

에멀전을 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체의 제조 :
I. 에멀전 안정화에 대한 열역학적 모델

현상훈 · 백종규 · 송승룡
연세대학교 요업공학과
(1987년 10월 15일 접수)

Preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composite Powders by the Use of Emulsions:
I. Thermodynamic Model of the Emulsion Stability

Sang-Hoon Hyun, Jong-Gyu Paik and Seung-Ryong Song
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received October, 15, 1987)

요 약

Water-in-oil 타입 에멀전의 안정성과 안정화 에멀전내의 액적의 크기를 예측할 수 있는 열역학적 모델이 개발되었으며 이 모델을 이용하여 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체 합성을 위한 금속염용액-석유-span 80개의 에멀전 액적 크기를 지배하는 인자들의 영향이 규명되었다.

주어진 에멀전계는 모든 경우에 있어서 열역학적으로 불안정하나 속도론적인 면에서 준 안정한 에멀전이 될 수 있으며 액적 반경이 nm 이하의 범위에서는 작은 액적의 배열에 의한 엔트로피의 증가가 에멀전화에 따른 자유에너지 변화를 지배함을 알 수 있었다. 모델을 통하여 보다 작은 액적을 얻을 수 있는 최적 조건이 제시되었으며 실험적으로 측정된 액적과 복합분체의 직경을 이용하여 본연구에서 유도한 모델의 타당성이 평가되었다.

ABSTRACT

A thermodynamic model to predict the stability of the water-in-oil type emulsion and the size of the droplets in stable emulsions was developed. Using this model, the effects of various factors governing the droplet size in the metal salt solution-kerosene-span 80 system for the preparation of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders were investigated.

It was shown that the given emulsion systems were thermodynamically unstable in every case but could be kinetically meta stable. When radius of the droplet was below nm, the increase in entropy change due to the configurational contribution of small droplets dominated the total free energy change for emulsification. The optimum conditions under which smaller droplet was obtained were proposed and the validity of the model was proved with diameters of the droplet and composite powders experimentally determined.

I. 서 론

최근 고도기술 세라믹스(high tech-ceramics)용 고순도 초미립의 균질한 원료분말의 효율적인 합성법에 대한 연구가 상당한 관심을 끌어들었다.¹⁾ 특히 액상법은 일반적으로 출발원료를 손쉽게 제조할 수 있을 뿐더러 가격이 저렴하고 장치 및 분체합성 공정이 간단하여 산업화가 용이한 장점을 갖고있으나 복합성분의 분체 제조시에는 공침법이나 증발분해법에서와 같이 조성 조절이 어렵거나 또는 편석현상(segregation)에 의하여 균질한 분말을 얻기 어려운 경우가 종종 있다.^{2,3)} 반면에 액상법중 에멀전 증발법에서는 분무 증발법에서의 분무액적(50 μm 정도)의 크기보다 훨씬 작은 용액의 액적을 만들 수 있음과 동시에 급증발시킬 수 있기 때문에 기화과정에서 발생될 수 있는 선택적 결정화를 방지하여 양이온의 편석현상을 방지하거나 매우 작은 액적내에 국한시켜 최소화 함으로써 균질한 복합성분 분체의 제조가 가능하다.^{3,4,5)} 또한 용액내에 존재하는 금속 양이온의 조성과 최종 복합분체의 조성이 동일함으로 공침법에서와는 달리 조성 조절이 용이할 뿐더러 최종 분체의 입자크기가 궁극적으로는 액적의 입자와 같거나 작기 때문에 분무증발법에서 보다 더욱 균질한 미립의 분체를 얻을 수 있다.

실제 에멀전법에 의한 분체합성에 있어서 가장 중요한 점은 어떻게 보다 작은 에멀전 액적을 만들어 안정화시킬 수 있느냐 하는 것이다. 이를 위하여서는 분체합성 실험 이전에 안정화 에멀전내의 액적 크기를 예측할 수 있을 뿐더러 액적의 크기를 지배하는 인자들의 영향을 분석할 수 있는 에멀전 안정화에 대한 이론적 모델의 개발이 매우 바람직하다. 지금까지 에멀전 안정화에대한 많은 이론이 문헌상에 발표되어 왔으나^{6,7,8,9)} 이들 대부분이 식품 및 화학공업에서 사용되는 oil-in-water 타입의 에멀전에 국한되어 왔으며 실제 분체합성을 위한 금속염 용액의 water-in-oil 타입의 에멀전계에 적용된 바가 없다. 또한 이들은 모델 자체가 갖는 단순화를 위한 지나친 가정이나¹⁾ 수식의 복잡성^{6,7)} 때문에 실제 분체합성을 위한 에멀전계에 모순되거나 적용하기가 매우 어려워 실질적인 평가를 받지 못하고 있다.

본 연구는 에멀전법에 의한 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체 제조를 위한 기초 연구로서 에멀전의 안정화에 대한 열역학적 모델을 개발하여 에멀전의 제조 조건에 따른 액적의 크기를 예측함과 동시에 이들 액적의 크기를 지배하는 인자들의 영향을 규명하고 또한 합성

복합분체에 대한 데이터를 이용하여 본 모델의 응용성을 평가하고자 한다.

II. 에멀전 안정화

1. 모델의 가정

에멀전법에 의한 분체합성의 첫단계는 최종 분체의 조성에 해당되는 금속염 수용액의 일정량을 석유와 같은 분산매(oil 상)내에 분산시켜 water-in-oil 타입의 안정한 에멀전을 제조하는 것이다. 만일 에멀전의 안정화가 이루어지지 않는다면 시간이 지남에 따라 에멀전 액적의 크기가 증가하기 때문에 최종 분체의 입자크기는 물론 균질성에도 좋지않은 영향을 미치게된다. 그러나 에멀전과 같은 분산계(dispersed system)는 계면의 전 면적이 매우 큰 반면에 입자들이 서로 응집하여 계면을 줄이게되면 계의 전 자유에너지가 감소하기 때문에 분산계는 열역학적으로 불안정한 상태이다.¹⁰⁾ 따라서 분산계를 그대로 방치하여 두면 자연히 자유에너지가 감소하는 방향으로 이동되기 때문에 에멀전 상태는 파괴되어 다시 용액과 석유상으로 분리되거나 크리밍 또는 액적의 응집 현상이 일어나게된다. 에멀전의 안정은 물론 에멀전화를 용이하게 하기 위하여서는 주어진 계에 적합한 계면활성제 즉 유화제(emulsifying agent)를 첨가하여 계면 에너지를 낮추어줌과 동시에 액적 표면에 기계적인 막이나 전기이중층(electrical double layer) 구조를 형성시켜 입자간에 반발력이 작용하도록 해주어야한다.

본 연구에서는 Cooks¹¹⁾의 모델을 기초로하여 일정량의 용액을 유화제를 첨가한 석유내에 분산시켜 에멀전화 할때 수반되는 Gibbs의 전 자유에너지의 변화가 최소가 되는 점을 에멀전 안정화에 대한 열역학적 필요충분 조건으로 설정하여 안정화 에멀전 속에 존재하는 액적의 크기와 액적의 크기를 지배하는 인자들의 영향을 분석할 수 있는 열역학적 모델을 유도하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

- (1) 실제 분체 제조과정상 기화 효율을 향상 시키기 위하여 water-in-oil 타입이다.
- (2) 분산된 용액의 액적들은 구형으로서 동일한 크기를 갖는다.
- (3) 모든 유화제는 계면에만 흡착되며 일정한 정방형의 면적을 차지한다.
- (4) 분산된 액적간의 정전기적 반발력은 무시될 수 있다.
- (5) 일정량의 용액을 액적 상태로 석유내에 분산 혼합시킬때 수반되는 전용적의 변화나 혼합열(he-

at of mixing)은 무시할 수 있는 반면에 엔트로피 변화는 배열방향이여도 (configurational contribution)에 의해서 표시될 수 있다.

이상의 가정중 (4)번은 이론적인면에서 적합하지 않으나 문헌상에 발표된 실험결과에 의하면 비록 다른 에멀전 시스템이지만 점전기적 반발력에 의한 자유에너지의 변화가 전 자유에너지의 변화에 비해 매우 작을 뿐만아니라^{6,7)} 실험적으로 정확하게 측정하기가 어렵기 때문에 본 모델에서는 가정 (4)와 같이 하였으며 가정 (3)과 (5)에 따르는 부수적인 가정에 대하여서는 다음절의 모델 유도과정에서 구체적으로 언급될 것이다.

2. 열역학적 모델

일정량의 용액을 유화제를 첨가한 분산매내 (석유)에 분산시켜 에멀전을 만들때 에멀전화에 따른 에멀전의 단위 체적($1 m^3$) 당의 Gibbs 전 자유에너지 변화 (ΔG)는 식 (1)과 같이 각 단계별 자유에너지 변화의 합으로 표시될 수 있다.

$$\Delta G = \Delta G_D + \Delta G_A + \Delta G_R + \Delta G_E \quad (1)$$

식 (1)에서 각 자유에너지의 변화는 에멀전 단위 체적 당의 값을 의미하며 이들에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

ΔG_D 는 일정량의 용액을 n개의 동일한 반경 r인 구형의 액적 상태로 분산매내에 분산시키는데 필요한 자유에너지 변화로서 계면의 면적 변화에 의한 표면 에너지 변화와 같다는 가정하에서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta G_D = 4\pi r^2 n\gamma - A\gamma \quad (2)$$

γ 는 유화제를 첨가하지 않았을때의 용액과 석유간의 계면에너지를 의미하며 A는 초기 용액과 석유가 분리되어 있을때 계면의 면적으로서 $4\pi r^2 n\gamma$ 에 비하여 무시할 수 있기 때문에 결국 식 (2)는 식 (3)과 같이 된다.

$$\Delta G_D = 4\pi r^2 n\gamma \quad (3)$$

ΔG_A 는 에멀전 단위체적당 N개의 계면활성제를 첨가하였을때 계면에너지 감소에 의한 계의 자유에너지 변화를 의미하는데, 이는 유화제가 계면에만 흡착된다고 가정하였을때 초기 (zero interface coverage)에 유화제 한분자가 흡착할때 발생하는 흡착열 U와 흡착 엔트로피 변화에 의한 자유에너지 감소로 표시될 수 있다. 그러나 흡착 상도 역상이므로 흡착에 의한 엔트로피 변화는 무시할 수 있기 때문에 자유에너지

변화는 식 (4)와 같다.

$$\Delta G_A = -NU \quad (4)$$

반면에 액적의 입자가 클수록 첨가한 유화제들이 계면에 체밀충진 (tightly packed)하게되어 서로간에 반발력이 작용하게된다. 따라서 모든 유화제가 액적 계면에 흡착되어 표면에너지를 감소시켜 안정화를 이루기 위해서는 유화제간의 반발력을 극복할 수 있는 에너지를 필요로 하는데 이에 해당하는 계의 자유에너지 증가가 식 (1)의 ΔG_R 와 같다. 유화제간의 반발력에 대한 정확한 계산은 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 Cooks⁸⁾가 제안한 간단한 모델을 사용하였다. 즉 반발력은 가정 (3)에 따라 에멀전 단위 체적당 유화제의 분자수(N)에 비례하고 흡착 유화제간의 거리 X에 반비례하는 것으로서 다음과 같다.

$$\Delta G_R = BN/X \quad (5)$$

식 (5)에서 B는 유화제간의 전기적 특성과 서로 다른 위치에 있는 분자들간의 영향을 고려하기 위한 Madelung 상수를 포함하고 있는 비례상수로서 계면의 특성과 유화제의 종류에 따라 결정된다. 유화제간의 거리 X를 실제 측정 가능한 변수로 표시하기 위하여 가정 (3)에 의하여 흡착된 유화제 한 분자가 차지하는 계면의 면적과 액적의 수 n 및 액적의 반경 r과의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$X^2 = 4\pi r^2 n/N \quad (6)$$

또한 에멀전내의 용액 분자수와 유화제 분자수의 비 (물비)를 R이라고 한다면 용액의 단위 체적당 분자밀도 (ρ)는 식 (7)과 같다.

$$\rho = RN / (4/3\pi r^3 n) \quad (7)$$

식 (6)과 (7)을 식 (5)에 대입하여 정리하면 최종 ΔG_R 는 식 (8)과 같이 r의 함수로서 표시될 수 있다.

$$\Delta G_R = \sqrt{\rho/3R} BN r^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

식 (1)에서 ΔG_E 는 가정 (5)와 같은 조건하에서 반경이 r인 n개의 액적을 분산매내에 분산시킬때 발생하는 배열방법에 따른 엔트로피 변화 (ΔS_M)에 의한 자유에너지의 변화로서 $-T\Delta S_M$ 이 된다. 만약 액적들이 위치할 수 있는 면 (site)이 액적을 균일하게 분산시켰을때 하나의 액적이 차지하는 체적의 중심에 존재한다고 가정한다면 액적이 위치할 수 있는 전 면의 수(N_t)는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$N_t = V_E / V_D \quad (9)$$

V_E 와 V_D 는 각각 에멀전의 전 체적과 하나의 액적의 체적을 의미하는데 ϕ_2 를 에멀전내의 용액 체적분율이 라고 한다면 ϕ_2 와 N_t 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\phi_2 = V_D n / V_E \tag{10}$$

$$N_t = n / \phi_2 \tag{11}$$

식 (9) ~ (11)으로부터 에멀전 액적을 배열할 수 있는 모든 방법의 수 Ω 와 이에 따른 엔트로피 변화는 Boltzman 식에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Omega = N_t / \{ (N_t - n) / n \} \tag{12}$$

$$\Delta S_M = -kn (\ln \phi_2 + \phi_1 / \phi_2 \ln \phi_1) \tag{13}$$

식 (13)에서 k 는 Boltzman 상수 그리고 ϕ_1 은 에멀전내의 석유의 체적분율을 의미하는데 식 (7)과 (13)에서 다음과 같이 ΔG_E 값을 얻을 수 있다.

$$\Delta G_E = (3kNRT / 4\pi\rho) (\ln \phi_2 + \phi_1 / \phi_2 \ln \phi_1) r^{-3} \tag{14}$$

이상과 같은 자유에너지 변화에 대한 식 (3), (4), (8), 과 (14)를 식 (1)에 대입한 후 식 (7)을 이용하여 n 를 r 로 치환하고 정리하면 식 (15)와 같은 최종적인 에멀전화에 따른 전 자유에너지 변화에 대한 식이 유도된다.

$$\Delta G = (3NR\gamma / \rho) r^{-1} - NU + (\sqrt{\rho/3RBN}) r^{1/2} + (3kNRT/4\pi\rho) (\ln \phi_2 + \phi_1 / \phi_2 \ln \phi_1) r^{-3} \tag{15}$$

식 (15)에서 주어진 에멀전 계에 대한 전 자유에너지는 특정 조건하에서 액적 크기의 함수로 볼 수 있으며, 안정한 에멀전에서는 계의 전 자유에너지가 최소이기 때문에 $\partial \Delta G / \partial r = 0$ 조건이 만족되어야 한다. 이러한 안정화에 대한 필요충분 조건으로부터 식 (16)과 같은 관계식을 얻을 수 있으며, trial-and-error 방법에 의하여 이 식을 만족시킬 수 있는 r 값을 구하면 이 값이 곧 안정화 에멀전내에서의 액적의 크기가 된다.

$$r^{1/2} - 6\gamma / B\sqrt{3R^3/\rho^3} r^2 - (9k/2B\pi)\sqrt{3R^3/\rho^3} (\ln \phi_2 + \phi_1 / \phi_2 \ln \phi_1) T = 0 \tag{16}$$

식 (15)와 (16)에서 알 수 있는 바와 같이 액적의 크기를 지배하는 인자들로서는 용액의 종류(금속염의 종류) 및 농도, 용액-석유간의 계면에너지, 유화제의 종류(U와 B) 및 첨가량, 에멀전내의 용액과 석유의 체적분율 등을 들 수 있으나 실제 이들 대부분은 서로 독립적으로 작용하지 않고 계면에너지와 밀접한 상호의존성을 갖고있다. 이상에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 유도한 열역학적 모델은 Cooks의 모델과는 달리 액적의 분산에 따른 엔트로피 변화가 계의 자유

에너지에 미치는 영향을 고려할 수 있도록 보완 되었다.

III. 실험 및 계산 방법

에멀전법에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분체 제조를 위하여 알루미늄과 지르코니아의 공급원으로서 시약용 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 금속염을 원하는 최종 분체내의 알루미늄/지르코니아의 몰비가 되도록 2차 증류수에 용해시켜 출발용액을 만들었다. 에멀전화를 위한 분산제와 유화제로서는 시약용 kerosene과 span-80을 사용하였으며 에멀전의 제조 및 에멀전 가열석유 증발에 의한 최종 복합분체의 제조 장치와 방법에 대한 구체적인 설명은 본 논문의 후속편에 주어진 바와 같이 때문에 본 절에서는 생략하고자 한다.

본 연구에서 유도한 열역학적 모델 식 (15)와 (16)을 이용하여 에멀전 액적의 크기 및 이들을 지배하는 인자들의 영향을 분석하는데 필요한 데이터의 값을 구하기 위하여 출발용액의 밀도와 용액-석유 간의 계면에너지를 피크노미터법과 drop weight 방법에 의하여 각각 측정하였으며 그 일례가 그림 1~2에 주어져 있다. 또한 모델에 의하여 예측한 에멀전 제조 조건에 따른 액적의 크기와 실제 합성 복합분체의 크기를 비교함으로써 일차적으로 본 모델을 평가하고자 한다.

특정 농도에 대한 용액의 단위 체적당 분자량도 ρ 는 일정비의 Al_2O_3/ZrO_2 에 대응하는 복합 금속염의 평균 분자량을 이용하여 용액의 평균 분자량을 구한후 그림 1에 주어진 용액의 농도에 따른 밀도로부터 계산하였으며 대략 $1 m^3$ 당 10^{24} 정도 범위의 값을 갖고 있음을 알 수 있었다. 에멀전 단위체적당 유화제의 분자수 N 는 유화제의 첨가량과 분자량으로부터 구하였는데, span 80의 분자량을 정확히 알 수 없기 때문에 span 80을 구성하고있는 각 성분의 분자량과 이들 성분의 조합 범위내에서의 평균치로서 $422 g/mole$ 로 취

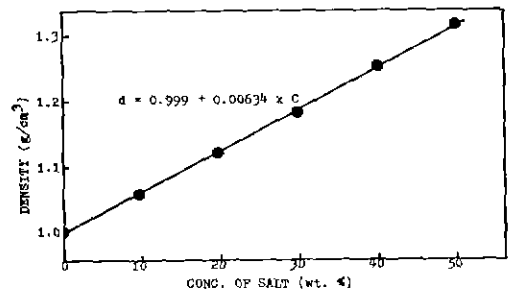


Fig. 1. Density of solution vs. concentration of salt (mole ratio of $Al_2O_3/ZrO_2 = 85/15$)

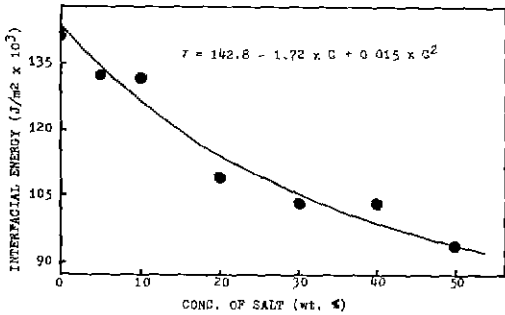


Fig. 2. Solution/kerosene interfacial energy vs. salt concentration in solution (mole ratio of $Al_2O_3/ZrO_2 = 85/15$).

하였으며 유화제의 첨가량은 체적 백분율로부터 span 80의 비중 0.99를 이용하여 환산하였다. 유화제 분자수에 대한 용액분자수의 비는 각각의 평균 분자량을 이용하여 계산하였으며 ϕ 는 실제 에멀전을 만들때 사용한 용액과 석유의 체적비로부터 구하였다.

유화제의 종류와 에멀전 체의 특성에 따라 좌우되는 상수 B는 에멀전화 이전에 존재하는 용액-석유 간의 평면의 제면에 충분한 량의 유화제가 흡착되어 포화상태를 이루고 있을 때 흡착분자 하나가 차지하는 면적과 초기 흡착 에너지로부터 다음과 같이 구할 수 있다. 즉 평면의 제면 A에 유화제가 흡착될 때의 제면의 자유에너지 변화 (ΔG_p)는 식 (4), (5) 및 (6)과 같은 방법으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta G_p = -NU + BA^{-\frac{1}{2}} N^{\frac{3}{2}} \quad (17)$$

만일 제면이 흡착 유화제로 포화상태가 되었다고 가정한다면 유화제는 더이상 제면에 수용될 수가 없을 뿐더러 안정화가 이루어지기 때문에 $\partial \Delta G_p / \partial N = 0$ 의 관계가 성립된다. 따라서 식 (17)에서 상수 B 값은 식 (18)과 같이 된다.

$$B = 2/3 U (A/N)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

식 (18)에서 흡착열 U와 (A/N)는 각각 흡착 유화제 간의 상호 인력이 거의 무시될 수 있는 정도의 매우 낮은 농도 범위에서 유화제의 첨가량에 따른 제면에너지 변화에 대한 기울기와 최대 한계 흡착량으로부터 구할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 span 80의 첨가량에 따른 유화제의 제면 흡착량과 제면에너지의 변화에 대한 연구가 진행중에 있기 때문에 실험적으로 측정된 B값 대신에 일차적으로 B값이 에멀전 액적의 크기에 미치는 영향을 분석하기 위하여 문헌상에서^{8, 11)} 보고된 water-in-oil 타입 에멀전 유화제의 제면 흡착에

너지와 흡착분자 하나가 차지하는 면적으로부터 구한 대략적인 $10^{-28} \sim 10^{-31}$ J.m 정도의 값을 사용하였다. 또한 B값을 실험적으로 정확하게 측정하기가 매우 어렵기 때문에 대개변수로 취급하여 특정 조건하에서 측정된 에멀전 액적의 크기에 대한 데이터를 식 (16)을 이용하여 회귀분석(regression analysis) 하였을 때 실험치와 가장 잘 일치하는 B값을 취하는 것도 매우 바람직한 방법이다. 본 연구에서는 에멀전 액적크기 대신에 최종 복합분체의 입자 크기에 대한 데이터를 이용하여 B값을 결정한후 에멀전 제조 조건에 따른 합성분체입자 크기의 예측치를 비교 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 자유에너지 변화

에멀전 액적의 반경에 따른 자유에너지 변화를 식 (16)에 의하여 계산한 결과의 일례가 그림 3과 4에 주어져 있다. 이들은 본 연구에서 선택한 표준 에멀전(표1)에 대한 것으로서 계산에 사용된 대략적인 γ , U 및 B값은 그림에 주어진 것과 같다.

그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 액적의 반경이 r^* 에서 자유에너지의 변화가 최소가 될과 동시에 음

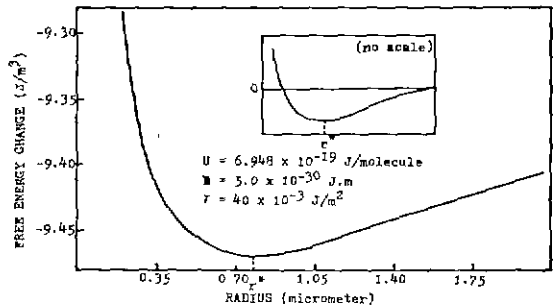


Fig. 3. Free energy change with radius of the droplet.

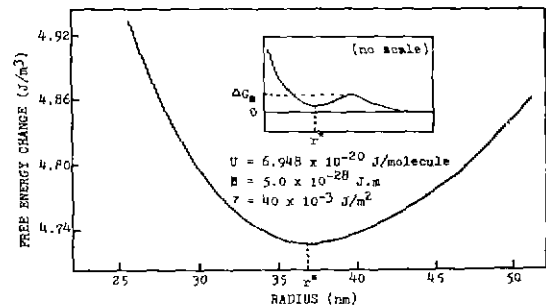


Fig. 4. Free energy change with radius of the droplet.

의 부호를 갖기 때문에 열역학적으로 안정한 마이크로 에멀전이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 그러나 지금까지 알려진 대부분의 마이크로 에멀전 액적의 크기 (0.2 마이크로 이하)¹²⁾에 비하여 큰값을 보여주고 있는데 이는 단지 자유에너지 변화 경향을 보여주기 위한 일례로서 대략적인 U와 B값을 취하였을 뿐만 아니라 이들 값이 식 (18)에 서로 일치하지 않을 수도 있기 때문이다. 액적의 반경이 증가함에 따라 ΔG는 증가하게되며 결국 그림 3에 눈금없이 표시한 전체적인 자유에너지 곡선의 형태를 갖게되나 실제 계산에서는 정확하게 0으로 접근되지는 않는다. 왜냐하면 반경이 증가함에 따라 최종적으로 식 (17)과 같은 평면의 계면을 갖는 경우가 되기 때문인데, 결국 초기 유화제를 포함한 평면의 계면으로 설정한다면 정확하게 0으로 접근하게되나 어느 경우이든 최소점에는 거의 아무런 영향을 미치지 않는다.

그림 4의 경우는 r*에서 자유에너지의 최소점이 존재하나 최소치가 양의 부호를 갖기 때문에 열역학적으로 불안정한 에멀전이 된다. 그러나 그림 4의 전체적인 자유에너지 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 ΔG 값이 증가한다 감소하기 때문에 ΔG_B에 해당하는 에너지 장벽(energy barrier)이 존재하게 된다. 따라서 최소점에있는 액적이 계속 성장하기 위하여는 활성화 에너지를 필요로하는데 반일에 에너지 장벽이 높다면 속도론적으로 볼때 준 안정화 에멀전이 될 수 있는 반면에 에너지 장벽이 낮으면 시간이 경과함에 따라 에멀전은 불안정하게 되고 결국 파괴된다. 또한 에멀전화를 위하여서도 마이크로 에멀전에서와는 달리 에너지 장벽을 극복할 수 있는 일을 외부에서 해줘야만 한다. 그림 4는 특별한 경우로서 액적의 반경이 매우 작음에도 불구하고 매크로 에멀전의 성격을 띄는 것은 그림 3에서와 마찬가지로 임의의 데이터를 사용한다기인 된다고 볼 수 있다.

본 연구에서 유도한 모델을 이용함으로써 이상과 같은 에멀전의 안정성을 설명할 수 있을 뿐만 아니라 액적의 반경이 nm이하의 범위에서는 액적의 배열에 따른 엔트로피 증가가 전체 자유에너지 변화를 지배함을 알 수 있었다.

2. 액적 크기

1) 에멀전에 물성의 영향

표 1의 표준 에멀전에 대하여 각 그림상에 주어진 γ 및 B값을 이용하여 액적의 크기에 미치는 영향을 분석한 결과가 그림 5~7에 주어졌다. 그림 5와 6에서 밀도와 계면에너지는 용액의 농도에 따라 변화하지만 여기서는 단지 이들의 영향을 규명하기 위한 것

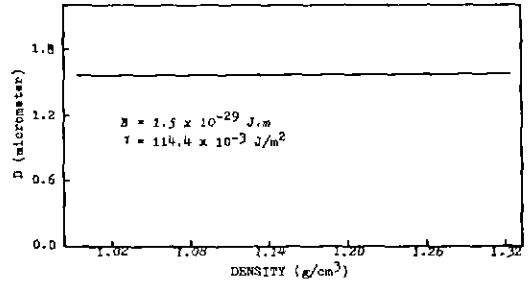


Fig. 5. Predicted diameter of the droplet with the density of solution.

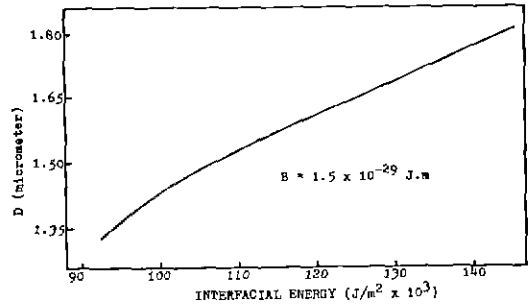


Fig. 6. Predicted diameter of the droplet with the solution/ kerosene interfacial energy.

이기 때문에 농도를 표 1에서와 같이 고정시킨후 각각 그림 1과 2의 범위내에서 계산하였다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 밀도가 변하는 거의 아무런 영향을 미치지 않기 때문에 주어진 실험 범위내에서 대략적인 밀도값을 취하여도 무방하다. 그러나 계면에너지에 따라 액적의 직경이 1.35 μm에서 1.80 μm까지 거의 직선적으로 변화되기 때문에 모델 분석을 위하여서는 정확한 계면에너지 값을 필요로 함을 알 수 있다.

그림 7은 log-log 좌표상에서 계면과 유화제의 특성에 따라 좌우되는 B값이 (III장에서 언급한 범위)액적 크기에 미치는 영향을 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 B값이 증가함에 따라 액적 직

Table 1. Recipe for the Standard Emulsion.

Items		Contents
ZrO ₂ in composite powders (mole %)		15.0
Salts in solution (wt. %)		20.0
Emulsion	vol. ratio of solution/kerosene	60/40
	span 80 (vol. %)	1.0

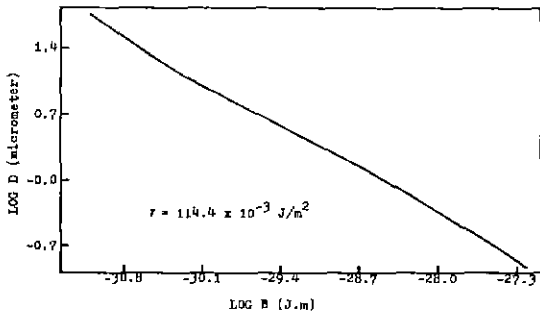


Fig. 7. Predicted diameter of the droplet with the value of B.

경이 대략 $45 \mu m$ 에서 $0.1 \mu m$ 까지 감소할 뿐더러 $\log - \log$ 좌표상에서 직선적으로 감소하기 때문에 밀도나 제면에너지와는 달리 액적크기는 B값에 매우 민감함을 알 수 있다. 따라서 모델을 이용하여 액적 크기를 정확하게 예측하기 위하여서는 가능한한 B값을 정확하게 측정할 수 있어야만 한다. 식 (18)에 의하면 초기 흡착 에너지가 크고 흡착 포화상태에서 유화제 한분자가 차지하는 계면의 면적이 클수록 B 값은 커지기 때문에 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 유화제를 선택해야만 보다 작은 에멀전 액적을 얻을 수 있다. 또한 세라믹분체 제조에 사용된 염 용액과 분산매에 적합한 계면활성제의 선택을 위하여서는 유화제의 종류에 따른 B값을 측정 비교분석 하는 것이 매우 바람직하다.

2) 에멀전 제조 조건의 영향

에멀전 제조시 용액의 농도, 용액/석유의 체적비 및 span 80의 첨가량에 따른 액적 크기의 변화가 그림 8 ~ 10에 주어져 있다. 표 1에 주어진 에멀전을 기준으로 하여 한 항목을 변화 시킬때 다른 항목들은 표 1의 값을 취하였으며 용액의 밀도와 제면에너지는 각각 그림 1과 2에 있는 농도와와의 상관관계 (correlation)식들을 이용하였다.

그림 8은 용액중의 염의 농도에 따른 액적 크기의 변화를 보여주고 있는데 본 연구에서 사용한 알루미늄나

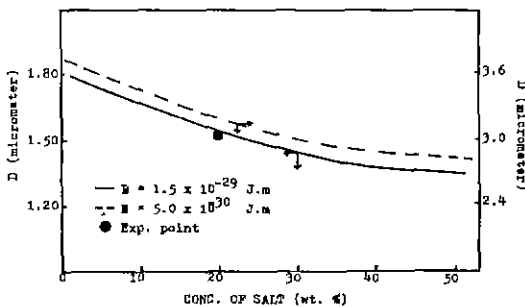


Fig. 8. Predicted diameter of the droplet with the concentration of salt in solution.

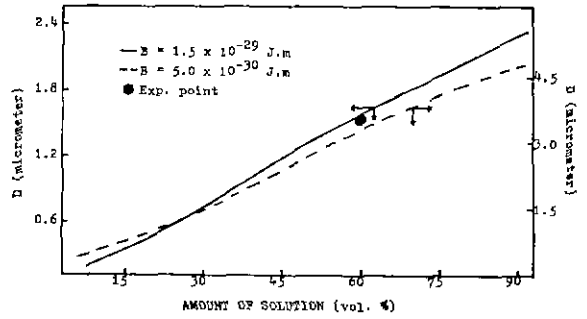


Fig. 9. Predicted diameter of the droplet with the volume ratio of solution/kerosene.

와 지르코니아 염의 공통 용액내의 용해도가 대략 55% 이하이기 때문에 이 범위에서만 계산하였다. B 값으로 $1.5 \times 10^{-29} J.m$ (그림에서 실선)를 사용하였을 때 용액의 농도가 증가함에 따라 액적의 직경이 $1.8 \mu m$ 에서 $1.3 \mu m$ 까지 감소하는 경향을 보여주고 있으나 염의 농도가 35% 이상에서는 별다른 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 반면에 B값이 $5.0 \times 10^{-30} J.m$ (점선)인 경우에는 직경이 상당히 증가하나 농도에 따른 변화는 전과 동일한 경향을 보여 주고 있다. 또한 그림 2와 6을 비교할 때, 농도에 대한 액적 크기 변화는 제면에너지의 변화에 따른 액적 크기와 변화 경향이 비슷하기 때문에 농도의 영향은 주로 제면에너지의 변화에 기인된다고 볼 수 있다.

그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 에멀전내의 용액/석유의 체적비가 증가할수록 액적의 직경은 $0.3 \mu m$ 에서 $2.3 \mu m$ 까지 상당히 증가한다. 이는 용액의 양이 증가함에 따라 식 (18)에서 R 값이 증가하기 때문에 액적의 크기가 증가한다고 볼 수 있다. B 값이 $5.0 \times 10^{-30} J.m$ 인 경우에도 액적의 직경은 훨씬 크지만 전체적인 변화 경향은 B 값이 $1.5 \times 10^{-29} J.m$ 인 경우와 비슷하나 30% 이하에서는 조금 다른 경향을 보여 주고 있다.

그림 10은 span 80의 첨가량과 액적 크기의 관계를

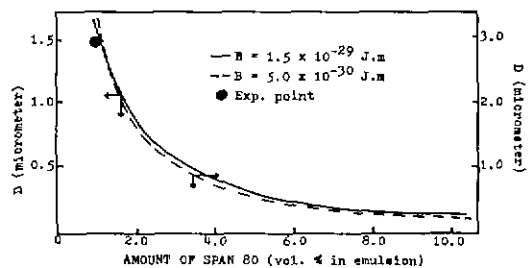


Fig. 10. Predicted diameter of the droplet with the amount of span 80 in emulsion.

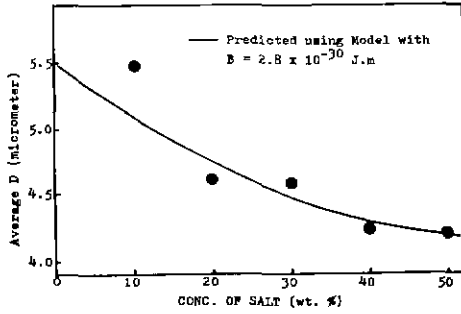


Fig. 11. Variation of diameter of composite powders with the concentration of salt in solution.

보여주고 있는데 유화제의 첨가량이 용액의 농도나 양에 비해 훨씬 민감한 영향을 주고있음을 알 수 있다(특히 첨가량이 4% 이하 범위). 이는 그림 9에서와 마찬가지로 유화제의 첨가량에 따라 R 값이 매우 민감하게 변화되기 때문이라고 할 수 있다. 그러나 B값으로 5.0×10^{-30} J.m를 사용하여도 액적의 크기는 변화하지만 크기 변화 경향은 농도 영향(그림 8)에서와 같이 다른 B값의 경우와 동일하다.

이상과 같은 모델 분석 결과로부터 에멀전 제조시 보다 작은 액적을 얻기 위하여서는 가능한한 용액의 농도와 용액/석유의 체적비를 작게함과 동시에 span 80을 5% 정도 첨가하는 것이 바람직하며 B값과 유화제의 첨가량이 액적의 크기를 지배하는 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 시도한 금속염용액-석유-span 80의 에멀전 계에서는 에멀전화에 따른 자유에너지 변화의 최소점이 존재하나 모두 양의 부호를 갖고 있기 때문에 그림 4와 같은 경우로서 열역학적으로는 모두 불안정한 에멀전이나 속도론적인 면에서 준안정한 에멀전이 이루어질 수 있다.

3. 모델 평가

본 연구에서는 일차적으로 표1에 주어진 표준 에멀전의 액적 크기를 현미경(x600) 관찰에 의하여 계산한 액적 크기가 그림 8~10에 주어져 있다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 B값이 1.5×10^{-29} J.m인 경우와 좋은 일치례를 보여주고 있으나 본 연구에서 사용한 현미경으로는 조건 변화에 따른 액적크기 변화를 정확하게 분석할 수 없었기 때문에 표준 에멀전에 대해서만 측정하였다. 또한 염의 농도에 따른 최종 합성 알루미늄-지르코니아 복합분체의 평균 직경과 이론적으로 계산한 결과의 비교가 그림 11에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 B값을 2.8×10^{-30} J.m로 취하여 계산한 예측치와 sedigraph(X-ray sedimentometer)를 이용하여 측정할 수직 입도분포 곡선에서부터 계산한 평균 직경에 대한 실험치 사이에 좋은 일

치례 보여 주고 있어서 대략적으로 본 모델의 타당성을 입증해주고 있다. 그러나 본 연구에서 유도한 모델의 타당성을 정확하게 규명하기 위하여서는 각 조건 변화에 따라 측정된 에멀전 액적의 크기와 예측치와의 비교분석이 요망되기 때문에 이에 대한 연구가 현재 진행 중에 있다.

이상과 같은 이론적 연구 결과로부터 실제 분체 합성에 필요한 최적의 에멀전 제조 조건을 선정할 수 있을 뿐더러 적합한 매개변수로서의 B값을 선택함으로써 에멀전 제조 조건에 따른 최종 복합분체의 입자 크기 변화도 예측할 수 있기 때문에 에멀전법의 개발을 위한 기초연구로서 매우 중요시 된다.

V. 결론

본 연구에서 개발된 water-in-oil 타입의 에멀전 안정화에 대한 열역학적 모델에 의하면 액적의 크기를 지배하는 주요 인자로서는 용액/석유 간의 계면에너지, 용액의 농도, 용액/석유의 체적비, 유화제의 종류 및 첨가량 등을 들 수 있으나 이 중에서 유화제의 종류(B값) 및 첨가량이 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

실제 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합 분체 제조를 위한 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 염용액-석유-span 80의 에멀전제에 대한 모델 분석 결과로부터 보다 작은 액적을 얻기 위하여서는 가능한한 용액의 농도와 용액/석유의 체적비를 작게함과 동시에 span 80을 5% 정도 첨가하는 것이 바람직하였다. B값이 대략 1.5×10^{-29} J.m 일때 에멀전 액적의 크기는 $1.5 \mu m$ 로서 측정치와 예측치가 일치하였으며 합성 복합분체의 입자 크기 변화(대략 $4.5 \sim 5.5 \mu m$) 경향은 매개변수로서의 B값을 2.8×10^{-30} J.m로 하였을때 잘 묘사될 수 있었다.

복합분체 제조를 위한 에멀전계의 안정화에 따른 자유에너지 변화의 최소점이 모두 양의 부호를 갖기 때문에 열역학적으로는 모두 불안정하나 속도론적인 면에서 준안정한 에멀전이 이루어질 수 있었으며 액적의 반경이 nm 이하의 범위에서는 액적의 배열에 따른 엔트로피 증가가 전 자유에너지를 지배함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. D. W. Johnson, Jr., "Nonconventional Power Preparation Techniques," *Ceramic Bulletin*, 60(2), 221 (1981).

2. D. W. Johnson, Jr. and P. K. Gallagher, "Reactive Powders from Solution," in *Ceramic Processing before Firing* (Ed. by G. Y. Onoda, Jr. and L. L. Hench), pp.125-139, John Wiley & Sons, New York (1978).
3. P. Reynen, H. Bastius, and M. Fiedler, "The Use of Emulsion in the Preparation of Ceramic Powders," in *Ceramic Powders* (Ed. by P. Vincenzini), pp. 499-504, Elsevier, New York (1984).
4. P. Reynen and H. Bastius, "Hot Kerosene Drying. A Technique to Prepare reactive Homogeneous Ceramic Powders from Salt Solution," *Powder Metall. Int.*, 8(2), 91 (1976).
5. M. Aking and K. Richardson, "Preparation of Ceramic Powders from Emulsions," in *Better Ceramics through Chemistry II* (Ed. by C. J. Brinker, D. R. Ulrich and D. E. Clark), pp. 99-109, Materials Research Society, Pittsburgh (1986).
6. E. Ruckenstein and J. C. Chi, "Stability of Microemulsions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2(71), 1690(1975).
7. H. Reiss, "Entropy-Induced Dispersion of Bulk Liquids," *J. Colloid Interface Sci.*, 53 (1), 61 (1975).
8. J. E. Crooks, "A Thermodynamic Approach to the Stability of Microemulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, 66(2), 355 (1978).
9. J. TH. G. Overbeek, "Recent Developments in the Understanding of Colloid Stability," *J. Colloid Interface Sci.*, 58(2), 408 (1977).
10. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York (1963).
11. R. D. Vold and M. J. Vold, *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesley, London (1983).
12. L. M. Prince (ed.), *Microemulsions - Theory and Practice*, Academic Press, New York (1977).