

혼합용매내에서 단분산 Al₂O₃ 미립자의 합성

김 현진, 박 종대*, 김 회택, 배 성렬, 류 경옥
한양대학교 공과대학 화학공학과, 동진화성*

Synthesis of Monodispersed Al₂O₃ Powders in Mixed Solvents

Hyun-jin Kim, Jong-Dai Park*, Hee-Taik Kim, Seong-Youl Bae, Kyong-Ok Yoo
Dept. of Chem. Eng. College of Eng., Hanyang Univ., Dong-Jin Chem.*

서론

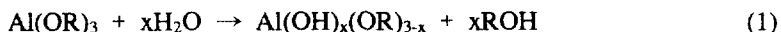
최근들어 전기적, 광학적 및 촉매로서의 기능등 우수한 특성을 지닌 fine ceramics에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 high technology 산업에서의 응용 및 활용에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다[1-6]. 한편 이러한 고부가가치를 지닌 제품을 얻기 위해서는 원료물질이 입자 크기가 균일하고 순도가 높으며 응집(agglomeration)이 없는 submicrometer(0.01~1 μ m)정도의 미립자이어야 한다[7,9]. 미립자의 제조 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 구분되며 [8], 이 중 금속알콕사이드의 가수분해법은 화학적 방법인 액상법의 일종으로, 고순도의 원료 알콕사이드를 용이하게 얻을 수 있고 상온에서 가수분해되어 산화물, 수산화물, 수화 산화물을 형성하며, 가수분해 조건을 쉽게 조절할 수 있고 OH⁻이온 이외의 불순물이 혼입될 우려가 없어서 고순도의 생성물을 얻을 수 있다는 등의 장점들을 갖고 있다[9,10].

금속 알콕사이드중 Aluminum tri-sec butoxide(이하 Al-alkoxide)와 같이 가수분해 속도가 매우 빠른 물질의 경우에는 기존의 단일용매에 의한 가수분해법에 의해서는 단분산 미립자를 얻기가 매우 어렵고 따라서 새로운 방법들이 모색되어야 한다[11-15]. 따라서 본 연구에서는 단분산 미립자를 얻기위해 Al-alkoxide를 혼합용매내에서 가수분해하여 alumina의 단분산 미립자를 합성하였고, 혼합용매 내에서 Al₂O₃ 미립자의 합성에 있어서의 emulsion droplet의 형성조건과 형성된 droplet이 가수분해 미립자의 생성에 미치는 영향을 알아보기위해 HPC유무에 따른 droplet과 가수분해 미립자의 영향, 반응시간 및 반응온도에 따른 가수분해 입자의 크기와 분포를 관찰하였으며, 혼합용매 중의 Acetonitrile의 변화에 따라 droplet과 가수분해 미립자에 미치는 영향을 조사함으로써 alumina의 단분산 미립자 합성의 기본적인 자료를 제시하고자 하였다.

이론

금속 알콕사이드(Metal alkoxide 혹은 metal alcoholates로 명명)는 금속 원소가 산소 원자에 의해서 한개 또는 그 이상의 Alkyl group과 결합한 형태로 M(OR)_x의 일반식으로 표기할 수 있으며, 전기음성도가 높은 OR groups의 존재로 인해 보통 반응성이 아주 크다. 이때 OR은 금속 M이 높은 산화도를 가진 상태(oxidation state)로 안정할 수 있도록 만들며, M이 친핵성 공격을 받아들이기 쉬운 상태가 되게 한다. Al-alkoxide와 같은 전이 금속 또는 불포화된 배위를 가진 금

속 알콕사이드는 다음의 (1), (2), (3)이 nucleophilic association mechanism이다[16].



Emulsion system은 섞이지 않는 두 액체의 분산을 말하며, 관련된 많은 계(system)가 있다. 또한 이들은 구조적, 물리적으로 많은 특성들을 가지고 있다[17]. 이러한 Emulsion을 안정화시키는 방법은 세 가지가 있는데, 첫째 charge stabilization, 둘째 steric stabilization, 셋째 adsorbed solid particles에 의한 stabilization 등이 있다. Charge stabilization은 미립자 분산계에도 적용할 수 있고, steric stabilization은 macromolecular stabilizer(nonionic surfactant 또는 polymer)에 의해서 일어난다. 본 실험에서 용액의 안정제로 사용된 것은 nonionic polymer인 HPC(Hydroxypropyl cellulose)로서, 생성된 droplets의 표면에 흡착되어 steric stabilization을 유발시킨다.

생성된 emulsion용액을 평가하는 방법도 세 가지로 나눌 수 있는데 첫째, emulsion capacity 또는 disperse phase의 양 둘째, emulsion stability(droplet의 sedimentation rate로 판단) 셋째, droplet size 또는 distribution등이 그것인데, emulsification을 연구하는 가장 좋은 방법으로서 공정과 반응 변수의 함수로 droplet size distribution의 결정을 제시하였다[17]. 한편 본 실험에서는 DLS를 이용하여 생성된 droplet의 size 및 size distribution을 측정하였다.

실험

n-octanol에 Aluminum sec-butoxide와 분산제로 사용된 Hydroxypropyl cellulose(HPC)를 완전히 용해시킨 후, Acetonitrile을 가하고 30초간 강하게 교반하여 ASB의 droplet입자가 포함된 emulsion용액을 생성시킨 후, 만들어진 용액을 항온조 속에서 질소 gas가 계속 흘러가는 4구 플라스크 내에서 Ethanol에 잘 분산된 H₂O와 batch형태로 반응을 시킨다. 이 때 반응 초기에 45초간 강하게 교반시킨 후 교반을 멈추고 60분간 숙성시켜 Alumina 미립자를 합성시킨다.

이상의 Emulsion droplet 및 Aluminium 산화물 미립자 제조 과정을 거쳐 만들어진 Alumina 입자를 포함하고 있는 용액은 반응기로부터 분리하여 원심분리 및 Ethanol 용액으로 세척(washing)을 실시한다. 원심 분리는 5000rpm으로 10분간 실시하였으며, 10분 후 분리된 여액은 버리고 바닥에 가라앉은 침전물을 Ethanol용매 중에서 초음파 분산을 통하여 세척 처리를 실시한다. 건조는 70℃에서 5시간 동안 Vacuum drying oven에서 행하여 Alumina Powder를 얻어냈다.

실험중 생성된 emulsion droplet입자와 숙성동안 생성된 입자를 채취하여 droplet의 형상은 SEM으로 관찰하고, 평균입도 및 입도 분포는 Laser Particle Size Analyser(DLS; LPA-3100, 3000)으로 분석하였으며, droplet간의 electric repulsion정도를 알아보기 위해 Zeta-plus(ELS)를 이용하여 ζ-potential을 측정하였고, 가수분해 미립자도 DLS, ELS, SEM등으로 분석하였다. 또한 생성된 미립자의 열적거동을 알아보기 위해 DT-TGA와 XRD분석을 행하였다.

결과 및 고찰

Fig.1은 HPC를 첨가했을때의 emulsion droplet과 가수분해 미립자의 크기분포이고, Fig.2는 HPC를 첨가하지 않았을 때의 크기분포이다. 그림에서 나타나듯이 HPC가 첨가된 경우가 단분산의 미립자를 나타냈으며, 비교적 응집이 없는 singlet의 미립자를 합성할 수 있었다. Acetonitrile의 첨가량 변화에 따른 영향에서 0 vol%, 10vol%, 20vol%에서는 droplet의 형성이 제대로 이루어지지 않았으며, 가수분해 미립자도 심한 응집을 나타내었다. 그러나 30 vol%에서 부터 droplet이 형성되었으며, 가수분해 미립자도 생성되었으나, 가수분해 미립자의 적정 크기와 분포는 Acetonitrile의 양이 40 vol% 이상일 때 생성되는 것으로 관찰되었다.

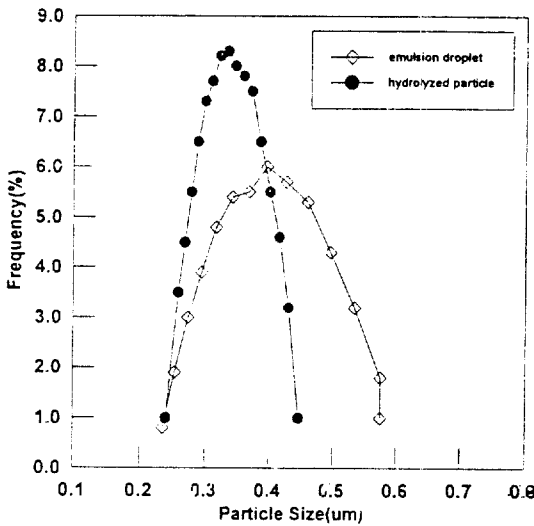


Fig.1. Size distributions of emulsion droplets & Particles (with HPC)

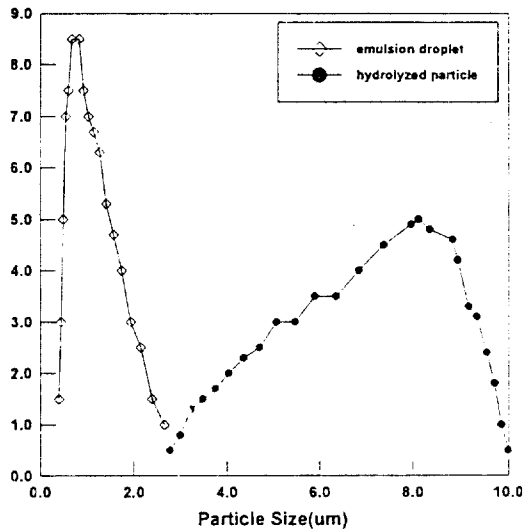


Fig.2. Size distributions emulsion droplets & Particles (without HPC)

본 실험에서 조사된 단분산 Alumina 미립자 합성의 최적 조건은 다음과 같았다. 반응 온도 10℃에서 H₂O와 ASB의 몰비는 1:2 (ASB 농도 = 0.05 mol/l, H₂O 농도 = 0.1 mol/l)이며 HPC의 첨가량은 0.1 × 10⁻³ g/cc이었으며 용매는 ASB + n-Octanol : 50vol%, Acetonitrile : 40vol%, H₂O + Ethanol : 10vol%이었다. 또한 생성된 Powder의 DT-TGA 분석에 의하면 생성 입자는 탈수반응과 잔여 alkoxide 유기물의 분해에 의해 약 50%의 중량 감소를 일으키고, 생성 입자의 XRD pattern은 300℃에서는 무정형을 이루다가, 800℃부터는 δ-Al₂O₃로 결정화되고, 900℃와 1000℃의 구간에서는 α-Al₂O₃로 전이하는 것이 관찰되었다.

참고문헌

1. B. E. Yoldas : *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (2) 387-93 (1982)
2. Lukasiewicz : *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4) 617-24 (1989)
3. D. G. Pickles and E. Lilley : *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (2) C222-C23 (1985)
4. B. E. Yoldas : *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 289-90 (1975)
5. Takashi Ogihara, Nobuyasu Mizutani, and Masanori Kato : *J. Am. Ceram. Soc.* , **72** (3) 421-26 (1989)
6. Takashi Ogihara, Takashi Ikemoto, Nobuyasu Mizutani, and Masanori Kato : *J. Mat. Sci.* , **21**, 2771-74 (1986)
7. G. L. Messing and W. T. Minehan : *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 1036-46 (1991)
8. 林 主税, 化學總說, No.48, “超微粒子—科學と應用”, 日本化學會編,(學會出版センター, 1985)pp.1.
9. A. B. Hardy, Gopala Gowda, T. J. McMahon, R. E. Riman, W. E. Rhine and H. K. Bowen : “Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics”, Wiley, New York, pp 407-428, (1988)
10. Tadashi Ikemoto, Keizo Uematsu, Noboru Tohge and Masanori Kato : *J. Ceram. Soc. Japan*, **93**(5), 261-266, (1985)
11. Takashi Ogihara, Teruaki Yanagawa, Nobuo Ogata and Koukichi Yoshida : *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(3), 315-320 (1993)
12. Seok-Keun Lee, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani : *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(4), 470-474 (1993)
13. Takashi Ogihara, Hidenori Nakajima, Teruaki Yanagawa, Nobuo Ogata, Koukichi Yoshida and Noritaka Matsushita : *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2263-69 (1991)
14. Nobuyasu Mizutani, Masaki Ikeda, Seok-Keun Lee, Kazuo Shinozaki and Masanori Kato : *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(2), 183-186 (1991)
15. Takashi Ogihara, Teruaki Yanagawa, Nobuo Ogata, Koukichi Yoshida, Mabito Iguchi, Norifumi Narata and Kenji Ogawa : *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(8), 778-784 (1994)
16. C. J. Brinker and G. W. Scherer : “Sol-Gel Science”, Academic Press, pp 42-47, 68-78, (1991)
17. T. F. Tadros and Brian Vincent : “Encyclopedia of Emulsion Technology”, Vol 1, Paul Becher Associates Ltd., pp 129-278, (1983)