Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 5, pp. 594~600, 1995.

저농도의 HPC 영역에서 에멀젼법에 의해 제조된 구형 알루미나 분말의 입자 크기 변화

안치원 · 박건식 · 유한수 · 조 건 · 이영우* · 양명승*
한국과학기술원 무기재료공학과
*한국원자력연구소
(1994년 12월 23일 접수)

Change of Particle Size of Spherical Alumina Powders Prepared by Emulsion Method in the Region of Low Hydroxypropylcellulose Concentration

C. W. Ahn, K. S. Park, H. S. Yoo, K. Cho, Y. W. Lee* and M. S. Yang*
Korea Advanced Institute of Science and Technology
*Korea Atomic Energy Research Institut
(Received December 23, 1994)

요 약

Aluminum sec-butoxide($Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$)를 n-octanol/acetonitrile 혼합용매 중에서 가수분해시켜 alumina 구형 겔 분말을 제조하였다. Hydroxypropylcellulose(HPC)의 농도를 0.005, 0.01 및 0.05 g/l 등의 저농도로 하고, emulsion 상태에서 10분과 360분간 aging 시킴으로써 입자의 성장을 유도하였다. Alumina 건조 겔 분말의 평균 입자 크기는 HPC의 농도가 0.005 g/l에서 0.05 g/l로 증가함에 따라, emulsion 상태의 aging 시간이 10분일 경우 1.4 μm에서 3.5 μm로 증가하였고, emulsion 상태의 aging 시간이 360분일 경우 1.9 μm에서 4.1 μm로 증가하였다. 또한 각각의 HPC 농도에서 emulsion 상태에서의 aging 시간이 10분에서 360분으로 증가하면 alumina 건조 겔 분말의 평균 입자 크기는 증가하였다. HPC의 농도가 증가함에 따른 평균 입자 크기의 증가를 분산제로 작용하는 HPC로 둘러싸이지 않은 alkoxide emulsion에서 유래되는 입자 성장으로 설명하였다. 생성된 건조 겔 분말은 1150℃에서 1시간 하소하여 α-alumina로 전이되었다.

ABSTRACT

Spherical alumina gel powders were produced by hydrolysis of aluminum sec-butoxide ($Al(sec\text{-}OC_4H_9)_3$) in a n-octanol/acetonitrile mixed solvent. The enlargement of particle size was induced by increasing HPC (hydroxypropylcellulose) concentration (0.005, 0.01, and 0.05 g/l) and emulsion-state aging time (10 min and 360 min). Mean particle sizes of dried alumina gel powders increased from 1.4 μm to 3.5 μm at 10-min emulsion-state aging time and from 1.9 μm to 4.1 μm at 360-min emulsion-state aging time as HPC concentration increased from 0.005 g/l to 0.05 g/l. At the same HPC concentration, particle size of dried alumina gel powder increased with increasing of emulsion-state aging time from 10 min to 360 min. The increase in the average particle size of dried alumina gel powder with increase in HPC concentration was interpreted as the enlargement of particles from alkoxide emulsions unprotected by HPC. The produced dried gel powder calcined at 1150℃ for one hour transformed to α-alumina.

Key words*: *Alumina, Powders, Particle size distribution, Emulsion, Sol-gel process

1. 서 론

Aluminum alkoxide의 가수분해에 의한 alumina 졸의 제조는 B. E. Yoldas[1] 및 J. C. Ching과 L. C. Klein[2,3] 등에 의하여 연구되었다. 이들은 물과 알콜을 용매로 사용하여 투명한 alumina 겔을 합성하였음을 보고하였다.

한편 D. L. Catone 등[4]은 물을 용매로 사용하였고, Na_2SO_4를 촉매로 사용하여 aluminum alkoxide의 가수분해에 의해 구형의 alumina 분말이 생성됨을 관찰하였다. 그러나 D. L. Catone 등에 의한 alumina 분말 제조 방법은 촉매로 사용한 Na_2SO_4로부터 유래되는 alkali계 불순물(Na) 때문에 고순도의 alumina 분말을 제조하기가 어렵다.

최근에 T. Ogihara 등[5,6]은 n-octanol/acetonitrile의 혼합용매를 사용하여, 촉매의 사용없이 구형의 alumina 분말을 제조하는 방법을 연구하여 보고하였다.

또한 S. K. Lee 등[7]은 alkoxide와 n-octanol/acetonitrile 혼합용매를 사용한 실험에서 혼합용매와 alkoxide 간의 상분리에 의해 생성된 alkoxide emulsion들을 light scattering 방법을 사용하여 관찰하였다. 이때 상분리된 alkoxide는 평균입경 327 nm 크기의 alkoxide emulsion들을 형성하며 emulsion 내의 alkoxide가 물 용액과 반응시 가수분해되어 평균입경 200 nm 크기(alkoxide emulsion 크기에서 38.8% 수축)를 갖는 alumina 건조 겔 분말이 생성됨을 확인하였다. 그들은 또한 alkoxide는 emulsion의 형태로만 존재하는 것은 아니고 일부는 emulsion 외부의 용액내에 존재하여 가수분해 후 oligomer의 형태로 존재하기도 한다고 하였다.

Emulsion을 생성시킨 후 가수분해에 의한 alumina 건조 겔 분말 제조시 분산제로 사용되는 hydroxypropylcellulose(HPC)의 역할은 T. A. Ring 등[8,9]에 의하여 연구되었다. 그들은 HPC가 불균일 핵생성 자리(heterogeneous nucleation site)로 작용하지 않으며, 입자 표면에 물리적으로 흡착되어 입자들 사이에 입체적인 반발력(steric repulsion force)을 갖게 함으로써 입자간 응집을 억제하는 역할을 한다고 보고하였다.

이와같은 HPC의 효과에 의해 단분산 구형의 분말을 제조하는 방법은 T. A. Ring[8,9] 등에 의해 Ti-alkoxide의 가수분해와 관련하여 연구되었으며, zirconia[10,11] 등의 계에서도 적용되었다.

한편 T. Ogihara 등[5,6]이 alumina 겔 분말을 제조하기 위해 사용한 HPC의 농도는 0.05~1.0 g/l의 영역이었으며 alkoxide emulsion으로부터 평균 입자 크기가 0.3 μm인 alumina 건조 겔 분말을 제조하였다.

본 연구에서는 n-octanol/acetonitrile 혼합용매를 사용하였고, HPC가 emulsion들간에 입체적 반발력을 형성하여 emulsion들간의 응집 또는 합일(coalescence)을 억제하는 임계 HPC 농도라고 T. Ogihara 등[5]이 보고한 HPC 농도 0.2 g/l보다 낮은 농도 영역인 0.005~0.05 g/l의 HPC 농도에서 실험하였다.

또한 0.005~0.05 g/l의 HPC 농도 범위에서 emulsion 상태의 aging 시간에 따른 alumina 입자의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포의 변화를 관찰함으로써 다양한 크기의 구형 alumina 건조 겔 분말의 제조 가능성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 조제

본 연구에서는 출발 alkoxide로 aluminum sec-butoxide(이하 ASB, Fluka)를 사용하였으며, 이를 n-octanol (Junsei, GR)/acetonitrile(Junsei, GR)의 공통용매 하에서 물 용액(water solution)과 반응시켰다.

ASB 용액은 전체 용액의 0.05 M(모든 농도는 전체 용액 기준)에 해당되는 중량의 ASB를 칭량하여 전체 용액의 30 vol%에 해당되는 n-octanol에 첨가하고, 60℃의 물중탕 내에서 2시간 동안 용해시켜 제조하였다. HPC 용액은 HPC를 전체 용액의 0.005, 0.01 및 0.05 g/l의 농도에 해당되는 중량들을 칭량하여 각각 전체 용액의 20 vol%에 해당되는 n-octanol에 첨가하여 균일하게 혼합하여 제조하였다.

가수분해에 필요한 물 용액은 n-octanol : butanol의 부피비가 9 : 1인 용매(전체 용액의 10 vol%)에 전체 용액의 0.05 M 농도에 해당하는 부피의 고순도 증류수(10 MΩ)를 첨가하여 용해시켜 제조하였다. 준비한 용액들은 ASB 용액, HPC 용액, acetonitrile 및 물 용액이며 각 용액들의 농도조건을 Table 1에 나타내었다. 또한 실험 순서의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. Emulsion의 형성 및 emulsion 상태의 aging

ASB 용액(30 vol%)에 HPC 용액(20 vol%)을 혼합하여 균일하게 분산시켰으며, 여기에 acetonitrile(40 vol%)을 첨가하여 5분간 stirring 함으로써 emulsion 용액(전체 용액의 90 vol%)을 제조하였다.

이와같이 제조한 emulsion 용액을 25℃에서 각각 10분과 360분간 aging 시켰다.

2.3. 구형의 alumina 겔 분말 제조 및 분석

Emulsion 상태에서 aging 한 후 emulsion 용액에 물 용액(10 vol%)을 첨가하여 ASB를 가수분해 시켰다. 반응온도는 25℃로 하였으며, 5분간 stirring 한 후 60분간 aging 시켰다.

생성된 alumina 겔 분말을 원심분리법으로 침강시켰으며, 150℃에서 24시간 건조하여 건조 겔 분말을 제조

Table 1. Formulation of Prepared Solutions for Experiment

Solution	Solvent	Volume of Solvent [%]	Solute	Concentration of Solute	Molecular Weight of Solute [g/mole]
ASB Solution	n-Octanol	30	ASB	0.05 [M]	246
HPC Solution	n-Octanol	20	HPC	0.005~0.05 [g/l]	~100,000
Acetonitrile	Acetonitrile	40	–	–	–
Water Solution	n-Octanol : Butanol (9 : 1)	10	Water	0.05 [M]	18
Total		100	–	–	–

ASB represents aluminum sec-butoxide. HPC represents hydroxypropylcellulose.

하였다. 건조 겔 분말을 930℃ 및 1150℃에서 각각 1시간씩 하소하였다.

생성된 건조 겔 분말 및 하소 분말의 입자의 형상, 크기 및 크기 분포를 SEM으로 관찰하였으며, XRD 및 FT-IR을 사용하여 생성상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성 alumina 건조 겔 분말의 입자크기에 대한 HPC 농도의 영향과 emulsion aging 시간의 영향

본 실험에서 제조된 alkoxide emulsion의 형성 과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 ASB 용액에 acetonitrile을 첨가하면 n-octanol/acetonitrile의 혼합용매에서 ASB의 용해도가 급격히 감소하여 용액은 갑자기 과포화 상태로 된다. 이때 ASB는 emulsion 상태로 석출되며 ASB emulsion이 빛을 산란시켜 백탁현상이 일어난다[7].

본 실험에서 제조한 백탁한 alkoxide emulsion 용액을 10분 간 aging 한 후 물 용액을 첨가하여 가수분해하여 원심분리한 후 건조한 겔 분말의 미세구조를 *Fig. 2*에 나타내었다. 모든 실험조건에서 구형의 분말이 생성되었으며 입자의 크기는 sub-μm에서 10 μm order의 크기 분포를 나타내었다. 각 실험조건에서의 생성된 겔 분말의 누적 입자 크기 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 HPC 농도 조건에서 emulsion 상태로 aging 시간이 10분에서 360분으로 증가되면 생성되는 건조 겔 분말의 크기가 다소 증가함을 알 수 있다.

Table 2에 각 실험조건에서 생성된 alumina 겔 분말의 평균 입자 크기(D)와 표준편차(S : standard deviation) 및 분산(dispersion=S/D)을 나타내었다. HPC의 농도가 0.005 g/l에서 0.01, 0.05 g/l로 증가하면 생성된 alumina 겔 분말의 평균 입자 크기는 emulsion 상태의 aging

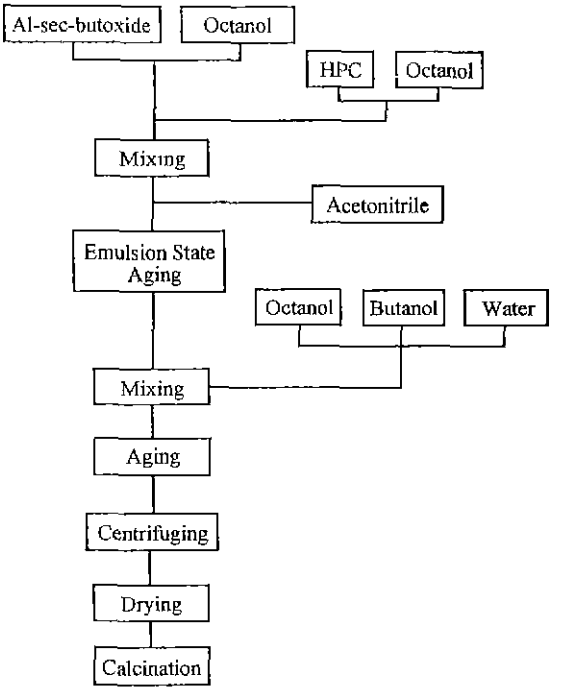

Fig. 1. Experimental procedure for preparing alumina powders.

시간이 10분일 경우 1.4 μm에서 각각 3.0 μm와 3.5 μm로 증가하였고, emulsion 상태의 aging 시간이 360분일 경우 1.9 μm에서 각각 3.6 μm와 4.1 μm로 증가하였다.

이와같은 평균 입자 크기의 증가현상은 emulsion 내부에 존재하는 ASB와 n-octanol/acetonitrile 혼합 용매 중에 녹아 있는 ASB가 첨가된 물 용액에 의해 가수분해될 때 혼합용매 중에 용해되어 있는 ASB로부터 생성된 oligomer(2~20개의 분자가 모인 중합체)가 emulsion

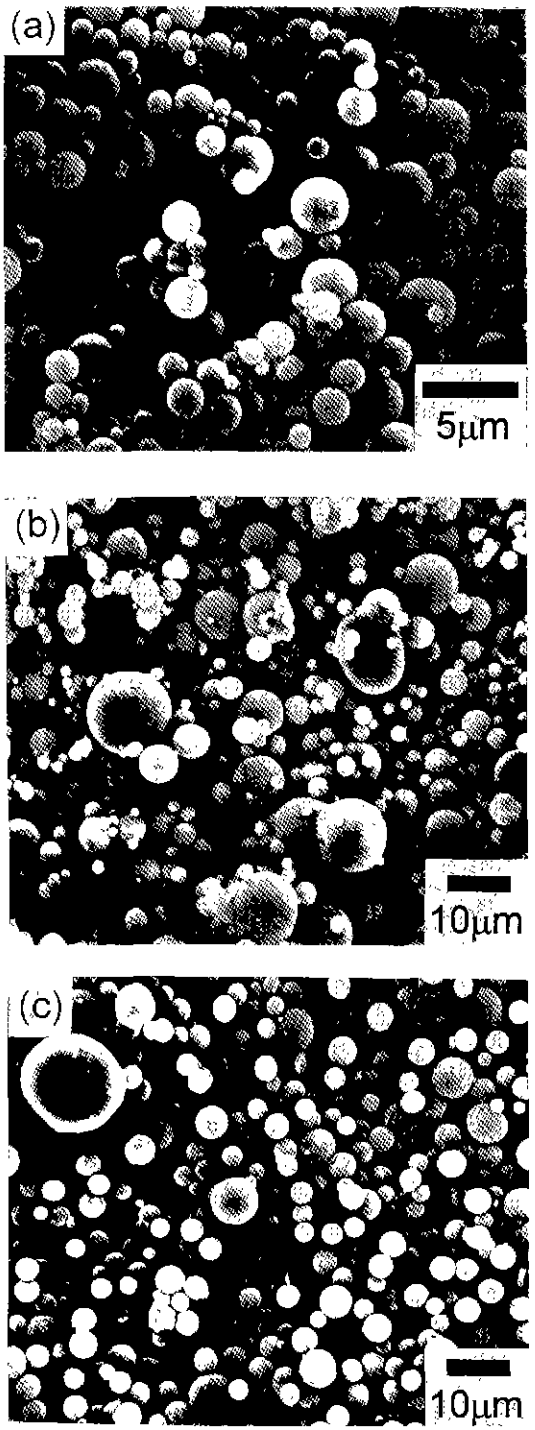

Fig. 2. SEM morphologies of dried alumina gel powders prepared with various HPC concentrations; (a) 0.005 g/*l*, (b) 0.01 g/*l* and (c) 0.05 g/*l* (emulsion aging time=10 min.).

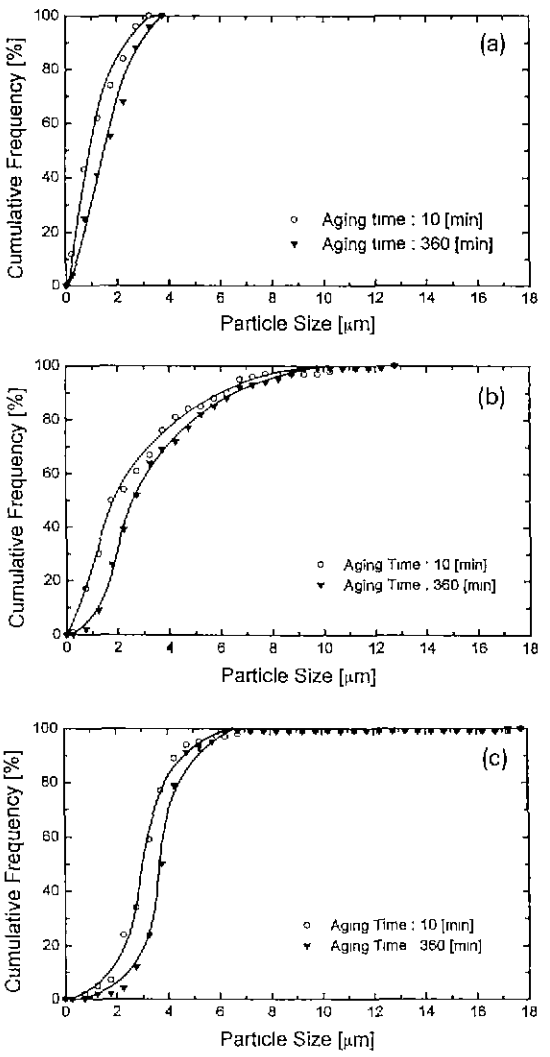

Fig. 3. Cumulative particle size distributions of dried alumina gel powders prepared with various HPC concentrations; (a) 0.005 g/*l*, (b) 0.01 g/*l* and (c) 0.05 g/*l* ([ASB]=0.05 M and [H_2O]=0.05 M).

내의 가수분해 된 겔 입자로 확산하여 겔 입자 표면에서 핵생성 됨으로서 입자크기가 성장한다는 S. K. Lee 등[7]의 연구결과를 인용하여 설명할 수 있다. 즉 HPC가 첨가된 경우 HPC의 농도가 비교적 높을 때는 HPC의 농도가 비교적 낮을 때보다 HPC에 의해 둘러 싸이는 emulsion의 갯수가 상대적으로 증가하고 HPC에 의해 둘러 싸이지 않은 emulsion의 갯수는 상대적으로 감소하게 되는데 이때 물 용액을 첨가하여 생성된 oligomer가

Table 2. Particle Size Data for Dried Alumina Gel Powders Obtained with Different HPC Concentrations and Emulsion-State Aging Time

HPC Concentration [g/l]	Aging Time [min]	Mean Diameter (D) [μm]	Standard Deviation (S) [μm]	Dispersion (S/D)
0.005	10	1.4	1.6	1.2
	360	1.9	2.1	1.1
0.01	10	3.0	3.8	1.3
	360	3.6	4.3	1.2
0.05	10	3.5	3.9	1.1
	360	4.1	4.4	1.1

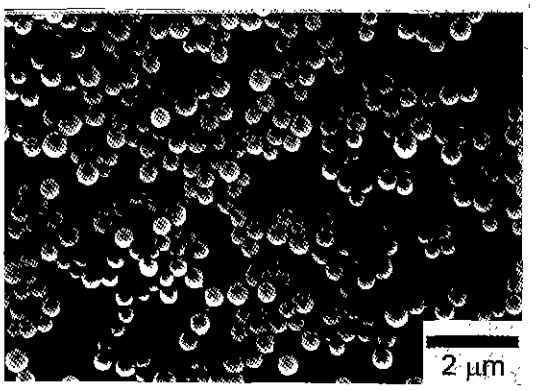

Fig. 4. SEM morphology of dried alumina gel powders (prepared at [ASB]=0.05 M, [H_2O]=0.05 M and [HPC]=0.5 g/l).

확산하여 핵생성에 의해 입자 크기를 성장시킬 수 있는 것은 HPC에 의해 둘러 싸이지 않은 emulsion들이므로 HPC의 농도가 비교적 높은 경우 HPC의 농도가 비교적 낮은 경우보다 핵생성이 가능한 자리의 수는 비교적 적어지게 되므로 상대적으로 입자크기는 증가하게 될 것이다.

Emulsion 상태에서 aging 시간이 길어진 경우, aging 시간 후에 가수분해시켜 생성된 입자 크기가 다소 증가된 이유는 T. Ogihara 등[6]이 보고한 바와같이 emulsion의 응집 또는 합일 현상[12]으로 해석할 수 있다. 그러나 용액 내부에서의 emulsion에 작용되는 dynamic force 등의 고려 없이는 입자크기를 시간에 대한 직접적인 함수로만 고려하기는 곤란하다고 생각한다.

모든 실험조건에서 생성된 건조 겔 분말의 입자크기의 표준편차를 평균 입자 크기로 나눈 분산(dispersion) 값은 1.1~1.3의 값을 가지고 있다.

Oligomer의 확산에 의해 HPC가 둘러 싸이지 않은 alkoxide emulsion으로부터 입자의 크기가 증가한다면 만일 HPC의 농도가 모든 emulsion을 안정화시킬 정도로 충분히 높은 경우는 입자의 선택적인 성장이 힘들어질 것이며 이 경우 비교적 단분산의 작은 gel 입자들을 얻을 수 있을 것이다. 따라서 추가의 실험으로서 T. Ogihara 등[6]이 보고한 emulsion 안정화에 필요한 0.2 g/l보다 더 높은 0.5 g/l의 HPC를 첨가하는 실험을 행하여 보았다. 생성된 건조 겔 분말을 Fig. 4에 나타내었다. 생성된 건조 겔 분말은 비교적 단분산의 입자분포를 가지며 평균 입자 크기가 0.4 μm(표준편차 0.1 μm) 임을 알 수 있다. 이 경우 충분한 HPC가 alkoxide emulsion 주위에 존재함으로서, 그 emulsion 외부의 용액에 존재할 수 있는 alkoxide로부터 가수분해 시 중합된 oligomer가 alkoxide emulsion의 표면에서 핵생성을 일으킬 수 있는 확률을 크게 저하시킨다고 해석할 수 있다.

성장 mechanism에 대한 규명을 위해서 light scattering에 의한 자세한 실험이 필요하나 현재의 실험결과로 유추할 때에 저농도에서의 입자크기의 증가는 HPC에 의해 둘러 싸이지 않는 emulsion으로 oligomer의 확산 및 그 emulsion의 표면에서 확산된 oligomer의 핵생성으로 인한 것이라고 추측된다.

BET 측정 결과 약 54 m^2/g의 비표면적을 얻었으며 이 결과로 보아 porous한 입자로 생각할 수 있다. 따라서 핵생성 결과 얻어진 1차 입자들이 응집되어 구상의 2차 입자를 형성한 것으로 보여진다. Oligomer가 용액내에서 핵생성하여 그 자체가 성장하는 경우도 있을 수 있으나 본 실험에서의 emulsion이 석출된 후 용매내의 alkoxide의 농도는 충분히 낮으므로 이러한 경우가 발생할 수 있는 가능성은 대단히 낮다고 할 수 있다.

3.2. 생성 alumina 겔 분말의 특성

Fig. 5는 생성된 건조 겔 분말과 930℃ 및 1150℃에서 1시간씩 하소한 하소 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 건조 겔 분말은 비정질 상으로서 결정 peak 들은 나타나지 않았다. 이와같은 겔 분말의 비정질 특성은 Yoldas 등[1]이 밝힌 바와같이, 겔 분말의 생성 및 aging 온도가 25℃로 낮기 때문에 $Al(OH)_3$의 비정질의 특성을 나타내는 것으로 보인다. 건조 겔 분말을 930℃에서 1시간 하소함으로써 γ 및 θ 상의 alumina가 생성되었으며, 1150℃에서 1시간 하소한 경우에는 순수한 상의 alumina 만이 생성됨을 알 수 있다. Fig. 6은 겔 분말 및 하소분말의

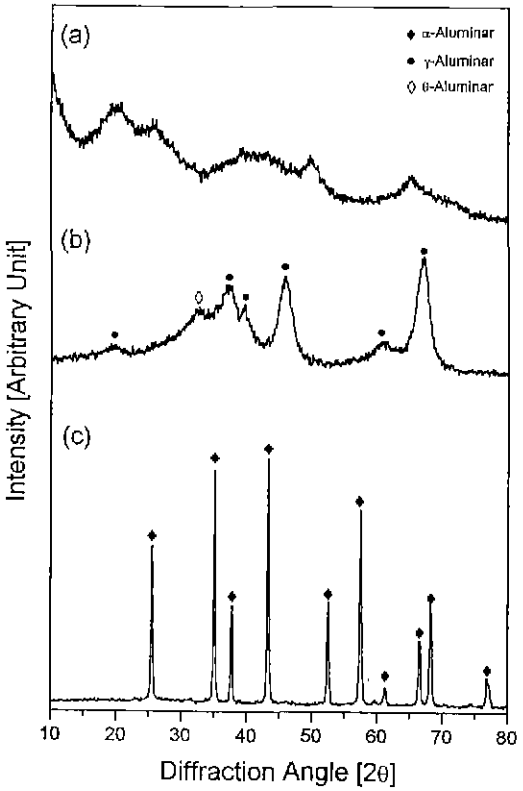

Fig. 5. XRD patterns of (a) dried alumina gel powder (after 150℃ for 24 hr), (b) calcined alumina powder (after 930℃ for 1 hr) and (c) calcined alumina powder (after 1150℃ for 1 hr).

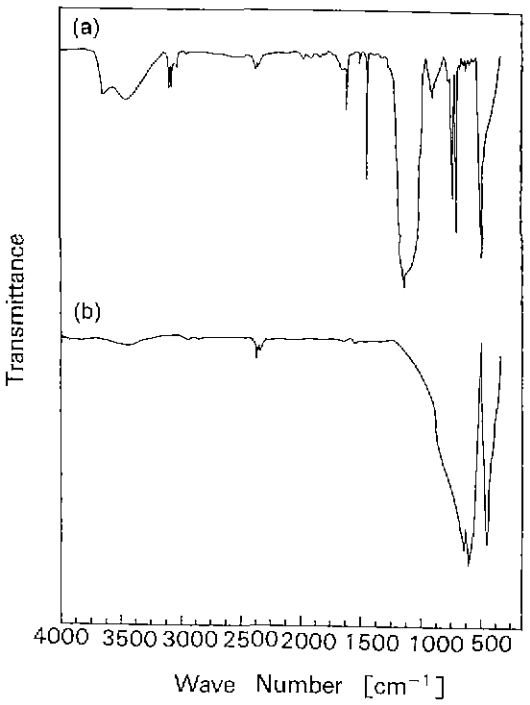

Fig. 6. FT-IR transmittance data of (a) dried alumina gel powders at 150℃, 24 hrs and (b) calcined alumina powders at 1150℃, 1 hr.

FT-IR 분석결과이다. 건조 겔 분말의 경우 1070 cm^{-1}의 Al-OH 간의 bending vibration 흡수 peak을 포함하여 740, 600 및 475 cm^{-1}의 boehmite의 흡수 peak에 해당하는 peak 들이 나타났다[3]. 1150℃에서 1시간 하소한 분말의 경우 전형적인 α-alumina의 결합구조를 나타내는 741, 450 cm^{-1}의 흡수 peak 들이 나타났다[13,14].

4. 결 론

분산제인 HPC의 농도가 0.005~0.05 g/l로 낮은 ASB 용액에 acetonitrile을 첨가하여 emulsion을 생성한 후 emulsion 상태에서 10분과 360분 aging 시킨 후 물 용액을 넣어 가수분해시켜 얻은 생성 겔 분말의 입자는 sub-μm에서 10 μm order의 크기 분포를 가졌다.

HPC의 농도가 0.005, 0.01, 0.05 g/l로 증가하면 생성된 alumina 겔 분말의 평균 입자 크기는 emulsion 상태의 aging 시간이 10분일 경우 1.4 μm에서 3.0 μm와 3.5 μm로 증가하였고, emulsion 상태의 aging 시간이 360분일 경우 1.9 μm에서 3.6 μm와 4.1 μm로 증가하였다. HPC 농도가 증가함에 따라 평균 입자 크기의 증가효과는 HPC에 의해 둘러 싸이지 않은 alkoxide emulsion으로부터 생성하는 셀 입자들의 성장으로 설명하였다.

또한 각각의 HPC 농도 조건에서 emulsion 상태로 aging 시간이 10분에서 360분으로 길어지면 생성되는 건조 겔 분말의 평균 입자 크기가 증가하였다. Aging 효과는 가수분해 시키기 전의 emulsion 상태에서 emulsion 들의 응집 혹은 합일이 건조 겔 입자의 평균 크기를 증가시킨 것으로 해석되나 이 입자크기의 증가는 시간에 대한 함수로만 고려하기는 곤란하다.

REFERENCES

1. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am Ceram Soc Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
2. J.C. Ching and L.C. Klein, "Hydrolysis in Aluminum sec-Butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System: 1, Rheology and Gel Structures," *J. Am. Ceram. Soc*, **71** (1), 83-85 (1988).

3. J.C. Ching and L.C. Klein, "Hydrolysis in Aluminum sec-Butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System: 2, Aging and Microstructure," *J. Am Ceram. Soc.*, **71**(1), 86-90 (1988).
4. D.L. Catone and E. Matijevic, "Aluminum Hydrous Oxide Sols," *Journal of Colloid and Interface Science*, **48**(2), 291-301 (1973).
5. T. Ogihara, H. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida and N. Matsushita, "Preparation of Monodisperse, Spherical Alumina Powders from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9). 2263-2269 (1991).
6. T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, "Formation of Monodispersed Oxide Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxide in Octanol/Acetonitrile Solutions," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(3), 315-320 (1993).
7. S.K. Lee, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Influence of Mixed Solvent on the Formation of Monodispersed Al_2O_3 Powders by Hydrolysis of Aluminum-sec-Butoxide," *J Ceram. Soc. Japan*, **101**(4), 470-474 (1993).
8. J.H. Jean and T.A. Ring, "Processing Monosized TiO_2 Powders Generated with HPC Dispersant," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **65**(12), 1574-1577 (1986).
9. T Ogihara, M. Ikeda, M. Kato and N Mizutani, "Continuous Processing of Monodispersed Titania Powders," *J. Am. Ceram. Soc*, **72**(9), 1598-1601 (1989).
10. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Growth Mechanism of Monodispersed ZrO_2 Particles," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(3), 421-426 (1989).
11. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders," *Ceramics International*, **13**, 35-45 (1987).
12. J.K. Kitchener and P.R. Mussellwhite, "Emulsion Science," Philip Sherman, pp. 77-130, Academic Press, London (1969)
13. J.W. Robinson, "Handbook of Spectroscopy," pp. 99, Vol. 2, CRC Press, Ohio (1974).
14. D. Dolphin and A. Wick, "Tabulation of Infrared Spectral Data," pp. 486, John Wiley & Sons, New York (1977).