

Homogenizer를 사용한 W/O 에멀전법하에 나노크기 알루미나 분체 제조 가능성 평가

이 용 · 함영민[†]

단국대학교 화학공학과
(2010년 1월 18일 접수, 2010년 3월 18일 채택)

Evaluation on the Possibility of Preparation of Nanosized Alumina Powder under W/O Emulsion Method Using Homogenizer

Yoong Lee and Yeong Min Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received January 18, 2010; Accepted March 18, 2010)

W/O 에멀전법하에 homogenizer를 사용하여 α -알루미나 분체 제조 시 O : W 부피비, 교반속도, 계면활성제 사용량과 조성 및 종류 등의 변화에 의하여 분체의 입자형상, 응집성, 평균입경과 입도분포 등의 변화를 분석하였다. 계면활성제는 비이온 계면활성제가 사용되었고 단일 및 혼합계면활성제로는 SP80 및 [SP80 & TW80]을 사용하였고 보조계면활성제로는 n-부탄올을 사용하였다. SP80을 사용하였을 경우, 분체의 입자형상은 구형에 근접하였고 평균입경은 주어진 O : W 부피비 변화 및 16000 rpm 이상의 교반속도에서 큰 차이를 보이지 않았다. [SP80 & TW80]을 사용하였을 경우, 구형에 가까운 분체의 입자간 응집 및 합체현상은 $HLB_m = 5$ 일 때 낮았고 평균입경은 단일계면활성제를 사용하였을 때 비하여 다소 감소하였다. $HLB_m = 5$ 인 [SP80 & TW80]와 함께 0.1 vol% n-부탄올을 사용하였을 경우, 입자간 응집성이 상대적으로 낮고 나노크기의 입도를 갖는 분체 분율을 증가시킬 수 있었다.

Under W/O emulsion method using a homogenizer, α -alumina powder was prepared to evaluate the effects of experimental conditions on its properties, such as particle shape, extent of aggregation, average particle size and distribution. The experimental parameters were the change of type, quantity and composition of emulsifiers as well as the change of O : W volumetric ratio and agitation rate. As results, in the case of the use of single surfactant of SP80, sphere-like particles could be prepared and the average particle size was hardly affected by the agitation speed more than 16000 rpm regardless of SP80 quantity used. When the extent of aggregation among sphere-like particles prepared using $HLB_m = 5$ of [SP80 & TW80] was compared with that prepared using SP80 at the same vol% surfactant and agitation speed, the former showed more or less low aggregation phenomena and average particle size was slightly reduced. In addition, the fraction of nano-sized particles with low aggregation was increased by the use of 0.1 vol% n-butanol, as a co-surfactant, with $HLB_m = 5$ of [SP80 & TW80].

Keywords: W/O emulsion, homogenizer, α -alumina powder, emulsifier, nano-sized particles

1. 서 론

무기산화물인 알루미나 분체는 구조재료나 연마제뿐만 아니라 고온용 촉매지지체로 사용된다[1,2]. 세라믹 분체 제조 시 액상법은 기상법과 고상법에 비하여 실험변수 변화의 용이성과 대량생산에 적합한 장점을 갖고 있다. 응집 및 합체현상이 제어된 구형이면서 균일한 세라믹 분체 제조에 있어 액상법 중 에멀전법을 사용하였을 경우, 에멀전 내 두 상(phase)간의 계면에너지는 커야하며 계면장력은 충분히 낮아야한다. 이러한 효과를 얻고자 다양한 계면활성제가 사용된다. 계면활성제는 두 상의 계면에 위치하여 계면장력을 저하시킨다. 그러나 계면활성제 농도가 클 경우 표면에 계면활성제의 과도한 흡착으로 인하여 에멀전의 안정성을 저하시킨다[3,4]. 계면활성제 중 비이온성 계

면활성제는 두 상간의 입체장애(steric hindrance) 효과에 의하여 동일 상 간의 충돌현상을 제어한다[5]. 비이온계면활성제를 사용하여 알루미나 분체 제조 시 단일계면활성제를 사용할 수 있고 [6-9], 본 연구자의 선행 연구에서 제시하였듯이, 두 종류의 혼합계면활성제를 사용할 수 있다[10]. 혼합계면활성제 사용은 단일계면활성제에 비하여 에멀전 안정성을 향상시킨다. 그러나 계면활성제 소수성 부분인 탄화수소 사슬 길이가 다를 경우 계면으로의 계면활성제 충진을 방해하므로 탄화수소 사슬 길이는 같고 에멀전 내 오일상과 수상에 대한 서로 다른 충전형태(packing type)를 보이는 혼합계면활성제를 사용하는 것이 적합하다 [10-14]. 혼합계면활성제를 사용할 경우, 조성은 HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance)에 의하여 조절할 수 있으며 혼합계면활성제의 HLB (HLB_m)는 선행 연구에 제시하였던 방법으로 계산할 수 있다[10].

혼합계면활성제와 함께 적당한 보조유화제 사용은 혼합계면활성제만을 사용하였을 때에 비하여 에멀전 안정성을 더욱 향상시킨다. 보

[†] 교신저자 (e-mail: yhahm@dankook.ac.kr)

조유화제로는 일반적으로 알콜을 사용한다. 에멀전 형태에 적합한 알콜은 오일상과 수상에 대한 계면활성제의 친화력(affinity)을 높여주고 또한, 오일상 및 수상에 각각 친수성 및 친유성을 부여한다[15-17]. 저급 알코올일수록 물에 대한 용해도는 커지나 고급 알코올일수록 물에 대한 용해도가 줄어든다. 따라서, 에멀전 내 보조유화제로서의 알코올은 알코올의 탄소수가 증가함에 따라 수상보다는 오일상에 더 많이 분배되어진다. 그러므로, W/O 에멀전하에서 소수성이 큰 알코올은 오일상과 수상간의 계면장력을 증가시키므로 에멀전의 안정성을 떨어뜨린다[18-21].

본 연구자의 선행 연구에서는 질산알루미늄으로부터 제조된 알루미늄 졸을 수상(W)으로, 유화제를 포함한 파라핀 오일을 오일상(O)으로 구성된 W/O 에멀전법에 mechanical stirrer를 사용하여 구형의 알루미늄 분체를 제조하였다. 알루미늄 분체를 제조함에 있어 각각의 교반속도 및 O : W 부피비하에서 단일 및 혼합계면활성제의 사용량, 종류 및 조성변화에 따른 평균입경, 응집성, 분체 균일도 및 입자형상의 변화를 분석하였다[8,10]. 또한, W/O 에멀전 겔화 시 pH-조절제 변화에 따른 알루미늄 분체의 결정상 변화에 관한 연구도 수행하였다[9]. 그러나 W/O 에멀전법에 알루미늄 분체 제조 시 혼합계면활성제와 함께 보조계면활성제 사용에 따른 분체 특성 변화에 관한 연구는 수행하지 않았다.

본 연구는, 선행 연구결과를 바탕으로, homogenizer를 사용한 W/O 에멀전법으로 알루미늄 분체 제조 시 O : W 부피비, 교반속도와 단일 계면활성제의 사용량, 혼합계면활성제의 조성 및 혼합계면활성제와 보조계면활성제 사용량 변화에 따른 분체의 입자형상, 응집성, 평균입경 및 입도분포 변화 등에 관한 연구를 통하여 나노크기의 알루미늄 분체 제조 가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험방법

80 °C에서 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, aldrich)을 이차 증류수에 용해시킨 후 3 h 동안 교반시키면서 암모니아수(NH_4OH , 25%, aldrich)를 천천히 첨가하여 pH = 3인 알루미늄 졸(수상, W)을 제조하였다. 이때, 알루미늄 졸의 농도는 1.5 M이다. 이후, 다양한 교반속도 및 O : W 부피비하에서 단일계면활성제, 혼합계면활성제 또는 혼합계면활성제와 보조계면활성제가 함유된 각 파라핀 오일(오일상, O)에 수상을 분산시켜 W/O 에멀전을 제조하였다. W/O 에멀전 제조 시 homogenizer를 사용하였다. 단일 및 혼합계면활성제는, 선행 연구를 바탕으로[10], span 80 (sorbitan monoleate, SP80, HLB = 4.3, aldrich), tween 80 (TW80, HLB = 15, aldrich)를 선택하였고 보조계면활성제로는 n-부탄올(99.8%, aldrich)을 사용하였다. 사용된 계면활성제 구조는 선행 연구에서 제시하였다[10]. 이후, 제조된 에멀전은 알루미늄 졸: 트리에틸아민 부피비 1 : 0.4로 트리에틸아민($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, 98%, aldrich)을 천천히 첨가하여 겔화시켰다. 겔화된 에멀전은 유기물을 제거하기 위해 350 °C에서 연소시켰고 이후 1200 °C에서 1 h 동안 하소를 통하여 최종 분체를 제조하였다.

2.2. 알루미늄 졸 및 최종분체에 관한 분석

계면활성제의 임계 미셀농도(critical micelle concentration, CMC)를 확인하고자 UV-visible spectrometer (HP 8452, USA)를 사용하여 파라핀 오일 내 SP80 농도를 1~8 vol%로 변화시키면서 296 nm파장에서 자외선 흡수를 측정하였다.

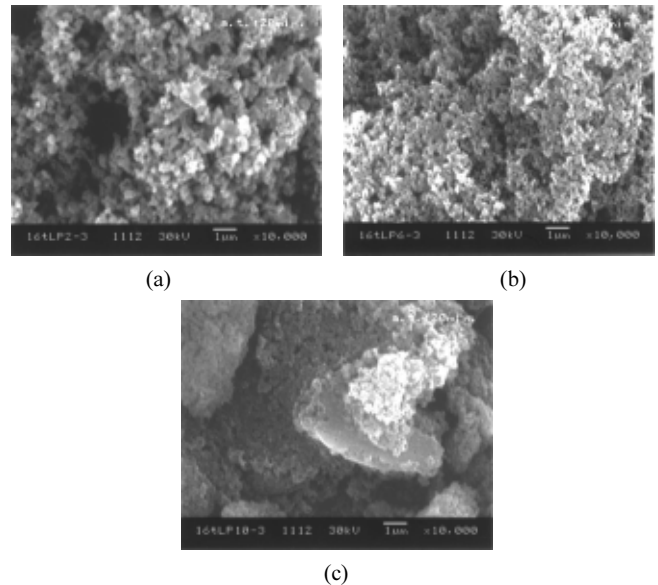


Figure 1. SEM photographs of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles prepared by changing vol% SP80 at 16000 rpm, O : W = 8 : 1.5. (a) 2 vol%, (b) 6 vol%, and (c) 10 vol%.

각 실험조건하에서 제조된 최종 분체의 형상, 평균 입경 및 입도분포를 확인하고자 SEM (JSM 5800, JEOL. Co.)분석을 하였다. SEM 이미지 상으로 분체의 평균입경 및 입도분포 측정 시 합체 현상이 심한 입자들은 제외하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 알루미늄 졸 입자의 평균 입경은 0.06 μm , 결정상은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이고 열중량 및 열시차 분석을 바탕으로 1200 °C에서 1 h 동안 하소시켰을 경우 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이되었음을 선행 연구에서 확인하였다[8]. 또한, 단일 계면활성제로서 SP80만을 사용하는 것보다 혼합계면활성제로서 소수성 부분인 탄화수소 사슬 길이가 같은 SP80과 함께 TW80을 사용하는 것이 응집현상이 제어된 균일한 구형 알루미늄 분체 제조함에 있어 적합함을 확인하였다[10].

3.1. SP80 농도 및 교반시간 선택

Homogenizer를 사용한 각 교반속도 및 O : W 부피비하에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체 제조 시 SP80 농도변화를 결정하고자, 교반속도 16000 rpm, O : W 부피비 8 : 1.5 및 교반시간 20 min으로 고정하고 SP80 농도를 2, 4, 6, 8 및 10 vol%로 변화시켜 분체를 제조하였다. Figure 1은 SP80 농도 2 vol%, 6 vol% 및 10 vol%를 사용하여 제조된 알루미늄 분체의 입자형상이다. Figure 1(a)와 (c)에서 보는 바와 같이, 2 vol% SP80 및 10 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체는 입자간 응집 및 합체 현상이 발생하였다. 4 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체 역시 응집 및 합체현상이 발생하였다. 그러나, 6 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체의 입자형상으로서 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이, 구형에 가까운 입자간 합체정도는 2 vol% 및 10 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체에 비하여 에멀전 내 수상 액적간 계면장력 저하 및 액적간 계면활성제 브리지 효과 배제로 인하여 낮음을 보였다. 또한, 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체의 입자간 합체정도는 6 vol% SP80을 사용하였을 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 위 실험결과는 선행 연구와

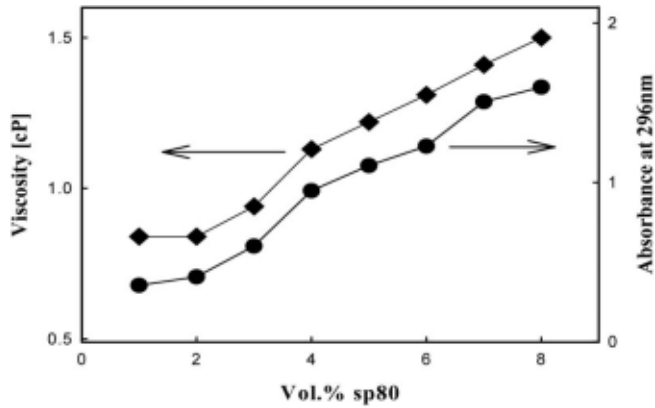


Figure 2. Viscosity of support solvents and absorbance at 296 nm as a function of vol% SP80.

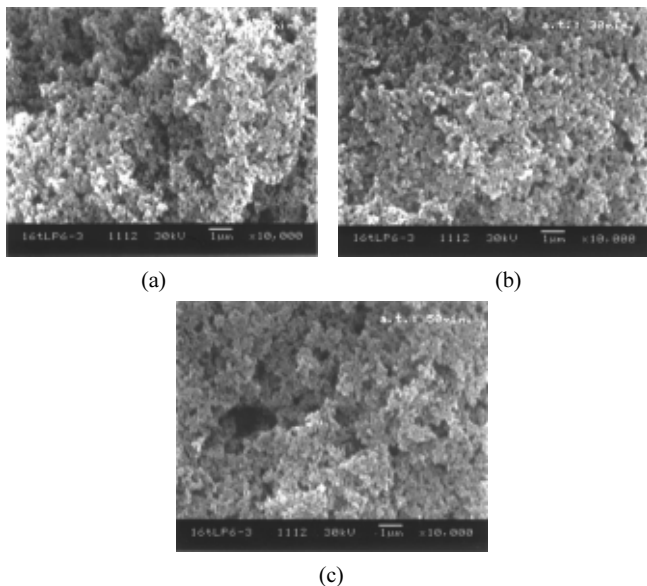


Figure 3. SEM photographs of α -Al₂O₃ particles prepared by changing agitation time at O : W = 8 : 1.5 and 16000 rpm. (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 50 min.

다른 결과를 보이고 있다[10]. 즉, 2000 rpm 및 동일한 O : W 부피비 하에서 2.5 vol% SP80을 사용하였을 때 응집현상이 제어된 구형의 분체를 제조할 수 있었다. 이와 같은 차이는 교반속도가 클수록 오일상 내 형성된 수상 액적수가 상당히 많이 존재하므로 액적 간 충분한 계면장력을 저하시키기 위해서는 교반속도가 낮을 때에 비하여 상대적으로 많은 양의 계면활성제가 필요하기 때문으로 사료된다. 또한, 10 vol% SP80을 사용하였을 경우, 오일상 내 존재하는 수상 액적수에 비하여 다량의 계면활성제 존재하였기 때문에 액적간 계면장력은 충분히 낮으나 계면활성제의 브리지 효과에 의하여 분체 입자간 응집 및 합체현상이 상대적으로 크게 발생한 것으로 판단된다.

Figure 2는 파라핀 오일 내 SP80 농도를 1~8 vol%로 변화시키면서 자외선 흡수 및 점도 변화를 측정된 그림이다. 그림에서 보듯이, 자외선 흡수 및 점도 변화는 2~4 vol% SP80 범위에서 급상승하는 경향을 보였다. 이는 파라핀 오일 내 SP80의 미셀이 형성되기 시작하였기 때문으로 판단된다. Siladitya 등에 의하면, 계면활성제 CMC 이상의 농도에서 제조된 분체의 입자크기는 CMC 이하에서 제조된 분

Table 1. Experimental Conditions for the Preparation of α -Al₂O₃ Particles by Using Homogenizer

(a) Under single surfactant					
Agitation rate (rpm)	O : W Volumetric ratio	SP80 (vol%)			
11,000	8 : 1.5	5, 6, 7, 8			
16,000					
24,000	8 : 2				
(b) Under mixed surfactant					
Agitation rate (rpm)	O : W Volumetric ratio	[SP80 & TW80] (vol%)	HLBm		
11,000	8 : 1.5	5	5, 6, 7		
24,000	8 : 1.5	6	5, 6, 7		
(c) Under cosurfactant					
Agitation rate (rpm)	O : W Volumetric ratio	[SP80 & TW80] (vol%)	HLBm	Cosurfactant	
				Type	Conc. (vol%)
11,000	8 : 1.5	5	5	n-C ₄ H ₉ OH	0.1 ~ 0.55
					0.1 ~ 0.55
24,000	8 : 1.5	6	5	n-C ₄ H ₉ OH	0.1 ~ 0.55
					0.1 ~ 0.55

체에 비하여 증가한다고 보고하였다[6]. 그러나, 본 연구에서는, Figure 1(a) 및 (b)에서 보듯이, CMC 이상의 SP80 농도에서 제조된 분체의 입자크기가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 큰 교반속도 하에서 W/O 에멀전을 제조하므로 오일상 내 존재하는 수상 액적들 크기가 작아져 그 수가 증가하여 CMC 이상 다량 존재하는 SP80은 주로 액적들 간 계면장력을 저하시키는데 소모되었기 때문으로 사료된다.

Homogenizer를 사용한 α -Al₂O₃ 분체 제조 시 교반시간을 결정하고자, 교반속도 16000 rpm, O : W 부피비 8 : 1.5 및 6 vol% SP80 하에 교반시간을 10~50 min으로 변화시켜 분체를 제조하였다. 교반시간 10 min, 30 min 및 50 min하에서 제조된 분체의 입자형상을 Figure 3에 제시하였다. Figure 3에서 보듯이, 교반시간이 증가함에 따라 분체의 입자간 응집 및 합체현상은 증가하였다. 이와 같은 결과는 제한된 계면활성제가 존재하는 상태에서 에멀전 내 액적수는 교반시간이 길어짐에 따라 증가로 인하여 계면장력이 높아질 것이며 충돌빈도 수도 증가하였기 때문으로 사료된다.

3.2. 단일계면활성제인 SP80 농도 변화

위 SP80 농도 및 교반시간 변화에 의하여 제조된 α -Al₂O₃ 분체의 입자형상 및 응집성에 관한 연구를 바탕으로, 교반시간 10 min하에, Table 1(a)와 같이, 각 교반속도 및 O : W 부피비에서 SP80 사용량에 따른 제조된 분체의 입자특성 변화를 연구하였다.

Figure 4는 O : W 부피비 8 : 1.5 하에 각 교반속도에서 및 5 vol%와 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 α -Al₂O₃ 분체의 입자형상이다. Figure 4(b), (d) 및 (f)에서 보듯이, 각 교반속도에서 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체는 입자간 합체현상이 현저하게 발생하였고 또한, 24000 rpm에서는 7 vol% SP80인 조건하에서도 제조된 분체의 입자간 응집 및 합체현상이 심하게 발생하였다. 이는 오일상 내 존재하

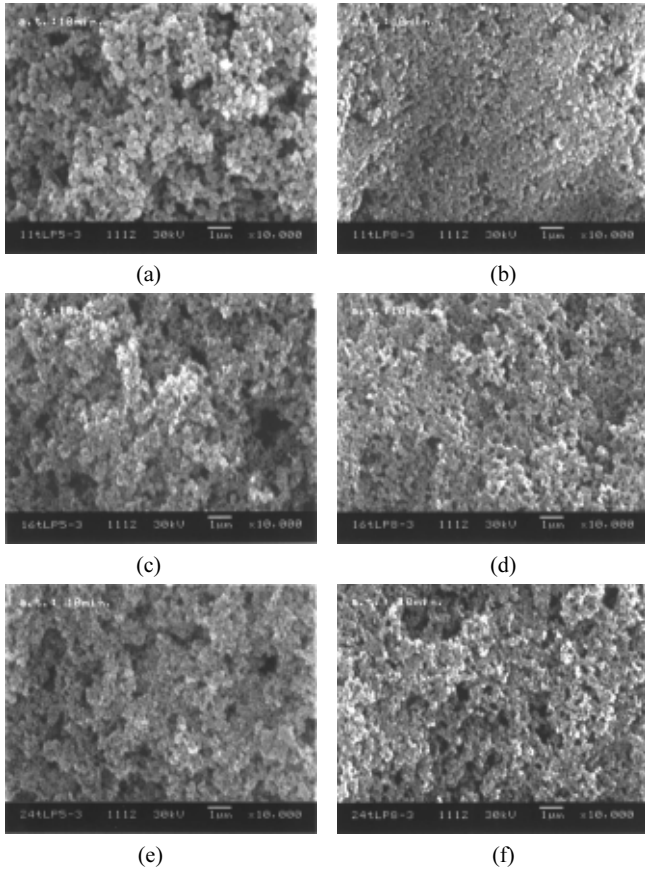


Figure 4. SEM photographs of α - Al_2O_3 particles prepared by changing agitation rate and vol% SP80 at O : W = 8 : 1.5. (a) 11000 rpm & 5 vol% SP80, (b) 11000 rpm & 8 vol% SP80, (c) 16000 rpm & 5 vol% SP80, (d) 16000 rpm & 8 vol% SP80, (e) 24000 rpm & 5 vol% SP80, and (f) 24000 rpm & 8 vol% SP80.

는 수상 액적수에 비하여 과도한 계면활성제 존재로 인한 액적간 계면활성제의 브리지 효과에 의한 것이며 교반속도가 클 경우 액적간 충돌하는 힘과 빈도수도 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다. Figure 4(a), (c) 및 (e)는 각 교반속도에서 5 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체 형상으로서, 구형에 가까운 분체 입자 간 응집 및 합체현상은 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체에 비하여 낮다. 그리고 24,000 rpm에서 6 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체도 동일한 교반속도 하에서 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체의 입자간 응집 정도에 비하여 낮았다. 이는 앞서 언급한 계면활성제 과량 존재에 의하여 발생하는 브리지 효과의 감소 때문으로 사료된다. 5 vol% SP80 사용 하에 11000 rpm에서 제조된 분체의 입자크기는 Figure 4에서 보듯이, 다른 교반속도에서 제조된 입자크기에 비하여 크지만, 16000 및 24000 rpm에서 제조된 입자크기는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

Figure 5는 O : W 부피비 8 : 2 하에 각 교반속도에서 5 vol%와 8 vol% SP80을 사용하여 제조된 α - Al_2O_3 분체의 입자형상이다. 11000 rpm 및 8 vol% SP80 하에 O : W 부피비 8 : 1.5와 8 : 2에서 제조된 각 분체의 입자형상인 Figure 4(b)와 Figure 5(b)를 비교하였을 때, 분체 입자간 응집 및 합체현상은 O : W 부피비가 감소함에 따라 오일상 내 수상 액적수 증가에 의한 계면활성제의 브리지 효과 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나, 24000 rpm 및 5 vol% SP80 하에 O : W 부피비 8 : 1.5와 8

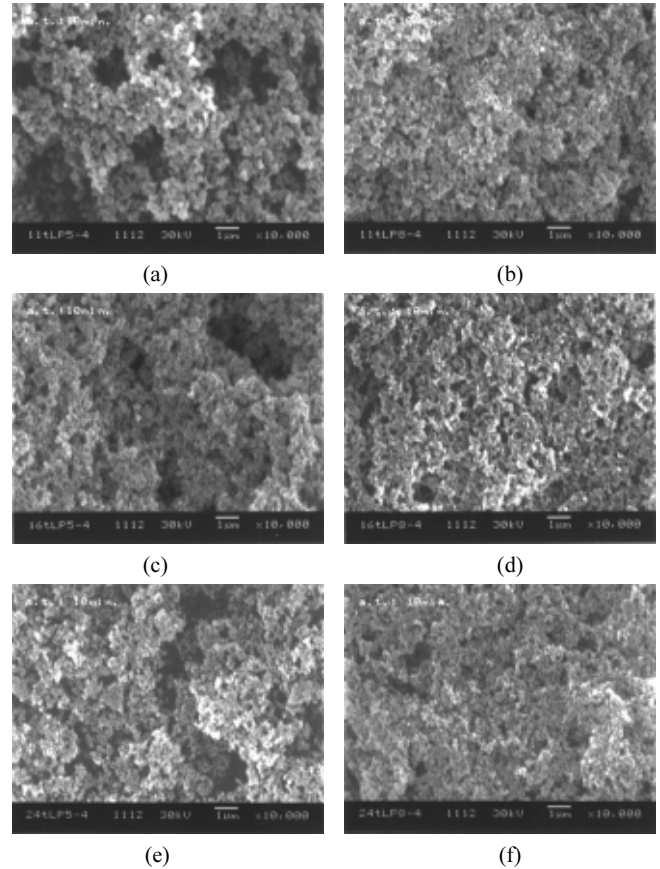


Figure 5. SEM photographs of α - Al_2O_3 particles prepared by changing agitation rate and vol% SP80 at O : W = 8 : 2. (a) 11000 rpm & 5 vol% SP80, (b) 11000 rpm & 8 vol% SP80, (c) 16000 rpm & 5 vol% SP80, (d) 16000 rpm & 8 vol% SP80, (e) 24000 rpm & 5 vol% SP80, and (f) 24000 rpm & 8 vol% SP80.

: 2를 사용하여 제조된 분체의 입자형상인 각 Figure 4(e)와 Figure 5(e)를 비교하였을 경우, O : W 부피비가 감소함에 따라 분체의 입자간 응집 및 합체현상은 증가하였다. 이는 생성된 수상 액적수 비하여 사용된 계면활성제 양이 부족하기 때문으로 판단된다.

각 교반속도 및 O : W 부피비에 SP80 농도 변화에 의하여 제조된 α - Al_2O_3 분체의 평균입경을 Figure 6에 제시하였다. 분체 입경 측정 시, 초음파 등의 물리적인 힘을 가하였을 때 각각의 독립된 입자로 분리할 수 있는 입자간 agglomeration 현상보다는 상대적으로 물리적인 힘으로 분리할 수 없는 aggregation과 coalescence 현상이 지배적이므로 이후 입도분석은 입도분석장치를 사용하지 않고 SEM 이미지 상으로 분석하였다. Figure 6(a)은 O : W 부피비 8 : 1.5일 때 평균입경의 변화를 나타낸 것으로서, 각 교반속도하에 SP80 농도 8 vol%와 24000 rpm 및 7 vol% SP80에서는 분체 입자간 응집 및 합체현상이 현저하게 발생하였으므로 평균입경 측정에서 제외하였다. 11000 rpm 하에서 5 vol% SP80일 때 평균입경은 0.24 μm 이고 7 vol% SP80일 때는 평균입경은 0.17 μm 로서 평균입경 차이를 보였으나, 각 교반속도 16000 rpm 및 24000 rpm 하에서는 SP80 농도가 증가하여도 평균입경은 약 0.15 μm 주위에서 큰 차이를 보이지 않고 있다. 또한, 동일한 SP80 농도 하에서 교반속도 16000 rpm과 24000 rpm으로 제조된 분체의 평균입경도 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이는 에멀전 제조 시 교반속도를 증가시켜도 오일상 내 존재하는 수상 액적의 표면장력을

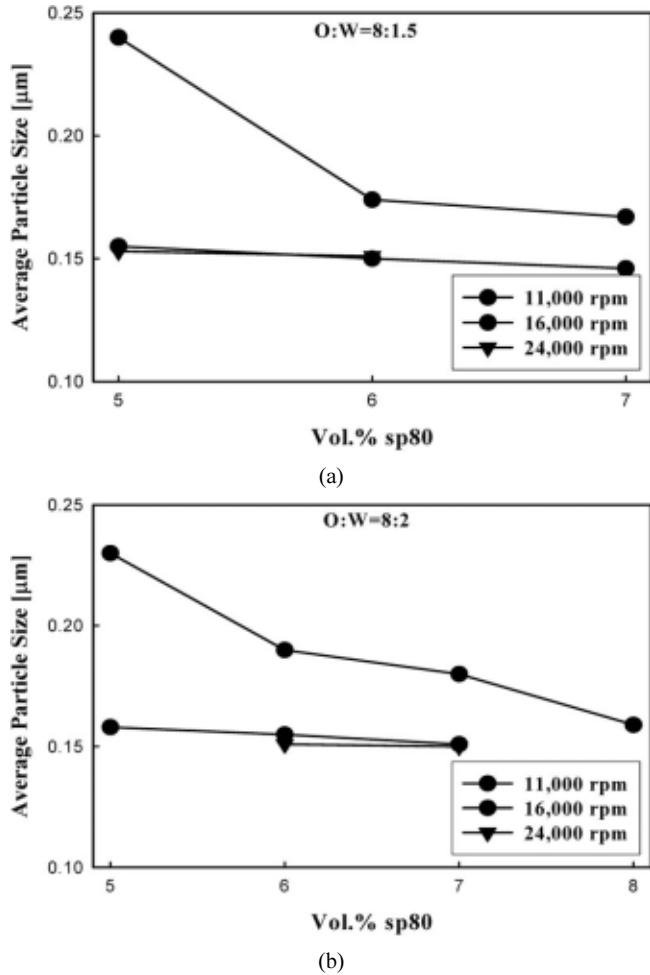


Figure 6. Average particle size of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of vol% SP80 at each agitation rate and O : W volumetric ratio. (a) O : W = 8 : 1.5, (b) O : W = 8 : 2.

극복하지 못하였기 때문에 사료된다. Figure 6(b)는 O : W 부피비 8 : 2일 때 각 교반속도에서 SP80 농도변화에 의하여 제조된 분체의 평균입경 변화를 나타낸 것이다. Figure 6(a)와 비교하였을 때 각 교반속도에서 SP80 농도 변화에 의하여 제조된 분체의 평균입경은 유사한 변화를 보였고 동일한 교반속도 및 SP80 농도하에서 O : W 부피비를 변화시켰을 경우도 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 높은 교반속도로 인하여 O:W 부피비가 감소하여도 오일상 내 수상 액적에 가해지는 기계적인 힘이 크기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 혼합 및 보조계면활성제 영향

각 교반속도 및 O : W 부피비 하에 SP80 농도 변화에 의하여 제조된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체 특성에 관한 분석을 바탕으로, O : W 부피비 8 : 1.5에서 입자간 응집 및 합체현상이 상대적으로 낮은 SP80 농도하에 Table 5(b) 및 (c)와 같이 혼합계면활성제인 [SP80 & TW80] 조성 및 [SP80 & TW80]와 함께 보조계면활성제인 n-부탄올 사용량을 변화시켜 제조된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체의 입자특성을 분석하였다.

Figure 7은 11000 rpm 및 5 vol%와 24000 rpm 및 6 vol%와 같은 각 교반속도 및 계면활성제 농도하에 [SP80 & TW80]의 HLB_m값 5 및 7을 사용하여 제조된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체의 입자형상이다. 교반속도 11000 rpm에서 5 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체의 입자형상인

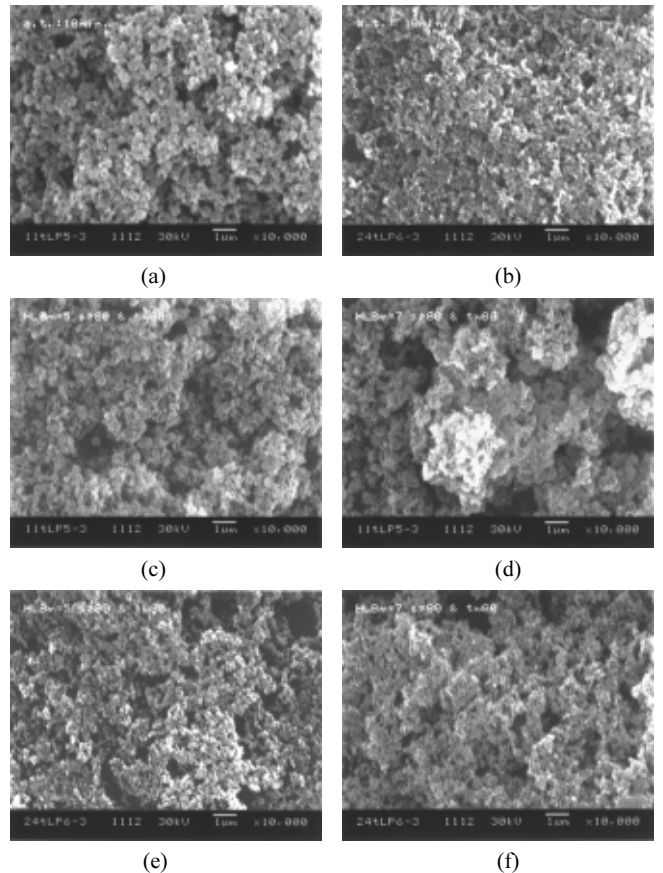


Figure 7. SEM photographs of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles prepared by changing composition of [SP80 & TW80] at 11000 rpm & 5 vol% and 24000 rpm & 6 vol% emulsifier under O : W = 8 : 1.5. (a) 11000 rpm & HLB = 4.3, (b) 24000 rpm & HLB = 4.3, (c) 11000 rpm & HLB_m = 5, (d) 11000 rpm & HLB_m = 7, (e) 24000 rpm & HLB_m = 5, and (f) 24000 rpm & HLB_m = 7.

Figure 7(a)와 동일한 교반속도에서 HLB_m = 5인 5 vol% [SP80 & TW80]을 사용하여 제조된 분체의 입자형상인 Figure 7(c)를 비교하였을 때, 구형에 가까운 입자간 응집 및 합체현상은 큰 변화 없이 낮은 상태이다. 또한, 분체의 평균입경은 단일 및 혼합계면활성제를 사용하였을 때 각각 0.24 μm 및 0.19 μm로서 혼합계면활성제 사용 시 오일상과 수상의 계면에 계면활성제의 충전밀도 증가로 인한 계면장력의 저하로 분체의 평균입경이 다소 감소함을 보였다. 24000 rpm에서 6 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체의 입자간 응집 및 합체현상은 HLB_m = 5인 6 vol% [SP80 & TW80]을 사용함으로써 다소 감소하였음을 Figure 7(b)와 (e)에서 확인할 수 있다. 그러나, Figure 7(d)와 (f)에서 보듯이, 계면활성제 농도 및 교반속도에 관계없이 HLB_m = 7에서는 분체의 입자간 응집 및 합체현상이 증가하였음을 확인할 수 있다. HLB_m = 6에서도 유화제 농도 및 교반속도에 관계없이 입자간 동일한 응집 및 합체현상을 보였다. 계면활성제로서 HLB 값이 4.3인 SP80은, 선행 연구에서 언급하였듯이[10], W/O 에멀전에 적합하고 HLB 값이 15인 TW80은 O/W 에멀전에 적합하다. 그리고 동일한 계면활성제 vol%하에 HLB_m값 증가는 W/O 에멀전에 적합한 SP80 함량 감소, 즉 O/W 에멀전에 적합한 TW80 함량 증가를 의미한다. 그러므로, 위 실험결과에서 [SP80 & TW80]의 HLB_m = 6 이상에서 분체의 입자간 응집 및 합체현상이 현저하게 발생한 이유는 오일상 내 존재하는

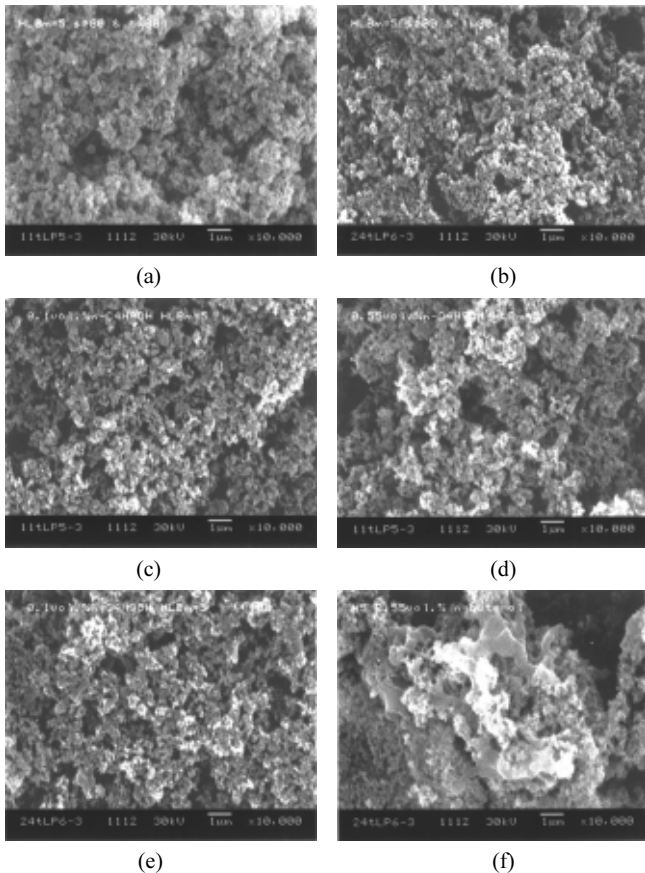


Figure 8. SEM photographs of α - Al_2O_3 particles prepared by changing conc. of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ at 11000 rpm & 5 vol% and 24000 rpm & 6 vol% [SP80 & TW80] of $\text{HLB}_m = 5$ under $\text{O} : \text{W} = 8 : 1.5$. (a) 0 vol% & 11,000 rpm, (b) 0 vol% & 24000 rpm, (c) 0.1 vol% & 11000 rpm, (d) 0.55 vol% & 11000 rpm, (e) 0.1 vol% & 24000 rpm, and (f) 0.55 vol% & 24000 rpm.

수상 액적수에 비하여 W/O 에멀전에 적합한 SP80 함량 감소로 충분한 계면장력을 저하시키지 못하였기 때문에 판단된다.

[SP80 & TW80]을 사용하여 제조된 분체 중 입자간 응집 및 합체현상이 낮은 실험조건에 대해서 Table 1(c)와 같이 보조계면활성제로서 n -부탄올 농도를 0.1~0.55 vol%로 변화시켜 α - Al_2O_3 분체를 제조하여 입자형상, 평균입경 및 입도분포 등을 분석하였다.

Figure 8은 $\text{O} : \text{W}$ 부피비 8 : 1.5 하에 각 교반속도에서 일정한 양 및 조성의 혼합계면활성제와 함께 n -부탄올 사용량 변화에 의하여 제조된 분체의 입자형상이다. Figure 8(a)와 (c)는 교반속도 11000 rpm 하에서 $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80] 및 $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80]와 함께 0.1 vol% n -부탄올을 사용하여 제조된 분체의 입자형상이다. 그림에서 보듯이, $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80]와 함께 0.1 vol% n -부탄올을 사용함으로써 분체의 입자크기는 감소하였고 입자간 응집 및 합체 현상도 다소 감소하였다. 11000 rpm에서 $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80] 하에서 0.55 vol% n -부탄올을 사용하여 제조된 분체의 입자형상인 Figure 8(d)와 (c)를 비교하였을 때 분체의 입자크기는 큰 변화가 없었으나, Figure 8(d)는 Figure 8(c)에 비하여 입자간 응집 및 합체현상이 증가하였다. 순수한 물에 대한 n -부탄올의 용해도는 20 °C에서 7.7 g/100 mL H_2O 이다. n -부탄올 사용량이 0.1 vol%일 경우 오일상 내 존재하는 수상 액적에 용해되어

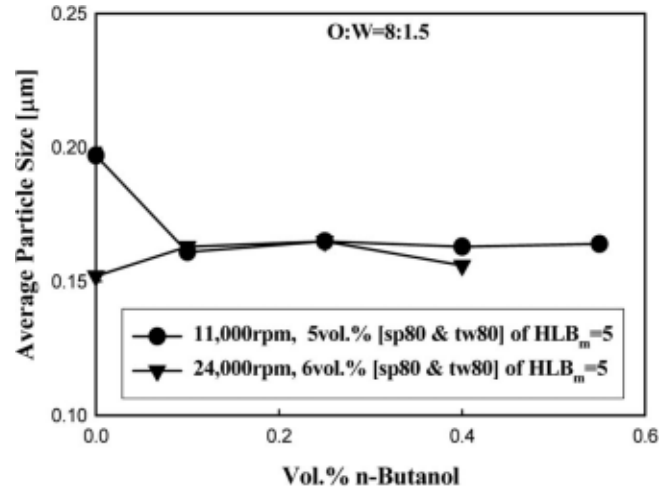


Figure 9. Average particle size of α - Al_2O_3 particles as a function of vol% $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ at each experimental condition.

액적의 표면장력 감소로 인한 최종 분체의 입자크기는 감소할 것이고 n -부탄올 사용량이 0.55 vol%일 때는 수상 액적에 용해되지 않은 n -부탄올이 오일상 내 존재하여 SP80 혹은 TW80의 계면흡착을 방해로 인한 수상 액적간 입체장애 효과 감소를 유발시켜 위와 같은 실험결과를 얻은 것으로 판단된다. Figure 8(b)와 (e)는 교반속도 24000 rpm에서 각각 $\text{HLB}_m = 5$ 인 6 vol% [SP80 & TW80] 및 $\text{HLB}_m = 5$ 인 6 vol% [SP80 & TW80]과 함께 0.1 vol% n -부탄올을 사용하여 제조된 분체의 입자형상이다. Figure 8(e)에서 보인 입자간 응집 및 합체현상은, Figure 8(a)와 (c)에서 보인 현상과는 다르게, Figure 8(b)에 비하여 증가하였다. 에멀전 제조시 교반속도 24,000 rpm에 의하여 형성된 오일상 내 수상 액적수는 11000 rpm하에서 형성된 액적수에 비하여 많고 액적크기는 작을 것이다. 따라서 수상 액적에 포함된 n -부탄올은 액적의 표면장력 감소 역할보다는 주로 액적표면에 존재할 가능성이 클 것이다. 그러므로 액적표면에 존재하는 n -부탄올은 SP80 혹은 TW80의 액적표면으로 흡착을 방해하므로 에멀전 안정성을 저하시킬 것이고 이로 인하여 최종 제조된 분체의 입자간 응집 및 합체현상이 증가된 것으로 판단된다. 이와 같은 입자간 응집 및 합체현상은 0.55 vol% n -부탄올을 사용하여 제조된 분체의 입자형상인 Figure 8(f)에서 현저하게 발생하였음을 확인하였다.

Table 1(c)에서 제시한 실험조건하에 제조된 α - Al_2O_3 분체의 평균입경 변화를 Figure 9에 제시하였다. 11000 rpm 및 $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80] 하에서 0.1 vol% n -부탄올을 사용하여 제조된 분체의 평균입경은 n -부탄올을 사용하지 않고 제조된 분체의 평균입경에 비하여 감소하였고 24000 rpm에서 6 vol% [SP80 & TW80] 사용하여 제조된 분체의 평균입경과 근소한 차이를 보이고 있다. 반면, 24000 rpm 및 $\text{HLB}_m = 5$ 인 6 vol% [SP80 & TW80] 하에 0.1 vol% n -부탄올을 사용하였을 때 분체의 평균입경은 n -부탄올을 사용하지 않았을 때의 평균입경과 거의 동일함을 보였다. 또한, 각 교반속도에서 0.1 vol% 이상의 n -부탄올 사용 시 제조된 분체의 평균입경은 n -부탄올 농도가 증가하더라도 큰 변화가 없음을 확인하였다.

Figure 10은 교반속도 11000 rpm, $\text{O} : \text{W}$ 부피비 8 : 1.5 및 5 vol% 계면활성제 농도 하에서 계면활성제 종류 및 조성변화에 의하여 제조된 α - Al_2O_3 분체의 입도분포이다. 5 vol% SP80을 사용하여 제조된 분체는 0.06~0.55 μm 범위의 입도분포를 가졌으며, $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80] 및 $\text{HLB}_m = 5$ 인 5 vol% [SP80 & TW80]와 함

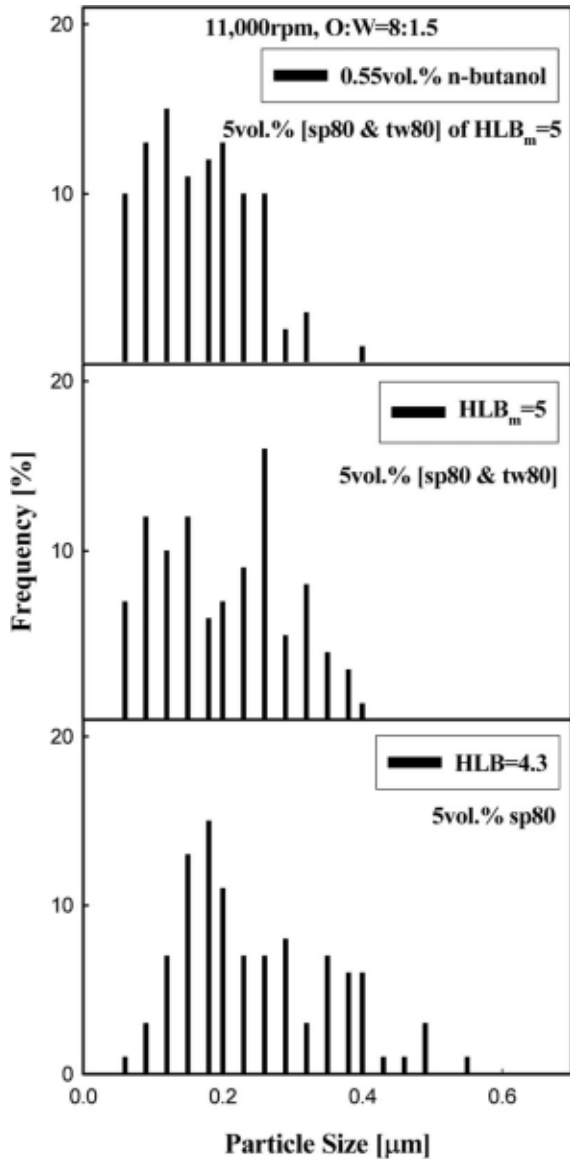


Figure 10. Particle size distribution of α - Al_2O_3 according to type of emulsifier at 11000 rpm, O : W = 8 : 1.5 and 5 vol% emulsifier.

계 0.55 vol% n-부탄올을 사용하여 제조된 분체는 유사하게 0.06~0.45 μm 범위의 입도분포를 가졌다. 위 각각의 조건에서 100 nm 이하로 존재하는 분체의 분율은 각각 4%, 19% 및 23%로서 단일계면활성제로 SP80만을 사용하는 것보다 혼합계면활성제인 [SP80 & TW80]과 함께 소량의 n-부탄올을 사용하였을 때 나노크기의 알루미늄 분체 분율을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

각 교반속도 및 O : W 부피비 하에 homogenizer를 사용하여 계면활성제 종류, 조성 및 농도 변화에 의하여 W/O 에멀전법으로 제조된 α - Al_2O_3 분체의 입자형상, 응집성, 평균입경 및 입도 등 분석을 통하여

다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 동일한 O : W 부피비, 교반속도 및 유화제 농도 하에 단일계면활성제인 SP80을 사용하여 제조된 구형에 가까운 분체의 응집 및 합체현상은 혼합계면활성제인 [SP80 & TW80]을 사용함으로써 저하되었다. 이러한 응집 및 합체현상은 상대적으로 낮은 교반속도에서 [SP80 & TW80]과 함께 소량의 보조계면활성제인 n-부탄올을 함께 사용함으로써 [SP80 & TW80]만을 사용하였을 때 비하여 감소하였다. 또한, 분체의 평균입경 감소효과를 얻었으며 나노크기의 알루미늄 분체 분율은 증가하였다.

참 고 문 헌

- H. Liu, G. Ning, Z. Gan, and Y. Lin, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 785 (2009).
- H. Liu, G. Ning, Z. Gan, and Y. Lin, *Mater. Letters*, **62**, 1685 (2008).
- Y. Touhami, D. Rana, V. Hornof, and G. H. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, 226 (2001).
- W. J. Tseng and K. H. Teng, *Mater. Sci. Eng.*, **A318**, 102 (2001).
- M. R. Porter and R. Maurice, *Handbook of Surfactants*, 2nd Edn., p75, Chapman and Hall Ltd, U.S.A. (1994).
- B. Siladitya, M. Chatterjee, and D. Ganguli, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15**, 271 (1999).
- M. Chatterjee, M. K. Nuskar, B. Siladitya, and D. Ganguli, *J. Mater. Res.*, **15**, 176 (2000).
- Y. Lee, Y. M. Hahm, and D. H. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 826 (2004).
- Y. Lee, Y. M. Hahm, and D. H. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 27 (2005).
- Y. Lee and Y. M. Hahm, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1038 (2003).
- L. Dai, W. Li, and X. Hou, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **125**, 27 (1997).
- S. Y. Shiao, V. Chhabra, A. Patist, M. L. Free, P. D. T. Huibers, A. Gregory, S. Patel, and D. O. Shah, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **74**, 1 (1998).
- W. Wang and J. C. T. Kwak, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **156**, 95 (1999).
- A. Khan and E. F. Marques, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4**, 402 (2000).
- P. Plucinski and J. Reitmeir, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **97**, 157 (1995).
- K. Shinoda, *J. Colloid Inter. Sci.*, **24**, 4 (1967).
- C. L. Casson, I. Carmona, L. Fortney, A. Samii, R. S. Schechter, W. H. Wade, U. Weerasooriya, V. Weerasooriya, and S. Yiv, *J. Disp. Sci. Techn.*, **8**, 137 (1987).
- A. C. John and A. K. Rakshit, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **95**, 201 (1995).
- J. Lang, N. Lalem, and R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9533 (1991).
- A. Caponetti, A. Lizzio, R. Triolo, W. L. Griffith, and J. S. Johnson, *Langmuir*, **8**, 1554 (1992).
- E. A. Lissi and D. Engel, *Langmuir*, **8**, 452 (1992).
- B. Siladitya, M. Chatterjee, and D. Ganguli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**, 271 (1999).