

## TiO<sub>2</sub> 나노 분말의 분산 안정성 및 침강 특성

우승희 · 이민구 · 이창규\*

한국원자력연구소, 원자력나노소재응용랩

### Stability and Sedimentation Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

S. H. Woo, M. K. Lee and C. K. Rhee\*

*Nuclear Nanomaterials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute,*

*P. O. Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea*

(Received July 20, 2006; Accepted August 12, 2006)

**Abstract** In this study, the colloidal stability and sedimentation behavior of crystalline TiO<sub>2</sub> particles (300 nm) in various organic solvents have been investigated by means of a backscattered light flux profile (Turbiscan). The backscattered light flux profiles revealed that the TiO<sub>2</sub> nanoparticles were readily sedimented in water, methyl alcohol, and ethyl alcohol due to a flocculation-induced particle growth, while a particle coalescence and a sedimentation of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles were hardly observed in isopropyl alcohol. The migration velocities of the TiO<sub>2</sub> particle were measured as around 6.15 m/min, 12.53 m/min, 6.51 m/min, and 0.18 m/min for water, methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, respectively, showing a remarkably slow migration of the TiO<sub>2</sub> particles in isopropyl alcohol.

**Keywords :** TiO<sub>2</sub>, Sedimentation, Stability, Turbiscan

### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 백색 안료나 고주파용 콘덴서 소재, 저반사 코팅 등의 광학 재료, 센서 및 보호재료 등으로 매우 광범위하게 이용되고 있는데, 다른 재료에 비해 유전상수(dielectric constant), 굴절률이 크고 강산이나 염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 전자 device의 유전체, 광학용 코팅 재료에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-2)</sup>. 그러나 일반적으로 TiO<sub>2</sub>와 같은 세라믹 입자는 열역학적으로 불안정하고 미세한 입자 크기에 따른 높은 비표면적 때문에 입자간 마찰이 크고, 비교적 낮은 용해도를 지니며 입자간에 응집하려는 경향이 매우 높아 이를 나노 복합재에 응용하기 위해서는 세라믹 입자의 분산 제어기술이 큰 요구사항으로 대두되고 있다. 기존 대부분의 연구는 수계 분산매체에만 초점이 맞추어져 있고 비수계 매체에서의 분산에 관한 연구는 상당히 미비한

실정이다<sup>3)</sup>. 이는 비수계에서 세라믹 입자의 분산에 직접적으로 영향을 미치는 기본 메커니즘 규명에 필요한 측정 장비의 부재 및 각각의 비수계 용매에 따른 복잡한 물리화학적 특성에 따른 solvent parameter의 변화 등을 들 수가 있다. 비수계에서 세라믹 입자의 분산 안정성에 관한 기본 메커니즘 규명에 관한 연구논문이 몇몇 발표되었으나 완전한 논리적 규명은 미비한 실정이다<sup>4-5)</sup>. 그러나, 최근 연구자들에 의하면 비수계 분산매체에서도 세라믹 입자가 높은 정전반발력을 발생시키며 입자간의 분산안정성을 부여하는 현상을 관측하였으며, 이러한 비수계 분산매체에 관한 기본 메커니즘을 연구하고 있다<sup>5-6)</sup>. 따라서 본 연구에서는 입자의 크기와 분산상태 그리고 농도를 고려한 터비스칸 장비를 이용하여 수계 매체인 물과 비수계 매체인 유기용매에서 저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말의 분산 안정성 및 침강특성을 평가하고자 하였다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

Table 1. Viscosities and dielectric constants of solvents (at 20°C)

Solvent	Molecular form	Viscosity, $\eta$ (mPa · s)	Dielectric constant, $\epsilon$
Water	H <sub>2</sub> O	1	80.37
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	0.55	33.64
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.195	25.07
Isopropyl alcohol	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	2.86	18~25°C

## 2. 실험방법

TiCl<sub>4</sub>로 부터 제조된 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 15~100°C에서 저온기수분해 함으로써 결정체의 자발적인 균일 침전을 일으켜 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 갖는 루틸상 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하는 방법인 저온균일침전법(Homogeneous Precipitation Process at Low Temperature, HPPLT)으로 분말을 제조하였다. 이 제조공정은 이미 보고된 논문들과 특허에 자세히 설명되어 있다<sup>7)</sup>. TiO<sub>2</sub> 분말의 정확한 상분석을 위하여 X선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD, Cu Ka, Rigaku D/MaxIII, 40 kV 30 mA, Japan)을 이용하였고, 형상 및 크기를 조사하기 위하여 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, JEOL 2000FX2, 200 kV, Japan)과 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, JEOL JXA-840A, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 비표면적 측정은 액체질소 흡착법을 이용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller method, Belsorp-mini, Japan)로 측정하였다. 표 1에 나타내었듯이 점도 및 유전상수가 다른 비수계 유기용매로는 methyl alcohol(99.8%, Merck, Germany), ethyl alcohol(95%, Jin Chemical Co. Ltd., Japan), isopropyl alcohol(99.5%, Showa Chemical Co. Ltd.,

Japan)을 사용하였다. 100 ml 분산매체에 0.5 g의 TiO<sub>2</sub> 분말을 넣고 ultrasonic device(Transsonic Ultrafine Cleaners, 460/H-Elma, Germany)로 35 kHz에서 5분 동안 분산시켰다. 모든 시료의 준비과정은 동일하게 수행하였다. 터비스칸 LAb (Formulation, France) 장비를 이용하여 정성적인 관찰 및 kinetics를 분석하였다. 그림 1은 Turbiscan의 측정원리를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Multiple light scattering을 이용하여 샘플 셀의 아래쪽에서 위쪽으로 움직이며 분석 시 매 40  $\mu$ m 간격으로 scanning하여 분산상인 입자의 크기와 분산상과 연속상의 부피분율(Volume fraction)에 따른 Transmission 및 Backscattering된 빛의 Flux(%)를 동시에 측정하는 방법이다. 그림처럼 X축은 시료의 높이, Y축은 각각 Transmission Flux(%) 및 Backscattering Flux(%)를 의미하며 매 scan 후 시료 전체 높이에 대해 Flux (%) profile로 나타낸다. 지정한 기간 동안 지정한 시간 간격으로 반복해서 scanning함으로써 분산상태의 변화에 따른 profile의 변화로부터 분산안정성을 측정하는 방법이다. 분산된 입자의 크기와 농도간의 함수관계를 통해 분산된 입자의 크기가 증가하거나 시료 내부의 위쪽과 아래쪽의 농도 차이가 생기면 측정된 Transmission 및 Backscattering Flux(%)가 달라지므로 분산안정성

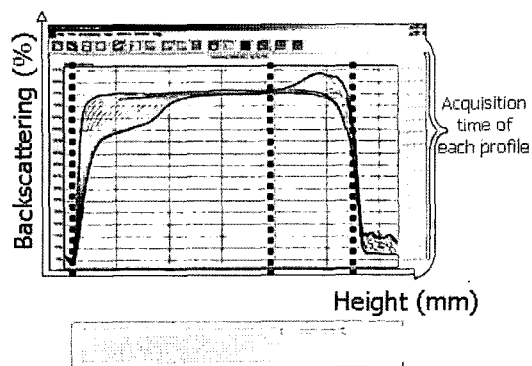
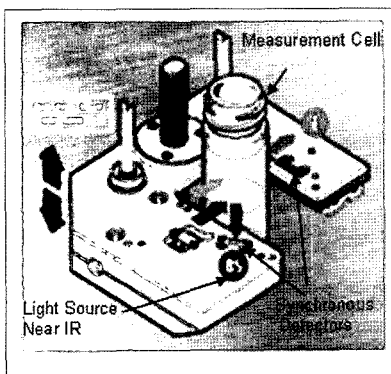


Fig. 1. Principle of Measurement.

의 변화를 측정할 수 있는 것이다<sup>8)</sup>.

### 3. 결과 및 토의

저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자들은 침상의 매우 미세한 일차입자들이 응집하여 대략 300 nm

정도의 균일한 크기를 갖는 밤송이 형태를 그림 2를 통해 관찰할 수 있었으며, 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 비표면적을 나타내었다. 기존의 세라믹 입자 계면전위를 측정하는데 있어서는 전기 영동학적 방법(Electrophoretic Method)에 의해 아주 낮은 세라믹 입자농도에서 계면전위를 관측함으로써 희석영향에

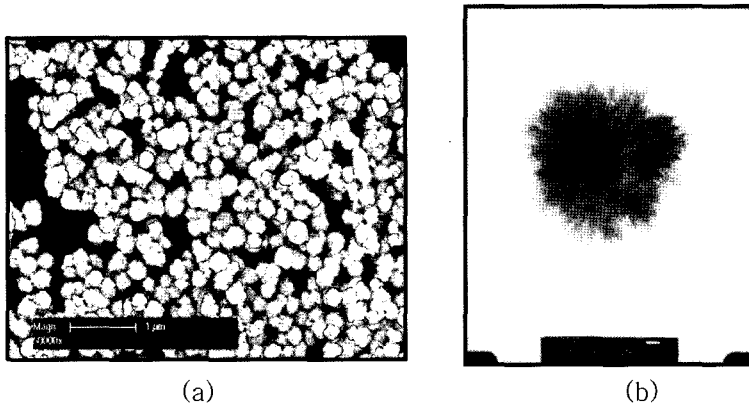


Fig. 2. SEM(a) and TEM(b) images for the TiO<sub>2</sub> particles obtained by homogeneous precipitation process at low temperature.

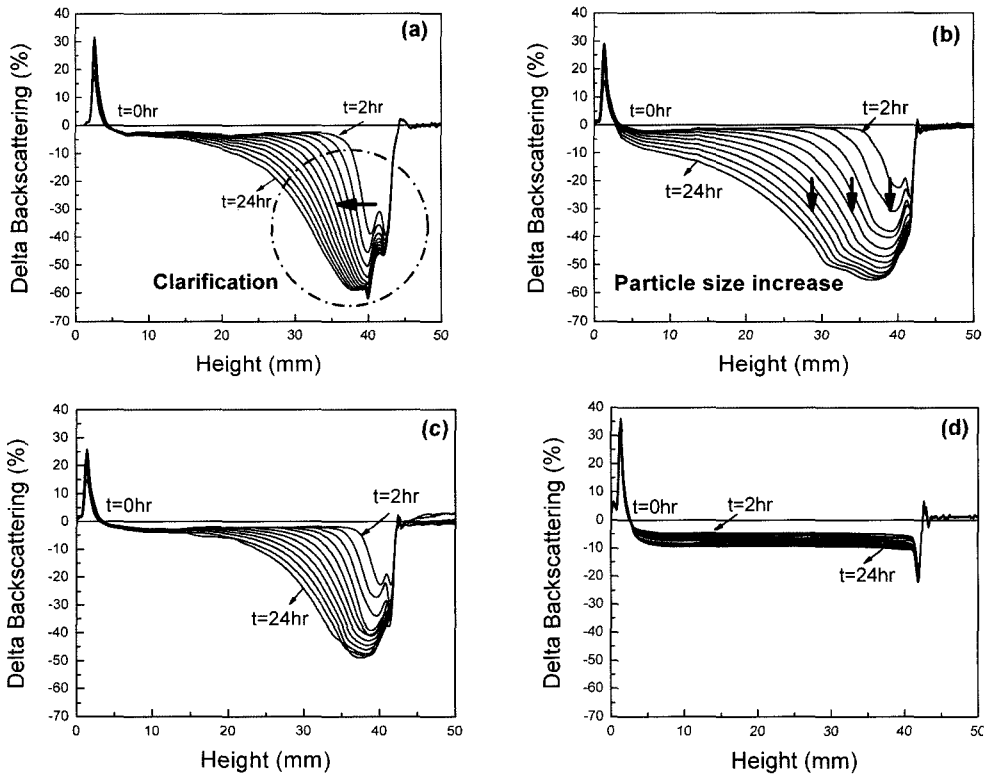


Fig. 3. Backscattering profiles for the dispersions of the HPPLTed TiO<sub>2</sub> powders at 25°C; (a) water, (b) methyl alcohol, (c) ethyl alcohol and (d) isopropyl alcohol.

따른 세라믹 입자의 계면전위를 관측하는데 많은 어려움이 있었으나, 본 연구에서 사용한 터비스캔은 희석하지 않고 실제 농도에서 일어날 수 있는 여러 현상에 의한 분산 안정성의 변화를 정성적 및 정량적으로 분석할 수 있었다. 그림 3은 비수계 유기용매에서 분산 안정성을 측정하기 위해 터비스캔에 의해 측정된 backscattering 변화를 나타낸 것이다. x축은 시료의 높이, y축은 backscattering flux(%)를 의미하며 1일 동안 매 2시간 마다 scan 후 시료 전체 높이에

대해 flux(%) 변화를 나타낸 것이다. 그림 3(a)~3(c) 경우, 시간이 점차 지남에 따라 시료 아래쪽은  $\text{TiO}_2$  분말의 침전으로 인하여 농도가 증가하고, 시료의 위쪽은 농도가 감소하여 점점 맑아짐에 따라 backscattering flux(%)가 시료의 아래쪽은 증가하고 위쪽은 감소하는 현상을 보였다. 반면, 그림 3(d)의 경우 시료의 위쪽이나 아래쪽의 변화 없이 매 scan 시 측정된 profile들이 서로 겹쳐지게 되고 따라서 backscattering flux(%)에는 변화가 거의 없음을 알

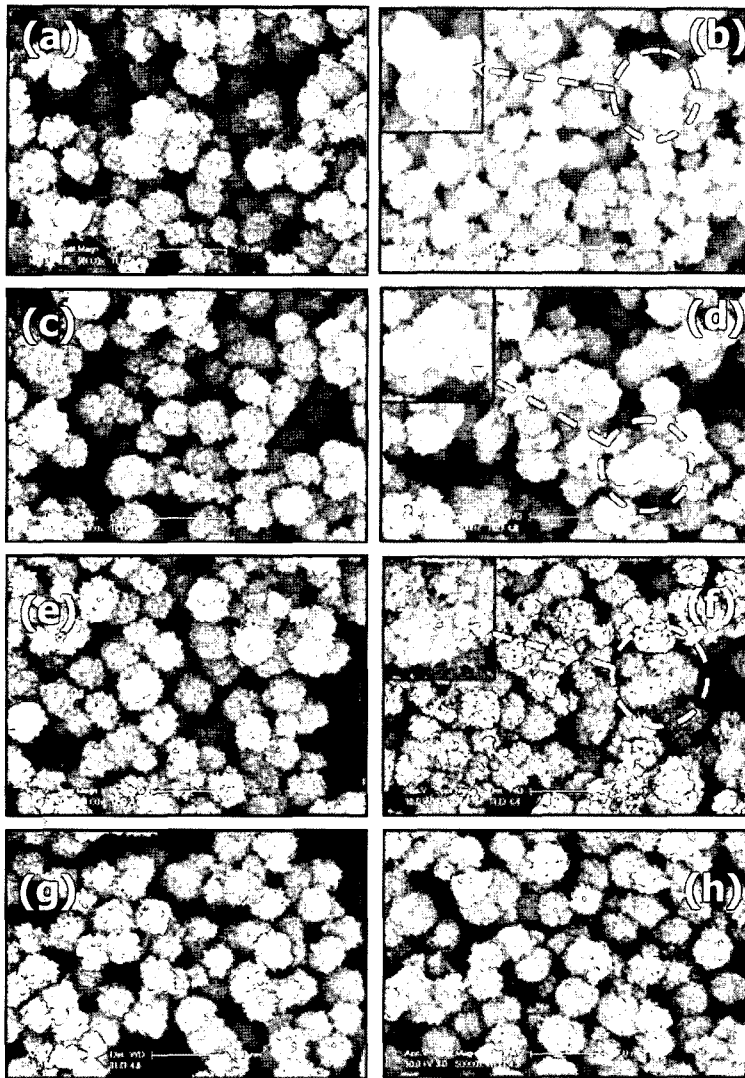


Fig. 4. SEM photographs of the dispersions of the HPPLTed  $\text{TiO}_2$  powders; (a) initial state in water, (b) after 24hr in water, (c) initial state in methyl alcohol, (d) after 24hr in methyl alcohol, (e) initial state in ethyl alcohol, (f) after 24hr in ethyl alcohol, (g) initial state in isopropyl alcohol and (h) after 24hr in isopropyl alcohol.

수 있었다. 그림 4는 물, 메탄올, 에탄올 그리고 이소프로판올에서의 각각 분산된 TiO<sub>2</sub> 분말의 초기와 24시간 경과 후 SEM 관찰 결과이다. 물, 메탄올과 에탄올의 경우 초기상태와 비교해볼 때 24시간 경과 후 TiO<sub>2</sub> 분말간의 심한 응집현상으로 인한 입자성장이 이루어진 것을 관찰 할 수 있었으나, 이소프로판올의 경우 응집현상은 극히 일부분에서만 발견 할 수 있었을 뿐 24시간 경과 후 입자성장은 거의 이루어지지 않았다.

그림 5는 터비스칸 장비를 이용하여 kinetics를 분석한 결과이다. 5(a)의 경우 시간변화에 따른 backscattering intensity 변화를 나타낸 것이고, 5(b)의 경우 시간변화에 따른 TiO<sub>2</sub> 분말의 이동속도를 나타낸 것이다. 측정된 TiO<sub>2</sub> 분말의 평균이동속도는

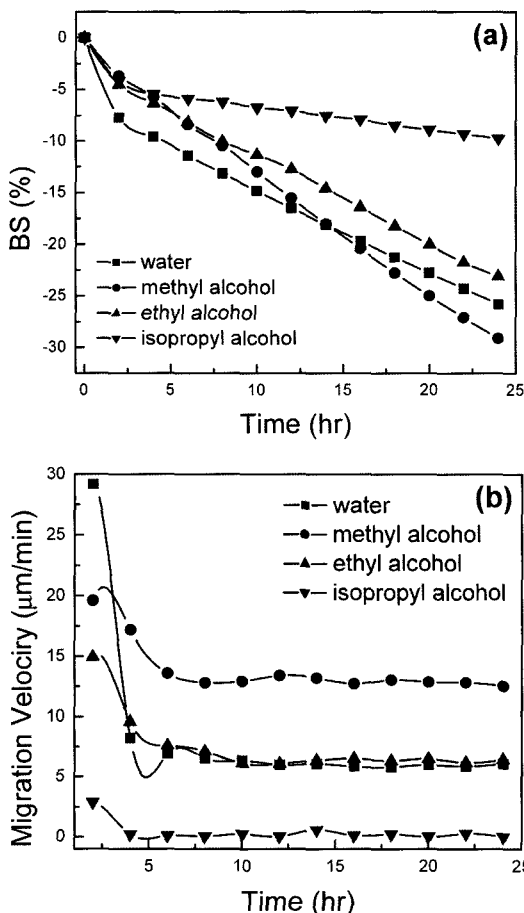


Fig. 5. Variations of (a) the backscattering intensity and (b) migration velocity as a function of time.

물, 메탄올, 에탄올 그리고 이소프로판올에서 각각 6.15 μm/min, 12.53 μm/min, 6.51 μm/min 그리고 0.18 μm/min로 측정되었다. 물이나 메탄올, 에탄올의 경우보다 이소프로판올의 경우 0.18 μm/min로 TiO<sub>2</sub> 분말이 가장 느린 속도로 침강하고 있음을 알 수 있었다.

세라믹 입자의 표면은 재료 표면에서 이온들의 탈착, 표면조성 변화에 의한 입자 표면과 분산매체 사이의 화학반응을 하므로, 수계분산매체에서 입자 간에는 van der Waals 인력, 동일하게 대전된 입자 사이의 Coulombic 반발력 그리고 용매화(solvation)나 흡착층에서 비롯되는 Steric 반발력 등 이렇게 주요한 세 가지 힘이 작용하는데 시간이 지남에 따라 입자는 응집되는 경향을 보이게 된다<sup>(9)</sup>. 본 실험을 통해 입자의 분산 안정성에 영향을 미치는 요인 가운데 점도 및 유전상수와 같은 분산매체의 물리적 특성 등에 의해 좌우되는 것을 알 수 있었다. 점도가 높을수록, 유전상수가 낮을수록 분산이 잘 됨을 관찰 할 수 있었다. 특히 이소프로판올에서 저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말이 수계분산매체인 물과 비수계 분산매체인 메탄올, 에탄올에서 보다 분산 안정성이 가장 우수한 분산매체로 확인되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제타포텐셜 및 터비스칸 장비를 이용하여 수계 매체인 물과 비수계 매체인 유기용매에서 저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말의 분산 안정성 및 침강특성을 평가하였다. 저온균일침전법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자들은 침강의 매우 미세한 일차입자들이 응집하여 대략 300 nm 정도의 균일한 크기를 갖는 밤송이 형태를 가지며, 150 m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 비표면적을 나타내었다. 물, 메탄올, 에탄올의 경우 시간이 지남에 따라 TiO<sub>2</sub> 분말간의 응집현상으로 인한 침전현상을 관찰할 수 있었다. 그러나, 이소프로판올의 경우 시료의 위쪽이나 아래쪽의 변화 없이 TiO<sub>2</sub> 분말이 매우 안정적으로 분산되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 측정된 TiO<sub>2</sub> 분말의 평균이동속도는 물, 메탄올, 에탄올 그리고 이소프로판올에서 각각 6.15 μm/min, 12.53 μm/min, 6.51 μm/min 그리고 0.18 μm/min로 측정되었으며, 이소프로판올의 경우 0.18 μm/min로 TiO<sub>2</sub> 분말이 가장 느린 속도로 침강하고

있음을 알 수 있었다. 본 실험을 통해 입자의 분산 안정성에 영향을 미치는 요인 가운데 점도 및 유전상수와 같은 분산매체의 물리적 특성 등에 의해 좌우되는 것을 알 수 있었다. 특히, 이소프로판올에서 저온균일침전법으로 제조된  $TiO_2$  분말이 수계분산매체인 물과 비수계 분산매체인 메탄올, 에탄올에서 보다 분산 안정성이 가장 우수한 분산매체로 확인되었다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
2. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann: Chem. Rev., **95** (1995) 69.
3. A. C. van Dyk and A. M. Heyns: J. Colloids Interf. Sci., **206** (1998) 381.
4. P. D. Calvert, E. S. Tormey and R. L. Pober: Am. Ceram. Soc. Bull., **65** (1986) 669.
5. U. Paik, V. A. Hackley, S. Choi and Y. Jung: Colloids Surf. A., **135** (1998) 77.
6. K. Mikeska and W. R. Cannon: Colloids Surf., **29** (1988) 305.
7. S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong, and S. Park: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 927.
8. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech and P. Snabre: Talanta, **50** (1999) 445.
9. A. Nakao, Y. Suzuki and M. Iwaki: J. Coll. and Inter. Sci., **197** (1997) 257.
10. A. C. van Dyk and A. M. Heyns: J. Coll. and Inter. Sci., **206** (1998) 381.