

## 아림계 및 초림계수마당에서 층간TiO<sub>2</sub>기둥형몬모릴론석의 제조와 결면구조특성에 대한 연구

김일룡, 김수연, 박현일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학기술분야를 개척하기 위한 사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다. 나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우자면 발전된 과학기술을 받아들이는것과 함께 새로운 과학기술분야를 개척하고 그 성과를 인민경제에 적극 받아들여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138~139페이지)

우리 나라에 풍부히 매장되어있는 팽윤토는 그 질이 좋고 변성이 쉬우며 값이 낮은 것으로 하여 고체산염기분야에서 주목을 끌고있지만 그대로는 촉매나 흡착제로 리용하기 힘들므로 여러가지 변성방법들이 제기되였다.[1-6]

이로부터 우리는 아림계 및 초림계수마당에서 TiO<sub>2</sub>분산계에 의하여 기둥형몬모릴론석을 제조하고 그것의 몇가지 결면특성에 대한 연구를 하였다.

### 1. 아림계 및 초림계수마당에서 층간TiO<sub>2</sub>기둥형몬모릴론석의 제조

제조방법은 다음과 같다.

먼저 테트라부톡시티란 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>을 가수분해시켜 TiO<sub>2</sub>분산계를 얻는다. 테트라부톡시티란(TBOT) 1.757g을 부타놀 5mL에 풀고 이 용액을 20% 염산 1mL를 넣은 100mL의 탈염수에 방울방울 첨가하면서 가수분해시킨다. 이때 가수분해시간은 5h이고 교반기의 회전속도는 1 000r/min이다.

이렇게 얻어진 TiO<sub>2</sub>분산계(C<sub>Ti</sub>=0.051 7mol/L) 26.1mL를 8.5g의 정제몬모릴론석이 들어있는 초림계수처리장치(V=52.89mL)에 넣고 완전밀폐시킨 다음 아림계조건 360℃와 초림계조건 400℃에서 각각 1h 처리한다.

흡인력과하여 고체시료를 갈라낸 다음 증류수로 5번 세척하고 100℃에서 2h동안 건조시킨다. 아림계 및 초림계수조건에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리된 몬모릴론석의 특성을 100℃에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 1h 처리된 몬모릴론석과 비교하였다.(표 1)

표 1. Ti-PM계의 화학조성(질량%)

시료	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Ti-PM-100	59.65	20.55	2.95	2.20	5.93	0.36	0.10	0.20
Ti-PM-360	59.67	20.40	2.93	2.20	5.87	0.40	0.05	0.15
Ti-PM-400	59.60	20.38	2.89	2.31	5.70	0.42	—	0.15

표 1에서 Ti-PM-100, Ti-PM-360, Ti-PM-400은 각각 100, 360, 400℃에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리된 몬모릴론석을 나타낸다. Ti-PM계의 시료는 모두 흰색고체이다. 표 1에서 보는바와 같이 몬모릴론석을 TiO<sub>2</sub>분산계에서 처리할 때 처리조건에 따라 TiO<sub>2</sub>함량이 차이나며 TiO<sub>2</sub>함량은 Ti-PM-100<Ti-PM-360<Ti-PM-400의 순서로 커진다.

Ti-PM-360과 Ti-PM-400에서 TiO<sub>2</sub>함량이 Ti-PM-100보다 커지는것은 아립계 및 초립계수마당이 높은 이온적을 가지므로 Ti<sup>4+</sup>에 의한 양이온교환이 더 많이 진행되기때문이라고 보아진다.

## 2. 층간TiO<sub>2</sub>기동형몬모릴론석의 결면구조특성

X선회절분석, 적외선흡수스펙트럼분석, 열무게 및 시차열분석으로 변성몬모릴론석의 결면구조특성을 고찰하였다.[1]

먼저 X선회절분석을 통하여 얻어진 Ti-PM계의 X선회절도형은 그림 1과 같다.

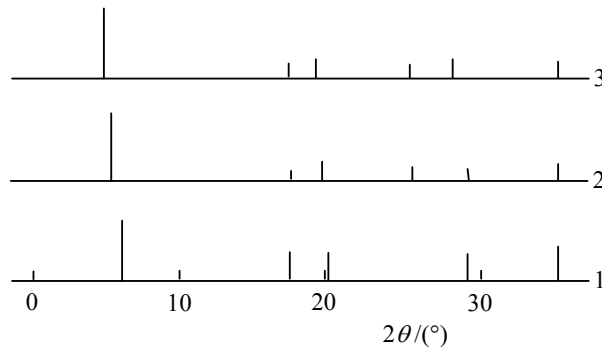


그림 1. Ti-PM계의 X선회절도형

1-Ti-PM-100, 2-Ti-PM-360, 3-Ti-PM-400

그림 1에서 보는바와 같이 몬모릴론석의 모든 회절선들이 다 나타났다. 그런데 Ti-PM-100을 제외한 모든 시료들에서 (001)면을 제외한 모든 면에 해당하는 회절선들의 상대 세기가 약해졌다. 이것은 몬모릴론석을 아립계 및 초립계수마당에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리할 때 Ti<sup>4+</sup>이 양이온교환에 의하여 몬모릴론석의 층간에서 이온교환되며 건조과정에 TiO<sub>2</sub>가 교기둥을 형성하면서 다른 면들에 영향을 미쳤기때문이라고 볼수 있다. 결과 층간에 가 교기둥인 TiO<sub>2</sub>이 고르게 분산된 층간TiO<sub>2</sub>기동형몬모릴론석이 얻어진다.

또한 Ti-PM-360과 Ti-PM-400의 경우 TiO<sub>2</sub>아나타즈구조에 해당하는  $2\theta=25.3^\circ$ 의 회절선이 나타났는데 이것은 몬모릴론석을 아립계 및 초립계수마당에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리할 때 TiO<sub>2</sub>이 아나타즈형으로 결정화된다는것을 보여준다.[2]

Ti-PM계에서 층간거리를 반영하는 (001)면의 면간거리  $d(001)$ 은 표 2와 같다.

표 2. Ti-PM계에서  $d(001)$

시료	Ti-PM-100	Ti-PM-360	Ti-PM-400
$d(001)/\text{nm}$	1.598	1.692	1.743

표 2에서 보는바와 같이 Ti-PM계의 모든 시료들에서 층간거리라고 볼수 있는 (001)면의 면간거리는 수열처리한 몬모릴론석의 면간거리(1.447nm)보다 0.15~0.30nm 크며 그 증가순서는 Ti-PM-100<Ti-PM-360<Ti-PM-400이다. 이것은 표 1의 Ti-PM계에서 TiO<sub>2</sub>함량의 증가순서와 일치한다. 선행연구[6]에서도 몬모릴론석을 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리하고 700℃에서 소성하였을 때 (001)면의 층간거리가 커진다는것이 알려졌다.

적외선흡수스펙트럼분석으로 얻은 Ti-PM계의 적외선흡수스펙트럼(400~800cm<sup>-1</sup>)는 그림 2와 같다.

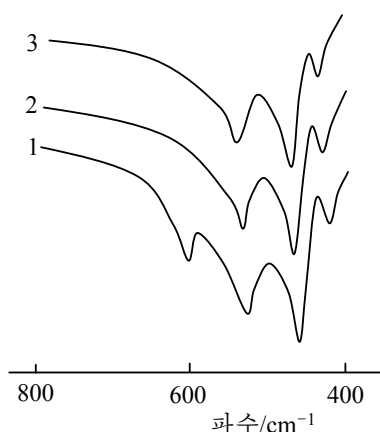


그림 2. Ti-PM계의 FT-IR 흡수 스펙트럼

1—Ti-PM-100, 2—Ti-PM-360,  
3—Ti-PM-400

그림 2에서 보는바와 같이 Ti-PM-100의 FT-IR 흡수스펙트럼에서는  $n$ -부틸기에 해당하는  $600\text{cm}^{-1}$  근방의 흡수띠가 나타났는데 Ti-PM-360과 Ti-PM-400에서는 나타나지 않았다.

Ti-PM-100의 FT-IR 흡수스펙트럼에서  $n$ -부틸기의 흡수띠가 나타나는것은 TBOT의 가수분해에 의하여 생긴 부타놀이 팽윤토의 결면에 남아있기때문이라고 보아진다. 이와 반대로 Ti-PM-360과 Ti-PM-400에서  $n$ -부틸기의 흡수띠가 나타나지 않는것은 TBOT의 가수분해에 의하여 생긴 부타놀이 몬모릴론석을 아립계 및 초립계수마당에서 처리할 때 분해되기때문이라고 보아진다.

열분석을 통하여 얻은 Ti-PM계의 DTA곡선은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 Ti-PM계시료들의 DTA곡선에서는 3개의 흡열봉우리가 나타났다. 3개의 흡열봉우리중에서  $100^{\circ}\text{C}$  근방에서 나타나는 흡열봉우리는 자유수,  $160\sim 180^{\circ}\text{C}$  근방에서 나타나는 봉우리는 층간결합수,  $660\sim 680^{\circ}\text{C}$  근방에서 나타나는 세번째 흡열봉우리는 구조수의 탈리에 의한것이라고 볼수 있다.

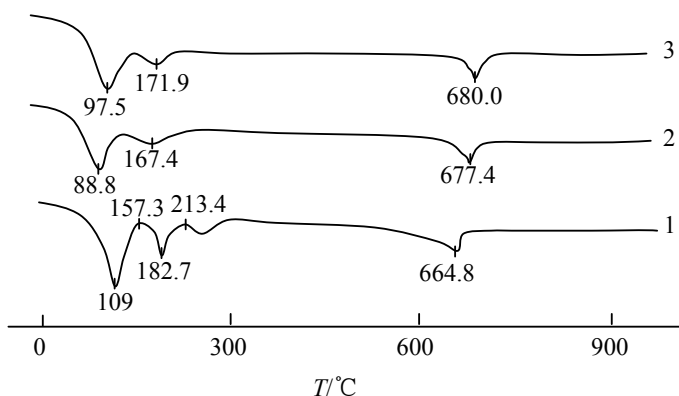


그림 3. Ti-PM계의 DTA곡선

1—Ti-PM-100, 2—Ti-PM-360, 3—Ti-PM-400

자유수, 층간결합수와 관련된 첫번째와 두번째 흡열봉우리들은  $\text{TiO}_2$  분산계로 처리하지 않은것들에 비하여 낮은 온도에서 나타났다. 이것은 결면에 약한 산점들이 많이 형성되었기때문이라고 본다.[1]

구조수의 탈리와 관련한 세번째 흡열봉우리의 위치를 보면 Ti-PM-400>Ti-PM-360>Ti-PM-100의 순서로 흡열온도가 낮아진다. 세번째 흡열봉우리가 나타나는 온도가 높을수록 결면산세기가 세진다[1]는것을 고려할 때 Ti-PM-400의 산세기가 제일 셀것으로 보아진다.

또한 Ti-PM-100의 DTA곡선에서는 여러가지 물의 탈리와 관련된 봉우리외에  $157.3$ ,  $213.4^{\circ}\text{C}$ 에서 발열봉우리가 나타났다. 이것은 Ti-PM-100시료의 결면에 남아있는 부타놀의 분해와 관련된 봉우리라고 볼수 있다. Ti-PM-360과 Ti-PM-400에서 부타놀의 분해와 관련된 발열봉우리가 나타나지 않는것은 몬모릴론석을  $360^{\circ}\text{C}$ 와  $400^{\circ}\text{C}$ 에서  $\text{TiO}_2$  분산계로 처리할 때 부타놀이 완전히 분해된다는것을 보여준다. 이것은 Ti-PM계의 FT-IR 흡수스펙트럼자료와도 일치한다.

이러한 분석들을 통하여 아립계 및 초립계수마당에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리하면 몬모릴론석의 결면에 아나타즈구조가 형성되며 약한 산점들이 형성된다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

아립계 및 초립계수마당에서 TiO<sub>2</sub>분산계로 처리하면 Ti<sup>4+</sup>이 양이온교환에 의하여 몬모릴론석의 층간에 들어가 건조과정에 TiO<sub>2</sub>가교기둥이 형성되며 결면에 아나타즈구조가 나타난다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일룡 등; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 4, 47, 2016.
- [2] J. Brasseur-Tilmand et al.; Materials Research Bulletin, 34, 12, 1999, 2013.
- [3] Ma Xia et al.; New Chemical Materials, 37, 2, 83, 2009.
- [4] Zhang Aiqin et al.; New Chemical Materials, 38, 8, 66, 2010.
- [5] Zhu Runliang et al.; A Review, Appl. Clay Sci., 123, 239, 2016.
- [6] Liu Tao et al.; Non-Metallic Mines, 34, 1, 47, 2011.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## **On the Preparation and Surface Structural Characteristics of Interlayer TiO<sub>2</sub>-pillared Montmorillonite in the Subcritical and Supercritical Water Field**

*Kim Il Ryong, Kim Su Yon and Pak Hyon Il*

In the subcritical and supercritical water field, Ti<sup>4+</sup> is inserted into interlayer of montmorillonite by ion exchange and the TiO<sub>2</sub> cross-linking pillar is formed during the drying process.

Keywords: montmorillonite, supercritical water field