

에멀전을 이용한 단분산 미세 산화아연 입자의 제조 및 특성

주 창 식[†] · 구 준 표

부경대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 4월 29일 접수, 1998년 8월 6일 채택)

Preparation and Characterization of Monodispersed Zinc Oxide Fine Particles in Emulsions

Chang Sik Ju[†] and Jun Pyo Ku

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received April 29, 1998; accepted August 6, 1998)

요 약: w/o 에멀전 내에서 균일용액침전반응을 진행시켜 산화아연 미세 입자를 제조하는 실험적 연구를 수행하였다. 질산아연 수용액에 hexamethylene tetramine (HMTA)을 침전제로 첨가한 침전액은 유화제 Span 80에 의해 kerosine과 안정한 w/o 에멀전을 형성하였다. 얻어진 w/o 에멀전을 HMTA 분해온도 이상(85 °C)으로 가열하여 w/o 에멀전 내에서 균일용액 침전반응을 진행시키면 산화아연 입자들이 제조되는 것을 확인하였다. 이렇게 제조된 산화아연 입자들은 이중분산 (bi-modal distribution)을 갖는 영역이 존재하기도 하였으나, 균일용액침전법에 비하여 높은 초기 아연농도와 높은 수율에서도 입자가 작고 입도분포가 비교적 좁은 산화아연 입자들을 얻을 수 있었다.

Abstract: An experimental research on the preparation of zinc oxide fine particles in w/o emulsions was conducted. Precipitation solutions were zinc nitrate aqueous solutions with hexamethylenetetramine(HMTA) as precipitant. The precipitation solutions formed stable w/o emulsions with kerosine in the presence of Span 80. Homogeneous precipitation reaction occurred in the w/o emulsion after the resultant w/o emulsion was heated above the decomposition temperature of HMTA and zinc oxide particles were precipitated. In some case, zinc oxide particles of bi-modal distribution were obtained. However, zinc oxide fine particles of narrow particle size distribution could be obtained, even when the initial zinc concentration of precipitation solution and the conversion to zinc oxide are both higher than those in bulk homogeneous precipitation.

Key words: Emulsion, Zinc Oxide, Fine Particles, Monodisperse

1. 서 론

백색 분체인 산화아연은 그 독특한 물성 때문에 안료 및 페인트 공업, 고무산업, 의약품, 촉매, 신유업 등 여러 공업 분야에 광범위하게 사용되어 왔다[1]. 이들 사용 분야 중 고무공업 등 산화아연을 대량으로 사용하는 분야에는 아연을 증발시켜 기상에서 공기로 산화시키는 재래식 방법으로 제조된 산화아연이 사용되고 있다.

최근에 와서 산화아연을 포함하는 많은 금속 산화물들이 반도체 등 첨단소재의 제조에 사용되기 시작하면서 금속 산화물 분체 재료들의 형상과 입도에 관한 관심이 고조되기 시작하였다[2,3]. 그러나, 위에서 언급한 바와 같은 재래식 방법으로 제조된 산화아연은 입자가 미세하고, 구형이며, 입도분포가 좁아야 한다는 까다로운 조건을 만족시킬 수 없다.

이러한 이유로 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자의 제조에 관한 연구가 근래에 다수 발표되고 있다[4-6]. 그러나, 기상반응을 이용하는 방법으로는 물성의 조절이 용이하지 않고, 액상반응으로 산화아연을 제조할 때는 산화아연이 용액 중에서 침상형 또는 막대형 결정을 형성하려는 경향이 강하여 이들 연구들은 아직 만족할만한 결론에 도달하지 못하고 있으며, 일부 연구는 서로 상충되는 결론을 내고 있는 경우도 있다.

따라서, 본 연구자는 질산아연과 hexamethylene tetramine (HMTA)을 사용하는 균일용액침전법으로 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자를 제조하는 공정을 개발하기 위한 기초 조사를 하여 보고한 바가 있다[7]. 이 연구에서 균일용액침전법으로 산화아연을 제조할 때 생성되는 산화아연은 침전 생성 개시 후 대략 5분까지는 거의 구형을 유지하나, 이 단계가 지나면 구형의 입자들이 서로 결합하여 침전 조건에 따라 막대형 또는 침상형 결정으로 성장해 가는 것을 알고, 침전 생성 개시 후 5분 경에 침전반응을 종결시킴으로써 단분산에 가까운 구형의 산화아연 미세 입자를 얻을 수 있었다. 그러나, 침전반응을 침전 생성 개시 후 5분 경에 종결할 경우 전하율이 매우 낮다는 문제점이 있었다.

균일용액침전법을 이용하여 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자를 제조하는 공정에서 생성되는 입자의 크기와 입도분포를 조절하면서 산화아연의 수율을 높이는 방법으로는, 침전계에 계면활성이 큰 유기물질을 첨가하여 산화아연 초기 생성 입자들이 서로 결합하여 막대형이나 침상형으로 성장해 가는 것을 방해하는 방법과, w/o 에멀전과 같은 다수의 소 반응기 내에서 침전반응을 진행시키는 방법을 고려해 볼 수 있다.

본 연구실에서는 균일용액침전법으로 산화아연을 제조하는 침전계에 유기물을 혼합하여 이들이 생성되는 산화아연 입자의 형상과 입도분포에 미치는 영향을 실험적으로 조사하여, 침전계에 10%의 에탄올을 첨가하면 초기 산화아연 입자가 서로 결합하여 막대형이나 침상형으로 성장해 가는 것을 상당 기간 동안 지연시키는 효과

[†] 주 저자 (e-mail: csju@pine.pknu.ac.kr)

가 있다는 것을 확인한 바가 있다[8].

탄분산 미세 입자의 제조에 에멀전을 이용하는 연구들도 최근 많이 보고되고 있으며, 몇 가지 금속에 대해서 좋은 결과를 얻은 것으로 알려져 있다[9-12].

이러한 연구 결과들을 바탕으로 하여 본 연구에서는 생성되는 산화아연 입자의 형상과 크기 및 입도분포를 조절하면서 수율을 증대시킬 수 있는 공정을 개발할 목적으로, 균일용액침전법으로 산화아연을 제조하는데 사용했던 동일한 침전반응을 w/o 에멀전 내에서 진행시켜 탄분산 미세 산화아연을 얻는 실험적 조사를 행하였다. 질산아연 수용액에 침전제로 HMTA를 함유하는 침전액과 유화제로 사용한 Span 80, 그리고 kerosine으로 열에 안정한 w/o 에멀전을 제조한 후, 이를 HMTA의 분해온도 이상으로 가열하여 침전반응을 진행시키면 입자 크기와 입도분포가 양호한 산화아연 입자를 높은 수율로 얻을 수 있었다.

2. 실험

유화제로 Span 80을 사용하여 침전액과 kerosine으로 w/o 에멀전을 제조하고, 이를 침전반응온도 이상으로 가열하여 w/o 에멀전 내에서 균일용액 침전반응을 진행시켜 산화아연 침전을 생성시키는 실험을 행하였다.

2.1. 침전액의 제조

침전액은 0.1~2 mol/L의 질산아연 수용액에 침전제로 HMTA (hexamethylene tetramine)를 첨가하여 제조하였다. HMTA의 첨가량은 HMTA과 질산아연의 mol 비(R)가 1~16이 되도록 하였으며, 침전액의 pH는 0.5 mol/L의 질산 수용액으로 조절하였다.

침전액 중에 고형분이 존재하면 침전반응에 영향을 미치므로, 제조된 침전액과 kerosine은 0.025 μm 미세 여과지로 여과한 후 에멀전 제조에 사용하였다.

2.2. 에멀전의 제조

유화제로 Span 80을 사용하여 전술한 방법으로 제조한 침전액으로부터 침전반응에 사용할 w/o 에멀전을 제조하였다. w/o 에멀전의 제조에서 유기상으로는 정제 kerosine과 광유 (mineral oil)를 사용하였다.

먼저 유화제 Span 80을 유기상에 적당량 혼합하고, 유화제를 함유한 유기상에 침전액을 한 방울씩 첨가하면서 콜로이드 밀 (colloid mill)을 사용하여 강하게 혼합하였다. 이 때, 콜로이드 밀의 회전수는 2000 r.p.m.이었고, 혼합시간은 30분이었다.

에멀전의 형성과 안정성에 미치는 인자들의 영향을 조사하기 위해서, 유화제의 농도를 1~8 vol %로, 유기상-무기상의 부피비를 0.8~3.0으로 변화시키면서 실험을 행하였다.

제조된 에멀전은 전기전도도를 측정하여 w/o 에멀전 여부를 판정하였으며, 에멀전 입자의 크기와 입도분포는 입도분포측정기 (Shimadzu, SALD 2001)와 실험현미경을 사용하여 측정하였다. 에멀전의 열적 안정성을 조사하기 위해서 제조된 에멀전을 침전반응 온도인 85 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 2시간 동안 유지시켜 에멀전의 파괴 여부를 관찰하였다.

2.3. 산화아연 제조

침전액으로부터 제조된 w/o 에멀전을 플라스크 속에 넣고 교반하면서 HMTA의 분해온도 이상으로 가열하여 산화아연 침전반응을 진행시켰다. 침전반응 온도는 85 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였고, 침전반응 시간은 침전의 형성이 충분히 일어날 수 있도록 2시간으로 하였다.

침전의 형성이 완료되면, 에탄올을 첨가하여 에멀전을 파괴시키

고 0.2 μm 미세 여과지를 사용하여 침전을 여과하였다. 여과된 침전에 묻어 있는 유기물들은 헥산을 사용하여 5회 세척한 후 다시 메탄올과 물로 각각 5회 세척하여 제거하였다.

얻어진 침전은 XRD로 산화아연 여부를 결정하고, 입도분포측정기와 전자현미경(SEM)을 사용하여 입자의 입도분포, 형상, 크기 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. w/o 에멀전의 생성

이온성 수용액과도 안정한 w/o 에멀전을 형성하는 것으로 알려진 비 이온성 계면활성제인 Span 80을 유화제로 사용하여, 질산아연과 HMTA를 함유하는 침전액으로부터 안정성이 우수한 w/o 에멀전을 얻기 위한 실험적 조사를 행하였다. 실험 결과 유기상으로 kerosine을 사용한 경우에는 비교적 광범위한 영역에서 침전액과 매우 안정한 에멀전을 형성하였으나, 광유를 사용한 경우에는 에멀전이 형성되지 않았다.

이러한 실험 결과는 w/o 에멀전을 이용하여 yttrium oxide를 제조하는 연구를 행하여, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 수용액은 mineral oil과 가장 안정한 w/o 에멀전을 형성하고 kerosine과는 비교적 안정한 w/o 에멀전을 형성하지만, 제조된 w/o 에멀전을 가열하여 yttrium oxide를 형성시키면 kerosine을 유기상으로 사용한 w/o 에멀전이 작고 균일한 입자를 생성시킨다고 보고한 Akinc[9]의 연구 결과와는 다소 차이가 있는 것이다. 광유가 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 수용액과는 안정한 w/o 에멀전을 형성하고, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과는 에멀전을 형성하지 못하는 것은 두 이온성 수용액의 물성 차이에서 기인되는 것으로 사료된다. 그러나, kerosine은 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과 안정된 에멀전을 형성하였을 뿐 아니라, kerosine을 유기상으로 사용한 w/o 에멀전이 작고 균일한 입자를 생성시킨다고 한 Akinc의 연구 결과와 보아 가열하여 산화아연 침전을 생성시키면 작고 균일한 산화아연 입자를 생성시킬 수 있을 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 Span 80과 kerosine을 각각 유화제와 유기상으로 채택하고, 에멀전 제조 조건들이 안정된 w/o 에멀전의 형성과 w/o 에멀전 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하였다.

먼저, 제조된 에멀전이 w/o 에멀전인지 여부를 판정하기 위해서 제조된 에멀전의 전기 전도도를 측정하였다. 측정된 전기전도도의 값은 kerosine의 전기전도도 값과 매우 유사하여 제조된 에멀전이 w/o 에멀전임을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 사용한 침전액으로 유화제 농도, kerosine과 침전액과의 mole 비(k/p)를 달리하면서 에멀전을 제조한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 평균 입자 크기는 laser diffraction type 입도분포측정기인 SALD 2001을 얻은 것이다.

Table 1을 보면, 대부분의 실험조건에서는 안정한 w/o 에멀전을 형성하였고, 생성된 에멀전 입자의 평균 지름은 대략 1~3.5 μm 범위인 것을 알 수 있다. 그러나, kerosine의 양이 침전액에 비하여 상대적으로 적을수록, 유화제의 농도가 클수록 안정하지 못하여, 에멀전 자체가 형성되지 못하거나 에멀전 형성 후 파괴되어 에멀전의 물성 측정 자체가 곤란한 영역이 존재하였다(Table 1에서 "-"으로 표시된 영역).

에멀전 생성 조건이 생성되는 에멀전 입자의 평균 지름에 미치는 영향을 나타내고 있는 Figure 1을 보면, 전반적으로 유화제의 농도가 증가할수록 에멀전 입자의 평균 입경은 감소하는 경향을 보이고 있다. 그리고, kerosine과 침전액의 부피비가 증가할수록 에멀전의 평균 입경이 감소하는 경향을 보이지만, 부피비가 1.00인 경우에는 평균 입경이 이례적으로 작은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Table 1에서 알 수 있듯이 kerosine과 침전액의 부피비가

Table 1. The Average Droplet Diameters(μm) of w/o Emulsions with Kerosine/Precipitation Solution/Span 80 System

k / p	Span 80					
	1 vol %	2 vol %	4 vol %	6 vol %	8 vol %	
3.00	2.25	1.83	1.55	1.38	1.18	
1.86	2.48	2.34	1.85	1.58	1.37	
1.50	2.52	2.50	2.23	1.55	1.57	
1.22	3.04	2.68	2.43	2.22	-	
1.00	2.07	2.00	1.73	-	-	
0.82	3.36	-	-	-	-	

□ : bi-modal distribution zone of zinc oxide particles from w/o emulsion.

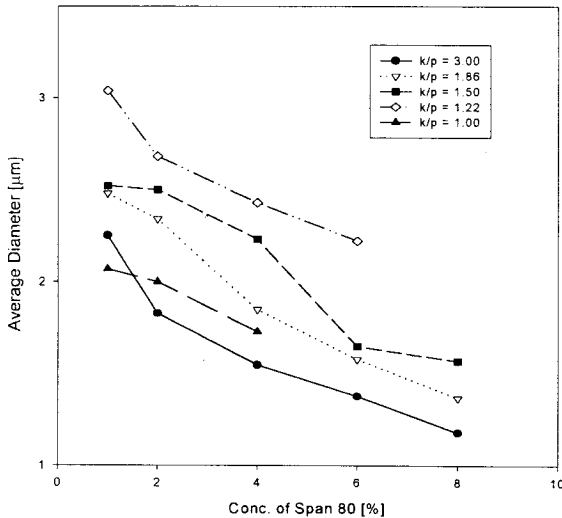


Figure 1. Effect of concentration of Span 80 on average droplet diameters of w/o emulsions.

1.00인 경우가 에멀전이 생성되는 영역과 생성되지 않는 영역의 경계에 해당되는 조건으로 이 조건에서 생성된 에멀전이 매우 불안정한 상태이기 때문이라 생각되며, 유화제의 농도가 증가하면 입경이 작아지고 수용액 상의 양이 상대적으로 많아지면 입경이 증가하지만, 수용액 상이 50% 이상이 되면 입자의 형태나 입도분포가 불규칙하게 된다는 Akinc[9]의 연구 결과로도 해석할 수 있다.

에멀전을 이용하여 침전을 생성시킬 경우, 생성되는 침전 입자의 입도분포에 큰 영향을 미칠 것으로 예견되는 에멀전 입자의 입도분포를 여러 에멀전 생성 조건에서 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 에멀전 입자의 입도분포에 미치는 에멀전 생성 조건의 영향을 본 연구에서 사용한 입도분포측정기가 구한 표준편차를 이용하여 나타낸 Figure 2를 보면, 에멀전 입자의 표준편차는 대체로 첨가된 유화제 Span 80의 양이 증가할수록, kerosine과 침전액의 부피비가 증가할수록 작아지는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 이 경우에도 kerosine과 침전액의 부피비가 1.00인 경우에는 다른 조건에서 형성된 에멀전의 분산보다 크게 낮아 전체적인 경향에서 벗어나는 것으로 나타났다. 이러한 결과도 역시 Akinc의 연구 결과와 연관지어 해석할 수 있다.

3.2. w/o 에멀전을 이용한 산화아연 입자의 제조

Span 80을 유화제로 하여 질산아연과 HMTA를 함유하는 침전액과 kerosine으로 제조된 w/o 에멀전을 HMTA의 분해온도 이상

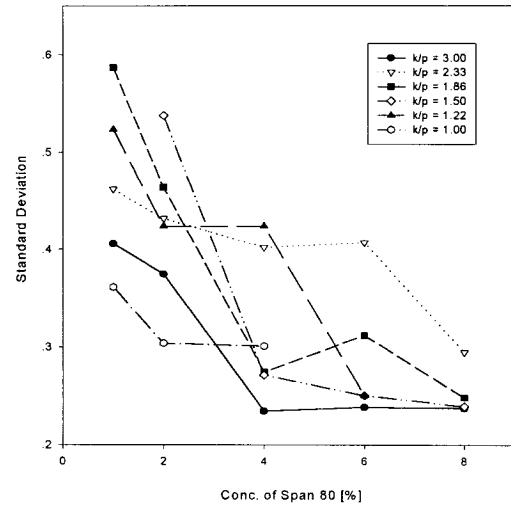


Figure 2. Effect of concentration of Span 80 on standard deviation of droplet size of w/o emulsions.

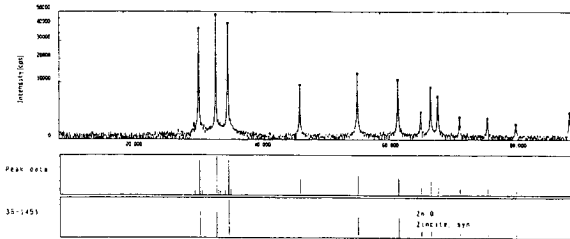


Figure 3. Representative XRD pattern for zinc oxide fine particles from w/o emulsion.

(85 °C)으로 가열하여 w/o 에멀전 내에서 침전 반응을 진행시켰다. 침전반응에 의해 생성된 입자들을 여과와 세척 과정을 거쳐 XRD로 그 물성을 측정된 결과, 생성된 입자들은 산화아연인 것으로 확인되었다(Figure 3).

3.2.1. 산화아연 입자의 형상에 미치는 에멀전 생성조건의 영향

w/o 에멀전으로부터 제조된 산화아연 입자의 SEM 사진들을 동일한 침전반응을 이용하여 균일용액침전법으로 제조된 산화아연 입자의 SEM 사진과 비교하여 Figure 4에 나타내었다. 입자의 크기가 비교적 균일한 Figure 4의 (c)와 (d) 입자의 경우 입도분포측정장치 SALD 2001에서 구한 평균입자크기가 0.597과 0.817로 사진에서의 크기와 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 균일용액침전법으로 얻은 산화아연 입자들의 형상은 2개의 초기 입자가 서로 결합하여 막대형(Figure 4-a)으로 성장한 것이지만[8], w/o 에멀전으로부터 제조된 산화아연 입자들은 균일용액침전법으로 제조된 입자에 비하여 길이 자람이 적어 길이가 폭에 비하여 상대적으로 길지 않은 입자들이었다. 이는 입자의 생성과 성장이 에멀전 내에서 진행되면서 입자들이 충분한 길이 자람을 하지 못했기 때문이라 추정되며, 구형에 가까운 형태의 입자들을 얻으려는 연구 목적에 부합하는 것으로 고무적인 현상으로 판단된다.

제조된 산화아연 입자들의 SEM 사진들을 해석한 결과, 에멀전으로부터 산화아연 입자를 제조하는 경우, 에멀전 형성 조건에 따라 비교적 균일한 크기의 입자들(Figure 4-c, d, e)로 구성되는 영역과 큰 입자들과 작은 입자들이 공존하는 영역 (bi-modal distribution zone, Figure 4-b)이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

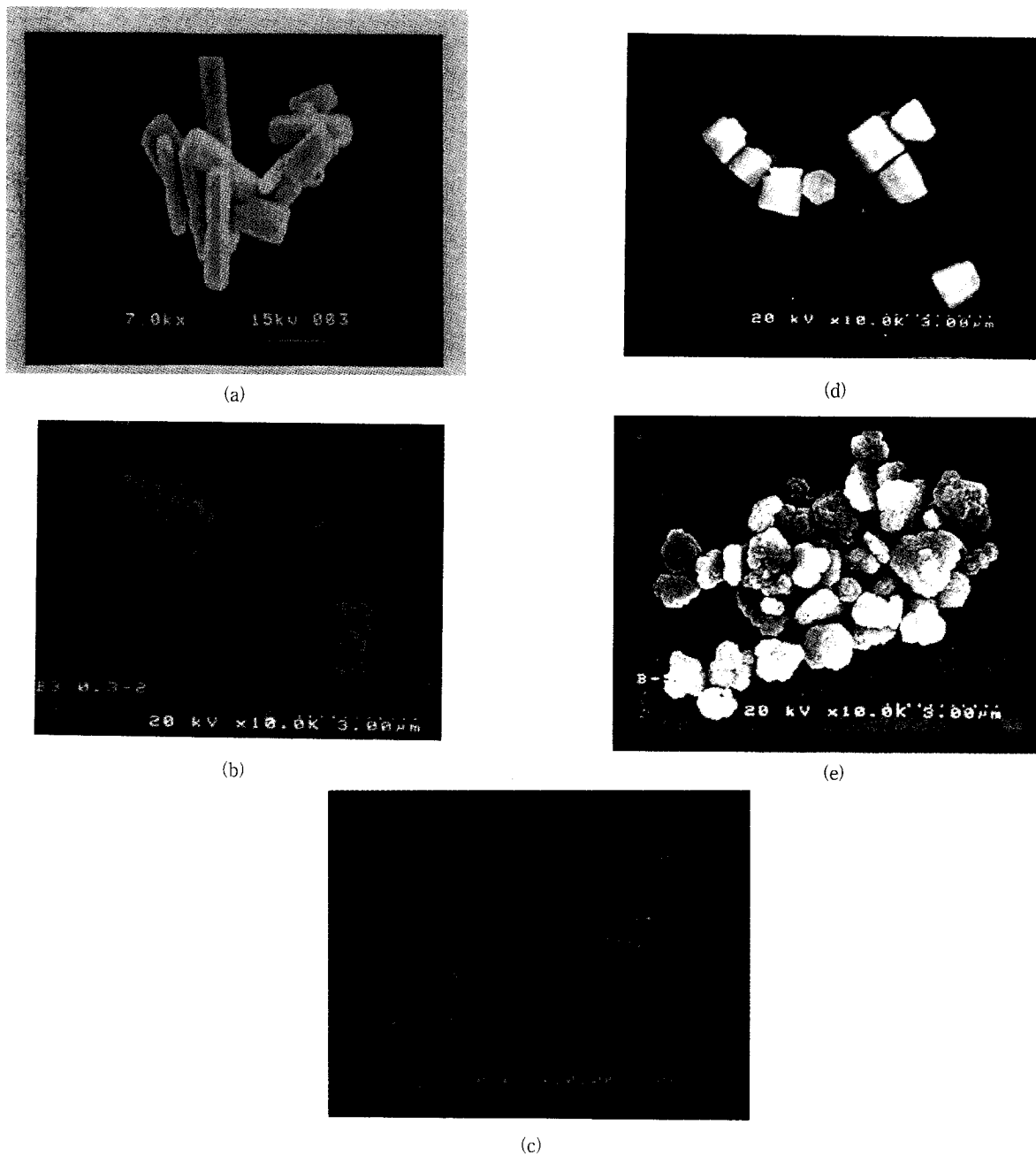


Figure 4. Representative SEM photographs of zinc oxide fine particles:

- (a) from homogeneous precipitation ($C_{Zn} = 0.02 \text{ mol/L}$, $R = 4$);
- (b) from w/o emulsion ($C_{Zn} = 0.3 \text{ mol/L}$, $R = 4$, $k/p = 1.50$, $C_s = 2\%$);
- (c) from w/o emulsion ($C_{Zn} = 0.3 \text{ mol/L}$, $R = 4$, $k/p = 1.86$, $C_s = 4\%$);
- (d) from w/o emulsion ($C_{Zn} = 0.5 \text{ mol/L}$, $R = 4$, $k/p = 1.86$, $C_s = 4\%$);
- (e) from w/o emulsion ($C_{Zn} = 0.7 \text{ mol/L}$, $R = 4$, $k/p = 1.86$, $C_s = 4\%$).

유화제 Span 80의 첨가량이 증가할수록, kerosine과 침전액의 부피비가 증가할수록(따라서, 에멀전의 평균 지름이 감소할수록) 균일한 크기의 산화아연 입자들이 형성되었다.

생성되는 입자의 형태는 침전액 중의 초기 아연 농도에 따라 다소 영향이 있었다. 침전액 중의 침전제 HMTA 초기 농도와 질산 아연 초기 농도의 비 R을 4로 하고, 침전액 중의 초기 아연 농도를 변화시키면서 85 °C에서 2시간 동안 침전반응을 진행시켜 얻은 입자들로부터, 아연의 초기 농도가 0.3 mol/L로 비교적 낮은 경우 (Figure 4-c)에는 비교적 동일한 크기의 두 입자가 결합한 형태의 입자가 생성되다가, 초기 농도가 0.5 mol/L로 증가하면 서로 다른

크기의 입자가 결합한 형태의 입자가 생성되고, 초기 농도가 0.7 mol/L 정도로 증가하면 불규칙한 형태로 결합한 입자들이 생성되는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 에멀전 내부의 아연 농도가 크게 증가하면, 핵 생성과정에서 다수의 핵이 생성되고 이들이 성장 과정에서 서로 결합하기 때문에 일어나는 현상인 것으로 해석할 수 있다.

3.2.2. 산화아연 입자의 입도분포에 미치는 w/o 에멀전 생성조건 영향
 생성된 산화아연 입자의 입도분포를 레이저 회절형 입도분포 측

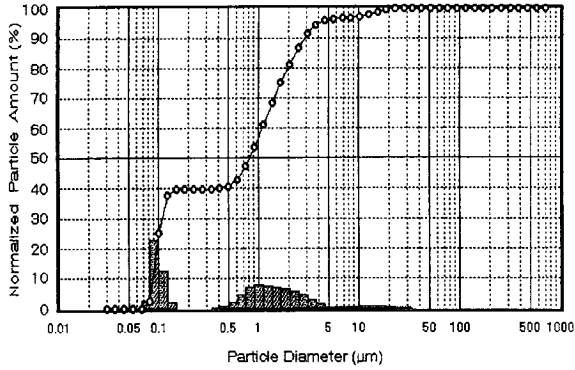


Figure 5. Particle size distribution of zinc oxide fine particles from w/o emulsion of $k/p = 1.50$ and $C_s = 2\%$.

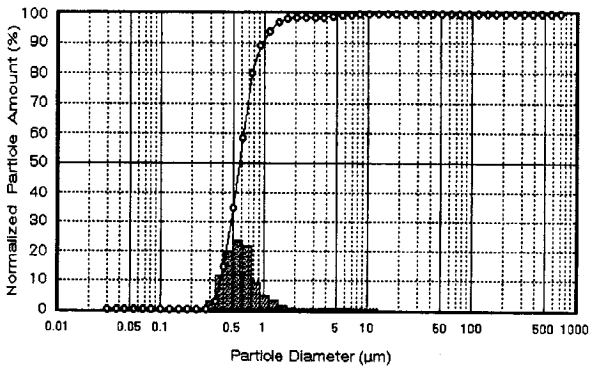


Figure 6. Particle size distribution of zinc oxide fine particles from w/o emulsion of $k/p = 1.86$ and $C_s = 4\%$.

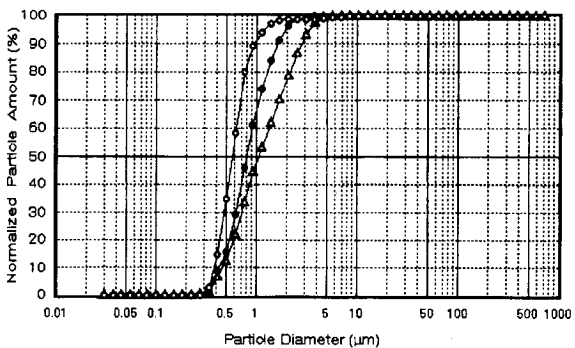


Figure 7. Effect of initial concentration of zinc nitrate in precipitation solutions on particle size distribution of zinc oxide fine particles of $R = 4$, $k/p = 1.86$, and $C_s = 4\%$: (○) ; 0.3 mol/L; (●) ; 0.5 mol/L; (△) ; 0.7 mol/L.

정장치인 SALD 2001로 측정된 결과를 Figure 5~7로 나타내었다.

먼저, 에멀전 생성 조건이 생성되는 산화아연 입자의 입도분포에 미치는 영향을 나타내고 있는 Figure 5~6을 보면, 큰 입자들과 작은 입자들이 공존하는 영역인 k/p 값이 1.50이고 Span 80 농도가 2 vol %인 경우의 입도분포는 SEM 사진에서 예견된 대로 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 부근의 입자들과 수 μm 의 입자들이 공존하는 입도분포를 나타내고 있다. 이에 반하여 k/p 값이 1.86이고 Span 80 농도가 4 vol %인 조건에서 생성된 w/o 에멀전으로부터 얻어진 산화아연 입자들의 입도분포는 Figure 6에서 보는 바와 같이 직경이 $0.6 \mu\text{m}$

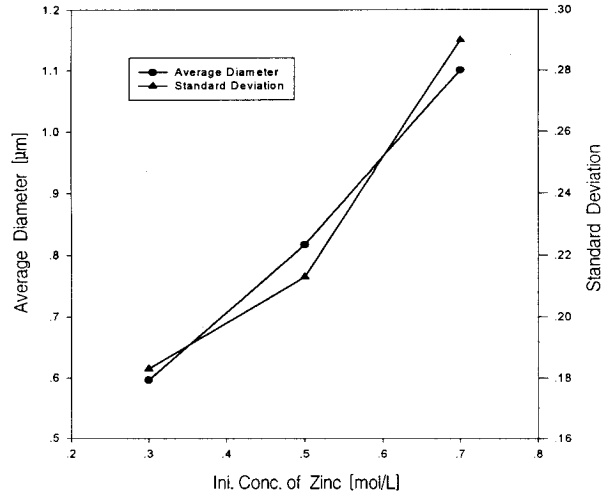


Figure 8. Effect of initial concentration of zinc nitrate in precipitation solutions on average diameter and standard deviation of zinc oxide fine particles.

부근의 입자들만 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다. 에멀전 생성조건을 달리하면서 제조한 산화아연 입자들의 입도분포로부터 k/p 값이 1.86 이하이거나, 유화제인 Span 80의 농도가 4 vol % 이하인 경우에는 큰 입자들과 작은 입자들이 공존하는 형태의 입도분포를 갖는 산화아연입자들이 얻어진다는 것을 알았다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 하여, 큰 입자들과 작은 입자들이 공존하는 영역을 비교적 균일한 크기의 입자들로 구성되는 영역과 구분하여 Table 1에 표시하였다.

3.2.3. 산화아연 입자의 입도분포에 미치는 침전반응 조건의 영향

HMTA를 침전제로 하여 질산아연으로부터 산화아연을 제조하는 연구에서 아연의 초기 농도, HMTA과 질산아연의 몰 비 R, 침전액의 초기 pH, 침전반응 시간, 침전생성 온도 등이 생성되는 산화아연 미세입자의 크기와 형상, 입도분포에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나, 균일용액 침전법으로 산화아연 미세 입자를 제조할 때는 초기 아연 농도를 $0.01 \sim 0.05 \text{ mol/L}$ 범위로 하고, 침전반응 시간을 10~15분으로 하여 전화율을 10~20% 정도로 낮게 유지해야만 1~2 μm 크기의 비교적 단분산에 가까운 입자를 얻을 수 있었다.

그러나, 본 연구에서 사용한 침전액과 kerosine으로 제조된 w/o 에멀전을 사용하여 침전반응을 진행시키면, 침전액 중의 아연 초기 농도를 0.5 mol/L 까지 증가시키고, 침전생성 시간을 2시간으로 하여 침전반응을 종결시켜도 입도분포가 좁은 미세입자를 얻을 수 있다는 것이 밝혀졌다.

w/o 에멀전을 이용하여 산화아연 입자를 제조하는 공정에서 입자 생성에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예견되는 인자인 R값과 침전액 중의 초기 아연 농도를 달리하면서 얻은 입자들로부터 이들 변수가 입자에 미치는 영향을 조사하였다.

Figure 7과 Figure 8을 보면, 침전액 중의 초기 아연 농도가 증가할수록 생성되는 입자의 크기와 입도분포(표준편차)가 증가함을 알 수 있었다. 이는 동일한 R값을 갖는 경우, w/o 에멀전 중의 아연의 초기 농도가 증가할수록 에멀전 내의 아연 이온 양이 증가하여, 침전 생성 초기에 높은 아연 농도로 인하여 핵의 생성기간이 길어져 입도분포가 넓게 형성될 뿐 아니라 입자의 크기도 증가하는 것으로 해석된다.

이에 반하여, 핵화 유도시간 (induction time)을 결정하는 인자들

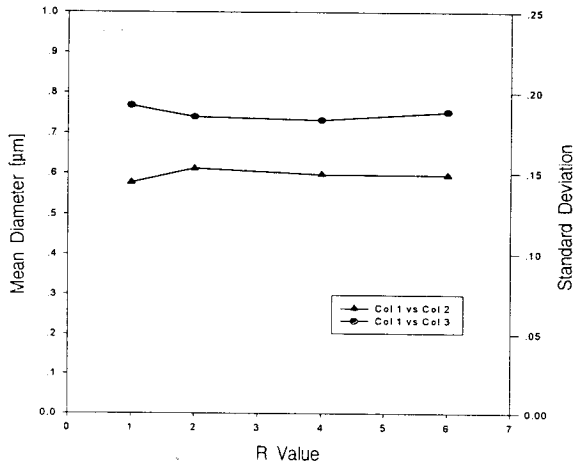


Figure 9. Effect of R value on average diameter and standard deviation of zinc oxide fine particles.

인 R값과 침전액의 초기 pH, 그리고 침전반응 온도는 균일용액침전법에서와는 달리 산화아연 입자의 크기와 입도분포에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. R값의 영향을 나타내는 그림만을 Figure 9에 나타내었다. 이와 같은 현상은 균일용액침전법에서와 같이 침전반응이 균일상 내에서 진행되면서 입자의 성장이 자유로울 경우에는 R값이 감소하거나 초기 pH가 감소하여 핵화 induction time이 길어지면 핵화가 일어나는 기간이 짧아져 입도분포가 좁아지지만[8], 많은 소 반응기 역할을 하는 w/o 에멀전 내에서 반응이 진행될 경우에는 반응계의 크기가 한정되어 이들 인자들이 입도분포에 영향을 미치지 못하는 것으로 추정된다.

4. 결 론

1) 질산아연 수용액에 침전제로 HMTA를 첨가한 침전액은 유화제 Span 80에 의하여 kerosine과 안정된 w/o 에멀전을 형성하였다. 생성된 w/o 에멀전의 평균지름과 표준편차는 유화제의 양이 증가할수록, 유기상과 수용액상의 비가 증가할수록 감소하였다.

2) w/o 에멀전으로부터 제조된 산화아연 입자들은 균일용액침전법으로 제조된 입자에 비하여 길이 자람이 적어 길이가 폭에 비하여 상대적으로 길지 않은 입자들이었고, w/o 에멀전 생성조건에 따라 큰 입자들과 작은 입자들이 공존하는 영역과 비교적 균일한 크기의 입자들로 구성되는 두 영역이 존재하였다.

3) w/o 에멀전을 이용하면, 균일용액침전법에 비하여 침전액 중의 초기 아연 농도와 전화율이 훨씬 높은 조건에서도 비교적 작고 균일한 산화아연 입자들을 얻을 수 있었다.

4) 침전액 중의 초기 아연 농도가 증가할수록 생성되는 입자의 크기와 입도분포(표준편차)가 증가하였으나, R값, 침전액의 초기 pH, 침전반응 온도는 생성되는 입자의 크기나 입도분포에 큰 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

1. A. S. Perl, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 919(1988).
2. T. Sugimoto, *Advances in Colloid & Interface Science*, **28**, 65(1987).
3. E. Matijevic, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483(1985).
4. Y. Suyama, S. Takeyama & K. Kato, *Yogyo-Kyokaiishi*, **93**, 105(1985).
5. T. Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani & M. Kato, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3698(1986).
6. K. Fijita, K. Matsuda, & S. Mitsuzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **65**, 2270(1992).
7. 주창식, 이회근, 정용욱, 천재기, 황덕기, *화학공학*, **33**, 437(1995).
8. 주창식, 이민규, 홍성수, *화학공학*, **35**, 655(1997).
9. M. Akinc & K. Richardson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 99(1986).
10. M. Boutonnet, J. Kirling & P. Stenius, *Colloids & Surfaces*, **5**, 209(1982).
11. P. Barnickel & A. Wokaun, *Molecular Physics*, **69**, 1(1990).
12. K. Kandori, K. Kon-no & A. Kitahara, *J. of Colloid & Interface Sci.*, **122**, 78(1988).