



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

전구체 및 첨가제가 나노 α -Alumina 결정
형상에 미치는 영향



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金 該 廷

工學碩士 學位論文

전구체 및 첨가제가 Nano α -Alumina결정 형성에
미치는 영향

指導教授：李 根 大

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金 該 廷

金該廷의 工學碩士 學位論文을
認准함



主 審 工學博士 서 차 수 (印)

委 員 工學博士 박 진 환 (印)

委 員 工學博士 이 근 대 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
제 1 장 서 론.....	1
제 2 장 이 론.....	4
2.1. 판상 α -Al ₂ O ₃	4
2.1.1. Alumina의 특징.....	4
2.1.2. 나노 크기의 α -Al ₂ O ₃ 의 특성	7
2.2. 첨가제의 역할.....	8
2.2.1. Fluoride 화합물의 역할.....	8
2.2.2. 첨가제 양이온의 역할.....	8
2.3. Precursor에 따른 결정형상.....	9
제 3 장 실 험.....	10
3. 1 시 약.....	10
3.1.1. α -Alumina precursor.....	10
3.1.2. Additives.....	10

3. 2 α -Al ₂ O ₃ 의 제조	11
3.2.1. Precursor에 따른 α -Al ₂ O ₃ 의 결정형상 실험의 합성	11
3.2.2. Additives에 따른 α -Al ₂ O ₃ 결정형상 실험의 합성	12
3. 3 측정 장치	13
3.3.1. X-선 회절분석	13
3.3.2. FE-SEM분석	13
 제 4 장 결과 및 고찰	 18
4.1. Precursor가 결정형상에 미치는 영향	18
4.1.1. Nano α -Al ₂ O ₃ 의 형성	18
4.2. 첨가제가 결정형상에 미치는 영향	27
4.2.1. Ethyl alcohol 용매의 효과	27
4.2.2 첨가제가 상전이온도에 미치는 영향	30
 제 5 장 결 론	 39
5.1. Precursor가 결정형상에 미치는 영향	39
5.2. 첨가제에 따른 결정형상의 변화	40
 참고 문헌	 42

List of Tables

Table 1.The relation of between ionic radius of the additives and α -transformation temperature.....	32
---	----



List of Figures

Figure 1.	(a)classification of ceramic nano composites, (b)crystal structure of α -Al ₂ O ₃	5
Figure 2.	Reaction equipment	14
Figure 3.	XRD patterns. (a) boehmite of NA reaction,(b) boehmite of SA reaction.	15
Figure 4.	Synthesis flow chart of α -Al ₂ O ₃ platelets by different precursor.	16
Figure 5.	Synthesis flow chart of α -Al ₂ O ₃ platelets by various additives.	17
Figure 6.	XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O at 1000℃ and 1100℃ for 1h without any additives.	20
Figure 7.	XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14~18H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O at 1100℃ and 1200℃ for 1h without additives.	21
Figure 8.	FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of (a)Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O and (b)Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14~18H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O at 1100℃, 1200℃ for 1h without additives.	22
Figure 9.	XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O at 700℃, 800℃ for 1h with AlF ₃ .	24
Figure 10.	XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14~18H ₂ O and NH ₃ · H ₂ O at 800℃, 900℃ for 1h with AlF ₃ .	25
Figure 11.	XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of using ethyl alchohol solvent in	26

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 at 750°C , 800°C for 1h.

Figure 12. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of using ethyl alcohol solvent in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 at 750°C , 800°C for 1h. 28

Figure 13. FE-SEM images of samples obtained by conventional heating a mixture of using water solvent (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification and using ethyl alcohol solvent (c) $\times 10000$, (d) $\times 30000$ magnification in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 reaction at 800°C for 1h. 29

Figure 14. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 additive at 750°C , 800°C for 1h. 33

Figure 15. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 at 800°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification. 34

Figure 16. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnF_2 at 800°C , 900°C for 1h. 35

Figure 17. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnF_2 at 900°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$, (c) $\times 50000$ magnification. 36

Figure 18. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaF_2 at 900°C , 950°C for 1h. 37

Figure 19. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaF_2 at 950°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification. 38

Influences of Precursor and Additives on the Morphology of
Nanocrystalline α -Alumina

Kim Hae Jeong

Division of Chemical Engineering Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Alumina ceramics are used in many areas of modern industry both as structure and functional materials because of their hardness, mechanical strength, good corrosion and low cost. It was demonstrated by recent works that nano-size plate-like particles can increase fracture toughness more significantly as compared with the ball-like particles.

The object of this study is to prepare the plate-like nano α - Al_2O_3 by sol-gel method using different precursors(aluminum nitrate, aluminum sulfate) and fluoride additives (AlF_3 , MnF_2 , CaF_2). The crystalline structures of alumina particles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and their particle size and morphology were observed by Field Emission Scanning Electron Microscope

(FE–SEM).

The temperature for complete transformation to α -Al₂O₃ changed with precursor and the transformation temperature is lower in the case of using aluminum nitrate precursor as compared to aluminum sulfate precursor. The particles obtained from aluminum nitrate precursor have elongated shape, while those obtained from aluminum sulfate precursor have spherical shape, and it could be attributed to the different characteristics of precipitate formed in the initial stage of reaction. The effect of AlF₃ additive on modification of morphology of particles is different depending on the precursor. The change of morphology of α -alumina particles to the plate-like shape was observed in the case of using aluminum nitrate precursor, but not in the case of using aluminum sulfate precursor.

The effect of additive on the boehmite-to- α -Al₂O₃ phase transition was investigated, and AlF₃, MnF₂ and CaF₂ were used as additives. These additives have different ionic radius: 0.05, 0.67 and 0.1 nm for AlF₃, MnF₂ and CaF₂, respectively. The crystalline phase formed by reaction with the additive at high temperature has a plate-like morphology. A clear relationship was found between the transition temperature and the difference in ionic radius between Al³⁺ and the additive (Δr): The transition temperature increased as Δr increased. This result indicates that additives with larger ionic radii are more effective in suppressing the diffusion of Al³⁺ and O²⁻ in γ -Al₂O₃ to inhibit the grain growth to α -Al₂O₃,

and consequently retarding the transformation into $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.



제 1 장 서 론

최근 전자산업의 지속적인 발전에 의해 고출력과 빠른 속도를 지니는 전자부품 개발 및 이를 소형화하고 고집적화 하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이로 인해서, 전자부품에서 나오는 열 또한 과거의 전자부품과 비교해 볼 때 더 많은 열을 발생시킨다고 할 수 있으며, 그 결과로 전자부품 내부에 발생한 열을 효과적으로 제거하는 것이 중요해 졌다. 일찍부터 일반적으로 발생해 온 열 제거와 관련된 이런 문제들의 해결법은 금속 구성요소들을 활용하는 것이었다. 하지만, 최근 몇 년간 사용되어 온 해결방법은 한계가 있었고, 따라서 열 제거에 플라스틱 구성 물질을 함께 사용하기 시작했다.

그러나 현재 대부분 사용되는 고분자 물질은 전기절연, 낮은 유전상수 그리고 제조가 용이하다는 장점을 가지는 반면, 열전도도가 낮아 전자부품 내부에 발생하는 열을 효과적으로 전도하지 못하는 단점이 있다. 따라서 고분자 물질에 높은 열전도도를 갖는 α - Al_2O_3 platelet와 같은 세라믹 filler를 첨가시킴으로써 열전도도를 향상시킨다고 한다. ^{1, 2)}

알루미나 세라믹 물질은 구조적인 면에서나 기능적인 물질로서 많은 곳에 응용된다. 그 이유는 알루미나가 가진 경도, 기계적 강도, 좋은 방식 성능과 저렴한 가격 때문이다. 하지만 알루미나의 단단한 성질이 때론 응용범위를 제한하기도 한다. ^{3,4)} 그것은 이미 잘 알려진 대로 그들의 물리화학적이고 기계적 성질은 알루미나 세라믹 물질의 모양과 원료 물질의 크기와 미세구조에 밀접하게 관련되어 있기 때문이다.

따라서 지난 몇 년간, 수많은 연구자들은 나노 사이즈 알루미나 제조에

주목하고 있다. 이런 노력들에 의한 나노 사이즈의 구형 알루미나 제조는 특히 인장과 파괴강도 등의 기술적 성질을 향상시켰다.⁵⁾ 더욱 최근의 연구는 나노 사이즈의 판상 입자가 갖는 구형 입자들에 비해 훨씬 뛰어난 파괴강도와 인장을 가짐을 증명하는데 있다. 이는 판상입자가 세라믹 matrix내에서 파괴 인장을 강화하는 틈새 가교를 쉽게 하기 때문이다.^{6,7)} 입자의 이방성 성장은 일반적인 조건들로 소성된 순수 알루미나로는 불가능하므로 판상의 형성을 위해서 비이상적인 성장은 반드시 필요하다. 하지만 몇몇의 첨가제와 액상의 도움으로 알루미나 입자는 이방성 결정성장이 가능해 진다. 따라서 이방성 성장을 유도하여 판상 알루미나 제조에 적합한 첨가제를 찾는 것이 주된 연구 목적이라고 하겠다.

이미 잘 알려진 바와 같이 세라믹 입자의 성질은 실험과정에 따라 민감하게 변한다. 나노크기의 알루미나를 제조하기 위해서 Hydro thermal synthesis, chemical precipitation, sol-gel법, organic alkoxide법과 같은 wet-chemical법은 지난 십 년간 개발되어 왔다.⁸⁻¹⁰⁾ 하지만 알루미나 제조 시에 aluminum salt 혹은 alkoxide법을 사용할 경우 몇 가지 단점을 가진다. aluminum salt법은 부식을 유발하는 가스를 발생시킨다. 엄격한 환경 규정에 따라 전반적인 실험 과정에 비용이 추가된다. Aluminum alkoxide법은 초기 입자가 제조 시 수분에 민감하고 취급하는 과정이 복잡하기 때문에 가격적으로 비싸다.¹¹⁾ 흥미롭게도 aluminum alkoxide 합성은 aluminum metal을 필요로 하는데 aluminum nitrate도 aluminum metal 사용에 의해 제조가 가능하다.¹²⁾ 또, 실온에서 aluminum metal의 가수분해는 bayerite의 형성을 유도하고 ~100℃에서는 boehmite를 형성하는데, 만약 이 boehmite가 sol-gel법에 사용된다면 aluminum salts 와 aluminum alkoxides 합성 보다 잘 활용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 금속이나 세라믹, 혹은 고분자에 활용 가능한 plate-like α -Al₂O₃를 합성함에 있어서 알루미나 형성 시 precursor에 따른 결정 형상 관찰과, 알루미나의 이방성 성장을 돕는 첨가제 종류와 사용 시기에 따른 입자의 변화와 입자 크기 입자 형상 및 입도 분포 등을 비교해 보았다.

그리고 sol-gel합성 시에 사용된 알코올이 입자의 분산에 미치는 영향에 관해서도 연구해 보았다.



제 2 장 이 론

2.1. 판상 α -Al₂O₃.

2.1.1. Alumina의 특징

알루미나는 열역학적으로 안정한 α -Al₂O₃ 혹은 코런덤처럼 준 안정한 전이 상태로 존재한다. 이렇게 준 안정한 전이 상태는 γ -Al₂O₃ (cubic spinel), δ -Al₂O₃ (tetragonal), θ -Al₂O₃ (monoclinic) 을 포함한다. 게다가 알루미나의 다양한 상들은 초기 상은 제조 기술과 상전이 단계는 순차적으로 꾸준히 연구되어 왔다. Physical vapor deposition(PVD)법에 따르면, 일반적으로 전이 루트는 amorphous $\rightarrow \gamma \rightarrow \theta + \delta \rightarrow \alpha$ 로 각각의 단계에서 전이 생성물은 몇몇 상들이 혼합적으로 존재할 것이라고 연구되었다.¹³⁾ 알루미나의 구조는 sequence가 A-B-A-B로 쌓여있는 최밀집구조로 큰산소 이온의 음이온의 육방정계로 구성되어 있으며, 양이온은 음이온의 기본 육방정 내에 octahedral site에 들어가 있거나 음이온산소 층 사이에 삽입되어 있는 구조로 되어있다. 또 전하가 중성을 유지하기 위해 octahedral site의 2/3만이 채워져 있게 되고 basal plane의 Al³⁺와 O²⁻의 밀집 면을 Fig.1에 나타내었다.

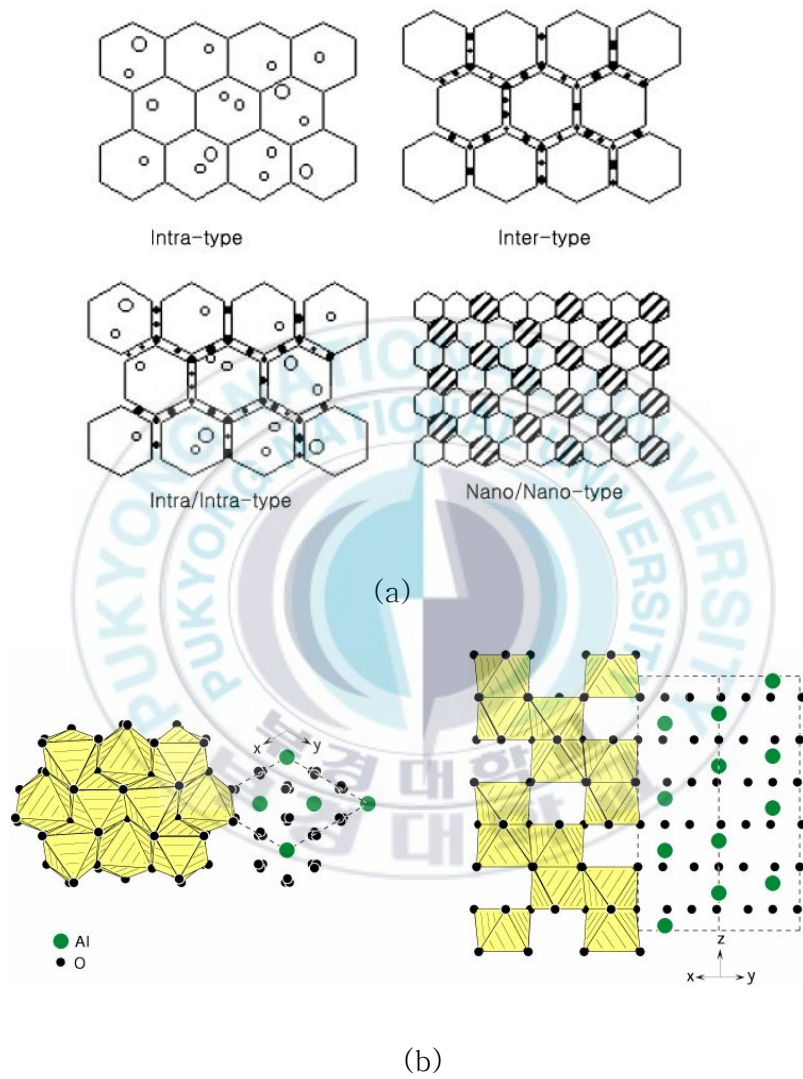


Fig.1. (a)classification of ceramic nano composites, (b)crystal structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

wet chemical법에 따르면 대부분의 salt-derived aluminum hydroxide 혹은 hydrate alumina를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 형성하기 위해 탈수를 시키는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 전이과정은 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 로 최종적으로 전위된 코런덤 구조는 정돈된 순차대로 진행된다.¹⁴⁾ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 cubic packing 내에 산소 원자들과 tetrahedral과 octahedral 구조내의 알루미늄을 포함하는 준안정하고 결함이 있는 spinel이다. 알루미늄의 δ 와 θ 형태 또한 준안정하고 결함이 있는 spinel이다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 전위 과정은 각각 낮은 에너지로 형성된다. 하지만, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이는 산소 부분격자내의 cubic에서 hexagonal close packing으로의 상당한 구조 변화와 열역학적으로 안정한 코런덤 상으로의 완벽한 변화를 위해서 1200°C이상의 온도를 필요로 한다. 이와 같이 고온에서는 단단한 응집으로 인해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 입자내부에서 유도되는 큰 기공들의 형성 때문에 더욱 분산이 어려운 소결물을 만든다. 따라서 이 연구는 보다 낮은 상전이 온도로 응집이 없고 균일한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하는 것을 목적으로 한다. 많은 방법들은 이미 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이 온도를 더 낮추는 연구를 실행하고 있다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 과 MgO와 같은 다양한 potential nucleation aids는 전이 알루미늄이나 혹은 알루미늄 초기입자에 도입된다.¹⁵⁻²⁰⁾ Seeds의 효과는 주로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 결정 구조와 유사한 모양인가에 따라 달라진다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 매우 다른 결정 구조를 가진 첨가제들은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 전환에 효과가 떨어지거나 전혀 효과가 나타나지 않는 경향이 있다.²¹⁾ 그럼에도 불구하고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 형성의 효과적인 전환 온도 감소를 위해 적은 양의 fluoride첨가는 계속적으로 연구되어 오고

있다. ²²⁻²⁵⁾ Zivkovic et al. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 메커니즘과 반응속도 AlOOH 탈수 그리고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 전환 온도에 관한 AlF_3 의 영향에 대한 이미 연구되었다. Fluorides(AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 , LiF , NaF , Na_3AlF_6) 첨가의 효과는 γ 에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 순차적인 상 전환에도 나타난다. ²³⁻²⁵⁾

2.1.2. 나노 크기의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 특성

세라믹물질들은 그들의 뛰어난 물성 때문에 전자제품을 위한 기술 집약적 산업에 매우 많이 응용된다. 그러나 때론 세라믹물질의 상대적으로 떨어지는 물리적 특성 때문에 보다 더 넓게 적용될 수 있는 범위에 한계를 가진다. 그러나 나노 입자 세라믹은 그들의 물리적 성질을 강화시킬 수 있게 한다. 그래서 나노미터 크기의 파우더는 다양한 종류의 나노 입자 물질과 나노 세라믹 복합물의 제조에 적용되기 때문에 나노 기술 분야에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. ²⁶⁾ 나노 크기의 판상 세라믹 입자들은 판상 나노 입자들은 입자 내부 구조에서 비 이상적인 틈을 유발해 이 틈들 사이로 이방성으로 결정 성장을 유도해 세라믹 망을 형성하면 세라믹 내부 입자들이 강화되기 때문에 나노 복합물을 강화시킨다. 고 효율적으로 활용하는데 있어서 구조적으로 뛰어난 특성을 나타내게 된다. 입자 내부 망에서 판상 나노 입자들은 틈을 서로 빗나가게 만들 수 있어서 그 경로는 틈 사이의 결정 성장에 의해서 구불구불하고 곧지 못하게 되어 매우 높은 파괴에너지와 인장, 강도를 갖게 된다.

따라서 세라믹 분말인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ platelet를 glass, hydroxyapatite, TiO_2 , mullite, ZrO_2 , sialon, $\text{Ce-ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 등에 첨가하였을 때, 이들의 기계적 성질은 더욱 향상된다고 보고되어 있다. ²⁷⁾ 또한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ platelet는 열전도도가 유기물에 비하여 높으므로 열 방출을 요구하는

고분자 전자재료들에 열전도성이 양호한 α -Al₂O₃ platelet을 첨가하여 이들의 열전도성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. ^{28, 29)}

2.2. 첨가제의 역할

2.2.1. Fluoride 화합물의 역할

판상 모양의 α -Al₂O₃ 입자들은 전이 알루미나 파우더들이 AlF₃, MnF₂, NH₄F, CaF₂, MgF₂등과 함께 800℃이상에서 반응할 때 형성된다. Metal fluorides 혹은 무기물들은 고온에서 기체의 aluminum fluoride 발생에 의해 α -Al₂O₃ 로의 알루미나의 전이를 촉진시킨다. ³⁰⁻³⁶⁾

또한 fluoride들은 알파 알루미나로의 전이온도를 낮추고 입자들의 모양을 결정짓는 역할을 하는데, 이것은 중간입자인 AlOF의 형성 때문이다. 따라서 AlOF는 전이 알루미나에서 알파 알루미나로의 전이를 가속화시킨다고 할 수 있다. ³⁷⁾

2.2.2. 첨가제 양이온의 역할

α -Al₂O₃로의 상 전환은 준 안정한 상태에서 안정한 상태로 변화를 나타내는데 전이 온도는 다양한 요인들에 의해 상당한 영향을 받게 된다. 많은 논문들이 여러 가지 양이온 첨가에 따른 전이 온도에 관한 연구를 진행 해

왔다. ³⁸⁻⁴³⁾ 예를 들어 Ba^{2+} , La^{3+} , Si^{4+} 는 이미 잘 알려진 상전이를 지연시키는 양이온이다. 반면, Fe^{3+} 와 Ti^{4+} 는 상전이를 가속화시키는 양이온이다. Si^{4+} 경우 결정질과 비결정질 첨가에서 뚜렷하게 다른 효과가 나타난다. 무정형의 SiO_2 를 첨가한 경우는 상전이 지연에 매우 효과적이다. 하지만 결정질의 SiO_2 의 첨가는 상전이를 가속화 한다. ⁴²⁾ 다른 양이온의 경우에는 종종 실험 조건의 차이로 인해 연구 논문에 불일치되는 경우도 보고된다. 명쾌한 첨가제 효과 설명은 같은 실험조건 하에서 다양한 첨가제들을 계획적으로 투입하여 실행해야 할 것이다. 본 연구에서는 2가 양이온인 Ca^{2+} , Mn^{2+} 와 3가 양이온인 Al^{3+} 이 결정의 상전이 온도에 미치는 영향과 결정 형태에 관하여 알아보았다.

2.3. 초기입자에 따른 결정형상

비록 몇몇 연구진들이 이미 aluminum nitrate-ammonia와 aluminum sulphate-ammonia 반응에 관한 연구를 마친 상태이지만, 불용성 precursor powder 형성에 관한 aluminum salt의 음이온 부분(i.e. nitrate와 sulphate)의 역할 비교와 precursor들의 powder 특성과 그들의 소성으로 얻은 alumina에 관한 논문은 아직 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 α -phase formation 형상의 규칙적인 결과들에 대해 다룰 것이다. Powder형성의 특성에 관해 실험 조건들이 미치는 영향 또한 연구하고 조사했다. Precursor에 따라 다른 powder형성이 발생하는 현상은 aluminum salt의 sulphate와 nitrate의 powder 형성은 colloid 안정화와 배위결합을 기초해서 설명이 가능하다.

제 3 장 실험

3.1. 시 약

3.1.1. α -Alumina precursor

본 연구에서는 Aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI, 이하 NA), Aluminum sulphate 14~18 water ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI, 이하 SA)가 precursor로 사용되었고, Ammonia solution(29%, JUNSEI Chem. Co., Ltd.)은 0.2M 농도로 pH9로 맞추는데 사용되었다.

3.1.2. Additives

본 연구에서는 최종 alumina의 형상과 상전이 온도에 대한 첨가제의 영향에 대하여 연구하였다. 첨가제는 AlF_3 , MnF_2 , CaF_2 를 사용했다. 그리고 Ethyl alcohol(99.9%, Burdick Jackson)를 용매로 사용했다.

3. 2. α -Al₂O₃의 제조

본 실험에서는 보다 낮은 온도에서 α -Al₂O₃ platelets을 합성하기 위해서 sol-gel법을 사용하였으며, 전기로를 사용하여 다양한 온도에서 열처리하였다. 실험은 precursor가 결정형성에 미치는 영향과 additives가 결정형성에 미치는 영향 두 가지로 진행되었으며 Fig.5과 Fig.6에 α -Al₂O₃의 합성과정을 공정도로 나타내었다.

본 실험은 Al(NO₃)₃ · 9H₂O와 NH₃ · H₂O의 반응을 기본으로 하고 이때 관상의 α -Al₂O₃는 약 1100℃에서 열처리에 의해 상전이를 진행시켰다.

3.2.1. Precursor에 따른 α -Al₂O₃의 결정형상 실험의 합성

Aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, JUNSEI), aluminum sulphate 14~18 water (Al₂(SO₄)₃ · 14~18H₂O, JUNSEI)가 precursor로 사용했고, PEG(Polyethyleneglycol, molecular weight 1000)를 분산을 위해 첨가하고 염기 분위기로 조성하기 위해 0.2M의 ammonia solution(29%, JUNSEI Chem. Co., Ltd.)를 첨가해 pH9로 만들어 준다. 형성된 sol을 감압 여과하여 gel을 얻는다. 70℃로 건조 후 48시간동안 alumina(99%)ball과 함께 밀링한다. 50℃로 24시간 건조 후 전기로에서 10℃/min의 속도로 소성시키면 최종적으로 α -Al₂O₃를 얻을 수 있다.

3.2.2. Additives에 따른 α -Al₂O₃ 결정형상 실험의 합성

Aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI)를 precursor로 사용하고, 전반적인 결정의 분산을 돕기 위해서 용매로 ethyl alcohol을 사용했고, PEG (Polyethyleneglycol, molecular weight 1000)을 첨가했다. 첨가 물질은 AlF_3 , CaF_2 , MnF_2 로 반응 초에 각각 1wt%씩 투입했다. Slurry의 pH는 9로 조정하였고, 판상 형성 및 분산도를 높이기 위해서 상기 물질들은 강하게 교반 되었다. 그리고 형성된 침전물들은 1시간 정도 aging 시간을 둔다.

Washing은 하지 않고 필터를 하게 되면 겔을 형성하게 되고 겔은 50℃에서 24시간 건조한다. 이때 형성된 boehmite는 무정형이고 알루미나 불 (99%)과 ethyl alcohol와 함께 48시간 동안 밀링한다. 밀링 후에 50℃로 24시간 건조시키고 mesh box에서 결정이 큰 입자는 걸러준다. 그리고 알루미나 도가니에 일정량 넣어 전기로에서 10℃/min의 속도로 소성시키면 최종적으로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 얻을 수 있다.

3.3. 측정 장치

3.3.1. X-선 회절분석

출발물질 및 최종 생성물의 결정상을 조사하기 위해서 X-선 회절 패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromatator 을 장착한 X-선 회절 분석기(PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 이용하여 2θ 의 범위를 $5\sim 80^\circ$ 까지 0.02° 의 간격으로 측정하였다.

3.3.2. FE-SEM분석

최종 생성물의 미세구조 및 입자 크기 입자 모양 등을 알아보기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL (JAPAN))를 이용하였다. 전 처리는 Os 코팅 처리를 하여 charge 생성을 최소화 하였고, 미세 입자 관찰을 더욱 용이하게 하였다.

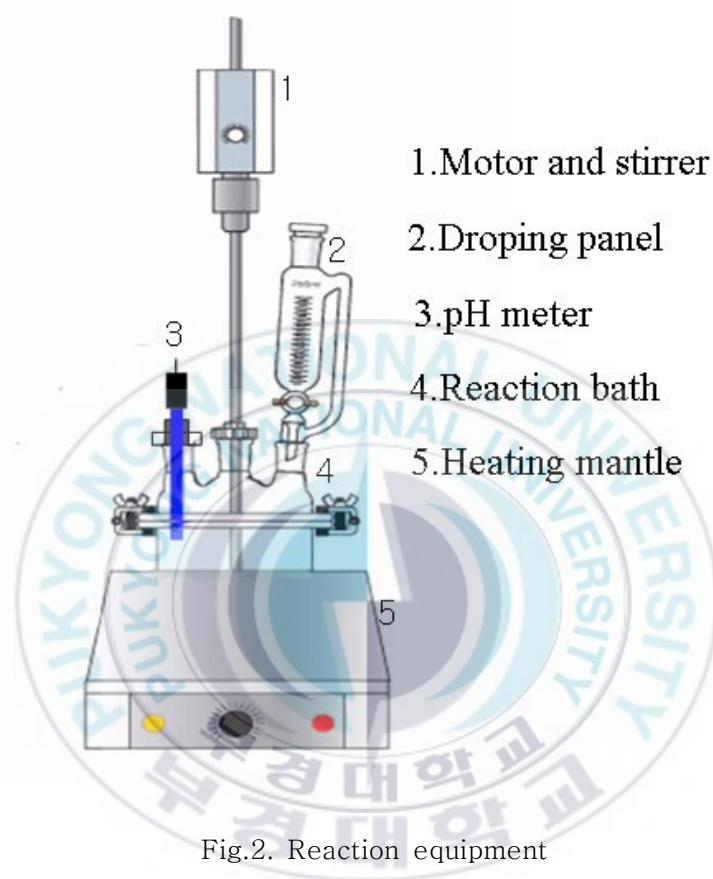


Fig.2. Reaction equipment

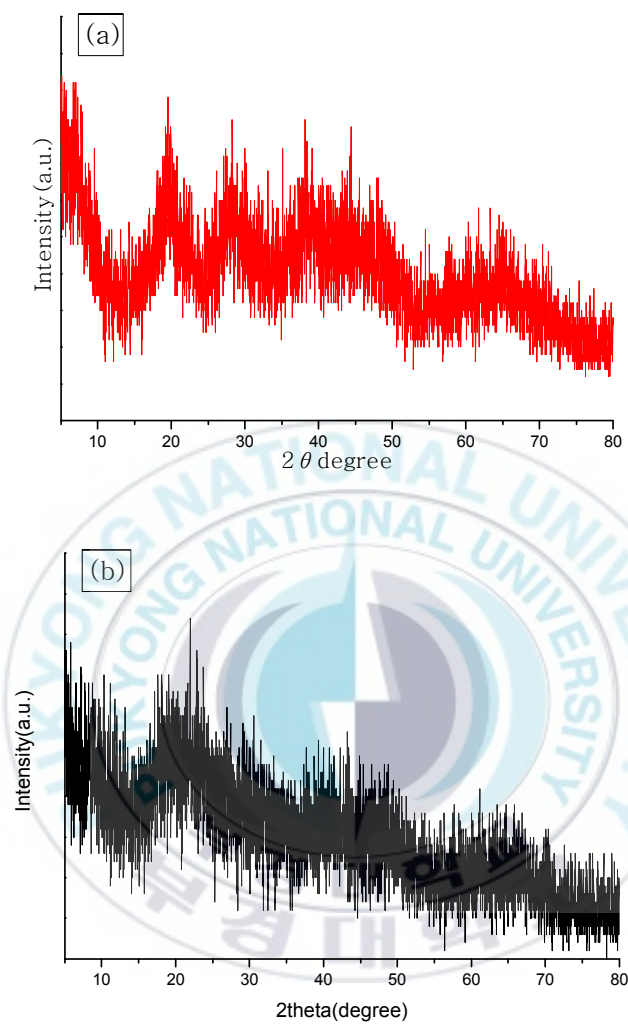


Fig.3. XRD patterns (a) boehmite of NA reaction. (b) boehmite of SA reaction.

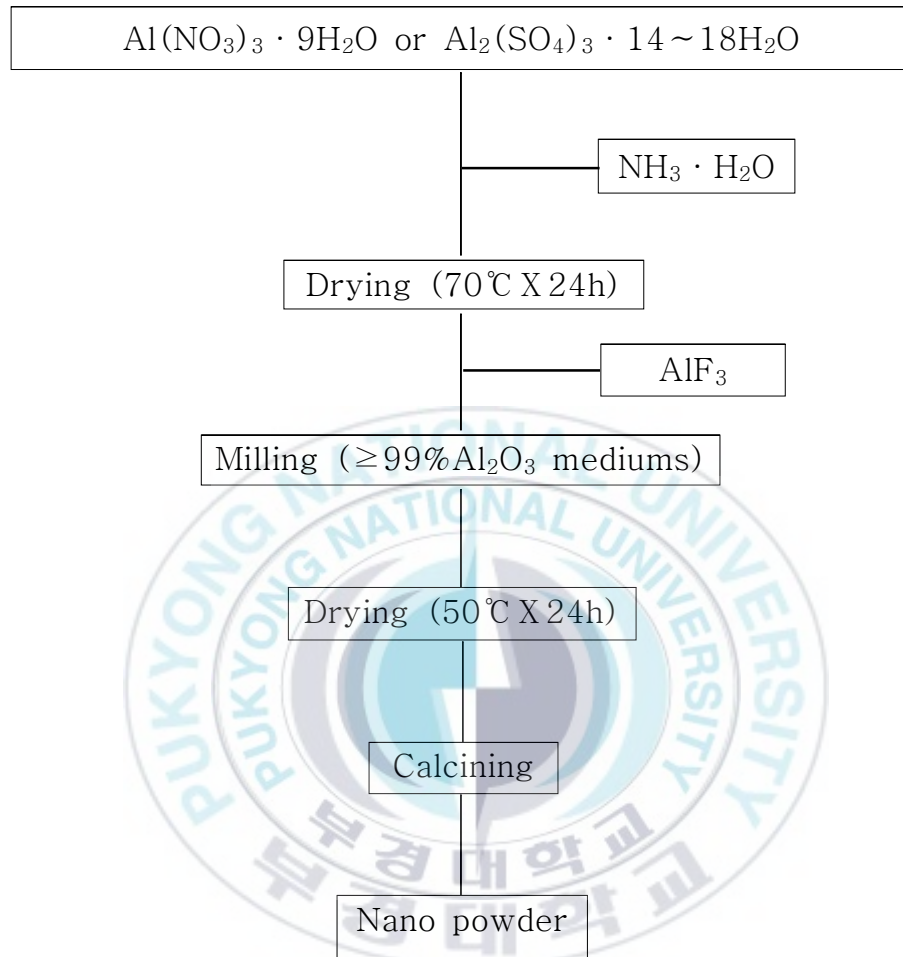


Fig.4 . Synthesis flow chart of α - Al_2O_3 platelets by different precursor.

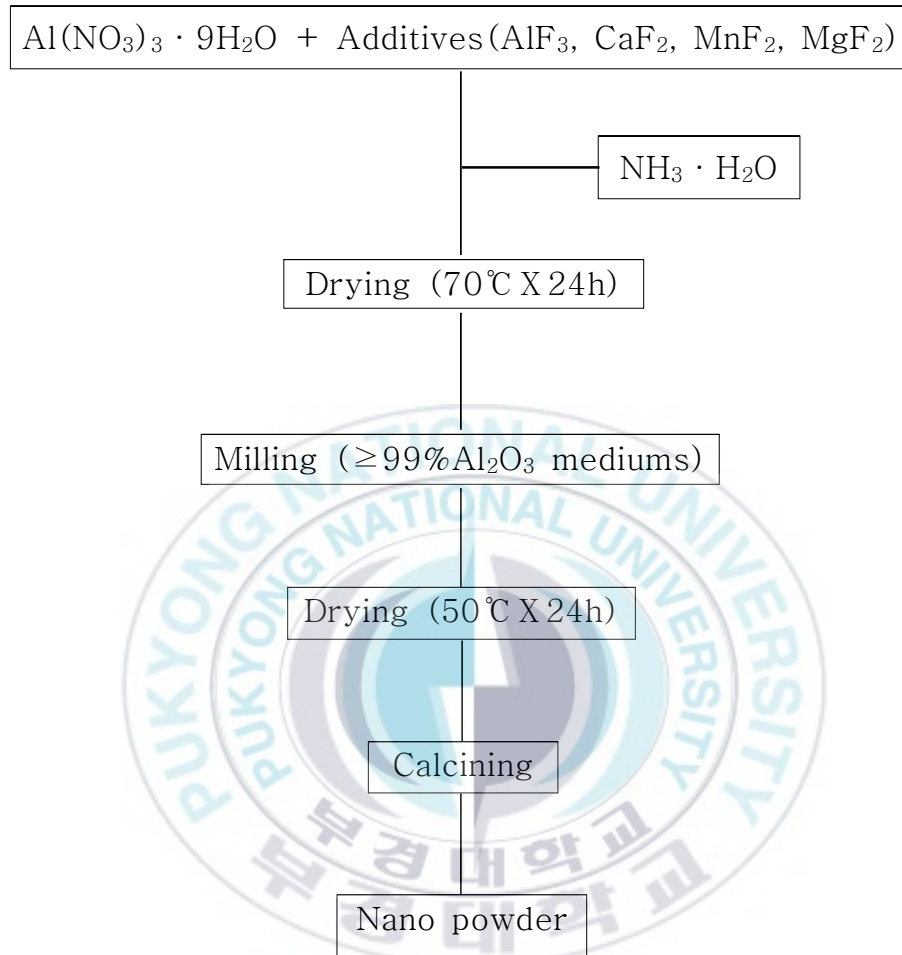


Fig.5 . Synthesis flow chart of α - Al_2O_3 platelets by various additives.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. Precursor가 결정형상에 미치는 영향

4.1.1. Nano α - Al_2O_3 의 형성

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 반응 시킨 시료를 1100°C , 1200°C 에서 1시간 동안 전기로에서 열처리하여 얻은 최종 합성물의 X-선 회절 패턴 및 FE-SEM 분석 결과를 각각 Fig.6 및 Fig.7에 나타내었다. Fig.6과 Fig.7에서 시료의 X-선 회절 패턴을 살펴보면, 최종 합성물들은 모두 α - Al_2O_3 상으로만 존재함을 볼 수 있다. XRD 결과로 보았을 때 precursor가 aluminum nitrate인 경우가 aluminum sulfate일 경우보다 약 100°C 정도 낮은 온도에서 α -phase로 전환되었음을 확인할 수 있다. 이것은 Aluminium nitrate 와 ammonia solution의 반응에 의한 알루미나의 제조 과정에서 형성되는 NH_4NO_3 때문이라고 알려져 있다.⁴⁴⁾ NH_4NO_3 는 θ - Al_2O_3 에서 α - Al_2O_3 로의 완벽한 전환을 위한 온도의 감소를 위해 소성하는 동안 에너지의 상당한 양 만큼 방출되어 분해된다.⁶⁾

Fig.8(a)의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 최종 합성물의 FE-SEM 사진을 살펴보면, 미세구조는 평균 130nm의 작은 elongated shape을 가지는 입자들의 응집체의 형태이다.

반면 (b)의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 최종 합성물은 평균

180nm의 크기를 가지며 spherical shape를 나타낸다. Aluminium nitrate를 precursor로 하여 얻은 입자들은 aluminum sulfate precursor로부터 얻은 입자의 크기에 비해 작다. 이런 경향은 sulfate의 nitrate에 비해 상대적으로 떨어지는 반응성 때문이라 할 수 있다. 즉, sulfate는 colloid 안정성이 좋아서 더 큰 크기의 1차 입자들이 형성하게 된다.⁴⁴⁾ aluminum nitrate precursor로부터 얻은 입자들은 길게 늘어진 형태이고, 반면 aluminum sulfate precursor로부터 얻은 입자들은 구형을 나타낸다. 그리고 초기 반응 상태에서 aluminum nitrate precursor는 부피가 큰 겔화 반응을 하지만, aluminum sulfate precursor는 compact granular powders를 형성하는 반응을 한다. 이런 반응들은 Ramanathan의 synthesized alumina powder by the reaction of aluminum nitrate or aluminum sulfate with urea 실험에서 언급된 것과 유사하다.⁴⁴⁾ 그들은 aluminum nitrate 과 aluminum sulfate precursor의 반응으로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel과 $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ 의 amorphous powder은 초기 반응에서 형성된다고 설명했다. 그리고 precursor와 α -alumina 입자들의 합성물의 형태 변화는 반응초기에 형성된 침전물의 특성에 영향을 미친다고 했다.

aluminum nitrate precursor로부터 형성된 겔화 침전의 열린 구조는 재배열과 응집을 자유롭게 진행된 boehmite로 형성된 결정들의 전형적인 boehmite의 모양 특성 즉, 연장된 구조의 발달을 야기 시킨다.

반면, boehmite로의 결정화하는 동안 compact하고 aluminum sulfate precursor로부터 초기에 형성된 강하게 결합된 응집물은 최종 α -alumina 입자의 spherical구조를 유도한다.

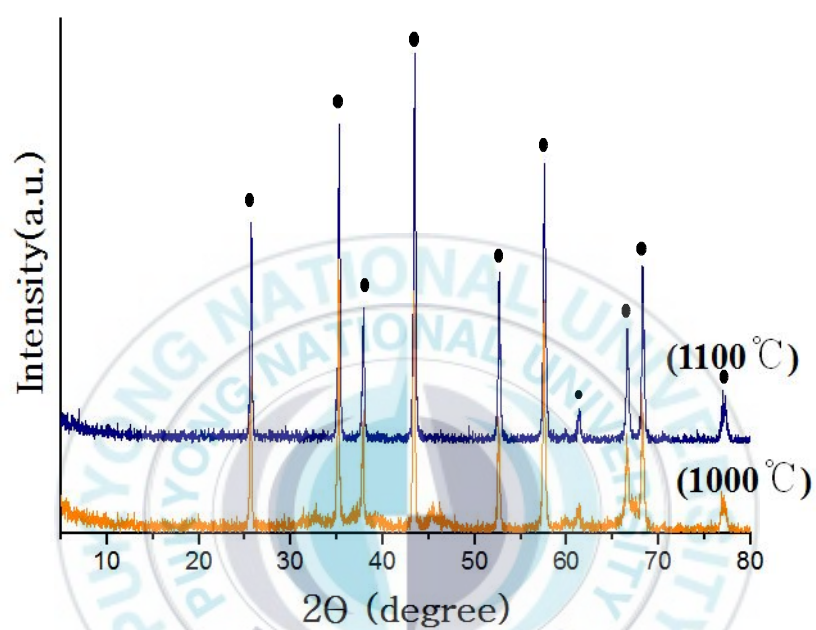


Fig.6. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 1000°C and 1100°C for 1h without any additives.

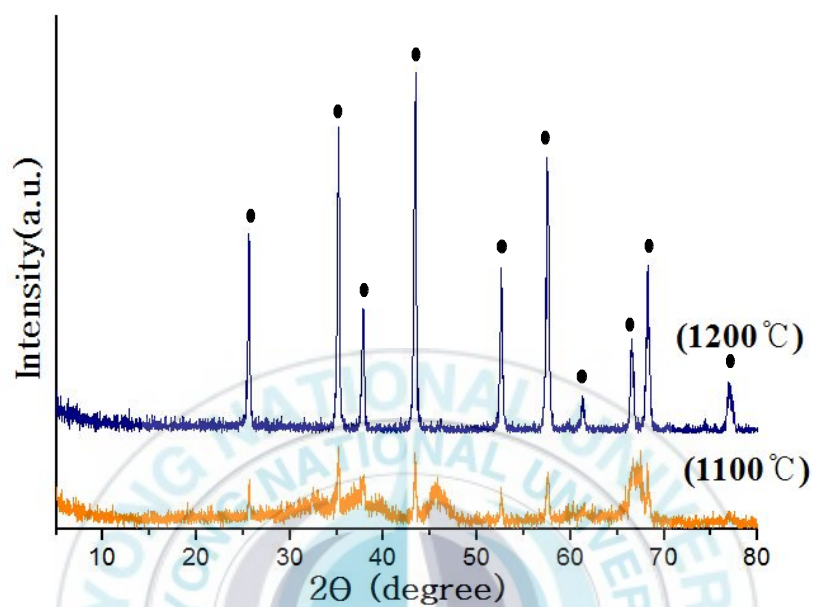


Fig.7. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 1100°C and 1200°C for 1h without additives.

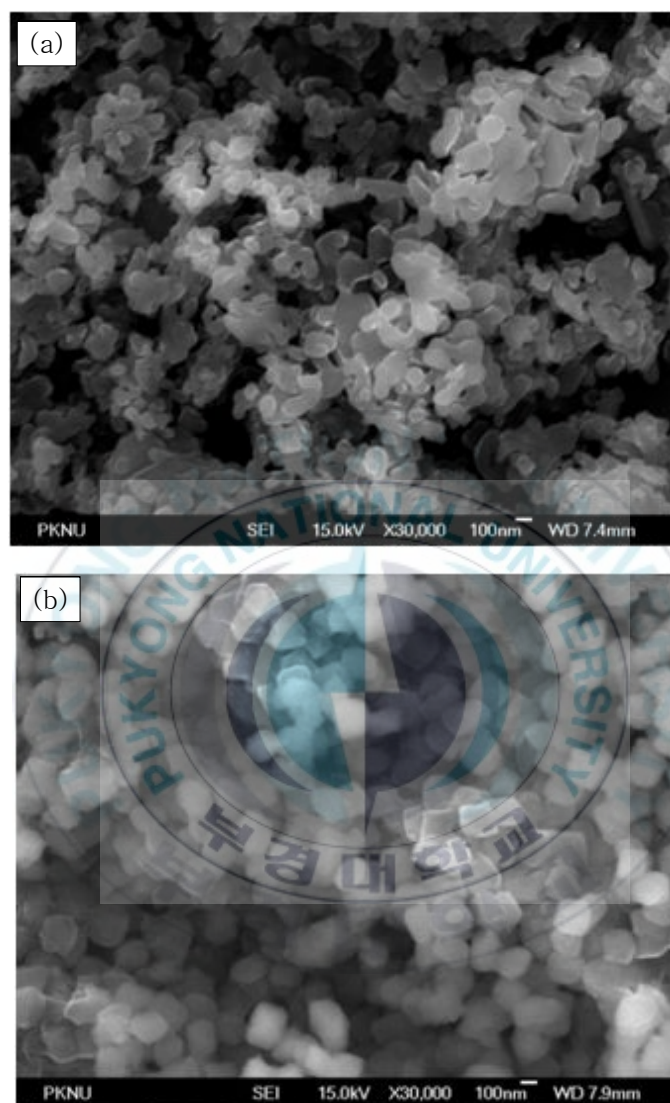


Fig.8. FE–SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 1100°C , 1200°C for 1h without additives.

Fig.9는 AlF_3 의 첨가제를 밀링 시에 넣고 다른 온도에서 소성된 aluminum salt precursor들의 XRD pattern을 나타낸다. AlF_3 의 첨가로 인하여 전환온도가 현저히 떨어진 것은 매우 중요하다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 완벽한 상 전환온도는 aluminum nitrate 와 aluminum sulfate precursor를 사용하였을 때 각각 800°C 와 900°C 였다. 이것은 metal fluoride첨가로 인해 생성된 중간체인 AlOF 로 설명할 수 있는데, 전이 알루미나에서 $\alpha\text{-alumina}$ 로의 상 전환을 가속화시킨다.²⁵⁾ 게다가, AlF_3 의 첨가로 인해 판상 모양의 $\alpha\text{-alumina}$ particle의 모양이 바뀐다고 보고되었다.⁴⁵⁾

Fig.11은 AlF_3 을 첨가하여 얻은 $\alpha\text{-alumina}$ 입자들의 FE-SEM 사진이다. Fig.11에서 볼 수 있듯이 aluminum nitrate precursor를 사용한 경우 몇몇의 입자들은 판상을 나타낸다(Fig.11(a)). 반면, aluminum sulfate precursor를 사용한 경우는 여전히 spherical형태를 띈다(Fig.11(b)). 이는 입자의 모양 변수인 AlF_3 첨가의 효과는 precursor에 따라 달라진다는 것을 나타낸다. 그것은 반응의 초기 단계에서 형성된 침전의 특성에 의한 것으로 생각된다. 앞에서 언급했듯이, aluminum nitrate precursor로부터 형성된 boehmite 결정의 재배열은 쉽게 발생하며, 반면 aluminum sulfate precursor로부터 형성된 강하게 결합된 응집체와 compact한 반응은 결정화 되는 동안 그들의 구조를 유지하게 된다.

따라서 Fig.11(a)의 입자크기는 약 180nm 이고 (b) 160nm 로 나타났다. (a)의 경우 이방성 결정 성장으로 인하여 오히려 크기가 커졌고, (b)의 경우 소성온도의 감소로 인해 크기는 더욱 작아졌다.

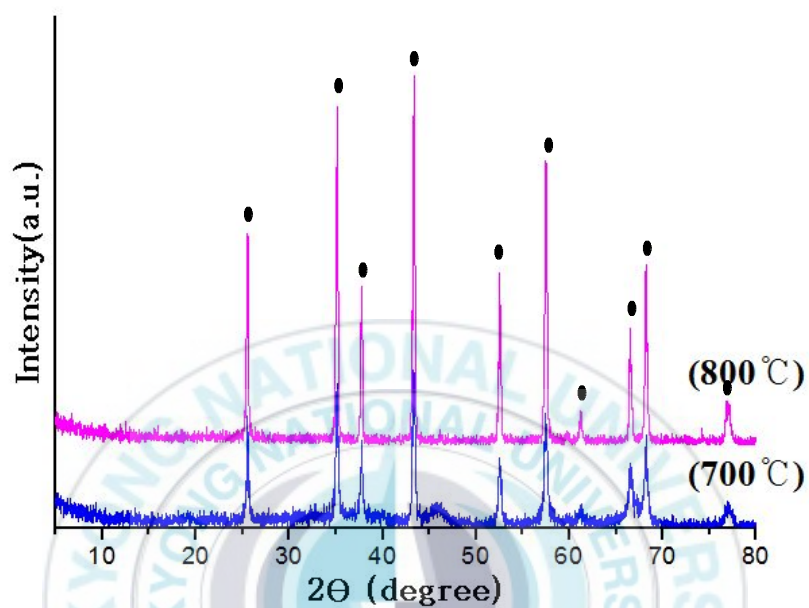


Fig.9. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 700°C , 800°C for 1h with AlF_3 .

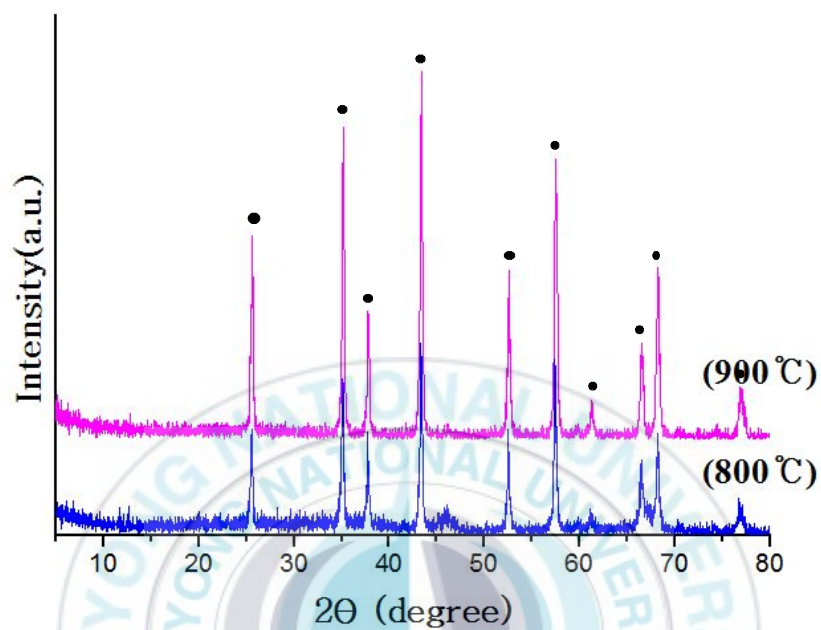


Fig.10. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 800°C , 900°C for 1h with AlF_3 .

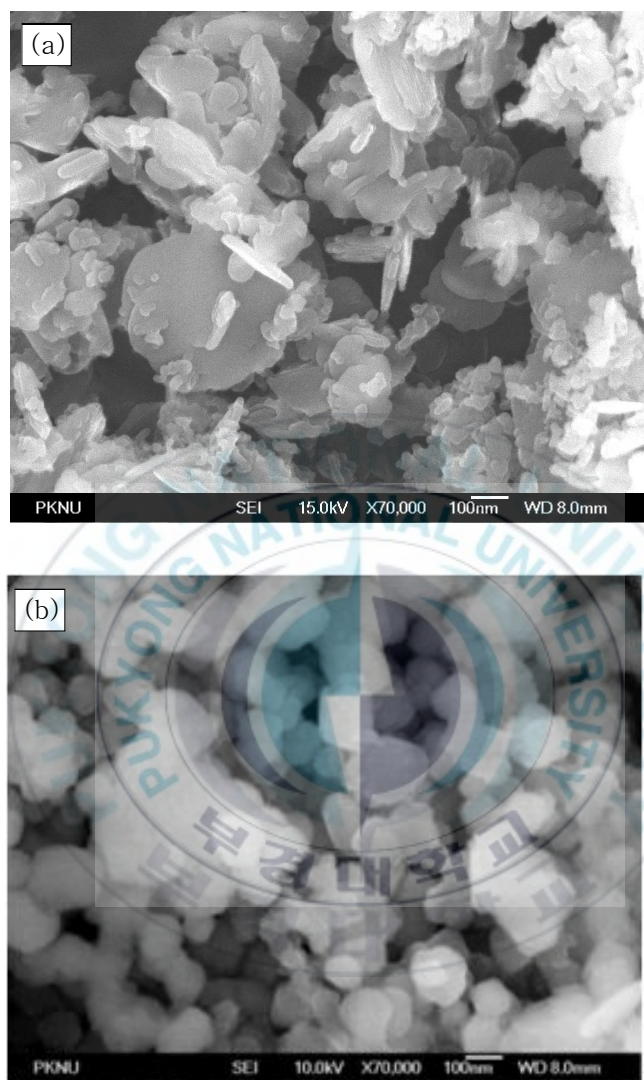


Fig.11. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of (a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 800°C , 900°C for 1h with AlF_3 .

4.2. 첨가제가 결정형상에 미치는 영향

4.2.1. Ethyl alcohol 용매의 효과

관상이 잘 유도되는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 precursor로 하고 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 후, 반응 초에 다양한 첨가제를 사용하여 첨가제의 양이온이 입자형성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 첨가제는 AlF_3 , MnF_2 , CaF_2 를 사용하였고, 기존의 sol-gel반응과 유사한 방법으로 합성을 진행했다. 다양한 온도에서 1h동안 열처리하여 얻은 최종 수득물의 X-선 회절 패턴은 Fig.14, Fig.16, Fig.18에 나타내었고 FE-SEM분석 결과는 Fig.15, Fig.17, Fig.19에 나타내었다. Fig.14, Fig.16, Fig.18에서 시료의 X-선 회절 패턴을 살펴보면, 최종 합성물은 모두 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 으로 모두 전환되었음을 알 수 있다.

그리고 이 실험에 있어서 용매는 물대신 ethyl alcohol을 사용하였다. XRD pattern상으로는 Fig.12(물 용매), Fig.14(ethyl alcohol 용매)와 비교해 보았을 때 결정성과 상 전환 정도는 비슷하였다. 그러나 Fig.13의 FE-SEM 사진 상으로는 (a),(b)와 (c),(d)는 미세하지만 어느 정도 차이를 나타낸다. (a),(b)에 비해 (c),(d)는 분산정도가 좋고, 입자 크기도 비교적 작은 입자를 가진다.

따라서 ethyl alcohol이 미세 입자들 간의 agglomeration을 방지하고, 결정 입자 성장도 제어함을 알 수 있었다.

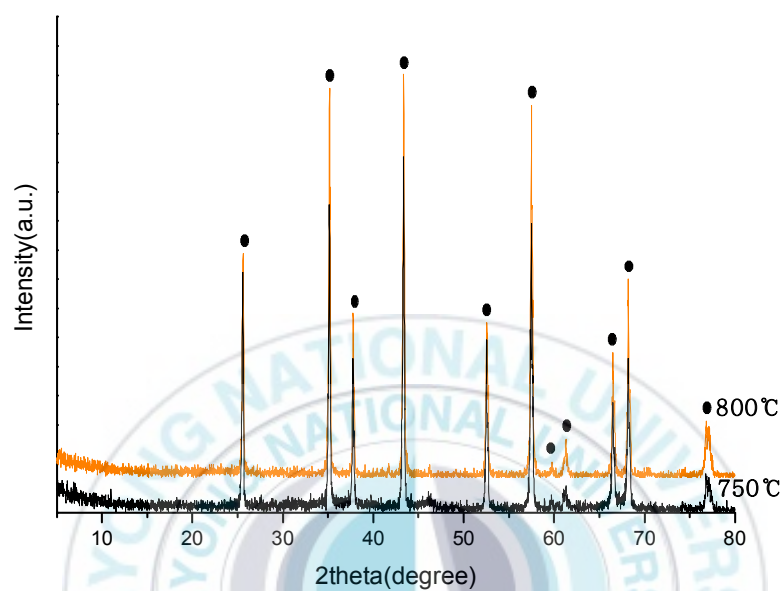


Fig.12. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of using ethyl alcohol solvent in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 at 750°C, 800°C for 1h.

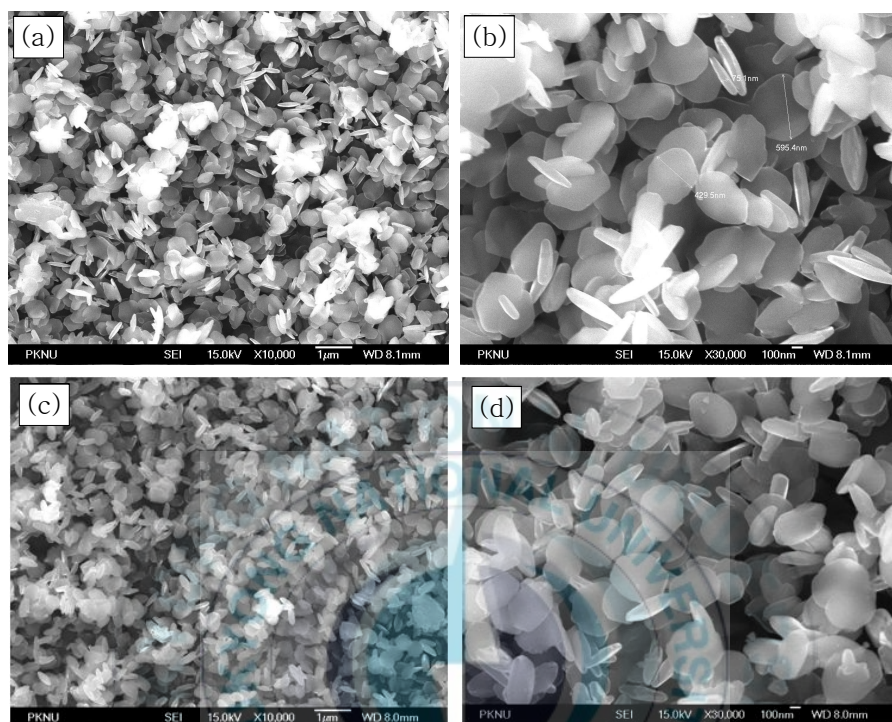


Fig.13. FE-SEM images of samples obtained by conventional heating a mixture of using water solvent (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification and using ethyl alcohol solvent (c) $\times 10000$, (d) $\times 30000$ magnification in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 reaction at 800°C for 1h.

4.2.2. 첨가제가 상전이 온도에 미치는 영향

α -phase로의 상 전환은 여러 요인들에 의해 영향을 받지만, 그중 다양한 양이온첨가는 transition temperature을 낮추는데 중요한 역할을 한다. table.1은 첨가제의 이온반경과 α -phase로의 상 전환에 관한 결과이다. Kiyoshi Okada의 연구 논문을 보면, γ 는 첨가제의 이온반경을 나타내며, $\Delta\gamma = |\gamma_{\text{add}} - \gamma_{\text{Al}^{3+}}|$ 로 $\Delta\gamma$ 값이 커질수록 transition temperature은 증가한다고 한다.⁴⁶⁾ 이온반경이 더 큰 첨가제의 경우 전이 상태에서 Al^{3+} 와 O^{2-} 의 확산을 억제하여 α - Al_2O_3 로의 전환을 지연 시킨다. 따라서 이온반경이 가장 작은 순서대로 $\text{AlF}_3 < \text{MnF}_2 < \text{CaF}_2$ 전환온도 또한 $\text{AlF}_3 < \text{MnF}_2 < \text{CaF}_2$ 의 순서를 갖게 되는 것으로 나타났다. Fig.14의 XRD pattern상으로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 반응과 동시에 AlF_3 를 첨가하여 반응을 진행하였을 때 800°C 에서 α -phase로의 완벽한 전환이 발생하였다. AlF_3 의 경우 세 가지 첨가제중 가장 낮은 온도에서 전환되었다. Fig.15의 FE-SEM 사진 상으로 평균 입자 크기는 평균 300nm임과 분산도가 좋은 판상 α -alumina가 형성되었음을 확인 할 수 있다.

그리고 Fig.16의 XRD pattern상으로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 반응과 함께 MnF_2 를 첨가 한 반응은 900°C 에서 α -phase로 전환되었다. MnF_2 의 첨가는 AlF_3 를 첨가했을 때에 비교하여 100°C 가량 증가한 온도에서 전환되었다. FE-SEM image들을 Fig.17에서 살펴보면, 입자들이 평균적으로 250nm 크기를 가지며, 이방성 성장이 더디어 두께가 두꺼운 morphology를 가지게 된다.

한편, Fig.18 XRD patterns를 보았을 때 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 CaF_2 를 초기에 함께 첨가 한 경우 950°C 에서 α -phase로 전환된다고 할 수 있다. Fig.19. FE-SEM images로는 AlF_3 , MnF_2 , CaF_2 의 세 가지 첨가물을 투입 하여 비교해 보았을 때 가장 느린 결정 성장을 하여 가장 두꺼운 입자를 가지며, 입자 크기 또한 580nm 로 가장 컸다.



Table.1.The relation of between ionic radius of the additives and α -transformation temperature.

Sample	r_{add} (nm)	α -transformation temperature (°C)
No-add	—	1100
Al ³⁺ -containing	0.05	800
Mn ²⁺ -containing	0.67	900
Ca ²⁺ -containing	0.1	950

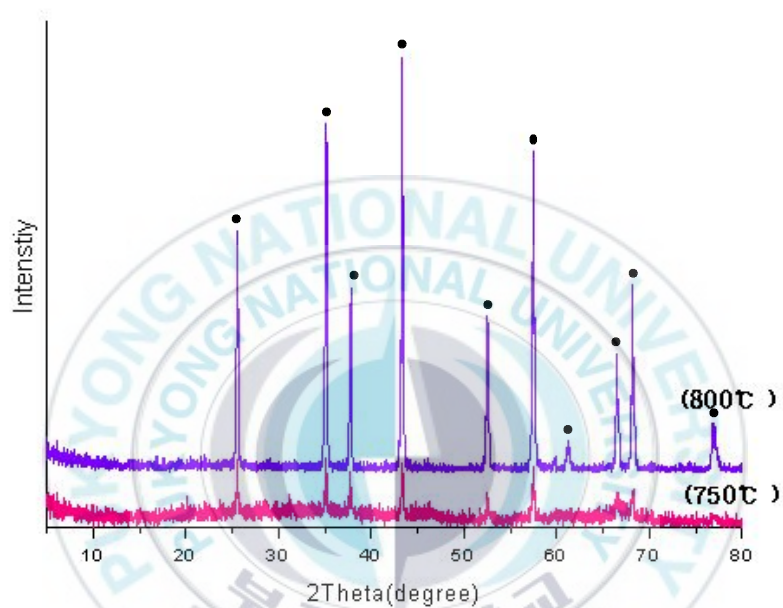


Fig.14. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 additive at 750°C, 800°C for 1h.

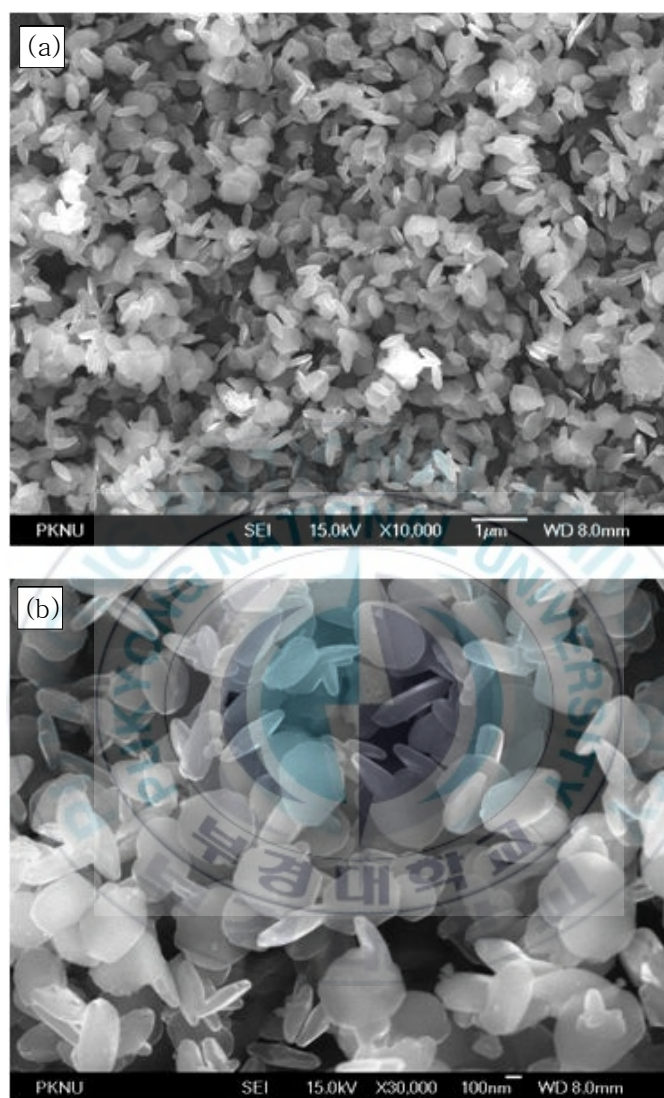


Fig.15. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and AlF_3 at 800°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification.

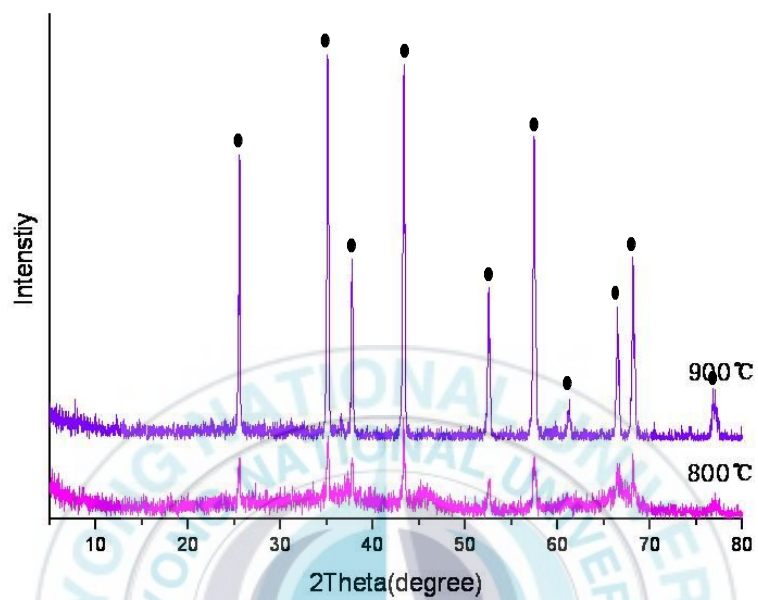


Fig.16. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnF_2 at 800°C, 900°C for 1h.

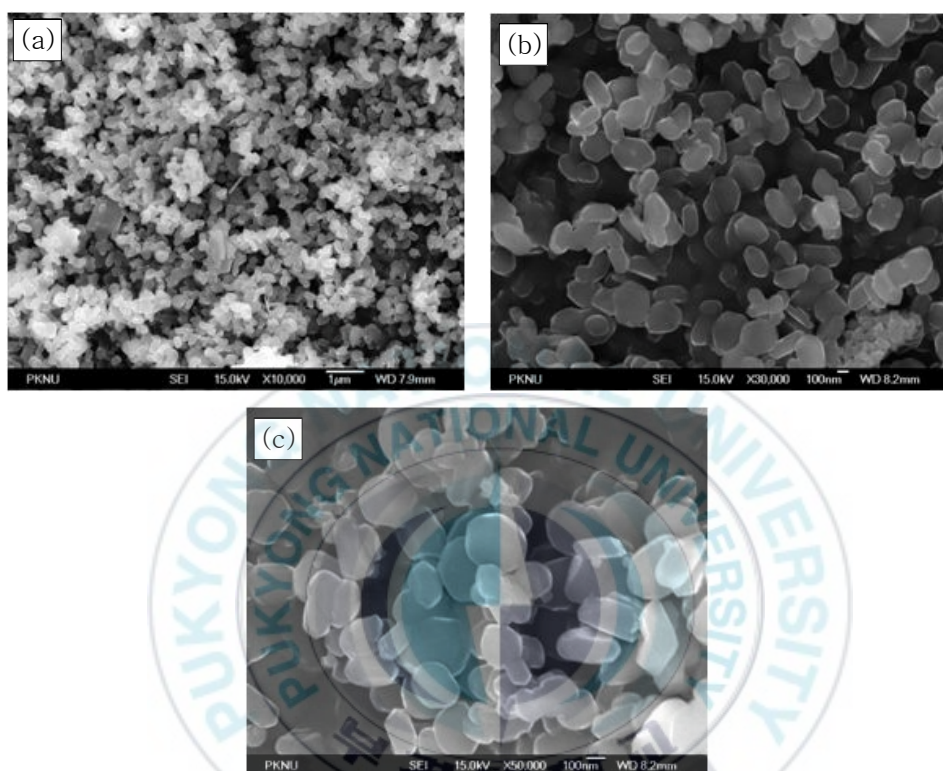


Fig.17. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnF_2 at 900°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$, (c) $\times 50000$ magnification.

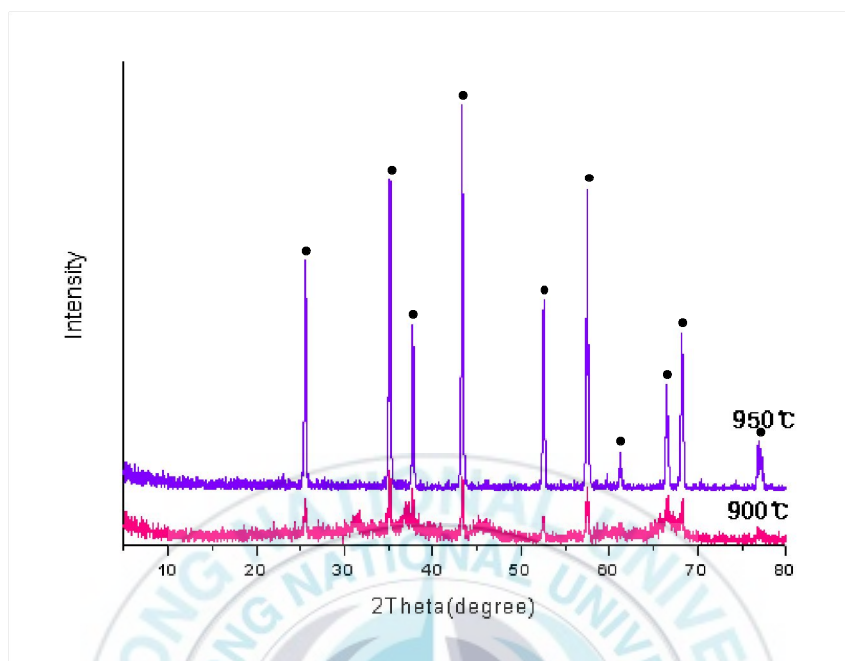


Fig.18. XRD patterns of samples obtained by conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaF_2 at 900°C , 950°C for 1h.

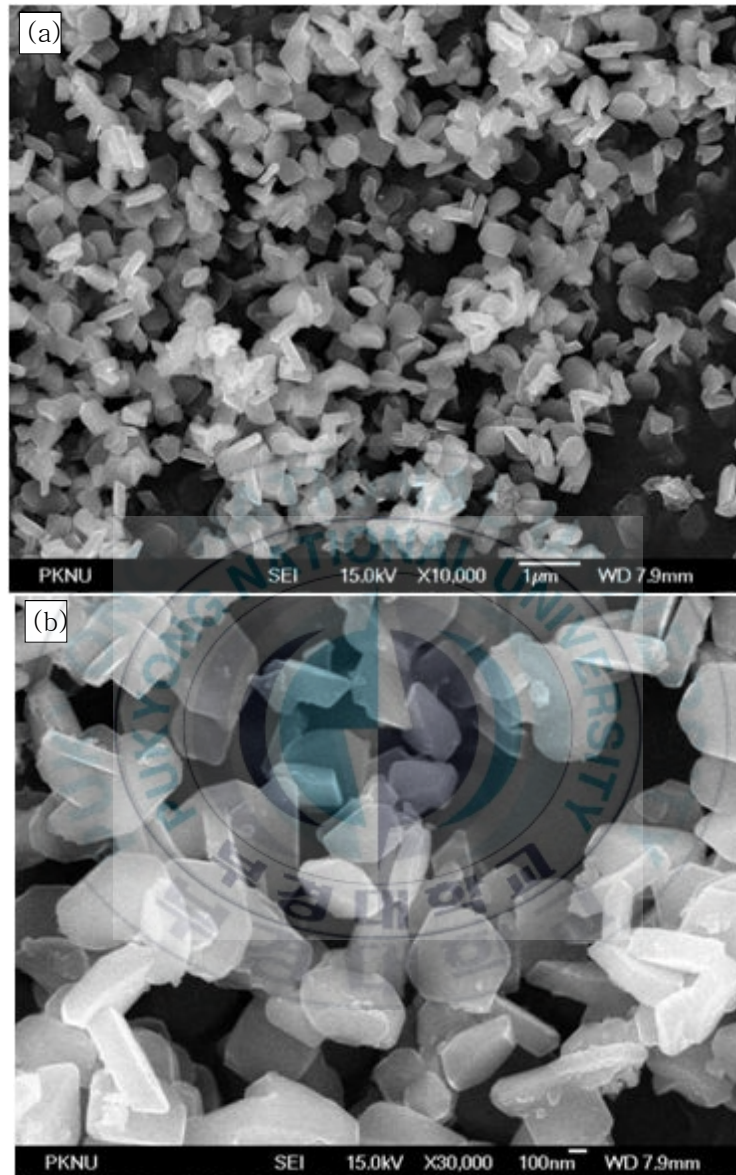


Fig.19. FE-SEM images of samples obtained from conventional heating a mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaF_2 at 950°C for 1h; (a) $\times 10000$, (b) $\times 30000$ magnification.

제 5장 결론

본 실험실에서 첫 번째로는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 precursor에 따라 sol-gel법으로 실험하여 전기로에서 1h의 열처리 후 nano α -alumina를 합성하였고, 두 번째로는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 동일한 출발물질로 하고 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 적가 함과 동시에 additives를 첨가하여 첨가제에 따른 결정화 거동, 입자 크기, 입자 분포 및 형태 변화를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

5.1. Precursor가 결정형상에 미치는 영향

1. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 두고 반응시에 첨가제를 넣지 않고 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 합성하였을 때 α -alumina로의 상 전환 온도는 각각 1100°C , 1200°C 로 나타났다. Aluminum nitrate를 precursor로 하였을 때만 NH_4NO_3 가 형성되었기 때문에 aluminum sulfate에 비해 좀 더 낮은 온도에서 α -phase로 상 전환이 이루어 졌다.

2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 혼합물과 밀링 시에 AlF_3 를 첨가하여 합성한 후 conventional heating으로 800°C 에서 열처리 하여 얻은 최종 합성물은 α - Al_2O_3 platelet 응집체로 존재하였고, 입자의 크기는 평균 180nm로 밀링 시에 AlF_3 를 첨가하지 않은 alumina에 비하여 입자 크기

는 커 졌으나, 이방성 성장으로 인해 판상이 형성되었음을 살펴볼 수 있었다.

3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 반응에서 얻은 boehmite의 밀링 시 AlF_3 를 첨가하여 합성을 한 후 conventional heating으로 900°C 에서 열처리 하여 얻은 합성물은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 존재하였고, 입자들의 크기는 160nm로 spherical 형태를 띠었다.

4. Aluminum nitrate와 aluminum sulfate precursor의 암모니아 용액과의 반응 초기단계에서 형성된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel과 $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ 의 amorphous powder는 boehmite의 결정형성에 영향을 주어 AlF_3 첨가 시 각각 plate-like 형태와 spherical 형태로 다르게 나타나게 된다. 그리고 이때 AlOF의 형성으로 인해 상 전환 온도는 800°C , 900°C 로 낮아지게 된다.

5.2. 첨가제에 따른 결정형상의 변화

1. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 반응 초기에 AlF_3 , MnF_2 , CaF_2 를 동시에 첨가하여 얻은 boehmite를 800°C , 900°C , 950°C 에서 conventional heating으로 한 시간 동안 열처리하여 얻은 최종 합성물은 모두 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상 전환이 이루어 졌다. 그 형태는 모두 plate-like를 나타내었고, 입자크기는 각각 300nm, 250nm, 580nm로 측정되었다.

2. 동일한 반응 조건 하에서 AlF_3 , MnF_2 , CaF_2 의 각각 다른 첨가제를 투입하였을 경우 소성온도가 차이가 나는 이유는 이온반경에 있다. 이온반경이 작은 순서로는 $\text{AlF}_3 < \text{MnF}_2 < \text{CaF}_2$ 인데 소성온도가 낮은 순서와 동일하다. 즉, 첨가제의 이온반경이 클수록 이온반경이 더 큰 첨가제의 경우 전이 상태에서 Al^{3+} 와 O^{2-} 의 확산을 억제하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 전환을 지연 시킨다는 것을 알 수 있었다.



참고 문헌

1. P. Procter and J. Solc, "Improved Thermal Conductivity in Microelectronic Encapsulants"; p. 835 in *Proceedings of the 41st Electronic Component and Technology Conference (Atlanta, GA)*. Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1991.
2. P. Bujard, G. Kuhnlein, S. Ino, and T. Shiobara, "Thermal Conductivity of Molding Compounds for Plastic Packaging," *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol., Part A*, 17 [4] 527-32 (1994).
3. Y. Ji and J.A. Yeomans, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(2002), pp. 1927-1936.
4. W.H. Tuan and R.J. Brook, *J. Eur. Ceram. Soc.* 6(1990), pp. 31-37.
5. K. Niihara, *J. Ceram. Soc., Jpn.* 99(1991), pp. 974-982.
6. Y.Q. Wu, Y.F. Zhang, X.X. Huang and J.K. Guo, *Ceram. Int.* 27 (2001), pp. 265-268.
7. H.X. Lu, H.W. Sun, G.X. Li, C.P. Chen, D.L. Yang and X. Hu, *Ceram. Int.* 31 (2005), p. 105.
8. C. Kaya, J.Y. He, X. Gu and E.G. Butler, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54(2002), pp. 37-49.
9. S. Hirano, *Am. Ceram. Soc., Bull.* 66 (1987), pp. 1342-1344.
10. J.G. Li, X.D. Sun, H.Q. Ru, D. Song, X.Y. Sun, X.D. Li and S.M.

- Hao, *Chin. J. Mater. Res.* 12 (1998), pp. 105-107.
11. E.S. Martin, M.L. Weaver, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 72 (1993) 71.
 12. Kirk-Othmer (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, vol. 2, Wiley, New York, 1992, p. 289.
 13. A.L. Dragoo, J.J. Diamond, Transitions in Vapor-deposited alumina from 300°C to 1200°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (11) (1967) 568-574.
 14. R.S. Zhou, R.L. Snyder, Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 617-630.
 15. M. Kunmagai, G.L. Messing, Enhanced densification of boehmite sol-gels by α -alumina seeding, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (11) (1984) C-230-C-231.
 16. J.L. McArdle, G.L. Messing, Transformation, microstructure development, and densification in α -Fe₂O₃ seeded boehmite-derived aluminas, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (8) (1993) 214-222.
 17. C.C. Byer, G.T. Simpkin, Influence of Cr and Fe on formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (8) (1974) 367-371.
 18. M. Kumagai, G.L. Messing, Controlled transformation of a boehmite sol-gel by α -alumina seeding, *J. Am. Ceram. Soc.* 68(9) (1985) 500-505.
 19. J.L. McArdle, G.L. Messing, Transformation and microstructure control in boehmite-derived alumina by ferric oxide seeding, *Adv.*

- Ceram. Mater. 3 (4) (1988) 387–392
20. R.A. Shelleman, G.L. Messing, Liquid–phase–assisted transformation of seeded γ -Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 71(5)(1988) 317–322
21. W.A. Yarbrough, R. Roy, Microstructure evolution in sintering of AlOOH gels, J. Mater. Res. 2 (4) (1987) 494–515.
22. Ž. D. Ž. ivković, N. Pacović, M. Filipović, The effect of AlF₃ on the calcination of aluminium hydroxide, Thermochim. Acta 32 (1-2) (1979) 181–188.
23. Ž. D. Ž. ivković, N. Š. trbac, J. Š. esta'k, Influence of fluorides on polymorphous transformation of α -Al₂O₃ formation, Thermochim. Acta 266 (1995) 300–393.
24. Y.Q.Wu, Y.F. Zhang, G. Pezzitti, J.K. Guo, Influence of AlF₃ and ZnF₂ on the phase transformation of gamma to alpha alumina, Mater. Lett. 52(2002) 366–369.
25. K. Daimon, E. Kato, Morphology of corundum crystallized by heating mixture of Al₂O₃ and AlF₃, J. Cryst. Growth 75 (2) (1986) 348–352.
26. K. Niihara, New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites, Journal of the Ceramic Society. Japan 99 (10) (1991) 974.
27. W. H. Gitzen, Alumina as a ceramic Material, pp. 7–28, American Ceramic Society, Columbus, OH., 1970.
28. E. Dorre and H. Hubner, Alumina, pp. 1–8, Springer–Verlag, New York, 1984.

29. J. Rhee, S. W. Choi, D. S. Jo, J. G. Lee, and S. T. Kim
“Preparation of Alumina Powder from Aluminum Salts by
Precipitation Method” , J. Kor. Ceram. Soc., 30(12), 1045–1053
(1993).
30. G. N. Gopienko, T. A. Zavaritskaya, and L. A. Pashkevich,
“Effect of Various Mineralizers on Formation of α -Al₂O₃ from
Hydrargillite and Boehmite,” Tsvetn. Metall., 43 [4] 53–55
(1970).
31. V. N. Kuklina, L. M. Plyasova, L. M. Kefeli, and E. A.
Levitskii, “Phase Composition and Dispersity of Aluminum
Oxide,” Kinet. Kaatal, 12[4] 1078–79 (1971).
32. L. A. Pashkevich, G. N. Gopienki, and T. A. Zavaritskaya,
“Effect of Mineralizer Batches on Aluminum Oxide
Transformation to α -Modification,” Tsvetn. Metall., 44 [2]
37–39 (1971).
33. G. N. Fopienko, “formation of α -Al₂O₃ in the Presence of
AlF₃,” Inorg. Mter. (Engl.Transl.), 8 [4] 781–82 (1972).
34. V. N Kuklina, E. A. Levitskii, L. M. Plyasova, and V. I.
Zharkoce, “The role of a Mineralizer in the Polymorphic
Transition of Aluminum Oxide,” Kinet, Katal., 13 [5] 1269–74
(1972).
35. R. A. Shelleman, “A Kinetic and Microstructural study of the
gamma-to-Alpha Alumina phase Transformation : Effect of
Controlled Nucleation and Alternative Material Transport Paths”
Ph.D. Dissertation. The Pennsylvania State University, university

Park, PA, 1988.

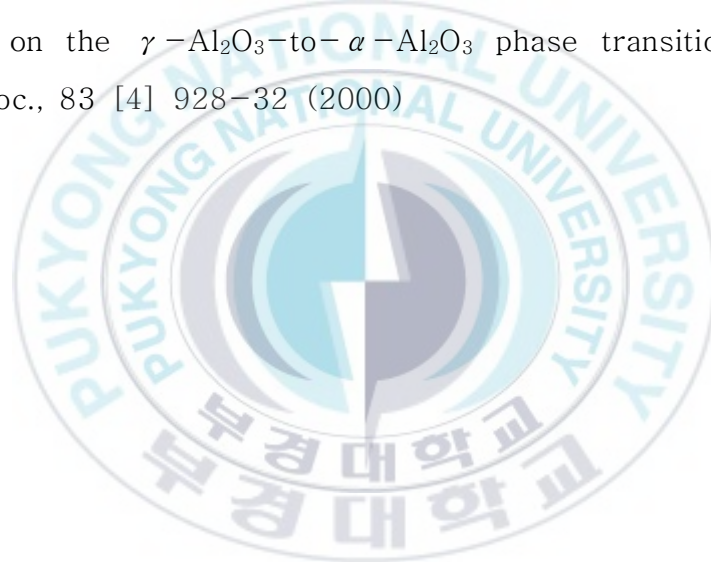
36. K. Daimon and E. Kat, "Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of η - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 ," J. Cryst. Growth, 75, 348-52 (1986).
37. M. V. Swain, Structure and properties of ceramics, Materials Science and Technology 11 (1994) 89.
38. Y. Wakao and T. Hibino, "Effects of Metallic Oxides on α -Transformation of Alumina," Nagoya Kogyo Gijutu Shikensho hokoku, 11 [9] 588-95 (1962).
39. G. C. Bye and G. T. Simpkin, "Influence of Cr and Fe on Formation α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 ," J. Am. Ceram. Soc., 57 [8] 367-71 (1974).
40. B.X. Yoldas, "Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dopants on the Surface Area," J. Master. Sci. 11, 465-70 (1976).
41. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, "Preparation and characterization of Large-Surface-Area $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$," Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3659-65 (1988).
42. M. Ozawa, O. Kato, S. Suzuki, Y. Hattori, and M. Yamamura, "Sintering and Phase Evolution of γ - Al_2O_3 with Transition Metals, addition at around α -Transition Temperature," J. Master. Sci. Lett., 15, 564-67 (1966).
43. Y. Saito, T. Takei, S. Hayasi, A. Yasumori, and K. Okada, "Effect of Amorphous and Crystalline SiO_2 Additives on γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 Phase Transitions," J. Am. Ceram. Soc., 81 [8]

2197–200(1998).

44. J.G. Li and X. Sun, Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -aluminapowder, Acta mater. 48 (2000), 3103–3112.

45. J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu and J. Guo, Influence of fluorides on phase transition of α -Al₂O₃ formation, Ceram. Int. 33 (2007), 919–923.

46. Kiyosi Okada and Akiyosh Hattori. Effect of divalent cation additives on the γ -Al₂O₃-to- α -Al₂O₃ phase transition. J. Am. Ceram. Soc., 83 [4] 928–32 (2000)



감사의 글

2년 전 대학원에 진학하면서 했던 결심들이 문득 생각납니다. 많은 다짐을 하고 시작한 공부였던 터라 지나 간 몇 년이 아쉽게 느껴집니다. 그리고 최선을 다 했나 라고 스스로에게 질책하게 되었습니다. 여러 가지 부족한 논문이지만 그 동안 해왔던 실험들을 이렇게 내 놓게 되니 참으로 기쁘고, 또 한편으로는 이 논문을 완성하기까지 주변에서 물심양면으로 도와주신 분들께 머리 숙여 감사드립니다.

먼저 부족한 저에게 아낌없는 가르침을 주신 저의 지도 교수님이신 이근대 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 더 나은 논문을 위해 많은 지도를 해주신 서차수 교수님, 박진환 교수님, 오대희 교수님, 홍성수 교수님, 김주연 교수님께도 깊은 감사드립니다.

그리고 대학원 생활 동안 곁에서 많은 힘이 되어준 우리 촉매 실험실 식구들 잔소리도 고마웠던 태건 선배, 실험실 분위기 메이커 동석 선배, 똑똑한 정자, 귀여운 은지, 나의 정신적 지주 준식이, 그리고 뭐든 열심히 하는 두철이 모두모두 힘들 때나 기쁠 때 곁에 함께해서 행복했었고, 고마웠다고 전하고 싶습니다. 졸업해도 후배들에게 조언과 후원을 아끼지 않은 선배님들께도 좋은 모습 많이 보고 배웠습니다.

실험을 하면서 많은 도움을 받은 부식방식 실험실, 고분자 실험실, 식구들에게도 고마운 마음 전하고 싶고, 곁에서 힘이 되어준 상진 선배, 준봉 선배, 홍일점 혜민이에게도 고맙단 말을 전하고 싶습니다.

그리고 제가 대학원에서 학업에 전념할 수 있도록 전폭적으로 지지해주신 저의 부모님께 부족하지만 제 논문을 바치고 싶으며 감사하다고 말씀드리고, 항상 누나를 따라주는 동생 경환이에게도 좀 더 챙겨주지 못했던 누나가 부끄럽고, 미안했다고, 더 나은 누나가 되도록 노력하겠다고

전하고 싶습니다.

마지막으로 논문을 마무리 하며 새로운 세상으로 발돋움 하여 교수님의 가르침이 헛되지 않도록 노력하면서 매사 최선을 다해 전진해 나갈 것을 다짐하며 미처 더 언급하지 못한 분들께 죄송한 마음뿐이며, 아울러 저를 아는 모든 분들께 감사의 글을 전하고 싶고, 앞으로 행복한 날이 가득하시길 기원합니다.



2007년 12월