

## 알콕사이드의加水分解法에 의한單分散 지르코니아粉體의合成

李 鎔·曹凍洙

仁荷大學校 無機材料工學科

(1990년 12월 5일 접수)

### Synthesis of Monodispersed Zirconia Powder by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides

Jhun Rhee and Dong-Soo Jo

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received December 5, 1990)

#### 요 약

共通溶媒로서 에탄올을 使用하고 지르코늄 알콕사이드의 濃度, 加水分解水の 濃度 및 流入速度를 體系의 變換시키면서 加水分解하여 水和지르코니아 粉體를 合成하였다. 加水分解化學種의 濃度가 臨界 限界 過飽和 狀態에 이르러 數秒內에 自發核生成이 일어나고 이어 擴散에 依하여 粒子成長이 일어나는 條件이 充足되었을 때 粉體는 單分散性이었으며 그렇지 못한 경우에는 多分散 또는 凝集性으로 되었다.

Zr(n-OPr)<sub>4</sub>의 0.3M 그리고 Zr(n-OBu)<sub>4</sub>의 0.05M에서는 加水分解水の 濃度 0.5-2.0M과 流入速度 1-20ml/min의 넓은 實驗因子範圍內에서 <1μm 粒徑의 球形 單分散 非凝集性粉體가 얻어졌으며, propoxide系에서 위 條件들이 具備되는 粉體가 얻어지는 實驗因子範圍가 더 넓었다.

그러나 兩 알콕사이드系에서 다같이 알콕사이드와 加水分解水の 濃度가 진해질수록 또한 加水分解水の 流入速度가 느려질수록 얻어진 粉體는 그것이 갖추어야 하는 4條件에서 벗어나는 傾向을 보였다.

#### ABSTRACT

In synthesizing hydrated zirconia powder by hydrolysis of Zr-alkoxides using ethanol as mutual solvent, three experimental parameters, namely, concentration of alkoxides and hydrolysis water and addition rate of hydrolysis water were varied systematically

Spherical, monodispersed, nonagglomerated and submicrometer sized powders were prepared at 0.3 M of Zr(n-OPr)<sub>4</sub> and 0.05M of Zr(n-OBu)<sub>4</sub> with wide ranges of hydrolysis water conditions i.e. 0.5-2.0M concentration and 1-20ml/min addition rate. During the hydrolysis, careful attention have to be paid to maintain homogeneous reaction by controlling the agitation of the reactant and the addition of the hydrolysis water. For more improved condition of monodispersity it was found that the key point is to shorten the self-nucleation time within several seconds as rapid as possible.

In both alkoxides system, with higher concentration of alkoxide and hydrolysis water and with slow addition rate of hydrolysis water, hydrated zirconia powders synthesized showed tendency to fall in worse powder

condtions.

## 1. 緒 論

최근에 이르러 高度機能性 窯業材料을 얻기 위하여서는 粉體를 製造하는 工程에 따라 얻어진 粉體의 特性 즉 粒子的 크기, 分布, 形態 및 凝集狀態와 또한 그후의 成形 및 燒結工程에 수반되는 여러 因子들을 상호관련시켜 追究함으로써 燒結體의 微構造를 향상시켜 理論密度에 접근시키는 緻密化가 필수적이라는 것을 알게 되었다<sup>1,2</sup>. 燒結溫度를 낮추고 時間을 단축시켜 粒子的 成長을 억제하고 理論密度로 緻密화된 窯業體를 얻기 위하여 이상적인 燒結性을 갖는 粉體의 갖추어야 할 特性은 球形, 單分散, 微粒子(0.1-1.0 $\mu$ m)의 非凝集性이어야 하며, 이들 粉體를 또한 均質하고 가능한 限 높은 密度가 되도록 成形해야 한다<sup>3-5</sup>.

La Mer<sup>6,7</sup> 등에 의하여 발표된 溶液으로 부터 單分散 졸이 形成되는 메카니즘이 세라믹스 粉體의 化學的 合成法에 큰 影響을 미치게 되었으며<sup>8,9</sup>, 金屬 알콕사이드를 加水分解하는 方法으로 球形 單分散인 微粒子的 세라믹스 粉體를 製造한 研究들이 報告되어 왔다<sup>4,10-18</sup>.

지르코늄 알콕사이드의 加水分解에 의한 球形, 單分散, 非凝集性的 지르코니아 微粒粉體의 製造에 대한 研究는 Bradley<sup>19</sup>를 비롯하여 Mazdiyasi<sup>20,21</sup>, Matijevic<sup>22,23</sup>, Fegley<sup>24</sup>, Ikemoto<sup>25</sup>, Ogihara<sup>26</sup> 등에 의하여 이루어졌으며, Yoldas<sup>27</sup> 등과 Eun<sup>28</sup> 등은 알콕사이드의 加水分解條件이 生成 지르코니아 粉體에 미치는 影響에 대하여 研究한 바 있다. 또한 Ogihara<sup>29</sup>, Dirksen<sup>30</sup> 등은 지르코늄 알콕사이드를 加水分解하여 지르코니아 粉體를 製造할 때 粒子 成長 메카니즘에 대하여 報告하였으며, Tokutome<sup>31</sup> 등은 알콕사이드의 加水分解反應에 미치는 溶媒의 影響에 대하여 研究하였다.

위와 같이 지르코늄 알콕사이드로부터 粉體를 製造하는 研究가 많이 이루어져 왔으니, 球形이고 單分散이며 凝集이 없는 微粒子的 지르코니아 粉體를 再現性있게 製造하는 方法에 관하여 여러 實驗條件 因子들을 달리하여 體系의 加水分解實驗을 한 研究는 아직 이루어져 있지 않다.

따라서 本 研究에서는 La Mer<sup>6,7</sup> 등의 理論과 粒子形成 메카니즘에 따라 出發物質 Zr(n-OPr)<sub>4</sub>와 Zr(n-OBu)<sub>4</sub>의 濃도를 變化시키고, 濃도를 달리한 加水分解水의 流入速度를 달리하여 時間에 따른 加水分解 生成 化學種의 濃度

變化를 調節함으로써 臨界 限界 過飽和領域에서 짧은 時間內에 自發核生成이 일어나도록 加水分解 反應速度를 調節하는 方法으로 넓은 範圍의 實驗條件에서 球形이며 單分散성이 좋고 非凝集性인 水和지르코니아 微粉體를 再現性있게 合成할 수 있는 方法을 確立하고자 하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1. 水和 지르코니아 粉體의 合成

#### 2.1.1. 지르코늄 알콕사이드의 加水分解

密閉除濕(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>平衡)된 장갑상자 안에서 Zr(n-OPr)<sub>4</sub> 및 Zr(n-OBu)<sub>4</sub>(Alfa社)를 EtOH(H<sub>2</sub>O < 50ppm, 덕산社)에 溶解시켜 그 濃도를 각각 0.3, 0.5, 0.7, 0.9M의 4水準과 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9M의 6水準으로 加水分解出發溶液을 만들었고, H<sub>2</sub>O(再蒸溜, 이온交換)를 에탄올에 稀釋시켜 0.5, 1.0, 1.5, 2.0M의 4水準으로 加水分解 反應水를 만들었으며, 加水分解水의 流入速度를 1, 5, 10, 20ml/min의 4水準으로 정하였다.

지르코늄 알콕사이드의 加水分解에 필요한 加水分解水의 量은 加水分解 메카니즘<sup>19,27</sup>에 따라 알콕사이드의 2배 物량이 필요하다고 되어 있으나 2.0, 3.0, 6.0, 9.0배 物량을 써서 加水分解實驗을 하여 본 結果 3.0배 物量 이상의 加水分解水로 한 實驗結果에서 하등의 有意的인 차이가 나타나지 않았으므로 모든 加水分解 實驗에서 加水分解 메카니즘에 필요한 量인 지르코늄 알콕사이드의 2배 物량에 50%를 더 增加한 3배 物량의 加水分解水를 써서 實驗하였다.

또한 反應溫度의 熟成溫度를 0-80°C로 變化시켜 加水分解反應을 시켜본 結果 有意的인 큰 차이가 없었으므로 각각 50°C로 고정시켜 實驗했으며, 加水分解후의 熟成時間도 15분 以上에서 큰 차이가 없었으므로 30분씩 熟成하였다.

장갑상자 안에서 지르코늄 알콕사이드 溶液 35ml를 磁石攪拌棒을 미리 넣은 300ml 삼각플라스크에 分取하고 플라스크를 실리콘 마개로 막은 뒤 장갑상자 밖에서 空氣接觸을 차단한 狀態 그대로 恒溫水槽에서 磁石攪拌器로 攪拌하면서 30分間 均質화시켰다. 그후 反應水를 microsyringe pump를 이용하여 각각의 速度로 알콕사이드 溶液 내로 流入시켜 加水分解實驗을 하였다.

2.1.2. 水和지르코니아粉體의分離, 洗滌 및 乾燥  
 加水分解反應이 끝난 水和지르코니아懸濁液을 1800 rpm으로 遠心分離하고 沈澱物에 묻어 있는 殘留母液을 洗滌 除去하기 위하여 分散媒로서 메탄올, 에탄올, 아세톤, 헥산, 蒸溜水 및 pH10(NH<sub>4</sub>OH)의 물을 써서 각각 3회씩 超音波器로 分散 洗滌하고 遠心分離 또는 自然沈降시킨 후 自然乾燥, 眞空乾燥, 80 및 110°C 오븐乾燥하여 水和 지르코니아의 乾燥粉體를 만들었다.

2.2. 粉體의 特性

2.2.1. 電子顯微鏡 觀察

乾燥한 水和수화지르코니아粉體를 試料臺에 양면테이프로 固定하고 Au 코오팅한 후 SEM(Hitachi, X-650)으로 粒子的 모양과 크기를 觀察하였다. 또한 아세톤에 粉體를 分散시킨 후 炭素膜에 올려 TEM으로 粉體의 凝集性和 單分散性を 觀察하였다.

2.2.2. 熱分析

水和지르코니아粉體의 熱的舉動을 알아보기 위하여 乾燥粉體 30mg정도를 取하고 常溫에서 1000°C까지 大氣中에서 10°C/min의 昇溫速度로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 標準物質로 하이 DTA 및 TG를 하였으며, 또한 500°C까지 DSC를 하였다 (Dupont社 99 series 99XR TA).

2.2.3. X-線 回折分析

乾燥粉體를 여러 溫度에서 煨燒한 다음 X-線 回折分析 (Philips PW-1710 XRD)을 하여 相轉移溫도와 結晶相을 알아보았다. 이때 CuKα, graphite monochrometer, Xe proportional counter, 5°/min, 2θ: 10-80°의 條件으로 分析하였다.

2.2.4. 比表面積 測定

110°C에서 乾燥한 水和지르코니아粉體와 160, 200, 400, 500°C에서 熱處理한 각 粉體의 比表面積을 BET法으로 測定하였다(Quanta-Chrome社 Monosorb)

3. 結果 및 考察

3.1. 지르코늄 알콕사이드의 加水分解

지르코늄 알콕사이드의 加水分解에 의하여 水和지르코니아粉體를 合成하는 實驗의 再現性を 檢討하기 위하여 反應水의 流入方法을 여러가지로 달리하여 實驗을 하였다. 그 중에서 加水分解反應水를 滴加하는 方法, 器壁을 통하여 流入하는 方法 등은 再現성이 좋지 않은 結果를 가져왔다. 結果적으로 최선의 方法은 주사바늘과 같은 細徑

Table 1 Particle Shape of Hydrated Zirconia Powder Prepared by Hydrolysis of Zr(n-OPr)<sub>n</sub>

Hydrolysis water		Conc of Zr(n-OPr) <sub>n</sub> (mol/l)			
Conc. (mol/l)	Rate (ml/min)	0.3	0.5	0.7	0.9
0.5	1	○	○	○	◎
	5	○	○	○	◎
	10	○	○	○	○
	20	○	○	○	○
1.0	1	○	○	◎	◎
	5	○	○	◎	×
	10	○	○	○	×
	20	○	○	○	×
1.5	1	○	◎	×	×
	5	○	○	×	×
	10	○	○	×	×
	20	○	○	×	×
2.0	1	○	×	×	×
	5	○	×	×	×
	10	○	×	×	×
	20	○	×	×	×

○ Spherical, monodispersed, <1μm sized  
 ◎ Spherical, monodispersed, >1μm sized  
 × Non-spherical and extremely agglomerated

관을 反應液에 잠기게 하고 攪拌중인 反應液內에 反應水를 microsyringe pump로 계속된 一定速度로 流入하는 것임을 알았으며, 再現性を 檢討하기 위하여 대표적으로 0.3M Zr(n-OPr)<sub>n</sub>를 0.5M 加水分解水의 1ml/min의 流入速度로 6回 加水分解하여 각각 얻어진 水和지르코니아粉體의 SEM 結果에서 100개 粒子的 平均 크기를 求한 結果 0.26μm이었으며 각 實驗間의 相對標準偏差는 6.5%로서 좋은 再現性を 보였다 이는 反應水가 적절한 流入速度로 流入되어 流入되는 순간 순간에 反應液과 가능한 限 濃度 勾配없이 均一하게 接觸 反應하게하는 方法이 究 究 되었기 때문에 판단된다. 따라서 本 研究의 加水分解實驗에서 加水分解水의 流入方法은 이 方法에 따랐다.

3.1.1. Zr(n-OPr)<sub>n</sub> 및 Zr(n-OBu)<sub>n</sub>의 加水分解

알콕사이드의 濃度, 加水分解水의 濃度, 加水分解水의 流入速度 등의 實驗因子를 變化시켜 Zr(n-OPr)<sub>n</sub> 및 Zr(n-OBu)<sub>n</sub>를 加水分解한 結果를 Table 1 및 2에 실었다. 상당히 넓은 範圍에서 球形, 單分散, 非凝集性인 水和지르

**Table 2.** Particle Shape of Hydrated Zirconia Powder Prepared by Hydrolysis of  $Zr(n-OBu)_4$

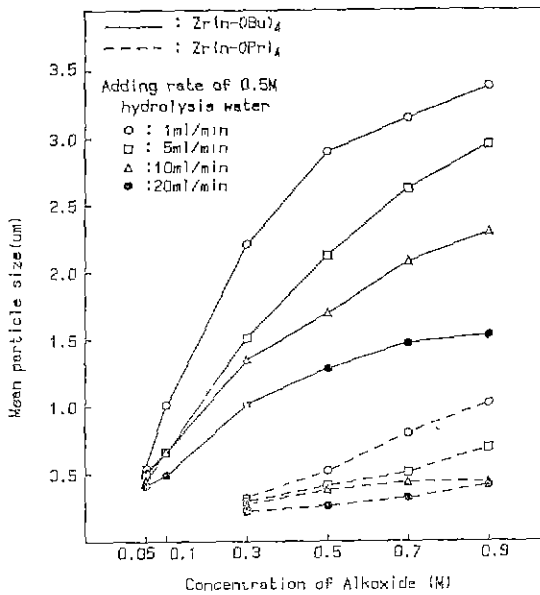
Hydrolysis water		Conc of $Zr(n-OBu)_4$ (mol/l)					
Conc. (mol/l)	Rate (ml/min)	0.05	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
0.5	1	○	○	△	△	△	△
	5	○	○	△	△	△	△
	10	○	○	⊙	△	△	△
	20	○	○	○	⊙	△	△
1.0	20	○	⊙	△	△	△	△
1.5	20	○	⊙	×	×	×	×
2.0	20	○	⊙	×	×	×	×

○ : Spherical, monodispersed,  $<1\mu m$  sized  
 ⊙ : Spherical, monodispersed,  $>1\mu m$  sized  
 △ : Spherical and polydispersed  
 × : Non-spherical and extremely agglomerated

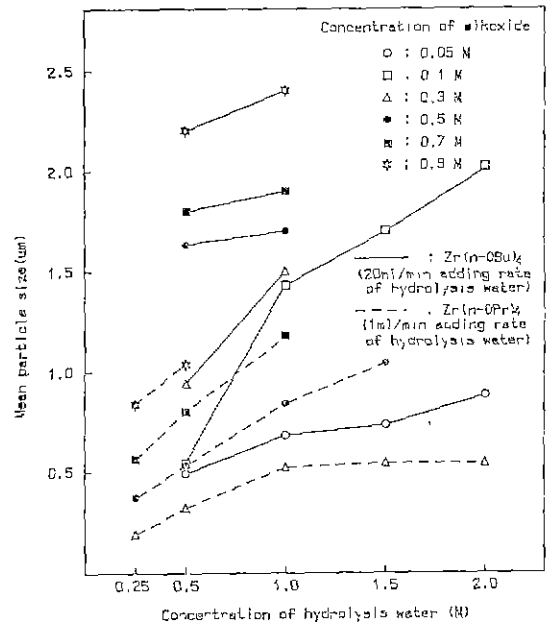
코니아 분체가 얻어졌으며, Table 1 및 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 ○로 표시된 실험조건에서는 0.3-1.0  $\mu m$  크기로球形,單分散,非凝集性的水和 지르코니아 微粒子가 얻어졌으며 ⊙로 표시된 실험조건에서는 1.0 $\mu m$  以上으로 成長하였다 알콕사이드와 加水分解水の 濃도가

어느 限界以下로 濃은 때에는 좋은 結果가 얻어지기는 하나 粉體의 收率이 낮아지는 傾向이었으며  $Zr(n-OPr)_4$  系에서 알콕사이드 0.3M 및 加水分解水 0.5M 以下の 條件에서는 收率이 20%以下로 떨어졌다. 알콕사이드와 加水分解水の 濃도가 너무 濃한 領域에서는 球形의 粉體를 形成하지 못하고 심하게 凝集된 粉體가 되었다.

알콕사이드의 加水分解反應이 진행됨에 따라 加水分解로 生成된 化學種의 濃도가 增加하여 飽和狀態가 된 후, 이어 過飽和 및 臨界 限界 過飽和狀態에 이를 수 있게 되는데, 核生成이 일어나는 濃度點은 이 臨界 限界 過飽和點을 超過하지 못하며 그 아래의 어느 濃度點에서 自發核生成이 無限大의 速度로 일어나게 되며 동시에 核生成率이 실질적으로 零이 되도록 過飽和度가 급격히 떨어진다. 이후에는 過飽和度는 熱散領域으로 떨어져 生成된 核의 成長만이 일어나게 된다. 自發核生成時間이 짧을수록 單分散性이 좋아지며 길수록 多分散이 된다. Table 1 및 2에서 ○ 및 ⊙로 표시된 條件에서는 生成粒子의 形態 및 單分散性이 良好하게 이루어지도록 알콕사이드의 濃도와 加水分解水の 濃度 및 流入速度 등의 加水分解實驗의 여러 因子들이 잘 組合된 結果이다.



**Fig.1.** Particle size of hydrated zirconia powder depending on the concentration of alkoxide.



**Fig.2.** Particle size of hydrated zirconia powder depending on the concentration of hydrolysis water.

3.1.2. 알루미늄사이드 및 가수분해수의 濃度の 影響

알루미늄사이드의 가수분해수의 濃도에 따른 生成 水和지르코니아 粒子크기의 變化를 Fig.1과 Fig.2에 실었다. 알루미늄사이드의 濃도가 진할수록 生成粒子가 크게 成長하는 경향이었는데, 이는 一定한 가수분해수의 濃도와 流入速度로 가수분해한 경우 알루미늄사이드 分子와 反應하여 가수분해를 일으키는 根源인 H<sub>2</sub>O 分子는 그 增加速度가 一定하게 되므로 알루미늄사이드 濃도가 큰 경우에 작은 경우보다 相對적으로 보다 많은 數의 核이 生成되었지만 起核후의 核 成長過程에서 成長에 奇與하는 알루미늄사이드의 濃도效果가 더 크게 作用하게 된 結果로 判단된다.

또한 가수분해수의 濃도가 진해짐에 따라 生成粒子의 크기가 增加하는 경향이었는데, 이는 一定 濃度の 알루미늄사이드를 가수분해수의 一定 流入速度로 가수분해한 경우에도 가수분해수의 濃도가 큰 때에 작은 때보다 더 많은 數의 核이 生成되었지만 가수분해수의 濃도가 진한 경우에 묽은 경우보다 反應進行중에 反應液의 稀釋效果가 相對적으로 적기 때문에 起核후의 成長過程에서 粒子成長에 더 큰 影響을 미치게 된 結果로 判단된다.

3.1.3. 가수분해수의 流入速度의 影響

지르코늄 알루미늄사이드 및 가수분해수의 濃도를 固定하고 가수분해수의 流入速度를 變化시키면서 가수분해를 하고 生成 水和지르코니아 粒子의 크기에 미치는 影響에 대한 實驗을 하여 얻어진 結果를 Fig.3에 나타내었으며, 여기서 가수분해수의 流入速度가 빨라지면 生成粒子의 크기는 減少하는 傾向이었다. 例로서 Zr(n-OBu)<sub>4</sub> 0.3M 溶液을 H<sub>2</sub>O 0.5M의 5 및 10ml/min의 流入速度로 가수분해를 했을 때 이 경우 流入速度比는 1/2인데 自發核生成의 신호인 混濁狀態에 도달하는 時間이 流入速度에 거의 反比例하여 1.9/1(283초/151초)이었으며, 反應液은 生成核의 成長으로 困하여 混濁후 白濁으로 변하는데 이때 까지의 所要時間은 6秒 및 5秒가 걸려 거의 차이가 없었다.

이 結果로 보아 가수분해수의 流入速度가 작은 때에 비하여 큰 경우에서 보다 짧은 時間내에 더 높은 臨界 限界 過飽和度에 도달하게 되고 따라서 相對적으로 多數의 核이 生成되고 生成된 核이 成長하여 單分散이 되었으므로 최종 粒子의 크기는 작아지게 되었다고 判단된다.

自發核生成을 誘發하는 臨界 限界 過飽和度에 도달케 하는 過程에서 가수분해수의 流入速度를 빨리함으로써 時間에 따른 濃度增加率을 높일 수 있고 따라서 自發核生成을 짧은 時間내에 完結시킬 수 있어 가수분해 生成粒子의 單

分散性を 向上시킬 수 있었다.

이와 같이 本 研究에서는 가수분해實驗因자를 폭넓게 變化시켜 核生成過程과 生成核의 成長過程을 理論性에 맞는 實驗이 되도록 시도하였다. 그 結果로 球形 單分散 非凝集性의 水和지르코니아 粒子를 生成시킬 수 있었으며 粒子의 크기도 상당한 範圍로 調節할 수 있었다 Table 1 및 2에서 볼수 있는 바와 같이 가수분해수의 流入速度가 빠를 수록 本 研究의 目的 달성에 더 有利한 結果를 가져왔는데 이런 結果를 얻는 데는 어느 경우에도 알루미늄사이드 反應液과 流入 가수분해수가 濃度勾配없이 均一하게 反應할 수 있도록 實驗함이 必須的이다.

3.2. 가수분해 生成粒子의 處理工程의 影響

가수분해가 끝난 뒤 水和지르코니아 懸濁物を 遠心分離하여 母液과 分離하였으며 懸濁物 및 分離母液을 각각 定量的한 結果 ZrO<sub>2</sub>粉體로서의 收率이 Zr(n-OPr)<sub>4</sub>에서 약 60%이었고 Zr(n-OBu)<sub>4</sub>에서 약 80%이었다

3.2.1. 水和지르코니아의 洗滌

水和지르코니아 沈澱物을 2.1.2. 項에 따라 各 洗滌分散媒로 洗滌하고 沈澱物과 洗滌液을 乾燥하여 分散媒의 殘留母液 除去의 役割과 水和지르코니아 粉體의 溶出에 미치는 影響을 調査하였다.

예컨대, 에탄올에는 잘 分散되나 3回 洗滌만으로도 8-

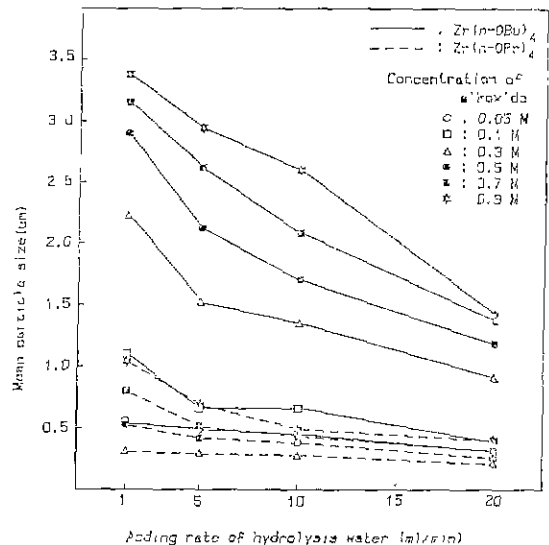


Fig.3. Particle size of hydrated zirconia powder depending on the adding rate of 0.5M hydrolysis water.

10%가 용출되므로 粉體의 損失이 너무 크며, hexan에는 전혀 녹지 않으나 分散이 잘 되지 않았으므로 이들은 洗滌分散媒로서 부적합하다. 또한 pH10의 H<sub>2</sub>O에는 3회 洗滌으로 2% 정도가 용출되어 적게 損失되었으나 凝集現象이 增進되었으므로 洗滌分散媒로서 역시 적합하지 않았다. 이는 他研究者들<sup>23,24,26</sup>이 洗滌分散媒로서 에탄올 또는 pH10-11의 H<sub>2</sub>O를 사용한 것과는 相異한 結果이며, 粒子表面의 殘留母液膜 내지 粒子表面에서 OH<sup>-</sup>의 급격한 增加로 일어난 化學的 變化 때문에 나타난 結果로 因하여 凝集이 增進된 것으로 판단되며, 뒤이은 乾燥 및 煏燒工

程에서 凝結性이 커지는 要因이 될 것이다.

아세톤에는 10회 分散洗滌한 結果에서 洗滌마다 약 0.8%가 용출되었을 뿐이었으며 粒子의 分散性도 良好하였다. 蒸溜水에는 10회 分散洗滌한 結果에서 每回 洗滌마다 약 2.5%가 용출되었으나 粒子의 分散性이 매우 良好하였다. 따라서 本 研究에서는 生成 水和지르코니아 粒子에서 殘留母液을 洗滌除去하거나 粒子를 分散시킬 때에는 아세톤 또는 蒸溜水를 使用하였다.

3.2.2. 水和지르코니아 粉體의 乾燥

아세톤 및 蒸溜水로 分散洗滌한 水和지르코니아 沈澱物

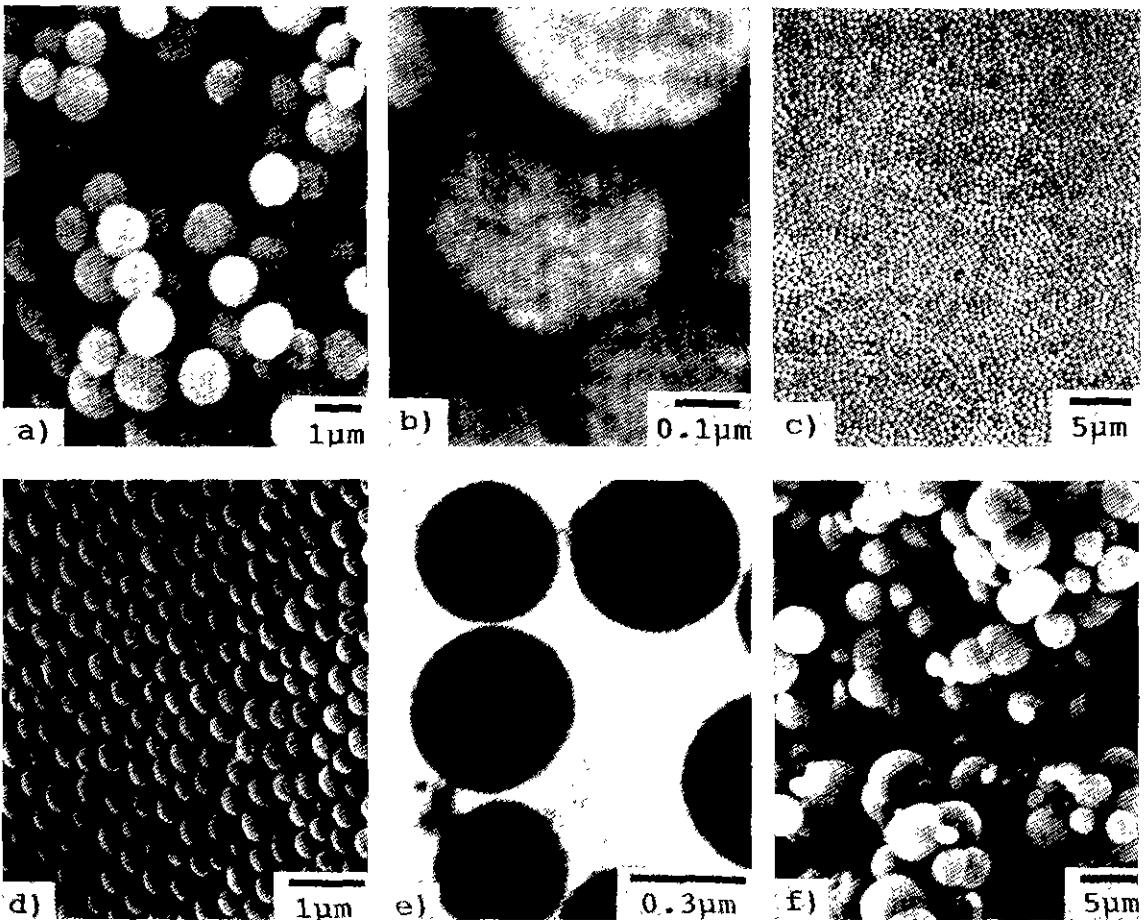


Fig.4. Typical electron micrographs of hydrated zirconia powder.

(a-d) : SEM micrographs of monodispersed powder obtained from 0.5M Zr(n-OPr)<sub>4</sub> hydrolyzed with 1 ml/min of 1.0M hydrolysis water,

(a, b) : Fracture surface, (c, d) : Top surface, (e) : TEM micrograph of the above powder, (f) : SEM micrograph of polydispersed powder obtained from 0.7M Zr(n-OBu)<sub>4</sub> hydrolyzed with 1ml/min of 0.5M hydrolysis water.

을 아세톤 또는 증류수로 초음파분산시킨 후 원심분리 또는 자연沈降시켜 자연, 眞空 및 오븐 乾燥하여 분체들의 특성을 觀察하였다.

자연 또는 眞空乾燥한 분체는 乾燥할 때 분체의 내부에서도 동시에 分散媒가 蒸發하게 되어 분체들 사이에 毛細管空間이 생겨 부서지기 쉬운 狀態의 乾燥粉體가 되었다. 110°C 이하의 오븐乾燥粉體는 약간의 차이는 있으나 再分散이 잘 되었다. 아세톤 分散洗滌 粉體는 分離 및 乾燥狀態가 平穩하므로 再分散이 더욱 容易하며, 증류수 分散洗滌 粉體는 自然沈降 및 遠心分離시켰을 때 緻密狀態가 되므로 乾燥후의 再分散에는 아세톤의 경우보다 相對적으로 時間이 더 所要되었다.

### 3.3. 粉體의 特性

#### 3.3.1. 電子顯微鏡 觀察

乾燥한 水和 지르코니아 분체를 電子顯微鏡으로 觀察하여 Table 1 및 2와 같은 結果를 얻었으며, Table 1 및 2에서 ○ 및 △로 表示된 加水分解條件에서 얻어진 水和 지르코니아 분체의 電子顯微鏡寫眞을 代表的으로 Fig. 4에 실었다.

#### 3.3.2. 熱分析, X-線 回折分析 및 比表面積測定

熱分析 結果 200°C 以下에서 粉體중에 존재하는 水分이 除去되는 吸熱피크, 200-250°C에서 殘留有機物이 分解酸化되는 發熱피크가 나타났다. 450°C 부근에서 지르코니아가 無晶質에서 準安定한 正方晶으로 結晶化되는 發熱피크가 나타났다.

X-線 回折分析結果 110°C 乾燥粉體와 300, 400°C에서 熱處理한 粉體에서는 無晶質의 X-線 散亂피크만 측정되었고, 450°C에서 熱處理한 粉體에서는 準安定 正方晶相의 回折피크가 나타났으며 이는 熱分析 結果와도 잘 一致한다. 600°C에서부터 單斜晶의 피크가 검출되기 시작하며 700°C 이상의 熱處理粉體는 單斜晶으로 完全히 轉移되었다.

比表面積은 110°C 以下の 乾燥粉體에서 약 180m<sup>2</sup>/g이 었으며 160, 200, 400, 500°C로 熱處理溫度가 높아짐에 따라 각각 150, 130, 13.5, 5.4m<sup>2</sup>/g로 減少하였다. 乾燥粉體로부터 計算한 比表面積은 6nm이므로 지르코늄 알루미늄산화물 加水分解하여 合成한 0.3-1μm 粒徑의 분체는 이들의 超微細 1次粒子들이 極超微細 氣孔性 球形으로 成長하여 이루어진 것이며, 熱處理溫度가 높아짐에 따라 粒子內의 1次粒子들이 서로 凝結되면서 比表面積의 減少를 보인 것으로 판단된다 그 結果를 Fig. 4 (d)에서 볼 수

있었다

## 4. 結 論

지르코늄 알루미늄산화물을 出發物質로 하고 共通溶媒로 에탄올을 써서 加水分解法으로 水和 지르코니아 분체를 合成함에 있어 加水分解 實驗因子를 폭넓게 變化시켜 研究를 遂行하였으며, 그 結果 다음의 結論을 얻었다.

1) 臨界 限界 過飽和度를 될 수 있는 대로 높여 自發核生成을 短時間內에 일어나게 함으로써 單分散性을 向上시키는 理論性을 追究하기 위하여 알루미늄산화물의 濃도와 加水分解水の 濃度 및 流入速度를 달리하여 實驗한 結果, Zr(n-OPr)<sub>4</sub>의 0.3M, Zr(n-OBu)<sub>4</sub>의 0.05M에서는 加水分解水の 濃度 0.5-2.0M과 流入速度 1-20ml/min의 넓은 範圍內에서 <1μm 粒徑의 球形, 單分散, 非凝集性 粉體를 合成할 수 있었다.

2) 加水分解水の 流入速度를 빨리함으로써 成長粒子의 크기를 보다 작게하고 單分散性을 向上시킬 수 있었다.

3) Zr(n-OPr)<sub>4</sub>系가 Zr(n-OBu)<sub>4</sub>系에 比하여 더 넓은 實驗條件에서 좋은 結果를 보였다.

4) 兩 알루미늄산화물 系에서 다같이 알루미늄산화물의 加水分解水の 濃도가 진해질수록 또한 加水分解水の 流入速度가 느려질수록 얻어진 粉體는 그것이 갖추어야 하는 4條件에서 벗어나는 傾向을 보였다.

5) 反應溫度의 影響은 그리 크지 않았다.

### [후 기]

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

## REFERENCES

- 1 G.Y. Onoda, Jr and L. L. Hench, Ceramic Processing before Firing, John Wiley & Sons, New York, 1978
- 2 H K Bowen, "Basic Research Needs on High Temperature Ceramics for Energy Applications," Mater. Sci. Eng., 44, 1-56 (1980)
- 3 W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria Stabilized Zirconia," J. Am Ceram. Soc., 64, 19-22 (1981).

4. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monosized  $\text{TiO}_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-199-201 (1982).
5. H.K. Bowen, Defect Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials, pp. 25-52, Edited by J.H. Crawford, Jr., Elsevier, New York, 1984.
6. V.K. La Mer and R.H. Dinigar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols." *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847-54 (1950).
7. V K. La Mer and R.H. Dinigar, "The Limiting Degrees of Supersaturation of the Sparingly Soluble Sulfates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 380-5 (1951).
8. E. Barringer, N. Jubb, B. Fegly, R L. Pober and H.K. Bowen, "Porcessing Monosized Powders." pp.315-33, in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John-Wiley and Sons, New York, 1984.
9. B. Fegly and E.A. Barringer, "Synthesis, Characterization and Processing of Monosized Ceramics 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.
10. W. Stober and A. Fink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, 62-9 (1968).
11. M D. Sacks T.Y Tseng, "Preparation of  $\text{SiO}_2$  Glass from Model Powder Compacts: I, Formation and Characterization of Powders, Suspensions and Green Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 526-32 (1984).
12. K. Yoshizawa, Y. Sugoh and Y. Ochi, "Controlled Growth of Monodispersed Spherical Silica by a New Synthesis Process," *Science of Ceramics*, **14**, 125-31 (1987)
13. K. Nakanish and Y. Takamiya, "Growth of Seeded Silica from  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  in Ethanol," *J. Cer. Soc. Jpn.*, **96**, 719-24 (1988).
14. 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).
15. T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ," *J. Cer. Soc. Jpn.*, **93**, 261-6 (1985).
16. T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Formation of Monodispersed  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Powders," *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771-4 (1986).
17. K. Nakanishi, Y. Takamiya and T. Shimohira, "Preparation of Monodispersed Spherical  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Particles with Controlled Size," *J. Cer. Soc. Jpn.*, **94**, 1023-8 (1986).
18. J-H. Jean, "Synthesis of Monodisperse  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Powder," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1013-7 (1990).
19. D.C. Bradley and W. Wardlaw, "Zirconium Alkoxides," *J. Chem. Soc.*, **73**, 280-85 (1951).
20. K.S. Mazdiasni, C.T. Lynch and J.S. Smith, "Preparation of Ultra High Purity Submicron Refractory Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372-75 (1965).
21. K.S. Mazdiasni, "Powder Synthesis from Metal Organic Precursors," *Ceram. Int.*, **8**, 42-56 (1982)
22. E. Matijevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Metal Hydrous Oxides," *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 1193-1210 (1978).
23. E. Matijevic, "Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides - A Fascinating Field of Colloid Science," *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22-29 (1981).
24. B. Fegley, Jr., P. White and H K. Bowen, "Processing and Characterization of  $\text{ZrO}_2$  and Y-doped  $\text{ZrO}_2$  Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 115-20 (1985).
25. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particle," *J. Cer. Soc. Jpn*, **93**, 585-86



- (1985).
26. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodispersed  $ZrO_2$  Powders," *Ceram. Int.*, **13**, 35-40 (1987).
  27. B.E. Yoldas, "Zirconium Oxides Formed by Hydrolytic Condensation of Alkoxides and Parameters that Affect Their Morphology," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080-86 (1986).
  28. Hee-Tai Eun, Jhun Rhee, "Synthesis of Zirconia Powders for High Performance Ceramics," M.S. Thesis, Inha University, Incheon, Korea (1989).
  29. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Growth Mechanism of Monodispersed  $ZrO_2$  Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 421-26 (1989).
  30. J.A. Dirksen and T.A. Ring, "Comment on Growth Mechanisms of Monodispersed  $ZrO_2$  Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 131 (1990).
  31. K. Tokutome and T. Yamaguchi, "Effect of Solvent Species on the Hydrolysis Behavior of Zr-Butoxide," *J. Cer. Soc. Jpn*, **97**, 573-83 (1989).