

Zr(n-OC₄H₉)₄의加水分解에 의한單分散 지르코니아 粉體의 合成에서 分散劑 HPC의 添加效果

李 銓·曹凍洙

仁荷大學校 無機材料工學科

(1991년 7월 18일 접수)

Effect of HPC Dispersant on Synthesis of Monodispersed Hydrated Zirconia Powder by Hydrolysis of Zr-n-butoxide

Jhun Rhee and Dong-Soo Jo

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received July 18, 1991)

要 約

Zr(n-OC₄H₉)₄의 에탄올용액에 分散劑 hydroxypropyl cellulose를 미리 添加溶解시킨 加水分解出發溶液을 H₂O를 에탄올로 희석시킨 加水分解反應水로 加水分解함으로써 相當히 넓은 實驗條件에서 球形, 單分散, 單一體, 非凝集性의 水和 지르코니아 微粒子를 合成할 수 있었다. 그러나 合成된 粉體는 分散洗滌媒인 에탄올에 無視할 수 없는 量으로 溶解되었다. 粉體의 凝集의 큰 原因이 되는 것 중의 하나인 殘留反應母液을 아세톤으로 洗滌除去하고 그런 뒤에 充分한 量의 물에 分散洗滌함으로써 部分未加水分解 알콕사이드 化學種이 完全加水分解되어 알코올에 不溶性이 되도록 할 수 있었으며, 결과적으로 非凝集性도 크게 向上되었다.

ABSTRACT

In the present study adding hydroxypropyl cellulose as dispersant to the ethanol solution of Zr-n-butoxide prior to starting the hydrolysis reaction, spherical and submicrometer sized hydrated zirconia powders were synthesized successfully. But synthesized hydrated zirconia powders were soluble considerably in ethanol used as washing medium. Washing once the powder with plenty amount of water after washing thrice it with acetone, reaction mother solution remained between the particles was effectively removed and the particles were converted to insoluble state to ethanol at the same time. As a result of such washing processes it was able to prevent the formation of polydispersed, agglomerated and multiplet particles almost always even when such concentrated solutions of Zr-n-butoxide as 0.5 M were hydrolyzed.

1. 緒 論

세라믹스 粉體의 濕式 化學的 合成法에 관한 理論의 배경은 La Mer 등과 Barringer 등¹⁻⁴⁾에 의하여 溶液으로부터 單分散 졸이 形成되는 메카니즘으로 설명된 바 있다. 그 후 金屬 알콕사이드를 加水分解하는 方法으로 單分散 球形인 微粒子의 세라믹스 粉體를 製造한 研究들이 報告되어 왔다^{4,5-12)}.

지르코늄 알콕사이드의 加水分解에 의한 球形, 單分散, 非凝集의 지르코니아 微粒粉體의 製造에 대한 研究는 Bradley¹³⁾를 비롯하여 Mazdiyasi^{14,15)}, Matijevic^{16,17)}, Fegley¹⁸⁾, Ikemoto¹⁹⁾, Ogihara²⁰⁾, Yoldas²¹⁾와 Eun 등²²⁾,

Lee 등²³⁾ 등에 의하여 이루어졌다.

Rhee 등²⁴⁾은 加水分解水의 流入速度를 조절하여 時間에 따른 加水分解 化學種의 濃度變化를 조절함으로써 臨界 限界 過飽和領域에서 짧은 時間내에 自發核生成이 일어나도록 加水分解 反應速度를 조절하는 方法으로 넓은 범위의 實驗條件에서 球形이며 單分散성이 좋고 非凝集性인 水和지르코니아 微粒粉體를 再現性있게 製造하는 方法을 研究하였다. 그런데 Zr(n-OC₄H₉)₄와 加水分解水의 濃도가 어느 限界 以下로 묽을 때에는 球形, 單分散성 및 非凝集성의 지르코니아 微粒粉體가 얻어졌으나, 알콕사이드와 加水分解水의 濃도가 진한 領域에서는 多分散이고 多重體性 粒子的 粉體로 되는 경우가

많았다.

따라서 本 研究에서는 分散劑 HPC²⁵⁾를 사용하여 알록사이드와 加水分解水의 濃度가 상당히 진한 領域에서도 球形, 單分散性, 單一體性이며 非凝集性인 水和지르코니아 微粒粉體를 높은 收率로 合成하고자 하였으며, 그 結果를 報告한다.

2. 實 驗

2.1. 水和지르코니아 粉體의 合成

窒素로 치환하고 除濕한(P_2O_5 평형) 장갑상자내에서 $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 를 에탄올에 溶解시켜 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 및 0.9 M의 6水準으로 만든 뒤 이들 각 水準의 알록사이드溶液에 HPC(hydroxypropyl cellulose, 分子量 100,000)를 0, 0.75, 1.5, 3, 6 g/l로 각각 添加溶解시켜서 加水分解出發溶液으로 만들었고, H_2O (再蒸溜, 이온교환)를 에탄올로 희석시켜 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 M의 4水準으로 加水分解反應水를 만들었다. 여기서 에탄올은 molecular sieve 3A를 써서 H_2O 를 <40 ppm로 減小시킨 후 Millipore filter 0.2 μm 로 濾過하고 密閉된 蒸溜裝置로 再蒸溜하였다. HPC를 添加溶解시킨 $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 溶液 35 ml를 50°C에서 磁石攪拌器로 溶液이 튀지 않는 한도내에서 攪拌하면서 30分間 還流한 후 Rhee 등²⁶⁾의 方法에 따라 3배몰량(mole Zr-alkoxide/mole H_2O)의 加水分解反應水를 1~20 ml/min의 速度로 加水分解出發溶液내로 流入시켜 加水分解하였다.

加水分解反應이 끝난 水和지르코니아 粒子는 懸濁液에서 遠心分離하여 母液과 分離하고, 乾燥 이후의 工程에서 可能的 限 凝集 및 凝結을 防止하기 위하여 分離된 粒子 사이의 殘留母液을 完全히 除去할 필요가 있다. 그래서 粒子 사이의 殘留母液의 除去效果를 보기 위하여 에탄올과 아세톤을 分散洗滌媒로 하여 각각 3회 洗滌하였으며, 마지막 遠心分離에서 얻어진 沈澱物은 80°C의 오븐에서 乾燥하였다.

2.2. 走査電子顯微鏡觀察

遠心分離한 水和지르코니아 粉體를 遠心分離管에 들어있는 狀態로 乾燥하여 粉體의 上段表面, 中間層의 破斷面 그리고 바닥面을 電子顯微鏡으로 觀察하여 각 부위에 분포되어 있는 粒子들의 單一體性 比率를 계산하였다.

2.3. 熱分析

水和지르코니아 粉體의 脫水, 殘留有機物의 分解 및

相轉移를 알아보기 위하여 乾燥粉體 30 mg 정도를 취하고 常溫에서 1000°C까지 大氣中에서 10°C/mm의 昇溫速度로 TGA를 하였으며, 또한 $\alpha-Al_2O_3$ 를 標準物質로 하여 500°C까지 DSC를 하였다(Dupont社 99 series 99 XR TA 사용).

2.4. 가스크로마토그래피 및 赤外線 分光分析

水和지르코니아 粉體中의 殘留有機物의 有無를 分析하기 위하여 加水分解 沈澱物을 遠心分離하고 이세톤으로 3회, 물로 1회 洗滌하여 이들 洗滌液을 GC分析和 IR 分析하였다. 또한 粉體의 熱處理工程에서 발생하는 氣體를 定性하기 위하여 120, 170 및 260°C에서 1時間씩 熱處理하여 이때 發生되는 氣體를 GC分析하였으며, 180°C로 熱處理한 粉體를 물에 分散시켜 이 工程에서 生成되어 물로 移動하게 되는 물질을 定性하기 위하여 IR 分析을 하였다.

GC는 Varian series 1800, column 充填劑는 Porapak Q, carrier gas는 helium 10 ml/min, 오븐 溫度는 100~220°C의 條件에서, 液體는 10 μl 의 주사기로, 氣體는 1 ml의 주사기로 채취하여 分析하였으며, IRS는 Shimadzu IR-435, ZnSe window를 사용하여 4000~400 cm^{-1} 의 파수에서 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. $Zr(n-OC_4H_9)_4$ 의 加水分解

分散劑 HPC를 사용하지 않고 合成한 粉體의 SEM 사진을 Fig. 1에 실었다. 알록사이드의 濃度가 0.05, 0.1 M과 같은 濃度에서는 Fig. 1 A)에서 보는 바와 같이 單分散의 球形粒子가 形成되었다. 그러나 알록사이드 0.3 M 以上の 濃度의 加水分解反應水 0.5 및 1.0 M의 條件에서는 Fig. 1 B)에서 보는 바와 같이 粒子成長過程에서 2個 이상의 粒子가 붙어서 쌍둥이 粒子를 形成하는 多重粒子(multiplet)의 生成이 현저하여 多分散의 粉體가 얻어졌으며, 加水分解反應水 1.5 및 2.0 M의 條件에서는 Fig. 1 C)에서 보는 바와 같이 密한 凝集粉體가 되었다. 또한 너무 높은 濃度(0.05 M 以下)에서는 單分散, 球形의 粒子가 形成되나, 收率이 현저히 減少하였다.

加水分解 후 合成된 水和지르코니아 粉體가 分散되어 있는 懸濁液 10 ml를 遠心分離하고 얻어진 沈澱物을 10 ml의 에탄올에 分散시킨 후 遠心分離하는 洗滌工程을 3회 반복한 후 각 洗滌工程에서의 洗滌液을 수집하여 乾燥하여 본 結果 포함 약 10%의 粉體가 溶出되었다. 그

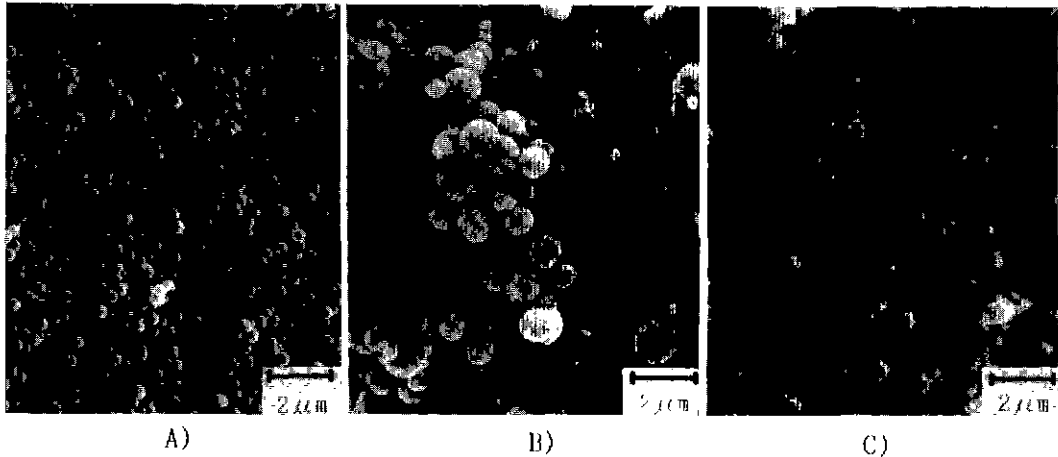


Fig. 1. Scanning electron micrographs of hydrated zirconia powder synthesized by hydrolysis of Zr(n-OC₄H₉)₄ ethanol solution without adding of HPC. Zr(n-OC₄H₉)₄ was hydrolyzed with 3 fold mole of hydrolysis water diluted in ethanol.

- A) 0.05 M alkoxide, 0.5 M hydrolysis water of 5 ml/min flow rate
- B) 0.5 M alkoxide, 0.5 M hydrolysis water of 5 ml/min flow rate
- C) 0.7 M alkoxide, 1.5 M hydrolysis water of 20 ml/min flow rate

러나 아세톤에 分散시켜 實驗한 경우에는 溶出되는 量이 매우 적어 無視할 수 있었다. 合成된 水和지르코니아 粉體를 에탄올로 계속 洗滌하였을 때 溶出量이 減少하지 않는 것으로 보아 에탄올에 溶出되는 化學種이 있음이 分明하며, 그러나 이러한 粉體라도 물에 分散시키는 工程을 거치게 되면 더 이상 알코올에 溶出되지 않는 粉體로 되었다. 이러한 事實은 水和지르코니아 粉體가 合成되는 過程에서 完全加水分解까지 進行되지 못하는 部分未加水分解 化學種이 粉體粒子的 形成에 參與하였으며, 이러한 粉體라도 充分한 물로 洗滌하는 工程에서 加水分解反應이 完結되며, 加水分解反應이 完結된 化學種으로 轉換된 粉體는 더이상 에탄올에 溶出되지 않게 되는 것으로 판단된다.

이러한 事實을 3.3 및 3.4項의 熱分析 및 GC分析, IR分析 結果에서 자세히 考察, 究明하고자 하였다.

3.2. 分散劑 HPC의 添加效果

Zr(n-OC₄H₉)₄에 HPC를 添加使用하지 않고 加水分解하였을 때 얻어진 바람스럽지 못한 結果를 防止하기 위하여 加水分解出發溶液에 미리 分散劑 HPC를 添加하여 加水分解한 結果 一般的으로 單分散性和 單一體性이 向上되었으며, 粒子徑이 작아지는 傾向을 나타냈다. Rhee 등²⁴⁾의 研究 結果에서 球形, 單分散의 粒子形成은 되었으나 >1 μm 粒徑이 된 條件(例로서 0.1 M 알콕사이드, 2.0 M H₂O 20 ml/min의 流入速度 또는 0.5 M 알

콕사이드, 0.5 M H₂O 20 ml/min의 流入速度)에서도 3~6 g/l의 HPC를 첨가하여 加水分解하여 <1 μm 粒徑의 粉體가 얻어졌다. 그러나 알콕사이드 0.3 M 以上の 濃도와 加水分解反應水 1.5 M 以上の 濃度條件에서는 좋은 結果를 얻을 수가 없었다.

向上된 良好한 結果를 나타낸 代表的인 例로서 Zr(n-OC₄H₉)₄ 0.3 M 溶液에 HPC를 3 g/l로 添加溶解시킨 加水分解出發溶液을 2.1項에 따라 5 ml/min의 加水分解反應水 流入速度로 加水分解하고, 遠心分離하여 乾燥한 粉體에 대하여 2.2項에 따라 走査電子顯微鏡觀察을 하였으며, 그 結果를 Fig. 2에 실었다. Fig. 1 B)와 Fig. 2에서 보는 바와 같이 生成粒子的 單分散(monosized)性和 單一體(singlet)性이 同時적으로 거의 完全히 向上 解決되었다.

Zr(n-OC₄H₉)₄의 진한 領域의 溶液에 分散劑 HPC를 미리 添加하고 加水分解하였을 때 生成된 水和지르코니아 粒子的 單分散性和 單一體性을 確認하기 위하여 2.2項과 같이 處理하여 走査電子顯微鏡觀察한 結果를 Fig. 3 및 Fig. 4에 실었다. Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 分散劑 HPC가 없을 때에는 粉體가 溶液내에서 沈澱 分離되어 緻密乾燥體가 되었을 때 바닥에는 큰 粒子가 沈澱되고 表面에는 작은 粒子가 分離되는 自然分離現狀이 뚜렷하게 일어났으며, HPC가 添加되고 그 量이 增加됨에 따라 單一體性 粒子的 比率이 바닥面, 破斷面, 表面에서 84%, 92%, 99%로 되었으며 充填 均一性이 매우 向上되었다.

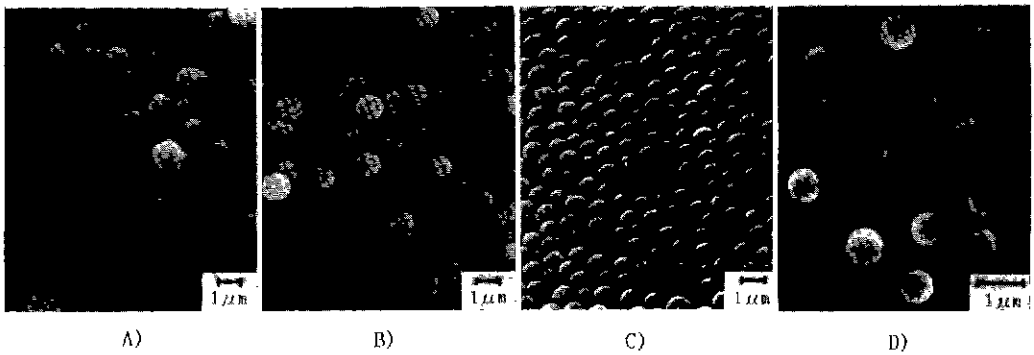


Fig. 2. Scanning electron micrographs of hydrated zirconia powder synthesized by hydrolysis of $Zr(n-OC_4H_9)_4$ ethanol solution with adding of HPC. 0.3 M $Zr(n-OC_4H_9)_4$ was hydrolyzed with 5 ml/min flow rate of 3 fold mole of 0.5 M hydrolysis water diluted in ethanol.

A) Bottom surface B) Fracture surface C) Top surface D) Dispersed state

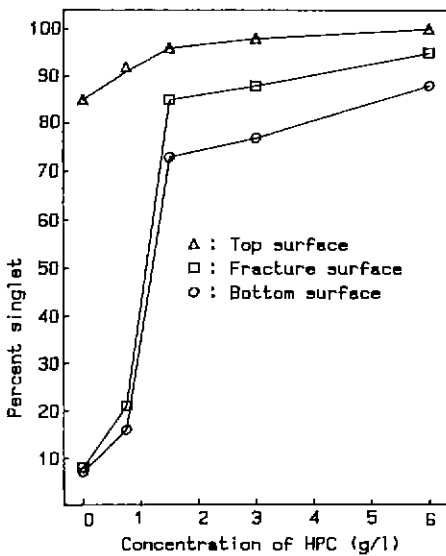


Fig. 3. Effect of HPC addition on avoiding of multiplet formation in synthesizing hydrated zirconia powder. 0.3 M $Zr(n-OC_4H_9)_4$ was hydrolyzed with 5 ml/min flow rate of 3 fold mole of 0.5 M hydrolysis water.

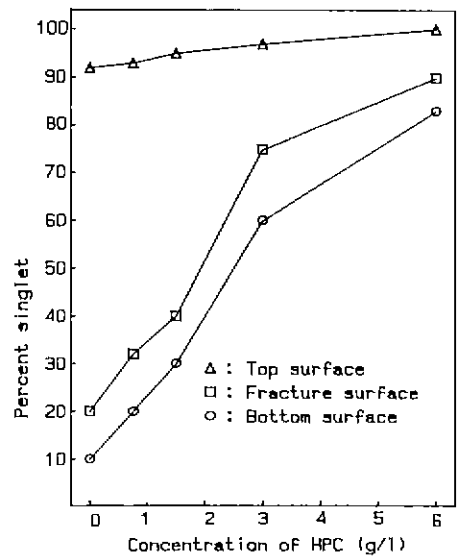


Fig. 4. Effect of HPC addition on avoiding of multiplet formation in synthesizing hydrated zirconia powder. 0.5 M $Zr(n-OC_4H_9)_4$ was hydrolyzed with 5 ml/min flow rate of 3 fold mole of 0.5 M hydrolysis water.

이와 같이 分散劑 HPC를 添加하고 加水分解함으로써 生成粒子的 單分散性和 單一體性이 거의 完全히 解決되나 一般의 生成粒子的 크기가 작아지고 收率은 낮아지는 傾向이었다. 그 結果를 Fig. 5에 실었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 HPC의 濃도가 0에서 0.75 및 6 g/l로 增加됨에 따라 粉體의 平均粒子 크기는 4.0에서 2.0 및 1.2 μm로 減小하였다. 實驗結果 反應收率은 각각 80%, 70%로서 HPC의 濃도가 커지면 粒子 크기는 減

小하였으며, 收率 또한 減少하였다.

凝集速度는 粒子數의 密度에 關係되므로 多重粒子的 形成없이 單一體性의 粒자를 높은 收率로 얻기 위하여는 粒子的 生成過程에서 凝集을 防止하는 靜電氣學的, 立體學的인 方法이 강구되어야 한다. 즉 單分散, 非凝集의 微粉體를 成功적으로 合成하기 위하여는 粒子 生成過程에서 미리 添加한 分散劑가 立體學的으로 安定된 物理的인 吸着을 하여 成長하는 粒子的 表面과 化學的인

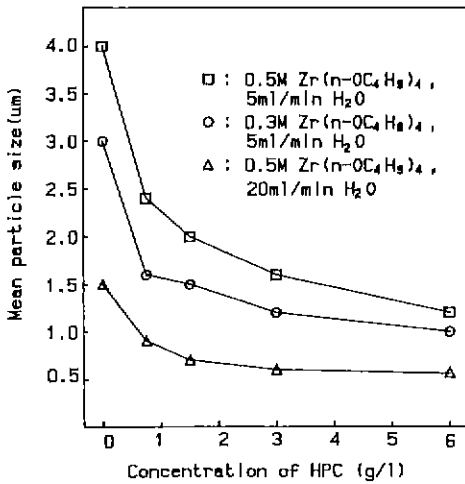


Fig. 5. Effect of HPC addition on particle size in synthesizing hydrated zirconia powder. Zr(n-OC₄H₉)₄ was hydrolyzed with 3 fold mole of 0.5 M hydrolysis water.

結合을 하지 않아야 하며, 따라서 反應生成物이 分散劑가 吸着된 層을 통하여 擴散할 수 있어 成長하는 粒子의 構造에 影響을 주지 않아야 한다. 그러므로 진한 濃度의 出發溶液에서는 이들 多重體의 形成 및 凝集을 防止하기 위하여 適當한 分散劑를 加水分解出發溶液에 미리 添加 溶解하여야 한다. Zr(n-OC₄H₉)₄의 加水分解에 의한 水和지르코니아 粉體를 合成하는 本 研究의 경우에서도 一般적으로 많이 使用하는 分散劑 HPC²⁵⁾를 미리 加水 分解出發溶液에 添加 溶解하여 加水分解實驗을 한 結果 진한 濃度에서도 多重體粒子의 生成을 防止할 수 있어 所期의 目的을 達成할 수 있었다.

3.3. 熱分析

0.3 M Zr(n-OC₄H₉)₄를 0.5 M H₂O 3배몰량 1 ml/min의 條件으로 加水分解하여 인은 水和지르코니아 粉體를 未洗滌 및 물로 1회 洗滌한 뒤 80℃에서 오븐 乾燥한 試料에 대하여 DSC 및 TGA 分析을 하였으며 그 結果를 Fig. 6에 실었다.

未洗滌粉體의 DSC의 結果에서는 250℃까지의 領域에서 吸熱봉우리가 나타났고 250℃와 400℃ 사이에서 그리고 460℃에서 發熱봉우리가 나타났는데, 250℃까지의 넓은 領域에서의 吸熱은 H₂O와 殘留알코올의 脫着에 의한 것이며, 250℃와 400℃ 사이의 發熱은 部分未加水 分解 알콕사이드 化學種의 分解酸化에 의한 것이며, 460℃에서의 發熱은 無晶質 ZrO₂가 準安定 正方晶으로 結晶化하는데 따른 것이다. 그러나 물로 洗滌한 粉體의

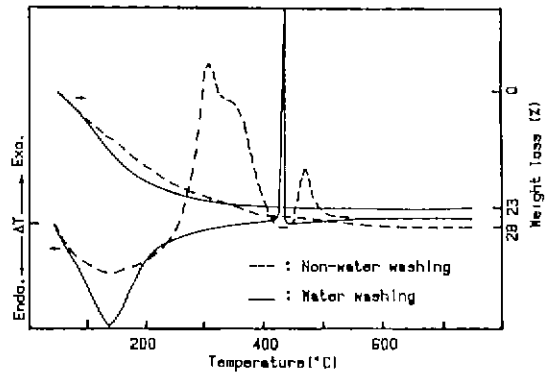


Fig. 6. DSC and TGA curve of hydrated zirconia powder.

DSC의 結果에서는 120℃ 부근의 吸熱과 420℃에서의 發熱봉우리가 나타났는데, 물로 洗滌한 粉體에서는 粉體내의 殘留알코올이 제거되었기 때문에 吸着水の 脫着에 의한 좁은 띠의 吸熱봉우리가 120℃ 부근에서 나타났으며, 部分未加水 分解 알콕사이드 化學種은 水洗工程에서 完全加水 分解를 일으키고 이 結果로 生成된 부탄올은 洗液으로 移動하여 粉體에서 除去되었기 때문에 部分未加水 分解 알콕사이드 化學種의 分解酸化에 따른 發熱봉우리가 나타나지 않았고, 無晶質 ZrO₂의 結晶化에 의한 420℃에서의 發熱봉우리가 나타난 것이다. Fig. 6에서 TGA 曲線을 보면 물로 洗滌한 粉體는 加熱工程에서의 恒량이 될 때까지의 全體 무게減量인 23%의 80%에 해당하는 무게減量을 보였고, 420℃에서 무게減량이 거의 정지하였다. 그러나 未洗滌粉體는 加熱工程에서의 恒량이 될 때까지의 全體 무게減量인 28%의 65%에 해당하는 무게減量을 보였으며 560℃까지 완전한 무게減량이 이어졌다. 300과 520℃ 부근의 약간 두드러진 무게減量은 僅少하게 殘留된 有機物의 分解酸化와 炭화된 炭素의 酸化除去에 따른 것으로 판단된다.

3.4. 가스크로마토그래피 및 赤外線分光分析

本 研究에서는 水和지르코니아 粉體를 Zr(n-OC₄H₉)₄의 에탄올溶液을 H₂O를 에탄올로 희석시킨 加水分解反應水로 加水 分解하여 合成하였다. 따라서 合成된 水和지르코니아 粉體가 分散되어 있는 分散媒에는 에탄올, H₂O, 부탄올이 포함되어 있으며 여기에 分散되어 있는 水和지르코니아 粉體에는 分散媒들이 吸着되어 있을 것이기 때문에 乾燥粉體의 熱處理工程에서 이 分散媒들이 逸散하게 될 것이므로 이것을 GC와 IRS를 사용하여 分析하고, 그 結果를 解析 考察하여 3.1項에서 言及한 바와 같이 合成된 水和지르코니아 粉體가 에탄올에 相

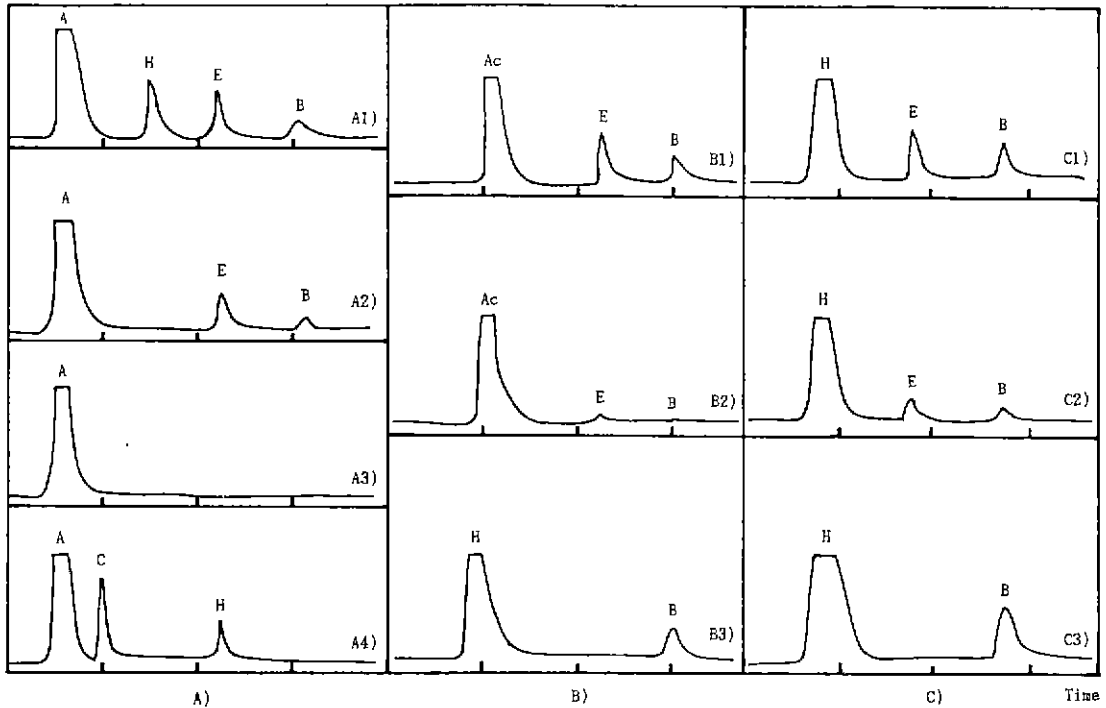


Fig. 7. Gas chromatograms of hydrated zirconia powder

- A) From gas evolved by heat treating the powder for 1 hour. A1) At 120°C, A2) At 180°C, A4) At 300°C, A3) From purged air, obtained after drying and washing the powder with air at 180°C for 1 hour each
- B) From wash liquid obtained after washing the powder, B1) With acetone, one time washing, B2) With acetone, three times washing, B3) With water, one time washing after washing three times with acetone
- C) From wash water obtained by washing the powder heat treated for 1 hour, C1) At 80°C, C2) At 120°C, C3) At 180°C

A): Air, Ac): Acetone, B): Butanol, C): CO₂, E) Ethanol, H): H₂O

當量 溶解되며 水洗를 거친 粉體는 에탄올에 不溶性으로 되는 理由를 究明하고자 하였다.

Fig. 6의 熱分析 結果에서 물로 洗滌하지 않은 水和지르코니아 粉體가 250과 400°C 사이에서 發熱봉우리를 나타낸 것을 部分未加水分解 알콕사이드 化學種이 分解 酸化되는 것에 起因하는 것으로 판단하였는데, 이것을 더 確認하기 위하여 熱分析의 結果를 參考로 未水洗 乾燥粉體를 120, 180 및 300°C로 昇溫시켜 그 溫度에서 각각 1時間씩 等溫維持하여 熱處理하는 工程에서 發生한 氣體를 GC分析하였으며, 그 結果를 Fig. 7 A)에 示었다. 120과 180°C의 結果에서는 H₂O, 에탄올, 부탄올이 檢出되었는데 이는 水和지르코니아 粉體에 吸着되어 있던 물과 알코올이 脫着된 것에 起因한다. 180°C에서 1時間 等溫維持 후 試料를 空氣로 洗滌하면 그 후에는 分散

媒成分의 氣體가 檢出되지 않았다. 300°C의 結果에서 CO₂와 H₂O가 檢出되었는데 이는 알콕사이드基의 分解酸化에 起因한다. 그런데 加水分解하여 合成한 水和지르코니아 懸濁液을 遠心分離한 후 沈澱物을 아세톤에 分散시키고 遠心分離하여 洗滌液을 回收하는 方法을 3回 실시하여 각각의 遠心分離液을 GC로 定性分析한 結果 처음에는 Fig. 7 B1)에서 보는 바와 같이 아세톤, 에탄올 및 부탄올이 檢出되었으나 3회째의 遠心分離液에서는 Fig. 7 B2)에서 보는 바와 같이 부탄올이 거의 檢出되지 않았으며, 아세톤으로 3回 洗滌한 뒤의 沈澱物을 다시 물에 分散시킨 후 遠心分離한 水洗液에서는 Fig. 7 B3)에서 보는 바와 같이 부탄올이 檢出되었다. 아세톤으로 3回 洗滌하면 水和지르코니아 粉體에 吸着되어 있던 물, 에탄올 및 부탄올은 완전히 除去된다는 것을 보여주며,

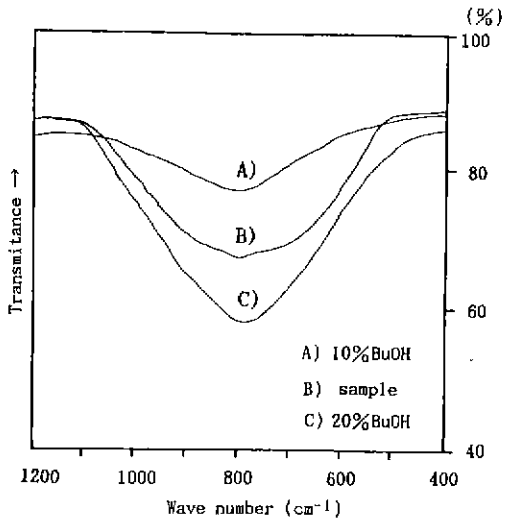


Fig. 8. IR spectra of wash water of dried hydrated zirconia powder. Hydrated zirconia powder was dried at 180°C for 1 hour to expel adsorbed water, ethanol and butanol. Then 1g of dried hydrated zirconia powder was dispersed ultrasonically in 10 ml of water for 1 hour. Finally the suspension was centrifuged to get wash water.

아세톤으로 3회 洗滌한 후 沈澱物을 물에 分散시킨 뒤의 遠心分離液에서 부탄올이 다시 檢出된 것은 이것이 元來水和지르코니아 粉體에 附着되어 있던 것이 아니고 알콕사이드의 部分未加水分解 化學種으로 남아 있던 부틸基가 洗滌分散媒인 充分한 H₂O로 加水分解가 完結되므로써 生成된 것으로 판단된다.

또한 母液分離한 후 80°C에서 乾燥한 粉體 및 120°C에서 1時間 維持한 粉體를 H₂O에 分散시킨 다음 遠心分離한 洗液에서는 Fig. 7 C1 및 C2)에서는 보는 바와 같이 에탄올과 부탄올이 檢出되었는데 이것은 이 溫度까지 알코올類가 粉體에서 完全히 逸散하지 못한 것을 말하며, 180°C에서 1時間 維持한 粉體를 H₂O에 分散시킨 다음 遠心分離한 洗液에서는 Fig. 7 C3)에서 보는 바와 같이 부탄올만이 檢出되었는데 이 溫度에서 空氣로 洗滌한 試料에서는 에탄올과 부탄올이 檢出되지 않았던 事實과 견주어 보면 여기에서 檢出된 부탄올은 部分未加水分解 알콕사이드 化學種이 分散媒로 쓴 H₂O에 의하여 加水分解한 데에 起因한 것으로 판단된다.

위와 같은 實驗結果에서 Zr(n-OC₄H₉)₄의 에탄올溶液을 3倍물量的의 H₂O를 에탄올로 희석시킨 加水分解反應水로 加水分解하여 球形, 單分散, 單一體의 非凝集性水和지르코니아 粉體를 合成하는 경우에 粉體로부터 反應

母液을 分離한 후 粒子間의 殘留母液을 除去한 目的으로 알코올類를 洗滌液으로 계속 使用함은 不可하다는 事實과, 反應母液을 分離한 후 粒子間의 殘留母液을 3回 程度 아세톤으로 洗滌除去하고 그 後에는 粉體를 充分한 洗滌水에 分散시켜 洗滌함으로써 部分未加水分解 알콕사이드 化學種을 完全加水分解시키면 알코올親和性의 化學種에 의한 粒子의 溶出現象의 要因이 除去된다는 事實을 알게 되었다. 이렇게 함으로써 粒子間에 殘留되어 粒子들의 凝集을 增進시키는 殘留反應母液을 보다 效率的으로 除去할 수 있고, 同時에 粒子의 溶解度를 減여 收率을 向上시킬 수 있었다.

4. 結 論

Zr(n-OC₄H₉)₄의 에탄올溶液을 H₂O를 에탄올로 희석시킨 加水分解反應水로 加水分解하여 球形, 單分散, 單一體, 非凝集이며 1 μm 以下の 粒徑의 水和지르코니아 粉體를 合成하기 위하여서는 알콕사이드의 濃도가 0.1 M 以下이어야 하였는데 이보다 묽은 溶液에서는 收率이 낮았으며, 收率을 높이고자 진한 溶液을 사용하였을 때에는 生成된 粒子의 密度가 너무 커서 多分散이며 多重體性인 粒子가 形成되었다.

HPC를 分散劑로 사용하여 加水分解한 結果, 添加 HPC濃도 3, 6 g/l인 알콕사이드濃도 0.1, 0.3, 0.5 M과 加水分解反應水濃도 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M의 相當히 넓은 範圍의 實驗條件에서 球形, <1 μm 粒徑, 非凝集의 粉體가 單分散性과 單一體性이 동시에 거의 完全히 向上 解決되어 合成되었다.

HPC의 濃도가 增加됨에 따라 收率은 약간 減少하며 形成粒子의 크기는 작아지는 傾向을 보였다. 또한 合成 粉體를 아세톤으로 洗滌한 후 H₂O로 洗滌함으로써 粉體의 分散洗滌媒로서의 에탄올에 의한 溶出을 防止할 수 있었고, 凝集의 큰 原因 중의 하나인 粉體 사이의 殘留母液에 의한 젤 生成의 根源을 除去할 수 있었다.

後 記

本 研究은 1986年度 文敎部 自由課題 學術研究費에 의하여 이루어졌음.

REFERENCES

1. V.K. La Mer and R.H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed hy-

- drosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(11), 4847-4857 (1950).
2. V.K. La Mer and R.H. Dinigar, "The Limiting Degrees of Supersaturation of the Sparingly Soluble Sulfates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 380-385 (1951).
 3. E. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, R.L. Pober and H.K. Bowen, "Processing Monosized Powders," pp. 315-333, in *Ultrastructural Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John-Wiley and Sons, New York, 1984.
 4. B. Fegley and E.A. Barringer, "Synthesis, Characterization and Processing of Monosized Ceramic Powders," pp. 187-197, in *Better Ceramics through Chemistry*, Edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, New York, 1984.
 5. W. Stober and A. Fink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
 6. M.D. Sacks and T.Y. Tseng, "Preparation of SiO₂ Glass from Model Powder Compacts: I, Formation and Characterization of Powders, Suspensions and Green Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 526-532 (1984).
 7. K. Yoshizawa, Y. Sugoh and Y. Ochi, "Controlled Growth of Monodispersed Spherical Silica by a New Synthesis Process," *Science of Ceramics*, **14**, 125-131 (1987).
 8. K. Nakanish and Y. Takamiya, "Growth of Seeded Silica from Si(OEt)₄ in Ethanol," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(7), 719-724 (1988).
 9. G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski IV, "Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction," *J. Non-Cryst Solids*, **104**, 95-106 (1988).
 10. T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of Ti(OC₂H₅)₄," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**(5), 261-266 (1985).
 11. T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Formation of Monodispersed Ta₂O₅ Powders," *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771-2774 (1986).
 12. K. Nakanishi, Y. Takamiya and T. Shimohira, "Preparation of Monodispersed Spherical Ta₂O₅·nH₂O Particles with Controlled Size," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **94**(1), 1023-1028 (1986).
 13. D.C. Bradley and W. Wardlaw, "Zirconium Alkoxides," *J. Chem. Soc.*, **73**, 280-285 (1951).
 14. K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch and J.S. Smith, "Preparation of Ultra High Purity Submicron Refractory Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(7), 372-375(1965).
 15. K.S. Mazdiyasi, "Powder Synthesis from Metal Organic Precursors," *Ceram. Int.*, **8**(2), 42-56 (1982)
 16. E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Metal Hydrous Oxides," *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 1193-1210 (1978).
 17. E. Matijevic, "Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides-A Fascinating Field of Colloid Science," *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22-29 (1981).
 18. B. Fegley, Jr., P. White and H.K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO₂ and Y-doped ZrO₂ Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8), 1115-1120 (1985).
 19. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**(9), 585-586 (1985).
 20. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodispersed ZrO₂ Powders," *Ceram. Int.*, **13**, 35-40 (1987).
 21. B.E. Yoldas, "Zirconium Oxides Formed by Hydrolytic Condensation of Alkoxides and Parameters that Affect Their Morphology," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080-1086 (1986).
 22. Hee-Tai Eun, Jhun Rhee, "Synthesis of Zirconia Powders for High Performance Ceramics," M.S. Thesis, Inha University, Incheon, Korea (1989).
 23. Seok-Keun Lee, Masaki Ikeda and Nobuyasu Mizutani, "Influence of Alcoholic Solvents on the Formation of Monodispersed Particles by Hydrolysis of Zirconium Tetra-n-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 300-304 (1991).
 24. Jhun Rhee and Dong-Soo Jo, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Powder by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(2), 167-175 (1991).
 25. Jau-Ho Jean and Terry A. Ring, "Processing Monosized TiO₂ Powders Generated with HPC Dispersant," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12), 1574-1577 (1986).