

## 광변색성 무기분체의 제조 연구

서동성\*, 강세훈\*, 윤주식\*\*  
 \*㈜엘지화학 화장품 연구소, \*\*㈜엘지금속 기술 연구소

## A Study of Preparation for Photochromic Inorganic Powders

D.S.Seo\*, S.H.Kang\*, J.S.Yoon\*\*  
 \*LG Chemical Cosmetic Research Institute, \*\*LG Metal Research Institute

## 1. 서론

외부 자극에 의해 물체의 색이 가역적으로 변화하는 현상을 크로미즘이라고 하며, 그 자극원으로는 빛, 열, 전기, 용매 등이 있고, 이중 빛에 의한 것이 가장 민감하며 이용 가능성이 높다. 광변색(photochromism) 현상을 갖는 이산화티탄의 제조는 티탄광<sup>1)</sup>에서 출발하여 광물 속에 포함되어 있는 불순물인 철분을 유효하게 제거함으로써 순도 높은 원료를 얻고 자 이에 대한 광변색 연구<sup>2-6)</sup>가 진행되어 왔다.

이산화티탄의 광변색은 몇 가지 설이 있으나, 이산화티탄의 자신에 의한 것<sup>1)</sup>과 이종의 천이금속 또는 천이금속산화물의 오염(contamination)이나 첨가(doping)<sup>2-6)</sup>에 의해 광변색이 증폭되어 발생하는 두 가지로 요약될 수 있다.

첫째, 이산화티탄의 광변색은 조사된 자외선에 의해 표면에 있는 산소 원자가 제거되어 정공(positive hole)이 생성되고 산소가 제거된 부위의 티탄 원자는 분극하게 된다. 분극한 티탄 원자가 존재하는 이산화티탄 표면은 순수한 백색이 아닌 푸른 빛의 백색을 띠게 되고 자외선이 조사되지 않은 것과는 백색도의 차이를 보이는 것은 잘 알려진 사실<sup>1)</sup>이다. 이러한 자외선에 의한 표면 산소의 제거와 부족 현상은 광변색의 원인일 뿐만 아니라 백아화(chalking)<sup>1,7)</sup> 및 촉매능<sup>1,7)</sup>의 원인으로 알려져 있어서 이에 대한 표면처리<sup>9)</sup> 등의 연구가 진행되고 있다. 이산화티탄의 산소 부족으로 인한 결정 격자의 결합길기와 색상의 변화를 루틸 단결정 측정결과가 정량적<sup>10)</sup>으로 보여준다.

둘째, 이종의 천이금속 첨가에 의한 광변색은 이산화티탄에 망간, 철, 바나듐 등의 발색 원소인 천이금속이 혼입되면 이산화티탄의 백색도를 저하시키며<sup>1)</sup>, 광변색의 원인으로 작용한다. 철의 경우<sup>2)</sup> 3가의 이온이 4가로 1개의 전자의 수수에 의해 red에서 black으로 가역적으로 변화하며<sup>4,11)</sup>, 이때 필요한 여기 에너지는 388nm(약 3.2eV)<sup>7)</sup> 정도로 충분하기 때문에 철이 혼입된 이산화티탄은 큰 폭의 색상변화를 갖는 광감응체로 사용할 수 있다.

본 연구에서는 이산화티탄의 광변색성을 Fe의 첨가로 증폭시켜 실용적인 광변색성 무기분체를 제조하고자 하였으며, 수식제로 몇 가지 알카리금속산화물을 사용하여 수행하였다.

## 2. 실험

## 2.1 시료

광변색성 무기분체를 제조하기 위한 모체로 아나타제형 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>, Sun chemical)을 사용하였고, 첨가용 철로 산화제이철(Red Oxide, Sun chemical), 수식제(modifier)로 실리카(SiO<sub>2</sub>, Junsei chemical), 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>, Yakuri chemical), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sinyaku chemical), 규산소다(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Junsei chemical)를 사용하였다.

## 2.2 제조 공정

광변색성 무기분체의 제조는 습식처리 소결공정(wet-treated calcination process)으로 제조하였으며 자세한 제조 공정은 Fig-1에 나타내었다. 제조에 사용된 혼합과 분쇄는 hammer mill과 labo mill 및 ribbon mixer를 사용하였고, 규산소다 수용액을 spray gun을 사용하여

에어졸로 분무하여 투입한 후, dry oven으로 수분을 건조하였고, 소결은 electric furnace를 사용하였다.

이산화티탄에 대해 산화제이 철을 1% 이내로 혼합하여 분쇄하고 여기에 수식제로 실리카, 탄산칼슘, 알루미늄으로 된 혼합 물을 10% 이내의 일정비로 투입하고, 규산소다 수용액을 분무하여 투입한 후 혼합하고 건조한다. 이것을 900℃로 3시간 소결한 후, 로냉하고 분쇄하여 광변색성 무기분체를 얻었다.

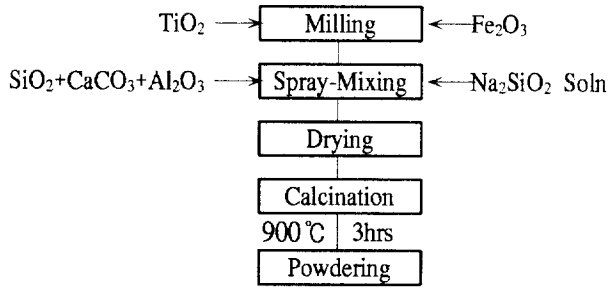


Fig-1 Preparation of photochromic powders by wet process

### 2.3 측정 및 기기

광감응 분체에 대한 물성은 다음의 측정 기기를 사용하였다. 색상을 측정을 위한 시편은 니트로셀룰로오스 수지에 20wt% 분산한 필름을 제작하여, 색차계(CR-200)로 헌터의 Lab 좌표 상의 총색상 변화량(ΔE)을 구하였다. 조사하는 광원으로는 일광 및 할로겐 램프를 사용하였다. 무기분체의 광 조사 전후의 스펙트럼 측정은 UV/VIS spectrophotometer를 사용하였고, 결정 상태의 변화를 알아보기 위하여 XRD를 사용하였고, 입자관찰을 위해 전자현미경(SEM)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 색상변화 경향

광변색성 무기분체에 일광을 조사하여 얻은 색상변화 형태를 Fig-2에 나타내었다. 일광조사에 의해 광변색성 무기분체는 백색도는 90에서 70으로 현저히 감소하였고, 이러한 변화는 광 조사후 30초 이내에 총변화의 80% 이상이 변화하였고, 30분 정도에서 색상의 변화가 더 이상 진행하지 않는 Saturated value를 나타내었다. 색상 변화 경향은 지수 함수적으로 감소함을 보여준다. 총색상변화(ΔE)의 대부분은 명도변화(ΔL)에 의한 것이다.

한편, 광의 조사로 색상이 변한 무기분체는 광이 차단되면 원래의 색상으로 되돌아온다. dark room에 보관한 광감응성 무기분체의 색상회복 경향을 Fig-3에 나타내었다. 광의 조사에 의한 색상변화 경향과는 달리 회복은 상당히 느린 속도로 되돌아오며 완전히 원래의 색상회복은 실온에서 24시간 이상이 필요함을 알 수 있고, 이것은 광변색 메커니즘과 색상회복 메커니즘의 차이가 있음을 나타낸다.

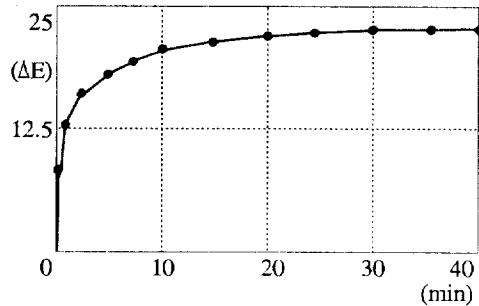


Fig-2 Color change photochromic powders

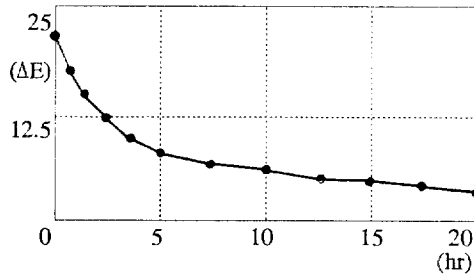


Fig-3 Color recovery of photochromic powders

### 3.2 첨가량과 제조조건에 영향

광감응성 무기분체의 Fe첨가량과 광변색의 상관관계를 조사한 결과는 0.25wt%의 첨가량에서 최대값 23을 보이다 급격히 감소하고 1wt% 부근에서 완만히 감소한다.

한편, 이산화티탄은 823°C에서 아나타제형에서 루틸형으로 결정형의 전상<sup>21)</sup>이 일어나기 시작한다. 이러한 결정의 변화가 광변색성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나<sup>10)</sup>, 소결온도에 따른 색상변화는 Fig-4에서와 같이 900°C에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이것은 이산화티탄의 결정구조에서 anatase가 rutile보다 Fe의 침입이 보다 용이하기 때문이며 소결시간을 고려할 때 900°C, 3시간의 조건에서는 완전한 전상을 기대할 수 없다(Fig-9).

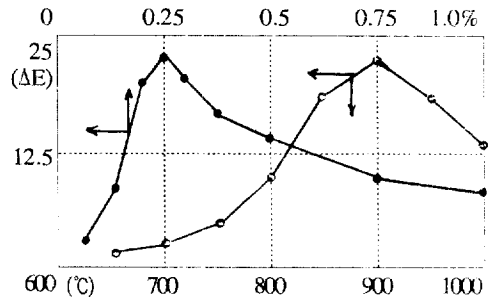


Fig-4 Color change of sintering temperature(°C) and doping amount of iron oxide(wt%)

### 3.3 조사파장과 온도의 영향

이산화티탄은 자외선에 의해 표면의 산소원자의 제거뿐만 아니라, 표면 또는 표면 가까운 내부에서 자유전자와 정공(positive hole)이 생성되어 이들이 표면 또는 내부에서 이동할 수 능력<sup>7)</sup>이 있는 것은 잘 알려져 있다. 이때 전자가 금제대에서 전도대로 여기되는 에너지를 band gap energy( $E_g$ )라 하며, 이산화티탄의  $E_g$ 은 388nm(약3.2eV)<sup>7)</sup>이고 자외선에 의해 광변색이 일어나는 사실이 Fig-5의 조사파장에 의한 광변색 결과와 잘 일치한다.

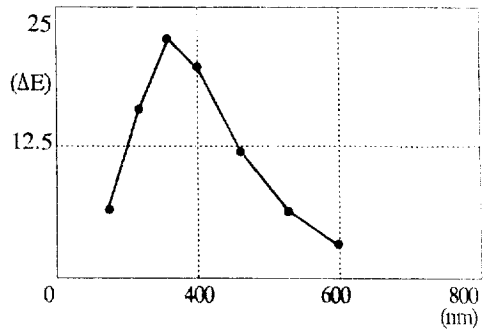


Fig-5 Color change by irradiation wavelength

또한 온도의 영향은 Fig-3의 결과에 의하면, 광변색 무기분체의 색상회복은 실온에서 원래대로 회복되기 위해서는 24시간 이상이 필요하지만 이들 무기분체를 가열할 경우, 쉽게 색상회복 속도를 단축할 수 있다. 이것은 기저상태에서 여기상태로, 여기상태에서 기저상태로 변환되는 메커니즘이 차이<sup>11)</sup>가 있음을 나타낸다. Fig-6에 가열한 상태에서 광을 조사할 경우의 색상변화를 나타내었다. 온도가 높을수록 색상변화 속도와 회복속도가 비슷하여 총색상변화는 거의 없었다.

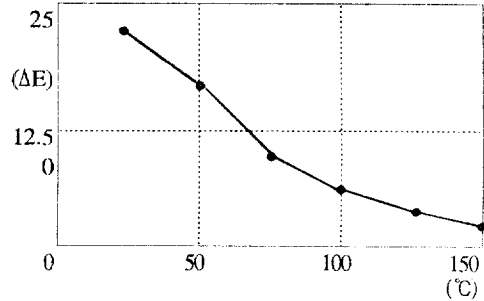


Fig-6 Color recovery by exposure temperature in dry oven

### 3.4 광학특성

광감응성 무기분체가 주로 자외선에 의해 구동되고 열에 의해 원상 회복된다는 사실은 파장의존성과 노출온도의 영향을 측정한 결과로 알 수 있으며 이들의 총체적 결과로 자외선 및 가시광선 영역의 광반사율 스펙트럼을 UV/VIS spectrophotometer로 측정한 것이 Fig-7이다. 광변색성 무기분체를 Kubelka-Munk 식<sup>12-13)</sup>으로 계산한 광반사율(R%)은 이산화티탄의 반사율(암실)과 거의 유사하며, 색변화된 반사율은 400-800nm의 범위에서 반사율이 저하되어 있음을 알 수 있다.

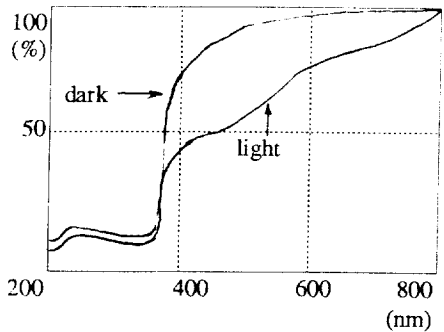


Fig-7 Reflectance of photchromic powder

3.5 수식제의 영향

습식처리 소결공정에 있어서 수식제로 실리카:알루미늄:탄산칼슘:규산소다를 6.5:1:1.5:1의 비율로 10.0wt%, 0.25wt%의 산화철과 함께 소결하여 광변색성 무기분체를 제조하였다. 광변색성 무기분체(b)는 Fig-8에서와 같이 이산화티탄(a)에 비해 약간의 응집이 증가되어 있으나 큰 차이는 없었다.

Fig-9는 광변색성 무기분체(b)와 무처리 이산화티탄(a)의 회절패턴을 나타낸 것이다. Fig-9의 (a)는 아나타제형 이산화티탄으로 주피크가 25° 부근(010)에서 나타나 있고, 광변색성 무기분체(b)는 (010) 주피크 이전의 21° 위치와 28° 위치에 새로운 피크가 확인되지만 아나타제형 이산화티탄의 회절 패턴과 거의 동일하다. 이것은 루틸로 전상하는 온도보다 높은 900°C에서 3시간 소결처리하여도 아나타제형이 수식제의 영향으로 전상이 지연된 것으로 여겨지므로, 앞으로 결정상태의 변화에 관한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

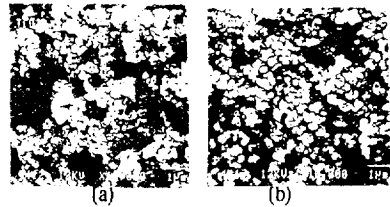


Fig-8 SEM photograph of TiO<sub>2</sub>(a) and photchromic powder(b)

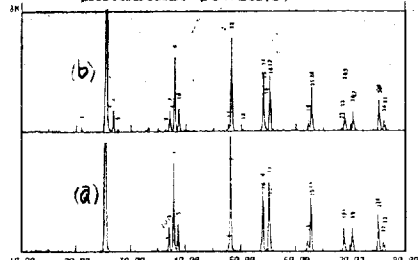


Fig-9 XRD pattern of TiO<sub>2</sub>(a) and photchromic powder(b)

4. 결론

습식처리 소결공정을 사용하여 광변색 무기분체를 제조하기 위해 아나타제형 이산화티탄에 Fe의 첨가를 쉽게 할 목적으로 수식제인 금속산화물을 처리하여 제조한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 광변색성 무기분체의 총색상변화량(ΔE)은 23이었으며, 조사되는 광의 360~420nm의 파장 범위에서 대부분의 색상변화가 이루어져 이산화티탄의 band gap energy와 유사하였고, 가열에 의해 색상이 회복이 촉진되는 것으로 나타났다.

둘째, 수식제를 사용하여 Anatase형 이산화티탄 결정격자 내로 모체(TiO<sub>2</sub>)의 백색도에 영향을 주지 않고 Fe의 내부 첨가를 증가시킴으로서 광변색의 폭을 증가할 수 있었다.

셋째, 수식제의 사용으로 이산화티탄 결정형의 전상을 지연할 수 있었다.

본 연구의 결과로부터, 향후 적절한 첨가제(dopent)의 선정과 첨가량 조절, 수식제의 선정 및 조합과 처리량 조절 등에 관한 계속적인 연구를 진행하여 색상이 변화와 회복속도가 빠른 실용적인 광변색성 무기분체를 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

5. 참고 문헌

1. 酸化チタン 應用と物性, 清野 學, 技報堂, (1991)
2. W.A.Weyl, T.Förländ, I.&E.C., 42, 257, (1950)
3. JMS of Am, O. Ivan Lee, A New Property of Matter:
4. J. Chem. Soc., Faraday Trans.1. 83, Photochemical Formation of Colloidal Metals (1987)
5. 野崎 弘, 飯田 武揚, チタニウム, ジルコニウム, 14, 2, 31, (1966)
6. 野崎 弘, 飯田 武揚, 工化, 70, 8, 1285, (1967)
7. 光觸媒, 窪川 裕, 本多 健一, 齊藤 泰和, 朝倉書店, (1988)
8. H.G.Völz, G.Kampf, A.Klaeren, F+L, 82, 805, (1976)
9. 特公昭 46-12625, USP 3,251,705, 特公昭 49-41085
10. M.E.Straumanis, T.Ejima, W.J.James, Acta. Cryst., 14, 493, (1961)
11. オプトセラミックス, 宮内 克己, 戸田 堯三, 技報堂, (1984)
12. P.Kubelka, F.Munk, Tech. Phys., 12, 593, (1931)
13. P.Kubelka, J. Opt. Amer., 38, 448, (1948)