

피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 다공성 분체의 제조

이상길[†] · 김영호 · 홍준기 · 표형배 · 이동규*

한불화장품(주) 기술연구소, 충북대학교 공과대학 공업화학과*
(2012년 6월 11일 접수 ; 2012년 8월 22일 수정 ; 2012년 9월 21일 채택)

Preparation of SiO₂-TiO₂ Porous Composite Pigments Using a Pickering Emulsion Method as Template

Sang-Gil Lee[†] · Young-Ho Kim · Jun-Ki Hong
Hyeong-Bae Pyo · Dong-Kyu Lee*

R&D Center, Hanbul Cosmetics Co. Ltd.,

72-7, Yongsung-ri, Samsung-myun, Umsung-kun, Chungbuk 369-834, Korea

**Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea*

(Received June 11, 2012 ; Revised August 22, 2012 ; Accepted September 21, 2012)

요약 : 작은 고체 분체들은 피커링 유화 체계에서 안정화제로 작용하는 것은 이미 알려진 사실이다. 이 연구에서 우리는 알킬실란 처리 TiO₂와 *n*-헥실알코올, 수계로 안정한 피커링 에멀전을 제조하였다. TiO₂ 입자에 의해 안정화된 피커링 에멀전을 제조하기 위한 최적의 조건은 TiO₂ 입자의 양과 수상/유상의 비에 의해 결정된다. 피커링 에멀전의 형태는 물과 *n*-헥실알코올에 대한 입자들의 젖음성에 의존된다. 피커링 에멀전은 TiO₂가 5.00 wt%, 오일과 수상의 비가 3 : 7인 경우에 가장 안정하였다. 피커링 에멀전을 형판으로 하여 무기 전조체를 졸-겔 공정에 의해 다공성 분체들이 합성되었다. 합성된 다공성 분체들은 광학 현미경, SEM, BET, XRD 및 EDS에 의해 확인되었다.

주제어 : 고체 입자, 젖음성, 안정한 에멀전 형태, 유중수형 에멀전, 다공성 분체 .

Abstract : It has been known that small solid particles act as a stabilizer in pickering emulsion system. In this study, we successfully prepared stable pickering emulsion in *n*-hexylalcohol and water system with TiO₂ whose surface was treated by alkylsilane. The optimum condition to prepare pickering emulsion stabilized by TiO₂ particles was determined by amount of TiO₂ particles and ratio of water and oil phase. The type of pickering emulsion was dependent on wettability of particles for water and *n*-hexylalcohol. When the amount of TiO₂ particles increased up to 5.00 wt%, the stability of pickering emulsion was showed to be improved. The most stable pickering emulsion was prepared in the case of W/O type which has

[†]주저자 (E-mail : lsg2@hanbul.co.kr)

the ratio of oil and water phase (3 : 7). We tried to prepare porous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite pigments using a pickering emulsion as template at the optimal condition. Porous pigments were synthesized with Ludox HS-30 as an inorganic material by sol-gel process. The characteristics and shape of porous pigments were measured by optical microscope, SEM, BET, XRD and EDS.

Keywords : solid particles, wettability, stabilized emulsion type, W/O type emulsion, porous pigment.

1. 서론

계면활성을 나타내는 분자량이 적은 유기화합물은 수용액 또는 유기 용매 등에서 다양한 미셀(micelle)을 형성하여 에멀전(emulsion) 제조에 유화제 또는 안정화제로 널리 사용되고 있다. 또한, 오래전부터 분체도 유기 계면활성제와 유사한 작용을 할 수 있기 때문에 용액에서 미셀을 형성하여 에멀전을 제조할 수 있지만 마크로 에멀전을 형성하기 때문에 가용화 작용을 나타내지 못하는 등 거동에서 유기 계면활성제와 차이를 보인다는 보고가 있으며 분체만으로 안정화된 에멀전을 피커링 에멀전(pickering emulsion)이라고 부른다[1].

1907년 피커링은 분체가 수상 및 유상과 상호작용하여 에멀전이 안정화되는 현상을 발견하고 분체도 계면활성을 갖는다고 주장하였고 [2], 1923년 Finkle 등은 분체가 오일상과 수상에 대한 젖음 정도(wettability)가 에멀전에서 가장 중요한 분체의 요소이며 에멀전에서 분체를 덜 적시는 액체상이 내상이 되고 더 적시는 액체상이 외상이 된다고 설명하였다[3,4].

피커링 에멀전 안정화에 대한 일반적인 모델은 오일-물 계면에 분체들이 조밀한 입자층으로 구형의 껍질을 형성하여 에멀전 입자가 만들어지고[5], 서로 다른 미셀들이 접근할 때 입체장애로 인한 합일을 저해하는 것으로 생각할 수 있으며[6], Midmore를 비롯한 여러 연구자들이 유기 계면활성제 없이 분체만을 사용하여 에멀전을 형성시키는 연구를 보고한 바 있다 [7-9]. 피커링 에멀전의 응용은 원유의 재생, 분리와 청소, 화장품 제조 및 폐수처리 등에 종종 사용되고 있다[10].

Dinsmore 등은 금과 실리카(SiO_2)의 나노 복합체 스피어(nano complex sphere)의 제조에 관한 연구를 발표하였고[11], Wu 등은 피커링 에멀전을 이용하여 자기성 중공 실리카(magnetic hollow silica)의 역학적인 강도를 연구하였으며[12], Yongjun He는 피커링 에멀전을 형판으로 하여 산화아연 마이크로스피어(microsphere)를 제조하고 변형시키는 연구를 진행하였다[13].

중공성 입자는 상대적으로 큰 비표면적과 낮은 밀도, 표면 투과기능 등의 독특한 물리적 성질을 가지고 있으며 코팅 및 복합재료, 잉크, 인공 세포약물 및 촉매의 담체로 식품, 의약품, 화장품 공업 등에 다양하게 이용이 가능하다 [14-16]. 특히, 실리카 중공체의 경우 기계적, 열적, 화학적 안정성 및 높은 생체 적합성을 갖고 있어, 현재 합성 및 응용 등에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[17]. 그러나, 대부분의 분체는 다공성 분체로 만들기 어렵거나 비표면적이 매우 작은 기공을 갖는 경우가 매우 많다. 따라서 기공이 없거나 기공의 비표면적이 작은 분체에 대해서는 비표면적이 높은 분체와 복합화를 수행하는 것을 그 대안으로 제시할 수 있다.

본 연구에서는 무기분체를 이용하여 유기 계면활성제 없이 피커링 에멀전을 제조하여 에멀전의 형성 형태를 확인하고, 안정한 에멀전 형성의 최적 조건을 결정하고, 결정된 조건에서 제조된 피커링 에멀전을 형판(template)으로 하고 실리카를 기공제로 사용하여 다공성 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 복합분체를 합성한 후 생성물의 결정성, 형태, 입도 변화 및 조성 등을 확인하여 그 특성을 확인하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

피커링 에멀전을 제조하기 위한 분체로는 이산화티탄(TiO₂, 99 %, KS Pearl), 이산화티탄/수산화알루미늄/트리에톡시카프릴릴실란(TiO₂/Al(OH)₃/(CH₃CH₂O)₃Si(CH₂)₇CH₃, TiO₂ AS, 92.5 %, KS Pearl), 산화아연(ZnO, 100 %, Sunjin Chemicals), 산화아연/메치콘(ZnO/(CH₃OSi)_x, ZnO SS, 96 %, Sunjin Chemicals)을 사용하였다. 오일로는 *n*-헥실알코올(CH₃(CH₂)₅OH, 98 %, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 피커링 에멀전을 형판으로 하는 중공성 분체를 합성하기 위하여 콜로이드실리카(SiO₂, 30 %, Ludox HS-30, Sigma-Aldrich), 티타늄(IV)이소프로폭사이드(((CH₃)₂O)₄Ti, 97 %, Sigma-Aldrich)를, 촉매로는 1 M 염산(HCl, 35~37 %, Samchun Chemicals)과 5 M 암모니아수(NH₄OH, 28~30 %, Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 피커링 에멀전 제조

2.2.2-1. 피커링 에멀전 제조 실험 기기

에멀전 제조는 유화기(T. K. robotics, Model 957015B, Tokushu Kika Kogyo, 일본)를 사용하였다. 제조된 에멀전은 위상차 현미경(Model BXF4, Olympus Co., 일본) 및 디지털

영상분석기(Image analyzer, Model TK-C1380U, Olympus Co., 일본)를 이용하여 입자를 관찰하였다.

2.2.1-2. 분체의 종류에 따른 피커링 에멀전 타입

무기 분체의 종류에 따라 W/O 또는 O/W형으로 피커링 에멀전이 형성되는가를 알아보기 위해 알킬 실란 또는 실리콘 오일로 코팅된 이산화티탄과 산화아연 분체 총 4종을 사용하여 피커링 에멀전을 제조하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 W/O형 제조 시 유수상비를 3 : 7의 비율(wt%)로, O/W형 제조 시에는 7 : 3의 비율(wt%)로 에멀전을 제조하였다. 분체는 유상 또는 수상에 각각 3.00 wt%로 첨가하고 *n*-헥실알코올을 유상으로 사용하여 에멀전을 제조하였다. 제조 방법은 분산상을 2,000 rpm으로 10분간 교반한 후, 연속상을 2,000 rpm으로 교반하면서 분산상을 서서히 첨가하여 10분간 유화시켰다. 유화가 끝난 후 제조된 에멀전은 즉시 마개가 달린 용기에 옮겨 담은 후 물성과 입자 상태를 관찰하고 밀봉하여 보관하면서 시간에 따른 에멀전의 안정성을 관찰하였다.

2.2.1-3. 분체의 함량 증가에 따른 피커링 에멀전 특성

계면활성제를 사용한 계에서는 일반적으로 에멀전의 입자 크기는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 임계미셀농도(critical micelle concentration, cmc)까지 입자 크기가 작아지며,

Table 1. Formulations for Determination of the Type of Pickering Emulsion according to Kinds of Pigments

Ingredients	Concentration (wt%)							
	Ty-1	Ty-2	Ty-3	Ty-4	Ty-5	Ty-6	Ty-7	Ty-8
TiO ₂ AS	-	-	3.00	3.00	-	-	-	-
ZnO SS	-	-	-	-	-	-	3.00	3.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	30.00	70.00	27.00	67.00	30.00	70.00	27.00	67.00
TiO ₂	3.00	3.00	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	3.00	3.00	-	-
Water	67.00	27.00	70.00	30.00	67.00	27.00	70.00	30.00

이는 오일상과 수상의 계면장력이 낮아지기 때문으로 설명되는데 피커링 에멀전에서 분체의 함량이 증가함에 따라 피커링 에멀전을 제조할 때 에멀전 입자 크기 및 안정성에 영향을 미치는지 알아보려고 Table 2, 3과 같이 분체 4종에 대해 각각 함량을 2.00 wt%씩 변화시켜 피커링 에멀전을 제조한 후 물성과 입자 형태를 관찰하였다.

2.2.1-4. 유·수상 비에 따른 피커링 에멀전 특성

피커링 에멀전의 안정화에서 유상과 수상의 비가 제조된 에멀전의 안정성에 미치는 영향을 알아보려고 Table 4, 5에 나타난 바와 같이 W/O형은 수상 : 유상 비를 2 : 8에서 4 : 6으로 변화시키고, O/W형은 8 : 2에서 6 : 4로 각각 변화시키며 피커링 에멀전을 제조하고 에멀전 입자 및 안정성을 관찰하였다. 이때 분체는 유상 또는 수상에 각각 5.00 wt%로 고정하여 첨가하고 분산기로 분산하여 피커링 에멀전을 제조하였다.

2.2.2. SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 합성

2.2.2-1. 산촉매인 염산의 영향

유상으로는 *n*-헥실알코올을, 실리카 전구체로서는 콜로이드실리카 Ludox HS-30을 각각 사용하여 실리카 전구체를 함유한 W/O형 피커링 에멀전을 제조하였다. Table 6과 같이 *n*-헥실알코올에 TiO₂ SS를 넣어 교반한 후 Ludox HS-30을 함유한 분산상을 투입하고 이미 결정된 최적 제조 조건 및 방법으로 피커링 에멀전을 제조하였다. 이때 물과 Ludox HS-30의 비를 2.50~0.17로 변화시키며 실험을 진행하였다. 이때 촉매로 1 M 염산을 20.00 wt% 투입하고 자석 교반기로 2시간 교반하여 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체 합성 실험을 진행하였다. 졸-겔 반응을 거친 후 모든 생성물은 원심분리하였으며 상등액은 버리고 침전물은 알코올로 3번 세척한 후 원심분리하여 침전물을 60 °C의 건조기에서 12시간 건조시킨 후 500 °C에서 1시간 소성, 건조하였다.

2.2.2-2. 염기촉매인 암모니아수의 영향

촉매인 암모니아수의 영향을 알아보기 위하여, 앞선 염산에 대한 영향 실험과 동일하게 Table 7와 같이 유상으로 *n*-헥실알코올, 실리카 전구체로 Ludox HS-30을 각각 사용하여 이미 결정된 최적 조건으로 W/O형 피커링 에멀전을 제조하였고, 물과 Ludox HS-30의 비 *R_w*를 변화시키며 실험을 진행하였다. 이때 촉매로 5 M 암모니아수를 10.00 wt% 투입하고 자석 교반기로 2시간 교반하여 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체 합성 실험을 진행하였다.

2.2.2-3. 종결제로서 TIP의 영향

졸-겔법으로 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체를 합성한 후 TIP를 이용하여 반응을 종결시킬 때의 영향을 알아보려고 Table 8과 같이 유상으로는 *n*-헥실알코올을, 실리카 전구체로서는 Ludox HS-30을 각각 사용하여 이미 결정된 최적 조건으로 W/O형 피커링 에멀전을 제조하였다. 촉매로 5 M 암모니아수를 10.00 wt% 투입하고 자석 교반기로 2시간 교반하여 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체를 합성한 후, TiO₂ 전구체로서 TIP를 추가로 투입하고 자석 교반기로 2시간 더 교반하여 반응을 종결시켰다. 이때 TIP와 Ludox HS-30의 비를 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5로 변화시키며 실험을 진행하였다.

모든 생성물은 염산을 촉매로 사용하였을 때와 동일한 방법으로 세척 및 소성, 건조하였고 합성된 최종 결과물인 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체에 대해 FE-SEM과 BET, XRD 등을 이용하여 입자의 표면 상태와 형상, 비표면적의 크기 및 결정성을 확인하였다.

2.3. 기기분석

제조된 피커링 에멀전을 형판으로 하여 합성한 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 확인은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 결정성 및 합성물의 확인을 위하여 X-선 회절분석기(XRD, Model RTP300RC, Rigaku Co.)를 이용하였고, 결과는 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction) 카드를 참조하였다. 분석 조건은 Cu-K α radiation을 사용하여 5~70°의 회절각(2 θ) 범

Table 2. Formulations for Preparation of Pickering Emulsion according to Various Contents of TiO₂ and TiO₂ AS

Ingredients	Concentration (wt%)					
	Ti-1	Ti-2	Ti-3	Ti-4	Ti-5	Ti-6
TiO ₂ AS	-	-	-	3.00	5.00	7.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	70.00	70.00	70.00	27.00	25.00	23.00
TiO ₂	3.00	5.00	7.00	-	-	-
Water	27.00	25.00	23.00	70.00	70.00	70.00

Table 3. Formulations for Preparation of Pickering Emulsion according to Various Contents of ZnO and ZnO SS

Ingredients	Concentration (wt%)					
	Zn-1	Zn-2	Zn-3	Zn-4	Zn-5	Zn-6
ZnO SS	-	-	-	3.00	5.00	7.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	70.00	70.00	70.00	27.00	25.00	23.00
ZnO	3.00	5.00	7.00	-	-	-
Water	27.00	25.00	23.00	70.00	70.00	70.00

Table 4. Formulations for Stabilities of Pickering Emulsion according to the Ratios of Water and Oil Phase with TiO₂ and TiO₂ AS

Ingredients	Concentration (wt%)					
	RT-1	RT-2	RT-3	RT-4	RT-5	RT-6
TiO ₂ AS	-	-	-	5.00	5.00	5.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	80.00	70.00	60.00	15.00	25.00	35.00
TiO ₂	5.00	5.00	5.00	-	-	-
Water	15.00	25.00	35.00	80.00	70.00	60.00

Table 5. Formulations for Stabilities of Pickering Emulsion according to the Ratios of Water and Oil Phase with ZnO and ZnO SS

Ingredients	Concentration (wt%)					
	RZ-1	RZ-2	RZ-3	RZ-4	RZ-5	RZ-6
ZnO SS	-	-	-	5.00	5.00	5.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	80.00	70.00	60.00	15.00	25.00	35.00
ZnO	5.00	5.00	5.00	-	-	-
Water	15.00	25.00	35.00	80.00	70.00	60.00

Table 6. Formulations for Preparation of SiO₂-TiO₂ Porous Composite Pigments with HCl as a Catalyst

Ingredients	Concentration (wt%)		
	A-1	A-2	A-3
TiO ₂ AS	5.00	5.00	5.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	25.00	25.00	25.00
Water	50.00	30.00	10.00
Ludox HS-30	20.00	40.00	60.00

Table 7. Formulations for Preparation of SiO₂-TiO₂ Porous Composite Pigments with NH₄OH as a Catalyst

Ingredients	Concentration (wt%)			
	B-1	B-2	B-3	B-4
TiO ₂ AS	5.00	5.00	5.00	5.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	25.00	25.00	25.00	25.00
Water	50.00	40.00	30.00	20.00
Ludox HS-30	20.00	30.00	40.00	50.00

Table 8. Formulations for Preparation of SiO₂-TiO₂ Porous Composite Pigments with NH₄OH as a Catalyst and TIP as a TiO₂ Precursor

Ingredients	Concentration (wt%)			
	T-1	T-2	T-3	T-4
TiO ₂ AS	5.00	5.00	5.00	5.00
<i>n</i> -Hexylalcohol	25.00	25.00	25.00	25.00
Water	10.00	10.00	10.00	10.00
TIP	40.00	30.00	20.00	10.00
Ludox HS-30	20.00	30.00	40.00	50.00

위에서 행하였으며 스캔속도는 5°/min로 조절하여 회절스펙트럼 결과를 얻었다.

합성된 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 입자표면의 특성과 형상 및 크기는 주사전자현미경(FE-SEM, model S-2500c, Hitachi Co., Mira2 LMH CS02, TESCAN)을 이용하여 관찰하였으며, 생성물의 성분과 분포를 X선 분광분석기

(EDS, SPHINX 130 Mira2 LMH, IXRF)를 이용하여 확인하였다. 생성물의 비표면적은 비표면적 측정기(Surface Area and Pore Characterization System, Model ASAP 2020, Micrometrics Co.)를 이용하여 질소 흡착법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피커링 에멀전의 제조

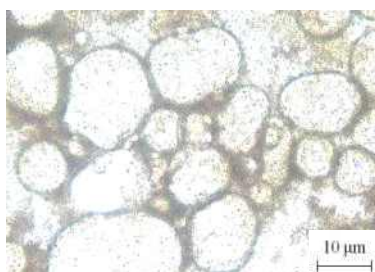
3.1.1. 분체의 종류에 따른 피커링 에멀전 형태

선정된 총 4종의 분체에 대해 에멀전 형성 실험 결과를 Table 9에 정리하였고, 피커링 에

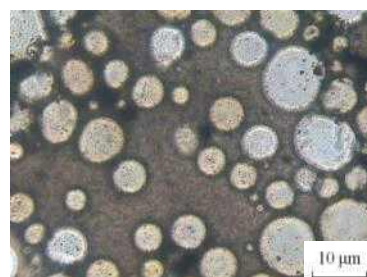
멀전 입자의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 분체의 표면처리 여부에 따라 코팅되지 않은 분체 즉, 물에 젖음성이 좋은 분체인 TiO₂와 ZnO는 O/W형의 에멀전을 형성하였으나 W/O형의 에멀전은 형성하지 못하고 상분리되었다. 표면 처리된 분체 즉 *n*-헥실알코올에 젖음성이 좋은 분체인 TiO₂ AS와 ZnO SS는 W/O형의 에멀전을 형성하였으나 O/W형의 에멀전은 형성되

Table 9. The Types of Pickering Emulsion Stabilized by Solid Particles

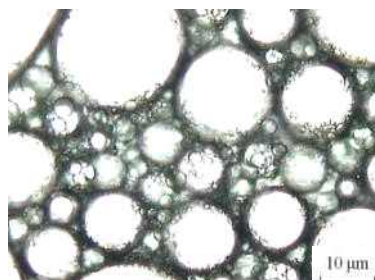
Samples	Particles	Emulsion Type
Ty-1	TiO ₂	Separated
Ty-2	TiO ₂	O/W type
Ty-3	TiO ₂ AS	W/O type
Ty-4	TiO ₂ AS	Separated
Ty-5	ZnO	Separated
Ty-6	ZnO	O/W type
Ty-7	ZnO SS	W/O type
Ty-8	ZnO SS	Separated



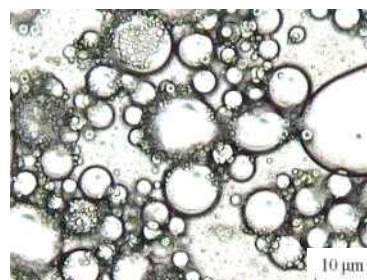
Ty-2



Ty-3



Ty-6



Ty-7

Fig. 1. Optical microscopic images of pickering emulsion droplets stabilized by various solid particles($\times 200$).

지 못하였다. 한편 형성된 에멀전 중에서도 TiO_2 AS를 사용한 W/O형의 에멀전인 Ty-3 에멀전이 특히 안정한 피커링 에멀전을 형성하였고 나머지 3종의 에멀전은 불안정한 형태의 피커링 에멀전을 형성하여 시간에 경과에 따른 상분리 현상이 일어났다. 에멀전 입자를 관찰한 결과에서도 Ty-3의 에멀전 입자 크기가 단분산성으로 균일하였으나 나머지 3종은 다분산성

이거나 불안한 에멀전 입자를 형성하였다.

3.1.2. 분체의 함량 증가에 따른 피커링 에멀전 형태 변화

무기 분체의 함량의 변화가 제조된 피커링 에멀전의 입자 크기 변화와 입자 형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 분체 4종에 대하여 각각 3.00 wt%부터 2.00 wt%씩 함량을 증가시켜 제

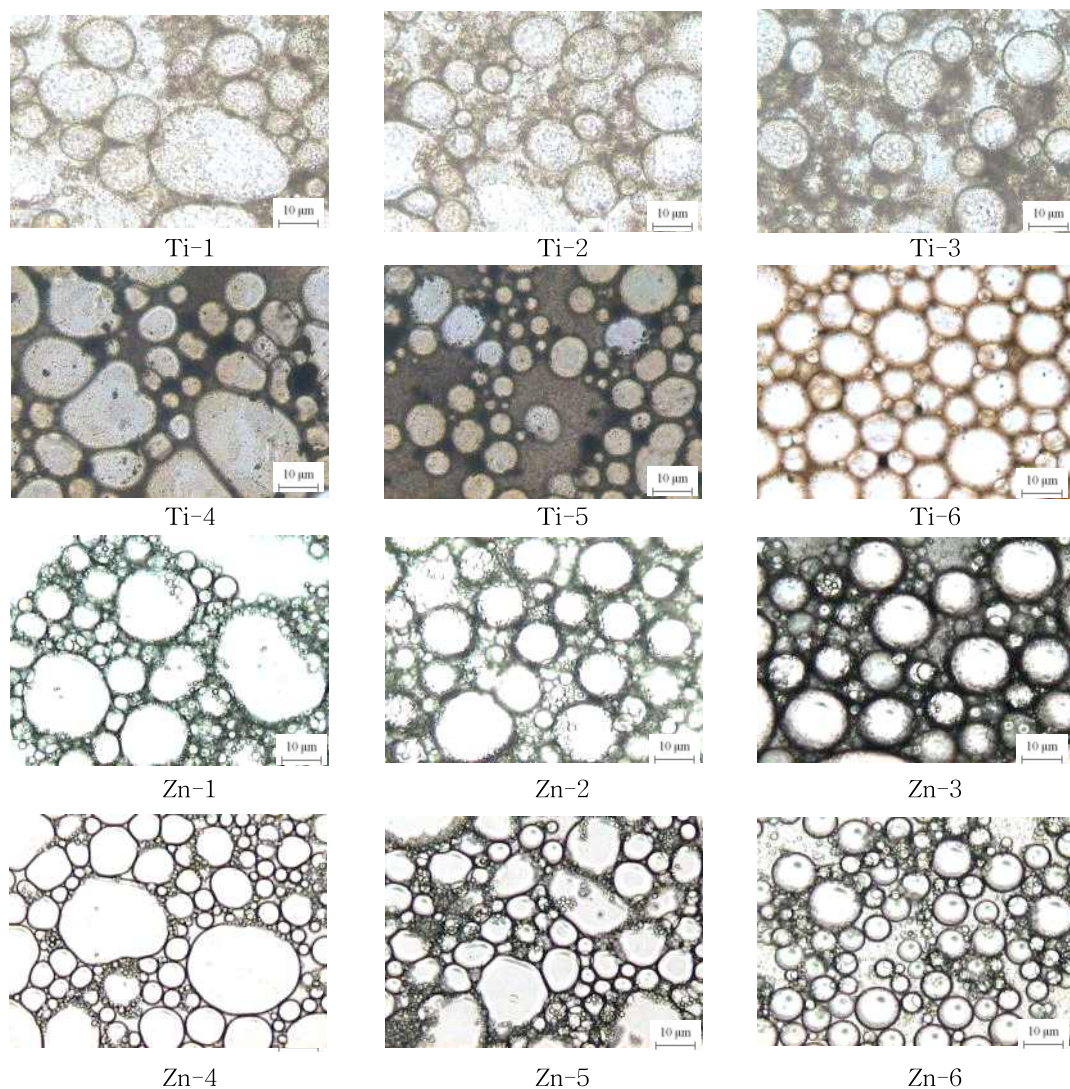


Fig. 2. Optical microscopic images of pickering emulsion droplets stabilized in various contents of solid particles($\times 200$).

조한 피커링 에멀전의 에멀전 입자 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

실험 결과 4종의 분체의 함량을 증가시킬수록 전체적으로 에멀전 입자 크기가 점점 작아지고 안정해지는 경향성을 확인할 수 있었다. 이때, 형성된 에멀전 중에서 특히 TiO₂ AS를 사용한 W/O형 에멀전인 Ti-4~6의 에멀전은 단분산성의 안정한 피커링 에멀전을 형성하였다. 나머지 3종은 분체의 함량이 증가할수록 안정성이 향상되기는 하였지만 불안한 에멀전 입자를 형성하였다. 한편, 가장 안정한 TiO₂ AS를 사용한 W/O형의 에멀전에서 분체를 5.00 wt% 이상 함유할 때 에멀전 입자의 생성 형태와 크기에서 큰 차이점을 발견하지 못하였다.

3.1.3. 유·수상 비에 따른 피커링 에멀전 형태 변화

피커링 에멀전의 제조에서 분체 4종에 대하여 유상과 수상의 비가 에멀전의 안정성에 미치는 영향을 알아보고자 분체를 유상 또는 수상에 각각 5.00 wt%로 고정하여 첨가하고 W/O형은 유·수상 비를 2 : 8~4 : 6으로 변화시키고, O/W형은 8 : 2~6 : 4로 각각 변화시키며 제조한 피커링 에멀전의 입자 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

실험 결과 4종의 분체 중 TiO₂를 사용하여 제조한 피커링 에멀전의 경우 유·수상 비가 6 : 4의 비율인 RT-1에서 가장 안정한 에멀전이 제조되었다. 분체 중 TiO₂ AS의 경우 유·수상 비가 3 : 7의 비율인 RT-5에서 가장 안정한 에멀전이 제조되었다. 또한 ZnO와 ZnO SS의 경우 유·수상 비가 7 : 3과 3 : 7의 비율인 RZ-2와 RZ-5에서 가장 안정한 에멀전이 제조되었다. 이때, 형성된 에멀전 중에서 TiO₂ AS를 사용한 W/O형의 에멀전인 RT-5의 에멀전이 특히 단분산성의 안정한 피커링 에멀전을 형성하였으나 나머지 3종의 분체의 경우는 다분산성이거나 불안정한 에멀전 입자를 형성하였다.

따라서 이 후 실험에서 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 합성 실험을 위한 피커링 에멀전 제조에는 TiO₂ AS를 이용하였고 최적 유·수상 비는 3 : 7로 결정되었다.

3.2. SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 합성

3.2.1. 촉매로 염산의 영향

TiO₂ AS를 이용하여 W/O형 피커링 에멀전을 제조한 후 30.00 %의 SiO₂를 함유하는 Ludox HS-30를 실리카 전구체로 사용하여 산 촉매 하에서 졸-겔법에 의해 SiO₂-TiO₂ 복합분체를 합성하였다. 이때 물과 Ludox HS-30의 비(Rw)를 2.50~0.17로 변화시키며 실험을 진행하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4의 A-1처럼 Rw가 2.50으로 증가할수록 입자 크기가 평균 약 5.32 μm로 작고 단분산성의 구형의 복합분체가 만들어지며, A-3처럼 Rw가 0.17로 감소할수록 입자 크기가 약 18.06 μm로 크고 다분산성이며 구형에서 벗어난 복합분체가 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Rw가 2.50에서 0.17로 감소할수록 Ludox HS-30의 함량이 증가하고 염산의 촉매 작용으로 SiO₂가 성장하며, 반면 Rw가 증가할수록 Ludox HS-30의 실리카 전구체가 줄어들어 복합분체의 입자가 작아지는 것으로 판단된다.

3.2.2. 촉매로 암모니아수의 영향

TiO₂ AS를 이용하여 피커링 에멀전을 제조한 후 30.00 %의 SiO₂를 함유하는 Ludox HS-30를 실리카 전구체로 사용하고 물과 Ludox HS-30의 비(Rw)를 2.50~0.40로 변화시키며 염기 촉매하에서 졸-겔법에 의한 SiO₂-TiO₂ 복합분체 합성 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그 결과 Rw가 감소할수록 복합분체 입자 크기는 증가하였는데, B-1처럼 Rw가 2.50으로 증가할수록 입자 크기가 약 12.23 μm로 작고 단분산성의 구형의 복합분체가 만들어지며, B-4처럼 Rw가 0.40으로 감소할수록 입자 크기가 약 20.51 μm로 크고 다분산성이며 구형에서 벗어난 복합분체가 합성되는 것을 확인할 수 있었다.

이것은 Ludox HS-30의 함량이 20.00 wt%에서 50.00 wt%로 증가할수록 암모니아수의 촉매 작용으로 SiO₂가 성장하였고, 반대로 Rw가 0.40에서 2.50으로 증가할수록 Ludox HS-30의

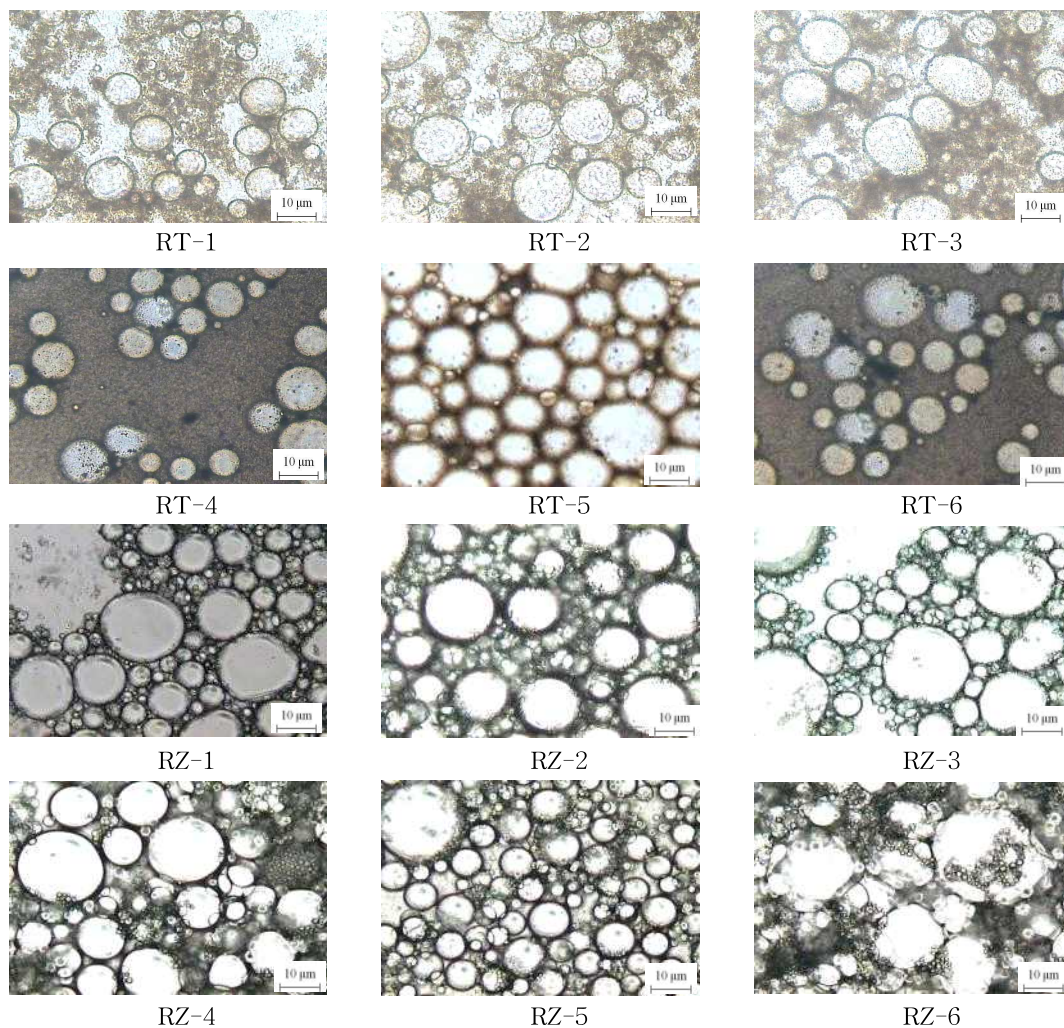


Fig. 3. Optical microscopic images of pickering emulsion droplets stabilized in various ratios of oil and waterphase($\times 200$).

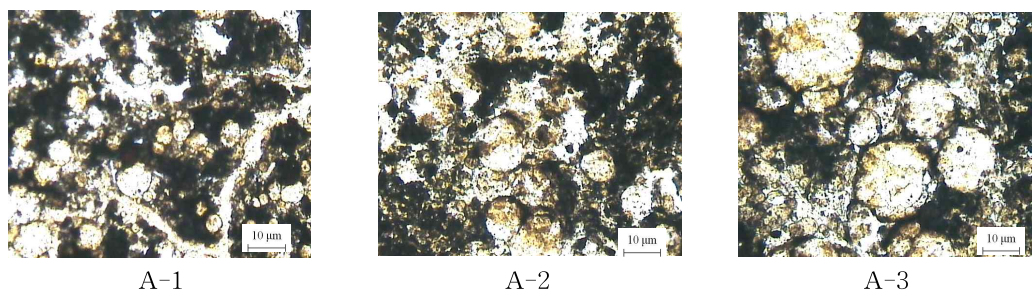


Fig. 4. Optical microscopic images of particle shapes and distribution patterns of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite pigments using pickering emulsion as template with HCl as a catalyst($\times 200$).

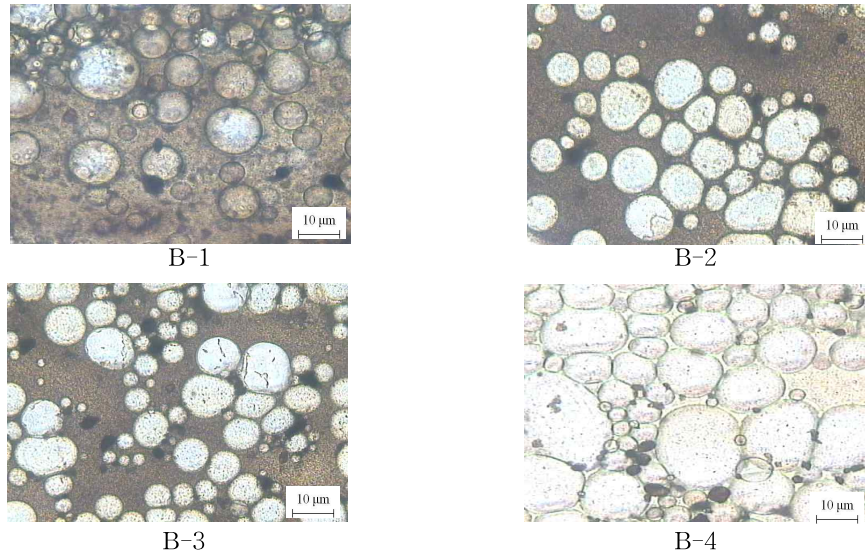


Fig. 5. Optical microscopic images of particle shapes and distribution patterns of SiO₂-TiO₂ composite pigments using pickering emulsion as template with NH₄OH as a catalyst(×200).

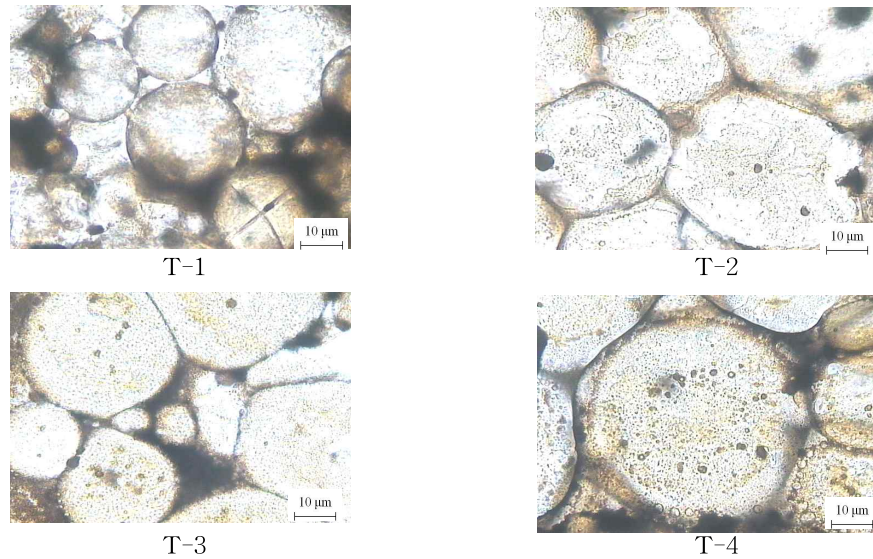


Fig. 6. Optical microscopic images of particle shapes and distribution patterns of SiO₂-TiO₂ composite pigments using pickering emulsion as template with NH₄OH as a catalyst and TIP as a TiO₂ precursor(×200).

실리카 전구체가 줄어들어 복합분체의 입자가 작아지면서 균일한 구형이 만들어지는 것으로 판단된다. 결론적으로 R_w 가 증가할수록 복합분체가 비교적 작고 단분산성으로 균일한 구형이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.3. TiO_2 전구체인 TIP의 영향

TiO_2 AS를 이용하여 W/O형 피커링 에멀전을 제조한 후 Ludox HS-30과 TIP에 의한 졸-겔법으로 SiO_2-TiO_2 복합분체를 합성한 결과를 광학 현미경을 통해 확인하였다. Fig. 6은 TIP : Ludox HS-30의 비를 2 : 1에서 1 : 5로 변화

시키며 실험한 결과이다.

Fig. 6의 T-1처럼 TIP와 Ludox HS-30의 비가 2 : 1로 Ludox HS-30의 비가 감소할수록 TIP와 Ludox HS-30의 졸-겔 반응에 의해 입자 크기가 평균 $31.27 \mu m$ 로 비교적 작은 균일한 구형의 SiO_2-TiO_2 복합분체를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 Fig. 6의 T-4처럼 TIP와 Ludox HS-30의 비가 1 : 5로 Ludox HS-30의 비가 증가할수록 입자 크기가 평균 $85.34 \mu m$ 로 상대적으로 크고 구형에서 벗어난 SiO_2-TiO_2 복합분체가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

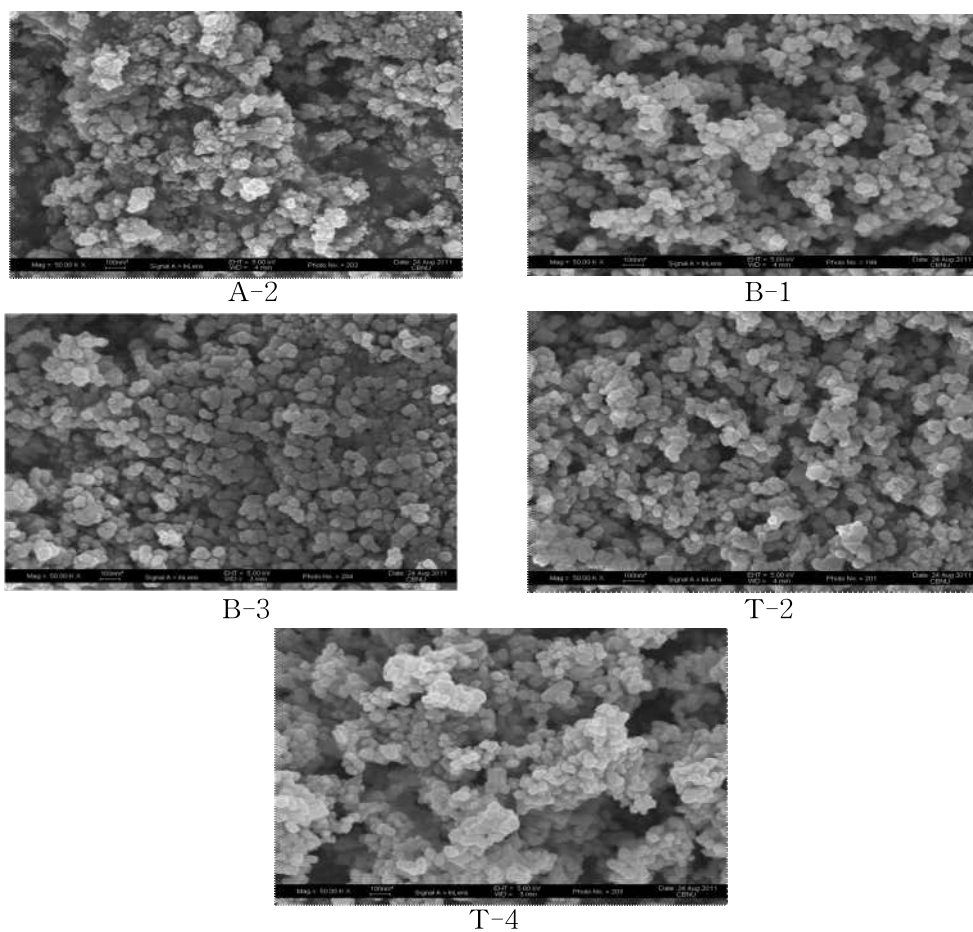


Fig. 7. SEM photographs for the surface of SiO_2-TiO_2 composite pigments using pickering emulsion as template with HCl and NH_4OH as a catalyst and TIP as a TiO_2 precursor.

3.2.4. SEM 분석

TiO₂ AS를 이용하여 피커링 에멀전을 제조한 후 30.00 %의 SiO₂를 함유하는 Ludox HS-30를 실리카 전구체로 사용하여 산 또는 염기 촉매 하에서 졸-겔법에 의해 SiO₂-TiO₂ 복합분체를 합성하였다. 또한 염기 촉매 하에서 TIP를 추가로 투입하고 합성한 SiO₂-TiO₂ 복합분체를 SEM을 통해 입자 표면 상태를 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다.

TiO₂ AS를 이용한 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 복합분체는 Fig. 7의 A-2에서 볼 수 있듯이 산 촉매 조건에서는 SiO₂의 생성은 활발하지 못하였다. 반면에 Fig. 7의 B-1, B-3에서 볼 수 있듯이 염기 촉매 조건에서는 SiO₂의 생성이 활발하여 TiO₂와 결합을 통해 복합분체를 형성함을 확인하였다.

염기 촉매 조건에서 TiO₂ AS를 이용한 피커링 에멀전을 형판으로 하는 SiO₂-TiO₂ 복합분체의 제조에 TIP를 투입하여 졸-겔 반응을 진행한 결과 TIP가 반응에 관여하여 다량의

TiO₂를 생성시키는 것을 Fig. 7의 T-2와 T-4가 보여주고 있다. 또한 TIP와 Ludox HS-30의 비에서 TIP의 비율이 클수록 SiO₂-TiO₂ 복합분체 내의 TiO₂의 비가 증가함을 확인할 수 있었다.

3.2.5. EDS 분석

생성물의 EDS 맵핑 분석 이미지는 Fig. 8에 나타내었다. SiO₂-TiO₂ 복합 입자 표면에서 Ludox HS-30의 질량비가 증가될수록 SiO₂의 함량이 일정하게 증가되어 분포되었음을 확인하였다.

SiO₂-TiO₂ 복합 입자 표면의 EDS 맵핑 분석 결과 실리카와 TiO₂의 분산도는 함량비에 있어서 합성하기 전의 Si/Ti의 질량비와 다르게 나타남을 Fig. 8 (a)에서 확인할 수 있었다. 그래프에서 1.7 cps 부근에서 규소의 피크가 확인되며 피크의 크기로 보아 규소가 다량으로 검출되었고, 0.5 cps 부근에서는 산소와 티타늄의 피크가 검출된 것으로 보아 원하고자 하는

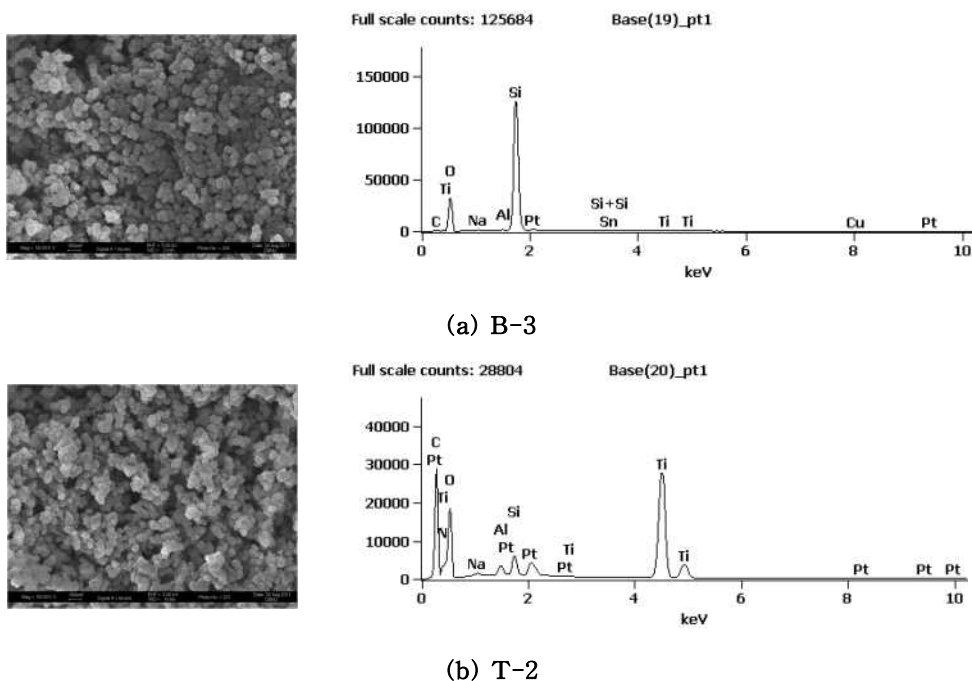


Fig. 8. EDS results of SiO₂-TiO₂ composites pigments using pickering emulsion as template with NH₄OH as a catalyst and TIP as a TiO₂ precursor.

SiO₂-TiO₂ 복합 입자가 합성되었음을 확인하였다. 여기서 피크의 강도가 클수록 해당되는 원소가 상대적으로 다량 함유 되었다는 것을 의미한다. 합성된 구형 입자 표면에서의 규소, 티타늄 및 산소의 성분 함유량을 Table 10에 나타내었다.

TIP를 함유하는 경우는 다른 경향을 보이는 것을 확인하였다. Fig. 8 (b)의 그래프에서 1.7 cps에서 규소의 피크가 확인되며 피크의 크기로 보아 규소가 소량으로 검출되었고 티타늄의 피크가 4.5 cps에서 다량으로 검출되었으며, 0.5 cps 부근에서는 산소의 피크가 검출된 것으로 보아 원하고자 하는 SiO₂-TiO₂ 복합 입자가 합성되었음이 확인되었다.

합성된 입자 표면에서의 규소, 티타늄 및 산소의 성분 함유량을 Table 10에 나타내었다. 역시 피크의 강도가 클수록 해당되는 원소가 상대적으로 다량 함유 되었다는 것을 의미한다.

3.2.6. XRD 분석

TiO₂ AS 분체로 피커링 에멀전을 제조한 후 Ludox HS-30를 실리카 전구체로 사용하여 산 또는 염기 촉매 하에서 졸-겔법에 의해 합성된 SiO₂-TiO₂ 복합분체와 염기 촉매 하에서 생성된 복합분체에 TIP를 추가로 투입하여 합성한 SiO₂-TiO₂ 복합분체에 대한 XRD 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9 (a)는 산 촉매 조건에서 SiO₂-TiO₂ 복합분체에 대한 XRD 결과를 보이나 SiO₂의 생성이 약한 것을 볼 수 있으며 전형적인 루타일 타입의 TiO₂(JCPDS card No.21-1276) 피크가 주로 존재함을 확인하였다. Fig. 9 (b), (c)는 염

기 촉매 조건에서 SiO₂-TiO₂ 복합분체에 대한 XRD 결과를 보이며 실리카는 무정형으로 확인되었으며 루타일 타입의 TiO₂ 피크가 동시에 존재함을 확인하였다. 이 결과로서 안정적인 SiO₂-TiO₂ 복합분체는 염기 촉매 조건에서 생성되며 TiO₂ 전구체인 TIP의 투입에 의한 영향은 적게 나타남을 확인하였다.

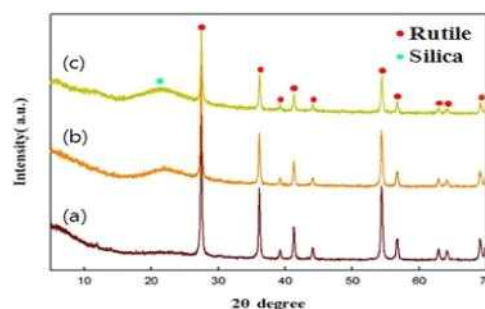


Fig. 9. XRD patterns of SiO₂-TiO₂ composite pigments using pickering emulsion as template with HCl and NH₄OH as a catalyst and TIP as a TiO₂ precursor. (a) A-2, (b) B-2, (c) T-2

3.2.7. 비표면적 분석

TiO₂ AS 분체로 제조한 피커링 에멀전을 형판으로 하고 산 또는 염기 촉매 하에서 Ludox HS-30를 실리카 전구체로 하여 졸-겔법으로 합성된 SiO₂-TiO₂ 복합분체와 염기 촉매 하에서 TIP를 추가로 투입하여 합성된 복합분체에 대한 비표면적을 측정된 결과를 Table 11에 나타내었다.

Table 10. Concentrations of SiO₂-TiO₂ Composite Powders at Different Atomic Concentration

Atom	Concentration (wt%)	
	B-3	T-2
O	44.02	43.27
Si	48.90	1.93
Ti	1.47	28.00
Ti/Si ratio	0.03	14.51

Table 11. Specific Surface Area of SiO₂-TiO₂ Composites

Samples	Specific surface area (m ² /g)
A-2	157.0
B-1	381.9
B-3	380.1
T-2	266.5
T-4	267.0

산 촉매 조건에서 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 비표면적은 157.0 m²/g으로 염기 촉매 조건에 비해 다소 작게 나타났다. 이 결과로부터 산 촉매 보다는 염기 촉매에서 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체의 합성이 양호함을 확인할 수 있었다. 또한 염기 촉매 조건하에서 TIP를 함유하는 경우에 비표면적이 감소하는 것을 확인하였다. 이 결과는 TIP와 Ludox HS-30의 비에서 TIP의 비율이 클수록 SiO₂-TiO₂ 다공성 복합분체 내의 TiO₂의 비가 증가함으로 분체의 기공이 감소하여 나타났기 때문으로 생각된다.

4. 결론

무기 분체만을 이용한 피커링 에멀전의 최적 제조 조건을 확인하고 제조된 피커링 에멀전을 형판으로 하는 복합분체를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 무기 분체 중 TiO₂ AS를 이용한 W/O형 피커링 에멀전이 가장 안정성이 우수하였고, 에멀전을 제조하기 위한 최적 조건은 TiO₂ AS의 함량이 5.00 wt%, 유상과 수상의 비가 3 : 7이었다.
2. TiO₂ 코팅 분체에 의한 피커링 에멀전을 제조한 후 Ludox HS-30를 실리카 전구체로서 사용하여 산과 염기 촉매 하에서 졸-겔법에 의해 SiO₂-TiO₂ 복합분체를 합성할 수 있었으며 염기 촉매 하에서 TiO₂ 전구체로 TIP를 추가하면 합성이 더 잘 진행되었다.

3. 산 및 염기 촉매 하에서 또는 전구체로 TIP를 추가할 때 Ludox HS-30의 비가 감소할수록 다공성 복합분체의 입자크기는 작아지고 단분산성의 균일한 구형의 입자를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, "Emulsions Stabilized Solely by Colloidal Particles", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **503**, 100 (2003).
2. S. U. Pickering, "Emulsions", *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001 (1907).
3. B. P. Binks, J. H. Clint, "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions", *Langmuir*, **18**, 1270 (2002).
4. B. P. Binks, S. O. Lumsdon, "Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-free Emulsions", *Langmuir*, **16**, 8622 (2000).
5. B. P. Binks, M. Kirkland, "Interfacial Structure of Solid-stabilised Emulsions Studied by Scanning Electron Microscopy", *Phys. Chem.*, **4**, 3727 (2002).
6. M. Wu, G. Wang, H. Xu, "Hollow Spheres Based on Mesoporous Lead Titanate with Amorphous Framework", *Langmuir*, **19**, 1362 (2003).
7. B. R. Midmore, "Preparation of a Novel

- Silica-stabilized Oil/Water Emulsion”, *Physicochem. Eng. Aspects*, **132**, 257 (1998).
8. B. R. Midmore, “Effect of Phase Composition on the Properties of a Silica-stabilized W/O Emulsion”, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **213**, 352 (1999).
 9. B. P. Binks, S. O. Lumsdon, “Transitional Phase Inversion of Solid-stabilized Emulsions using Particle Mixtures”, *Langmuir*, **16**, 3748 (2000).
 10. I. Akartuna, A. R. Studart, E. Tervoort, U. T. Gonzenbach, L. J. Gauckler, “Stabilization of Oil-in-water Emulsions by Colloidal Particles Modified with Short Amphiphiles” *Langmuir*, **24**, 7161 (2008).
 11. A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaide, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitzl, “Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles”, *Science*, **298**, 1006 (2002).
 12. W. Wu, S. L. Shen, C. L. Cheng, H. Meng, K. Guo, J. F. Chen, “Investigation on the Mechanical Strength of Magnetic Hollow Silica Prepared from Pickering Emulsion Route”, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 696 (2009).
 13. Y. He, “Preparation and Modification of ZnO Microspheres using a Pickering Emulsion as Template”, *Materials Letters*, **59**, 114 (2005).
 14. J. Yang, J. Lee, J. Kang, K. Lee, J. S. Suh, H. G. Yoon, Y. M. Huh, S. Haam, “Hollow Silica Nanocontainers as Drug Delivery Vehicles” *Langmuir*, **24**, 3417 (2008).
 15. P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, “High-temperature-stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8224 (2006).
 16. X. Xu, S. A. Asher, “Synthesis and Utilization of Monodisperse Hollow Polymeric Particles in Photonic Crystals”. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7940 (2004).
 17. F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, “Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating”, *Science*, **282**, 1111 (1998).