

저온균일침전법으로 제조된 TiO₂ 분말의 아크릴레진에서의 분산특성 및 광분해 효과

우승희 · 김흥희 · 이창규
한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

Dispersion Properties and Photocatalytic Activities of TiO₂ Powders Obtained by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature in a Acrylic Resin

S. H. Woo, W. W. Kim, C. K. Rhee

Dept. of Nuclear Materials Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)
Daejeon, 305-353, Korea

(Received 2 November 2004 ; Accepted form 6 December 2004)

Abstract Dispersion stabilities and photocatalytic activities of rutile TiO₂ powders with unique nano-structure synthesized by homogeneous precipitation process at low temperature(HPPLT) have been investigated in the acrylic resin containing fluorostyrene in the range of 0~0.16 mole. Isoelectric point of TiO₂ in the acrylic resin placed in the neutral region whereas that of TiO₂ in the water placed in the acidic region, indicating that zeta potential and agglomeration of TiO₂ powder is strongly dependent on the pH and the type of solvent. To prepare an adhesion, an acrylic resin containing fluorostyrene was synthesized by a radical polymerization. The adhesion of coating layer was increased with increasing fluorostyrene's contents without changing the dispersion stabilities and degrading photocatalytic properties.

Key words : TiO₂, dispersion property, photocatalytic activity, acryl resin, fluorostyrene

1. 서 론

루타일 TiO₂와 같은 무기성 고형물은 자외선을 차단시키는 산란효과가 우수하며 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 크고, 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 백색 안료용 재료, 전자 device의 유전체, 광학용 코팅 재료에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1,2)}. 그러나, 일반적으로 TiO₂와 같은 세라믹 입자를 광촉매로 사용하기 위해서는 이용된 재료의 band gap보다 큰 에너지로 조사될 때 용액 내에서 안정해야하며 입자의 총 표면적과 실제 조사된 표면적의 비를 증가시키기 위해서는 잘 분산되어야 한다. 따라서 안정하고 잘 분산된 나노크기 입자의 제조가 광 활성을 증가시키는데 있어서 매우 중요하다³⁾. 기존 대부분의 연구는 수계 분산

매체에서 세라믹 입자의 현탁액에 초점을 맞추었고, 비수계 분산매체에서의 분산 및 광분해 효과에 관한 연구는 상당히 미비한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 비수계 분산매체인 아크릴 레진에서의 분산특성 및 광분해효과를 관찰하였으며, 코팅층의 밀착성을 높이기 위해 fluorostyrene을 첨가하였다. 입자의 분산 안정성을 나타내는 지표인 zeta potential 측정을 통해 분산제 및 pH 영향에 따른 분말의 분산안정성을 살펴보고, 코팅 후 밀착 테스트 및 광활성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. HPPLT법으로 TiO₂ 분말 제조

본 연구에서 사용된 TiO₂ 분말은 저온균일침전법

(Homogeneous Precipitation at Low Temperature; HPPLT)에 의해 제조된 것으로^{4,8)}, 출발물질로는 $TiCl_4$ (Aldrich Co, 3N, USA)에 활발한 가수분해 반응을 억제하기 위해 얼음조각을 천천히 첨가하여 4.7M 농도의 $TiOCl_2$ 안정한 수용액을 먼저 제조하였다. 안정한 수용액의 Ti^{4+} 농도가 0.67M이 되도록 적당량의 증류수를 첨가하여 50°C에서 2시간 침전반응을 행한 후 수세 공정을 거쳐 100°C에서 12시간 동안 공기 중에서 건조하여 최종적으로 결정상 TiO_2 분말을 제조하였다.

2.2. Fluorostyrene이 함유된 아크릴레진의 합성

중합에 사용된 반응기는 500 ml의 pyrex형 4구 플라스크이며, 교반기는 stainless재질의 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100°C까지 조절되는 항온조를 이용하였고, 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 silicone sleeve joint를 사용하였다. 중합에 사용된 단량체는 Aldrich사의 methyl methacrylate, butyl acrylate 및 fluorostyrene을 사용하였다. 반응개시제로는 ammonium persulfate와 sodium metabisulfite가 사용되었으며, 유화제로 sodium dodecyl sulfate를 사용하였다. 교반기가 장착된 4구 플라스크에 이온교환수 120.3 g, 반응성 유화제 1.5 g, 완충제로 sodium bicarbonate 0.4g을 넣은 후, N_2 gas로 치환시키고 반응개시제로 ammonium persulfate 0.6 g 및 단량체 혼합액을 80°C에서 주입하면서 2시간동안 중합을 진행시킨 후 0~0.16mole fluorostyrene이 함유된 아크릴레진을 제조하였다. 적외선 분광분석은 FT-IR을 사용하여 합성한 아크릴레진을 아세톤에 10wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30min 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$ 를 사용하여 1H -NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포분석은 GPC를 사용하여 시료농도 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min으로 하여 측정하였다.

2.3. 분산성 평가

본 연구에서는 입자의 분산안정성을 나타내는 지

표인 zeta potential 측정을 통해 HPPLT법으로 제조된 TiO_2 나노분말의 분산안정성을 분산제와 pH 변화에 따라 살펴보았다. TiO_2 나노입자의 분산제에 대한 영향 검토 실험에서 일반적으로 많이 사용되고 있는 분산제인 hexasodium metaphosphate($Na_6O_{18}P_6$)를 사용하였으며, 0.01 g TiO_2 /200 ml medium로 제조하여 시료 내 존재하는 응집입자를 제거하기 위하여 ultrasonic device(transsonic ultrafine cleaners, 460/H-Elma, Germany)에 의해 1시간 동안 초음파처리를 통해 분산시켰다. 이렇게 초음파 처리한 시료는 24시간 동안 숙성하면서 첨가된 분산제와 TiO_2 입자간의 반응시간을 부여하였다. 모든 시료의 준비과정은 혼합순서 및 숙성시간 등 준비과정의 변화에 의한 영향이 없도록 동일하게 수행하였다. 시료의 pH는 0.1N HNO_3 , 0.1N NaOH를 사용하여 pH범위를 조절해가면서 pH meter(PHM210, Radiometer Copenhagen, France)에 의해 측정하였고, 수계 및 비수계 분산매체에서 입자의 제타전위는 분산매의 점도(viscosity)에 비례하고 유전상수에 반비례하는 Smoluchowski식과 Debye-Huckel식⁹⁾에 의한 zeta potential analyzer(BIC-90 Plus, Brookhaven Instrument Co., U.S.A.)를 이용하여 입자의 제타전위를 측정하였다.

2.4. 밀착성 테스트

종래의 밀착성 테스트는 연필을 이용하여 1 kgf의 힘으로 시편에 금을 그었을 때 코팅층이 벗겨지는지를 판단하거나(KS D 5000), 코팅층 위에 칼로 일정 간격으로 금을 그은 후 tape를 붙인 후 떼어 내었을 때 벗겨지는 정도(KS D 6711)를 가지고 밀착성을 판단하였다. 그러나 본 실험에서는 객관성과 일관성을 유지하기 위하여 상부에서 부하(load)를 증가시키면서 이동할 때, 다이아몬드 팁에 의해 코팅층의 파괴 정도를 음파의 값으로 읽어 들이는 Scratch Tester(REVETEST/AMI, France)를 사용하였다.

2.5. 광분해 효과

광분해 효과시험은 methylene blue용액을 사용하였다. 실험에 사용된 methylene blue용액은 흡광도 0.8 정도에 맞추어 증류수에 녹여 제조하였다. 실험은 methylene blue용액 100 ml에 fluorostyrene 함량변화에 따른 sample을 각각 1 ml씩 넣고, blank와 함께 UV(15W/cm²)를 조사하여 시간별 sampling 한

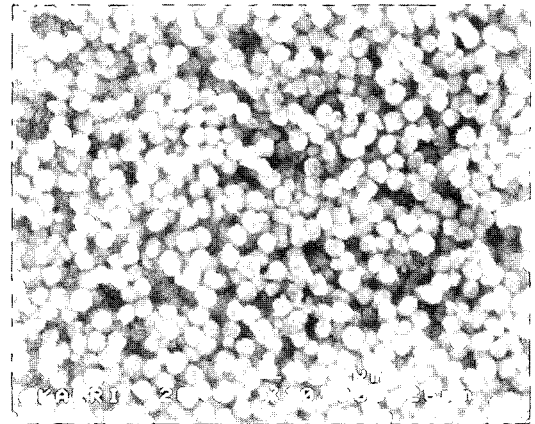
후, 흡광도(600 nm)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

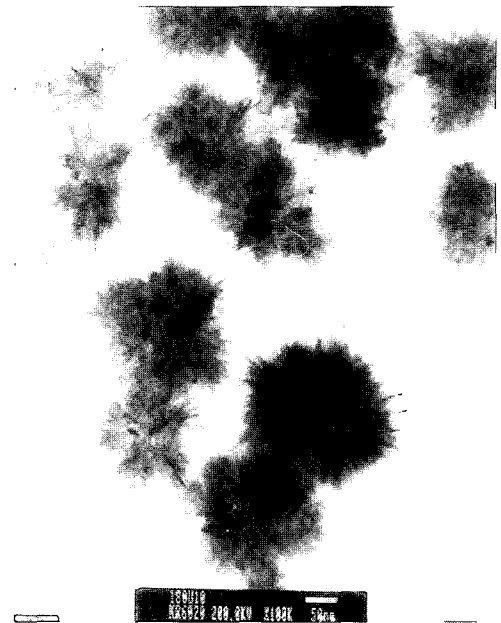
비수계 아크릴레진에서의 분산특성 및 광분해효과를 알아보기 위해 TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂ 수용액을 100°C에서 저온기수분해 함으로써 결정체의 자발적인 균일침전을 일으켜 150 m²/g 이상의 비표면적을 갖는 루타일 TiO₂ 초미분체를 제조하였다. 균일한 크기로 침전된 구형의 TiO₂ 입자 입자는 루타일상의 결정 상태와 수십 나노 크기의 일차입자를 갖는 것으로 관찰되었으며, 그림 1에서 나타내었듯이 침상의 매우 미세한 일차 입자들이 응집하여 대략 300 nm 정도의 균일한 크기를 갖는 밤송이 형태로 형성되어 있다.

아크릴레진은 단량체 methyl methacrylate, butyl acrylate 및 fluorostyrene을 중합반응시켜 제조하였으며, 반응개시제로 ammonium persulfate와 sodium metabisulfite를 사용하였고 유화제로 sodium dodecyl sulfate를 사용하여 단량체 혼합액을 80°C에서 주입하면서 2시간동안 중합을 진행시킨 후, 0~0.16mole fluorostyrene이 함유된 아크릴레진을 제조하였다. 제조된 fluorostyrene이 함유된 아크릴레진의 FT-IR 분석 결과 그림 2(a)에서 보듯이 C-H 결합(2956 cm⁻¹), C=O 결합(1733 cm⁻¹), O=C-OH 결합(1454 cm⁻¹), C-O 및 ar.C-F 결합(1164 cm⁻¹)이 나타남을 관찰할 수 있었고, 그림 2(b)의 ¹H-NMR spectrometer 분석결과 CH₃-C(0.9ppm), C-CH₂-C(1.3ppm), C-H(1.6ppm) 흡수 피크가 각각 나타나 그림 3에서와 같은 fluorostyrene이 함유된 아크릴레진의 구조로 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 폴리머의 분자량 및 분자량 분포를 알아보기 위해 GPC(gel permeation chromatography) 장치를 이용하여 분석한 결과 표 1과 같이 나타났다. GPC 분석결과 Mw(weight-average molecular weight)는 약 20만이라는 거대입자를 생성하였고, fluorostyrene 함량이 증가할수록 분자량이 다소 감소하는 경향이 나타났다. 이는 fluorostyrene 함량이 증가함에 따라 acrylic monomer와의 공중합에 의한 반응성차이로 인한 저분자량체의 생성이 많아졌기 때문으로 판단된다.

그림 4는 제조된 TiO₂ 분말을 수계인 물과 비수계인 아크릴레진에서의 제타전위 변화를 pH 함수로 나타낸 것이다. 보고된 기존 논문에서는 수계에서 루타일상



(a)



(b)

Fig. 1. SEM(a) and TEM(b) photographs of TiO₂ powders obtained by homogeneous precipitation process at low temperature.

TiO₂의 등전점(isoelectric point)은 pH 6.2~6.5^{10,11)} 아나타제상 TiO₂의 등전점은 pH 3.8~5.9의 범위로^{11,12)} 알려져 있다. 본 실험에서 제조된 TiO₂ 분말의 경우에는 등전점이 pH 2.31로 나타났으며 pH 2.31 이상의 영역에서는 TiO₂ 입자 표면에 수계분산매체 내에 존재하는 전위결정이온(potential determining ions)인 수산화 이온(OH⁻)의 흡착으로 음전하를 띠다

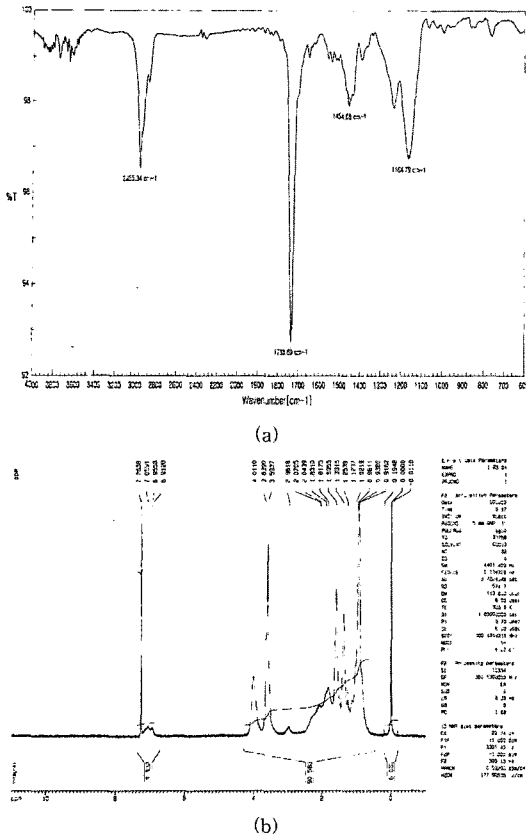


Fig. 2. FT-IR(a) and 1H-NMR(b) spectra of acrylic resin containing 0.16mole fluorostyrene.

가 pH 2.31이하의 영역에서는 수소 이온(H⁺)농도의 증가로 입자의 표면에 수소 이온의 흡착으로 양전하를 띠는 계면전위 거동을 관찰하였다. 이와 같이 다른 등전점이 관찰되는 것은 제조된 TiO₂ 분말입자의 구조적인 특성 차이에 따라 분산매체에서 입자의 계면화학이 상이하게 나타나는 것으로 생각되며 산화물의 등전점은 평형상태에서 입자 표면에 붙어 있는 H⁺나 OH⁻이온과 같은 전위결정이온에 의해 결정되는데, 미세한 입자일수록 더 쉽게 H⁺가 입자 표면에

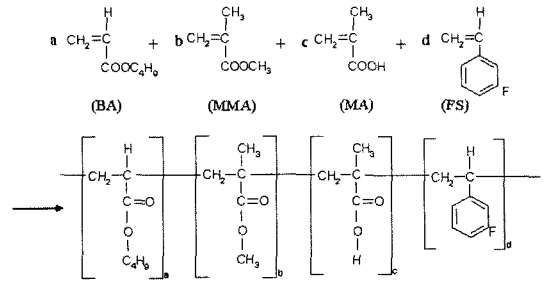


Fig. 3. Structure of acrylic resin containing fluorostyrene.

서 탈착되어 낮은 등전점을 갖게 된다¹⁰⁾. 따라서, 본 실험에서 합성된 TiO₂ 분말은 끝이 매우 가는 침상 형태의 일차입자들로 그 침상의 두께가 거의 3~7 nm의 범위로 입자 표면에서 더 많은 H⁺이온이 탈착되어 낮은 등전점을 갖는 것으로 생각된다. 이와 달리, 비수계인 아크릴레진의 경우에는 등전점이 pH 6~7로 중성영역 부근에서 응집현상이 관찰되었고, 산성영역과 알칼리성영역에서는 비교적 안정된 분산이 일어남을 알 수 있었다. 그림 5는 아크릴레진에 fluorostyrene의 함량을 0~0.16mole로 달리하여 제타 전위 변화를 pH 함수로 나타낸 것이다. fluorostyrene의 첨가량에 따른 zeta potential 값의 변화는 극히 미미하게 나타나 fluorostyrene이 zeta potential에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그림 6은 분산제로 일반적으로 많이 사용되는 hexasodium metaphosphate(Na₆O₁₈P₆)의 첨가량을 0.1~1.0wt%로 변화시켜가면서 TiO₂ 입자의 계면전위를 관찰함으로써 수계인 물과 비수계인 아크릴레진에서 TiO₂ 나노입자의 분산제에 대한 영향을 검토한 것이다. 수계인 물의 경우에는 분산제의 첨가량을 증가시킨 경우 zeta potential의 값이 증가함을 알 수 있었으나, 비수계인 아크릴레진의 경우에는 분산제 첨가량에 대한 분산영향은 거의 관찰되지 않았다. 분산제 첨가 시, zeta potential을 측정해본 결과 비수

Table. 1. Gel permeation chromatography results

Type of solvent	Molecular weight (Mw)
No.1 : acrylic resin	225699
No.2 : acrylic resin containing 0.04mole fluorostyrene	199651
No.3 : acrylic resin containing 0.08mole fluorostyrene	193659
No.4 : acrylic resin containing 0.16mole fluorostyrene	185894

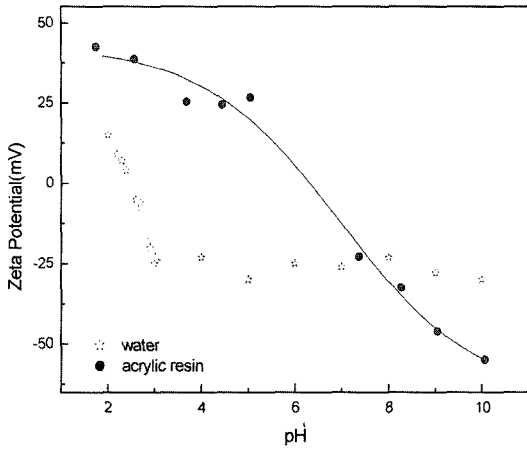


Fig. 4. Variations of zeta potential as a function of pH for dispersion of rutile phase TiO₂ in water and acrylic resin.

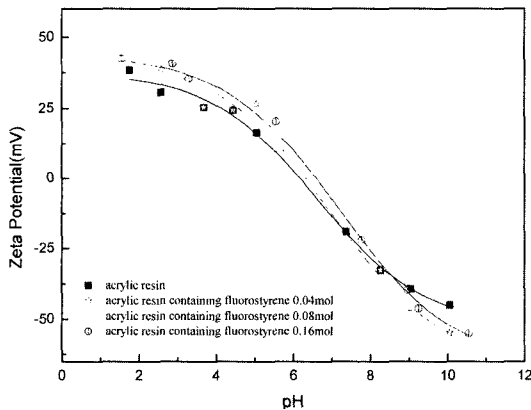


Fig. 5. Variations of zeta potential as a function of pH for dispersion of rutile phase TiO₂ in acrylic resin containing fluorostyrene in the range of 0-0.16 mole.

계인 아크릴레진에서 보다는 수계인 물에서 더욱 분산이 잘 되는 것을 알 수 있었다.

Fluorostyrene이 함유된 아크릴레진 TiO₂ 1g/200 m에 첨가한 용액을 slide glass에 코팅한 경우의 scratch test를 실시한 결과 그림 7과 같은 결합력을 나타내었다. fluorostyrene이 전혀 첨가되지 않았을 경우(a)에는 유리자체의 결합력과 비슷한 5N 정도에서 표면에 크랙이 일어남을 관찰할 수 있었으며 0.04mole의 fluorostyrene이 첨가된 경우(b)에는 약 15.5N 정도에서 코팅층의 크랙이 일어났다. 또한 0.08mole이 첨가된 경우(c)에서는 약 18.6N 그리고

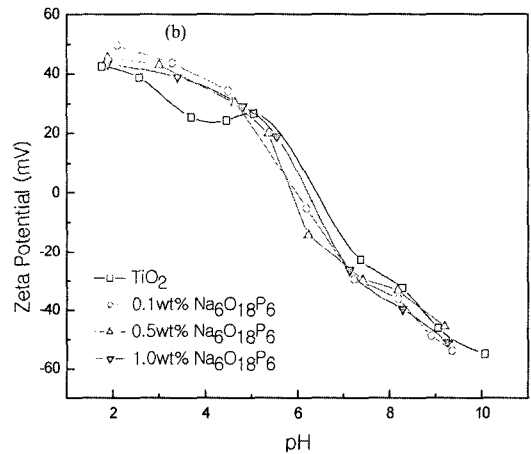
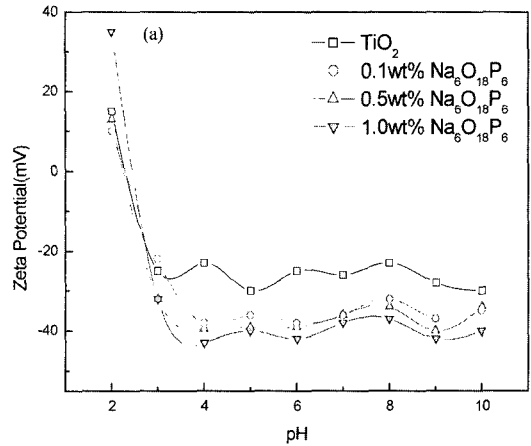


Fig. 6. Zeta potential of TiO₂(HPLT) as the addition of hexasodium metaphosphate as a dispersant (a) in water (b) in acrylic resin.

0.16mole이 첨가된 경우(d)에서는 30N 정도에서 코팅층의 크랙을 관찰할 수 있었다. 이는 C-F결합으로 밀착성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

본 실험에서는 앞서 준비된 0~0.16mole fluorostyrene의 함량변화에 따른 광분해 효과를 비교 평가 하기위해 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. Methylene blue용액 100 m에 fluorostyrene 함량변화에 따른 sample을 각각 1 ml씩 넣고 blank와 함께 UV(15W/cm²)를 조사 한 후, 흡광도(600 nm)를 측정하였다. 그 결과 그림 8에서 보듯이 UV만 조사한 blank의 경우 광분해 효과는 관찰되지 않았고, 반면에 동일한 양의 TiO₂ 성분이 함유된 경우에는 비슷한 광분해 효과가 나타났다. 본 실험결과에서

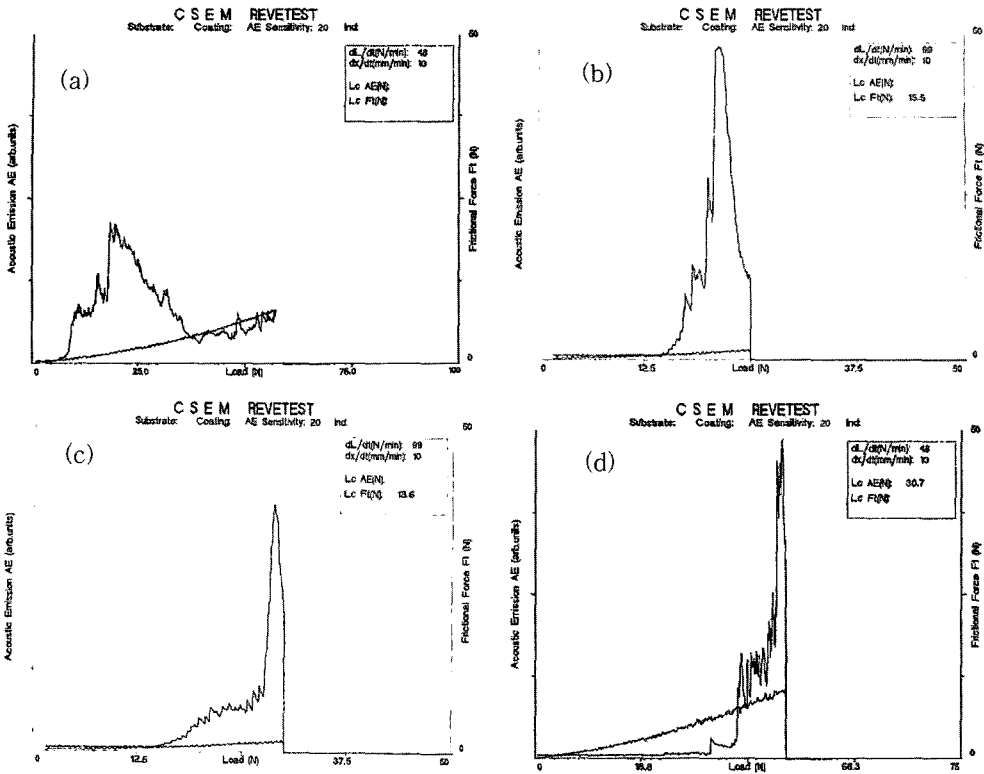


Fig. 7. Adhesion test of rutile phase TiO_2 in acrylic resin containing fluorostyrene. (a) 0 mole (b) 0.04mole (c) 0.08mole (d) 0.16mole

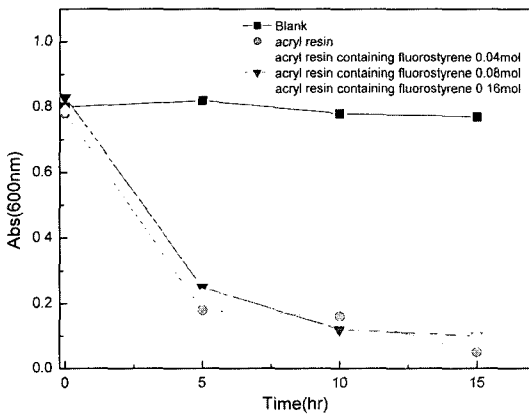


Fig. 8. Methylene blue decolorization of rutile phase TiO_2 in acrylic resin containing fluorostyrene in the range of 0~0.16 mole.

fluorostyrene 함량 변화는 광활성에는 아무런 영향을 미치지 않고 단지 코팅층의 밀착성에만 관여함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 비수계 아크릴레진에서 HPPLT법으로 제조된 TiO_2 분말의 분산특성 및 광분해 효과를 알아보았다. 수계인 물에서 TiO_2 분말의 경우 등전점이 pH 2.31로 산성영역에서 나타났으나, 비수계인 아크릴레진에서는 등전점이 pH 6~7로 중성영역에서 나타남을 관찰 할 수 있었다. pH변화가 입자의 분산 안정성에 직접적인 영향을 미치는 요인이었으며, 물과 아크릴레진에서의 분산제($Na_6O_{18}P_6$)에 대한 영향을 zeta potential을 통해 측정해본 결과 비수계인 아크릴레진에서 보다는 수계인 물에서 더욱 분산이 잘 되는 것을 알 수 있었다. 0~0.16mole fluorostyrene의 함량변화를 통해 코팅층 밀착성 테스트를 해본결과 fluorostyrene을 첨가하지 않았을 경우, 유리자체의 결합력과 비슷한 5N 정도에서 표면 크랙이 일어남을 관찰할 수 있었고, 0~0.16mole로 fluorostyrene의 양이 증가할수록 코팅층의 밀착성이 증가하였다.

Methylene blue 용액을 이용하여 광분해 효과를 관찰한 결과 UV만 조사한 blank의 경우 광분해 효과는 관찰되지 않았으나, 동일한 양의 TiO₂ 성분이 함유된 경우에는 비슷한 광분해 효과가 나타났다. 또한 fluorostyrene 함량변화는 광활성 효과에는 영향을 미치지 않고 단지 코팅층의 밀착성에만 관여함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대기술개발사업비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

Reference

1. T. Fuyuki and H. Matsunami: Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986) 1288.
2. A. Bally, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul: Mat. Res. Soc. Symp., **424** (1997) 47.
3. C. L. Carnes and K. J. Klabunde: Langmuir., **16** (2000) 3764.
4. S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon and S. Park: J. Kor. Ceram. Soc., **35** (1998), 325.
5. S. J. Kim, S. D. Park, C. J. Jeon, K. H. Kim and H. G. Lee: J. Kor. Ceram. Soc., **35** (1998), 1212.
6. S. J. Kim, H. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, C. K. Rhee, W. W. Kim and E. G. Lee: J. Kor. Ceram. Soc., **37** (2000) 473.
7. S. J. Kim, S. D. Park, K. H. Kim, Y. H. Jeong and I. H. Kuk: United States Patent (1999) No. 6001326.
8. S. J. Kim, C. H. Jung, C. K. Rhee, W. W. Kim and I. H. Kuk: Korea Patent (1999) No. 224732.
9. Instruction Manual for Bi-Zeta Zeta Potential Option, Brookhaven Instruments Co., New York (2000).
10. M. Pattanaik and S. K. Bhaumik: Materials Lett, **44** (2000) 352.
11. M. J. Jaycock, J. L. Pearson, R. Counter and F. W. Husband: J. Appl. Chem. Biotechnol., **26** (1976) 370.
12. J. Hsu and Y. Chang: Colloids Surf. A., **161** (2000) 423.
13. S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec and J.-M. Haussonne: J. European Ceramic Society, **19** (1999) 1017.