

졸-겔법에 의해 카올리나이트 분말에 코팅된 티타니아의 결정화

Crystallization of the Titania Coated on Kaolinite Powder using Sol-Gel Method

양 영 철(Young-Cheol Yang) · 정 수 북(Soo-Bok Jeong) · 김 병 규(Byoung-Gyu Kim)*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Deajeon 305-350, Korea)

요약 : 카올리나이트(kaolinite) 분말의 티타니아(Titania, TiO_2) 코팅을 위한 출발물질로서 인도네시아 산 카올리나이트와 티타늄-아이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, TIP)가 사용되었으며, 실험은 졸-겔법(sol-gel method)으로 수행되었다. 또한 용매로서 에탄올이, 가수분해 반응을 위해 물이 사용되었으며 촉매로서 염산을 첨가하였다. 카올리나이트 분말의 소성여부에 따른 영향을 검토하기 위해 카올리나이트와 메타카올리나이트(metakaolinite)를 대상으로 각각 실험하였으며, 반응 혼합물의 몰비, 교반시간, 숙성시간, 결정화 시간과 온도의 변화에 따른 티타니아 결정도를 검토하였다. 실험조건 TIP 0.1 몰(mol), 물 0.15 몰, 염산 0.005 몰, 에탄올 100 ml, 카올리나이트 50 g, 교반 4시간, 숙성 24시간, 결정화온도 1050°C, 결정화 2시간 에서 가장 높은 아나타제 결정도 17.61%를 나타냈다. 결정화온도의 변화에 따른 아나타제 결정도 분석결과, 카올리나이트와 메타카올리나이트 분말에 코팅된 티타니아는 1050°C와 1200°C에서 각각 17.61%, 17.39%로 최고의 결정도가 관찰되었다. 즉, 카올리나이트 분말에 코팅된 티타니아가 메타카올리나이트에 비해 더 낮은 온도에서 더 높은 결정도를 나타냈다.

주요어 : 티타니아, 졸-겔법, 결정도, 상변화

ABSTRACT : TiO_2 coatings on kaolinite powders by sol-gel method were carried out using mixture of titanium isopropoxide, ethanol as solvent, HCl as a catalyst and H_2O for hydrolysis. The mole ratio of reaction mixture, stirring time, aging time, crystallization time and crystallization temperature influenced to the crystallization of TiO_2 coated on kaolinite and metakaolinite powders. Optimum condition for TiO_2 coatings on kaolinite was as follows; TIP 0.1 mol, H_2O 0.15 mol, HCl 0.005 mol, ethanol 100 ml, raw kaolinite 50 g, stirring time 4 hrs, aging time 24 hrs, crystallization time 2 hrs and crystallization temperature 1050°C. The crystallinity of the anatase under optimum condition was about 17.61%. The anatase crystallinity of the TiO_2 coated on raw kaolinite powders (17.61% at 1050°C) was higher at the lower calcination temperature compared with metakaolinite (17.39% at 1200°C).

Key words : titania, sol-gel method, crystallinity, phase transform

*교신저자: kgbkim@kigam.re.kr

서 론

티타니아는 아연화, 리터폰, 연백 등의 백색안료에 비해서 굴절율이 높고 입도가 작아서 백색도, 은폐력, 착색력 등의 광학적 성질이 우수하다. 따라서 티타니아의 독특한 물리적 특성에 의해 광촉매제(photocatalysts), 세라믹물질, 필러, 코팅, 안료, 화장품 등 많은 산업분야에서 사용되고 있다(Sugimoto *et al.*, 1997). 그러나 티타니아는 다른 안료에 비해 비싼 가격과 낮은 표면적 등의 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 높은 표면적을 가진 안료에 티타니아를 코팅하는 방법이 검토되고 있다(Retuert and Quijada, 2000).

티타니아는 졸-겔법, 스퍼터링(sputtering), 증기흡착, 분자빔 에피택시(molecular beam epitaxy), 펄스 레이저(pulsed laser) 흡착 및 열분해를 포함하는 많은 기술에 의해 합성되는데(Zhang and Boyd, 2000), 이 중 본 실험에서 사용한 졸-겔법은 금속의 유기 또는 무기 화합물의 용액을 출발물질로 하여 알콜 등의 용매와 가수분해에 필요한 물, 촉매로서 산 혹은 알칼리를 미량 첨가하여 실온에서 화합물의 가수분해 및 중-축합 반응에 의해 용액을 졸 상태로 계속 반응을 진행시켜 겔화한 후, 만들어진 다공질의 겔을 가열하여 희망하는 조성의 산화물 고체를 제작하는 방법이다(Brinker and Scherer, 1990). 이 방법의 장점은 비교적 낮은 온도에서 균일한 입자들을 얻을 수 있고, 제조 비용이 낮으며, 내부구조의 손쉬운 조절과 복잡한 산화물의 코팅과 막의 제작이 용이하다는 것이다(Yi and Sayer, 1991). 졸-겔법의 반응 및 반응 생성물의 내부구조에 영향을 미치는 주요인자로는 출발용액의 종류, 용매의 종류, 촉매의 종류(산 혹은 알칼리), 반응시간, 반응온도, pH 등이 있다(Mizuno *et al.*, 1985; Sakka and Kamiya, 1984).

티타니아는 아나타제의 형태에서 효과적인 광촉매가 된다고 알려져 있다(Schrijnemakers *et al.*, 1999). 현 시점에서 티타니아는 출발물질인 알콕사이드(alkoxide)가 비교적 고가이고, 제조기술에 관한 완벽한 이론 정립이 안된 관계로 산업용 소재 제조에는 극히 일부만이 이용되고 있는 실정이지만 광촉매제, 폐수처리, 페인트, 화장품 분야에는 응용이 기대되고 있다.

카올리나이트 광물은 요업원료, 고무, 합성수지, 안료, 제지, 화장품 등 여러 방면에 걸쳐서 용

도가 넓다. 특히, 안료로 사용될 때 굴절율 정도에 따라 은폐율 값이 결정되는데, 티타니아가 백색안료로 널리 이용되는 이유도 굴절율이 2.55로서 은폐율이 매우 우수하기 때문이다. 카올리나이트의 경우 이론적인 굴절율의 값이 1.55 정도인데, 결정구조를 변화시켜 무정형 카올리나이트(metakaolinite)로 변환되면 굴절율은 1.60~1.62 수준으로 증가하게 된다. 또한 열처리한 메타카올리나이트는 카올리나이트에 비해 굴절율, 분산성, 백색도, 광도 등의 물리적 특성이 향상되어 안료로서 더 많은 장점을 가지고 있다. 따라서 카올리나이트와 메타카올리나이트에 대해 티타니아 코팅 실험을 시행하여 아나타제의 결정도의 차이를 조사·비교하는 것은 카올리나이트의 용도 다양화를 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 카올리나이트와 메타카올리나이트 분말 표면에 졸-겔법을 이용하여 티타니아를 코팅하였다. TIP, 에탄올, 물 및 염산을 출발용액으로 하여 반응물의 조성, 교반시간, 숙성시간 등을 변화시키면서 분말에 티타니아를 코팅하고, 결정화 온도 및 시간을 변화시키면서 코팅된 티타니아의 상변화 과정과 아나타제 결정화 정도를 XRD 분석에 의해 검토하였다.

실험재료 및 실험방법

시료 및 시약

본 연구에 사용한 천연산 카올리나이트(인도네시아산)에 대한 화학분석과 입도분석 결과를 표 1에 제시하였다. 화학분석 결과, SiO₂ 및 Al₂O₃가 각각 46.13 wt%, 37.87 wt%이었으며, 입도분포 분석결과 평균 입자크기는 6.45 μm였고, 90% 이상이 13.98 μm 이하로 측정되었다.

카올리나이트의 TGA-DTA 분석 결과, 568°C에서 결정수의 탈수작용에 의한 흡열피크가 관찰되었으며, 475°C~634°C의 온도 범위에서 중량손실은 약 9.6% 이었다(그림 1). 카올리나이트는 550°C에서 1시간동안 가열하면 카올리나이트의 결정구조가 파괴되고, 온도가 상승함에 따라 카올리나이트 결정 회절형태가 사라지고 비정질화되어 메타카올리나이트(Al₂O₃ · 2SiO₂)로 변환된다(이종근, 1990). 따라서 본 연구에서는 이러한 결과를 토대로 카올리나이트를 완전히 비정질화시키기 위해 충분히 높은 온도인 900°C에서 2시

Table 1. Chemical composition and physical characteristics of kaolinite

Chemical composition (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss
	46.13	37.87	0.67	1.46	0.08	0.13	0.32	0.10	12.62
Characteristics	Max. diameter (μm)	Mean. diameter (μm)	d ₁₀ (μm)	d ₉₀ (μm)					
	42.80	6.45	1.01	13.98					

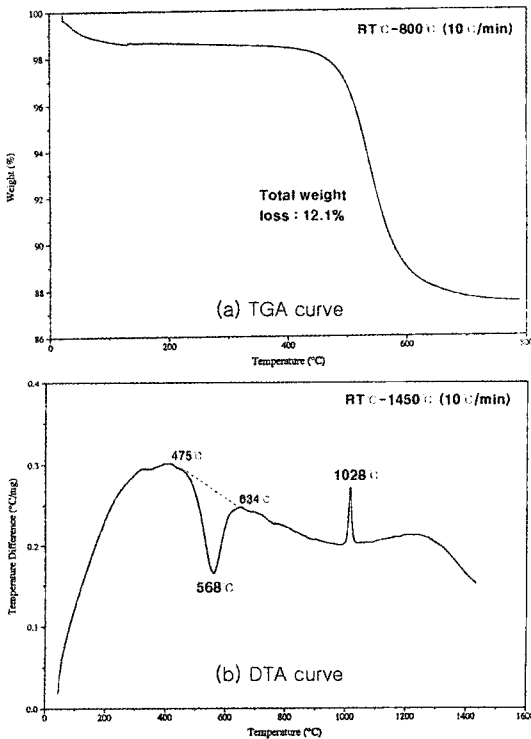


Fig. 1. TGA(a) and DTA(b) curves of kaolinite.

간 동안 하소시킨 메타카올리나이트를 시료로 사용하였다.

그림 2는 본 연구에 사용된 카올리나이트와 메타카올리나이트 미분체의 XRD 분석 결과이다. 카올리나이트 시료의 경우 카올리나이트와 함께 불순물로 일라이트(illite)가 미량 함유되어 있었으며, 메타카올리나이트 시료의 경우 일라이트 피크만이 관찰됨으로서 카올리나이트가 메타카올리나이트로 전이된 것으로 판단된다.

티타니아의 공급원으로서 TIP (C₁₂H₂₈O₄Ti, Showa Chemical, extra pure)를 사용하였고 용매는 에탄올(C₂H₅OH, MERCK, 99.8%), 가수분해를 위한 물은 증류수, 촉매는 염산(HCl, Junsei,

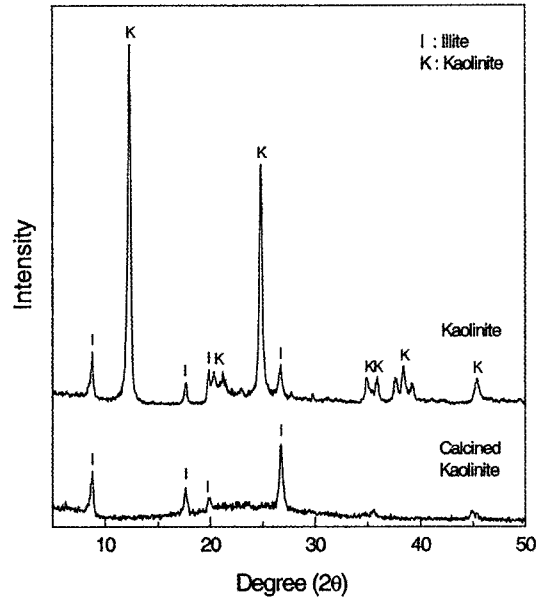


Fig. 2. XRD patterns of kaolinite and metakaolinite.

extra pure)을 사용하였다. 이때 물과 염산을 일정한 비율로 넣기 위해 물비 0.15:0.005의 혼합용액을 사용하였다.

순수 티타니아 합성

티타니아를 카올리나이트에 코팅하기에 앞서 균일한 티타니아 제조를 위하여 희석 알콜 용액에서 TIP를 가수분해 하여 티타니아 입자를 제조하였다. 그러나 이 방법에 의한 부산물은 대부분 수화된 비결정질 입자이고 TIP의 비교적 빠른 가수분해 때문에 졸-겔 과정에서는 결정화될 수가 없다. 따라서 형태와 크기가 조절된 고품질의 순수한 결정질 티타니아 입자를 얻기 위해서는 충분히 높은 온도에서의 열처리가 필요하다(Sugimoto *et al.*, 1997).

TIP 0.1 몰, 에탄올 200 ml, 물 + 염산(물비

0.15:0.005) 용액 2.8 ml를 혼합하였다. 이때, 에탄올 200 ml 중 반은 TIP에 천천히 추가하며 5분 정도 교반해주고 나머지 반은 물+염산 혼합용액과 함께 교반용기 하단부분에 뷰렛으로 추가해주며 교반시켜 주었다(Yoko *et al.*, 1987). 이 반응 혼합물을 500 rpm으로 1시간 동안 교반한 후 25°C에서 24시간 숙성시켜 주었다. 숙성 후 3일 동안 자연 건조한 겔을 400 메쉬로 체질하여 다양한 결정화온도(300°C ~ 1,350°C)에서 2시간씩 열처리 해주면서 티타니아 결정도의 변화를 조사하였다.

카올리나이트 분말의 티타니아 코팅 실험

합성 티타니아 코팅막의 형성 과정은 다음과 같다. 첫 번째는 중합반응에 의한 겔의 형성과 알콕시드의 가수분해, 두 번째는 어떤 물질 상에 합성된 무기/유기 막의 흡착, 세 번째는 최종적인 결정화를 얻기 위한 열처리이다.

티타니아는 TIP의 가수분해에 의해 카올리나이트 표면에 흡착되는데, TIP의 양과 혼합물 중의 에탄올에 반응한 양이 아나타제의 결정도를 좌우한다.

알콕시드의 가수분해와 중합반응에 의해 폴리머 부산물이 형성되고 용액의 겔화가 이루어지는 데(Yi and Sayer, 1991), 겔화 과정에 영향을 주는 변수로는 용매, 온도, 다양한 리간드와 pH 등이 있지만 첨가되는 물의 양과 그 조절방법이 가장 중요한 요소로 작용한다. 따라서 TIP로부터 카올리나이트 분말 표면에 티타니아를 코팅하는 실험에 있어서 TIP의 양과 물/TIP의 몰비, 교반 시간, 숙성시간, 결정화 온도 및 시간 등의 변화에 대한 영향을 실험하였다.

전체적인 실험과정은 그림 3과 같다. 먼저 TIP (0.02~0.17 몰), 에탄올 100 ml, 카올리나이트 50 g을 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하여 5분 동안 교반하였다. 여기에 물과 염산의 혼합용액(물 0.03~0.255 몰, 물/염산 몰비 = 30)을 채취하여 서서히 첨가하면서 교반시켜 주었다. 반응물의 조성변화를 위해 TIP 0.02~0.17 몰, 물/TIP 몰비 0.5~1.9로 변화를 주었다. 또한 교반시간을 1~5시간으로 변화시켜 주었으며, 교반속도는 500 rpm, 반응 혼합물 온도는 25°C를 유지하였다. 교반이 끝난 혼합물은 비이커에 옮겨 랩으로 밀폐한 후 실온에서 숙성과정을 거쳤다. 숙성시간을

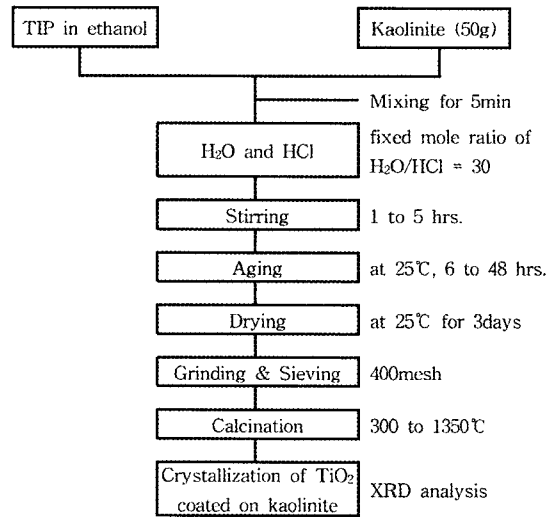


Fig. 3. Flowsheet of the experiment.

6~48 시간으로 변화시켜주며 그 영향을 검토하였다. 숙성과정을 거친 반응물은 랩을 제거하고 3일 이상 충분히 자연건조 시킨 후 분쇄 및 체질(400 메쉬)하여 37 μm 이하의 입자만을 취해 전기로에서 열처리 해주었다. 결정화 온도와 시간을 각각 300~1,350°C와 1~24 시간으로 변화시키면서 그 영향을 조사하였다. 또한 TIP의 양, 결정화온도, 결정화시간에 변화를 주는 실험에서는 카올리나이트의 소성 여부에 따른 차이를 알아보기 위해 카올리나이트와 메타카올리나이트 두 분류로 나누어 각각 코팅 실험을 하였다.

티타니아의 XRD에 의한 결정도 평가

카올리나이트 표면에 합성된 티타니아의 열처리에 따른 결정화 정도는 XRD 측정결과를 비교함으로써 분석할 수 있다. XRD 분석은 티타니아의 코팅여부 확인에 가장 필수적인 방법이며 정확한 정량값을 나타낸다(Cullity, 1977). 티타니아의 결정도는 카올리나이트에 코팅된 티타니아와, 표준시료로 사용된 DuPont의 금홍석(rutile)과 Aldrich의 아나타제의 XRD를 각각 측정한 후 (111), (110), (100)의 주결정면 강도를 합한 값을 서로 비교하여 다음과 같이 계산할 수 있다(Zhu *et al.*, 2000).

$$\frac{I_D}{I_S} \times 100 = \text{Crystallinity of TiO}_2 (\%) \quad (1)$$

Table 2. The effect of crystallization temperature on the crystallization of TiO₂

Reaction mixture, mole				Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)	
TiP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Stir	Aging	Crystallization		Anatase	Rutile
0.1	0.15	0.005	200	1	24	2	300	8.46	
							450	14.59	
							600	36.92	3.15
							750		65.50
							900		74.60
							1050		73.37
							1200		77.62
							1350		71.25

식 (1)에서 I_D = 시료 주결정면의 XRD 피크 강도
 I_S = 표준시료 주결정면의 XRD 피크 강도

측정기기

시료의 화학분석은 Shimadzu 사의 MXF-2001 XRF, 입도분석은 Malvern 사의 Master sizer, TGA와 DTA 분석은 Shimadzu 사의 DTG-60H (승온속도 10°C/min, Max temp. 800°C & 1450°C, Air condition)을 사용하였다. XRD 분석은 Rigaku 사의 DMAX 2500을 사용하였고 분석조건은 다음과 같다; CuKα, 30 kV, 40 mA, scan speed 4°/min, 2θ = 5°~50°.

결과 및 고찰

합성된 순수 티타니아의 결정화

합성된 티타니아의 결정화온도에 따른 결정도의 변화를 제시하였다(표 2, 그림 4). 아나타제는 결정화온도 300°C에서 형성되기 시작하여 600°C에서 가장 높은 결정도(36.92%)가 관찰되었으나, 결정도가 낮은 금홍석이 공존함으로써 600°C 부근의 결정화온도가 아나타제 상이 금홍석 상으로 상전이 되는 경계온도인 것으로 판단된다. 또한 결정화온도 750°C에서 금홍석 상만이 관찰되었으며, 900°C까지 금홍석의 결정도가 상승하지만 그 이상의 온도에서는 결정도의 변화가 크지 않았다. 따라서 결정화온도는 티타니아의 결정형태

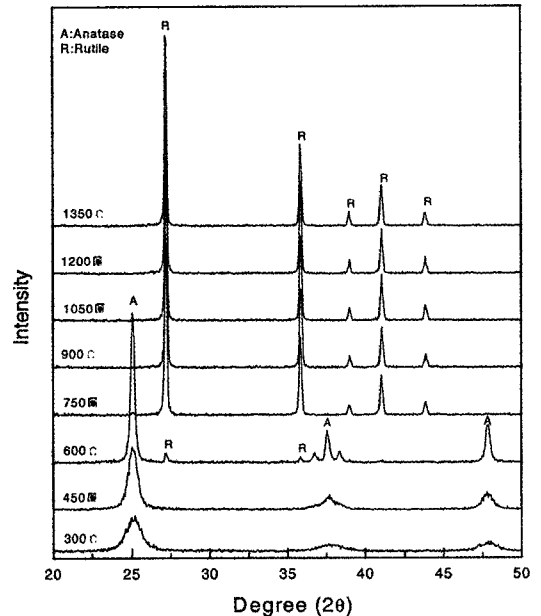


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ with crystallization temperature; TiP = 0.1 mol, H₂O/TiP = 1.5, H₂O/HCl = 30, Stirring time 1 hr, Aging time 24 hrs and Crystallization time 2 hrs

및 결정도에 영향을 미치는 중요한 요소중 하나로 판단된다.

이와 같이 결정화 온도가 상승함에 따라 티타니아의 결정 형태와 결정도가 달라졌다. 따라서 어느 한 종류의 결정(아나타제 혹은 금홍석)만을 원하거나 에너지 측면에서 볼 때 적절한 결정화 온도 범위의 조정은 매우 중요한 것이다.

Table 3. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on kaolinite powder with TIP dosage

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Kaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		
0.02	0.030	0.0010							
0.03	0.045	0.0015							3.23
0.07	0.105	0.0035							4.63
0.10	0.150	0.0050	100	50	4	24	2	900	15.18
0.13	0.195	0.0065							
0.17	0.255	0.0085							12.49

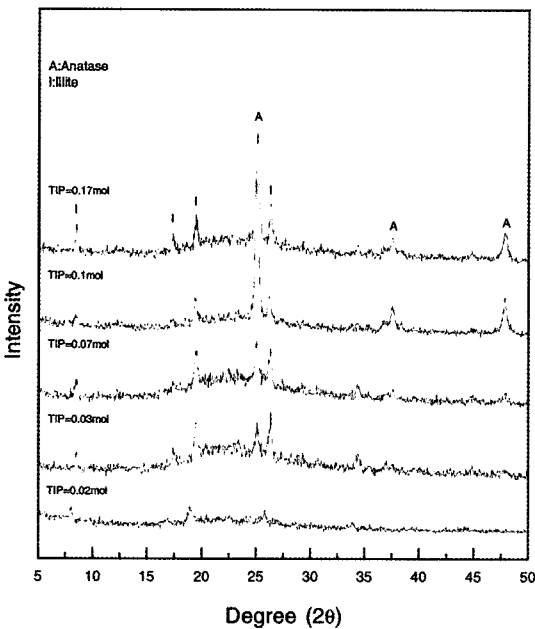


Fig. 5. XRD patterns of TiO₂ coated on kaolinite powder with TIP dosage; H₂O/TIP = 1.5, H₂O/HCl = 30, Stirring time 4 hrs, Aging time 24 hrs, Crystallization time 2 hrs and Crystallization temp. 900°C.

카올리나이트 분말의 티타니아 코팅

TIP 첨가량의 영향

카올리나이트 분말에 대한 티타니아 코팅에 있어서, 먼저 TIP의 첨가량에 따른 영향을 검토하였다. 실험조건과 생성된 아나타제의 결정도를 표 3과 그림 5에 제시하였다. TIP의 양은 0.02~0.17 몰로 증가시켜 주었으며 이때 물/TIP의 물

비는 1.5, 물/염산의 몰비는 30으로 고정하였다. 실험결과 TIP의 첨가량이 0.1 몰일 때 아나타제 결정도는 15.18%로 최대값을 나타냈지만, TIP 첨가량이 0.13 몰일 때는 반응 혼합물의 점성이 너무 강해 교반이 불가능하여 티타니아 코팅실험을 수행하지 못하였고, 0.17 몰일 때는 아나타제의 결정도가 12.5%로 다소 감소하였다. 0.02~0.07 몰까지는 교반 후에 반응물이 카올리나이트 층과 졸겔층으로 분리되었고 유동성이 강했다. 이에 반해 TIP의 양이 0.1~0.17 몰일 때는 교반 후 합성용액이 층 분리 없이 안정된 상태를 보였으며 유동성을 거의 나타내지 않았다.

메타카올리나이트에 대한 티타니아 코팅실험 결과를 표 4와 그림 6에 제시하였다. TIP의 양 및 실험조건은 상기의 서술내용과 동일하였다. TIP의 양이 증가할수록 결정도는 증가하였으며 0.13 몰을 첨가한 시료에서 가장 높은 12%의 결정도를 나타냈다. 0.03 몰까지는 티타니아의 코팅이 형성되지 않아 아나타제의 결정화가 이루어지지 않았으며 0.17 몰에서는 오히려 결정도가 11.44%로 감소하는 결과를 보여주었다. 이는 아나타제보다 금홍석이 더 안정적으로 형성되기 때문인 것으로 사료된다. TIP의 양이 0.17 몰일 때는 아나타제와 금홍석의 결정이 공존하였다(그림 6). 교반 후에 합성용액은 거의 모든 몰비에서 두 층으로 분리된 상태를 보이며 유체로 존재하였으나 0.13 몰 이상에서는 층 분리 없이 강한 점성을 나타내었다. 표 3과 4를 비교해보면 TIP 양이 동일할 때 카올리나이트에 대해 코팅한 티타니아의 아나타제 결정도가 더 높았다. 이것은 메타카올리나이트가 소성으로 인해 광물내부에 포함된

Table 4. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with TIP dosage

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		
0.02	0.030	0.0010						.	
0.03	0.045	0.0015						.	
0.07	0.105	0.0035	100	50	4	24	2	900	4.23
0.10	0.150	0.0050							10.12
0.13	0.195	0.0065							12.00
0.17	0.255	0.0085							11.44

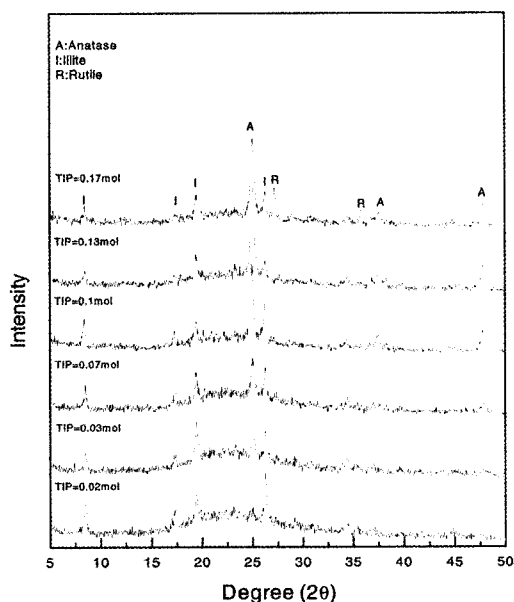


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂ coated on metakaolinite powder with TIP dosage; H₂O/TIP = 1.5, H₂O/HCl = 30, Stirring time 4 hrs, Aging time 24 hrs, Crystallization time 2 hrs and Crystallization temp. 900°C.

OH기가 제거되어 광물 표면에 대한 티타니아 코팅에 영향을 주었기 때문이다.

물+염산 혼합용액의 첨가량의 영향

반응물의 물 + 염산 혼합용액(물/염산의 몰비 = 30)의 첨가량의 변화에 따른 메타카올리나이트의 티타니아 코팅에 미치는 영향과 결정도를 조사하기 위해 TIP는 0.1 몰, 에탄올은 100 ml, 메

타카올리나이트는 50 g으로 고정하고 물 첨가량을 0.05~0.19 몰까지 변화시키면서 실험을 하였다. 실험조건과 결과를 표 5에 제시하였다. 물의 첨가량이 0.17 몰일 때 결정도는 11.26%로 가장 높았고 그 이상에서는 결정도가 감소하였다. 물 첨가량이 0.05~0.1 몰일 때 결정화가 낮은 이유는 TIP의 양에 비해 물의 양이 너무 부족하여 반응매체의 활동도가 떨어지고 원활한 가수분해가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 반응물의 몰비 중 물과 TIP의 몰비가 티타니아의 결정화에 미치는 영향이 제일 크다(Selvarah *et al.*, 1992).

교반시간 및 숙성시간의 영향

TIP 0.1 몰, 에탄올 100 ml, 메타카올리나이트 50 g, 물 0.15 몰은 고정, 즉 반응물의 조성비와 다른 실험 조건들은 일정하게 유지하면서 교반시간에 따른 아나타제의 결정도 변화를 조사하였으며, 그 결과를 표 6에 제시하였다. 교반시간이 증가 할수록 아나타제의 결정도가 증가하였으나 3 시간 이후로는 결정도의 차이가 크지 않았다.

숙성이란 용어는 겔화 또는 응집이후에 발생하는 구조적 변화들과 비가역적인 구조적 변화를 나타낸다. 숙성동안에는 고체 또는 액체상에서 모노머(monomer), 올리고머(oligomer)가 생기고, 응축, 용해, 흡착이 더 진행된다. 이처럼 숙성 상태 하에서 3개의 구별된 메커니즘이 확인되는데, 이는 응축-축합반응, 응집반응(coarsening) 그리고 결정화이다(Ragai, 1985).

카올리나이트에 티타니아를 코팅함에 있어 반응물의 숙성은 조성 및 결정화에 영향을 주는 중요한 인자이다. TIP 0.1 몰, 에탄올 100 ml, 메타

Table 5. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with H₂O/TIP mole ratio

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		Anatase
	0.05	0.0017							6.07
	0.10	0.0030							5.59
	0.15	0.0050							10.12
0.1	0.16	0.0053	100	50	4	24	2	900	10.34
	0.17	0.0057							11.26
	0.18	0.0060							7.17
	0.19	0.0063							10.61

Table 6. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with stirring time

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		Anatase
					0.5				6.61
					1				5.93
0.1	0.15	0.005	100	50	2	24	2	900	6.71
					3				9.70
					4				10.12
					5				11.51

카올리나이트 50 g, 물 0.15 몰(물/염산의 몰비 = 30)을 고정하고 숙성시간의 변화에 따른 아나타제의 결정도를 실험하였다. 반응물의 숙성시간을 6 시간에서 48시간까지 변화시킨 결과, 숙성시간이 24시간일 때 결정도가 가장 높았으며(10.21%), 그 이상 숙성시간이 길어지면 결정도는 오히려 감소했다(표 7). 이것은 숙성 시간이 너무 길어지면 핵으로 형성되었던 티탄이 용액상태로 다시 용해되기 때문이다(Brinker and Scherer, 1990). 따라서 얻어진 결과로부터 최적의 숙성시간은 24 시간 정도였다.

결정화온도의 영향

비결정질 티타니아의 열처리는 티타니아의 아나타제 상을 안정화시키고 결정화하기 위해 사용

하여 왔다(Ovenstone and Yanagisawa, 1999). 결정화 온도는 카올리나이트 분말에 코팅된 티타니아의 결정화에 뚜렷한 영향을 미친다. 건조 후에 겔은 비결정질이지만(Wang and Ying, 1999) 가열에 의해 결정화된다. 결정화온도에 따른 시료의 결정도는 보통 결정화시간의 경과에 따라 증가한다(Kominami *et al.*, 1999). 따라서 결정화시간이 경과함에 따라 티타니아 합성은 연속적인 상변화로 나타나고 열역학적으로 적합한 상이 먼저 결정화되고, 더 안정한 상으로 계속적으로 바뀌어져 간다.

반응물의 TIP, 에탄올, 카올리나이트, 물(물/염산 몰비 = 30)의 양을 각각 0.1 몰, 100 ml, 50 g, 0.15 몰로 고정하고 결정화온도를 변화시켜 가면서 코팅된 티타니아의 아나타제 결정도를 조사하

Table 7. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with aging time

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TiP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization	(°C)	Anatase
						6			7.99
						12			8.74
0.1	0.15	0.005	100	50	4	24	2	900	10.12
						36			8.83
						48			9.92

Table 8. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on kaolinite powder with crystallization temperature

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TiP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Kaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization	(°C)	Anatase
								300	.
								450	.
								600	7.08
0.1	0.15	0.005	100	50	4	24	2	750	9.55
								900	15.18
								1050	17.61
								1200	12.78
								1350	.

었다. 그 결과를 표 8에 제시하였다. 결정화온도의 증가에 따라 아나타제의 결정도가 비례적으로 증가하여 1,050°C에서 가장 높은 아나타제의 결정도(17.61%)가 관찰되었다. 그러나 1200°C 이상의 온도에서는 금홍석의 결정도가 상승함에 따라 아나타제의 결정도가 감소하였는데 이러한 결과는 아나타제 결정이 금홍석으로 상전이 되기 때문인 것으로 판단된다(그림 7). 또한 순수 티타니아 합성의 경우 300°C에서 아나타제가 형성되기 시작했으나 카올리나이트 표면에 코팅한 경우에는 600°C 이상에서 형성되었다(그림 4와 7). 이것은 가해지는 열이 온전히 티타니아의 결정화에 쓰이지 못하고 카올리나이트에 흡수되기 때문에 훨씬 더 높은 온도에서 결정화가 이루어지는 것으로 사료된다. 결정화온도 1350°C에서는 아나타제 결정이 완전히 금홍석으로 변했기 때문에 아나타제의

결정도를 측정할 수 없었다. 또한 1200°C 이상에서 관찰되는 물라이트(mullite) 및 스피넬(spinel)은 카올리나이트의 상전이 결과로 판단된다(그림 7). 일반적으로 전형적인 티타니아의 반응과정은 비결정질 → 아나타제 → 금홍석 형태이다.

일반적으로 반응물의 결정화 온도를 높여 주면 티타니아의 결정화 정도는 높아지지만 결정화 온도는 티타니아 광물의 종류와 순도에 큰 영향을 미치므로 반드시 조절되어야 한다. 일반적으로 결정화온도가 높아질 경우 반응물은 높은 밀도를 갖게 되지만 덩어리 형태의 불균일한 크기로 산출되며, 결정화온도가 낮을 경우, 균일한 입자크기를 갖는 반응물이 산출되지만 비교적 낮은 밀도를 갖게 된다(Kumar *et al.*, 1992).

카올리나이트 대신에 메타카올리나이트에 티타니아를 코팅하였을 때의 결과를 표 9에 제시하였

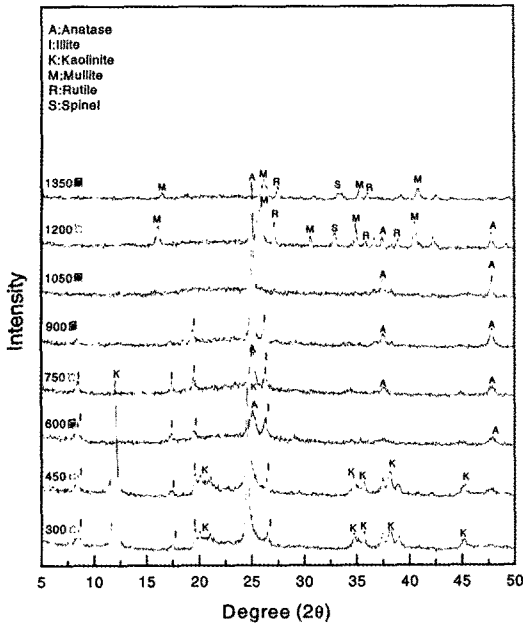


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ coated on kaolinite powder with crystallization temperature; TIP = 0.1 mol, H₂O/TIP = 1.5, H₂O/HCl = 30, Stirring time 4 hrs, Aging time 24 hrs and Crystallization time 2 hrs.

으며, 이 때의 XRD 패턴을 그림 8에 나타내었다. 1350°C를 제외한 모든 온도 영역에서 아나타제 피크가 관찰되며 결정화온도가 증가할수록 아나타제의 피크는 강하게 나타났다. 1200°C에서 결정도(17.39%)가 가장 높았으나 카올리나이트의 상변화로 인해 물라이트, 스피넬이 형성되었고 티타니아도 아나타제와 금홍석이 공존하였다(그림 8).

동일 결정화온도 범위에서 카올리나이트와 메타카올리나이트를 실험한 결과, 카올리나이트에서는 1050°C에서, 메타카올리나이트에서는 1200°C에서 각각 약 17%의 가장 높은 아나타제 결정도를 나타냈다(표 8과 9). 카올리나이트의 소성시 약 12%의 무게 감소(그림 1)는 표면적의 감소를 초래하므로 메타카올리나이트보다 상대적으로 더 많은 TIP 양을 흡착하기 때문이다. 따라서 카올리나이트 표면에 티타니아를 코팅하였을 때 생성된 아나타제의 결정도는 메타카올리나이트에서보다 더 높게 나타났다. 이와 같이 카올리나이트 표면에 코팅된 티타니아의 아나타제 결정도(1050°C, 17.61%)가 메타카올리나이트(1200°C, 17.39%)에 비해 더 낮은 온도에서 더 높은 결정도를 나타냈다. 또한

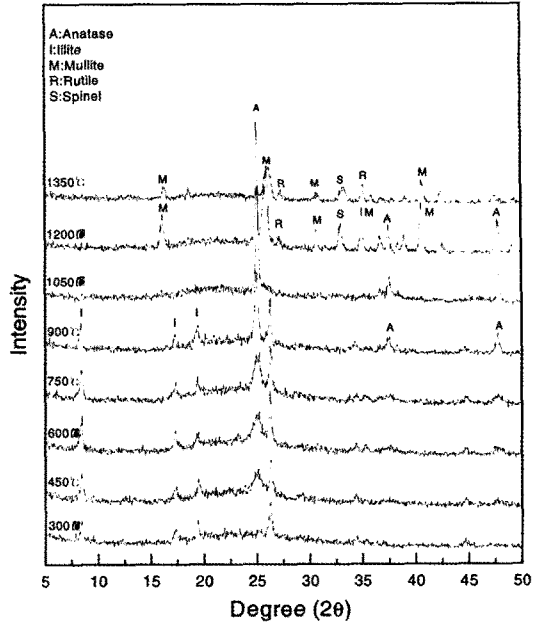


Fig. 8. XRD patterns of TiO₂ coated on meta-kaolinite powder with crystallization temperature; TIP = 0.1 mol, H₂O/TIP = 1.5, H₂O/HCl = 30, Stirring time 4 hrs, Aging time 24 hrs and Crystallization time 2 hrs.

백색도나 은폐율 등 여러 가지 특성들을 향상시키기 위해 열처리된 메타카올리나이트가 안료나 제지등에 충전제로 많이 사용되는데, 본 실험에서는 XRD 분석결과 티타니아 결정화를 위한 열처리 과정에서 카올리나이트의 소성이 이루어지는 것으로 나타났다(그림 7). 따라서 메타카올리나이트보다는 카올리나이트 분말에 티타니아를 코팅하는 것이 결정도나 에너지 효율 면에서 더 유리할 것으로 판단된다.

결정화시간의 영향

반응물의 조성비와 실험조건은 앞선 실험과 동일하게 하고 각각 카올리나이트와 메타카올리나이트에 대해 티타니아를 코팅한 후 결정화시간을 변화시켜가며 아나타제 결정도를 조사하였다. 그 결과를 표 10과 11에 제시하였다. 결정화시간을 1시간에서 24시간까지 변화시킨 결과 카올리나이트에서는 2시간에서 가장 높은 아나타제 결정도(15.18%)를 보인 반면, 메타카올리나이트에서는 12시간 가열했을 때 가장 높은 결정도(13.74%)를 나타냈다. 그러나 전체적인 결정화시간 범위에서

Table 9. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with crystallization temperature

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		Anatase
0.1	0.15	0.005	100	50	4	24	2	300	.
								450	2.86
								600	2.36
								750	5.58
								900	10.12
								1050	15.93
								1200	17.39
1350	1.19								

Table 10. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on kaolinite powder with crystallization time

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature (°C)	Crystallinity (%)
TIP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Kaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization		Anatase
0.1	0.15	0.005	100	50	4	24	900	1	13.33
								2	15.18
								4	12.41
								8	13.34
								12	13.21
								24	13.33

비교해 보면 아나타제 결정도의 차이는 거의 없었다. 즉 결정화시간의 변화가 합성된 티타니아의 아나타제 결정도에 미치는 영향은 크지 않았다.

결 론

TIP를 출발물질로 하고 용매 에탄올, 촉매 염산, 가수분해를 위한 물 등을 혼합하여 졸-겔법에 의해 카올리나이트와 메타카올리나이트 분말에 합성 티타니아를 코팅하였다. 이때 반응물의 조성, 교반시간, 숙성시간, 결정화온도 및 시간등을 변화시키면서 분말 표면에 코팅된 티타니아의 아나타제 결정화 정도를 비교·검토하였다.

TIP의 첨가량, 물/TIP의 몰비, 교반시간, 숙성시간이 증가할수록 아나타제 결정도는 증가하다

가 다시 감소하는 경향을 보였다. 또한 결정화온도가 증가할수록 아나타제 결정도는 증가하다가, 1200°C 이상의 온도에서는 아나타제에서 금홍석으로의 상전이에 의해 아나타제 결정도는 다시 감소하는 특징을 나타냈다. 결정화시간의 변화는 아나타제 결정도에 영향을 주지 못했다.

카올리나이트와 메타카올리나이트 표면에 티타니아를 코팅함에 있어서, 가장 높은 결정도를 나타낸 반응 조성비와 실험조건은 다음과 같다; TIP 0.1 몰, 물 0.15 몰, 염산 0.005 몰, 에탄올 100 ml, 카올리나이트 50 g, 교반 4시간, 숙성 24시간, 결정화온도 1050°C, 결정화시간 2시간. 이 조건에서 아나타제 결정도는 17.61%를 나타냈다.

순수 티타니아 합성의 경우, 300°C에서 아나타제 상이 생기고, 600°C에서 금홍석 상으로 변화

Table 11. TiO₂ synthesis experimental conditions and crystallinity of TiO₂ coated on metakaolinite powder with crystallization time

Reaction mixture, mole					Time (hr)			Crystallization temperature	Crystallinity (%)
TiP	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH (ml)	Metakaolinite (g)	Stir	Aging	Crystallization	(°C)	Anatase
0.1	0.15	0.005	100	50	4	24	1	900	11.74
							2		10.12
							4		11.84
							8		11.79
							12		13.74
							24		13.23

기 시작하여 750°C에서는 금홍석 상만 나타났다. 반면에 카올리나이트 표면에 코팅된 티타니아의 경우 450°C 이상에서 아나타제 상이 생기고 1050°C에서 가장 높은 아나타제 결정도를 나타냈다. 따라서 카올리나이트 표면에 코팅된 티타니아를 결정화할 경우, 순수 티타니아의 경우보다 매우 더 높은 온도가 필요하였다.

카올리나이트와 메타카올리나이트에 대해 각각 실험한 결과 카올리나이트 표면에 코팅된 티타니아의 결정도(1050°C에서 17.61%)가 메타카올리나이트(1200°C에서 17.39%)보다 더 낮은 온도에서 더 높은 결정도를 나타냈다. 또한 카올리나이트에 대한 결정화온도 변화 실험의 XRD 분석 결과, 카올리나이트의 피크가 없어진 것으로 보아 티타니아 결정화 과정에서 카올리나이트의 소성 효과도 나타났다. 따라서 메타카올리나이트 보다는 카올리나이트 분말에 티타니아를 코팅하는 것이 더 유리할 것으로 판단된다.

사 사

본 논문은 지식경제부에서 시행한 에너지·자원 기술 개발 사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

이종근 (1990) 무기재료 원료공학, 반도출판사, 서울, 42p.
 Brinker, C.J. and Scherer, G.W. (1990) SOL-GEL SCIENCE, Academic Press, Inc.
 Cullity, B.D. (1977) Elements of X-ray Diffraction, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science University of Notre Dame, 508-521.

Kominami, H., Masaaki, K., Takada, Y., Inoue, M., Inui, T., and Kera, Y. (1999) Hydrolysis of Titanium Alkoxide in Organic Solvent at High Temperatures : A New Synthetic Method for Nanosized, Thermally Stable Titaium(IV) Oxide, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3925-3931.
 Kumar, P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Okubo, T., Nagamoto, H., and Morooka, S. (1992) Densification of Nanostructured Titania Assisted by a Phase Transformation, NATURE, 358, 48-51.
 Mizuno, T., Phalippou, J., and Zaraulei, J. (1985) Evolution of the Viscosity Containing Metal Alkoxide, Glass Technology, 26, 1.
 Ovenstone, J. and Yanagisawa, K. (1999) Effect of Hydrothermal Treatment of Amorphous Titania on the Phase Change from Anatase to Rutile during Calcination, Chem. Mater., 11, 2770-2774.
 Ragai, J. (1985) Aging Studies on Some Titania Gels, J. Chem. Tech. Biotechnol., 35A, 263-269.
 Retuert, J. and Quijada, R. (2000) Titania Coating on High and Low Surface Area Spherical Silica Particles by a Sol-Gel Method, J. Mater. Chem., 10, 2818.
 Sakka, S. and Kamiya, K. (1984) Preparation of Shaped Glasses Through the Sol-Gel Method, Mat. Sci. Res., 17, 83-94.
 Schrijnemakers, K., Impens, N.R.E.N., and Vansant, E.F. (1999) Deposition of Titania Coating on Silica by Means of the Chemical Surface Coating, Langmuir, 15, 5807-5808.
 Selvarah, U., Prasadarao, A., Komarneni, S., and Roy, R. (1992) Sol-Gel Fabrication of Epitaxial and Oriented TiO₂ Thin Films, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1167-1170.
 Sugimoto, T., Okada, K., and Itoh, H. (1997) Synthesis of Uniform Spindle-Type Titania Particles by the

- Gel-Sol Method, *J. Colloid Interface Sci.*, 193, 140.
- Wang, C.C. and Ying, J.Y. (1999) Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 11, 3113-3120.
- Yi, G. and Sayer, M. (1991) Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films, *CERAMIC BULLETIN*, 70, 1173.
- Yoko, T., Kamiya, K., and Sakka, S. (1987) Photoelectrochemical Properties of TiO_2 Films Prepared by the Sol-Gel Method, *Yogyo-Kyokai-Shi.*, 95, 12.
- Zhang, J.Y. and Boyd, I.W. (2000) Titanium Dioxide Films Prepared by Photo-induced Sol-Gel Processing Using 172nm Excimer Lamps, *Surface and Coatings Technology*, 125, 424.
- Zhu, Y.F., Zhang, L., Yao, W.Q., and Cao, L.L. (2000) The Chemical States and Properties of Doped TiO_2 Film Photocatalyst Prepared using the Sol-Gel Method with TiCl_4 as a Precursor, *Applied Surface Science*, 158, 32-37.

접수일(2008년 5월 27일), 수정일(1차 : 2008년 6월 13일, 2차 : 2008년 8월 8일, 3차 : 2008년 8월 25일), 게재확정일(2008년 9월 3일)