

Al₂O₃로 피복시킨 세라믹 복합분체의 제조 및 특성 : (II) Al₂O₃-TiO₂ 복합분체

현상훈 · 정형구

연세대학교 요업공학과
(1991년 2월 6일 접수)

Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃: (II) Composite Powders of Al₂O₃-TiO₂

Sang-Hoon Hyun and Heyung-Gu Jung

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received February 6, 1991)

요 약

Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea의 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침적법에 의하여 Al₂O₃로 피복된 Al₂O₃-TiO₂ 복합분체가 제조되었으며 또한 피복공정 변수들이 피복복합분체의 특성에 미치는 영향이 연구되었다.

피복공정에 있어서 중류수에 분산된 TiO₂의 함량이 증가할수록 피복복합분체의 입자크기가 균일하고 응집정도가 감소함을 알 수 있었다. 피복시간을 30분으로 하였을 때 최적의 TiO₂ 함량은 400 mg/l 이었으며 피복에 의하여 TiO₂의 입자크기는 대략 0.7에서 1 μm 정도로 증가하였다. 피복복합분체의 등전점(IEP)은 수산화 알루미늄의 값과 동일한 pH=8.3 정도였으며 zeta-potential 값들도 서로 비슷하였다. 또한 피복복합분체를 1300°C에서 열처리하였을 때 TiO₂(rutile)과 Al₂TiO₅ 상만이 존재하기 때문에 TiO₂ 표면이 수산화 알루미늄으로 균일하게 피복되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The alumina-titania composite powders coated with Al₂O₃ were prepared by the method of hydrolysis-deposition of the mixed aluminium salt solution of Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea. The effects of coating-process parameters on the characteristics of coated composite powders were also investigated.

As the content of TiO₂ dispersed in deionized water increased, the coated composite powders were found to be more uniform in size and unagglomerated. When TiO₂ powders were coated for 30 min, the optimum TiO₂ content in the coating process was 400 mg/l. The size of TiO₂ particle was increased approximately from 0.7 μm to 1.0 μm through coating of Al₂O₃. The IEP of coated composite powders was pH=8.3 identical to the value of aluminium hydroxides and the zeta-potential showed nearly similar values each other. When heat-treating coated composite powders at 1300°C, only two phases of TiO₂(rutile) and Al₂TiO₅ were observed. These results showed that the surface of TiO₂ could be uniformly coated with the aluminium hydroxide.

1. 서 론

알루미나는 기계적 강도가 높고 내마모성과 내식성이 우수할 뿐만 아니라 전기 절연성이 좋아서 기계적 용도

이외에 IC 기판 등 전자공업용 재료로서도 널리 각광 받고 있으나 파괴인성과 열충격 저항성이 작아서 절삭 공구, 연마제, 내열재 등 구조재료로서의 이용이 상당히 제한되고 있다. 반면에 Al₂TiO₅¹⁾는 결정축에 따라 열팽창

제수가 다른 대표적인 물질로서 높은 내열성을 갖고 있음에도 불구하고 치밀화 후 입자크기가 임계크기보다 크면 냉각과정에서 미세한 균열이 발생할 뿐만 아니라 기계적 강도가 작기 때문에 높은 강도를 필요로 하지 않는 가스터어빈의 열교환기나 배기ガ스 정화용 촉매체 등의 응용에 국한되어 왔다. 따라서 기계적 강도가 좋은 Al₂O₃와 열충격성이 좋은 Al₂TiO₅를 복합화시키려는 시도가 최근 들어 많이 진행되고 있다²⁻⁵⁾.

알루미나 복합체의 물성은 알루미나 기지내에 분산된 이차상의 모양, 크기, 성질 및 분산상태 등에 의하여 좌우되기 때문에 미립의 균일 분산을 효율적으로 만족시킬 수 있는 방법의 하나로서 크기가 균일한 분산상의 미립자를 미리 기지물질로 피복시켜 복합화 과정에서 일어나는 이차상간의 웅집, 입자성장 및 편석현상을 최소화할 수 있는 피복공정에 대한 연구가 이루어져 왔다. 일례로서 1980년에 Cornell⁶⁾ 등이 여러 가지 pH값을 갖는 TiO₂ 줄에 알루미늄 황산염 용액을 첨가하여 TiO₂ 표면에 수산화 알루미늄을 침적시키려고 하였으나 침전물 입자가 불균일하거나 겔상이었기 때문에 효율적으로 피복복합분체를 얻을 수 없었다. 반면에 Okamura *et al.*⁷⁾은 titanium alkoxide를 가수분해하여 Al₂O₃ 표면에 TiO₂로 피복된 복합분체를 제조하였는데 이들은 피복실험 횟수를 조절하여 TiO₂층의 두께 및 최종 복합체에서 TiO₂의 함량을 변화시킬 수 있다고 보고하였다. Kratohvil과 Matijevic⁸⁾은 최근에 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침전반응을 이용하여 성공적으로 다양한 피복체(core particle)의 표면을 Al₂O₃로 피복시켰으나 피복분체의 특성변화에 대한 연구는 미진한 편이었다. 또한 본 연구실에서도 미립자 피복에 요구되는 크기가 작고 웅집이 없는 구형의 수산화 알루미늄 침전물을 얻기 위한 Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea 혼합 염 용액의 가수분해반응에 대한 연구가 수행되었으며 이미 본 논문의 전편⁹⁾에 보고되었다.

본 연구는 Al₂O₃-TiO₂ 및 Al₂O₃-ZrO₃와 같은 Al₂O₃ 계 분산상 복합체를 효율적으로 제조하기 위한 기초 연구로서 Al₂(SO₄)₃-Al(NO₃)₃-Urea의 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침적법에 의하여 미립 구형의 TiO₂ 표면을 Al₂O₃로 피복시킨 Al₂O₃-TiO₂ 복합분체의 제조에 있어서 피복조건에 따른 복합분체의 특성변화가 연구되었다.

2. 실험

2.1. 피복용 혼합 알루미늄 염 용액의 제조

가수분해반응에 의하여 미립의 피복체(core particle)

의 표면에 수산화 알루미늄을 침적시킬 수 있는 피복용 혼합 알루미늄 염 용액을 제조하기 위하여 2차 중류수와 Al 공급원으로 Al₂(SO₄)₃·12-14H₂O와 Al(NO₃)₃·9H₂O를 사용하였다. 미립자 피복에 최적인 혼합 알루미늄 용액은 본 논문의 전편⁹⁾인 “피복용 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해”에 관한 연구에서 제시한 바에 따라 SO₄²⁻/Al³⁺의 이온 농도비가 0.75가 되도록 제조하였으며 용액의 pH는 요소(urea)를 첨가하여 조절하였다. 피복용 혼합 알루미늄 염 용액의 제조 및 가수분해반응에 대한 구체적인 내용은 이미 보고되었으며⁹⁾ 주요 사항은 다음과 같다.

가수분해시 이질조핵성장(heterogeneous nucleation and growth)에 의한 입자크기의 불균일성을 제어하기 위하여 모든 출발용액을 기공크기가 0.22 μm인 여과자로 여과하여 가능한 모든 불순물을 제거하였다. 가수분해시 용액의 pH를 전체적으로 균일하게 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 가수분해-침전반응을 용액 전체에서 서서히 균일하게 일어날 수 있도록 하기 위하여 pH가 3 근처인 초기 혼합 용액에 요소를 첨가하여 밀폐된 pyrex 용기에 넣은 다음 가열도중 고체 입자가 침전되지 않을 때까지 요소의 분해온도 이상의 온도인 98°C에서 중탕유지시킨 후 상온까지 급냉하였을 때 혼합 용액의 pH가 3.6-3.7 정도가 되도록 하여 피복용 용액으로 사용하였다.

2.2. 피복체 TiO₂ 입자(core particle)의 제조

피복체 TiO₂ 미세입자는 Bowen¹⁰⁾ 등이 제시한 titanium tetraethoxide(TEOT)의 가수분해 공정에 따라 제조되었다. 즉 0.9 M 농도의 중류수-에탄을 용액과 0.3 M 농도의 TEOT-에탄을 용액을 만든 후 가수분해시 이질조핵성장에 의한 입자크기의 불균일성을 제어하기 위하여 각 용액을 기공크기가 0.22 μm인 여과자로 여과하여 모든 불순물을 제거하였다. TEOT는 수분과 대心底 민감하게 반응하여 가수분해하므로 용액여과시 용기를 충분히 건조한 후 공기 중의 수분을 차단하고 가급적 빠른 속도로 여과하였다.

가수분해-침전반응을 일으키기 위하여 중류수-에탄을 용액을 TEOT-에탄을 용액에 부피비로 1:1이 되도록 일시에 부은 다음 자력교반기로 급격히 교반시키면서 1 시간 동안 유지시켰다. 원심분리기를 이용하여 가수분해 침전물을 수거하였으며 침전물에 함유된 미반응 알록사이드를 제거하기 위하여 세척여액에서 중류수에 의한 가수분해반응이 일어나지 않을 때까지 시약용 에탄올로 퇴출이하여 세척하였다. 시약용 에탄올로 세척한 이유는 미반응 알록사이드가 에탄올에 완전히 용해되어 제거가

용이할 뿐만 아니라 물이 포함되어 있지 않기 때문에 더이상의 가수분해반응이 일어나지 않아 응집이 없고 크기가 균일한 분체를 제조할 수 있기 때문이었다. TiO_2 분체를 이용하여 실제 피복실험에 사용될 수 있는 안정한 물- TiO_2 분산계를 만들기 위하여 우선 중류수로 알콜기를 완전히 세척제거하였다.

이상과 같이 처리한 가수분해 침전물을 80°C에서 12시간 동안 전조시킨 후 전조과정에서 생긴 입자들간의 약한 응집성을 없애기 위하여 알루미나 유발에 갈아 최종 피복체 TiO_2 로 사용하였으며 또한 시판 시약용 TiO_2 분체가 피복체로서의 적합성을 알아보기 위하여 불 밀링한 후 합성 TiO_2 와 비교하였다. TEOT를 가수분해하여 합성한 TiO_2 분체와 시약용 TiO_2 를 불 밀링한 후 SEM을 이용하여 입자의 형상 및 응집정도를 관찰하였으며 또한 X-ray 및 열분석도 실시하였다.

2.3. 피복 및 캐리터라이제이션

TEOT를 가수분해하여 제조한 TiO_2 분체 일정량(50-80 mg/l 범위)을 초음파 분산기로 이차 중류수에 잘 분산시킨 후 자력교반기로 교반시키면서 2.1 항에서 언급한 최적의 혼합 알루미늄 염 용액 일정량을 적하하여 가수분해시킴으로써 TiO_2 분체 표면에 수산화 알루미늄(결국 Al_2O_3)을 침적시켜 복합분체를 제조하였다. 가수분해에 의한 피복공정에 필요한 물은 사용한 TiO_2 분산계에 의하여 공급되며 물의 양은 본 논문의 전편⁹⁾에서 최적의 가수분해 조건으로 제시된 중류수/알루미늄 염 용액의 비가 15에 해당되도록 하였다. 가수분해-침적반응 후 기공크기가 0.22 μm 인 여과지를 사용하여 복합침전물을 수거하였으며 침전물내에 함유된 잔존 미반응 이온과 강하게 흡착된 SO_4^{2-} 등을 제거하기 위하여 중류수로 세척하여 전조한 후 960°C에서 2시간 동안 하소하여 최종 복합분체를 합성하였다.

TiO_2 표면에 Al_2O_3 의 피복여부를 규명하기 위하여 TiO_2 분체와 피복조건 변화에 따른 복합분체의 입자형상 변화를 SEM으로 관찰하였으며 Particle Size Analyzer(Cilas-HR 850, France)로 입자크기 변화를 비교분석하였다. 일정온도에서 열처리하였을 때 피복에 따른 새로운 상의 생성 및 상전이 효과를 규명하기 위하여 합성 복합분체 및 시약용 Al_2O_3 (Junsei Co.)와 TiO_2 (Hayashi Co.)를 기계적으로 혼합한 분체에 대한 X-ray 분석을 하였다. 또한 TiO_2 분체, 합성복합분체 그리고 수산화 알루미늄 침전물의 zeta-potential을 측정하여 표면거동차이에 따른 피복여부도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피복체 TiO_2 입자(core particle)

피복체로서 적합한 TiO_2 분말을 선정하기 위하여 시약용 TiO_2 분말을 4일간 습식분쇄하여 얻은 TiO_2 와 본 실험에서 TEOT를 가수분해하여 합성한 분체에 대한 SEM 사진이 Fig. 1에 주어져 있다. Fig. 1(a)의 시약용 TiO_2 입자는 크기가 불균일하고 응집이 심하게 되어 있어서 피복실험시 분산이 매우 어려울 뿐만 아니라 균일한 피복효과를 얻을 수 없기 때문에 본 실험에서는 더이상 사용하지 않았다. 반면에 TEOT를 가수분해시켜 얻은 TiO_2 입자들은 본 실험에서 행한 가수분해 조건에 따라 큰 차이가 없었으며 대략 Fig. 1(b)에서와 같이 0.7 μm 정도의 균일한 크기를 갖는 구형의 입자들로서 분산이 용이하여 본 실험의 모든 피복 실험에 사용하였다.

합성 TiO_2 분체에 대한 열분석 및 X-ray 분석 결과가 각각 Fig. 2와 3에 주어져 있다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 100°C 부근에서 흡착수의 틸수에 의한 흡열 peak가 존재하고 200-400°C의 온도범위에서는 비량의 잔존 알콜의 산화에 의한 넓은 범위의 약한 발열 peak가 있을 뿐이며 무게감량도 거의 수반하지 않고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3은 전조시료에 대한 X-ray 분석 결과로서 가수분해에 의한 침전물은 비정질 TiO_2 이며 800°C로 가열했을 때 모든 TiO_2 가 rutile 구조를 갖고 있음을 보여주고 있다.

3.2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 피복복합분체

3.2.1. 피복에 의한 형상 및 크기변화

Al_2O_3 의 공급원인 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해

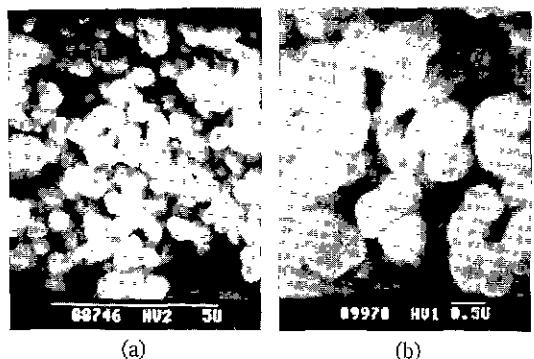


Fig. 1. SEM of titania powders: (a) for wet-milling of commercial powders and (b) for precipitates by hydrolysis.

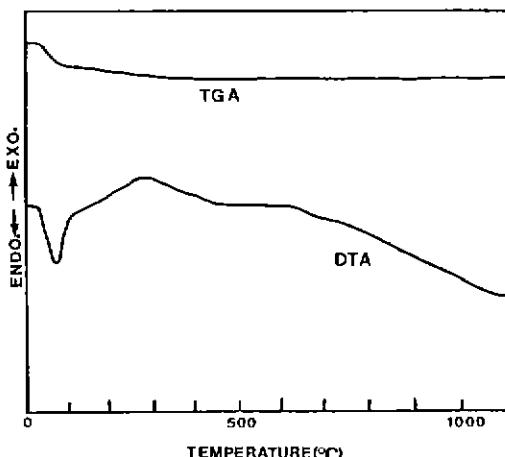


Fig. 2. DTA and TGA curves of synthesized titania powders.

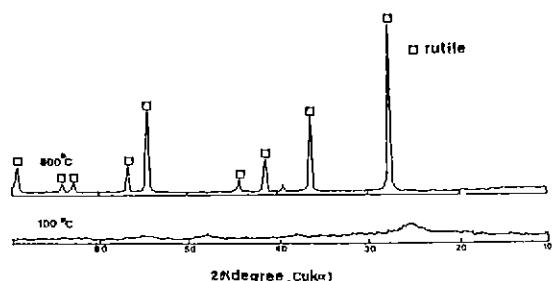


Fig. 3. XRD curves of synthesized titania powders.

조건이 본 논문의 전편⁹⁾에서 제시한 최적의 가수분해-침전조건(즉 SO₄²⁻/Al³⁺의 이온 농도비와 중류수/용액의 부피비가 각각 0.75와 15일 때)과 동일한 조건하에서 알루미늄 염 용액의 15 배에 해당하는 중류수(TiO₂ 분산계내의 물)로 30 분 동안 피복실험을 실시하였을 때 TiO₂ 함량(50-800 mg/l 범위내)에 따른 피복분체의 SEM 사진이 Fig. 4에 주어져 있다. 피복하기 전의 TiO₂ 입자 [Fig. 1(b)]와 비교해 볼 때 전체적으로 피복실험 후에 입자크기는 커졌으나 분산 용액내의 피복체 TiO₂의 함량이 높을수록 입자크기가 커지는 정도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 침전되는 알루미나의 양은 일정한데 반해서 TiO₂의 함량이 증가할수록 침적될 수 있는 표면적이 증가하기 때문에 피복층의 두께가 얇아지는데 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 TiO₂의 함량이 50 mg/l와 200 mg/l에 대한 피복실험의 결과로서 Al₂O₃ 침전물이 모두 TiO₂ 입자표면에 침적되지 않고 단독으로 침전되어 균일한 피복이 이루어지지 않고 있을 뿐만 아니라 이들이

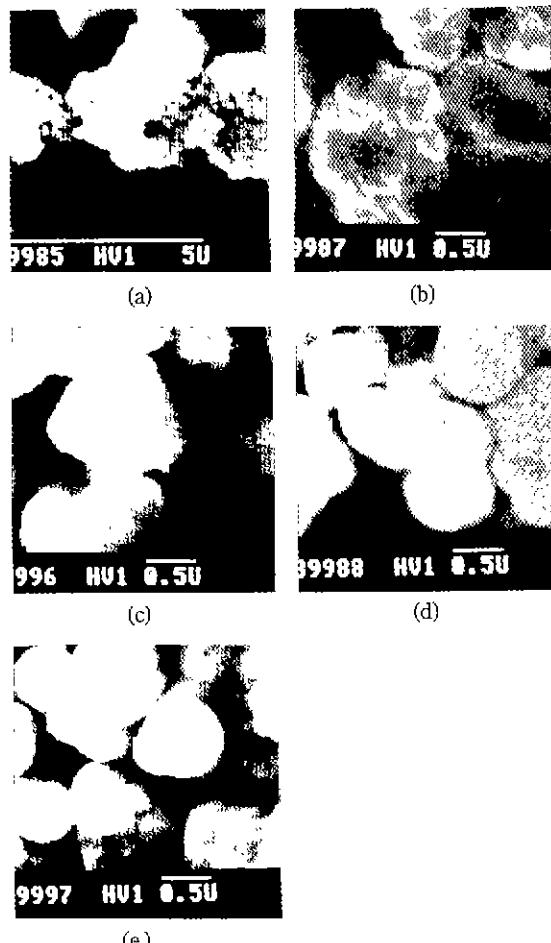


Fig. 4. SEM of titania powders coated with aluminum hydroxide according to various TiO₂ contents in the TiO₂-water system: (a) 50 mg/l, (b) 200 mg/l, (c) 400 mg/l, (d) 600 mg/l, and (e) 800 mg/l.

피복체 사이에 침적되어 응집정도를 더욱 증가시켜 주고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 행한 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해반응 실험⁹⁾에서 제시한 바와 같이 침전반응은 전 분산계내에서 균일하게 일어나기 때문에 침전되는 수산화 알루미늄에 비해 TiO₂의 표면적이 아주 작을 때는 TiO₂ 입자표면 이외에서도 침전물이 생성되어 Al₂O₃-TiO₂ 복합분체 이외에 Al₂O₃ 단미의 분체도 생성될 수 있다. 반면에 Fig. 4에서와 같이 TiO₂의 함량이 증가할수록 표면적도 증가하므로 Al₂O₃는 대부분 TiO₂ 입자표면에 침적되어 TiO₂의 함량이 적은 경우보다 균일한 피복이 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 TiO₂의 함량이 너무 높으면 TiO₂ 표면적에 비해 침전되는 Al₂O₃의

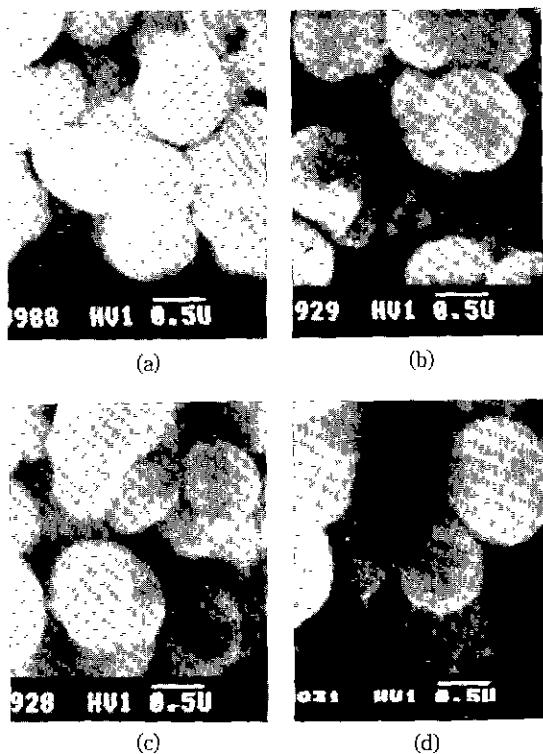


Fig. 5. SEM of titania powders coated with aluminum hydroxide according to coating time (content of $\text{TiO}_2 = 400 \text{ mg/l}$): (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, and (d) 120 min.

양이 너무 적기 때문에 괴복이 완전히 이루어지지 않을 수 있다.

TiO_2 의 함량이 400 mg/l 이고 다른 실험조건이 Fig. 4와 동일할 때 괴복시간에 따른 복합분체의 SEM 사진이 Fig. 5에 주어져 있다. 괴복시간에 관계없이 모든 복합분체는 괴복하기 전의 TiO_2 입자보다 커졌으며 괴복시간이 경과할수록 입자크기가 커지는 경향이 있으나 Fig. 5만으로는 크기변화를 정량적으로 설명할 수 없을 뿐만 아니라 최적 코팅시간도 결정할 수 없기 때문에 이에 대한 구체적인 연구가 차후 이루어져야 할 것이다. 그러나 Fig. 4의 실험에서 코팅시간을 30분 정도로 하였을 때 만족할만한 코팅효과를 얻을 수 있었음으로 본 실험에서는 주로 코팅시간을 30분으로 하였다.

본 논문의 전편¹⁾에 보고한 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해 침전수율을 근거로 하여 괴복시간과 분산된 TiO_2 의 함량변화에 따른 최종 괴복복합분체의 TiO_2 와 Al_2O_3 의 무게비($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)가 Table 1에 주어져 있다. Table 1에 의하면 괴복시간이 길고 TiO_2 함량이 작을

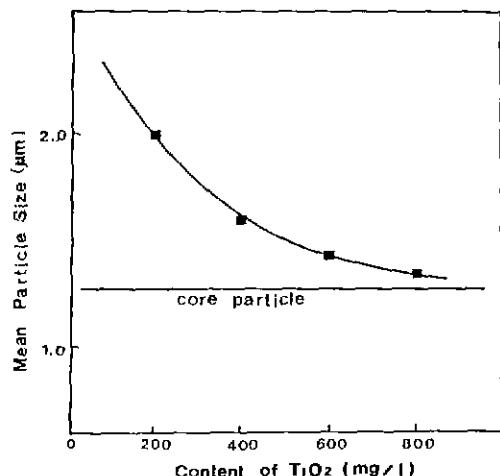


Fig. 6. Variation of mean particle size of coated powders with the content of TiO_2 (coating time = 30 min).

Table 1. Variation of the Weight Ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Composite Powders with the Coating Time and the Content of the TiO_2

TiO_2 Content (mg/l)	Coating Time (min) 15	30	60	200
50	0.737	0.850	0.964	1.195
200	0.184	0.212	0.241	0.298
400	0.095	0.106	0.120	0.149
600	0.061	0.071	0.080	0.099
800	0.046	0.053	0.060	0.074

수록 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 의 무게비가 증가하고 있는데 이는 Fig. 4와 5의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 6에 괴복시간이 30분일 때 TiO_2 함량변화에 따른 괴복분체의 입자크기를 Particle Size Analyzer로 측정한 결과가 주어져 있다. TiO_2 의 함량이 50 mg/l 때는 SEM의 결과에서 알 수 있듯이 TiO_2 의 양에 비해서 침전되는 Al_2O_3 침전물이 많아 응집이 심하여 분산이 되지 않으므로 입자크기를 측정할 수 없었다. 200 mg/l 일 때는 괴복분체의 크기가 $2.0 \mu\text{m}$ 이며 800 mg/l 일 때는 약 $1.35 \mu\text{m}$ 정도로 TiO_2 함량이 증가할수록 입자크기는 감소하는데 이는 Fig. 4의 SEM 결과와 경향이 일치하고 있다. 모든 실험조건에서 괴복분체는 TiO_2 입자보다 크기가 커졌으며 Particle Size Analyzer로 측정한 입자크기가 SEM 사진에 나타난 것보다 큰 이유는 입자간 응집에 의하여 입도측정시 모든 입자가 완전히 분산되지

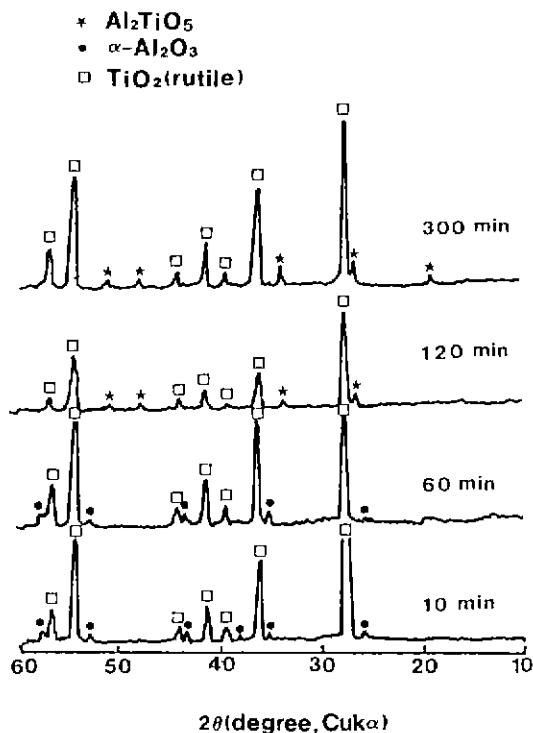


Fig. 7. XRD curves vs. reaction time at 1300°C for titania powders coated with aluminum hydroxide.

않고 응집상태로 남아있기 때문에 입도분포 측정에서 흔히 관찰할 수 있는 현상으로 설명될 수 있다.

3.2.2. 복합분체의 상변화

Al₂O₃-TiO₂ 복합분체의 피복여부를 규명할 수 있는 또 한 가지의 간접적인 방법으로서 반응온도에 따른 분체의 상변화 관찰을 시도하였다. 즉, TiO₂ 입자가 Al₂O₃로 피복이 잘 이루어졌다면 Al₂O₃와 TiO₂가 반응하여 Al₂TiO₅ 가 생성될 수 있는 온도(1280°C) 이상으로 피복복합분체를 가열처리한다면 성형체가 아닌 분체상태에서도 Al₂TiO₅가 생성되어야 할 것이다. Fig. 7에 TiO₂ 함량이 400 mg/l 그리고 피복시간이 30 분인 피복조건 하에서 제조한 복합분체를 1300°C에서 열처리하였을 때 반응시간에 따른 상변화를 보여주고 있다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 이러한 조건에서 피복된 복합분체의 Al₂O₃와 TiO₂의 무게비는 0.106으로 TiO₂가 거의 10 배 많이 존재하고 있으므로 TiO₂ rutile상이 가장 많이 존재하게 될 것이다. Fig. 7은 1300 °C에서 10 분 동안 열처리하였을 때에는 단지 α-Al₂O₃과 rutile상의 TiO₂만이 존재하고 Al₂TiO₅는 생성되지 않음을 보여주고 있다. 이는 열처리 시간이 짧기 때문에 Al₂

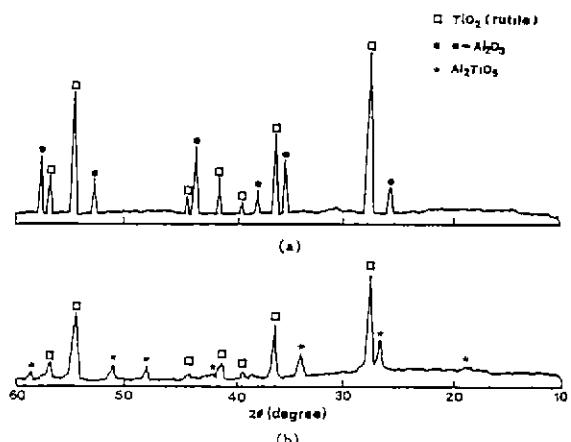


Fig. 8. XRD curves of Al₂O₃-TiO₂ powders heat-treated at 1300°C for 2 hrs: (a) mechanical mixture of powders and (b) coated powders.

TiO₂의 반응생성에 요구되는 피복총을 통한 Al³⁺ 이온의 확산이 충분히 이루어지지 않았거나 생성되었다 하더라도 그 양이 매우 적어서 검출되지 않은 것으로 설명될 수 있다. 또한 60 분 동안 열처리하였을 때에도 단지 α-Al₂O₃와 TiO₂만이 존재하나 10 분에서 보다는 Al₂O₃의 peak 강도가 작아지고 있는 데 이는 열처리 시간이 증가함에 따라 TiO₂ 내부로 확산하는 Al³⁺ 이온의 양이 증가하여 Al₂O₃의 양이 감소하기 때문이다. 반면에 120 분 동안 열처리하였을 경우에는 모든 Al₂O₃와 TiO₂가 반응하여 Al₂TiO₅를 생성시키기 때문에 잔존 rutile 상의 TiO₂와 Al₂TiO₅상만이 존재하고 있음을 알 수 있다. 300 분 동안 열처리하였을 때에도 존재하는 상은 120 분간 열처리하였을 경우와 동일하나 단지 Al₂TiO₅의 peak 강도가 약간 증가하고 있을 뿐이다. 이상의 결과로부터 피복분체의 상변화에 의하여 피복효과를 관찰될 수 있을 뿐만 아니라 피복효과를 규명하여야면 최소한 120 분 이상 열처리해야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 합성분체의 피복효과를 비교하기 위하여 1300 °C에서 2 시간 동안 열처리하였을 때 일어나는 상변화에 대한 대표적인 X-ray 회절분석결과이다. Fig. 8의 (a)는 (b)의 Al₂O₃/TiO₂ 무게비와 동일하게 Al₂O₃과 TiO₂ 각각의 분체를 기계적으로 혼합한 시료에 대한 X-ray 분석 결과이며 (b)는 Table 1에서 TiO₂ 함량이 400 mg/l이고 30 분 동안 피복한 복합분체에 대한 것이다. 그럼에서 알 수 있는 바와 같이 혼합분체의 경우는 TiO₂의 rutile상과 α-Al₂O₃상만이 존재하고 있으나 반면에 TiO₂ 표면을 Al₂O₃로 피복시킨 분체에 대해서는 Al₂O₃는 TiO₂와

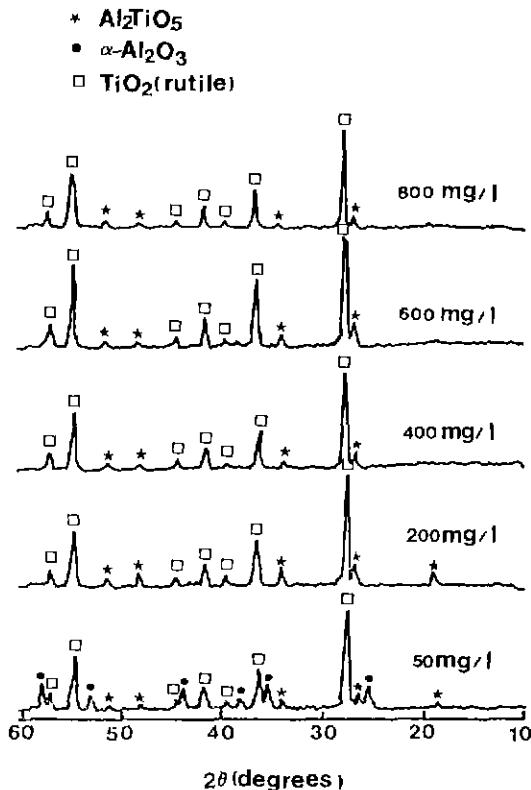


Fig. 9. XRD curves vs. TiO_2 content for coated titania powders heat-treated at 1300°C for 2 hrs (coating time=30 min).

반응하여 없어지고 이 온도에서 생성될 수 있는 Al_2TiO_5 와 잔존 TiO_2 만이 존재하고 있다. 열처리하였을 때 존재하는 상이 달리 나타나는 이유는 TiO_2 표면을 Al_2O_3 로 괴복시킨 복합분체가 괴복으로 인해서 기계적으로 혼합한 분체에서보다 반응물질들의 입자간에 밀접한 접촉이 이루어져 계면 반응성이 증가하기 때문이다. 따라서 Fig. 8의 X-ray 회절분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 분체의 상변화를 관찰함으로써 합성분체의 괴복여부를 간접적으로나마 규명할 수 있었다.

분산계내의 TiO_2 함량변화에 의한 괴복정도의 변화에 따른 상변화를 관찰한 결과가 Fig. 9에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiO_2 함량이 50 mg/l 일 때는 rutile 상의 TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 Al_2TiO_5 가 존재하나 TiO_2 의 함량이 200 mg/l로 증가하면 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 없어지고 Al_2TiO_5 와 rutile 상만이 존재하고 있다. TiO_2 의 함량이 50 mg/l 정도일 때는 Fig. 4(a)에서 알 수 있는 바와 같이 모든 Al_2O_3 가 TiO_2 표면에 침적되지 않기 때문에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 존재한 것으로 볼 수 있다. 또한 TiO_2 의 함량이 200

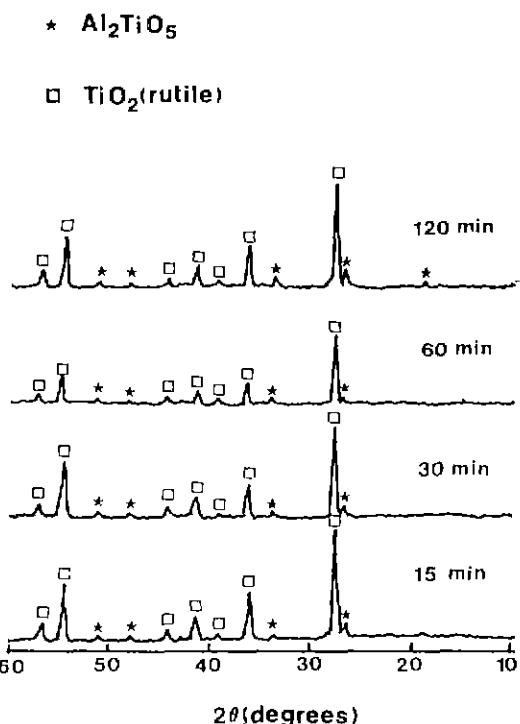


Fig. 10. XRD curves vs. coating time (TiO_2 content = 400 mg/l) for coated titania powders heat-treated at 1300°C for 2 hrs.

mg/l 이상으로 증가하면 존재하는 상은 200 mg/l 일 때와 동일하나 Al_2TiO_5 peak 강도가 점차 감소하고 있다. 이는 침전되는 Al_2O_3 의 양은 일정한데 비해서 TiO_2 의 함량이 증가하므로 생성되는 Al_2TiO_5 양도 상대적으로 감소하기 때문이다.

Fig. 10은 괴복시간에 따른 X-ray 회절 peak의 강도 변화를 알아보기 위하여 TiO_2 의 함량을 400 mg/l로 일정하게 하고 괴복시간을 변화시킨 복합분체를 1300°C에서 2 시간 동안 열처리하여 X-ray 회절분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 괴복시간에 상관없이 존재하는 상은 rutile 상의 TiO_2 와 Al_2TiO_5 이나 괴복시간이 경과함에 따라 TiO_2 표면으로 침전되는 Al_2O_3 의 양이 증가하므로 Al_2TiO_5 의 peak 강도가 조금 증가하고 있음을 알 수 있다.

3.3.3. 괴복에 의한 zeta-potential의 변화

분체의 표면 전기화학특성 차에 따른 괴복여부를 관찰하기 위하여 괴복체 TiO_2 (core particle), 괴복물질인 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침전물 및 괴복복합분체에 대한 zeta-potential을 측정한 결과가 Fig. 11에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 괴복체 TiO_2

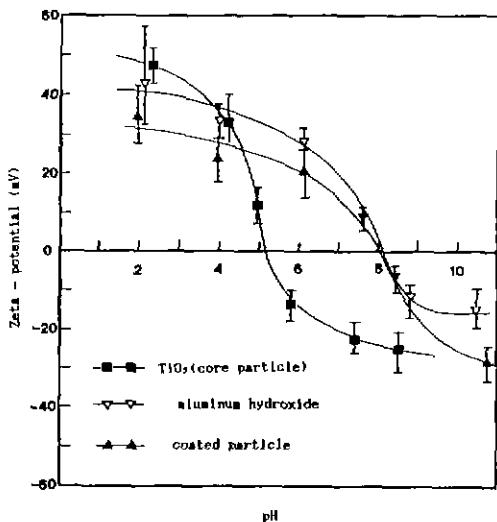


Fig. 11. Variation of zeta-potential of TiO₂, TiO₂ coated with aluminum hydroxide, and aluminum hydroxide with pH.

는 pH가 2인 점에서 zeta-potential 값이 약 48 mV이고 pH가 증가함에 따라 점차 감소하여 pH=8일 때 ~-24 mV로 염기성보다 산성에서 높은 zeta-potential 값을 갖고 있으며 등전점은 pH=5.4 정도이었다. 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침전물과 피복복합분체의 pH에 따른 zeta-potential 값은 서로 유사하며 피복체 TiO₂와도 유사한 경향을 나타내고 있으나 등전점은 pH=8.3으로 피복체 TiO₂보다 약 3 정도 높은 값을 갖고 있다. 이상과 같이 피복복합분체의 등전점과 zeta-potential 값이 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해 침전물의 값들과 유사한 반면에 피복체 TiO₂와 다른 이유는 TiO₂ 표면이 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해-침전물로 피복되어 있기 때문에 피복복합분체의 표면 전기화학적 특성이 가수분해-침전물의 표면특성과 동일한 데 기인된다고 할 수 있다.

4. 결 론

Al₂(SO₄)₃와 Al(NO₃)₃의 혼합 알루미늄 염 용액(SO₄²⁻/Al³⁺ 이온농도비가 0.75)의 가수분해-침적반응(물/알루미늄 염 용액의 부피비가 15)법에 의한 피복체 TiO₂ 입자(core particle)의 피복공정에 있어서 중류수에 분산된 TiO₂의 함량이 증가할수록 피복복합분체의 입자크기가 균일하고 응집정도가 감소함을 알 수 있었다. Al₂O₃로 피복된 Al₂O₃-TiO₂ 복합분체 제조에 있어서 코팅시간을 30분으로 하였을 때 분산계내의 최적 TiO₂ 함량은 400

mg/l이었으며 피복에 의하여 TiO₂ 입자의 크기는 대략 0.7에서 1 μm 정도로 증가하였다. 피복복합분체의 등전점(JEP)이 수산화 알루미늄과 비슷한 pH=8.3 정도이며 zeta-potential 값들도 서로 비슷할 뿐만 아니라 1300°C에서 열처리하였을 때 Al₂O₃와 TiO₂의 기계적 혼합분체에서와는 달리 피복복합분체인 경우에 한해서 TiO₂(rutile)와 Al₂TiO₅(상만이) 존재하기 때문에 TiO₂ 표면이 수산화 알루미늄으로 균일하게 피복되었음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 가수분해-침적반응에 의한 미립자의 피복방법은 분체표면특성을 변화시키기 위한 복합분체의 제조는 물론 매트릭스내에 미립자의 균일 분산을 요구하는 복합체의 제조를 위한 매우 효율적인 방법으로 평가될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1989-1990년도 문교부 첨단공학(신소재분야) 연구지원의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

- B. Freudenberg and A. Mocellin, "Alumina Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al₂O₃ and TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 33-38 (1987).
- J.J. Cleveland and R.C. Bradt, "Grain Size/Microcracking Relation for Pseudobrookite Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(11-12), 478-481 (1978).
- M.S.J. Gani and R. Mcpherson, "The Structure of Plasma-prepared Al₂O₃-TiO₂ Powders," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1915-1925 (1980).
- M. Yoshimura and S. Somiya, "Sintering CVD Aluminum Oxide and Titanium Oxide Powders," *Int. J. High Tech. Ceram.*, **1**, 59-67 (1985).
- R.K. Bordia and R. Raj, "Sintering of TiO₂-Al₂O₃ Composites: A Model Experimental Investigation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 302-310 (1988).
- R.M. Cornell, A.M. Posner, and J.P. Quirk, "The Precipitation and Some Properties of Aluminium Coatings on Rutile," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **30**, 187-199 (1980).
- H. Okamura, E.A. Barringer, and H.K. Bowen, "Preparation and Sintering of Monosized Al₂O₃-TiO₂

- Composite Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), C22-24 (1986).
8. S. Kratochvil and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Coated, Uniform, Inorganic Colloidal Particle: I, Aluminium (hydrous) Oxide on Hematite, Chromia, and Titania," *Advanced Ceramic Materials*, **2**(4), 798-803 (1987).
9. S.H. Hyun and H.G. Jung, "Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃: (I) Hydrolysis of Mixed Aluminium Salt Solution for Coating," *J. Korean Ceram. Soc.*, **27**(7), 851-860 (1990).
10. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodispersed TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), C199-201 (1982).