

## 혼합용매법에 의한 Mullite 전미분체 생성기구에 관한 연구

황운연<sup>†</sup> · 이정운 · 박형상 · 김용렬\* · 구기갑

서강대학교 화학공학과  
121-742 서울시 마포구 신수동 1

\*대진대학교 화학공학과  
487-711 경기도 포천군 포천읍 선단리 11-1  
(2003년 3월 7일 접수, 2003년 6월 9일 채택)

## The Formation Mechanism of Pre-Mullite Particles by the Mixed Solvents Method

Un-Yeon Hwang<sup>†</sup>, Jung-Woon Lee, Hyung-Sang Park, Yong-Ryul Kim\* and Kee-Kahb Koo

Department of Chemical Engineering, Sogang University, 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

\*Department of Chemical Engineering, DaeJin University, 11-1 Sondan-ri, Pochón-up, Pochón-gun, Kyonggi 487-711, Korea

(Received 7 March 2003; accepted 9 June 2003)

### 요 약

Si와 Al-알콕시드의 반응속도 차이를 조절하기 위한 부분 가수분해법과 입자 형태를 제조하기 위한 혼합용매법을 이용하여 구형의 미세한 mullite 전미분체를 제조하였다. Mie 이론을 적용시켜 반응시간에 따른 반응용액의 탁도 및 입자 수밀도의 변화를 측정하여 혼합용매법에 의한 입자 생성기구에 대하여 고찰하였다. 알콕시드와 옥탄올 용액에 아세트오니트릴을 첨가하면 알콕시드의 용해도가 낮아지고 따라서 알콕시드의 일부가 액적을 형성하며, 액적은 안정화제(HPC)에 의하여 구형을 유지하게 된다. 그리고 가수분해 및 축합중합 반응에 의하여 액적의 입자 크기는 감소하며, 동시에 혼합용액에 용해되어 있던 알콕시의 가수 분해 및 축합중합 반응에 의하여 미세 입자가 생성된다. 액적형태로 생성된 큰 입자와 미세 입자의 응집에 의하여 최종 입자가 생성되었다.

**Abstract** – In this study, spherical fine pre-mullite particles were prepared by partial hydrolysis method to control the reaction rate difference of two alkoxides, and by mixed solvent method to control the particle shape. Based on the adaptation of Mie theory, the formation mechanism of pre-mullite particle in alkoxide-octanol-acetonitrile system has been investigated by measuring of the turbidity of solution, the number density and the size of the particles during the reaction. As the acetonitrile was added in the alkoxide-octanol solution, the solubility of the alkoxide decreased. A part of alkoxide was segregated from solution in the form of droplets, whereas the rest of the alkoxide existed as dissolved state in octanol. The droplets are stabilized with stabilizer (HPC). In the next step, hydrolysis and condensation reactions of the alkoxide droplets decrease the size of droplets and, at the same time, fine particles are formed from the alkoxide dissolved in octanol. Subsequently, the final particles are produced by aggregation between the large particles through the droplet form and the fine particles.

Key words: Mullite, Sol-Gel Process, Mixed Solvent, Partial Hydrolysis, Emulsion, Metal Alkoxide, Mie Theory

### 1. 서 론

지각을 구성하는 화학 성분 중 가장 많은 양을 차지하는 것이 실리카(SiO<sub>2</sub>)이고, 다음이 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로서, 두 성분이 전체의 2/3 이상을 차지하고 있다. Mullite는 이러한 두 성분으로 이루어진 물질 중 유일하게 상압에서 안정한 상태로 존재하며, 도자기나 점토질의 내화물을 구성하는 주요한 결정상이기 때문에 오래 전부터 알려진 세라믹스 화합물이다. 그러나 천연에서는 거의 생산되지 않기 때문에 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>의 화학식을 갖는 세 가지의 천연 광물(Sillimanite, Kyanite, Andalusite)이 공

업적으로 mullite 제조에 많이 사용되어 왔다. 그러나 천연 원료를 사용하여 mullite 세라믹스를 제조하면 순도가 낮고 유리상이 존재하여 열적, 기계적 성능이 떨어진다. 그러나 1970년 이후부터 금속 알콕시드 등 고순도의 원료를 사용한 새로운 합성법을 통하여 고순도이며, 유리상이 적은 우수한 mullite를 합성하기 시작하였다[1].

금속 알콕시드의 반응 속도는 금속 이온의 종류에 따라 많은 영향을 받는다. 즉, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>나 W(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>의 가수분해 반응 속도는 느리고, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 및 Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 등의 반응 속도는 매우 빠르다. 이와 같이 금속 알콕시드의 반응 속도의 차이는 금속 이온의 전기음성도와 밀접한 상관관계가 있다[2]. 따라서 Zr-, Ti-, Al-알콕시드를 출발 물질로 사용하여서는 균일한 입도 분포를 갖는 구형의 미분체를 제조하기가 어렵다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방법 중에 하나가 혼

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: huy1012@hanmail.net

합용매법이다. 혼합용매법에 의한 구형 금속 산화물 제조는 용매에 대한 알콕시드와 물의 용해도와 친화성의 차이를 이용한 것이다. 즉, Zr-, Ti-, Al-알콕시드 등 반응성이 빠른 알콕시드를 n-Octanol과 물을 용해한 Acetonitrile 용액에 첨가하면, 물분자는 친수성 용매인 Acetonitrile에 용매화되고, 알콕시드는 용매화되어 있는 부분과 액적 형태로 상분리되는 부분으로 존재한다. 그러므로 물분자와 알콕시드와의 접촉이 어려워 반응 속도가 감소하게 되므로 반응 속도가 빠른 복합 알콕시드 및 금속 알콕시드로부터 구형 미분체의 제조가 가능하다[3]. 따라서 혼합용매법에 의하여 Mullite[4-6], TiO<sub>2</sub>[7] 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[8] 등의 구형 미분체가 제조되었다. 그러나 아직은 혼합용매법에 의한 구형 미분체 합성기구에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 혼합용매법을 이용하여 열적 안정성과 고온에서의 강도가 우수하여 내화물, 우주 항공기, 레이돔(radome)등의 고온용 구조재료 및 광학재료, IC 기판, 고체 전해질[9, 10] 등에 많이 이용되고 있는 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> 조성의 mullite를 제조하였으며, Mie 이론을 기초로 하여 반응 조건의 변화가 입자 생성 공정 기구와 최종 입자의 크기에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 앞에서 언급하였듯이 위와 같이 Al-알콕시드와 Si-알콕시드를 사용하여 mullite 전미분체를 합성하는 경우, 두 알콕시드의 가수분해와 축합중합 반응 속도의 차이 때문에 두 알콕시드를 동시에 물과 반응시키면 균일한 조성의 mullite 전미분체를 합성하기가 쉽지 않다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 반응속도가 느린 tetraethoxysilane(TEOS)를 먼저 부분 가수분해시킨 후, aluminium sec-butoxide(ASB)를 첨가하여 먼저 복합 알콕시드를 제조하였다. 반응 변수로는 안정화제로 첨가되는 Hydroxy propyl cellulose(HPC)의 농도와 [H<sub>2</sub>O]/[alkoxide]를 선정하였다.

## 2. Mie 이론과 입자의 크기 및 수밀도와 탁도의 상관관계

단위 부피당  $n_p$ 개의 입자를 포함하는 분산계의 탁도( $\tau = n_p R$ )는 다음과 같이 표현된다.

$$\ln(I_0/I) = n_p R x \quad (1)$$

$I_0$ 는 분산계에 주사된 빛의 강도이고,  $I$ 는 분산계를 투과하고 나온 빛의 강도이다.  $x$ 는 빛이 투과한 길이이며,  $R$ 값은 단위 강도의 전자파가 주사되었을 때 하나의 구에 의해서 산란된 전체 빛에너지(scattering cross section)이다.

Mie [11-12]이론으로부터

$$\tau = k^* \pi r_s^2 n_p \quad (2)$$

$r_s$ 는 입자 반지름이고,  $k^*$  ( $k^* = R/\pi r_s^2$ )는 무차원 산란 상수(scattering coefficient)이며, 용액과 분산 입자의 굴절율의 비인  $m$ 과  $\alpha$  ( $2\pi r_s/\lambda_m$  또는  $\pi D/\lambda_m$ ,  $D$ =입자의 지름,  $\lambda_m$ =빛의 주파수)의 함수이다.  $\rho_1$ 을 입자의 밀도,  $C$ 를 분산 입자의 농도 ( $g/cm^3$ )라고 하면

$$C = 4/3 \pi r_s^3 n_p \rho_1 \quad (3)$$

이며, Eq. (2)는 다음과 같이 표현된다.

$$\tau = k^* \pi r_s^2 \frac{3C}{4\pi r_s^3 \rho_1} = k^* \frac{3C}{4r_s \rho_1} = \frac{3k^* C}{2\rho_1 D} \quad (4)$$

$c$ 를 분산계 100 g당 입자의 질량이라고 하면

$$\left( \frac{200\rho_1 \lambda_m}{3\pi\rho_2} \right) \left( \frac{\tau}{c} \right) = \frac{k^*}{\alpha} \quad (5)$$

$\rho_2$ 는 분산계 전체의 밀도이다.

구형 입자에 의한 빛 산란에 적용된 Mie equation은 다음과 같은 식으로 표현된다[9].

$$J_{\perp} = \frac{\lambda_m^2}{4\pi^2 r_s^2} \left| \sum_1^{\infty} \frac{A_n P_n'(\cos\gamma)}{\sin\gamma} + B_n \frac{d}{d\gamma} P_n'(\cos\gamma) \right|^2 \quad (6)$$

$$J_{\parallel} = \frac{\lambda_m^2}{4\pi^2 r_s^2} \left| \sum_1^{\infty} A_n \frac{d}{d\gamma} P_n'(\cos\gamma) + \frac{B_n P_n'(\cos\gamma)}{\sin\gamma} \right|^2 \quad (7)$$

$$R = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_1^{\infty} \frac{|a_n|^2 + |b_n|^2}{2n+1} \quad (8)$$

$J_{\perp}$ 는 관찰 면이 전자파의 진행 방향과 수직으로 편향되었으며 주사파가 단위 강도를 가질 때  $\gamma$ 각에 의해서 정의된 방향으로 한 개의 입자에 의해서 산란된 빛의 전체 강도이다.  $J_{\parallel}$ 는 electric vector가 수평으로 진동할 때의 산란된 전체 빛의 강도이다.  $A_n$ 과  $B_n$ 은 각각 전자 부분파와 자기 부분파를 의미하며  $a_n$ 과  $b_n$ 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$A_n = \frac{a_n}{n(n+1)} \quad (9)$$

$$B_n = \frac{b_n}{n(n+1)} \quad (10)$$

여기서

$$a_n = \frac{(-1)^n i(2n+1)[mS_n'(\alpha)S_n(\beta) - S_n(\alpha)S_n'(\beta)]}{mS_n'(\alpha)S_n(\beta) - S_n(\alpha)S_n'(\beta) + (-1)^n i[mG_n'(\alpha)S_n(\beta) - G_n(\alpha)S_n'(\beta)]} \quad (11)$$

$$b_n = \frac{(-1)^n i(2n+1)[mS_n(\alpha)S_n'(\beta) - S_n'(\alpha)S_n(\beta)]}{mS_n(\alpha)S_n'(\beta) - S_n'(\alpha)S_n(\beta) + (-1)^n i[mG_n(\alpha)S_n'(\beta) - G_n'(\alpha)S_n(\beta)]} \quad (12)$$

$\beta = m\alpha$   
 $S_n(x)$ 는 Bessel function  $J_{n+1/2}(x)$ 와 관계되며 다음과 같이 표현된다.

$$S_n(x) = \left( \frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{n+1/2}(x) \quad (14)$$

$G_n(x)$ 는 유사하게 다음과 같이 정의된다.

$$G_n(x) = \left( \frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{n-1/2}(x) \quad (15)$$

$S_n'(x)$ 와  $G_n'(x)$ 는  $x$ 에 대한 미분 값이다.

분산계의 용매와 입자의 부피 비에 대한 탁도는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} (\tau/\phi)_0 &= \left( \frac{n_p R}{\text{volume fraction of the spheres}} \right) = \left( \frac{n_p}{\phi} \right) \cdot R \\ &= \left( \frac{1}{(4/3)\pi r_s^3} \right) \cdot \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_1^{\infty} \frac{|a_n|^2 + |b_n|^2}{2n+1} \\ &= \frac{3\pi}{\alpha^3 \lambda_m} \sum_1^{\infty} \frac{|a_n|^2 + |b_n|^2}{2n+1} = \frac{R}{V} \end{aligned} \quad (16)$$

$\phi$ 는 분산계 내의 입자의 부피분율이고,  $V$ 는 입자 하나의 부피이며,  $(\tau/\pi)_0$ 에서  $\phi$ 가 0으로 수렴함을 의미한다. 즉 입자끼리의 상호 반발력을 무시할 수 있도록 희석된 상태를 의미한다.

식 (16)을 농도에 대해서 표현하면 다음과 같다.

$$\left( \frac{\tau}{c} \right)_0 = 0.01 \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \left( \frac{\tau}{\phi} \right)_0 \quad (17)$$

$c$ 는 분산계 100 g당 입자 질량이다. 그러므로  $\lambda_m=589.32 \text{ nm}$ ,  $\rho_2=3.17 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_1=0.8099$ (본 연구의 대표적인 실험 조건)의 경우는 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{\tau}{c}\right)_0 = 408.59 \frac{1}{\alpha^3} \sum_1^{\infty} \frac{|a_n|^2 + |b_n|^2}{2n+1} \quad (18)$$

$(\tau/c)_0$ 의 단위는  $\text{cm}^{-1}$ 이다.

식 (5)의 좌측 항은 모두 실험적으로 얻을 수 있는 값이므로 실험을 통하여  $k^*/\alpha$ 의 값을 얻을 수 있다. 그리고 식 (18)로 부터  $(\tau/c)_0$ 와  $\alpha$ 의 관계를 알면  $k^*$ 를 구할 수 있으며, 또한  $\alpha=2\pi r_s^2/\lambda_m$ 의 식으로부터  $r_s$ 를 구할 수 있다. 이와 같이 구한  $k^*$ ,  $r_s$  및  $\tau$ 를 식 (2)에 대입하면 용액 내의 입자수  $n_p$ 를 구할 수 있다.

### 3. 실험 방법

50 °C에서 실리카 원인 Tetraethoxysilane( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Merck Co., 이하 TEOS로 표기), n-Octanol( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ , Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 및 증류수 혼합 용액에 이온 교환 된 증류수로 20배 희석된 질산 ( $\text{HNO}_3$ , Merck, 65%)을 촉매로 첨가하여 교반 하면서 50 °C에서 24시간 동안 반응시켜 알루미늄 원인 Aluminum sec butoxide( $\text{Al}(\text{OCH}[\text{CH}_3]_3\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Fluka)에 비해 상대적으로 반응 속도가 느린 TEOS에 대한 부분 가수분해 반응을 수행하였다. TEOS가 부분 가수분해된 용액의 온도를 80 °C로 높이고 실험 조건에 따라 알루미늄의 출발 물질인 ASB를 첨가한 다음 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 복합 알콕시드를 제조하였다. 그리고 복합 알콕시드 용액의 온도를 40 °C로 하강시킨 후 안정화제로 사용된 Hydroxy propyl cellulose(Aldrich Chemical Co., Average M.W. 100,000)가 용해된 octanol을 실험 조건에 따라 첨가한 다음 15분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. 이 용액에 증류수, octanol 및 Acetonitrile( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 혼합 용액을 첨가하고 1분간 격렬하게 교반한 후 1시간 동안 항온을 유지하면서 서서히 반응시켜 구형 mullite 전미분체를 제조하였다. 반응이 종료된 후 입자는 여과 공정을 통하여 분리하고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다. Table 1에 본 연구의 반응조건을 나타내었다. 일정한 반응시간에 따라 채취한 5 ml의 시료를 50 ml의 n-butanol에 희석한 용액의 탁도는 UV/VIS spectrophotometer(JASCO, V-550)를 이용하여 측정하였다. 혼합용매의 밀도는 각 성분의 가성성(additive)으로 가정

하였다. 생성된 미분체의 밀도는 mullite의 이론밀도( $3.17 \text{ g/cm}^3$ )로 가정하였다. 생성된 최종 입자의 형태와 크기 분포는 Scanning Electron Microscope(SEM, Philips 535M)를 이용하여 20 kV의 조건으로 관찰하였다.

반응시간에 따라 생성된 미분체의 무게는 다음과 같이 측정하였다. 일정한 반응시간에 도달하여 채취한 반응용액 5 ml의 무게( $W_{tot}$ )를 측정하였다. 반응용액에 첨가된 조성과 동일한 조성의 순수한 옥탄올, 아세토니트릴 및 물의 혼합물 5 ml의 무게( $W_{sol1}$ )를 측정하였다. ( $W_{tot}$ )과 ( $W_{sol1}$ )의 차이를 1차 용액내의 입자의 질량( $W_{Par,1}$ )으로 가정하고, 입자의 이론적 밀도와 질량의 관계로부터 반응 용액 내에서 차지하는 입자의 부피( $V_{Par,1}$ )를 계산하였다. 5 ml와 ( $V_{Par,1}$ )의 차이가 반응 용액 내에 존재하는 용액의 부피( $V_{MSol,1}$ )가 된다.  $W_{tot}$ 과 ( $V_{MSol,1}$ )의 질량 차이를 2차 용액내의 입자 질량( $W_{Par,2}$ )으로 계산하였다. 이와 같은 반복 계산을  $10^{-10} \text{ g/ml}$ 이하 오차 범위에 도달할 때까지 수행하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. Mie 이론을 이용한 Mullite 전미분체 생성 기구 규명을 위한 최적의 실험 조건 설정

Mie theory를 이용하여 반응 시간에 따른 입자의 크기 및 입자의 수 밀도 변화를 측정하기 위해서는 반응 시간에 따라 생성된 입자와 미반응 알콕시드의 반응이 중단되고, 입자들 사이의 상호작용에 의한 2차 산란을 무시할 수 있도록 용액이 무한 희석 상태가 되어야 한다.

Fig. 1은 Table 1의 CH3 조건에서 입자를 제조함에 있어 반응 시간이 10초 경과했을 때 반응 용액 5 ml를 채취하여 20-100 ml의 butanol에 희석시킨 후 10분이 경과했을 때 butanol 부피에 대한  $(\tau/c)_0$ 의 값을 나타내고 있다. Fig. 1에 의하면 50 ml 이상의 butanol에 반응 용액 5 ml를 첨가하여 희석시키면  $(\tau/c)_0$ 의 값이 일정해짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 CH3의 조건으로 입자를 제조할 때 반응 시간이 10초 경과했을 때 용액 5 ml를 채취하여 50 ml의 butanol에 첨가했을 때의 시간 경과에 따른 광투과율의 변화를 나타내고 있다. Fig. 2에 의하면 30분 정도의 시간이 경과하더라도 광투과율의 변화가 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1과 2에 의하면 5 ml의 반응 용액을 50 ml의 butanol 용액에 희석하면 미반응 알콕시드에 의한 입자 성장이나 핵 생성 및 입자 사이의 상호작용에 의한 2차 산란이 일어나지 않는 무한 희석 상태가 유지된다고 사료된다.

**Table 1. experimental conditions**

1. The effect of HPC contents.

$[\text{HNO}_3]=0.667 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , Total  $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/l}$ , (unit=mol/l)

Name	HPC(g/l)	Partial hydrolysis of TEOS			ASB added	Octanol	Condensation		
		TEOS	H <sub>2</sub> O	Octanol	ASB	Octanol	Octanol	H <sub>2</sub> O	Acetonitrile
CH1	0.00	0.0333	0.0666	0.5	0.099	1.063	1.993	0.4334	7.65
CH2	0.08								
CH3	0.10								
CH4	0.15								
CH5	0.30								

2. The effect of water added at condensation reaction.

HPC=0.1 g/l,  $[\text{HNO}_3]=0.667 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Name	Partial hydrolysis of TEOS			ASB added	Octanol	Condensation		
	TEOS	H <sub>2</sub> O	Octanol	ASB	Octanol	Octanol	H <sub>2</sub> O	Acetonitrile
CW2	0.0333	0.0666	0.5	0.099	1.063	1.993	0.233	7.65
CW3							0.433	
CW4							0.633	
CW5							1.433	

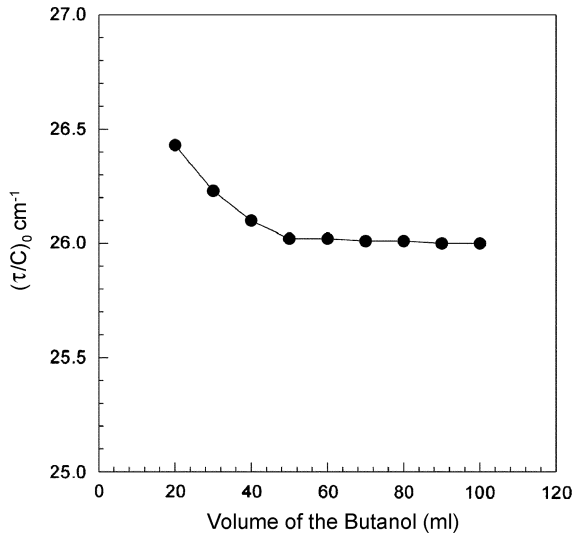


Fig. 1. Specific turbidity as a function of butanol volume.

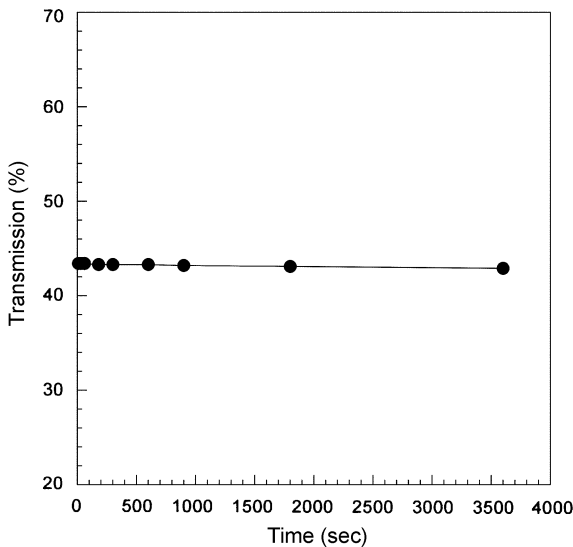


Fig. 2. Transmittance as a function of time after the 5 ml sample added in the 50 ml butanol.

4-2.  $\alpha$ 에 대한  $(\tau/c)_0$ 의 변화

식 (11)-(15) 및 식 (18)의 컴퓨터 프로그램으로부터 구한  $\alpha$ 와  $m$ 의 변화에 대한  $(\tau/c)_0$ 의 값을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그래프는 빛을 흡수하지 않는 colloid 수준의 분산계의 입자 크기를 결정하기 위한 중요한 자료가 된다. Fig. 3에 의하면  $(\tau/c)_0$ 는  $m$ 값이 1.3과 1.05인 경우 각각  $\alpha$  값이 5와 20까지 단조 증가함을 알 수 있다. 그러므로 이 그래프와 용액의 탁도 측정에 의하여 용액 내의 입자 크기를 계산할 수 있다. 또한 생성된 입자의 굴절율과 밀도를 이론적인 mullite의 값인 RI=1.654와 3.17 g/cm<sup>3</sup>으로 가정했으므로  $m=1.1821$  선이 본 연구에 적용 될 수 있다.

4-3. 입자 성장에 미치는 HPC 농도의 영향

Fig. 4와 5는 각각 HPC 농도 변화에 대하여 반응 시간에 따라 생성된 입자의 크기와 입자의 수밀도 변화를 나타내고 있다. Fig. 6과 7은 각각 반응 시간에 대한 탁도와 수율의 변화를 나타내고 있으며, Fig. 8은 최종 입자의 SEM 분석 결과이고, Table 2는 반응 조건에 대한 제조 공정의 특징을 나타내고 있다. Fig. 8에 의하면 모든 조건에서 구형 입자가 생성되었으나, 액적의 안정화제인 HPC를 첨가하지 않은 CH1의

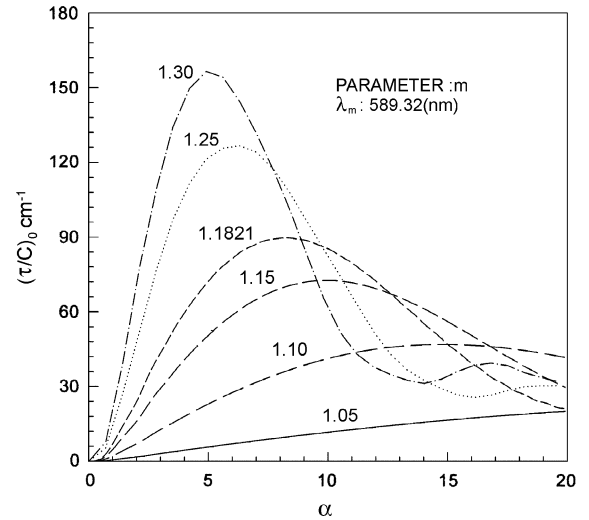


Fig. 3. The specific turbidity  $(\tau/c)_0$  with  $\alpha$ .

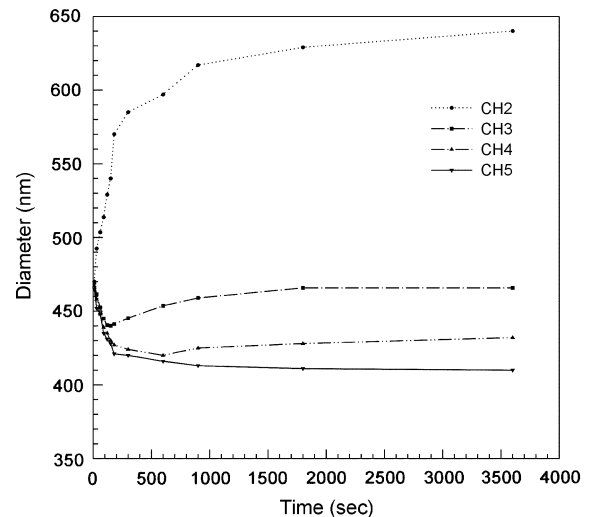


Fig. 4. Dependence of particle sizes as a function of time for different HPC contents.

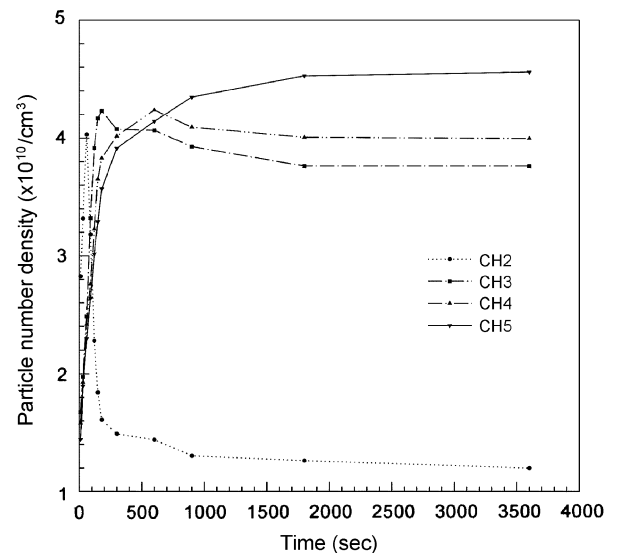


Fig. 5. Dependence of particle number density as a function of time for different HPC contents.

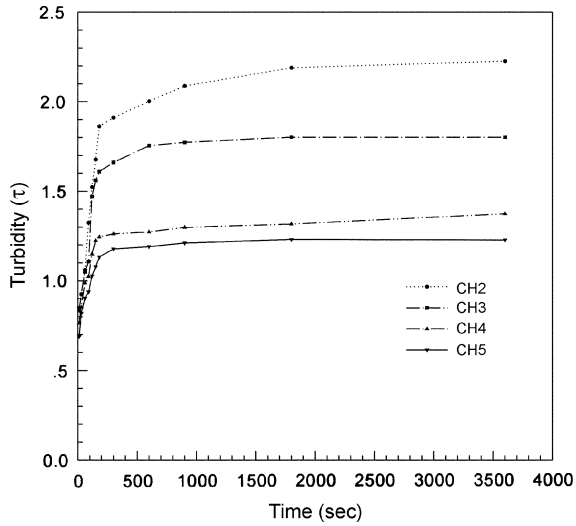


Fig. 6. Dependence of turbidity as a function of time for different HPC contents.

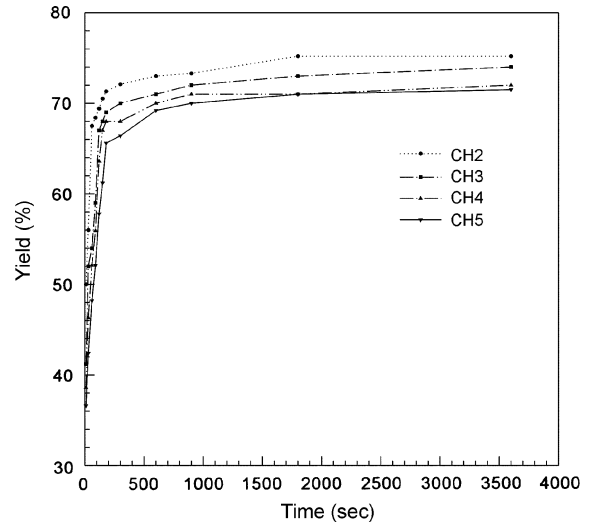


Fig. 7. Dependence of yield as a function of time for different HPC contents.

조건에서 제조된 최종 입자는 불규칙한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상으로부터 HPC는 용매에 용해된 후 액적이 생성되면 점탄성이 강한 흡착 층을 만들어 액적이 안정한 상태를 유지할 수 있게 하며 HPC가 첨가되지 않으면 교반에 의하여 액적의 형태로 상분리된 복합 알콕시드가 구형을 유지하지 못하면서 축합중합 반응에 의하여 최종 입자로 성장하기 때문에 불규칙한 형태가 되었다고 사료된다. Table 2에 의하면 처음 생성된 입자의 지름은 비슷하나 HPC 농도가 증가할수록 생성량과 입자의 수밀도는 감소함을 알 수 있다. 그리고

Fig. 4와 5에 의하면 CH2의 경우(HPC의 농도가 낮은 조건)에는 반응 초기에 입자의 크기가 급격히 증가하고 입자의 수밀도는 증가하다가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 HPC의 농도가 낮으면 반응 초기에 상분리에 의하여 생성된 액적이 안정을 유지하지 못하고 Fig. 9와 같이 합체(Coalescence) 현상이 일어나기 때문이라고 사료된다. 즉, 복합 알콕시드의 액적은 다음과 같이 가수분해 반응을 통하여 긴 사슬의 알콕시드기가 -OH기로 치환되고 축합중합 반응을 통하여 -OH기가 -O-결합을 형성하면서 입자의 크기가 감소하게 된다.

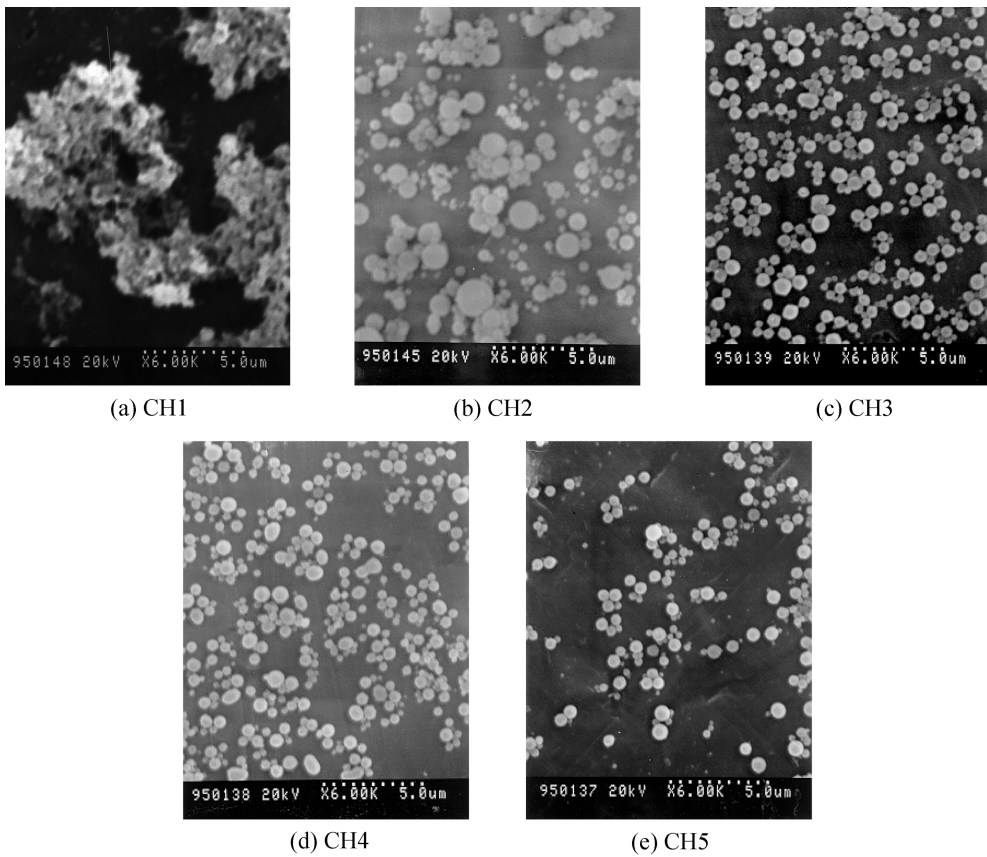
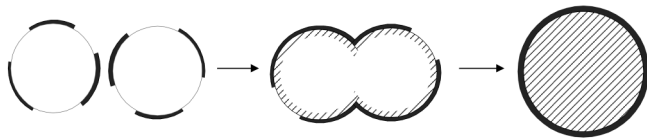


Fig. 8. SEM images of premullite particles prepared at different HPC contents.

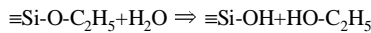
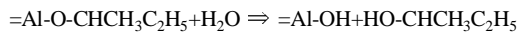
**Table 2. Characteristics of reaction process at different HPC contents**

	W.P.I. (g)	P.D.I. (nm)	N.D.I. (×10 <sup>10</sup> /ml)	T.D.I. (sec)	T.N.D. (sec)	Yield (%)	F.P.D. (nm)	F.N.D. (×10 <sup>10</sup> /ml)	SEM (nm)
CH2	1.0648	470.00	2.82	0	60	75.2	640	1.20	647.5
CH3	0.8731	469.34	1.67	150	180	74.1	465.79	3.76	467.2
CH4	0.8220	467.00	1.58	600	600	72	432	3.99	431.5
CH5	0.7794	465.00	1.44	-	-	71	410	4.56	412.3

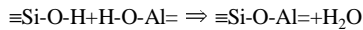
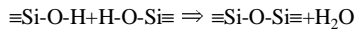
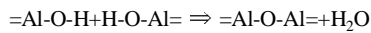
W.P.I. : weight of particle produced after 10 sec growth time  
 P.D.I. : particle diameter after 10sec growth time  
 N.D.I. : number density after 10sec growth time  
 T.D.I. : reaction time for the beginning of increasing of particle size  
 T.N.D. : reaction time for the beginning of decreasing of the particle number density  
 F.P.D. : final particle diameter  
 F.N.D. : final number density of particles



**Fig. 9. Mechanism of particle formation produced at low HPC content.**  
 HPC is depicted by heavy line and slash indicates the reacted parts.



(Hydrolysis)

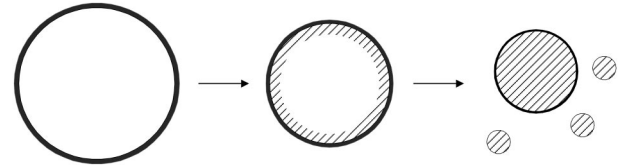


(Condensation)

그러나 액적의 안정화제로 첨가된 HPC의 양이 적게 첨가되면 반응 초기에 생성된 액적이 안정을 유지하지 못하고 액적 상호간에 합체 현상이 일어나게 되며, 액적의 가수분해 및 축합중합 반응에 의한 입자 크기의 증가 효과가 입자 밀도의 증가에 따른 입자 크기의 감소 효과 보다 더 크게 작용하므로 반응 초기에 평균 입자의 크기를 증가시킨 것으로 사료된다. 그리고 Fig. 8에 의하면 HPC의 농도가 낮은 CH2의 경우 큰 입자와 작은 입자가 공존하고 있는 다분산 형태를 나타내고 있는데 큰 입자들은 반응 초기의 액적 사이의 상호 합체에 의하여 성장한 입자들이라고 사료된다.

그리고 CH5(HPC의 농도가 높은 조건)의 경우 Fig. 4와 5에 의하면 반응 시간이 증가할수록 입자의 수밀도는 증가하고 평균 입자의 크기는 감소함을 알 수 있으며, Fig. 8(e)의 SEM 분석에 의하면 큰 입자와 작은 입자들이 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 액적의 안정화제로 첨가된 HPC 농도가 높으면 반응 초기에 생성된 액적이 안정하여 합체 현상이 일어나지 않고 각각 하나의 최종 입자로 성장하고, 반응이 진행되면서 용매화되어 있던 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 생성된 미세 입자도 HPC의 양이 많기 때문에 응집 없이 하나의 입자로 성장하였기 때문이라고 사료되며, 따라서 반응 시간이 증가할수록 평균 입자의 크기는 감소하고 입자의 수밀도는 증가하게 된 것으로 사료된다.

Fig. 10은 위와 같은 고찰에 기인하여 CH5의 조건에서의 입자 성장 기구를 나타낸 것으로 빗금 친 부분은 반응이 진행된 부분을 나타내고 있다. Fig. 10의 CH5의 최종 생성물 가운데 큰 입자는 액적의 형태로 상분리된 후 입자로 성장한 된 것이고 작은 입자는 용매화된 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 생성된 미세 입자를 나타내고 있다. Fig. 4와 5 및 Table 2에 의하면 CH3와 CH4의 경우 반응 초기에 입자 크기는 감소하다가 반응 시간이 각각 150초와 600초 경과하면서 입자의 크



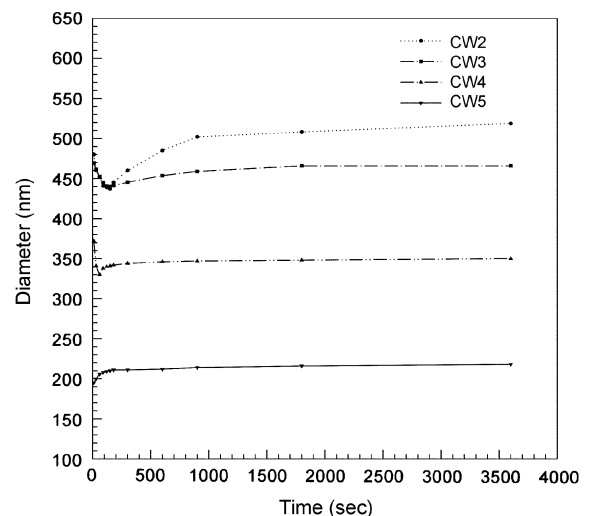
**Fig. 10. Mechanism of particle synthesis at high HPC content.**

HPC is depicted by heavy line and slash indicates the reacted parts.

기는 증가하였고 180초와 600초가 경과하면서 입자의 수밀도가 감소하기 시작함을 알 수 있다. 이와 같이 반응 초기의 입자 크기 감소 현상은 반응 초기에 상분리된 액적이 가수분해 및 축합중합 반응이 진행되면서 고체 입자로 상변화 되고 용매화되어 있던 미반응 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 새로운 미세 입자가 생성되기 때문이라고 사료된다. 그리고 일정 시간이 경과한 후의 입자 크기의 증가와 입자의 수밀도 감소 현상은 액적 형태를 통하여 성장한 큰 입자와 용매화되어 있던 미반응 알콕시드의 반응에 의하여 생성된 미세 입자의 응집에 의한 현상이라고 사료된다.

**4-4. 입자 성장에 미치는 물 농도의 영향**

Fig. 11과 12는 각각 축합중합 반응에 첨가된 물의 농도 변화에 대한 반응 시간에 따른 입자 크기와 입자의 수밀도 변화를 나타내고 있다. Fig. 13은 반응 시간에 대한 수율의 변화를 나타내고 있으며, Fig. 14는 각 반응 조건에서 생성된 입자의 SEM 분석 결과이다. Table 3은 각 반



**Fig. 11. Dependence of particle size as a function of time for different water contents.**

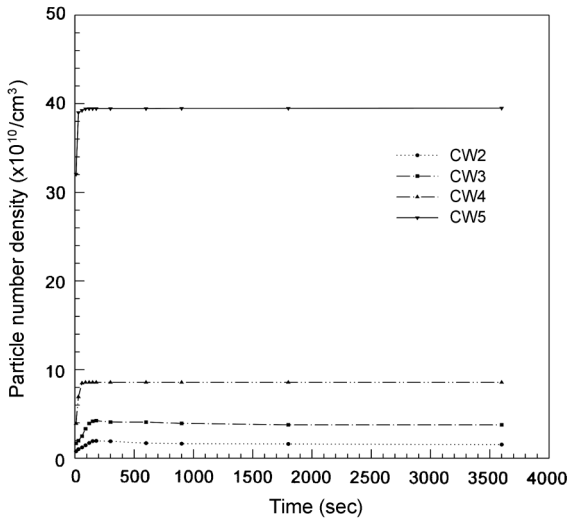


Fig. 12. Dependence of particle number density as a function of time for different water contents.

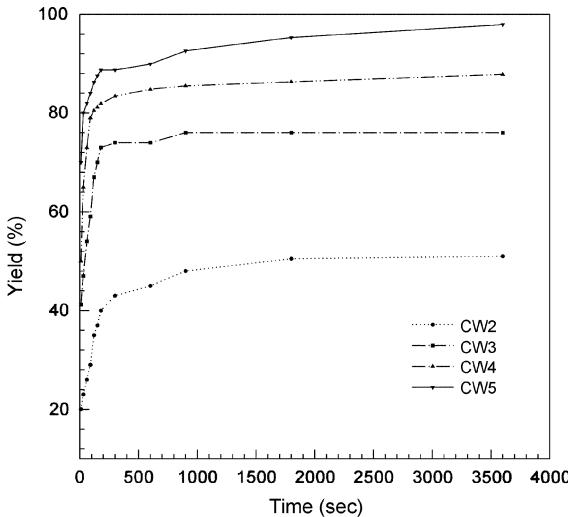


Fig. 13. Dependence of yield as a function of time for different water contents.

응 조건에서의 입자 성장 특성을 나타내고 있다. Table 3과 Fig. 11, 12에 의하면 축합중합 반응에 첨가된 물의 양이 증가할수록 반응 초기에 생성된 입자의 수와 생성량이 증가하였으며 입자의 크기는 감소하였다. CW2, CW3, CW4의 조건에서는 반응 초기에 입자 크기의 감소현상과 입자의 수밀도 증가 현상이 나타났으며 일정한 반응 시간이 경과한 후 입자의 응집에 기인한 입자 크기의 증가와 입자의 수밀도 감소 현상이 나타난 것으로 보아 혼합 용매에 대한 복합 알콕시드의 용해도 차이에 의하여 상분리된 액적 형태를 통하여 성장한 입자와 용매화되어 있는 미반응 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 생성된 미세 입자의 응집에 의하여 최종 입자가 제조되었다고 사료된다. 그러나 CW5의 경

우와 같이 물의 농도가 높은 경우에는 최초 생성 입자의 크기가 다른 조건과 비교하여 매우 작았으며, 다른 조건의 반응 초기에 일반적으로 일어나는 입자 크기의 감소 현상이 나타나지 않았으며 입자의 크기는 계속하여 증가하였다. 따라서 CW5의 조건과 같이 물이 매우 많이 첨가되면 복합 알콕시드의 반응 속도가 매우 빨라지므로 반응 초기에 복합 알콕시드가 액적 형태로 상분리되기 이전에 축합중합 반응이 진행되면서 많은 수의 미세 입자가 형성된 것으로 사료된다.

그리고 CW5의 경우에는 Fig. 11, 12와 13에 의하면 반응 시간이 90 초 정도 경과된 후에는 입자 밀도의 변화는 거의 없으나 수율과 입자의 크기가 반응 시간이 증가하면서 점점 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 물이 많이 첨가되면 대부분의 복합 알콕시드가 반응 초기에 위와 같은 현상에 의하여 입자화 되고, 이들 입자와 적은 양의 미반응 복합 알콕시드의 분자 수준의 첨가 반응에 의하여 최종 입자가 생성된다고 사료된다.

Table 3에 의하면 물의 농도가 낮을수록 입자 크기가 증가하기 시작하는 시간과 입자 수밀도가 감소하기 시작하는 시간이 지연됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 물의 농도가 낮을수록 친수성 용매인 Acetonitrile과 결합하고 있는 물분자의 비율이 증가하여 복합 알콕시드의 축합중합 반응 속도가 느려지며, 따라서 액적 형태로 상분리된 부분이 축합중합 반응에 의하여 고체 입자로 상변화가 일어나면서 입자 크기가 감소하는데 많은 시간이 필요하고, 용매화되어 있던 미반응 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 생성되는 미세 입자의 생성 속도도 감소하기 때문이라고 사료된다. Table 3과 Fig. 14에 의하면 물의 양이 증가할수록 수율과 입자 밀도는 증가하며 입자 크기는 감소함을 알 수 있다.

### 5. 결 론

(1) 본 연구에서는 반응 시간에 따른 탁도의 측정과 Mie theory를 이용하여 반응시간에 따른 입자의 수밀도와 입자 크기의 변화를 살펴봄으로써 혼합용매법을 이용한 구형 mullite 전미분체의 생성 기구를 규명하였다.

(2) HPC는 입체장에 효과(steric effect)에 의하여 액적을 안정화시켰으며 HPC의 농도가 낮은 경우 반응 초반에 생성된 액적 사이의 합체 현상에 의하여 입자의 크기가 반응 초반에 급격히 증가함을 알 수 있었으며, HPC의 농도가 매우 높은 경우에는 용매와 상분리된 액적과 용매화되어 있는 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 생성된 미세 입자가 응집 현상 없이 각각 하나의 최종 입자로 성장하여 bi-modal 형태의 입도 분포를 나타내었다.

(3) 축합중합 반응에 첨가된 물의 양은 최종 입자 크기와 수율에 영향을 미쳤으며, 축합중합 반응에 물이 많이 첨가되면 물과 알콕시드의 반응 속도가 매우 빨라지므로 본 연구의 일반적인 입자 생성 공정과 달리 복합 알콕시드의 교반에 의한 액적 형태의 상분리가 일어나기 전에 용매화된 상태에서의 화학적 반응에 의하여 입자가 성장함을 알 수 있었다.

(4) 혼합용매법을 이용한 구형 mullite 전미분체의 제조 공정은 혼합용매에 대한 복합 알콕시드의 용해도 차이를 이용한 것으로 액적의 형태로 상분리된 부분과 용매화되어 있는 미반응 복합 알콕시드의 축합중합 반응에 의하여 최종 입자가 제조되었다.

Table 3. Characteristics of reaction process at different water contents

	W.P.I. (g)	P.D.I. (nm)	N.D.I. ( $\times 10^{10}/\text{ml}$ )	T.D.I. (sec)	T.N.D. (sec)	Yield (%)	F.P.D. (nm)	F.N.D. ( $\times 10^{10}/\text{ml}$ )	SEM (nm)
CW2	0.4259	480	0.78	180	300	51.2	518.67	1.532	519.8
CW3	0.8741	469.34	1.67	150	180	74.1	465.79	3.762	467.2
CW4	1.065	372.2	3.91	90	150	87.8	350.1	8.554	347.5
CW5	1.4969	210	32.04	-	-	97.9	218	39.4	216.2

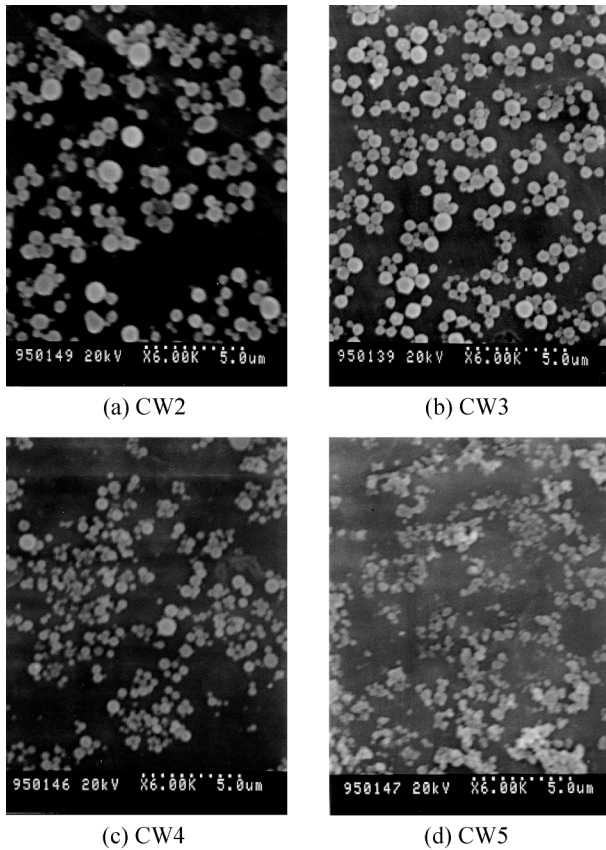


Fig. 14. SEM images of pre-mullite particles prepared at different water contents.

## 감 사

이 연구는 2001년도 서강대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Hori, S. and Kurita, R., "Mullite and Mullite Composite," edited by S. S. miya, R. F. Davis, and J. A. Pask, American Ceramic Society, Westerville, OH, **6**, 311-322(1990).
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "Sol-Gel Science," Academic Press (1990).
- Lee, S. K., Shinozake, K. and Mizatani, N., "Influence of Mixed Solvent on the Formation of Monodispersed  $Al_2O_3$  Powders by Hydrolysis of Aluminium Sec-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **101**(4), 470-74 (1993).
- Hwang, U. Y., Lee, S. G., Koo, K. K., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S., "Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite: The Effect of Sol-Gel Process Variables on the Formation and Mullitization of Pre-mullite Particles," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(3), 355-63(1999).
- Hwang, U. Y., Lee, S. G., Lee, J. W., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S., "Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite; II. Composition Range for Stable Mullite and the Nature of the Exothermic Reaction," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 661-68(2000).
- Hwang, U. Y., Lee, S. G., Lee, J. W., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S., "Synthesis of Spherical Pre-mullite Particles by Sol-Gel Method and Mullitization Mechanism of Pre-mullite; III. Crystal Structure and Composition of Spinel Phase and Mullitization Mechanism," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 669-75(2000).
- Jean, J. H. and Ring, T. A., "Processing Monosized  $TiO_2$  Powders Generated with HPC Dispersant," *Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 1574-77(1980).
- Ogihara, T., Nakajima, H., Yanagawa, T., Ogata, N. and Yoshida, K., "Preparation of Monodisperse, Spherical Alumina Powders from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2263-69(1991).
- Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlman, D. K., "Introduction of Ceramics," Wiley(1975).
- Okada, K. and Tuska, N., "Synthesis of Mullite Whiskers and Their Application in Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2414-18(1991).
- Heller, W. and McCarty, J., "Theoretical Investigations on the Light Scattering of Colloidal Spheres. IV. Specific Turbidities in the Low-Microscopic Range and Fine Structure Phenomena," *J. Che. Phy.*, **29**(1), 78-80(1958).
- Stevenson, A. T., "Theoretical Investigations on the Light Scattering of Colloidal Spheres, Determination of Size Distribution Curves from Spectra of the Scattering Ratio of from Depolarization Spectra," *J. Che. Phy.*, **34**(5), 1789-95(1961).
- Becher, P., "Encyclopedia of Emulsion Technology," **1**, 439-479, Marcel Dekker, NY(1983).