

Aluminum Iso-Propoxide에 의한 구형 알루미나 분체의 제조

이진화 · 남기대 · 이동규

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1999년 3월 5일 접수: 1999년 6월 15일 채택)

Preparation of Spherical Alumina Particle from Aluminum Iso-Propoxide

Jin-Hwa Lee · Ki-Dae Nam · Dong-Kyu Lee

Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Nat. Univ.,
(Received March 5, 1999: Accepted June 15, 1999)

ABSTRACT : Spherical alumina powders were prepared by the controlled hydrolysis of aluminum iso-propoxide in a solution consisting of n-octyl alcohol and acetonitrile. As aluminum alkoxide's concentration increased, the particle size was increased and size distribution was more broad. As-prepared particle morphology was not spherical when acetonitrile volume fraction was increased over than 60%. As-prepared amorphous powders crystallized to γ -alumina at 1000°C and converted to α -alumina at 1150°C. The particle morphology was retained after crystallization α -alumina. When aluminum iso-propoxide was used as aluminum source, the optimum preparation condition of spherical alumina was 0.1M AIP, 0.2M H₂O, 0.1g/ℓ HPC with a volume fraction (1/1) of the n-octyl alcohol/acetonitrile, 10min of reaction time and 30min of aging time.

1. 서 론

고도로 정선된 원료를 이용하여 화학조성을 정밀제어하여 생성된 물질을 가공함으로써 우수한 특성을 갖도록 제조되는 파인 세라믹스는 이전에 볼 수 없었던 우수한 물리적, 열적, 생화학적, 광학적 특성이 뛰어나 점차로 용도가 다양해지고 있다[1-3]. 여러 분야에서 많은 응용성을 갖고 있는 세라믹스의 필요조건은 분말 입자의 크기가 극히 미세하고 입도분포가 단분산이고 순도가 높으며 응집이 없는 구형 분말이어야 한다[4]. 일반적으로 서브마이크론의 입자크기를 갖는 세라믹스는 다음과 같은 방법에 의해 만들어진다.

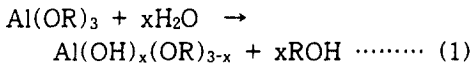
기상법은 금속을 고온에서 증발시켜 기상에서 산화, 탄화, 질화 등의 반응을 일으켜 미립자를 안개모양으로 생성시키는 것이다[5]. 기상법에 의해 얻어진 분체는 입자의 지름도 균일하고 어느 한쪽으로부터 힘이 가해지지 않기 때문에 구

형을 이루기 쉽다는 잇점이 있다. 그러나 대량 생산으로는 적합하지 않으므로 고순도의 정밀한 세라믹스가 요구될 때에 한해서만 사용되는 방법이고 대량으로 분체를 제조하려면 일반적으로 수용액으로부터의 침전반응이 사용된다[6-11].

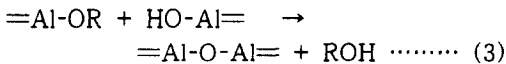
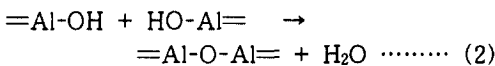
균일용액침전법에서는 수용액의 농도, 온도 등을 변화시킴으로써 생성되는 침전의 크기를 조절 할 수 있다. 수용액을 분무기로 급속히 뿜어내면 안개상태로 건조되어 구상 분체가 얻어지는 방법을 분무 건조법이라 한다[12]. 분무 건조법으로 얻어지는 입자는 탄산염, 수산화물 등이다. 두 종류 이상되는 물질의 분체를 균일하게 혼합하는 것은 지극히 어려우므로 매우 중요한 기술이 되고 있다. 기존의 액상법에서 저온 합성이 가능하고 균일성을 향상시키며 새로운 조성을 가진 복합 세라믹스와 서브마이크론 입자의 합성과 생산 효율성의 증대와 고순도의 세라믹스 합성과 같은 장점을 지닌 sol-gel 법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[13-19].

Sol-gel 법이란 금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 가수분해 및 중축합반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 sol로 만든 다음 적당량의 물을 첨가하여 gel화 시킨 뒤 여러단계의 열처리 과정을 거쳐 비정질 재료, 다결정체, 유리등을 만드는 새로운 무기소재의 제조법이다. Sol-gel 법은 보다 제어된 분체를 비교적 저온에서 생성할 수 있으며 제품의 균질성이 높고 생성되는 분말의 순도가 높으며 종래의 용융법 및 기상반응 등에서 만들 수 없는 새로운 조성의 세라믹스를 만들 수 있는 특징이 있다[1].

단분산 구형 입자 제조에 필요한 조건[19]은 첫째로 반응물의 농도와 금속 알콕사이드와 물의 비가 균일한 핵생성을 촉진하기 위해 적당히 선택되어야 하며, 둘째로 반응물은 핵생성이 시작되기 전에 완벽하게 혼합되어야 하고, 셋째로는 반응물 중 불용성 불순물은 불균일한 핵생성을 억제하기 위해 제거되어야 한다. 일반적으로 친핵성 금속 알콕사이드는 친전자성 물과 반응하여 잔류 알콕시기를 갖고 있는 가수분해된 생성물을 만들어 낸다. 가수분해 생성물의 구조는 출발물질의 농도비와 알콕사이드의 특성과 용매에 영향을 받는다[20]. 알루미늄 입자 제조에 대한 반응은 알루미늄 알콕사이드의 가수분해와 가수분해된 생성물의 중축합반응으로 이루어져 있다. 가수분해반응은 식 (1)과 같다.



이러한 생성물은 중합체를 얻기 위하여 식 (2)와 (3)의 중축합반응을 행한다.



위와 같은 중축합 반응은 물 제거반응(2)과 알코올 제거반응(3)을 통해서 진행되거나 반응 (2)와 (3)이 동시에 일어날 수도 있다[21].

본 연구에서는 분산제로서 hydroxypropylcellulose와 용매는 n-octyl alcohol과 acetonitrile로 이루어진 혼합용매를 사용하여 aluminum iso-propoxide의 가수분해에 의한 구형 알루미늄 입자 제조에 있어서 출발물질의 농도, 반응

온도, 용매 첨가량이 미세한 구형 알루미늄 생성에 미치는 요인을 검토하고 최적조건을 설정하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 실험장치

본 실험에서 사용된 알루미늄 알콕사이드는 분자량 204인 aluminum isopropoxide(이하 AIP로 약함)이며 Aldrich Chemical Co. Inc. 제품이 사용되었다. 용매로는 n-octyl alcohol과 acetonitrile 혼합용매를 사용하였는데 전자는 Hayashi Pure Chemical Ind.의 제품으로서 특급시약을 사용하였고 후자는 Aldrich Chemical Co. Inc. 제품으로서 GC분석용 시약이 사용되었다. 알콕사이드와 함께 가수분해 반응을 일으키는 물은 3차 탈이온 증류수를 사용하였다. 분산제로 쓰인 hydroxypropylcellulose(이하 HPC로 약함)는 분자량이 100,000인 것을 사용하였으며 Aldrich Chemical Co. Inc. 제품이었다. Sonification에 사용된 용매로는 Hayashi Pure Chemical Ind.사의 특급시약용 iso-propyl alcohol을 사용하였다. 실험장치는 경질의 3구 플라스크를 일정온도로 유지하며 마그네틱 교반기로 교반시키면서 반응물을 동시에 혼합하고 밀폐한 후 반응을 시켰다. AIP는 대기중의 수분에 매우 민감하므로 평량시 glove box내에서 행하였다.

2.2. 실험방법

본 실험의 범위에서는 AIP의 양, 첨가되는 물의 양과 분산제의 첨가량에 따른 효과와 반응 및 숙성시간과 온도 변화에 따른 결과를 알아보고자 하였다. 실험과정에서 n-octyl alcohol에 AIP와 HPC를 혼합하고 n-octyl alcohol/acetonitrile의 부피비가 1, 0.71, 0.45인 용매에 증류수를 첨가한 용액을 제조하였다. 실험은 Table 1의 범위에서 Fig. 1의 제조공정으로 실행되었다. AIP, HPC와 용매인 n-octyl alcohol 용액을 투명하게 만들기 위해 아르곤 분위기 glove box에서 2시간 교반하였으며 동시에 acetonitrile과 물 혼합용액을 제조하였다. 두 용액을 교반하에 10~30분간 교반시키고 30분 동안 숙성시킨 후 5000rpm에서 5분간 원심분리시켜 고상입자를 용매와 분리시켰다. 원심분리 후 얻어진 분말을 iso-propyl alcohol을 분산용매로 사용하여 60분간 sonification을 행하였다.

Table 1. Composition of the Starting Materials for AIP Sol

NO	AIP (M)	H ₂ O (M)	HPC (g/ℓ)	n-Octyl Alcohol (ml)	Acetonitrile (ml)	Reaction Time(min)/Temp.(°C)	Aging Time(min)/Temp.(°C)
AIP-1	0.10	0.20	0.10	50	50	10/20	30/20
AIP-2	0.10	0.20	0.10	propanol 50	50	10/20	30/20
AIP-3	0.10	0.20	0.10	heptanol 50	50	10/20	30/20
AIP-4	0.05	0.20	0.10	50	50	10/20	30/20
AIP-5	0.15	0.20	0.10	50	50	10/20	30/20
AIP-6	0.20	0.20	0.10	50	50	10/20	30/20
AIP-7	0.10	0.20	0.10	50	50	10/40	30/40
AIP-8	0.10	0.20	0.10	50	50	10/50	30/50
AIP-9	0.10	0.20	0.10	50	50	10/60	30/60
AIP-10	0.10	0.20	0.10	50	50	10/70	30/70
AIP-11	0.10	0.20	0.10	50	70	10/40	30/40
AIP-12	0.10	0.20	0.10	50	90	10/40	30/40
AIP-13	0.10	0.20	0.10	50	110	10/40	30/40

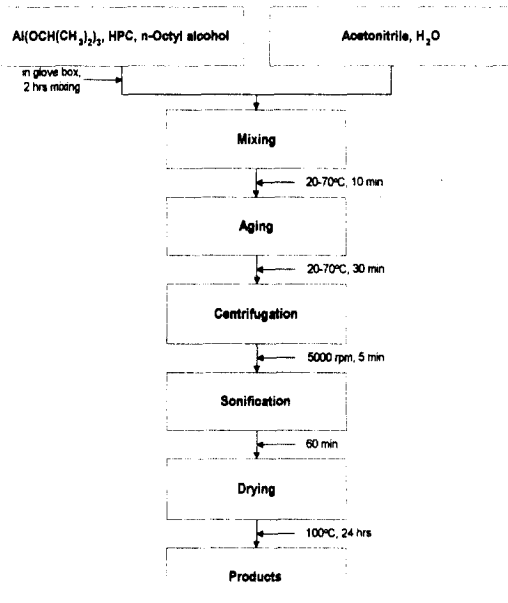


Fig. 1. Preparation procedure of aluminum hydroxide by hydrolysis of AIP.

2.3. 특성분석

열처리온도(400, 800, 1000, 1150°C)에 따른 탈수·불순물 분해거동 및 결정전이 과정을 확인하고 생성물에 남아 있는 유기불순물의 유무를 확인하기 위해서 100°C에서 건조한 합성분말과 열처리된 생성물을 KBr과의 질량 혼합비를 1:200으로 하여 펠렛을 제조한 후 FT-IR (Perkin Elmer Paragon 1000)을 수행하였다.

합성한 분말의 평균 입자 크기와 미세구조를 확인하기 위하여 생성된 분말을 일정량 취하여 iso-propyl alcohol에 분산시킨 후 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi S-2500C)를 사용하여 분체의 표면구조 및 입자크기를 관찰하였다.

각각의 실험조건에서 합성된 분말의 결정성을 알아보기 위해 다양한 온도(400, 800, 1000, 1150°C)에서 일정 시간 동안 열처리한 시료에 대해 X-Ray Diffractometer(Scintag Model XDS 2000)를 사용하여 분말의 결정을 확인하였다.

열적 거동과 결정화 온도를 측정하기 위해 TG와 DTA를 사용하였으며 시료의 분석조건은 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1200°C의 온

도범위에서 질소 분위기 하에서 가열하여 분말의 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

제조한 분말을 100°C에서 건조하고 400, 800, 1000, 1150°C에서 열처리를 한 후 적외선 분광 분석을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

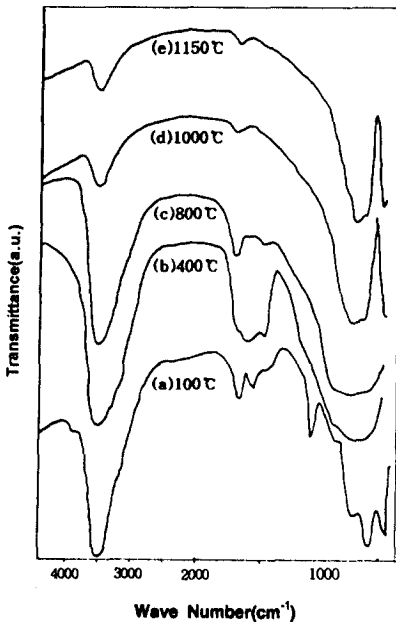


Fig. 2. FT-IR spectra of Al_2O_3 powder synthesized from AIP-6.

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 3000~3500 cm^{-1} 에 이르는 파수범위의 흡수 피크는 O-H 결합의 신축진동에 의한 피크이며, 1640 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 H-O-H 결합의 굽힘방식(banding mode)에 의한 것이고, 1400 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 acetonitrile과 용매로서 사용된 알코올의 알칸기에 기인하는 CH_3 의 굽힘에 의한 흡수 피크이다. 또한 1070 cm^{-1} 에서의 피크는 Al-OH 결합의 굽힘에 의한 흡수대인데 이들 피크들은 열처리 온도가 높아짐에 따라 사라지며 Fig. 2(e) 1150°C에서는 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 이는 탈수 중합에 의한 결정 형성에 기인한 결과라고 생각된다. 또한 -OH 결합에 따른 흡수 피크를 관찰하면 1000°C의 열처리 온도에서도

-OH 결합의 피크가 관찰되는데 이것은 α -알루미나가 1060°C 온도 범위에서 형성됨과 비교해 보면 불완전한 결정전으로 인해 입자 내부에 -OH기들의 잔존 때문인 것으로 생각된다. 또한 α -알루미나에 기인한 특성 피크가 570, 450 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다.

3.2. XRD 분석.

물의 농도가 0.20M이고 20°C의 반응 온도에서 합성한 분말은 100°C에서 24시간 건조 후 400, 800, 1000, 1150°C에서 2시간 열처리한 시료에 대한 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 400, 800°C에서 2시간 열처리한 경우 특정 파장에서 피크가 관찰되지는 않고 완만한 곡선을 나타내는 것은 합성된 입자가 비결정 상태임을 의미하는 것이고, Fig. 3(b)에서는 γ -알루미나의 특성 XRD 피크가 나타나기 시작하였다. Fig. 3(c)는 γ -알루미나의 XRD 패턴을 뚜렷하게 보여주고 있으며, 1150°C에서 열처리된 시료에서는 Fig. 3(d)에서와 같이 특정 피크에서 관찰되었으며 이러한 피크들은 JCPDS card와 비교한 결과 α -알루미나의 구조와 잘 일치함을 알 수 있었다.

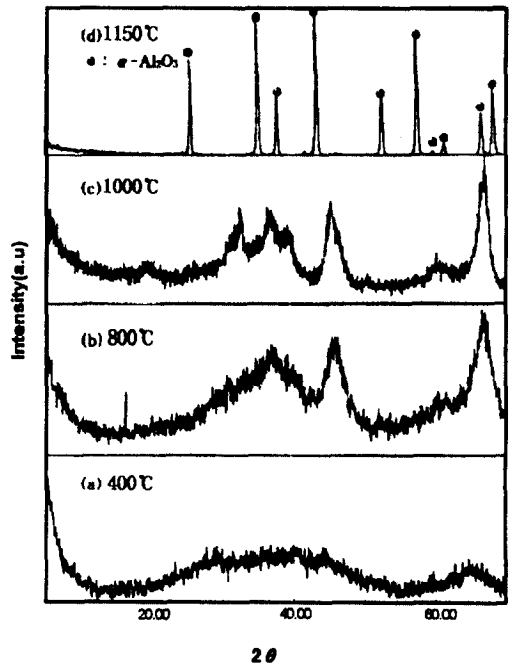


Fig. 3. XRD patterns of Al_2O_3 powder synthesized from AIP-1.

3.3. SEM 분석.

SEM을 사용하여 제조된 aluminum hydroxide 입자의 크기와 형태를 관찰한 결과를 Fig. 4~7에 나타내었다. Fig. 4은 용매의 종류에 따른 AIP 0.10M, H₂O 0.20M, HPC 0.10g/l를 20℃에서 10분간 반응시키고 30분 동안 숙성시킨 결과이다. Fig. 4 (a)는 용매로서 n-octyl alcohol/ acetonitrile을 1의 부피비로 얻어진 결과로서 완벽한 구형을 보여주고 평균 0.16μm의 크기를 나타내고 (b)는 iso-propyl alcohol/ acetonitrile을 1의 부피비로 얻어진 분말로서 구형을 나타내고 평균 0.14μm의 크기를 보여주지만 응집된 분말을

보여주었다. Fig. 4(c)는 용매로서 heptanol/ acetonitrile을 1의 부피비로 얻어진 분말로서 이것 또한 구형이었고 평균 0.26μm의 크기를 나타내었다. 따라서 형태가 구형이면서 단분산성을 향상시키기 위한 용매로서는 octanol과 acetonitrile 혼합용매가 적정함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 물 1.0M, HPC 0.10M, 반응시간(10분), 숙성시간(30분), 반응 및 숙성 온도를 20℃로 일정하게 두고 AIP의 농도를 변화시켜 실험한 결과로서 AIP의 농도가 0.05~0.20M로 증가할수록 생성되는 aluminum hydroxide의 크기는 0.14μm(AIP 0.05M)에서 0.77μm(AIP 0.20M)의

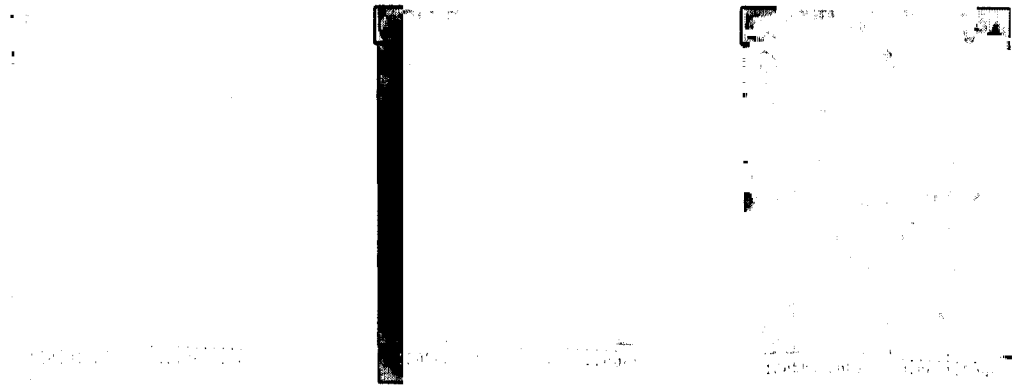


Fig. 4. SEM photographs of aluminum hydroxide synthesized from (a) AIP-1, (b) AIP-2, (c) AIP-3.
 (a) 50ml n-octyl alcohol + 50ml acetonitrile,
 (b) 50ml iso-propyl alcohol + 50ml acetonitrile, (c) 50ml heptanol + 50ml acetonitrile.

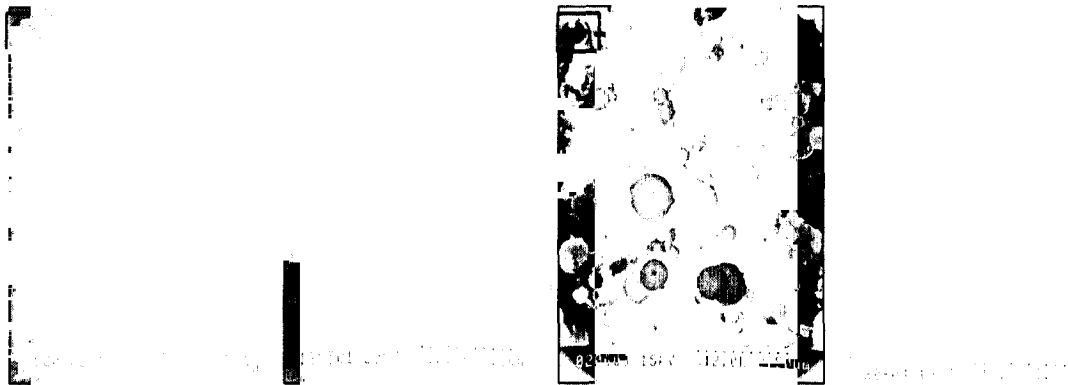


Fig. 5. SEM photographs of aluminum hydroxide synthesized from (a) AIP-4, (b) AIP-1, (c) AIP-5, (d) AIP-6.
 (a) 0.05M AIP, (b) 0.1M AIP, (c) 0.15M AIP, (d) 0.2M AIP.

크기로 증가하였고 입자분포도 AIP의 농도가 증가할수록 입자의 단분산도는 떨어지고 평균입경도 커졌다. 이러한 현상은 용매에 녹아있는 AIP 양이 acetonitrile 첨가에 따른 에멀전 생성에 있어서 한정된 HPC에 의해 완전히 분산되지 않고 2차 입자로 성장하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 AIP 0.10M, H₂O 0.20M, HPC 0.10g/l 을 n-octyl alcohol과 acetonitrile 혼합용매를 이용하여 40, 50, 60, 70°C의 반응온도로 10분간 교반하고 30분간 숙성 시켜 얻은 분말의 SEM사진이다. 40°C에서의 반응·숙성온도에서 얻어진 생성물은 0.38~0.67 μ m의 크기를 갖는 구형분말이 생성됐지만 50, 60°C에서의 반응·숙

성온도에서는 구형을 이루며 응집이 많아지고 70°C에서의 반응물의 숙성온도에서는 구형을 이루지 못하고 심한 응집현상을 나타내었다. 이는 반응온도가 높아짐에 따라 acetonitrile과 물과의 결합이 약해져서 가수분해반응을 충분히 제어하지 못하고 일시에 반응이 일어나기 때문에 구형체를 만들어내지 못한 것으로 추측되었다. Fig. 7은 AIP 0.10M, H₂O 0.20M, HPC 0.10g/l 을 40°C의 반응·숙성온도에서 n-octyl alcohol/acetonitrile의 비가 1, 0.71, 0.45의 비로 반응시켜 얻은 분말의 표면 구조로서 acetonitrile량이 증가할수록 분산성은 향상되지 못하고 응집되는 결과를 보여주었다. 이는 acetonitrile의 양이 증가할수록 AIP의 용해도는 낮아지므로 더 많은

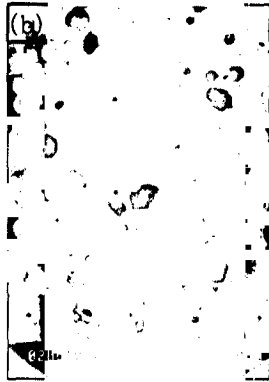


Fig. 6. SEM photographs of aluminum hydroxide synthesized from (a) AIP-7, (b) AIP-8, (c) AIP-9, (d) AIP-10.
(a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C, (d) 70°C.

Fig. 7. SEM photographs of aluminum hydroxide synthesized from (a) AIP-8, (b) AIP-11, (c) AIP-13.

(a) 1 n-octyl alcohol/acetonitrile, (b) 0.75 n-octyl alcohol/acetonitrile,
(c) 0.45 n-octyl alcohol/acetonitrile.

에멀전들이 생성되는데, 이러한 에멀전 생성물들은 한정되어 있는 HPC로 분산화 시킬 수 없기 때문에 응집경향을 나타내는 것으로 해석되었다.

3.4. 열분석

Fig. 8은 HPC 존재하에서 제조된 aluminum hydroxide 입자의 TG-DTA 곡선인데, 상온에서부터 250℃까지 DTA 곡선의 흡열피크가 관찰되었다. 이 흡열피크는 탈수 반응에 기인하는데 TG곡선의 급격한 질량감소가 이를 뒷받침 해주었다. DTA 곡선 400과 700℃까지에서 강한 발열 피크가 관찰되는데 이는 propoxy기, octanol, acetonitrile, HPC와 같은 잔류 유기물의 분해로 간주되었다. 이러한 현상으로 인해 각각의 소성온도에서 얻어진 생성물은 약간의 크기 감소가 관찰되었다.

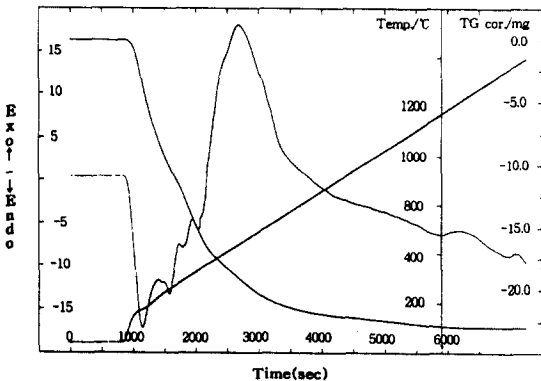


Fig. 8. TG and DTA curve of Al₂O₃ powder synthesized from AIP-1.

4. 결 론

구형 알루미나 분체가 octanol과 acetonitrile을 용매로 사용하여 aluminum isopropoxide의 제어된 가수분해에 의해서 제조되었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물의 량의 증가에 따라 입자의 크기는 작아졌고 알콕사이드의 농도가 증가함에 따라서 형성되는 입자의 크기는 커졌으며 단분산도를 나타내는 크기분포도는 넓어졌다.
2. 용매로서 사용된 acetonitrile의 량이 증가

할수록 AIP의 용해도는 낮아지므로 더 많은 에멀전이 생성되는데, 이러한 에멀전 생성물들은 한정되어 있는 HPC로 분산화 시킬 수 없기 때문에 입자사이에 많은 응집현상을 일으켰다.

3. 단분산 구형 알루미나 제조 적정 조건은 0.10M AIP, 0.20M H₂O, 0.10g/ℓ HPC의 출발 물질 농도하에서 n-octyl alcohol/acetonitrile의 부피비가 1/1인 혼합용매를 이용하여 반응시간 10분과 숙성 시간 30분을 통해 얻어졌으며 그때의 평균 입자 크기는 0.14μm 였다.

4. 반응온도가 증가함에 따라 입자들 사이에 심한 응집이 일어났는데 이는 반응온도가 높아짐에 따라 acetonitrile과 물과의 반응성이 결여되어 가수분해를 충분히 제어하지 못하고 일시에 반응이 일어나기 때문에 구형체를 만들어내지 못한 것으로 추측되었다.

5. 제조된 입자크기는 1000℃까지의 온도 상승에 의해 크기는 0.15μm 만큼의 지름이 감소했지만 구형은 유지되었고 α-알루미나는 1150℃ 이상에서 제조되었다.

5. 참고문헌

1. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc., (1991)
2. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley(1997)
3. W. B. Scott and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **66**(1978)447
4. S. K. Ellis and E. P. Jr. McNamara, *Ceramic Bull.*, **68**(1989)988
5. Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty, and H. K. Bowen, *Ceramic Bull.*, **64**(1985) 1356
6. G. Pfaff, *J. European Ceram. Soc.*, **9** (1992)293
7. J. E. Blendell, H. K. Bowen, and R. L. Coble, *Ceramic Bull.*, **63**(1984)797
8. M. Ozaki, S. Kratochvil and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **102**(1984)146
9. N. Kawahashi and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **138**(1990)534
10. D. Sordelet and M. Akinc, *J. Coll. Inter. Sci.*, **122**(1988)47
11. J. K. Bailey, C. J. Brinker, and M. L.

- Mecartney, *J. Coll. Inter. Sci.*, **157**(1993)
12. D. W. Matson, R. C. Petersen, and R. D. Smith, *Advanced Ceram. Mater.*, **1**(1986)242
 13. A. Gutierrez-Alejandre, M. Gonzalez-Cruz, M. Trombetta, G. Busca, and J. Ramirez, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **23**(1998)265
 14. H. Tamos, T. Sone, M. Mikami, and M. Okazaki, *J. Coll. Inter. Sci.*, **188**(1997)493
 15. C. Sanchez, J. Livage, M. Herry, and F. Babonneau, *J. Non-Crystalline Solid*, **100**(1988)65
 16. K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, and Y. Iguchi, *J. Materials Sci.*, **29**(1994)1617
 17. J. Y. Chane-Ching and L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988)86
 18. S. L. Chen, P. Dong, and G. H. Yang, *J. Coll. Inter. Sci.*, **189**(1997)268
 19. D. L. Catone and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **48**(1974)291
 20. M. Ocana, V. Fornes, and C. J. Serna, *Ceramics international* **18**(1992)99
 21. W. E. Rhine and H. K. Bowen, *Ceramics International*, **17**(1991)143