HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 6, December, 1997, pp. 805-813
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Sol-Gel법에 의한 구형, 단분산 alumina분말의 제조

송기창 · 강 용*†

건양대학교 공과대학 화학공학과
*충남대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 12월 16일 접수, 1997년 10월 7일 채택)

Preparation of Spherical, Monodispersed Alumina Particles by Sol-Gel Method

Ki Chang Song and Yong Kang*†

Department of Chemical Engineering, Konyang University, Nonsan, Korea
**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon, Korea*
(Received 16 December 1996; accepted 7 October 1997)

요 약

n-Octanol과 acetonitrile로 구성되어 있는 혼합용매 중에서 aluminum sec-butoxide(ASB)를 가수분해함에 의해 서브마이크론 크기의 단분산, 구형 alumina분말을 제조할 수 있었다. 이 과정 중 분말의 평균입경, 입도편차, 형상 등에 미치는 여러 실험변수들의 영향을 조사하였다. ASB농도가 증가함에 따라 평균입경 및 입도편차는 커지는 경향을 보였다. 반면에 물량의 증가는 평균입경 및 입도편차를 감소시켰다. 제조된 분말은 비정질상을 보였고, 1,000 ℃에서 2시간 열처리후 α-alumina로 상전이되었다.

Abstract— Monodispersed, spherical alumina powders with submicrometer size were prepared by the controlled hydrolysis of aluminum sec-butoxide(ASB) in a mixed solvent consisting of n-octanol and acetonitrile. The effects of various experimental variables on average particle size, particle size deviation and morphology were investigated. As ASB concentration increased, the average particle size and particle size deviation increased. On the other hand, the increase of water concentration decreased the average particle size and particle size deviation. Prepared powder showed an amorphous phase. It transformed to α-alumina by heat treatment at 1,000 ℃ for 2 hrs.

Key words: *Alumina, Sol-Gel, Spherical Powder, Emulsion, Mixed Solvent*

1. 서 론

고순도 alumina는 뛰어난 기계적, 전기적, 화학적, 열적 성질을 지니고 있어서 기계구조용 재료나 전자재료, 생체재료 등 여러 분야에 광범위하게 사용되고 있다[1]. 그러나 alumina분말로부터 결함이 없는 고기능성 alumina를 제조하기 위해서는 분말의 형상 및 크기에 대한 제어가 가능하여야 한다. 결함없는 alumina의 제조에 필요한 이상적인 분말의 조건으로서는 분말의 크기가 서브마이크론이며, 입도분포가 단분산이고, 순도가 높으며 응집이 없는 구형분말의 조건을 들 수 있다[2]. 기존의 분말제조 방법인 고상법으로는 이상적인 분말의 조건을 갖추기에는 미흡한 점이 많으며, 특히 분말의 형상제어나 입도분포의 조절이 어렵기 때문에 이러한 분말들로부터 결함이 존재하지 않는 성형체를 제조하기가 불가능하였다. 따라서 기존의 분말제조법의 이러한 한계를 극복하기 위하여 여러 분말 제조방법이 제안되었으며, 그중 하나가 Sol-Gel법을 이용한 분말 제조방법이다.

Sol-Gel법은 액상법의 일종으로 고순도의 금속 alkoxide를 상온에서 가수분해시켜 산화물 미분말을 얻는 방법으로 고순도, 화학적 균일성, 서브마이크론 크기, 단분산의 구형입자라는 이상적인 조건을 만족시키는 분말을 제조할 수 있다[3]. 근래에 Sol-Gel법에 의한 단분산, 구형 산화물 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재까지 여러 산화물에 대해 그 합성이 이루어져 왔다. Bowen 등[4,5]은 titanium alkoxide를 에탄올 용매 중에서 가수분해시켜, TiO_2의 단분산 미립자를 합성하였다. 그후 여러 연구자들에 의해 에탄올 용매 중에서 Si, Zr, Ta alkoxide 및 Pb-Ti-Zr복합 alkoxide의 가수분해에 의해 SiO_2[6,7], ZrO_2[8-10], Ta_2O_5[11], PZT[12] 등의 단분산 미립자가 합성되고 있다. Si, Ti, Zr, Ta 등의 alkoxide는 에탄올 중에서 가수분해 속도가 비교적 느려, 생성되는 핵의 수가 제한되므로 서브마이크론 크기의 분말을 쉽게 제조할 수 있다. 그러나 aluminum alkoxide는 가수분해 속도가 크므로, 에탄올 중에서 가수분해시 다수의 핵이 용액 중에 발생된다. 이 때문에 서브마이크론 크기의 입자로 성장하기 전에 미립자끼리의 응집이 일어나 단분산 미립자가 생성되지 않고 겔화되므로 단분산, 서브마이크론 크기의 Al_2O_3분말의 합성은 에탄올만의 단일용매에서는 제조하기가 어려웠다[13-15].

최근에 Hardy 등[16]은 n-butanol과 acetonitrile의 혼합용매를 이용

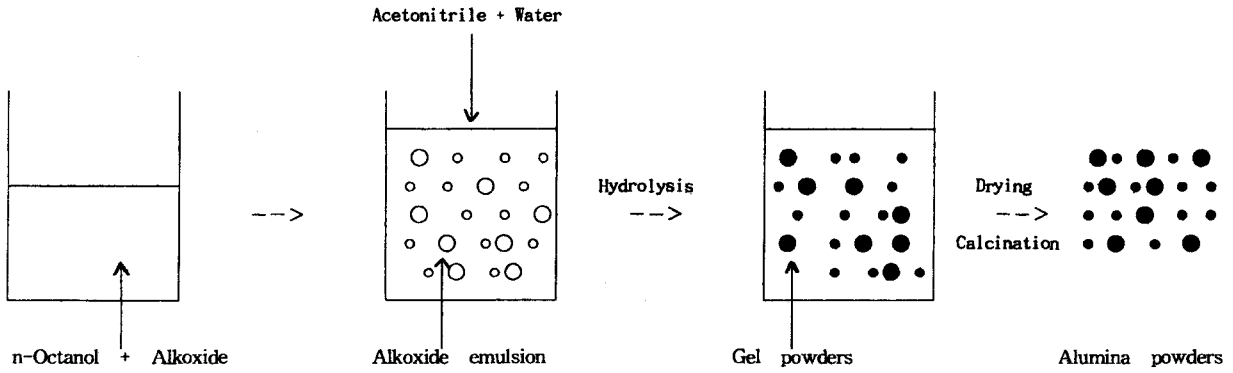

Fig. 1. Schematic diagram showing preparation of alumina powders from aluminum sec-butoxide.

하여 Sr-Ti복합 alkoxide로부터 서브마이크론 크기의 $SrTiO_3$구형 미분말을 제조할 수 있었다. 본 연구에서도 aluminum alkoxide를 n-octanol과 acetonitrile의 혼합용매를 이용하여 가수분해를 시켜 서브마이크론 크기의 구형, 단분산 alumina분말을 얻고자 한다. 혼합용매에 의한 alkoxide의 가수분해 방법을 소개하면, 먼저 출발물질인 aluminum alkoxide를 good solvent인 n-octanol에 녹인 후, 여기에 octanol과는 잘 섞이지만 alkoxide와는 전혀 섞이지 않고 또한 친수성이 강한 acetonitrile에 물을 용해하여 혼합하면, 용액내에서의 alkoxide의 용해도 감소로 인하여 액체 alkoxide가 구형emulsion의 형태로 상분리되며 곧이어 가수분해 반응에 의해 고체분말이 얻어지게 된다. 이때 친수성의 acetonitrile은 물과 수소결합을 하여 가수분해 반응을 어느 정도 저지하는 역할을 하므로, 용액은 겔화되지 않고 미분말을 생성하게 된다[15, 17]. 이때 생성되는 분말의 형상은 emulsion의 형상과 같은 구형이 되며, 분말의 크기는 emulsion의 크기에 의해 좌우된다. 이상의 방법에 의해 Al_2O_3분말이 생성되는 과정을 Fig. 1로 나타내었다.

본 연구에서는 aluminum sec-butoxide를 n-octanol과 acetonitrile의 혼합용매 중에서 가수분해시킴에 의해 구형, 단분산 Al_2O_3분말을 제조하고자 하였으며, 이때 실험변수가 분말의 형상 및 크기에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. Alumina분말의 합성

Alumina분말을 제조하기 위한 출발 alkoxide로서는 aluminum sec-butoxide(이하 ASB로 약칭)를 사용하였고, 용매로는 n-octanol, acetonitrile을 사용하였는데, 이때 사용된 n-octanol과 acetonitrile의 총 부피는 100 ml로 일정하게 하였다. ASB와 분산제인 hydroxypropyl cellulose(이하 HPC로 약칭)를 50 vol%(50 ml)의 n-octanol에 혼합하여 50 ℃의 항온조내에서 1시간 동안 자석교반기를 사용해 용해시켜 투명한 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조한 alkoxide용액에 친수성이 강하고 n-octanol과는 잘 섞이지만 alkoxide와는 전혀 섞이지 않는 acetonitrile 50 vol%(50 ml)에 일정 몰수의 물이 첨가된 용액을 혼합한 후, 자석 교반기를 사용해 약 10분간 교반시켜 ASB의 emulsion을 용액내에서 석출시킴과 동시에 가수분해 시켰다. 에멀젼이 석출되고 가수분해된 후 용액은 유백색의 현탁액으로 변화하였다. 이렇게 생성된 용액을 1시간 동안 상온에서 숙성(aging)을 시킨 후, 5000 rpm에서 10분 동안 원심분리시킴에 의해 고상을 분리한 후 iso-propanol로 초음파 세척하였다. 세척된 분말은 100 ℃의 건조오븐에서 24시간 건조하였으며, 건조분말은 일정온도에서 2시간씩 유지시킴에 의해 하소되었다. 이상의 실험절차를 Fig. 2로 나타내었다.

2-2. 분말의 특성측정

생성된 분말의 형상과 크기를 Scanning Electron Microscope(SEM, Philips 535M)를 사용하여, 20 KV의 조건으로 관찰하였다. 입자 크기는 SEM사진에 나타난 분말 중에 100개를 임의로 선정하여 그들의 직경을 측정한 평균값으로 나타내었다. 건조분말의 열적 특성을 알아보기 위해 DTA/TGA(STD2960, TA instruments)분석을 행하였는데, 이때 상온에서 1,300 ℃까지 5 ℃/min의 속도로 승온시키면서, 공기분위기에서 열분석하였다. 또한 건조분말의 하소온도 변화에 따른 생성상을 관찰하기 위해 X-선회절 분석기(D/Max-III, Rigaku)를 사용하여 회절각 10-80°범위에서 X-선회절 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Acetonitrile양의 효과

ASB를 n-octanol에 용해시킨 투명용액에 acetonitrile을 가하면, 용액내에 백탁현상이 일어나면서 불투명 용액이 생성되는데, 이 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. ASB는 n-octanol에 잘 용해되므로 투명용액 상태가 되지만, 여기에 n-octanol과는 잘 섞이지만은 ASB와는 전혀 섞이지 않는 acetonitrile을 가하면 n-octanol과 acetonitrile의 혼합용액내에서의 ASB의 용해도가 급격히 감소하게 되므로 그 결

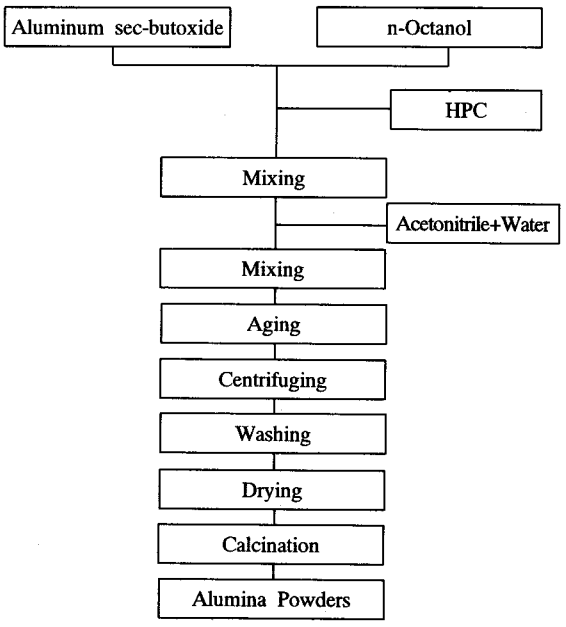

Fig. 2. Experimental procedure for preparing alumina powders.

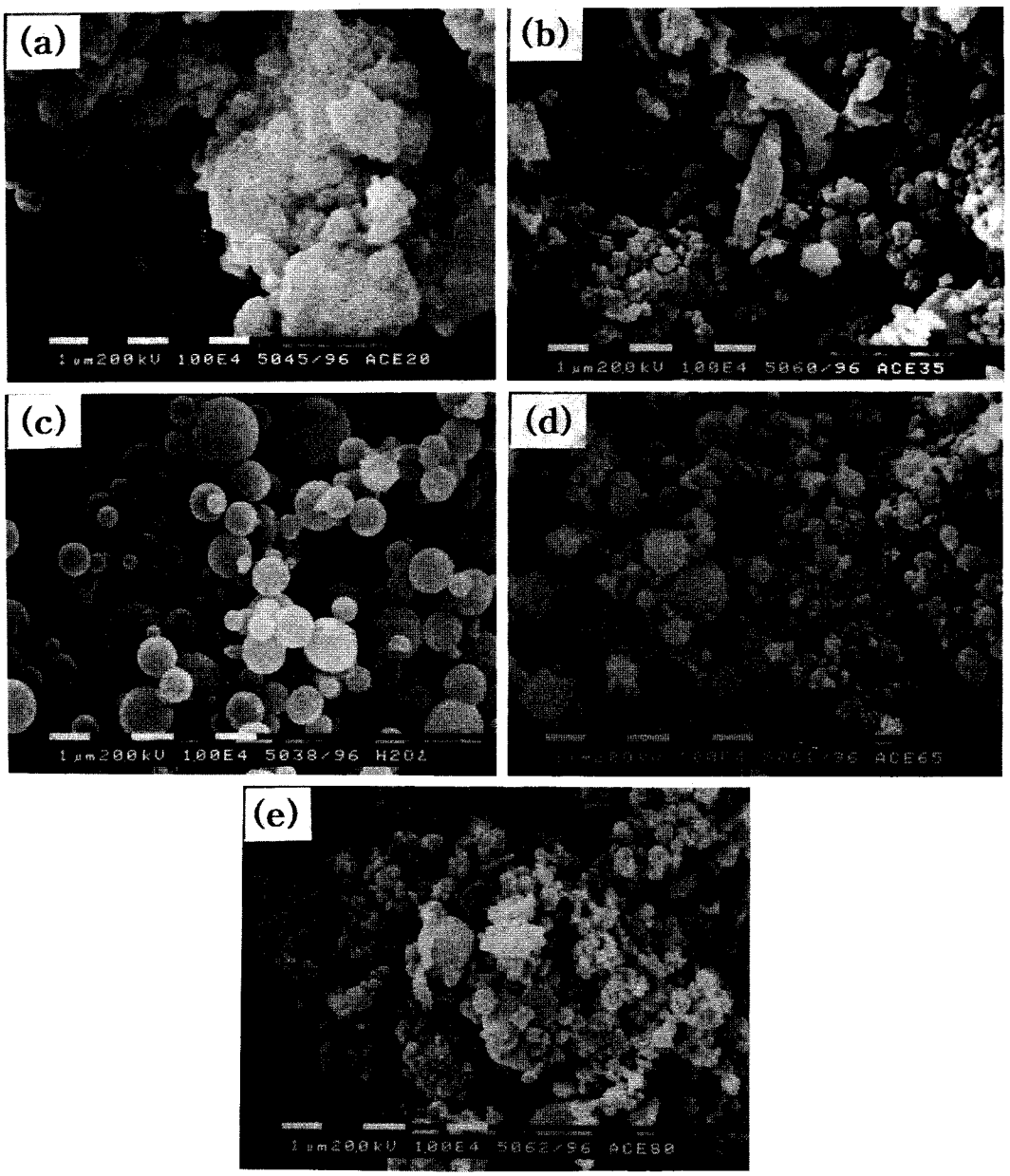

Fig. 3. SEM photographs of alumina powders prepared from various acetonitrile volume %.
(a) 20 %, (b) 35 %, (c) 50 %, (d) 65 % and (e) 80 %.

과 용액내에서의 ASB는 과포화 상태가 되어 구형의 emulsion형태로 상분리되게 된다. 이때 이 emulsion은 빛을 산란시키므로 백탁현상이 일어나게 된다.

Fig. 3은 소수성 용매인 n-octanol과 친수성 용매인 acetonitrile의 부피의 합을 100 ml로 고정시키고 acetonitrile의 부피비를 변화시키면서 제조한 분말의 형상을 나타낸 그림이다. 이때 ASB의 농도를 0.1 mol/*l*, H_2O/ASB 몰비를 2, HPC농도를 0.1 g/*l*, 반응온도는 25 ℃, 숙성시간을 1시간으로 고정하였다. 위 그림을 통해 첨가된 acetonitrile의 양이 생성된 분말의 형상에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 그림 (a), (b)의 acetonitrile양이 각각 20 vol%, 35 vol%의 조건하에서 분말이 제조된 경우에는 전혀 구형 분말이 형성되지 않았으나 (c)의 acetonitrile양이 50 vol%인 경우에는 응집이 없는 구형분말이 생성되었음을 알 수 있다. 반면 (d), (e)의 acetonitrile양이 각각 65 vol%, 80 vol%으로 과잉으로 첨가된 경우에는 구형입자는 생성되었으나, 입자들 사이에 심한 응집이 일어났음을 알 수 있다.

그림 (a), (b)의 acetonitrile양이 적정량(50 vol%)보다 적게 첨가되었을 경우에는 혼합용액내에서 충분치 못한 acetonitrile의 농도로 인해 ASB의 용해도가 충분히 감소되지 못하므로 용액내의 ASB가 구형 emulsion으로 상분리되지 못하고 용액내에 용해되어 있는 상태에서 가수분해가 일어났기 때문에 구형분말을 생성하지 못하고 겔 상구조를 나타내게 된다. 한편 (d), (e)의 acetonitrile양이 적정량 보다 과량으로 첨가된 경우에는 용액내에 상분리된 ASB의 emulsion의 갯수는 많아지나 반면에 용액내에 첨가된 분산제인 HPC의 양이 한정되어 있어 생성된 모든 emulsion의 표면에 흡착되지 못하므로 일부 emulsion들은 안정성을 잃어 응집된 구조의 분말이 생성되게 된다. 이상의 결과로부터 n-octanol과 acetonitrile의 혼합용매로부터 응집이 없는 구형입자를 얻기 위한 acetonitrile의 농도는 50 vol%가 최적임을 알 수 있다.

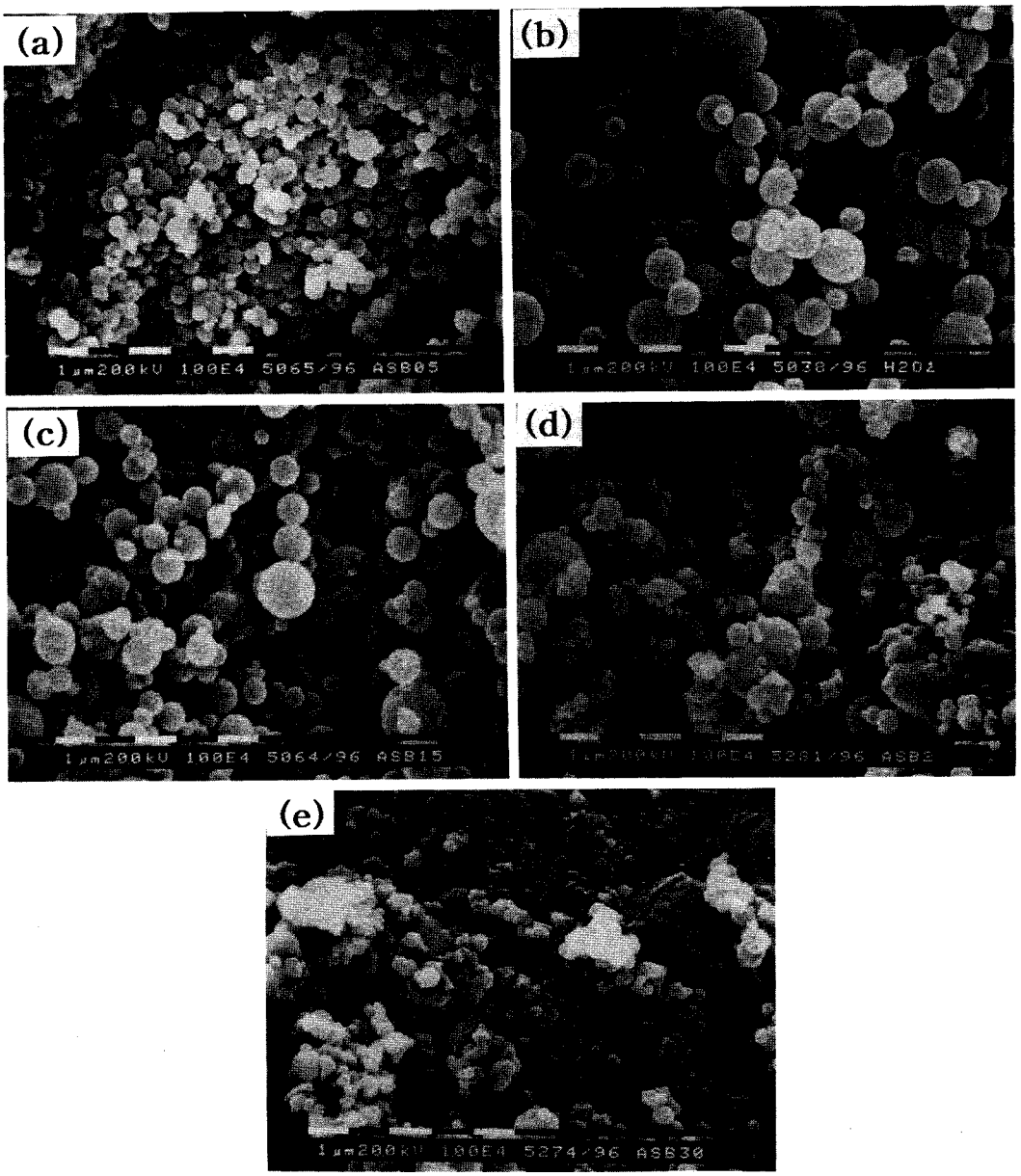

Fig. 4. SEM photographs of alumina powders prepared from various ASB concentration.
(a) 0.05 mol/*l*, (b) 0.10 mol/*l*, (c) 0.15 mol/*l*, (d) 0.20 mol/*l* and (e) 0.30 mol/*l*.

3-2. ASB농도의 영향

[HPC]=0.1 g/*l*, H_2O/ASB 몰비 2, acetonitrile 50 vol%의 조건하에서 ASB의 농도를 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 mol/*l*로 변화시킨 경우 얻어진 분말의 크기 및 형상을 Fig. 4로 나타내었는데 ASB의 농도가 커질수록 평균입자 크기 및 입도편차는 커짐을 알 수 있다. 이 그림에서 ASB의 농도가 0.05 mol/*l*인 경우(그림 a)에서는 평균 0.4 μm크기의 비교적 단분산, 구형 입자가 생성되다가, 다시 농도가 0.10과 0.15 mol/*l*의 조건(각각 그림 b, c)으로 증가된 경우에는 두 경우 모두 평균 직경은 0.9 μm이며 직경분포가 0.2-1.5 μm범위의 비교적 다분산, 구형 입자가 생성됨을 알 수 있다. 한편 ASB의 농도가 0.20 mol/*l*의 고농도인 경우(그림 d)에서는 2개 혹은 3개의 구형 분말이 응집되어 생긴 doublet 혹은 triplet 형태의 비규칙적인 분말의 형상을 보여주다가, ASB의 농도가 0.30 mol/*l*로 과잉으로 첨가된 경우에는(그림 e) 거의 구형분말의 형상을 보여주지 못하고 겔상을 보여줌을 알 수 있다.

이때 ASB의 농도가 커질수록 응집된 구조의 비규칙적인 분말이 생성되는 현상은 다음과 같이 설명된다. 용매 중에 용해된 ASB의 농도가 커질수록 acetonitrile의 첨가에 의해 생성되는 emulsion의 갯수는 더 많아지게 된다. 그러나 3-1절에서 acetonitrile의 양이 과량으로 첨가된 경우처럼, 용액내에 첨가된 HPC의 양은 한정되어 있으므로 모든 emulsion의 표면에 HPC가 충분히 흡착되지 못하므로 일부 emulsion들은 안정성을 잃어 응집된 구조의 분말이 생성된다.

3-3. HPC농도의 영향

Ring 등[18-21]은 HPC첨가 효과에 대해 다음과 같이 주장했다.

a) HPC는 입자에 물리적으로 흡착하여 입자사이의 응집을 방지한다.

b) HPC는 이종 핵(heterogeneous nucleation site)으로 작용치 않는다.

본 연구에서 사용한 HPC는 입자표면에 흡착하여 polymer간의 물리적인 분리력인 입체 반발력(steric hindrance force)으로 작용하여 입자들을 분산시키는 것으로 알려져 있다[18-21]. 그러므로 HPC의 농도를 조절하여 입체 반발력을 조절함으로써 emulsion의 크기를 조절할 수 있다.

[ASB]=0.10 mol/l, H_2O/ASB 몰비 2인 조건하에서 분산제인 HPC의 농도를 각각 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 g/l로 변화시켜 실험한 결과, Fig. 5와 같은 분말을 얻을 수 있었는데 HPC의 농도가 증가할수록 입자크기 및 입도편차가 감소함을 알 수 있다. 그림 (a)의 HPC가 전혀 첨가되지 않은 경우에는 크기가 크며, 구형이 아닌 분말이 얻어지는데, 이는 HPC가 첨가되지 않음으로 인해 acetonitrile에 의해 상분리된 emulsion들이 안정성을 잃어 구형의 분산상태를 유지하기 못했기 때문으로 추정된다. 반면에 그림 (b), (c)의 HPC가 0.1, 0.2 g/l의 농도로 첨가된 경우에는 양호한 분산성의 구형입자들이 얻어지는데, 이는 첨가된 HPC가 acetonitrile에 의해 생성된 emulsion표면에 흡착되어 emulsion들의 안정성을 증가시켜, emulsion사이의 응집을 억제하기 때문으로 생각된다. 한편 그림 (d), (e)의 HPC의 농도가 0.5, 1.0 g/l로 과량으로 첨가된 경우에는 오히려 입자들 사이의 응집현상을 볼 수 있는데, 이는 과량의 HPC첨가로 인해 emulsion표면위에 흡착되어 있는 HPC분자끼리 bridging으로 연결되는 bridging flocculation이 일어나므로[22, 23] 오히려 emulsion사이의 안정성이 감소되기 때문으로 사료된다.

3-4. 물량의 효과

Aluminum alkoxide는 다음과 같은 반응에 의해 물에 의해 가수분해된다.

$$=Al-OR+H_2O \rightarrow =Al-OH+ROH$$

가수분해된 alkoxide는 다음과 같은 중축합반응을 겪게 된다.

$$=Al-OH+HO-Al= \rightarrow =Al-O-Al=+H_2O$$

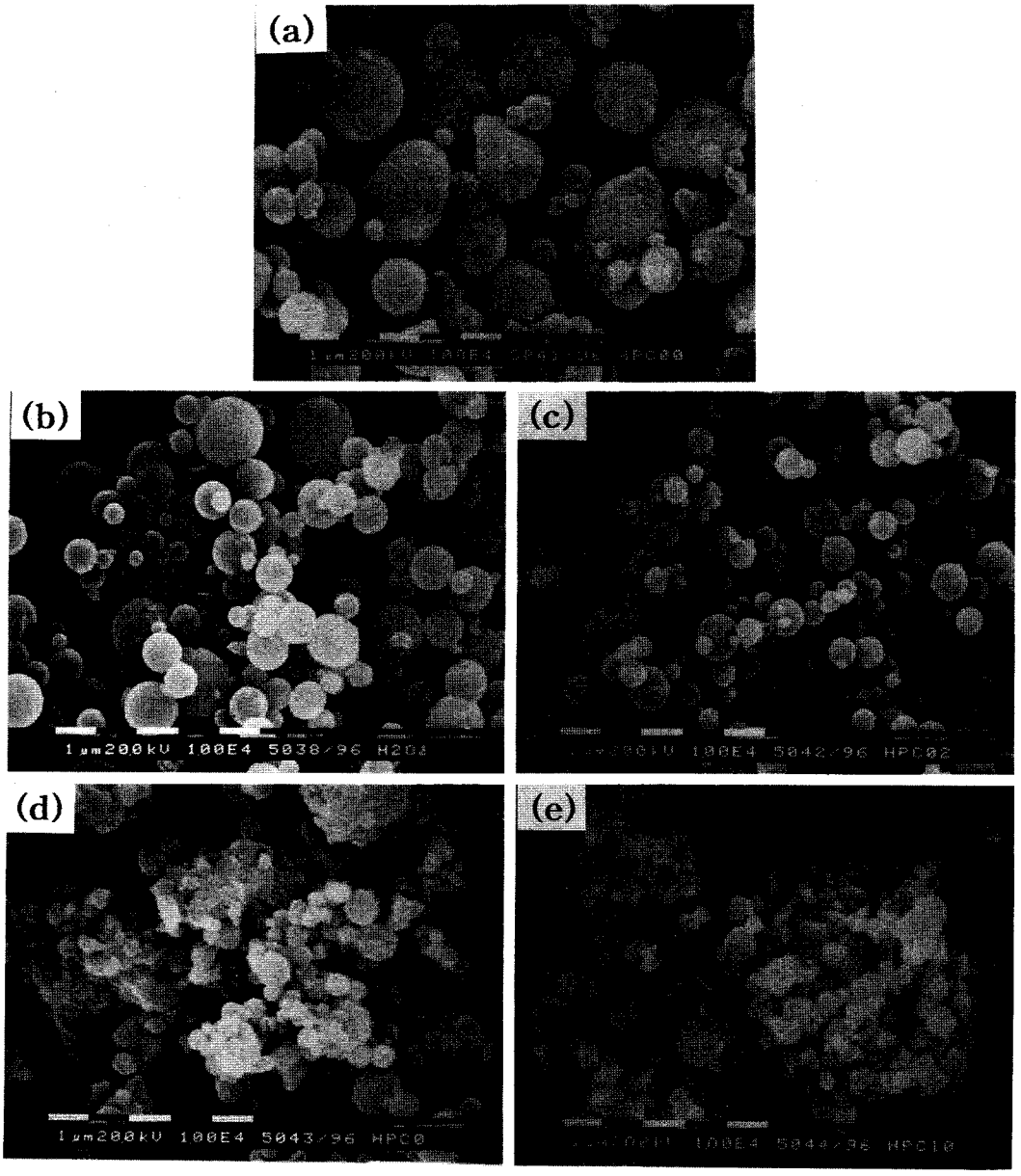

Fig. 5. SEM photographs of alumina powders prepared from various HPC concentration.
(a) 0 g/l, (b) 0.1 g/l, (c) 0.2 g/l, (d) 0.5 g/l and (e) 1.0 g/l.

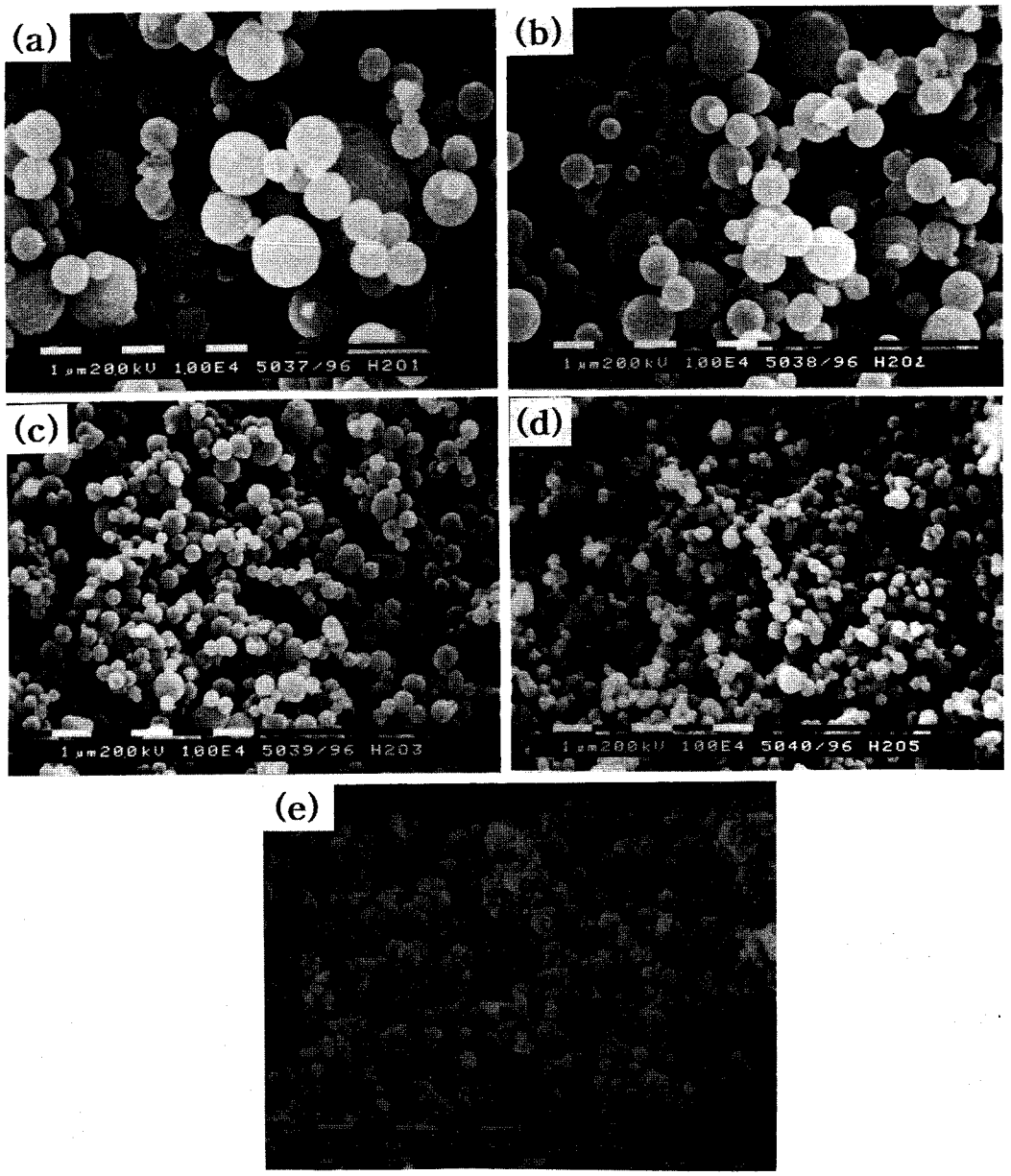

Fig. 6. SEM photographs of alumina powders prepared from various H_2O/ASB molar ratios.
(a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 5 and (e) 7.

$$=Al-OH+RO-Al= \longrightarrow =Al-O-Al=+ROH$$

Acetonitrile에 의해 상분리된 액체 alkoxide emulsion은 물에 의해 가수분해시 위의 반응을 겪으며, 고체의 겔분말로 된다. 이 과정 중 물은 alkoxide와 직접 반응하는 반응물이므로, 물의 농도는 분말의 크기 및 형상에 매우 중요한 영향을 미친다. 일반적으로 Sol-Gel법에 의해 alkoxide로부터 제조된 산화물들은 물량의 증가에 따라 윗식에 의한 가수분해 및 중축합반응이 촉진되므로 입자크기가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 본 연구에서는 alkoxide가 emulsion의 상태를 거쳐 분말이 제조되므로 물의 양의 영향이 일반적인 Sol-Gel법과는 다소 다르리라고 생각된다.

[HPC]=0.1 g/*l*, [ASB]=0.1 mol/*l*, acetonitrile농도 50 vol%의 조건으로 제조된 용액에 ASB에 대한 물의 몰비를 각각 1, 2, 3, 5, 7로 변화시키면서 분말을 제조하여 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6으로 나타내었다. 전반적으로 물농도의 증가에 따라 분말의 입경은 감소하며, 입도편차는 작아지는 것을 알 수 있다. 그림 (a), (b)의 H_2O/ASB 몰비가 1, 2의 조건으로 생성된 경우에 있어서는 입자의 평균크기가 각각 1.5, 0.9 μm으로 비교적 큰 입자들이 생성되며, 다분산의 크기분포를 보여주고 있다. 반면 그림 (c), (d)의 H_2O/ASB 몰비가 3, 5의 조건으로 생성된 분말들의 평균크기는 각각 0.5, 0.4 μm으로 작은 분말들이 생성되며, 비교적 단분산의 크기분포를 나타내고 있다. 한편 그림 (e)의 H_2O/ASB 몰비가 7로 과잉의 물이 첨가된 조건에서 생성된 분말들은 작은 입자들이 심하게 응집되어 있는 구조를 보여주고 있다.

이 현상들은 일반적인 Sol-Gel법에 의해 산화물 제조시 물량 증가에 따라 입자크기의 증가를 보이는 현상과는 잘 일치되지 않았지만, 혼합용매를 이용해 여러 산화물 분말을 제조시 물농도 증가에 따라 분말의 입경이 작아졌으며, 응집입자가 많아졌다고 보고한 Ogihara

등의 실험결과[15]와는 일치하는 경향을 보이고 있다. 위의 실험결과에서 물량에 따라 생성된 분말의 크기 및 다분산 정도가 다른 것은 Ikeda 등의 연구결과[24]를 인용해 설명할 수 있다. 즉, 그림 (a), (b)의 물이 적게 첨가된 경우에는 적은 물의 양으로 인해 가수분해가 지연되므로, 핵의 생성수는 감소하나 높은 용질농도 때문에 입자성장이 촉진되므로 전반적으로 큰 입자크기를 보여주고 있다. 또한 이 경우에는 물농도가 낮으므로 핵생성이 동시에 일어나지 않고, 핵생성기간이 길어 그결과 초기에 생성된 핵은 크게 성장하나 늦게 생성된 핵은 충분히 성장하지 못하므로 다분산되는 양상을 나타낸다. 반면 (c), (d)의 물의 양이 충분히 첨가된 경우에는, 물농도가 비교적 높기 때문에 생성된 핵의 수가 많아지므로 용액 중의 용질의 농도가 낮아져 입자성장이 진행되지 못해 입경이 작아지며 단분산의 입도편차를 보인다고 사료된다. 한편 그림 (e)의 물이 과량으로 첨가된 경우에는 과량의 물로 인해 지나치게 많은 핵이 생성되므로 입자들이 심하게 응집되어 있는 구조를 보여주고 있다.

3-5. 반응온도의 효과

[ASB]=0.1 mol/*l*, [HPC]=0.1 g/*l*, H_2O/ASB 몰비 2, acetonitrile농도 50 vol%로 고정시키고 반응온도(가수분해 및 숙성 온도)를 변화시키면서 생성된 분말의 크기 및 입도편차를 Fig. 7로 나타내었으며, 반응온도가 증가할수록 입자크기 및 입도편차가 감소함을 알 수 있다.

이 현상은 물의 농도의 영향과 같이 반응온도가 용액내의 물의 가수분해 속도에 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 즉, 반응온도가 낮으면 용액내에서의 물의 가수분해 속도가 상대적으로 작으므로 핵의 생성수가 작아지며, 또한 핵생성기간이 길어져 입자크기는 전반적으로 커지나 다분산의 입도편차를 나타내게 된다. 반면에 반응온도가 높아지면 물의 가수분해 속도가 상대적으로 커지므로 물량이 증가된 효과와 같이 용액내에서 생성된 핵의 수가 많아지므로 입자크기는 전반적으로 작아지며 또한 입도편차도 작아진다고 생각된다.

3-6. 숙성시간의 영향

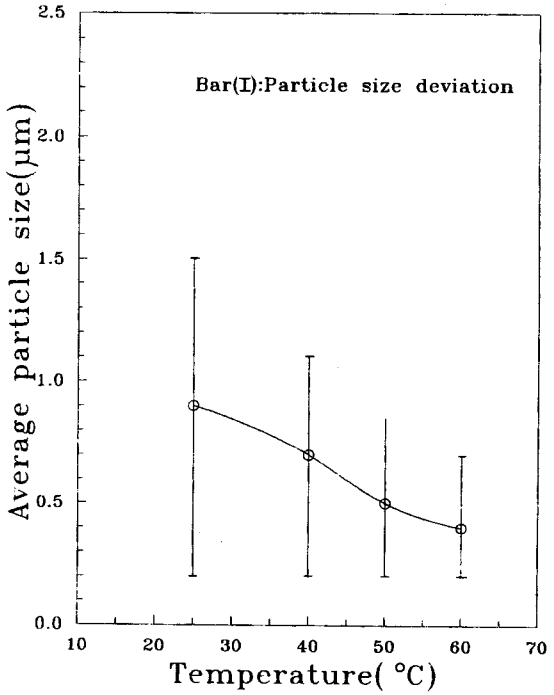

Fig. 7. Variation of average particle size and particle size deviation with reaction temperature.

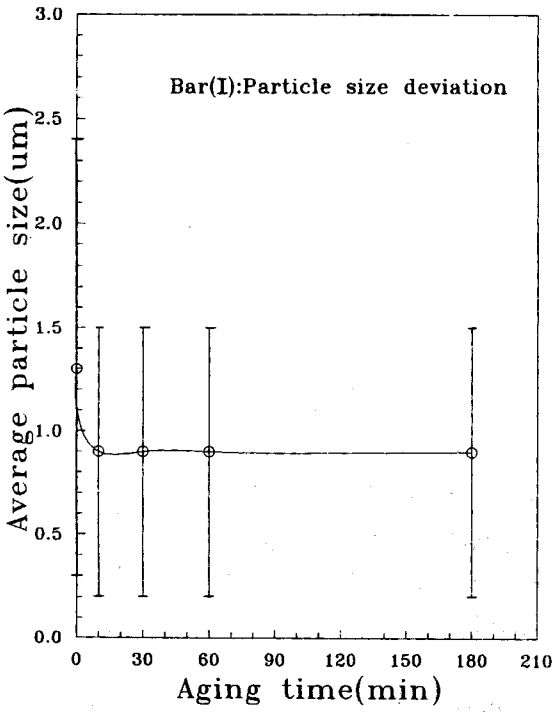

Fig. 8. Variation of average particle size and particle size deviation with aging time.

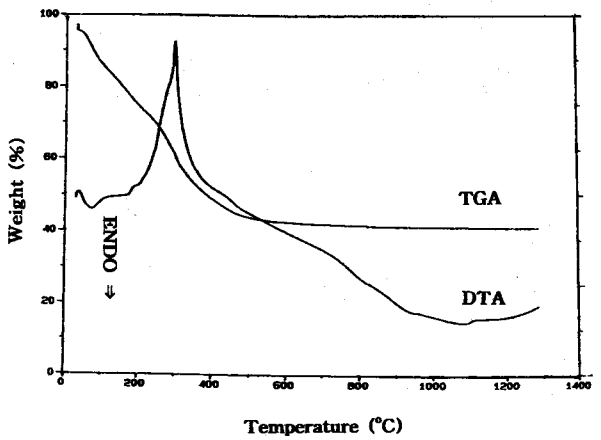

Fig. 9. DTA/TGA curves of prepared powders.

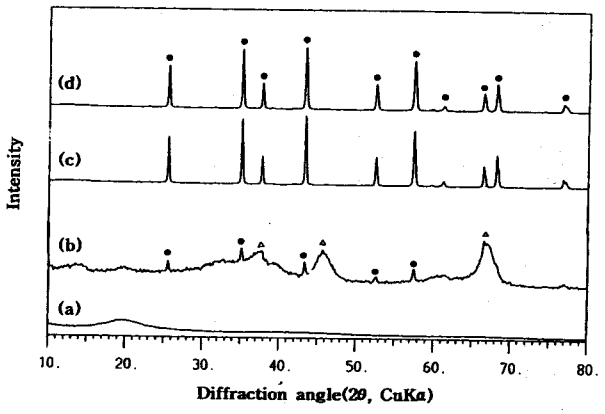

Fig. 10. XRD patterns of dried and calcined powders.
(a) dried powder and powders calcined at (b) 900 ℃ for 2 hrs, (c) 1,000 ℃ for 2 hrs and (d) 1,100 ℃ for 2 hrs. The marks indicate the peaks of alumina crystals; (△) γ-alumina and (●) α-alumina.

Fig. 8에서는 acetonitrile 50 vol%, H_2O/ASB 몰비 2, [HPC]=0.1 g/l, [ASB]=0.10 mol/l, 반응온도 25 ℃의 조건하에서, 가수분해 반응을 10분시킨 후 숙성시간을 변화시키면서 입자크기의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 숙성시간 0시간에서의 입자의 크기는 평균입경이 1.3 μm 크기로 다소 크나, 나머지의 숙성시간 10분에서 3시간까지의 분말들의 평균입경은 0.9 μm로 숙성시간에 따른 입자크기의 변화는 관찰되지 않았다. 숙성시간 0시간에서 1.3 μm정도의 평균입경이 숙성시간 10분 이상에서 0.9 μm정도로 평균입경이 줄어드는 현상은 가수분해 과정 중 혼합용매 중의 emulsion과 물과의 반응성이 낮아 가수분해 반응이 완전히 완료되지 못한 것에 기인된 것으로 추정된다. 즉, 숙성이전의 단계인 가수분해 단계에서 10분동안의 반응시간으로도 ASB와 물과의 가수분해 반응이 충분히 완료되지 못하고 그후의 단계인 숙성단계에서 숙성시간 10분까지도 계속 가수분해 반응이 일어나므로 분말의 직경의 감소를 초래했다고 생각된다. 일반적으로 가수분해 반응이 일어나면 emulsion 표면의 ASB의 butoxy기가 -OH기로 치환되고, 다시 중축합반응에 의해 2개의 -OH기가 한 개의 -O-기로 되며 또한 액체emulsion이 고체분말로 되므로 직경의 감소를 초래하게 된다[25].

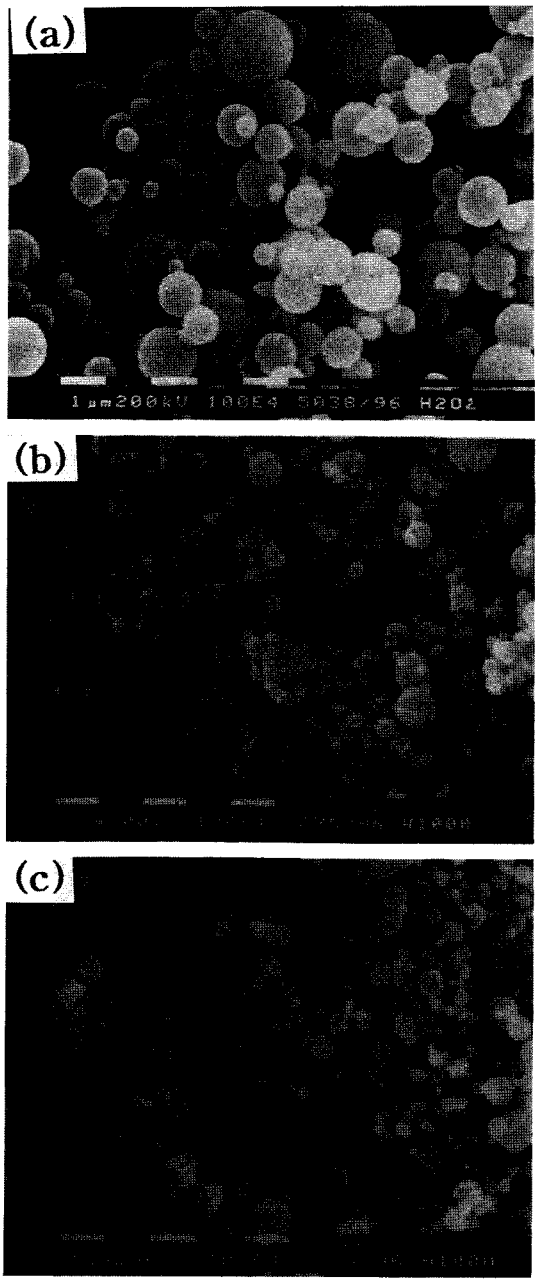

Fig. 11. SEM photographs of dried and calcined powders.
(a) dried powder and powders calcined at (b) 1,000 ℃ for 2 hrs and (c) 1,100 ℃ for 2 hrs.

3-7. 하소온도의 영향

Fig. 9는 합성된 alumina분말의 DTA/TGA 열분석 결과이다. 80 ℃ 부근의 흡열 peak는 부착수분의 탈수에 의한 것이고, 300 ℃ 부근의 강한 발열 peak는 분말표면에 흡착되어 있던 유기용매의 연소에 의한 것으로 생각된다. TGA curve로부터 600 ℃ 전후에서 대체로 중량감소는 끝나며, 총 중량감소는 58 %임을 알 수 있다.

Fig. 10은 건조분말과 각각 900, 1,000 ℃와 1,100 ℃에서 2시간씩 하소된 후의 분말의 X선 회절분석 결과로서 건조상태의 분말은 비정질상으로서 특별한 결정피크를 나타내지 않았으며, 900 ℃로 열처리한 분말은 γ와 α-alumina의 혼합상을 나타내었고, 1,000 ℃이상으로 열처리함에 의해 α-alumina로 상전이되었음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 11은 건조분말과 이를 각각 1,000 ℃와 1,100 ℃에서 2시간씩 하소한 후의 분말의 SEM 사진이다. 1,000 ℃와 1,100 ℃로 하소된 후의 분말은 구형의 형상을 유지하고는 있지만, 분말의 크기가 열처리에 의해 전반적으로 수축이 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

n-Octanol과 acetonitrile의 혼합용매를 이용하여 aluminum sec-butoxide(ASB)를 가수분해함에 의해 구형, 단분산 alumina분말을 제조하였으며 이때 여러 실험 변수들이 분말의 크기 및 형상에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) ASB가 용해되어 있는 n-octanol용액에 물이 용해되어 있는 acetonitrile을 혼합함으로써, emulsion화 및 가수분해 반응에 의해 구형, 서브마이크론 크기의 겔분말을 제조할 수 있었다. 이때 응집이 없는 구형 분말을 얻기 위한 acetonitrile의 농도는 50 vol%이었다.

(2) ASB농도가 커질수록 평균입자 크기 및 입도편차는 커지는 경향을 보였는데, 이는 ASB의 농도가 커질수록 생성되는 emulsion의 갯수가 더 많아지기 때문이다.

(3) 물량이 증가함에 따라 분말의 입경 및 입도편차는 작아졌으나, 과량의 물의 첨가시에는 ASB의 가수분해 및 중축합반응이 촉진되므로 입자들이 심하게 응집되어 있는 구조를 보여주었다.

(4) 숙성시간을 변화시키면서 입자의 크기를 관찰한 결과, 숙성시간의 변화에 따른 입자크기의 변화는 관찰되지 않았다.

(5) 합성된 미분말은 비정질상을 나타내었으며, 900 ℃에서 γ와 α-alumina의 혼합상을 보이다가 1,000 ℃이상의 온도에서 α-alumina로 전이하였다.

감 사

본 연구는 충남대학교 공과대학 국책사업 학 · 연 · 산 공동 연구계획에 의해 대청진공과 공동으로 시행되었습니다.

참고문헌

1. Gitzen, W. H.: *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **41**, 85(1964).
2. Ellis, S. K. and McNamara, E. P. Jr.: *Ceramic Bulletin*, **68**, 988 (1989).

3. Pierre, A. C.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **70**, 1281(1991).
4. Barringer, E. A. and Bowen, H. K.: *J. Am. Ceram. Soc.,* **65**, C199 (1982).
5. Barringer, E. A. and Bowen, H. K.: *Langmuir,* **1**, 414(1985).
6. Shimohira, T. and Ishijima, H.: *J. Chem. Soc. Jpn.,* **9**, 1503(1981).
7. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E.: *J. Colloid Interface Sci.,* **26**, 62(1968).
8. Fegley, B., White, P. and Bowen, H. K.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **64**, 1115(1985).
9. Ogihara, T., Mizutani, N. and Kato, M.: *Ceram. Inter.,* **13**, 35 (1987).
10. Uchiyama, K., Ogihara, T., Ikemoto, T., Mizutani, N. and Kato, M.: *J. Mater. Sci.,* **22**, 4343(1987).
11. Ogihara, T., Ikemoto, T., Mizutani, N., Kato, M. and Mitarai, Y.: *J. Mater. Sci.,* **21**, 2771(1986).
12. Ogihara, T., Kaneko, H., Mizutani, N. and Kato, M.: *J. Mater. Sci. Lett.,* **7**, 867(1988).
13. Blendell, J. E., Bowen, H. K. and Coble, R. L.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **63**, 797(1984).
14. Ayral, A. and Droguet, J. C.: *J. Mater. Res.,* **4**, 967(1989).
15. Ogihara, T., Yanagawa, T., Ogata, N. and Yoshida, K.: *J. of the Ceramic Society of Japan,* **101**, 315(1993).
16. Hardy, A. B., Gowda, G., Mcmahon, T. J., Riman, R. E., Rhine, W. E. and Bowen, H. K.: "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Wiley Interscience, New York, NY(1987).
17. Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N. and Yoshida, K.: *J. Am. Ceram. Soc.,* **74**, 2263(1991).
18. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Am. Ceram. Soc. Bull.,* **65**, 1574(1986).
19. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.,* **73**, 85 (1986).
20. Mates, T. E. and Ring, T. A.: *Colloids Surf.,* **24**, 299(1987).
21. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Colloids Surf.,* **29**, 273(1988).
22. Sato, T. and Ruch, R.: "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", Marcel Dekker, New York(1980).
23. Hirtzel, C. S.: "Colloidal Phenomena", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey(1985).
24. Ikeda, M., Lee, S. K., Shinozaki, K. and Mizutani, N.: *J. of the Ceramic Society of Japan,* **100**(5), 680(1992).
25. Lee, S. K., Shinozaki, K. and Mizutani, N.: *J. of the Ceramic Society of Japan,* **101**, 470(1993).