

역마이셀에 의한 $TiO(OH)_2$ 미세분말 제조

장화익* · 감석원 · 이광래

*강원지방중소기업청
강원대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 5일 접수)

Formation of $TiO(OH)_2$ Ultrafine Particles by Reverse Micelle

Wha-Ik Chang*, Seok-Won Kang and Kwang-Rae Lee

*Kangwon Regional Small and Medium Business Administration
Dept of Chem. Eng., College of Eng., Kangwon National University
(Received February 5, 1998)

요 약

유기용매인 이소옥탄(isooctane)에 계면활성제를 이용하여 물을 역마이셀 형태로 생성시킨 후, 이소프로필 알코올(isopropyle alcohol)에 푼 티타늄알코옥사이드(tetraisopropyl orthotitanate)를 가하여 가수분해 반응을 거쳐 $TiO(OH)_2$ 분말을 제조하였다. 역마이셀에 의한 $TiO(OH)_2$ 분말 제조에 미치는 공정변수들인 계면활성제의 종류, 농도, 보조계면활성제, 가수분해 반응온도, pH등이 생성된 입자의 크기, 모양, 입도분포에 미치는 영향을 규명하였다. 비이온계면활성제인 Span 80을 사용하였을 경우에는 Span 80의 농도변화, 가수분해 반응온도 변화, pH변화에 무관하게 입도분포가 unimodal형태였으나, 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우, binodal형태를 나타내었다. 에탄올(ethanol)을 cosurfactant로 첨가한 계(AOT, 1.0CMC, isooctane+ethanol, pH2.5, 30°C)로부터 생성된 입자는 평균입경이 0.12 μm 으로서 미세할 뿐아니라 입도분포도 매우 좁은 것을 알 수 있다. 따라서, cosurfactant의 유무가 생성 입자의 입도분포에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. FT-IR 분석으로 Ti-O 결합과 Ti-OH 결합에 의한 흡수피크를 확인하였고, TGA-DTA 분석결과에 의하면 410°C 부근의 발열피크로부터 비정질 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 알 수 있었으며, 온도 상승과 더불어 결정이 성장하여 약 450°C 정도에서 비정질상이 anatase상의 결정구조로 완전히 전이됨을 확인하였다.

ABSTRACT

Titanium hydroxide ($TiO(OH)_2$) fine particles were produced by the reverse micelle technique. For the formation of titanium hydroxide ($TiO(OH)_2$) particles with the technique, reversed micellar solution was prepared by solubilizing water into organic solvent (isooctane) with a surfactant, and titanium alkoxide (tetraisopropyl orthotitanate) diluted with isopropyl alcohol was added to the reversed micellar solution. The hydrolyzed species ($TiO(OH)_2$) was formed by the hydrolysis of titanium alkoxide and titanium dioxide is, then, formed by the condensation of the hydrolyzed species. There are several process variables such as surfactants, concentration of surfactant, cosurfactant, hydrolysis temperature, and pH. In this work, the effects of process variables on particle shapes, particle size distribution, and particle agglomeration were investigated. The particle size distribution curve was unimodal for a nonionic surfactant (Span80), but was binodal for an anionic surfactant (AOT) in the whole range of temperature, pH, and surfactant concentration of this experiment. The addition of ethanol as a cosurfactant resulted in narrow particle size distribution and 0.12 μm of smaller average particle diameter. FT-IR spectrum of particles shows the absorption peak of Ti-OH bonding and Ti-O bonding. An exothermic peak around 410°C in TGA-DTA curve shows that crystallized anatase phase appears and completely transits to anatase around 450°C.

Keywords : Alkoxide, Fine particle, Particle size distribution, Reverse micelle, AOT, Span80, Surfactant

1. 서 론

세라믹스 제품의 품질은 재질에 좌우되며, 성분이나 미세구조에 있어서 높은 균질성과 고순도가 필수적이다. 세라믹스의 품질은 그 원료의 특성과 제조공정에 따라 달라지며, 고품위의 세라믹스 제품(ceramics)을 제조하기 위해서는 이상적인 원료분말 제조가 선행되어야 한다. 이상적인 세라믹스 원료분말에 요구되는 물리·화학적 특성으로는 화학적 조성과 순도, 분말의 입도 분포, 비표면적, 공극의 분포, 분말의 입자크기, 입자모양의 균일성, 표면 에너지, 입자간 응집현상의 배제 등이 있다. 최근 산업발전이 고도화됨에 따라 고품질의 세라믹스 제조를 위하여 보다 고순도의 정밀한 세라믹 미세분말 제조와 첨단 신소재 개발의 필요성이 한층 요구되고 있으며, 이러한 완전한 물성을 갖는 세라믹 원료분말의 제조공정 개발이 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 세라믹 미세분말 제조기술은 세라믹스제품 생산에 있어서 기초가 되며, 세라믹스재료, 촉매, 감광유제(photographic emulsion) 등과 같이 산업적으로 다양하게 응용되므로 매우 중요한 기술이기 때문에 미세한 세라믹 분말제조에 대한 많은 관심과 연구가 행해져 오고 있다. 이러한 마이크로 또는 서브 마이크로 크기의 세라믹스 원료분말 제조방법으로는 수용액이나 비수용액 중에서의 침전반응을 이용하여 미세분말을 제조하는 액상법, 마이크로에멀전 기법, 기체상 분말 제조공정(에어로졸 공정) 등이 있으며 이에 의해 무기산화물, 탄화물, 질화물등을 제조하고 있다.³⁾ 화학적인 분말제조 기법이 여러 가지 제안되고 있으나, 이러한 공정의 선택은 전단계 원료물질(precursor material)의 물성에 따라 다르다. 미세분말은 분말의 표면특성에 의하여 입자간의 응집이 쉽게 일어나게 되므로 보다 큰 입자인 응집체를 구성하게 된다. 따라서, 전술한 바와 같은 이상적인 세라믹 분말에 요구되는 물리·화학적 특성에서 벗어나게 된다. 생성된 입자들이 응집체를 형성하므로써 입자의 크기가 커지고, 입자모양이 불균일하게 되며, 입자 밀도가 낮아지고 입자크기분포 범위가 넓어지는 등의 단점들을 유발하게 된다.

액상법(침전법)은 화학적 조성을 쉽게 조절할 수 있으며,^{2,3)} 제조된 분말은 조성이 균일하다는 장점이 있으나 공정이 복잡하며 다량의 액상 부산물이 생성되는 단점이 있다. 기상법으로 제조된 분말은 매우 미세하고, 구형이며 응집이 적은 장점이 있으나 다성분 분말 제조가 어려우며,²⁾ 대기오염 물질이 배출되는 단점이 있다. 최근에는 마이셀(micelle) 법을 이용하여 water-in-oil(W/O) 또는 oil-in-water(O/W) 에멀전을 생성시켜 미세입자를 제조하는 기법이 많은 주목을 받고 있으며, 에멀전의 크기에 의하여 생성되는 세라믹 분말의 입자크기가 영향을 받

므로, 에멀전의 크기를 마이크로화(0.1 μm 이하) 함으로서 생성입자의 크기를 제어하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 마이크로에멀전(microemulsion)은 매크로에멀전(macroemulsion)과는 달리 열역학적으로 안정^{4,5,11,12)}하므로 에멀전 끼리의 응집현상이 발생하지 않는 장점을 갖고 있으며, 크기가 0.1 μm 이하이기 때문에 액체속에 분산되어 있더라도 투명하다. 반면에 에멀전의 크기가 0.1 μm 이상인 매크로에멀전(macroemulsion)인 경우에는 탁하게(turbid) 보이며, 에멀전의 크기가 커기 때문에 열역학적으로 불안정하여 에멀전끼리 응집하는 현상이 크게 나타나므로 단분산의 에멀전 생성이 어려운 단점을 갖고 있다.

마이셀(micelle)을 이용한 마이크로에멀전의 제조에 미치는 공정변수들로는 계면활성제, 보조계면활성제(cosurfactant), 물의 농도, 유기용매, 가수분해 반응온도, pH 등이 있으며, 이러한 인자들이 마이크로에멀전의 제조에 미치는 영향과 생성된 세라믹 분말의 특성에 미치는 영향등이 연구되고 있다. Hirai 등⁶⁾은 역마이셀(reverse micelle)을 이용하여 titanium-tetrabutoxide의 가수분해에 의한 TiO_2 입자생성 기구를 보고 한 바 있으며, Gobe 등⁷⁾도 Fe_2O_3 미세분말을 제조하였다. 또한, $CaCO_3$, $BaCO_3$ 등⁸⁻¹⁰⁾의 미세분말제조에 역마이셀 기법을 이용한 연구도 행해진 바 있다.

본 연구에서는 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)와 비이온계면활성제인 Span80를 이용하여, 세라믹 분말의 전구체(precursor)인 티타늄알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate)의 가수분해 반응에 필요한 물을 역마이셀(reverse micelle)화하여 마이크로에멀전(microemulsion)으로 생성시킨 후, 티타늄 알코옥사이드의 가수분해 반응을 통하여 티타늄하이드록사이드 미세분말을 제조하였으며, 이에 관련된 공정변수들인 계면활성제의 종류, 보조계면활성제(cosurfactant)의 유무, 가수분해반응 온도, pH 등이 생성된 분말의 입도분포 및 입자형태에 미치는 영향을 입도분포 분석기, SEM, FT-IR, TGA-DTA를 이용하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

계면활성제로는 비이온계면활성제인 소비탄모노올리 에트(sorbitane monooleate; Span 80, Junsei Chemical Co., Ltd.)와 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT; 10%w/v, Sigma Chem. Co.)를 사용하였다. 유기용매로는 이소옥탄(isooctane; Junsei Chemical Co., Ltd.)을 사용하였으며, 티타늄(Ti) 성분의 출발원료로서 티타늄알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate; Fluka Chem.

Co.)를 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol; Showa Chemicals Inc.)에 용해시켜 사용하였다.

2.2. 실험방법

역마이셀 제조 및 알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate)의 가수분해 반응에 의한 티타늄하이드록사이드($\text{TiO}(\text{OH})_2$) 입자를 다음과 같이 제조하였다. 비이온계면활성제 Span 80을 용매인 isooctane 100 ml에 용해시켜 isooctane에 대한 계면활성제의 농도를 중량비(wt%)로서 0.1CMC, 0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC, 1.5CMC, 2.0CMC, 3.0CMC, 4.0CMC인 Span80/isooctane 용액을 제조하였다. 음이온계면활성제인 AOT를 사용할 경우, AOT를 용매인 isooctane 100 ml에 용해시켜 isooctane에 대한 계면활성제의 농도가 0.1CMC, 0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC, 1.5CMC인 AOT/isooctane 용액을 제조하였다.

티타늄알코옥사이드의 가수분해 반응에 필요한 물은 각각의 계면활성제/isooctane 용액에 염산(HCl) 수용액으로 pH2.5로 조절한 물과 가성소다(NaOH) 수용액으로 pH13으로 조절한 물 0.1 ml를 계면활성제/isooctane 용액에 각각 첨가한 후, 초음파기(sonicator)와 교반기를 이용하여 마이크로에멀전(물/계면활성제/isooctane 계)을 제조하였다. 마이크로에멀전은 투명한 특징이 있으므로 마이크로에멀전의 생성여부는 육안으로 확인할 수는 없었다. 마이크로에멀전을 제조한 후 티타늄알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate)를 isopropyl alcohol에 용해시킨 1.0M 용액(tetra-isopropyl orthotitanate 14.7 ml+isopropyl alcohol 35.3 ml) 1.0 ml를 마이크로에멀전 용액(물/계면활성제/isooctane)에 첨가하여 티타늄알코옥사이드의 가수분해 반응을 진행하였다. 가수분해 반응온도를 20°C, 30°C, 40°C로 변화시키면서 티타늄하이드록사이드 입자를 제조하였다. 투명한 용액이 입자의 생성으로 인하여 흰색으로 변화되는 것으로서 티타늄하이드록사이드 입자의 생성을 확인하였다. 이로써, 육안으로는 확인할 수 없었던 마이크로에멀전이 생성되었음을 추정할 수 있다.

2.3. 생성입자의 특성조사

티타늄알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate)의 가수분해 반응에 의하여 생성된 티타늄하이드록사이드 입자의 입도분포는 유기용매인 isooctane에 분산되어 있는 상태와 진공오븐으로 80°C에서 건조시킨 것을 Laser Particle Size Analyzing System(LPA-3000/3100, Otsuka Electronics Co., Ltd. Japan)을 이용하여 분석하였다. 생성된 입자의 형상은 주사전자현미경(SEM, Acashi DS-130S) 사진으로 분석하였으며, 생성분말의 물성과 구조분석을 위하여 FT-IR 분광분석기

(Bomen, Michelson 100)를 이용하였고, TGA-DTA (DuPont, TA2100)를 사용하여 생성된 입자의 열분해 과정 및 중량감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유기용매인 이소옥탄(isooctane)에 계면활성제를 이용하여 물을 역마이셀화한 다음 마이크로에멀전 형태로 생성시킨 후, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)에 물인 티타늄알코옥사이드(tetra-isopropyl orthotitanate)를 가하여 가수분해 반응을 거쳐 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 분말이 생성되었으며, 생성된 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 축합과정에 의하여 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 도 생성되었다.

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ 분말 생성과정에 관련되는 공정변수로는 유기용매의 종류, 계면활성제의 종류, 보조계면활성제, 계면활성제의 농도, pH, 가수분해 반응온도 영향 등이 있으며, 이들 공정변수들의 영향에 의한 생성입자의 입도분포, 입자의 형상, 열분해 과정 및 중량감소 등을 규명하였다.

3.1. 입도분포 분석기에 의한 입자 특성 해석

3.1.1. 계면활성제의 종류에 따른 영향

비이온계면활성제인 Span 80을 사용하였을 경우에는 Span 80의 농도(0.1CMC, 0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC) 변화, 가수분해 반응온도(20°C, 30°C, 40°C)변화, pH변화(pH2.5, pH7.0, pH13)에 무관하게 입자크기 분포 peak가 하나인 unimodal 형태였으나(Fig.1, 3), 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우, AOT농도(0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC)에서 2개의 입도분포peak를 갖는 binodal 형태를 나타낼 수 있다(Fig.2, 4). 따라서, 마이크로에멀전 생성에 사용되는 계면활성제의 종류에 따라서 제조된 입자의 입도분포가 unimodal 또는 binodal 형태로 나타날 수 있으므로 계면활성제의 선택이 매우 중요함을 알 수 있다. AOT의 binodal인 경우와 Span80의 unimodal인 경우에 대한 입도분포분석기에 의한 대표적인 입도분포 그래프를 Fig. 5(a)와 6(a)에 각각 나타내었다.

3.1.2. 계면활성제의 농도 영향

역마이셀을 생성하기 위하여 유기용매인 이소옥탄에 비이온계면활성제인 Span80 과 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 각각 용해시킨 후, 물을 가하여 역마이셀 형태의 마이크로 에멀전을 제조하였다. 이때 유기용매인 이소옥탄에 용해되는 계면활성제의 기준농도로 이용되는 임계마이셀 농도(Critical Micelle Concentration, CMC) 비율이 생성입자의 크기분포에 미치는 영향을 분석하였다.

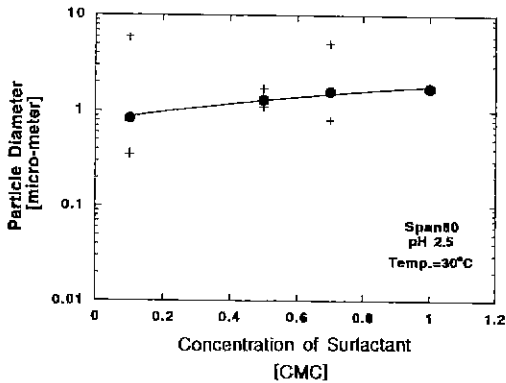


Fig. 1. The effect of surfactant concentration (Span 80) on particle size distribution at pH2.5, temp.=30°C.

용매인 isooctane에 대한 계면활성제의 농도가 1.0 CMC이하에서는 입자생성이 확인되었으나, 1.0CMC 이상에서는 투명한 용액상태로 남아 있었으며, 입자가 생성되지 않았다. 이는 티타늄 알코옥사이드의 가수분해 반응에 필요한 물 액적(water droplet)을 둘러싼 계면활성제가 물(H_2O)과 티타늄 알코옥사이드(tetra isopropyl orthotitanate)의 접촉을 방해함으로써 티타늄 알코옥사이드의 가수분해 반응이 일어나지 못하여 입자생성이 안 된 것으로 판단된다.

역마이셀내의 물이 산성(pH=2.5)이고, 가수분해 반응온도가 30°C일 때 비이온계면활성제인 Span 80의 농도가 0.1CMC, 0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC로 증가함에 따라 생성입자의 평균직경이 0.84 μm에서 1.73 μm로 증가하였다(Fig. 1). 따라서, 계면활성제의 농도가 증가할수록 생성입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나, 마이크로에멀전내의 물이 알칼리성(pH=13)일 경우에는 평균입경이 0.9 μm에서 1.3 μm로서 산성일 때보다 계면활성제 농도의 영향이 적었다.

음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우, 가수분해 반응온도 30°C, pH7에서의 AOT의 농도증가(0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC)에 따라 평균입경이 작은 것보다는 입경이 큰 것의 평균입경이 증가하였다(Fig. 2).

3.1.3. pH의 영향

비이온계면활성제인 Span80의 농도가 1.0CMC, 가수분해 반응온도 20°C에서는 마이크로에멀전내의 물이 pH2.5일 때와 pH13일 때의 평균입경 분포가 거의 동일하였으며, 가수분해 온도 30°C 및 40°C에서는 pH13일 때의 평균입경이 더 작았다(Fig. 1, 3).

음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우, AOT농도(0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC), 가수분해 반응온도 30°C에서 pH2.5, pH7.0, pH13의 경우에

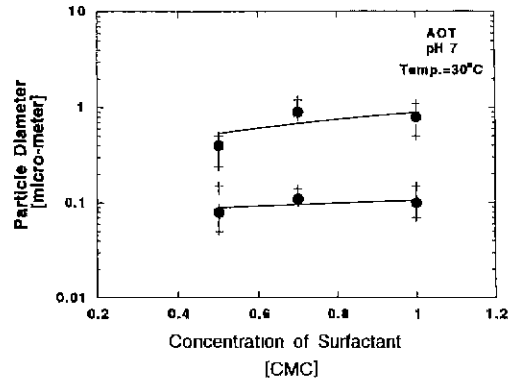


Fig. 2. The effect of surfactant concentration (AOT) on particle size distribution at pH7, temp.=30°C.

거의 유사한 입경분포를 나타내므로 pH의 영향이 거의 없음을 알 수 있었다.

3.1.4. 가수분해 반응온도의 영향

마이크로에멀전내의 물이 산성(pH=2.5)이고 Span 80의 농도가 1.0CMC일 때 가수분해 반응온도가 20°C, 30°C, 40°C로 증가함에 따라 가수분해 반응온도에 무관하게 평균입경이 1.2 μm인 단분산의 분말입자가 생성되었으며, 알칼리성(pH=13)일 경우, 평균입경이 1.2 μm에서 0.7μm로 감소하였다(Fig. 3). 이것은 알칼리성 분위기에서 가수분해 온도가 증가할수록 입자크기가 감소하는 SiO_2 의 경우와 동일하다.

전술한 바와 같이, AOT의 경우에는 Span80의 경우에는 달리 입도분포가 binodal 형태(Fig. 4)를 나타내었다. 가수분해온도가 20°C에서 30°C, 40°C로 증가함에 따라 평균입경이 큰 peak의 평균입경은 0.5 μm에서 1.0 μm로 증가하였으며, 평균입경이 작은 peak의 평균입경은 큰 변화가 없이 0.1 μm 정도였다.

3.1.5. 건조의 영향

음이온계면활성제인 AOT의 경우에는 pH2.5, pH7.0,

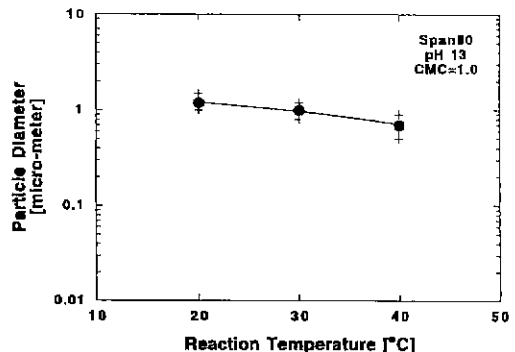


Fig. 3. The effect of reaction temperature on particle size at pH13, 1.0CMC (Span 80).

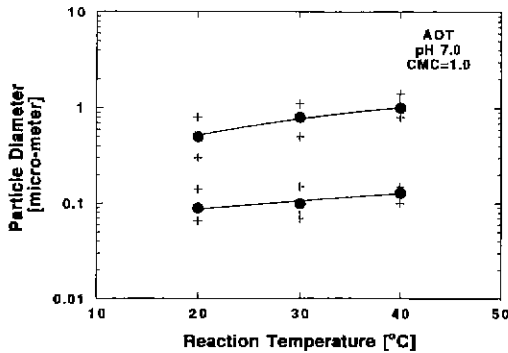


Fig. 4. The effect of reaction temperature on particle size at pH7, 1.0CMC (AOT).

pH13, AOT의 농도(0.5CMC, 0.7CMC, 1.0CMC), 반응 온도(20°C, 30°C, 40°C)에서 평균입경이 0.13 μm와 0.90 μm 정도의 binodal 형태를 나타내었으나, 동일한 시료를 80°C 에서 24시간 이상 건조시킨 후 입도분포 분석기로 입도분포를 분석하였을 경우에는 평균입경 분포가 un-

inodal 형태로 변화되었다(Fig. 5). 입도분포가 binodal 형태에서 uninodal 형태로 변화되었으나, 입경분포범위가 넓어졌으며, 이것은 건조과정중에 미세분말간의 응집(agglomeration)현상이 수반되었음을 의미한다.

3.1.6. 마이크로에멀전과 매크로에멀전에 의하여 생성된 입자의 크기 및 입도분포의 비교

유기용매인 이소옥탄(isooctane)에 비이온계면활성제 Span 80을 0.28 CMC로 용해시킨 후, 계면활성제의 농도에 대한 물의 농도비($W_o = [H_2O]/[Span80]$)를 증가시켰을 때 매크로에멀전이 생성되었으며, 여기에 이소프로필 알코올에 푼 테타늄알코옥사이드(tetra isopropyl orthotitanate)를 가하여 가수분해 반응 온도 40°C에서 입자를 생성시켰다. 매크로에멀전에 의하여 생성된 입자의 평균직경은 2.0 μm~3.4 μm 로서 입자의 평균 직경이 약 1.1 μm인 마이크로에멀전의 경우(Fig. 6(a))에 비하여 2배 이상으로 크며, 특히 입도분포가 0.6 μm~55 μm 로서 분산범위가 매우 넓었다. 매크로에멀전에 의해 생성된 입자에 대한 입도분포 분석기의 전형

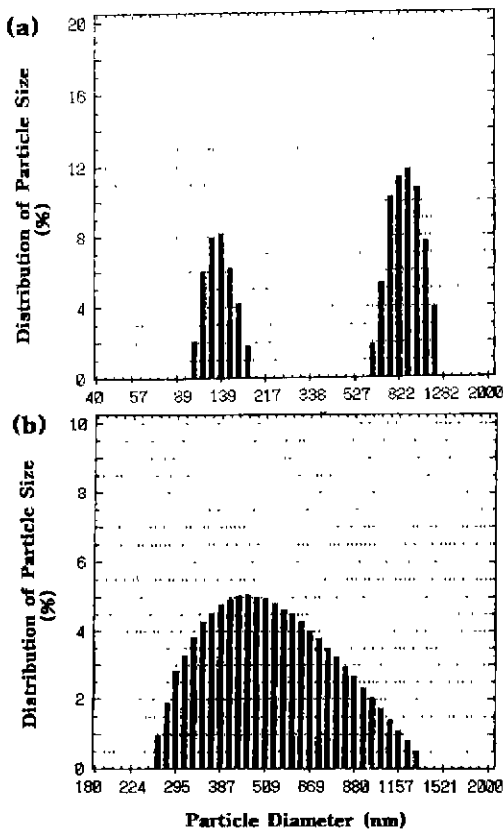


Fig. 5. Typical particle size distribution. (pH13, 30°C, 0.1CMC of AOT) (a) without drying step and (b) with drying step

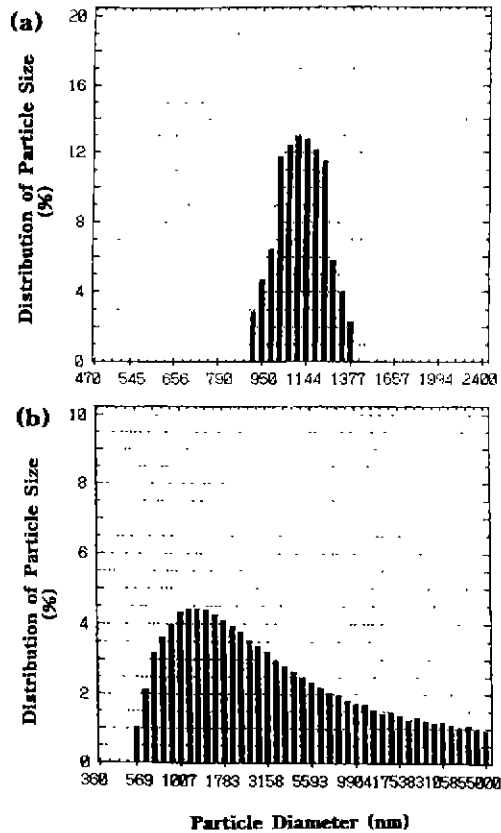


Fig. 6. Typical distribution of particle size formed at 40°C with Span 80. (a) microemulsion (pH2.5, 1.0 CMC) and (b) macroemulsion (pH7, 0.28CMC).

적인 입도분포는 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 입도분포의 분산범위가 매우 넓다. 이는 입자크기의 분포범위가 좁아야 되는 이상적인 세라믹 분말에 대한 요구조건에 크게 벗어나는 단점이 되고 있다. 이에 비하여, 마이크로에멀전에 의하여 생성된 입자는 입자의 크기가 작을 뿐 아니라 입자의 크기분포가 마이크로에멀전에 의해 생성된 것의 1/10 정도로 좁으므로 이상적인 세라믹 분말에 요구되는 조건에 보다 근접함을 알 수 있다.

3.1.7. 알코올(에탄올)의 첨가에 의한 입자크기 및 입도분포의 변화

일반적으로 음이온계면활성제를 사용하면 미세한 에멀전을 얻는데 적당하지마는 비이온 계면활성제의 경우보다 화학적 안정성이 작다. 마이크로에멀전의 안정성을 향상시키거나, 또는 섞이지 않는 두 성분의 상호용해성을 증가시켜 잘 섞이게 하기 위하여 길이가 짧은 알코올류와 같은 비이온성의 양친매성 물질(nonionic amphiphiles like short-chain alcohol)을 첨가할 수 있다. 이러한 알코올을 보조계면활성제(cosurfactant)라고 부른다.¹²⁻¹⁴⁾ 일반적으로 보통의 계면활성제로는 물과 유기용매간의 계면장력을 매우 낮게할 수 없으므로 시슬길이가 짧은 알코올류를 보조계면활성제로 사용하는 경우가 많다. 이러한 보조계면활성제로서 에탄올(ethanol)을 첨가한 시스템(AOT, 1.0CMC, isooctane+ethanol, pH2.5, 40°C)으로 부터 생성된 입자의 입도분포를 Fig. 7에 나타내었으며, 입도분포가 좁을 뿐 아니라 평균입경이 0.12 μm 로서 매우 미세한 것을 알 수 있다. 보조계면활성제로서의 에탄올을 가하지 않은 경우(AOT, 1.0 CMC, isooctane, pH2.5, 30°C)의 입자크기 분포는 평균

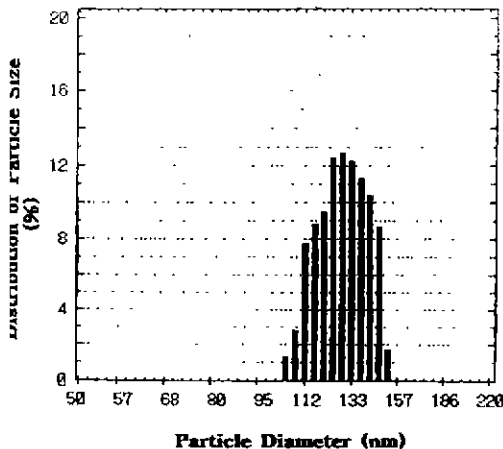


Fig. 7. Typical distribution of particle size formed by addition of cosurfactant Ethanol (C₂H₅OH) (isooctane+ethanol, pH2.5, 40°C, 1.0CMC of AOT).

입도가 1.4 μm와 0.83 μm인 bimodal형태를 보여주었다. 따라서, 보조계면활성제(cosurfactant)의 유무가 생성 입자의 입도분포에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 매우 중요한 공정변수임을 말해준다.

3.2. 주사전자현미경 사진 (SEM)에 의한 입자크기 해석
음이온계면활성제인 AOT의 농도가 1.0CMC, 가수분해 반응온도 30°C, pH2.5, pH7, pH13 에서 생성된 입자의 주사전자현미경(SEM, Acashi DS-130S) 사진을 Fig.

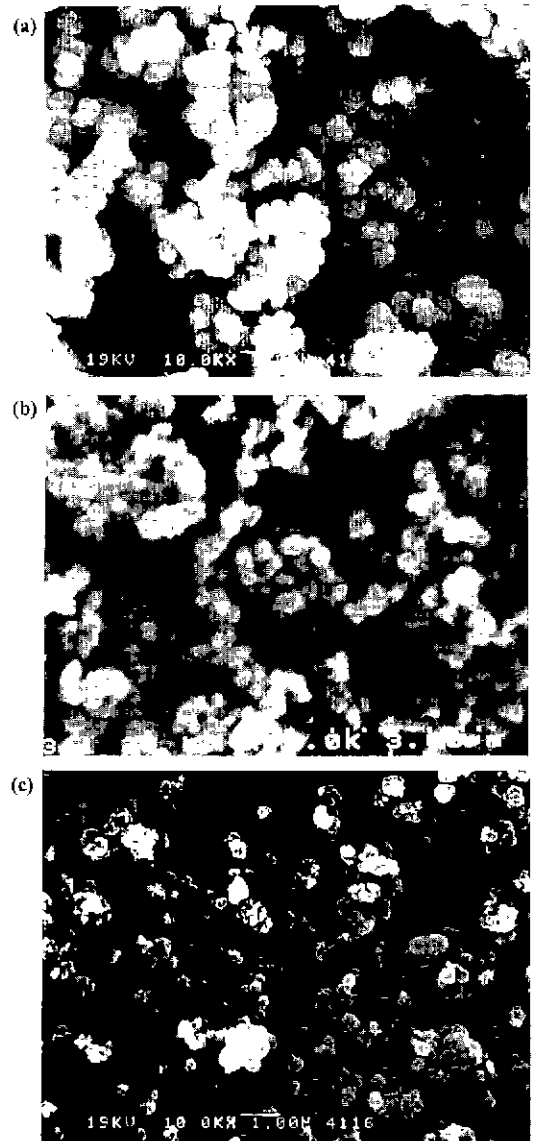


Fig. 8. Scanning electron micrographs (SEM) of particles formed at 30°C, 1.0CMC of AOT. (a) pH2.5. (b) pH7 and (c) pH13

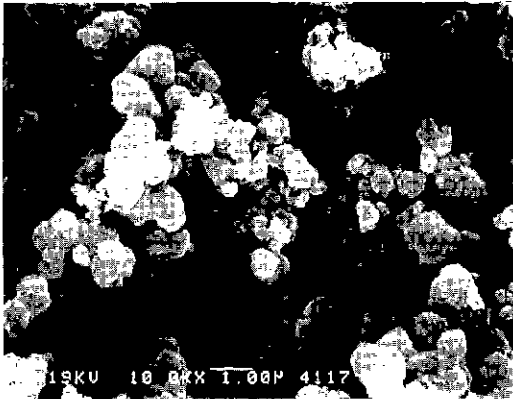


Fig. 9. Scanning electron micrographs (SEM) of particles formed at 40°C, pH7, 1.0CMC of AOT.

8에 나타내었다. pH13일 경우의 SEM 사진(Fig. 8(c))은 입경이 작은 입자와 큰 입자가 혼재해 있음이 잘 나타나 있다. 이는 입도분포 분석기에 의한 입도분포 그래프에서 알 수 있듯이, AOT의 경우 입도분포가 binodal형태로 나타나는 것과 일치함을 알 수 있다.

AOT의 농도가 1.0CMC, pH7, 반응온도 30°C의 SEM 사진(Fig. 8(b))과 40°C인 경우(Fig. 9)의 SEM 사진에 의하면 반응온도가 높은 40°C의 경우의 응집상태가 더 심화되어 있음을 알 수 있다.

동일한 입자생성 조건(pH13, 30°C, 1.0CMC)에서, 비이온계면활성제인 Span80을 사용한 경우(Fig. 10)와 음이온계면활성제인 AOT를 사용한 경우 (Fig. 8(c))의 SEM 사진으로 부터 Span80의 경우가 AOT의 경우보다 훨씬 미세하고 균일한 형태임을 확인 할 수 있다.

Fig. 11은 음이온계면활성제인 AOT, pH7, 30°C에서 매크로에멀전에 의해 생성된 입자의 형태를 보여준다.

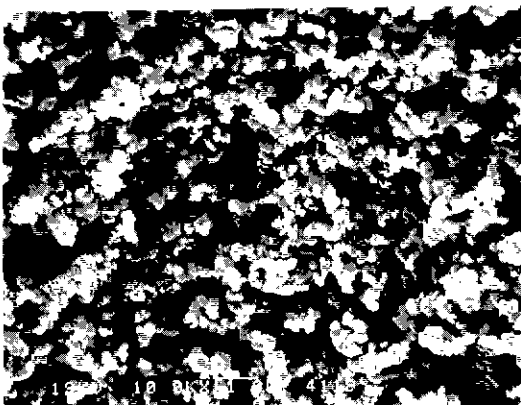


Fig. 10. Scanning electron micrographs (SEM) of particles formed at 30°C, pH13, 1.0CMC of Span 80.

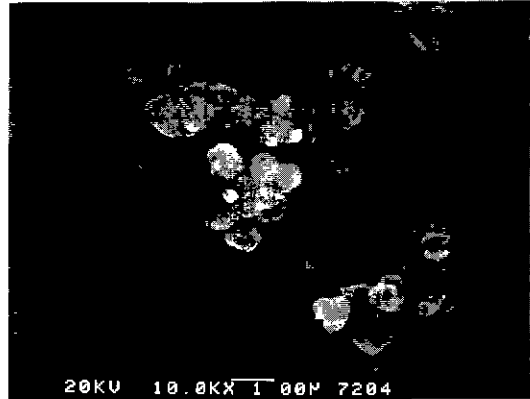


Fig. 11. Scanning electron micrographs (SEM) of particles formed at 30°C, pH7, 1.0CMC of AOT (Macroemulsion).

미세한 입자와 매우 큰 입자가 혼재하여 있으며, 이는 Fig. 6(b)의 입도분포 곡선에서 알 수 있듯이 마이크로에멀전의 경우보다 입도분포 범위가 매우 넓다는 것을 확인하여 준다.

3.3. FT-IR Spectrum 분석

음이온계면활성제인 AOT를 사용하여 제조한 입자와 비이온계면활성제인 Span80을 사용하여 제조한 입자의 FT-IR(Bomen, Michelson 100) 스펙트럼을 비교하기 위하여 각각의 경우에 제조한 입자를 전처리 과정을 거친 후, 온도 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 900°C 에서 3시간 동안 열처리하여 FT-IR스펙트럼을 구하였다. 시료의 전처리는 알코올(CH₃OH)로 1시간 동안 세척한 후 110°C에서 12 시간 동안 진공건조기에서 건조하였다. 또한, 순수한 TiO₂ 분말의 FT-IR 표준스펙트럼을 구하기 위하여 TiO₂(Aldrich, Anatase) 분말을 구매하여 FT-IR 스펙트럼을 찍었으며, 본 실험에서 제조한 분말의 스펙트럼과 비교하였다.

음이온계면활성제(AOT)를 사용한 경우와 비이온계면활성제(Span80)를 사용한 경우의 FT-IR 분석결과는 거의 유사한 결과를 보여주었으며, AOT에 대한 FT-IR 분석결과를 Fig. 12에 나타내었다. 580 cm⁻¹ 부근의 피크(peak)는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며,¹⁵⁾ 3400 cm⁻¹ 부근과 1620 cm⁻¹ 부근의 피크는 OH 에 의한 것¹⁶⁾으로 판단된다. 3400 cm⁻¹ 부근에서의 피크는 흡착수의 -OH기와 Ti와의 결합인 Ti-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며,¹⁷⁾ 1620 cm⁻¹ 부근의 피크는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다.¹⁷⁾ 즉, 3400 cm⁻¹ 부근의 폭넓은(broad) 흡수밴드(band)와 1620 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결

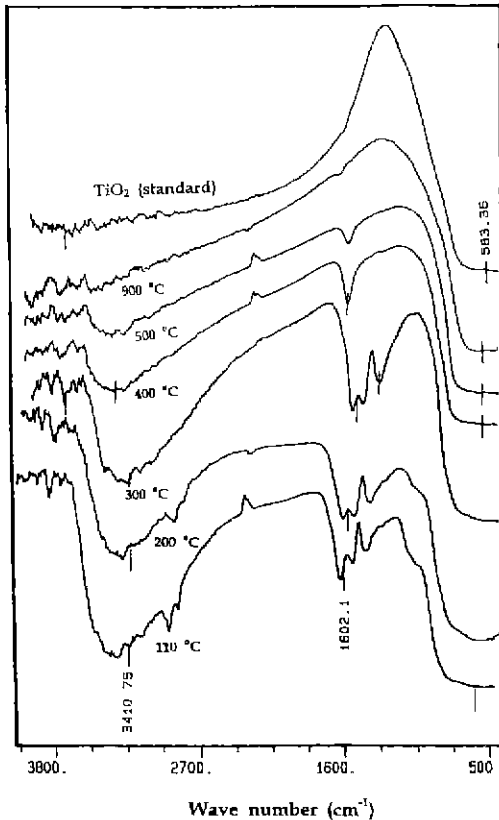


Fig. 12. FT-IR spectra of particles calcined at various temperatures. (surfactant: AOT)

합한 Ti-OH 결합의 O-H 신축진동(stretching vibration)에 연관된다. 따라서, 본 실험에서 생성된 입자는 비정질로서 metatitanic acid인 H₂TiO₃ 형태로 존재함을 알 수 있다.¹⁶⁾ 전처리 온도가 100°C에서 500°C로 증가함에 따라 OH기에 의한 격외선 흡수진동이 줄어들어서 900°C에서는 완전히 없어지는 것을 알 수 있으며, 표준시료 TiO₂와 유사한 스펙트럼을 나타냄을 알 수 있다. 전처리 온도가 110°C, 200°C, 300°C에서 나타나는 900 cm⁻¹~1300 cm⁻¹ 영역의 흡수피크는 유기물에 의한 흡수 피크로서, 전처리 온도가 400°C 이상의 스펙트럼에서 피크가 나타나지 않는 것은 전처리 과정에서 유기물이 모두 증발하는 것으로 판단된다. 약 470°C 이상에서는 무게감량이 없는 것은 TGA-DTA 곡선(Fig. 13)으로 부터 알 수 있으며, 이는 합성된 gel-titanate hydrate에 흡착된 물 분자가 떨어져 나갔음을 의미한다. 그러나, 수소결합된 Ti-OH 결합은 1300 cm⁻¹~1800 cm⁻¹ 범위에서 피크의 강도는 줄었지만 여전히 존재해 있음을 알 수 있다.

3.4. TGA-DTA 분석

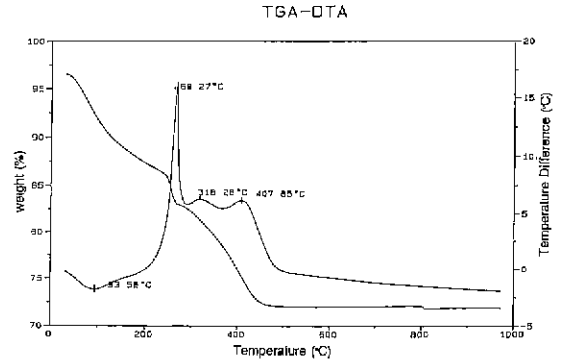


Fig. 13. TGA-DTA curves of TiO₂ precursor gel. (surfactant: Span 80)

시료를 알코올(CH₃OH)로 1시간 동안 세척한 후 110°C에서 12시간 동안 건조하는 전처리 과정을 거친 후, 온도증가속도 30°C/min, 측정온도범위 30°C~1000°C에서 TGA-DTA(DuPont, TA2100) 곡선을 구하였다. 비이온 계면활성제(Span80)를 사용한 경우(Fig. 13)와 음이온 계면활성제(AOT)를 사용한 경우의 TGA-DTA 분석결과는 거의 유사한 결과를 보여주었다.

90°C 부근에서의 흡수피크는 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 증발에 의한 것으로 판단되며, 268°C 부근의 발열피크는 알코옥사이드와 관련된 propoxide 그룹의 유기물의 연소에 의한 것으로 해석된다.¹⁹⁾ 350°C 부근의 발열피크는 metatitanic acid로 존재하던 Ti겔의 수산화물(OH)의 분해에 의한 피크로서, FT-IR의 400°C 이상의 스펙트럼(Fig. 12)에서는 1300 cm⁻¹~1800 cm⁻¹ 범위의 피크가 줄어드는 것으로 부터 알 수 있다. 410°C 부근의 발열피크는 비정질 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, 온도 상승과 더불어 결정이 성장하여 약 450°C 정도에서 비정질상이 anatase상의 결정구조로 완전히 전이됨을 보여준다. 이는 약 450°C 이상에서는 중량감소가 없는 것이 이를 잘 설명해 준다. 318°C와 350°C 부근에서의 피크는 수산화물이 분해(입자내의 OH기가 H₂O로 변화됨)하여 수분으로 증발하기 때문이며, 이는 무게감량 곡선으로 부터 확인할 수 있다.

4. 결 론

역마이셀법을 이용한 TiO(OH)₂ 분말 생성과정에 관련되는 공정변수들인 유기용매, 계면활성제의 종류, 농도, 보조계면활성제, pH, 가수분해 반응온도 등의 영향에 의한 생성입자의 입도분포 변화, 입자의 형상 변화, 열분해 과정 및 중량감소 등을 규명하였다.

1. 용매인 isooctane에 대한 계면활성제의 농도가 1.0 CMC이하에서는 입자생성이 확인되었으나, 1.0CMC이상에서는 입자가 생성되지 않았다. 이는 티타늄 알코옥사이드의 가수분해 반응에 필요한 물 액적(water droplet)을 둘러싼 계면활성제가 물(H₂O)과 티타늄 알코옥사이드(tetrasopropyl orthotitanate)의 접촉을 방해함으로써 티타늄 알코옥사이드의 가수분해 반응이 일어나지 못하여 입자생성이 안된 것으로 판단된다.

2. 비이온계면활성제인 Span 80을 사용하였을 경우에는 생성된 입자의 입도분포가 unimodal형태였으나, 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우 bimodal형태였다. 따라서, 계면활성제의 선택이 입도분포에 미치는 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

3. 비이온계면활성제인 Span 80의 농도가 증가함에 따라 생성입자의 평균직경이 0.84 μm 에서 1.73 μm 로 증가하였다. 따라서, 계면활성제의 농도가 증가할수록 생성입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나, 마이크로에멀전내의 물이 알칼리성(pH=13)일 경우에는 평균입경이 0.9 μm 에서 1.3 μm 로서 산성일 때보다 계면활성제 농도의 영향이 적었다. 음이온계면활성제인 Aerosol-OT(AOT)를 사용하였을 경우, pH의 영향이 거의 없었다.

4. 음이온계면활성제인 AOT의 경우 bimodal 형태의 입도분포를 나타내었으나, 동일한 시료를 80°C에서 24시간 이상 건조시켰을 경우에는 unimodal형태로 변화되었으며, 입도분포범위가 넓어졌다. 이것은 건조과정 중에 미세분말간의 응집(agglomeration)현상이 수반되었음을 의미한다.

5. 보조계면활성제(cosurfactant)로서 에탄올(ethanol)을 첨가하였을 경우, 생성된 입자의 평균입경이 0.12 μm 으로서 미세할 뿐아니라 입도분포도 매우 좁았다. 따라서, 보조계면활성제의 유무가 입도분포에 큰 영향을 미치는 공정변수임을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의하여 이루어 졌음

REFERNECES

- H.K. Bowen, "Basic Reactor Needs on High Temperature Ceramics for Energy Application," *Mat. Sci. Eng.*, **44**, 1-9 (1980).
- D.W. Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
- S.K. Ellis and E.P. McNamara, Jr., "Powder Synthesis Research at CAMP," *Ceram. Bull.*, **68**, 988-991 (1989).
- Drew Myers, "Surfaces, Interfaces and Colloids; Principles and Applications," VCH Publisher, Inc. (1991).
- D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," 4th ed., Butterworth-Heinemann Ltd. (1992)
- T. Hirai, H. Sato and I. Komasaawa, "Mechnism of Formation of Titanium Dioxide Ultrafine Particles in Reverse Micelles by Hydrolysis of Titanium Tetrabutoxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3014-3019 (1993).
- M. Gobe, K. Kon-No, K. Kandori and A. Kitahara, "Preparation and Characterization of Monodisperse Magnetite Sols in W/O Microemulsion," *J. Colloid and Interface Sci.*, **93**(1), 293-295 (1983).
- K.Kandori, N.Shizuka, K.Kon-no and A.Kitahara, "Preparation of CaCO₃ Particles in Water Pool in Non aqueous Nonionic Surfactant Solutions," *J. Dispersion Sci. and Tech.*, **8**(5&6), 477-491 (1987).
- K. Kandori, K. Konno and A. Kitahara, "Dispersion Stability of Nonaqueous Calcium Carbonate Dispersion Prepared in Water Core of w/o Microemulsion," *J. Colloid and Interface Sci.*, **115**(2), 579-582 (1987).
- K. Kandori, K. Kon-No and A. Kitahara, "Formation of ionic Water/oil Microemulsions and Their Application in the preparation of CaCO₃ Particles," *J. Colloid and Interface Sci.*, **122**(1), 78-82 (1988).
- R. J. Pugh and Lennart Bergstr m, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing," Surfactant Science Series Vol. 51, Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1994)
- D. Langevin, "Microemulsions," *Accounts of Chem. Res.*, **21**(7), 255-260 (1988).
- R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science Vol. II, Clarendon Press - Oxford, pp.953 (1989).
- M. Bourrel and R.S. Schechter, Microemulsions and Related Systems; Formulation, Solvency and Physical Properties, p11, p30, Surfactant Science Series, Volume 30, Marcel Dekker. Inc., New York and Basel (1988).
- B.K. Park, T K Lee and K.G. Lee, "Hydrothermal Synthesis of PbTiO₃ Powders," *J. Korean Ceramic Soc.*, **33**(4), 399-404 (1996).
- A. Larbot, J.A. Alary, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "Microporous Layers from Sol-gel Techniques," *Better Ceramics Through Chemistry II*, p659-663 (1986).
- M. Primet, P. Fichat and M.V. Mathieu, "Infrared Study of the Surface Titanium Dioxide-hydroxyl Groups," *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971).
- T Titani, "Inorganic Chemistry," Vol.2, 423-427 (1983).
- S. Doeuff, M Henry and C. Sanchez, "The gel Route to TiO₂ Photoanodes," *Better Ceramics Through Chemistry II*, pp.653-658 (1986).