

저온균일침전법으로 제조된 루틸상 TiO₂ 분말의 분산 안정성

배현숙[†] · 박순동 · 김홍희 · 이창규 · 김선재*

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

*세종대학교 신소재공학과

(2001년 9월 18일 접수; 2001년 11월 26일 승인)

Dispersion Stability of Rutile TiO₂ Powder Obtained by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature

Hyun Sook Bae[†], Soon Dong Park, Whung Whoe Kim, Chang Kyu Rhee and Sun-Jae Kim*

Advanced Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong 305-600, Korea

*Department of Advanced Material Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received September 18, 2001; Accepted November 26, 2001)

초 록

여러 종류의 전해질이 존재할 때, 수계 및 비수계 분산매체에서 저온균일침전법으로 제조된 침상형태의 일차입자를 갖는 나노 크기의 루틸상 TiO₂ 분말에 대한 분산 안정성을 조사하였다. 제타전위 측정은 수계 및 비수계 분산매체에 전해질 첨가가 TiO₂ 입자 표면의 전위 역전을 유발하는 것을 보여주었다. 비수계 분산매체에 분산되어 있는 TiO₂ 입자 사이에 작용하는 정전기적 반발력은 수계 분산매체에서보다 크게 관찰되었고, 이것은 점도, 유전 상수와 같은 유기 용매의 물리적 특성과 밀접한 연관이 있음을 알 수 있었다. pH, 전해질의 농도와 이온의 원자가는 TiO₂ 입자의 표면전위를 크게 변화시켰고, TiO₂ 입자의 분산 거동을 사실상 주도하였다.

ABSTRACT

Dispersion stability of nano-sized rutile TiO₂ powder with acicular typed primary particle produced by homogeneous precipitation process at low temperatures was studied in aqueous and non-aqueous media in the presence of various electrolytes. The zeta potential measurements have shown that the addition of electrolytes to aqueous and non-aqueous dispersion media leads to charge reversal on TiO₂ particle surface. The electrostatic repulsive forces acting on between TiO₂ particles dispersed in non-aqueous media were found to be significantly greater than that in aqueous media, which relate closely to the physical properties of the organic solvents, such as viscosities and dielectric constants. The pH values, the concentration of electrolytes and the valence of the ions have changed greatly the surface potential of TiO₂ particles and have governed the dispersion behavior of TiO₂ particles virtually.

Key words : TiO₂, Dispersion stability, Zeta potential, Critical coagulation concentration

1. 서 론

루틸상 TiO₂와 같은 무기성 고형물은 자외선을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료로 폭넓게 사용되고 있는데, 다른 재료에 비해 유전상수(dielectric constant), 굴절률이 크고 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 전자 device의 유전체, 광학용 코팅 재료에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나, 일반적으로 TiO₂와 같은 세라믹 입자는 열역학적으로 불안정하고 미세한 입자 크기에 따른 높은 비표면적 때문에 입자간 마찰이 크고, 비교적 낮은 용해도를 지니며 입자간 응집 경향이 매우 높아,^{5,6)} 이를 나노 복합체에 응용하기 위해서는 세

라믹 입자의 분산 제어기술이 가장 큰 요구사항으로 대두되고 있다.

세라믹 입자의 표면은 재료 표면에서 이온들의 탈착, 표면조성 변화에 의한 입자 표면과 분산매체 사이의 화학반응, 첨가제 또는 불순물 이온들의 선택적인 흡착에 의해 전하를 띠므로,⁶⁾ 수계분산매체에서 입자간에는 van der Waals 인력, 동일하게 대전된 입자 사이의 Coulombic 반발력 그리고 용매화(solvation)나 흡착층(adsorbed layers)에서 비롯되는 Steric 반발력 등 이렇게 주요한 세 가지 힘이 작용하는데⁷⁾ 시간이 지남에 따라 입자는 응집되는 경향을 보이지만 입자의 정전기적 반발력 또는 전해질(electrolytes)의 첨가에 의한 상호작용 제어를 통해 세라믹 입자에 분산 안정성을 부여할 수 있다.⁸⁾

그러나, 기존의 대부분의 연구는 수계 분산매체에서 세라

[†]Corresponding author : ex-siana@kaeri.re.kr

믹 입자의 현탁액(suspensions)에 초점을 맞추었고, 비수계 분산매체에서의 분산(dispersions)에 관한 연구는 상당히 미비한 실정이다. 이는 비수계 분산매체에서 세라믹 입자의 분산에 직접적인 영향을 미치는 기본 메커니즘의 규명을 위한 실험적, 이론적 고충 및 비수계 용매 각각의 복잡한 물리화학적 특성 때문이라고 할 수 있다.^{9,10} 또한 TiO₂의 경우, 루틸상에 비해 아나타제상 TiO₂에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있으며, 비수계 용매 내에 함유된 전해질과 같은 불순물의 영향이 자주 간과되어 왔다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 입자의 분산 안정성을 나타내는 지표인 제타전위(zeta potential)의 측정을 통해 수계 및 비수계 분산매체에서 루틸상 TiO₂ 나노분말의 분산 안정성을 평가하고, 다양한 종류의 전해질을 첨가할 경우 TiO₂ 입자의 계면전위 거동에 미치는 영향을 관찰하여 TiO₂ 입자의 제타전위가 0이 되는 지점인 등전점(isoelectric point)에서 전해질의 임계응집농도(critical coagulation concentration)를 산출하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 TiO₂ 분말은 최근에 S. J. Kim 등에 의해 개발된,¹²⁻¹⁶⁾ 저온균일침전법(Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature; HPPLT)에 의해 제조된 것으로, 이 방법은 TiCl₄로부터 제조된 TiOCl₂ 수용액을 15~100°C에서 저온가수분해 함으로써 결정체의 자발적인 균일침전을 일으켜 150 m²/g 이상의 비표면적을 갖는 루틸상 TiO₂ 초미분체를 제조하는 새로운 방법이다. 이 제조공정은 이미 보고된 논문들과 특허에 자세히 설명되어 있다. 그들의 논문에서 균일한 크기로 침전된 구형의 TiO₂ 이차

입자는 루틸상의 결정상태와 수십 나노 크기의 일차입자를 갖는 것으로 이미 관찰되었으며,¹²⁻¹⁶⁾ Fig. 1에 나타내었듯이 침상의 매우 미세한 일차입자들이 응집하여 대략 300 nm 정도의 균일한 크기를 갖는 밤송이 형태로 형성되어 있다.

분산매체로는 초순수와 시약급의 methyl alcohol(99.8%, Merck, Germany), ethyl alcohol(95%, Jin Chemical Co. Ltd., Korea), propyl alcohol(99.5%, Kanto Chemical Co. Inc., Japan), isopropyl alcohol(99.5%, Showa Chemical Co. Ltd., Japan), octyl alcohol(90%, Showa Chemical Co. Ltd., Japan) 유기용매를 사용하였으며 이들의 물성은 Table 1에 나타내었다. 전해질은 CsCl(99%, Showa Chemical Co. Ltd., Japan), CaCl₂(90%, Showa Chemical Co. Ltd., Japan), FeCl₃(97%, Showa Chemical Co. Ltd., Japan), ZrCl₄(98%, Merck, Germany)를 사용하였다.

용액의 이온 세기(ionic strength)는 한 화학종이 시스템의 평형(equilibrium)에 얼마나 영향을 주는 지 알 수 있는 것으로, 이온 세기가 작은 용액에서는 이온들이 멀리 떨어져 있어 서로의 활동에 영향을 주지 않으며, 평형에 영향을 주

Table 1. Viscosities and Dielectric Constants of Solvents (20°C)

Solvent	Molecular Form	Viscosity, η (mPa · s)	Dielectric constant, ε/ε ₀
Water	H ₂ O	1	80.37
Methyl alcohol	CH ₃ OH	0.55	33.64
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	1.195	25.07
Propyl alcohol	C ₃ H ₇ OH	2.26	20.1 ^{25°C}
Isopropyl alcohol	C ₃ H ₇ OH	2.86	18.3 ^{25°C}
Octyl alcohol	C ₈ H ₁₇ OH	7.288 ^{25°C}	10

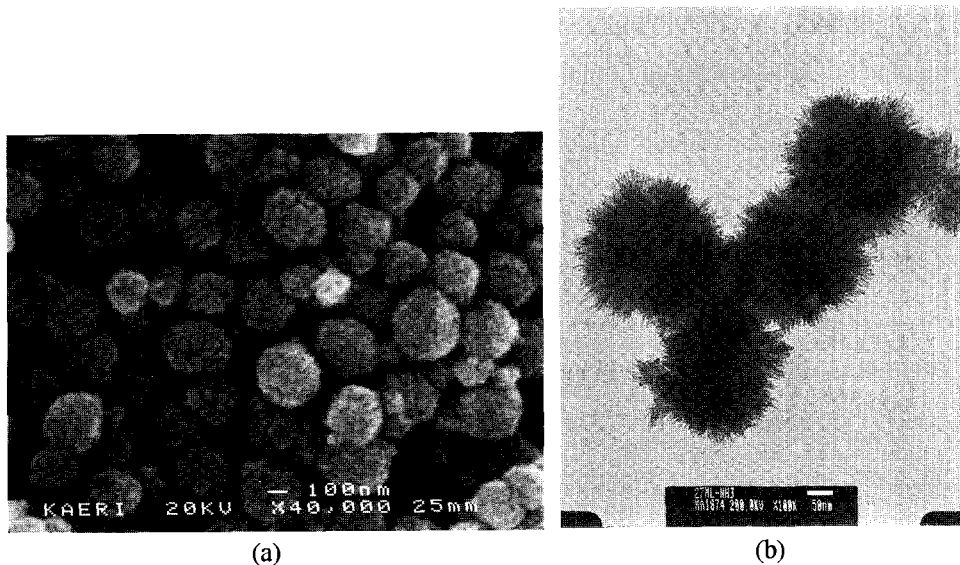


Fig. 1. SEM (a) and TEM (b) photographs for the TiO₂ powder obtained by homogeneous precipitation process at low temperature.

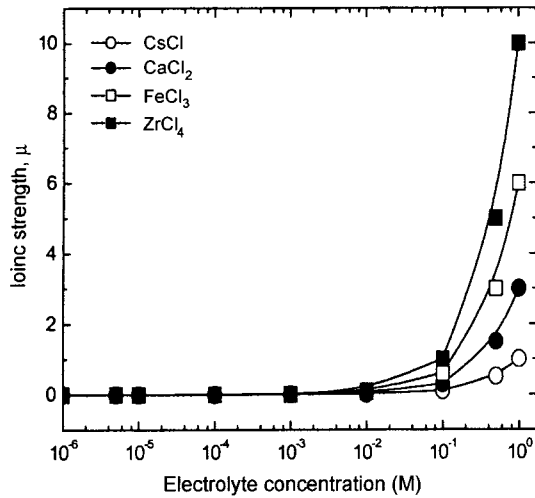


Fig. 2. Ionic strengths as a function of the various electrolyte concentration.

는 이온의 효과는 단지 그 이온의 몰농도에만 의존하고 다른 이온들의 영향은 받지 않는다. 반대로, 이온 세기가 증가하게 되면 각 이온의 행동은 가까운 주위의 이온들에 의해 영향을 받게 되어 평형에 영향을 주는 이 이온의 효과는 감소하게 된다.¹⁷⁾ 따라서, TiO₂ 입자의 분산은 이온 세기의 변화에 따른 영향을 최소화하기 위해 물과 유기용매에 각 전해질을 Fig. 2에서 보여진 바와 같이 이온 세기가 일정한 0.1 M 이하의 농도 범위로 준비시킨 후, 250 cm³ 분산매체에 12.5 mg의 TiO₂를 첨가하여 ultrasonic device(Transsonic Ultrafine Cleaners, 460/H-Elma, Germany)에 의해 1시간 동안 초음파처리를 통해 분산시켰다. 이렇게 초음파 처리한 시료는 24시간 동안 숙성하면서 첨가된 전해질과 TiO₂ 입자간의 반응 안정 시간을 부여하였다. 모든 시료의 준비과정은 혼합 순서, 숙성시간 등 준비과정의 변화에 의한 영향이 없도록 동일하게 수행하였다. 시료의 pH는 pH meter (PHM210, Radiometer Copenhagen, France)에 의해 측정하였고, 수계 및 비수계 분산매체에서 입자의 제타전위는 분산매의 점도(viscosity)에 비례하고 유전상수에 반비례하는 Smoluchowski식과 Debye-Hückel식¹⁸⁾에 의한 zeta potential analyzer(BIC-90 Plus, Brookhaven Instruments Co., U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 모든 측정은 상온에서 10회 반복되었으며, 그 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 저온균일침전법에 의해 제조된 TiO₂ 나노분말과 flame hydrolysis로 제조된 독일의 Degussa Co. 상용 분말(이하 P-25라 표기) 그리고 일본의 Tayca Co. 상용 분말(이하 MT500 HD라 표기)의 제타전위 변화를 pH의 함수로 나타낸 것이다. 기존에 보고된 논문에는 루틸상 TiO₂의 등

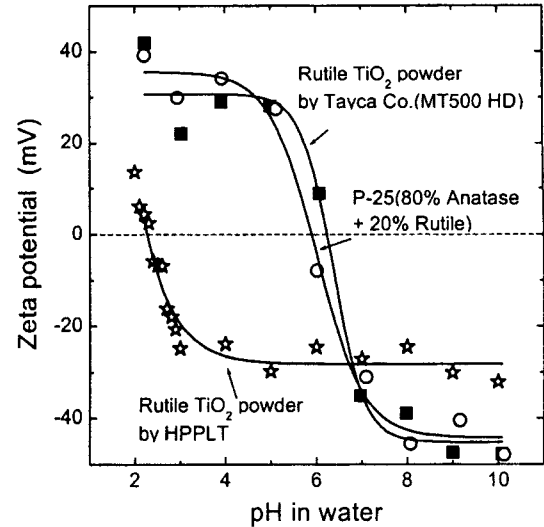


Fig. 3. Variations of zeta potential as a function of pH for an aqueous dispersion of rutile phase TiO₂ and anatase phase TiO₂.

전점은 pH 6.2~6.5,^{19,20)} 아나타제상 TiO₂의 등전점은 pH 3.8~5.9의 범위로^{20,21)} 나타나 있다. Fig. 2에서는 80% 아나타제상과 20% 루틸상으로 이루어진 P-25는 pH 5.88, 100% 루틸상인 MT500 HD는 pH 6.25로 기존 논문의 등전점 값과 비슷한 범위로 나타났으나, 저온균일침전법에 의한 TiO₂ 분말의 경우는 등전점이 pH 2.31로 TiO₂의 결정구조에 따라 pH에 따른 전기영동적 거동이 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 산화물의 등전점은 평형상태에서 입자 표면에 붙어있는 H⁺나 OH⁻ 이온과 같은 전위결정이온(Potential Determining Ions; PDI)에 의해 결정되는데, 미세한 입자일수록 더 쉽게 H⁺가 입자 표면에서 탈착되어 낮은 등전점을 갖게 된다.¹⁹⁾ 따라서, 저온균일침전법으로 합성된 TiO₂ 분말은 끝이 매우 가는 침상형태의 일차입자들로 그 침상의 두께가 거의 3~7 nm의 범위임이 이미 보고되었는바²²⁾ 둥근 형태의 약 20~30 nm 일차입자들이 응집된 P-25 분말이나 약 35 nm 이상의 일차입자들로 이루어진 MT500 HD 분말보다 입자 표면에서 더 많은 H⁺ 이온이 탈착되어 낮은 등전점을 갖는 것으로 생각된다.

Fig. 4(a, b)는 수계 분산매체인 물과 비수계 분산매체 중의 하나인 isopropyl alcohol에서 2가 전해질 CaCl₂가 존재할 때의 저온균일침전법으로 제조된 TiO₂ 나노분말과 P-25, MT500 HD의 제타전위 변화를 농도의 함수로 나타낸 결과이다. 저온균일침전법에 의해 합성된 TiO₂ 나노분말은 수계 분산매체에서 뿐만 아니라 비수계 분산매체에서도 CaCl₂ 농도가 증가함에 따라 음의 제타전위에서 양의 제타전위로 역전되는 것을 관찰할 수 있었고, 상용분말인 P-25와 MT500 HD의 경우 물에서는 전위역전의 양상을 확인할 수 있었다. 그러나 P-25와 MT500 HD는 isopropyl alcohol에서 미량의 CaCl₂가 존재할 때에 양전위로 역전된 후 전해질의 농

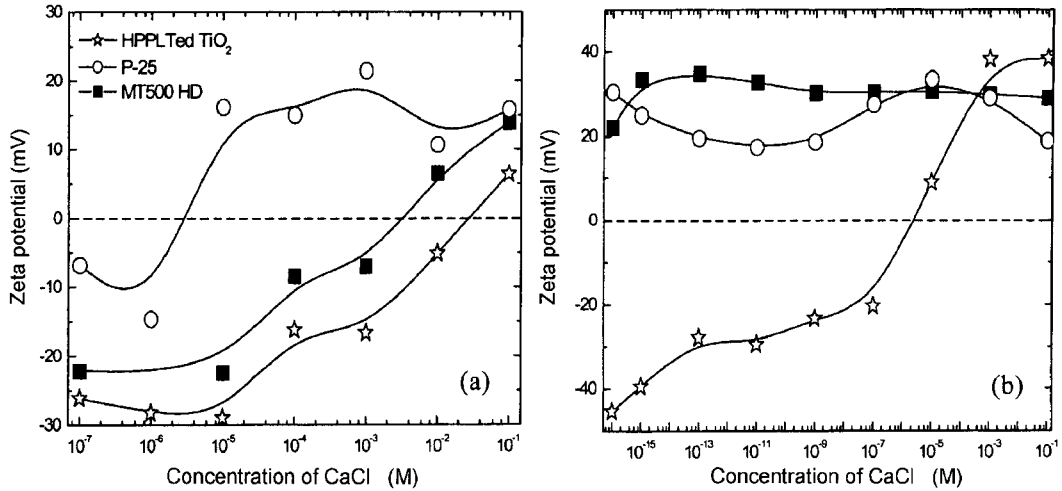


Fig. 4. Variation of zeta potential as a function of CaCl₂ concentration for TiO₂ powders (a) in water and (b) in isopropyl alcohol.

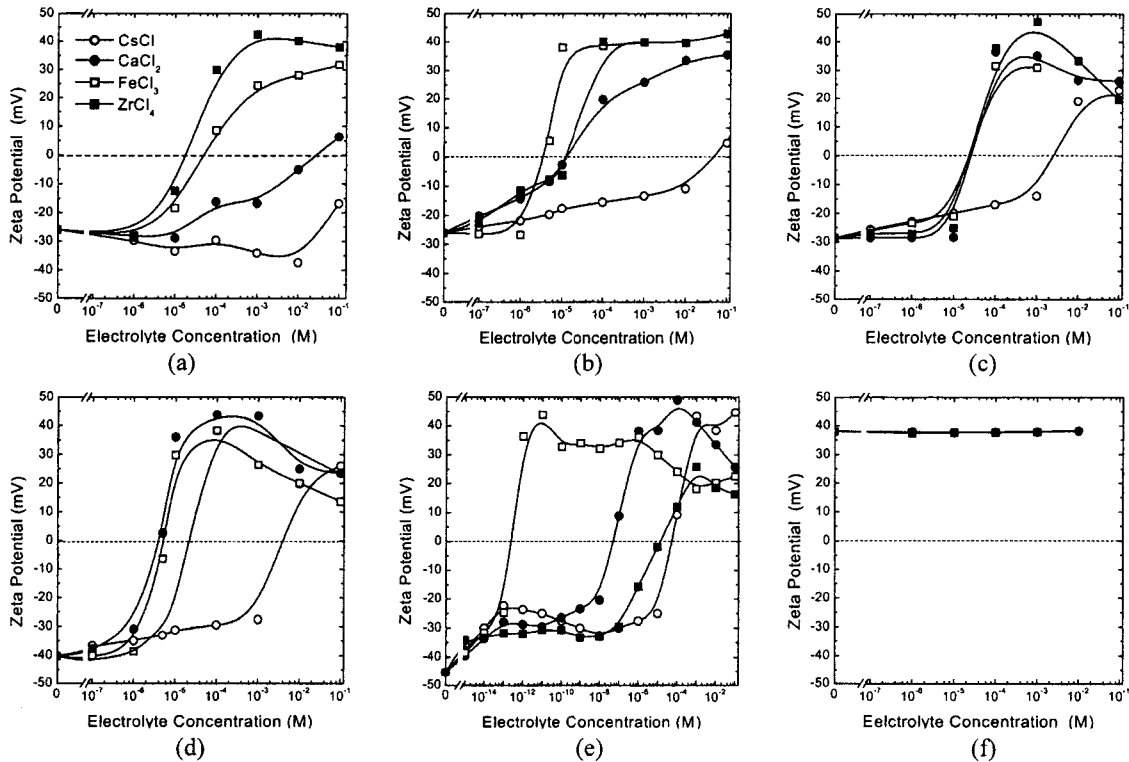


Fig. 5. Variation of zeta potential as a function of the various electrolyte concentration for TiO₂ powder by HPPLT in (a) water, (b) methyl alcohol, (c) ethyl alcohol, (d) propyl alcohol, (e) isopropyl alcohol and (f) octyl alcohol.

도가 증가해도 거의 비슷한 분포를 보여 저온균일침전법에 의한 TiO₂에서처럼 전위역전 양상은 확인할 수 없었으나, 전해질의 농도를 더 감소시킨다면 저온균일침전법으로 제조된 TiO₂ 분말에서처럼 음전위에서 양전위로의 역전 양상이 나타날 것으로 예측된다.

Fig. 5(a~f)는 물, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, octyl alcohol에서의 저온균일침

전법에 의해 합성된 루틸상 TiO₂ 분말의 제타전위 변화를 첨가된 전해질 농도의 함수로 표현한 결과이다. 콜로이드 입자의 안정성에 관련된 중요한 인자 중의 하나는 표면전하 (surface charge)가 존재한다는 것이다. 수중에 분산된 화학적 불활성 물질들은 음이온, 특히 OH⁻의 선택적 흡착에 의해 음전하를 얻게 되며, 콜로이드 입자 표면이 전하를 띄게 되면 반대전하를 가진 이온들이(counter ion) 표면에 붙게된

다. 이 이온들은 열역학적 교란보다 큰 정전기적인 힘과 van der Waals 힘에 의해 계속 붙어 있는데, 이 때 전해질이 첨가되면 전기적 이중층(electric double layer) 내 이온 농도를 증가시키고 확산층의 두께가 감소하여 제타전위의 절대값을 감소시켜 시스템의 불안정화를 야기한다. 특히 반대전하를 가진 이온을 흡착시켜 낮은 전해질 농도에서 더 효과적으로 시스템을 불안정화시킬 수 있다.^{23,24)} 그러나 Fig. 5에서처럼 저온균일침전법에 의한 TiO₂ 입자의 응집농도가 초과했을 때에는 제타전위의 부호는 역전되고 이 입자는 다시 안정화되는 것을 확인할 수 있다. 입자의 전기이동도(electrophoretic mobility)의 함수인 분산매체의 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 작은 물(Fig. 5(a))에서는 첨가된 전해질이 1가 이온일 때 보다 다가 이온일 때 TiO₂ 입자를 저농도에서 쉽게 응집시키는 것을 관찰할 수 있었으나, $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 큰 유기용매 쪽으로 갈수록 3가 FeCl₃와 4가 ZrCl₄가 이러한 경향에서 벗어나는 것이 관측되었으며, octyl alcohol을 제외하고 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 가장 큰 isopropyl alcohol(Fig. 5(e))에서 TiO₂ 입자의 제타전위가 가장 크게 측정되었다. 이것으로 볼 때 비수계 분산매체에서 세라믹 입자의 분산 안정성을 각각의 유기용매에 따른 입자 고유의 van der Waals 인력과 고분자의 흡착 등으로 국한시킬 것이 아니라, 유기용매의 점

도와 낮은 유전상수 값이 세라믹 입자 상호간의 분산에 필요한 충분한 정전기적 반발력을 제공한 것으로 생각할 수 있다. Fig. 5(f)는 octyl alcohol에서의 전해질 농도에 따른 TiO₂ 분말의 제타전위 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 octyl alcohol에서는 TiO₂ 입자는 양의 제타전위를 띄고 있고 전해질의 종류와 농도의 변화에 무관하게 값이 거의 일정하게 나타나고 있다. 이 때 FeCl₃, ZrCl₄와 같은 다가 전해질이 첨가되어질 경우, 전해질 농도가 증가함에 따라 pH가 3 이하로 급격히 감소했는데 이러한 변화는 다른 비수계 분산매체와는 달리 octyl alcohol에서의 특이한 제타전위 양상의 한 원인이 되는 것으로 사료된다.

이상의 결과를 통해 수계 및 비수계 분산매체에서 제타전위가 0이 되는 지점에서의 각 전해질의 농도를 임계응집농도(critical coagulation concentration)라 하여 Table 2와 Fig. 6(a, b)에 나타내었다. 분산매체의 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 증가할수록 첨가된 전해질은 종류에 관계없이 모두 임계응집농도가 감소하였으며, 1가 전해질보다는 다가의 전해질에서 임계응집농도가 낮게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 또한 전해질의 종류에 따른 임계응집농도를 나타낸 Fig. 6(b)에서도 역시 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 작은 물에서 각 전해질의 임계응집농도가 가장 높고, $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 가 큰 isopropyl alcohol

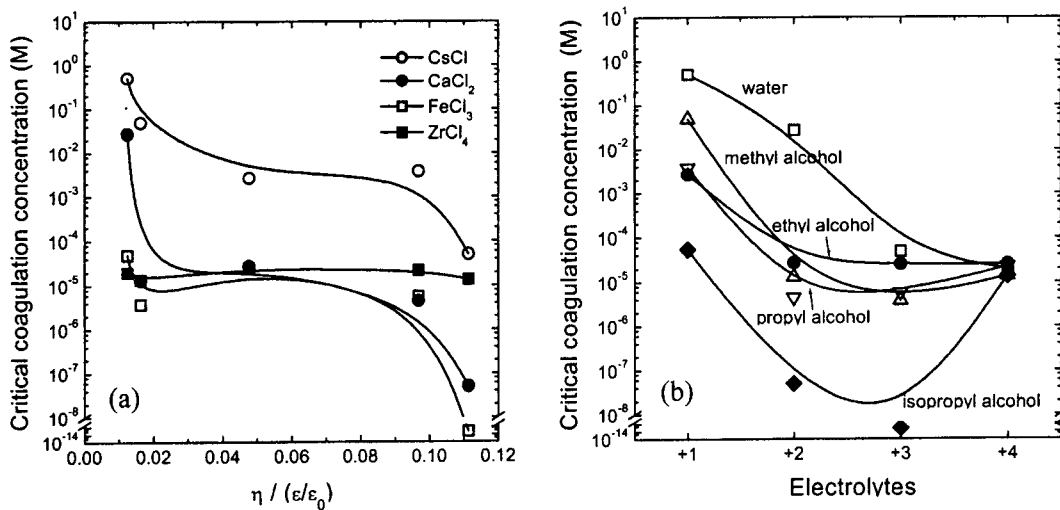


Fig. 6. Critical coagulation concentration as a function of (a) the viscosity/dielectric constant and (b) electrolytes.

Table 2. Critical Coagulation Concentration of the Various Electrolyte for TiO₂ by HPPLT in Aqueous and Non-aqueous Media (M)

Electrolytes	Solvents					
	Water	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Propyl alcohol	Isopropyl alcohol	
$\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$	0.0124	0.0163	0.0477	0.0968 ^{25°C}	0.1114 ^{25°C}	
CsCl	5.06×10^{-1}	4.95×10^{-2}	2.66×10^{-3}	3.83×10^{-3}	5.06×10^{-5}	
CaCl ₂	2.78×10^{-2}	1.32×10^{-5}	2.74×10^{-5}	4.42×10^{-6}	4.97×10^{-8}	
FeCl ₃	4.81×10^{-5}	3.78×10^{-5}	2.51×10^{-5}	5.66×10^{-6}	2.53×10^{-13}	
ZrCl ₄	1.97×10^{-5}	1.37×10^{-5}	2.51×10^{-5}	2.21×10^{-5}	1.37×10^{-5}	

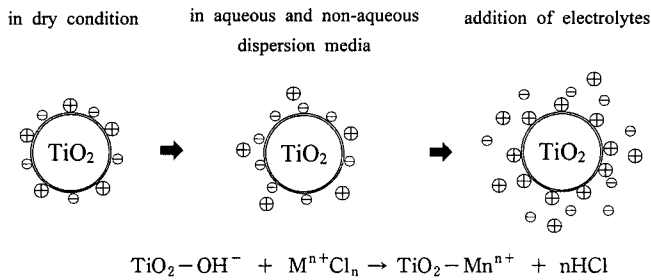


Fig. 7. Mechanism of charge reversal on TiO₂ surface.

에서 4가 전해질인 ZrCl₄를 제외한 다른 전해질의 임계응집농도가 가장 낮았다. 즉, 제타전위에 비례하는 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 커지는 순서로 임계응집농도가 분포하는 것을 알 수 있었다.

수계 및 비수계 분산매체에서 전해질 첨가의 영향으로 TiO₂ 입자의 제타전위가 음전위에서 양전위로 역전이 발생하는 것은 첨가된 전해질의 음이온보다는 양이온과 더 밀접하게 관련이 있는 것 같다. 본 논문에서는 이러한 현상을 일련의 메커니즘으로 Fig. 7에 제안해 보았다. 어떠한 세라믹 입자의 표면도 완벽하게 깨끗한 상태로 존재하지 않으며, 건조 상태의 TiO₂ 입자는 표면에 약간의 이온이 흡착되어 있고, 이 이온들의 농도는 매우 낮거나 거의 0에 가깝다. 이 TiO₂ 입자가 물이나 다양한 유기용매에서 분산되었을 때, 표면에 부착되어 있는 이온들의 일부는 탈착되어 입자 주변에 전기적 이중층을 형성한다. 이온의 탈착 경향은 그 이온의 특성에 따라 서로 다른데 특히 TiO₂의 경우는 음이온보다는 양이온이 더 쉽게 탈착되는 경향이 있다.²⁵⁾ 따라서 TiO₂ 입자는 음의 제타전위 값을 갖지만 전해질이 분산매체 내에 첨가되면, 음이온보다 양이온이 더 강하게 흡착되어 입자 주변의 Stern 층(Stern layer)의 전위가 양의 전위로 바뀌게 되어 TiO₂ 입자의 표면전위 역전이 발생하는 것으로 예상할 수 있다. 이러한 경향은 유전상수가 작은 비극성 용매일 수록 더 명확하게 나타나며, 물과 같이 유전상수가 큰 극성 용매에서는 양이온과 음이온이 모두 용해되어 있어 이온의 흡착 경향에는 한계가 있는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 첨가된 전해질의 농도를 동일한 원자가로 환산하여 이 경우의 최대 양의 제타전위를 나타낸 결과로, Fig. 7에서 제안된 TiO₂ 표면 전위의 역전 메커니즘에서처럼, 분산매체 내에 첨가된 전해질의 농도가 증가함에 따라 전해질의 양이온이 TiO₂ 입자에 흡착되어 음의 제타전위가 양의 제타전위로 역전하면서 양의 제타전위 최대치가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 전해질의 농도가 매우 높아지면 $\eta/(\epsilon/\epsilon_0)$ 값이 작은 극성 용매로 갈수록, 즉 ethyl alcohol, methyl alcohol, water 순으로 TiO₂ 입자에 흡착된 양이온 주변에 다시 Cl⁻과 같은 음이온이 재흡착되어 양의 제타전위 값이 감소한 것으로 생각된다.

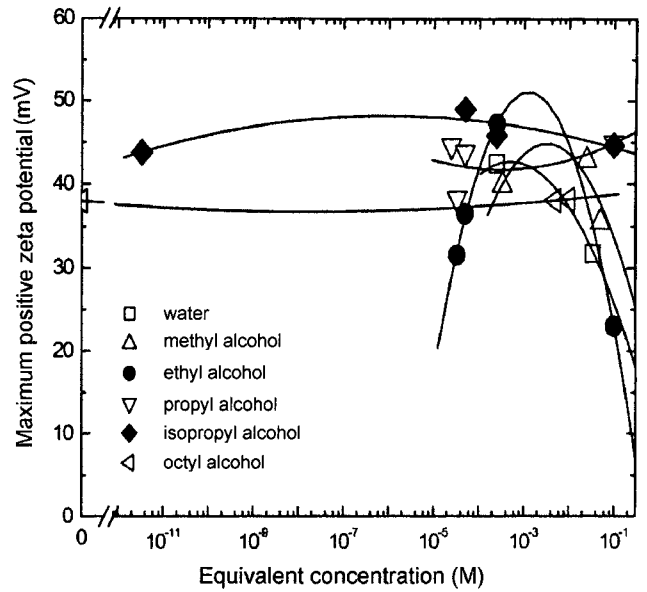


Fig. 8. Maximum positive zeta potential as a function of the equivalent concentration for TiO₂ powder by HPPLT in aqueous and non-aqueous media.

4. 결 론

저온균일침전법에 의해 제조된 침상형태의 나노 입자입자를 갖는 루틸상 TiO₂ 분말의 분산 안정성을 수계 및 비수계 분산매체에서 다양한 전해질의 첨가에 의해 평가하였다. 입자의 분산 안정성에 영향을 미치는 요인으로는 입자 상호간의 van der Waals 인력 및 정전기적 반발력, 점도, 유전상수와 같은 분산매체의 물리적 특성, 이온 세기, pH, 첨가된 전해질의 농도나 불순물 등에 의해 좌우되는 것을 확인하였다. 저온균일침전법에 의한 TiO₂ 분말은 음의 제타전위 상태에서 전해질이 첨가됨에 따라 양이온의 흡착이 발생하였으며, 다량의 양이온이 흡착된 후에는 OH⁻, Cl⁻과 같은 음이온의 흡착이 계속 진행되는 것으로 예측되었다. 첨가된 전해질은 그 종류에 관계없이 모든 분산매체 내에서 저온균일침전법으로 제조된 TiO₂ 입자의 표면전위 역전을 유발하였으며, 전해질의 농도가 증가함에 따라 S 자형의 제타전위 변화를 관찰할 수 있었다. 특히, isopropyl alcohol에서 저온균일침전법에 의한 TiO₂ 분말의 제타전위 값은 수계 분산매체나 다른 비수계 분산매체에서 보다 더 크게 측정되어 분산 안정성이 가장 우수한 분산매체로 확인되었으며, 또한 저농도의 전해질이 첨가될 때 입자의 표면전위 역전이 발생하여 가장 민감한 분산매체임을 예상할 수 있다. 이러한 제타전위 역전 양상을 통해 수계 및 비수계 분산매체에서 저온균일침전법에 의한 루틸상 TiO₂ 분말의 제타전위가 0이 되는 각 전해질의 임계응집농도를 산출할 수 있었다.

REFERENCES

1. K. L. Siefert and Griffin, "Kinetics of Low-pressure Chemical Vapor Deposition of TiO_2 from Titanium Tetraoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814-818 (1990).
2. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO_2 Deposited at very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), 1288-1291 (1986).
3. A. Bally, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, " TiO_2 :Ce/ CeO_2 High Performance Insulators for Thin Film Electroluminescent Devices," *Mat. Res. Soc. Symp.*, **424**, 471-475 (1997).
4. K. Prasad, A. R. Bally, P. E. Schmid, F. Levy, J. Benoit, C. Barthou and P. Benalloul, "Ce-doped TiO_2 Insulators in Thin Film Electroluminescent Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5696-5702 (1997).
5. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
6. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," pp. 132-139, John Wiley and Sons, New York, 1988.
7. A. C. van Dyk and A. M. Heyns, "Dispersion Stability and Photo-activity of Rutile (TiO_2) Powders," *J. Colloid Interf. Sci.*, **206**, 381-391 (1998).
8. V. A. Hackley, "Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(Acrylic Acid): I. Adsorption and Electrostatic Interactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(9), 2315-2325 (1997).
9. B. I. Lee and U. Paik, "Dispersion of Alumina and Silica Powders in Non-aqueous Media: Mixed Solvents Effects," *Ceram. Int.*, **19**, 241-250 (1993).
10. U. Paik, V. A. Hackley, S. C. Choi and Y. G. Jung, "The Effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of BaTiO_3 Particles Suspended in Non-aqueous Media," *Colloids Surf. A.*, **135**, 77-88 (1998).
11. M. Kosmulski, "Zeta Potential in Nonaqueous Media: How to Measure and Control Them," *Colloids Surf. A.*, **159**, 277-281 (1999).
12. S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon and S. Park, "Preparation of Crystalline TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous TiCl_4 Solution by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 325-332 (1998).
13. S. J. Kim, S. D. Park, C. J. Jeon, K. H. Kim and H. G. Lee, "Preparation of Mono-dispersed Ultrafine TiO_2 Crystalline Powders by Homogeneous Spontaneous Precipitation from Aqueous TiOCl_2 Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(11), 1212-1221 (1998).
14. S. J. Kim, H. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, C. K. Rhee, W. W. Kim and E. G. Lee, "Formation Mechanism of Ultrafine TiO_2 Powders from Aqueous TiOCl_2 Solution by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(5), 473-478 (2000).
15. S. J. Kim, S. D. Park, K. H. Kim, Y. H. Jeong and I. H. Kuk, "Method for Production of Mono-dispersed and Crystalline TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl_2 Solution Using Homogeneous Precipitation," *United States Patent No.* 6001326, 1999.
16. S. J. Kim, C. H. Jung, C. K. Rhee, W. W. Kim and I. H. Kuk, "Method for Production of Titanium Dioxide Ultrafine Powders," *Korea Patent No.* 224732, 1999.
17. C. N. Sawyer and P. L. McCarty, "Basic Concepts from Equilibrium Chemistry," pp. 164-215, Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill, Inc., New York, 1978.
18. Instruction Manual for Bi-Zeta Zeta Potential Option, Brookhaven Instruments Co., New York, 2000.
19. M. Pattanaik and S. K. Bhaumik, "Adsorption Behaviour of Polyvinyl Pyrrolidone on Oxide Surfaces," *Materials Lett.*, **44**, 352-360 (2000).
20. M. J. Jaycock, J. L. Pearson, R. Counter and F. W. Husband, "Effect of Cellulose Fibre Fines on the Retention of Fillers," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 370-374 (1976).
21. J. Hsu and Y. Chang, "An Experimental Study of the Stability of TiO_2 Particles in Organic-water Mixtures," *Colloids Surf. A.*, **161**, 423-437 (2000).
22. S. J. Kim and S. D. Park, "Evaluation of Metallic Ions Reduction Using Photocatalytic TiO_2 Ultrafine Powder Obtained by HPPLT," *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, **39**(2), 214-221 (2001).
23. C. N. Sawyer and P. L. McCarty, "Basic Concepts from Colloid Chemistry," pp. 216-228, Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill, Inc., New York, 1978.
24. C. Rattanakawin and R. Hogg, "Aggregate Size Distributions in Flocculation," *Colloids Surf. A.*, **177**, 87-98 (2001).
25. M. Kosmulski, "Zeta Potential of Submicron Titania Particles in Mixed Solvents," pp. 185-196, Fine Particles Science and Technology, Ed. by E. Pelizzetti, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.