J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 29, No. 3. September, 2012. 393~401

망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료의 합성과 특성

강국현 · 최지식 · 이진희 · 이동규†

†충북대학교 공과대학 공업화학과
(2012년 7월 23일 접수 ; 2012년 8월 22일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

Synthesis and Characterizations of Manganese and Iron Dopped Titania Pigment

Kuk-Hyoun Kang · Ji-Sik Choi · Jin-Hee Lee · Dong-Kyu Lee†

†*Dept. of Engineering Chemistry, Colleage of Engineering, Chungbuk National University Cheongju 361-763, Korea*
(Received July 23, 2012 ; Revised August 22, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 무기안료는 인체에 대한 안정성과 다른 소재와의 상용성이 우수하며, 미적 특성을 감미하기 위한 화장품, 인쇄잉크, 페인트, 건설자재 등 다양한 분야에서 관심 받고 있다. 본 논문에서는 망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료를 합성하기 위하여 수열합성법을 이용하였다. 공정 변수로는 망간 전구체의 양, 철 전구체의 양 및 하소온도 등을 변화시켰다. 제조된 안료의 최적 조건은 망간 전구체의 양이 1.0wt%, 철 전구체의 양이 1.5wt% 그리고 하소온도 550℃일 때였다. 제조된 안료는 XRD, EDS, FE-SEM, Spectrophotometer, UV-Vis Spectrometer 등으로 분석 하였다.

주제어 : 안료, 티타니아도핑, 수열합성법, 도핑, UV차단.

Abstract : Inorganic pigment is excellent at stability to human body and compatibility with different materials and has been used in a variety of field such as cosmetics, printing inks, paints, and construction materials for improving the aesthetic features. In this paper, hydrothermal synthesis method was used to prepare the manganese and iron dopped with titania pigment. As process parameters, the amount of manganese precursor and iron precursor, and calcined temperature was changed. Optimum amounts of manganese and iron dopped with titania precursor to give excellent color index was manganese 1.0wt% and iron 1.5wt% for dopped titania, and Optimum calcination temperature was 550℃. The synthesized pigments were analyzed by XRD, SEM, EDS, Spectrophotometer and UV-Vis Spectrometer.

Keywords : Pigment, Dopped Titania, Hydrothermal Method, Doping, UV bloc.

†주저자 (E-mail : dklee@chungbuk.ac.kr)

1. 서 론

아름다움을 부여함과 동시에 외부 자극으로부터 피부를 보호하는 역할을 하는 화장품은 현대인들의 미를 추구하는 경향이 증가함에 따라 그 종류와 유형이 확대되어져왔다. 이에 다양한 사용자의 요구와 수요가 증대하여 화장품 산업이 발달하였다. 이로 인한 기술력의 증가로 인체에 독성이 없이 피부에 사용할 수 있으며, 다양한 특성을 지닌 소재가 개발되었다[1-3]. 이러한 화장품은 사용목적에 따라 기초화장품, 색조화장품, 바디화장품, 두발화장품, 구강화장품 및 방향화장품 등으로 분류된다. 이 중 사람들의 외형을 아름답게 꾸며주는데 가장 큰 역할을 해주는 제품은 색조화장품이다. 여러 색조화장품 중 베이스 메이크업을 목적으로 하는 파운데이션, 메이크업 베이스, blemish balm 등은 사람의 피부색상과 유사한 안료를 이용하여 제조한다. 이때 사용되는 안료는 무기안료로서 산화알루미늄, 운모, 이산화티탄 및 실리카 등을 기질로 사용하여 제조되어진 안료가 주를 이룬다. 이 중 산화력과 은폐력이 매우 높고 거의 모든 용매에 녹지 않아 안정한 물질인 이산화티탄이 가장 많이 사용된다. 이는 환경 및 인체에 무해하여 향장재료로서 많이 사용되며, 자외선 차단 및 색조 화장품 시장에서 주로 사용되어지고 있다[4-6]. 또한 이산화티탄은 높은 친수성을 나타내어 유화 제형에서 안정성이 높게 평가되어진 원료로서 크게 주목 받고 있는 소재 중 하나이다[7-9]. 이산화티탄에 금속염을 코팅하거나 도핑함으로서 피부톤과 유사한 안료를 제조할 수 있다. 특허 PCT/GB04/02891에서는 이산화티탄에 망간(Mn), 코발트(Co), 바나듐(V), 크롬(Cr), 구리(Cu), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 납(pb), 은(Ag), 지르코늄(Zr), 아연(Zn) 등의 금속을 도핑하여 베이지색 안료를 제조하였으며, 대한민국 특허 제 0598496호에서는 이산화티탄에 티타늄이온(Ti^{4+})을 망간이온(Mn^{2+})으로 부분적으로 치환하여 피부톤과 유사한 색상의 안료를 제조하였다. 두 안료의 경우 어두운 계열의 베이지톤으로 제조되어졌으며, 이를 한국인의 피부와 보다 흡사하게 하기위해서는 보다 밝은 계열의 베이지톤으로의 제조가 필요하다[10-12].

본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 철과 망간이 도핑된 이산화티탄 안료의 합성을 통해 보다 밝은 계열의 베이지톤 안료를 제조하였다. 초기 철을 함유하지 않는 망간이 도핑된 이산화티탄 안료 합성 시 망간 전구체의 양을 조절하여 최적의 망간 전구체 첨가량을 선정하였다. 선정된 망간 전구체의 양을 고정시킨 후 철의 전구체 양 및 하소온도를 달리하여 피부톤과 유사한 밝은 계열의 베이지색 안료를 제조하였다. 제조된 안료는 XRD, EDS, FE-SEM, UV-Vis Spectrometer, Spectrophotometer 등을 이용하여 특징을 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

이산화티탄에 철과 망간이 도핑된 베이지색 안료를 제조하기 위해 사용된 물질은 다음과 같다. 안료의 코팅기질로는 상업적으로 상용화되어있는 이산화티탄인 CR-50(titania, TiO_2, 95%, ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.)을 사용하였으며, 광촉매 활성의 조절과 안료의 색을 조절하기 위한 망간 전구체로서 탄산망간(manganese carbonate, $MnCO_3$, HANAWA PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)을 사용하였다. 이산화티탄 안료에 붉은색을 가미하기 위한 철 전구체로 염화철(iron(Ⅲ) chloride hexahydrate, $FeCl_3$, 97.0%, SHYNYO FURE CHEMICAL Co., LTD.)을 사용하였으며, pH 조절을 위해 염산(hydrochloric acid, HCl, 35 ~ 37%, SAMCHUN FURE CHEMICAL Co., LTD.)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

철과 망간이 도핑된 베이지색 이산화티탄 안료의 기본 제조법은 다음과 같다. 망간 전구체인 탄산망간 0.105 g과 증류수 200 mL를 비커에 넣고 혼합한 후 온도를 65℃까지 상승 시킨 후 온도를 유지 하며 교반한다. 온도가 유지된 용액에 기질인 이산화티탄 CR-50을 5 g 첨가한 후 교반속도는 200 rpm으로, 반응온도는 65℃로 30분간 유지한다. 기질과 망간 전구체가 용해된 용액에 염산을 이용하여 pH를 2.5 ~ 3.0으로 조절한다. 20 mL의 증류수에 염화철을 0.363 g을 용해시킨 염화철 수용액을 pH가 조

절된 용액에 첨가한다. 첨가 완료 후 10분간 교반을 더 시켜준 뒤 반응을 종료한다. 반응 종료 후 30분간 정치시켜 얻은 용액을 5000 rpm으로 15분간 원심분리한 뒤, 120℃에서 2시간 동안 건조시켜준다. 얻어진 분말을 550℃에서 4시간 30분간 소성하면 철과 망간이 도핑된 베이지색 이산화티탄 안료가 제조되어진다[13]. 공정변수로는 망간, 철 전구체의 양 및 하소온도 등을 각각 변화시켜주었다. Fig. 1은 안료의 제조과정을 나타낸 모식도이며, 이에 따른 공정변수는 Table 1에 나타내었다.

2.3. 분석

생성물의 결정성과 조성을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Model RTP300RC, Rigaku Co., Ltd.)를 이용하였다. 입자의 형태와 표면 특성을 확인하기 위해 전계방사주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, Model LEO-1530FE, Hitachi Co.)을 이용하였으며, 생성물의 성분원소 확인을 위해 에너지 분산형 분광계(Energy Dispersive Spectroscopy, IXRF Analyzer Model 550i)를 이용하였다. 색상 분석은 색차계(Spectrophotometer, Konica Minolta Sensiny CM-2500C)를 통해 CIE 값을 분석하여 제조된 샘플의 색상특성을 확인하였다. 안료의 광촉매 특성을 알아보기 위해 아조계 염료인 메틸렌블루를 광분해 확인물질로 선정하여 1.00 ppm의 농도로 표준용액을 제조하였다. 표준용액의 흡수극대 파장을 알아보기 위해 분광광도계(UV-Vis Spectrometer, Perkin-Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer)를 사용하여 200 ~ 750 nm 범위에서 파장변화를 측정하였다. 메틸렌블루의 흡

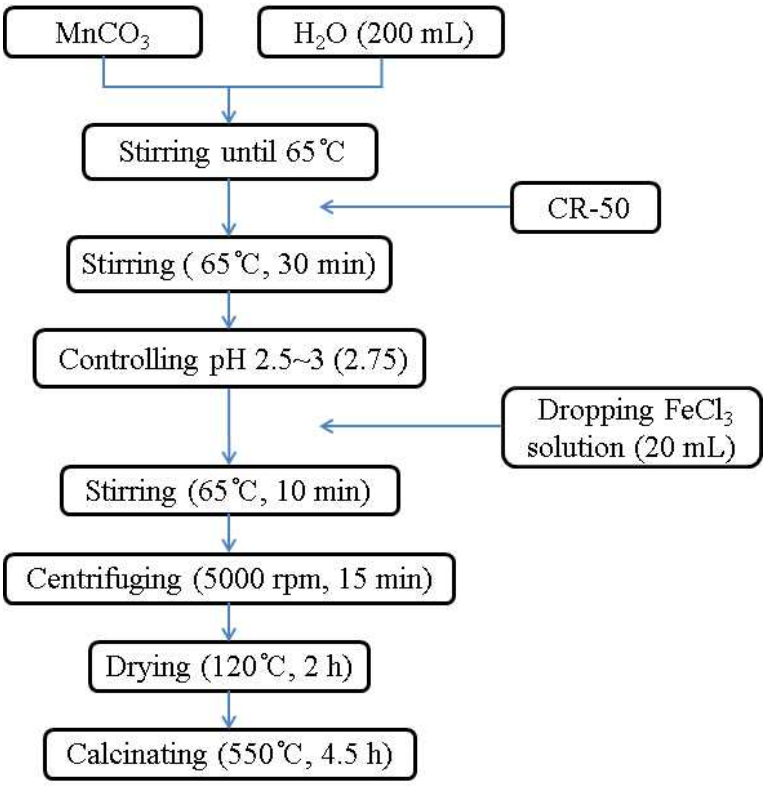

Fig. 1. Preparation procedure of titania pigment dopped with iron and manganese.

Table 1. Formulation of Reaction Material for Titania Pigment dopped with Iron and Manganese

	CR-50	$MnCO_3$		$FeCl_3$		Calcinating
	(g)	(g)	(wt%)	(g)	(wt%)	Tem.(℃)
M-1	5.0	0.021	0.2			550
M-2		0.042	0.4			
M-3		0.063	0.6			
M-4		0.084	0.8			
M-5		0.105	1.0			
M-6		0.126	1.2			
M-7		0.147	1.4			
M-8		0.168	1.6			
M-9		0.189	1.8			
M-10		0.210	2.0			
M-11	5.0	0.105	1.0	0.121	0.5	550
M-12				0.242	1	
M-13				0.363	1.5	
M-14				0.484	2.0	
M-15	5.0	0.105	1.0	0.363	1.5	450
M-16						500
M-17						600
M-18						650

수극대파장은 660 nm이며, 이를 기준으로 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

제조된 생성물의 결정성을 확인하기 위한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 기질로 사용된 이산화티탄, (b)는 1wt%의 망간이 도핑된 이산화티탄 안료, (c)는 1.5wt%의 철과 1wt%의 망간이 도핑된 이산화티탄 안료의 그래프이다. 각각의 피크를 비교한 결과 이산화티탄의 주요피크인 2Θ = 27.525°, 36.252°, 41.345°, 54.513°, 56.747°, 69.114° 등이 일치하는 것으로 보아 망간과 철의 도핑 후에도 이산화티탄의 결정성은 변화하지 않음이 확인되었다. 1wt% 망간이 도핑될 경우 망간의 피크인 2Θ = 52.615°, 60.705°, 65.940°에서 나타나며, 이산화티탄의 피크가 감소하는 것을 볼 수 없다. (c)의 도핑결과 (b)와 같이 이산화티탄의 2Θ = 11.343°, 28.954°, 31.654°의 피크가 사라지는데 이를 통해 망간과 철의 도핑이 이루어짐이 확인되었다.

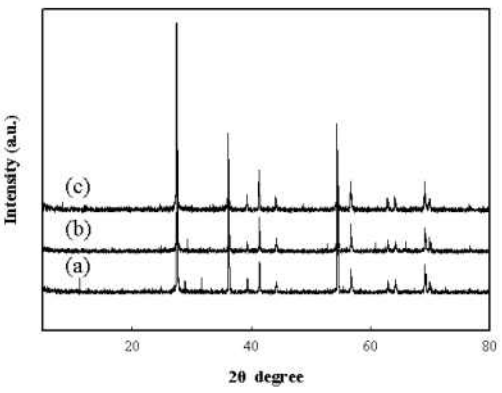

Fig. 2. XRD pattern of (a) titania substrate, (b) titania dopped with 1wt% manganese, (c) titania dopped with 1wt% manganese and 1.5wt% iron.

3.2. SEM 분석

이산화티탄 기질 위에 도핑된 철과 망간 입자의 크기 및 형상을 확인하기 위한 SEM 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 기질인 이산화티탄, (b)는 1wt%의 망간을 도핑한 안료, (c)는 망간 1wt%와 철 1.5wt%를 도핑한 안료이며, 각 이미지내 작은 사진은 입자의 전체적인 부분을 나타낸 것이다. 기질인 이산화티탄 입자는 타원형이며 크기가 다양한 입자임을 볼 수 있다. 또한 망간 또는 망간과 철을 도핑한 (b)와 (c)는 반응 후 입자의 크기나 형태가 변화하지 않은 것을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 망간과 철이 이산화티탄의 입자 크기와 형태에 영향 없이 도핑됨을 확인할 수 있었으며, 이때 입자의 크기는 100 ~ 200 nm였다.

3.3. EDS 분석

안료의 성분을 확인하기 위한 EDS 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 기질로 사용된 CR-50의 이산화티탄 분석결과인 (a)의 경우 이산화티탄의 주성분인 산소와 티타늄으로 구성됨이 확인되며, 알루미늄, 실리콘, 인 등이 함유된 것을 분석할 수 있었다. 1.0wt%의 망간이 도핑된 이산화티탄 안료인 (b)는 기질에서 관측된 성분 외에 도핑을 위해 사용된 망간의 성분이 측정되며, 이를 통해 망간이 도핑 되었음을 확인할 수 있었다. (c)는 1.5wt%의 철과 1.0wt%의 망간이 도핑된 이산화티탄 안료의 결과이며, 기질의 성분 외에 망간과 철의 성분이 포함되어 있는 것을 통해 기질에 망간과 철이 도핑 되었음을 확인할 수 있다.

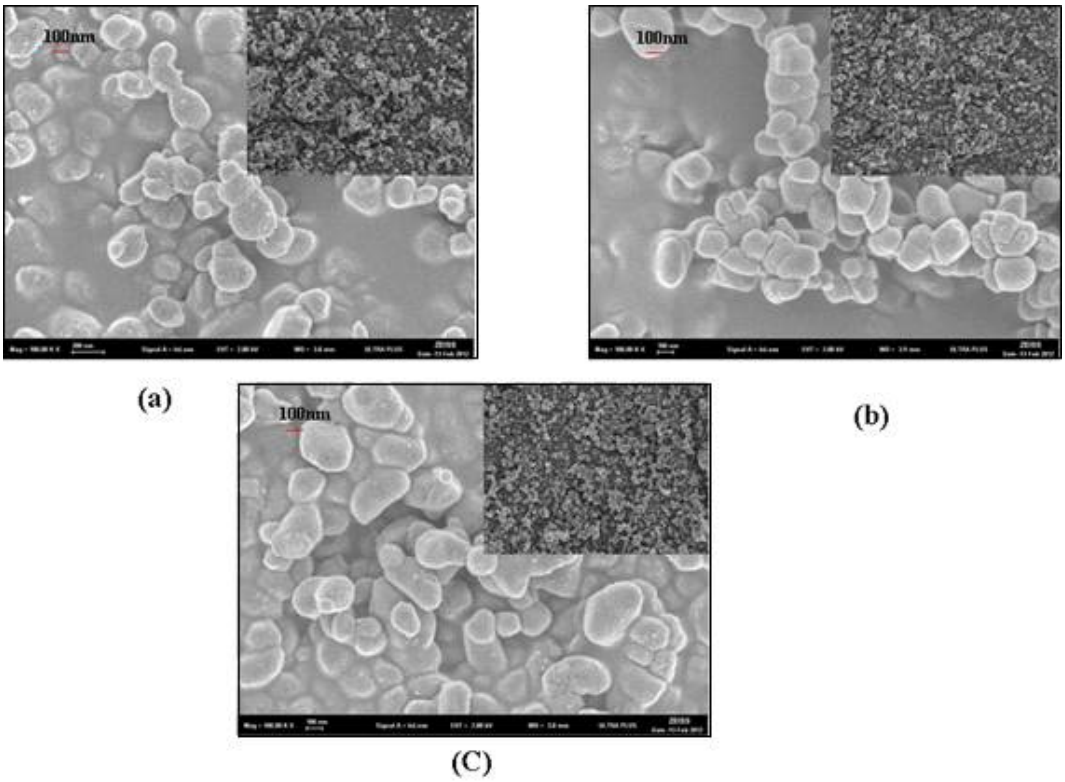

Fig. 3. SEM images of (a) titania substrate, (b) titania dopped with 1wt% manganese, (c) titania dopped with 1wt% manganese and 1.5wt% iron.

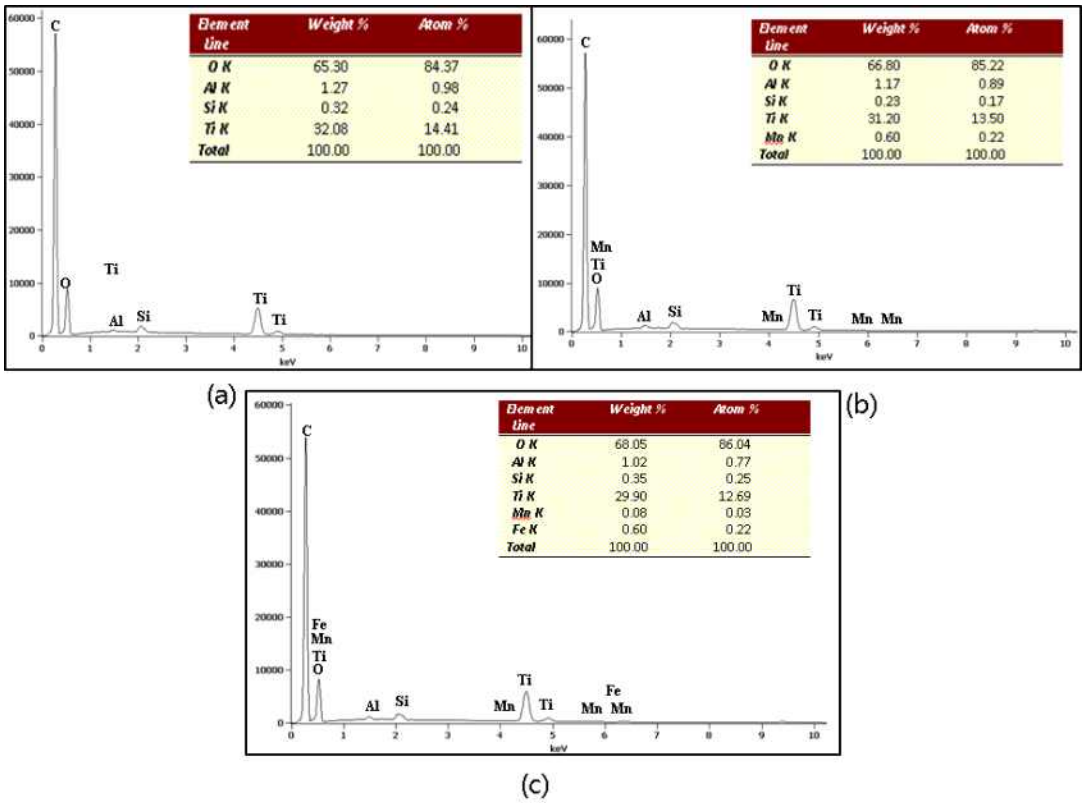

Fig. 4. EDS analysis of (a) titania substrate, (b) titania dopped with 1.0wt% manganese, (c) titania dopped with 1.0wt% manganese and 1.5wt% iron.

3.4. CIE 값 분석

제조된 안료의 색차계 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. L* 값은 명도를 나타내며 100일 때는 흰색, 0일 때는 검정색을 나타낸다. a* 값은 (+)일 때에는 붉은색을 (-)일 때는 녹색을 나타내며, b* 값은 (+)일 때 노란색을 (-)일 때 청색을 나타낸다.

M-1 ~ M-10은 망간이 도핑된 이산화티탄 안료로서 M-1은 망간 전구체를 기질 대비 0.2wt%를 첨가하였으며, M-2 ~ M-10은 망간 전구체의 양을 0.2wt%씩 증가시켜 제조한 안료이다. 망간 전구체의 양이 0.2wt%에서 1.0wt%까지 증가할수록 명도 값이 감소하는 경향이 나타나는 것을 통해 생성물의 색상이 점차 어두워지는 경향을 보인다. 망간 전구체의 양이 1.2wt%가 되었을 때 명도가 1.0wt%일 때보다 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이후 다시 감소하는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 최적의 망간 전구체의 양으로는 가장 낮은 명도 값을 가지는 1.0wt%일 때를 선정하였다. 이 때 생성물의 색은 엷은 노란 빛을 나타내었다.

망간과 철을 함께 도핑한 이산화티탄 안료를 M-11 ~ M-14에 나타내었다. 철 전구체의 양이 증가할수록 a* 값이 증가하는 것을 통해 도핑되는 철의 양이 많아질수록 생성물의 색상이 붉어지는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이 중 철 전구체 함량이 1.5wt%인 M-13 샘플은 피부에 발랐을 때 피부톤과 가장 흡사함을 확인하였으며, 이를 통해 최적의 철 전구체의 양을 1.5wt%로 선정하였다.

M-15, 16, 12, 17, 18은 철 전구체의 양을 1.5wt%로 망간 전구체의 양을 1.0wt%로 고정한 후 하소 온도를 각각 450, 500, 550, 600, 650℃로 변화시킨 결과이다. 초기 450℃에서 온

도가 증가함에 따라 붉은색의 정도를 나타내는 a* 값이 증가하나 600℃이상의 온도에서는 오히려 a* 값이 점차 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 하소 온도가 너무 높을 경우 화합물의 탄화가 발생하여 나타나는 것으로 알 수 있다. 따라서 최적의 하소온도는 가장 적정의 붉은색을 나타내는 550℃로 선정하였다.

공정변수의 변화를 통해 제조한 결과 기질인 이산화티탄 5g, 망간 전구체의 양 1wt%, 철 전구체의 양 1.5wt%로 첨가하고 550℃로 하소하였을 때 가장 최적의 조건임을 확인할 수 있었다.

Table 2. CIE Value of Titania Pigment dopped with Manganese and Iron

	CIE value		
	L*	a*	b*
M-1	92.43	-0.38	-1.57
M-2	91.29	-0.83	1.57
M-3	90.56	-0.55	1.34
M-4	90.17	-0.31	0.54
M-5	89.58	-0.82	3.74
M-6	90.35	-2.14	8.38
M-7	90.07	-2.55	10.77
M-8	90.06	-2.14	8.31
M-9	89.78	-2.30	9.70
M-10	90.31	-1.80	5.58
M-11	91.51	-0.53	2.53
M-12	90.27	0.35	6.28
M-13	89.69	0.87	9.08
M-14	88.04	1.64	15.31
M-15	90.80	-0.43	5.81
M-16	90.23	-0.16	7.44
M-17	89.47	0.39	10.51
M-18	90.69	-0.21	6.40

L* : brightness, a* : + red, - green,
b* : + yellow, - blue

3.5. 광촉매 특성 및 분석

이산화티탄 안료, 및 망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료의 광분해 효율을 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. C_0는 메틸렌블루 혼합시 초기 농도이며, C_x는 UV조사 후 변화된 농도를 나타낸다. 두 안료 모두 시간이 지날수록 광분해효율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 기질만 사용하였을 때 보다 망간과 철을 도핑 하였을 때 광분해효율이 전반적으로 낮게 측정된다. 이를 통해 제조된 베이지색 안료는 망간과 철의 도핑 효과에 의해 이산화티탄의 광촉매 활성을 낮추어 주는 것을 확인할 수 있었다.

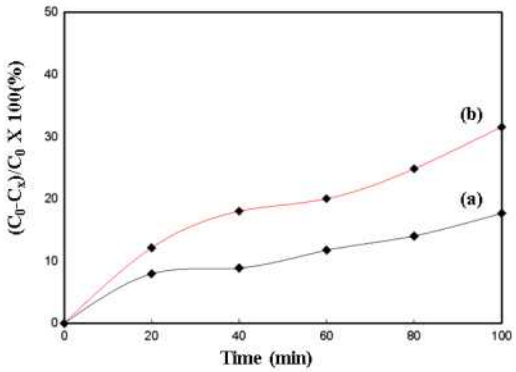

Fig. 5. Decomposition efficiency of methylene blue on (a) titania dopped with 1wt% manganese and 1.5wt% iron, (b) titania substrate.

3.6. 분광광도계 분석

망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료와 기질인 CR-50의 분광광도계 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. UV영역에서의 최대 흡수 피크는 두 샘플 모두 320 nm에서 나타났으며, 280 ~ 340 nm까지의 UV 흡수 피크를 보이는 것으로 보아 UV-B를 흡수하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료는 기질인 CR-50과 거의 유사한 결과 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 티타늄 이온 대신 도핑된 망간과 철이 이산화티탄 자체의 특성을 변화시키지 않고 자외선 차단 능력을 유지 하는데 문제가 없음을 보여준다. 이를 통해 망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료가 효과적인 자외선 차단 효과를 나타내는 것을 확인할 수

있었다.

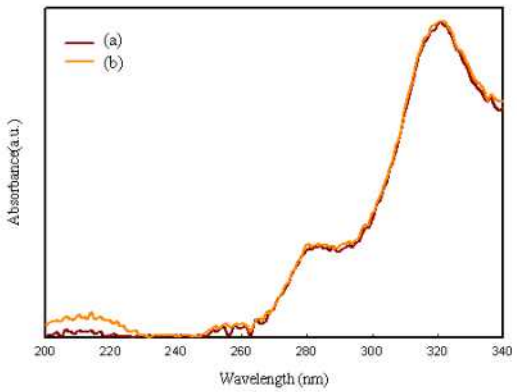

Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of (a) titania dopped with 1wt% manganese and 1.5wt% iron, (b) titania substrate.

4. 결 론

이산화티탄 기질위에 철과 망간이 도핑된 안료를 수열합성법을 이용하여 제조하였다. 최적의 도핑 조건을 확인하기 위해 망간 전구체의 양, 철 전구체의 양 및 하소온도를 조절하여 밝은 계열의 베이지색 안료를 제조하였으며, 그 특성을 알아보았다. 자외선 차단능력은 분광광도계를 활용하여 알아보았으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 망간 전구체의 양이 증가하면 명도 값이 낮아지는 경향성을 나타내며, 기질 대비 1wt%일 때 최적의 색상을 나타내었다. 철 전구체의 양이 증가하면 붉은색을 나타내는 정도인 a* 값이 증가함을 확인하였으며, 철 전구체의 양이 1.5wt%일 때 피부톤과 가장 흡사하였다.
2. 하소온도를 각각 450 ~ 650℃ 범위에서 50℃ 간격으로 변화시킨 결과, 온도가 증가함에 따라 a* 값이 증가하다가 600℃ 이상부터는 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, 550℃에서 최적의 색상을 나타내었다.
3. 분광광도계 분석을 통해 망간과 철이 도핑된 이산화티탄 안료가 자외선 영역의 파장을 흡수하는 것을 확인함으로서 효과적인 UV-B 자외선 차단 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연공동기술개발사업(No. 00047708) 연구수행으로 인한 결과물임을 밝히며, 중소기업청과 참여기업인 (주) 젠텍에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. A. Kwak, E. Y. Choi, and B. S. Chang, Characteristics of Pearlescent Pigment using in Make-up Cosmetics, *Korean J. Microscopy*, **39**, 41 (2009).
2. D. K. Lee, J. H. Lee and S.-Y. Park, Prearation and Characteristics of Carmine Coated Mica Pearlescent Pigment, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**, 511 (2008).
3. D. K. Lee and K. S. Lee, Synthesis and Characteristic of Ferric Ferrocyanide Coated Titania/Mica Pealescent Pigments by Hydrothermal Synthesis Method, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **28**, 335 (2011).
4. N. N. Lichtin and M. Sadeghi, Oxidative Photocatalytic Degradation of Benzene Vapor over TiO_2, *J. Photochem. Photobiol., A.*, **113**, 81 (1998).
5. L. G. Devi and G. M. Krishnaiah, Photocatalytic Degradation of ρ-amino-azo-benzene and ρ-hydroxy-azobenzene using Various Heat Treated TiO_2 as the Photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol., A.*, **121**, 141 (1999).
6. W. Wang, L. W. Chiang, and Y. Ku, Decomposition of Benzene in Air Streams by UV/TiO_2 Process, *J. Hazard. Mater.*,

B101, 133 (2003).
7. H. I. Hsiang and S. C. Lin, Effects of Aging on the Kinetics of Nanocrystalline Anatase Crystallite Growth, *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 275 (2006).
8. A. Burns, G. Hayes, W. Li, J. Hirvonen, J. D. Demaree, and S. I. Shah, Neodymium Ion Dopant Effects on the Phase Transformation in Sol-gel Derived Titania Nanostructures, *Mater. Sci. Eng., B.*, **111**, 150 (2004).
9. J. M. Wu and T. W. Zhang, Photodegradation of Rhodamine B in Water Assisted by Titania Films Prepared through a Novel Procedure, *J. Photochem. Photobiol., A.*, **162**, 171 (2004).
10. R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla, and V. H. Lara, Influence of Manganese Ions on the Anatase-rutile Phase Transition of TiO_2 Prepared by the Sol-gel Process, *Mater. Lett.*, **54**, 397 (2002).
11. I. Othman, R. M. Mohamed, and F. M. Ibrahem, Study of Photocatalytic Oxidation of Indigo Carmine Dye on Mn-supported TiO_2, *J. Photochem. Photobiol., A.*, **189**, 80 (2007).
12. M. M. Mohamed, I. Othman, and R. M. Mohamed, Synthesis and Characterization of MnO_x/TiO_2 Nanoparticles for Photocatalytic Oxidation of Indigo Carmine Dye, *J. Photochem. Photobiol., A.*, **191**, 153 (2007).
13. L. G. Devi, N. Kottam, and S. G. Kumar, Preparation and Characterization of Mn-Doped Titanates with a Bicrystalline Framework : Correlation of the Crystallite Size with the Synergistic Effect on the Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 15593 (2009).