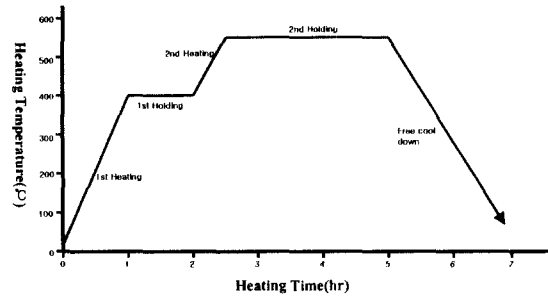


Fig. 8. Heating schedule for optimum condition.

3.4 반응온도와 반응시간의 영향

3.4.1 반응온도 변화에 따른 영향

본 연구에서는 반응온도를 400~800 °C로 다양하게 변화시켰으며, 반응시간은 0.5~5 시간의 범위로 변화하여 생성물의 영향을 관찰하였다. Fig. 6은 반응시간을 2 시간으로 유지하고 이산화티타늄과 마그네슘의 몰 비를 3:1, 마그네슘 입자크기는 100/150 mesh, 성형압력은 10 MPa로 고정하고 반응온도를 400 °C에서 800 °C까지 변화시켜 얻은, 생성물의 흑색도 및 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 흑색도가 증가하여 약 600 °C 부근에서 가장 낮은 L값을 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 흑색도가 감소함을 알 수 있다. 이것으로 반응온도와 환원 반응물이 600 °C 이내에서는 비례함을 알 수 있다. 600 °C 이상의 온도에서 흑색도가 감소하는 이유는, 흑색도가 가장 우수한 화합물인 Ti₂O₃을 제조하기 위한 본 반응의 화학양론적 몰 비는 TiO₂:Mg=4:1이지만, 본 실험에서는 환원제인 마그네슘을 화학양론적 양보다 과잉으로 첨가하였기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 즉, 이 때문에 온도가 높아질수록 환원반응이 강하게 진행하여 Ti₂O₃ → Ti₃O₅ → Ti₂O₃ 등의 화합물이 생성되는 것에 기인하여 흑색도가 감소하는 것으로 추정된다. 한편, 입자크기는 400 °C~600 °C의 온도 구간에서는 0.15~0.2 μm로 원재료의 입자크기와 유사하나 800 °C에서는 0.3~0.5 μm로 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 진공 반응로의 온도가 증가함에 따라서 흑색산화티타늄의 입경이 증가한 이유로는, 원료로 사용된 TiO₂가 초 미분이기 때문에 낮은 온도에서도 일정량의 결정 성장 및 입자 소결이 이루어진 결과라고 할 수 있다. Fig. 7에 반응 온도에 따른 전자현미경 사진을 나타내었다.

Fig. 8은 반응온도 변화 실험에서 가장 최적의 흑색산화티타늄을 합성할 수 있는 반응온도 구간을 도식화 한 것이다. 이산화티타늄은 670 °C 이상에서 결정 성장을 하기 시작하기 때문에 이와 같은 온도구간 아래에서 반응을 일으키는 것이 중요하다. 본 연구에서는 이런 온도 구배를 감안하여, 600 °C 이하에 반응을 진행하였다. 그림에 나타난 바와 같이 미세한 마그네슘의 강력한 산화력에 의해 약 400 °C부터 반응이 서서히 진행됨을 관찰할 수 있었으며 따라서 이 구간을 1차 heating이라 하였다. 1차 heating 후 400 °C에서 약 60분 정도 1차 holding을 하고, 3 °C/min의 속도로 550 °C까지 2차 heating을 하였다. 한편 2차 heating 후

Table 2. Blackness and particle size of black titanium oxide with reaction condition.

Mg/TiO ₂ molar ratio	Mg Size (mesh)	Compaction Pressure (MPa)	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (hr)	Blackness (L-value)	Product Particle Size(μm)
1:4.0	100/150	10	550	2.5	23	0.2
1:4.0	100/150	10	550	5	18	0.2
1:4.0	100/150	10	450	2	70	0.2
1:4.0	100/150	10	450	5	38	0.2
1:3.5	100/150	10	550	2.5	20	0.2
1:3.5	100/150	10	650	2.5	15	0.23
1:3.5	100/150	10	750	2.5	18	0.3
1:3.5	-150	10	550	2.5	18	0.2
1:3.0	-150	10	600	2.5	16	0.2
1:3.0	100/150	10	600	2	16	0.2
1:3.0	50/100	10	600	2	20	0.2
1:3.0	20/50	10	600	2	35	0.2
1:3.0	100/150	0	600	2	58	0.2
1:3.0	100/150	50	600	2	16	0.35
1:3.0	100/150	10	500	4	18	0.2
1:3.0	-150	10	500	4	16	0.2
1:3.0	-150	10	550	3	14	0.2

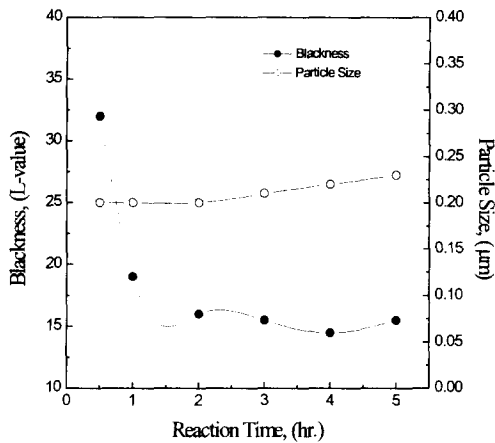


Fig. 9. Effect of reaction time on the blackness and particle size. (molar ratio: TiO₂/Mg=3:1, Mg particle size: 100/150 mesh, compaction pressure: 10 MPa, reaction temperature: 600 °C)

완전한 환원반응 분위기를 유지하고자 2~3 시간동안 동일 온도에서 2차 holding을 하였다. 2차 holding 후 반응로 내에서 로닝을 상온이 될 때까지 진행하였다.

3.4.2 반응시간 변화에 따른 영향

Fig. 9는 반응온도를 600 °C로 유지하고, 이산화티타늄과 마그네슘의 몰 비를 3:1, 마그네슘 입자크기는 100/150 mesh, 성형압력은 10 MPa로 고정하고 반응시간을 0.5에서 5 시간까지 변화시켜 얻은 생성물의 흑색도 및 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가함에 따라 환원반응은 TiO₂ 화합물을 생성시키는 방향으로 계속 진행되어, 4 시간 일 때 흑색도가 가장 우수한 값을 나타내었다. 한편, 생성물의 입자크기는 반응시간의 변화에 따라 변화되지 않음을 관찰할 수 있었다.

Table 2는 반응온도와 반응시간, 환원제 양과 환원제의

입자크기, 성형압력 등의 변화에 따라 제조된 흑색산화티타늄의 흑색도 및 입자크기를 나타내었다. 이상과 같은 결과를 고찰할 때, 환원반응은 환원제의 양이 증가하고 환원제의 입자가 작을수록 빠르게 진행되며, 성형압력과 반응온도가 높고 반응시간이 늘어날수록 잘 이루어짐을 알 수 있다. 그러나, 본 연구개발 목적은 원재료와 유사한 물리적 특성을 나타내며 흑색도가 우수한 흑색산화티타늄을 제조하는 것이다. 따라서 반응온도, 반응시간, 환원제의 첨가량 및 환원제의 크기, 그리고 성형압력 등이 복합적으로 적절히 유지되어 최적의 흑색도를 나타내는 흑색산화티타늄을 제조하여야 한다. 이상과 같은 연구결과로 흑색산화티타늄은 반응온도 550 °C, 반응시간은 2~4 시간, 환원제의 몰 비는 TiO₂:Mg=3.0~4.0:1, 성형압력은 약 10 MPa의 범위 내에서 적절하게 변화시켜 반응시킴으로서 우수한 흑색산화티타늄을 제조할 수 있었다.

3.5 반응생성물의 후처리

3.5.1 생성물의 파쇄 및 미분쇄

환원반응이 완료된 반응 생성물은 약한 결합을 가진 덩어리 상태로 제조되기 때문에 환원 반응이 완료된 반응 생성물을 추가적인 후처리 과정을 거쳐야 한다. 즉, 약하게 결합되어 있는 생성물을 적당한 방법으로 분리 및 파쇄를 하여야 하는바, 분리 및 파쇄 기구에는 햄머밀(hammer mill), 롤밀 및 jaw Crusher 등이 있다. 1차 파쇄는 약하게 결합되어 있는 생성물을 분리하는 단계로써 롤밀을 사용하였다. 롤밀은 쌍롤의 압착에 의해 생성물을 분리하는 원리를 이용한 것으로서, 롤밀을 통해 1차 파쇄된 생성물은 2 μm~10 mm 크기의 입자 및 granular로 변화되었다. 따라서, 이들 각각의 입자들을 서로 분리하기 위해서는 보다 큰 에너지를 갖는 분쇄기를 사용하여 정량적인 분쇄를 하여야 한다. 본 연구에서는 미분쇄용의 기구로 어터리션밀을 사용

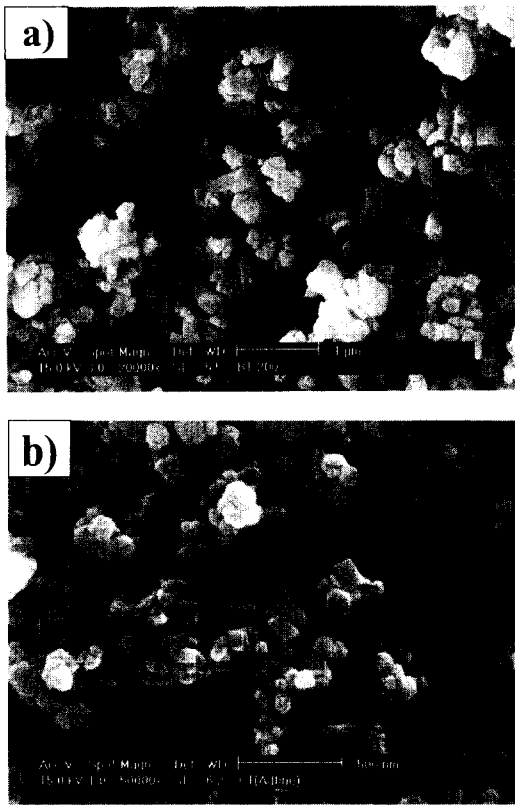


Fig. 10. SEM photographs of black titanium oxide. a) x 20,000 b) x 50,000

하였으며, 1차 과쇄된 생성물과 지름 3~5 mm의 SUS ball 또는 지름 2 mm의 ZrO₂ ball을 동일 부피로 장입한 후 약 250 rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 어트리션밀에 의한 분쇄는 모두 습식에서 진행하였고, 환원 반응된 생성물이 20 분 정도의 시간에서 약 0.2 μm의 크기로 분쇄가 이루어짐을 관찰할 수 있었으며, 구심력을 위주로 하는 attrition mill 분쇄기의 분쇄력에 의한 표면 물성개질 및 미분쇄 효과가 상당히 빠르게 나타남을 알 수 있었다.

3.5.2 생성물의 침출 및 건조

어트리션밀 공정에 의해 0.2 μm 입자 크기로 미분쇄된 생성물 중에는 반응에 의해 생성된 산화마그네슘(MgO) 및 반응에 참여하지 못한 잔류 마그네슘이 존재하게 된다. 따라서, 안료용으로 사용하기 위한 흑색산화티타늄을 얻기 위해서는 이와 같은 불순물을 제거할 필요가 있다. 본 연구에서 미분쇄된 생성물중의 불순물들은 4.8 M의 염산용액에서 10 시간 이상 침출하여, 반응 중에 생긴 산화마그네슘 및 미반응 마그네슘을 제거하였다. 침출, 수세 및 여과가 끝난 흑색산화티타늄이 안료용으로 사용되기 위해서는 건조를 하여야 하는데, 함수율을 낮추기 위해 150℃에서 24 시간 이상 완전 건조하였으며, 건조된 흑색산화티타늄 분말은 입자들끼리 반데르발스 결합력에 의하여 결합되어 있다. 따라서, 약하게 결합된 입자들을 개별적으로 분리하기 위해 해쇄 기구로써 핀밀을 사용하여 해쇄하였다.

3.6 최종생성물의 물리·화학적 특성

Table 2에서 가장 우수한 흑색도와 입자크기를 나타내는

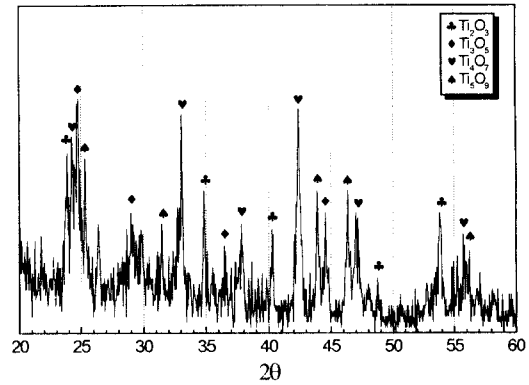


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of black titanium oxide.

Table 3. ICP analysis result of black titanium oxide.

Test Contents	Test Result	
	Unit	Result
Pb	ppm	5.9
Cd	ppm	3.1
As	ppm	1.9
Hg	ppm	0.9

조건으로 이산화티타늄과 마그네슘의 몰 비 3.5:1, 마그네슘 입자크기 -150 mesh, 성형압력 10 MPa, 반응온도 550℃, 반응시간 3 시간의 반응조건으로 흑색산화티타늄을 제조하였다.

Fig. 10은 최종생성물의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 원재료보다는 구형도 및 입자크기가 다소 증가하였으나, 고급 안료로서 사용하기에는 충분히 우수한 입자크기와 구형도를 나타내고 있다. Fig. 11은 X선 회절 분석결과를 나타내었다. 최종 반응 생성물의 X-ray 분석결과 대부분 Ti₂O₃을 비롯한 Ti₂O₃, Ti₃O₅ 및 Ti₅O₉ 화합물 등이 다양하게 존재함을 알 수 있으나, 흑색도 측정결과 가장 우수한 흑색도를 나타낸 결과로 Ti₂O₃이 대부분 존재할 것으로 사료된다. 그리고 Table 3에는 최종생성물의 불순물 중 중금속 함유량을 ICP 분석기로 측정한 결과를 나타내었다. ICP 분석 결과 중금속 함유량은 모두 기준에 적합함을 알 수 있었다. 이런 결과는 원재료에 기준치 초과된 중금속이 함유되어 있더라도 산 침출 과정을 거치면서 대부분 용해되었기 때문으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구인 TiO₂/Mg 반응을 이용한 흑색산화티타늄 제조에 대한 연구결과 환원 반응성은 여러 가지 변수에 따라 달라짐을 관찰할 수 있었다. 이산화티타늄을 마그네슘으로 환원하여 흑색산화티타늄을 제조하는데 있어서 다양한 반응 변수의 변화를 기하였고, 이에 따라 최적의 반응 조건을 확립하였으며, 품질이 우수한 흑색산화티타늄을 제조할 수 있었다. 본 연구를 통하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 환원제 몰 비 변화 실험 결과 본 반응의 이론적인 화학양론비인 4.0 몰 보다 마그네슘의 양이 많이 첨가된 이산

화터타늄 3.5 몰에서 가장 우수한 흑색도를 나타내었으며, 생성물의 입자 크기는 크게 변화됨이 없음을 관찰하였다.

2) 환원제 입자 크기 변화 실험에서는 마그네슘의 입자 크기가 적을수록 흑색도는 반비례적으로 증가하며, 마그네슘의 입자 크기가 증가할수록 생성물의 입자크기가 비례적으로 증가함을 관찰할 수 있었다.

3) 반응물의 성형 압력에 따른 변화 연구에서는, 10 MPa 이상의 성형압력에서 가장 우수한 특성을 지닌 결과를 얻었으며, 성형압력이 낮은 0 MPa 이나 성형압력이 너무 높은 30 MPa 이상에서는 흑색도 및 입자 크기가 만족치 못함을 관찰할 수 있었다.

4) 반응 온도에 따른 생성물의 특성을 고찰한 결과, 반응 온도는 550 °C가 가장 최적의 반응 온도임을 확인할 수 있었다. 즉 반응 온도가 증가함에 기인하여, 환원 반응이 강하게 진행되며 이는 $Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3$ 등의 화합물 변화를 유도하여 흑색도를 감소시키는 원인이 된다. 또한, 반응 온도가 증가하면 입자의 결정 성장이나 소결이 급격하게 증가되어 평균 입도를 증가시키는 원인이 된다.

참 고 문 헌

1. Shibuta et al., "Process for preparing a titanium oxide powder", U.S. Patent No. 4,668,501 (1987).
2. Dana T. Griffen "Siliacte crystal chemistry" Oxford Uni. Press, (1992).
3. Ju-Hee Kim et al., "A study on the preparation of alumina & titania sols for coating", Korea Journal of Materials Research, **4** (3) (1994).
4. Dong-Hyung Kim et al., "The photo catalytic activity of TiO_2 powder prepared by sol-gel method", Korea Journal of Materials Research, **6** (3) (1996).
5. Magrini, K. A. and Webb, J. D., "Photo catalytic decomposition of aqueous organic compounds as a function of solar irradiation intensity", 1990 ASEM International Solar Energy Conference (1990).
6. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R. Solar Energy Mat., **24**, (1992).
7. S-Y. Park, S-i. Mho, E. O. Chi, Y. U. Kwon, H. L. Park, "Characteristics of Pt thin films on the conducting ceramics TiO and Ebonex (Ti_4O_7) as electrode materials", Thin Solid Films **258**, (1995).
8. M. Abbata et al., "The electronic structure of Ti_4O_7 studied by resonant photo emission", Solid State Communications, **94** (6) (1995).
9. A.B. Boffa et al., "The growth and structure of titanium oxide films on Pt (111) investigated by LEED, XPS, ISS, and STM", Surface Science, **326** (1995).
10. H. Norenberg, G.A.D. Briggs, "Surface structure of the most oxygen deficient Magneli phase an STM syudy of Ti_4O_7 ", Surface Science, **402** (1998).
11. L. He, H.F. Franzen, D.C. Johnson, "Synthesis and characterization of Pt- Ti_4O_7 microelectrode arrays", Journal of Applied Electrochemistry, **26** (1996).
12. G. Chen, E.A. Betterton and R.G. Arnold, "Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode", Journal of Applied Electrochemistry, **29** (1999).
13. J.R. Smith, F.C. Walsh, "Electrodes based on Magneli phase oxides: the properties and applications of Ebonex materials", Journal of Applied Electrochemistry, **28** (1998).
14. "Reduction of titanium dioxide using metallic titanium powder", Japanese Patent No. 52-12733
15. P. Ehrlich, "Z. Elektrochem", **45**, 362 (1939).
16. "Reduction of titanium dioxide using N_2H_4 ", Japanese Patent No. 64-72923
17. P. Ehrlich, Z. Anorg. Allg. Chem., **247**, 53 (1941).
18. "Preparation process of black titanium oxide powder", Japanese Patent No. 1993-193942
19. S. Andersson, Acta Chem Scand. **11** (1957).
20. R. L. Clarke and S. K. HarnsBurger, am. Lab. **20** (6) (1988).
21. J. I. Yang, H. Y. Shin, J. H. Ahn and Y. S. Kim, "A study on manufacturing technology of materials for fine chemical industry use", KIGAM Research Report, (1998).