



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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

판상형 α -알루미나 나노입자의 분산에 대한
암모늄 염 침전제의 영향



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

申 斗 哲

工學碩士 學位論文

판상형 α -알루미나 나노입자의 분산에 대한
암모늄 염 침전제의 영향

指導教授 李 根 大

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

申 斗 哲

申斗哲의 工學碩士 學位論文을
認准함



主 審 工學博士 박 성 수 (印)

委 員 理學博士 진 영 음 (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.....	3
2.1. 판상 α -Al ₂ O ₃	3
2.1.1. Alumina의 특징.....	3
2.1.2. 나노 크기의 α -Al ₂ O ₃ 의 특성`.....	6
제 3 장 실 험.....	7
3. 1 시 약.....	7
3.1.1. α -Alumina precursor.....	7
3.1.2. Ammonium salts.....	7
3. 2 α -Al ₂ O ₃ 의 제조.....	8
3.2.1. Ammonium salt에 따른 α -Al ₂ O ₃ 결정형상 실험의 합성.....	8
3.2.2. Aging 시간에 따른 α -Al ₂ O ₃ 결정형상 실험의 합성.....	9

3. 3 측정 장치.....	10
3.3.1. X-선 회절분석.....	10
3.3.2. TEM 분석.....	10
3.3.3. FT-IR 분석.....	11
 제 4 장 결과 및 고찰.....	15
4.1. Particle의 agglomeration에 대한 침전제의 효과.....	15
4.2. Particle의 agglomeration에 대한 aging 시간의 효과.....	27
 제 5 장 결 론.....	36
 참고 문헌.....	37
 감사의 글.....	43



List of Figures

Figure 1.	(a) classification of ceramic nano composites and (b) crystal structure of α -Al ₂ O ₃ .	4
Figure 2.	Reaction equipment.	12
Figure 3.	Synthesis flow chart of α -Al ₂ O ₃ platelets by different precipitant.	13
Figure 4.	Synthesis flow chart of α -Al ₂ O ₃ platelets by different aging time.	14
Figure 5.	XRD patterns of precipitate products obtained using different precipitant; (a) NH ₄ OH, (b) NH ₄ HCO ₃ , and (c) (NH ₄) ₂ CO ₃ .	18
Figure 6.	FT-IR spectra of the three precipitate products obtained using different precipitants; (a) NH ₄ OH, (b) NH ₄ HCO ₃ , and (c) (NH ₄) ₂ CO ₃ .	19
Figure 7.	XRD patterns of the particles obtained from the precipitate products using different precipitants [(a) NH ₄ OH, (b) NH ₄ HCO ₃ , and (c) (NH ₄) ₂ CO ₃] followed by calcination at 900°C for 1 h.	22
Figure 8.	TEM micrographs of α -alumina particles obtained using different precipitants; (a) NH ₄ OH, (b) NH ₄ HCO ₃ , and (c) (NH ₄) ₂ CO ₃ .	23
Figure 9.	TEM micrographs of α -alumina particles prepared with NH ₄ OH precipitant; (a) ×5,000 and (b) ×50,000 magnification.	24
Figure 10.	TEM micrographs of α -alumina particles prepared with NH ₄ HCO ₃ precipitant; (a) ×5,000 and (b) ×50,000 magnification.	25

- Figure 11. TEM micrographs of α -alumina particles prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ precipitant; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ 26 magnification.
- Figure 12. XRD patterns of precipitate products obtained using different aging time; (a) 1 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and 29 (d) 48 h.
- Figure 13. XRD patterns of the particles obtained from the AACH precursors aged for different time [(a) 1 h, (b) 12 h, 30 (c) 24 h, and (d) 48 h] followed by calcination at 90 $^\circ\text{C}$ for 1 h.
- Figure 14. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using different aging time; (a) 1 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and 31 (d) 48 h.
- Figure 15. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 1h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 70,000$ 32 magnification.
- Figure 16. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 12h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ 33 magnification.
- Figure 17. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 24h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ 34 magnification.
- Figure 18. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 48h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ 35 magnification.

Influence of ammonium salt precipitant on the dispersion of α -alumina platelet nanoparticles.

Shin Du Chul

Division of Chemical Engineering Graduate School

Pukyong National University

Abstract

The nano-sized α - Al_2O_3 platelet were prepared by the precipitation method. Aluminum nitrate and ammonium salts were used as a starting material and precipitants, respectively. The NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and NH_4HCO_3 were chosen as ammonium salt precipitants and their influences on the agglomeration of the resultant α - Al_2O_3 particles were investigated. In addition, the effect of aging duration on the agglomeration of the α - Al_2O_3 particles was also observed. Depending on the chemical composition of precipitant, the precipitate products with different crystal structure are formed. The precipitate obtained using NH_4OH is composed of the mixture of poorly crystallized pseudo-boehmite (AlOOH) and bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), while that by NH_4HCO_3 precipitant has the pseudo-boehmite phase only. On the contrary, the precipitate formed by $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ precipitant has ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH; $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$) phase with low crystallinity. In consequence of

different crystal structures of precipitates, the agglomeration of final α -Al₂O₃ particles is greatly affected by the precipitant. The α -alumina particles obtained using the (NH₄)₂CO₃ precipitant revealed much lower agglomeration as compared with the particles prepared with the other precipitants. The aging time was also found to affect the agglomeration of α -alumina particles and the agglomeration of α -alumina particles was increased with increase of aging time.



제 1 장 서 론

세라믹의 광학적, 전기적 특성은 morphology와 입자크기를 포함하는 세라믹의 마이크로 구조에 영향을 많이 받는 것으로 잘 알려져 있다. 세라믹의 성능은 nano-scale structure의 생성에 의해 향상 될 수 있다 [1]. 게다가 최근 몇 년간 항공우주산업, 자동차, 전기전자 등의 많은 산업분야에서 nanocrystalline 세라믹은 상당한 잠재성을 가지고 있기 때문에 많은 주목을 받고 있다.

다양한 세라믹 중에서 nanocrystalline α -alumina는 전기전자, 금속, 고강도 물질, 세라믹 재료를 포함하는 현대 산업의 넓은 범위에 걸쳐 상당한 잠재력을 가지고 있기 때문에, 많은 응용분야에 가장 넓게 사용되는 세라믹 물질 중 하나이다 [2,3,4]. Alumina 입자의 morphology가 공학적 성질에 영향을 미치는 것 또한 증명됐다 [5]. 예를 들어, micro-size 입자에 비해 nano-size 입자를 가지는 알루미늄산화물, 연마재, 도료도장 등과 같은 다양한 응용분야에 많은 이점을 가진다. 추가적으로, nano-sized plate-like alumina grain은 파괴인성 (fracture toughness)을 ball-like grain에 비해 상당히 증가시킬 수 있다. 그 이유는 판상형 입자는 ceramics matrix 안에 쉽게 크랙 브리징 (crack bridging)을 형성하기 때문이다 [6,7].

나노결정 알파 알루미늄산화물은 침전 (precipitation), 증착 (gas phase deposition), 졸-겔 (sol-gel), 수열합성 (hydrothermal), 연소법 (combustion method) 등과 같은 다양한 공정을 거쳐 얻을 수 있다 [4, 8]. 이 중에서 침전법 (precipitation)은 나노 사이즈 알루미늄산화물 파우더 제조에 있어서 가장 널리 사용되고 비용이 적게 드는 공정이다 [5].

하지만 수용액 상에서 침전공정으로 제조된 작은 파우더들은 아주 빈번하게 응집 (aggregation)되며 그 응집 되는 강도 또한 심하다 [9]. 더욱이, 나노사이즈 입자들은 작은 입자반경에 의한 고 비율의 비표면적을 가지기 때문에 강하게 응

집하려는 경향이 있다. 이와 같이 알파 알루미나 결정의 응집현상 (agglomeration)은 산업용 알파 알루미나 파우더에서 아주 흔한 일이다 [10].

대부분의 나노사이즈 파티클의 응용에 있어, 균일상을 형성하기 위해, 입자들은 매개 수단에 잘 분산되어야 하며, 건조된 나노 파티클이 응집을 내재할 때, 안정적인 분산과 단일 nano-particle 또는 nano-aggregates로 떼어낼 필요가 있다. 그 이유는 입자들의 비 균일 응집은 생산물의 내부결함을 야기하기 때문이다.

동결건조 (freeze-drying), 초음파 처리 (ultrasonic treating), alcohol washing 등을 포함한 다양한 나노사이즈 세라믹 파우더 합성방법들이 응집현상 (agglomeration)을 피하기 위한 공정으로 제안되어왔으나, 아무런 효과를 거두지 못하였다 [12].

본 연구에서, nano-sized α - Al_2O_3 platelet을 합성하기 위해 침전법 (precipitation method)을 이용하였으며, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 암모늄염 침전제 (ammonium salt precipitant)들을 사용하였다. 세 종류의 각각의 암모늄염 침전제 들은 그 결과로 생성된 알파 알루미나 입자의 응집에 대한 침전제의 효과를 이해 하기 위해 사용되었다.

제 2 장 이 론

2.1. 판상 α - Al_2O_3 .

2.1.1. Alumina의 특징

알루미나는 열역학적으로 안정한 α - Al_2O_3 혹은 코런덤처럼 준 안정한 전이 상태로 존재한다. 이렇게 준 안정한 전이 상태는 γ - Al_2O_3 (cubic spinel), δ - Al_2O_3 (tetragonal), θ - Al_2O_3 (monoclinic) 을 포함한다. 게다가 알루미나의 다양한 상들은 초기 상은 제조 기술과 상 전이 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 Al^{3+} 와 O^{2-} 의 밀집 면을 Fig. 1에 나타내었다.

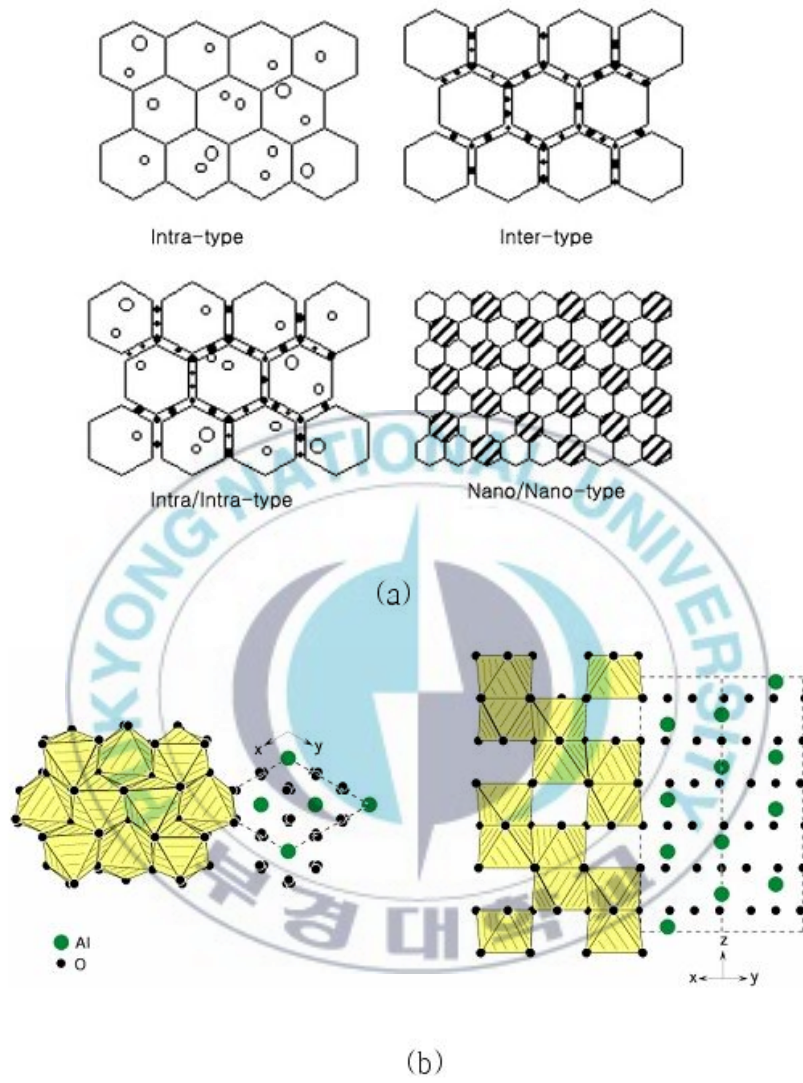


Fig. 1. (a) classification of ceramic nano composites and (b) crystal structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

wet chemical법에 따르면 대부분의 salt-derived aluminum hydroxide 혹은 hydrate alumina를 γ - Al_2O_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]. γ - Al_2O_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. γ - Al_2O_3 에서 θ - Al_2O_3 로의 전위 과정은 각각 낮은 에너지로 형성된다. 하지만, θ - Al_2O_3 에서 α - Al_2O_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 α - Al_2O_3 는 입자내부에서 유도되는 큰 기공들의 형성 때문에 더욱 분산이 어려운 소결물을 만든다. 많은 방법들은 이미 α - Al_2O_3 의 상전이 온도를 더 낮추는 연구를 실행하고 있다. α - Al_2O_3 와 α - Fe_2O_3 , α - Cr_2O_3 과 MgO와 같은 다양한 potential nucleation aids는 전이 알루미늄 혹은 알루미늄 초기입자에 도입된다 [15-20]. Seeds의 효과는 주로 α - Al_2O_3 의 결정 구조와 유사한 모양인가에 따라 달라진다. α - Al_2O_3 와 매우 다른 결정 구조를 가진 첨가제들은 α - Al_2O_3 로의 전환에 효과가 떨어지거나 전혀 효과가 나타나지 않는 경향이 있다 [21]. 그럼에도 불구하고 α - Al_2O_3 형성의 효과적인 전환 온도 감소를 위해 적은 양의 fluoride첨가는 계속적으로 연구되어 오고 있다 [22-25]. Živkovic et al. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 메커니즘과 반응속도 AlOOH 탈수 그리고 α - Al_2O_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 α - Al_2O_3 로의 순차적인 상 전환에도 나타난다 [23-25].

2.1.2. 나노 크기의 α -Al₂O₃의 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 파괴 에너지와 인장, 강도를 갖게 된다.

따라서 세라믹 분말인 α -Al₂O₃ platelet를 glass, hydroxyapatite, TiO₂, mullite, ZrO₂, sialon, Ce-ZrO₂+Al₂O₃등에 첨가하였을 때, 이들의 기계적 성질은 더욱 향상된다고 보고되어 있다 [27]. 또한 α -Al₂O₃ platelet는 열전도도가 유기물에 비하여 높으므로 열 방출을 요구하는 고분자 전자재료들에 열전도성이 양호한 α -Al₂O₃ platelet을 첨가하여 이들의 열전도성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다 [28,29].

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)가 precursor로 사용되었고, ammonium salt을 침전제로 사용하였다. 알루미나 입자의 morphology를 판상형으로 유도하는 것과, 상전이 온도를 낮추기 위한 목적으로 ball-milling 시 AlF_3 (95%, JUNSEI)를 사용하였으며, 알루미나 볼과 ethyl alcohol(99.9%, Burdick jackson)을 이용하여 ball-milling을 실시하였다.

3.1.2. Ammonium salts

본 연구에서는 최종 alumina의 형상과 분산에 대한 ammonium salt의 영향과 aging 시간에 따른 변화에 대하여 연구하였다. ammonium salt로는 ammonium hydroxide (29%, JUNSEI), ammonium hydrogen carbonate (95%, Junsei Chemical Co., Ltd.), ammonium carbonate (20%, JUNSEI)가 침전제로 사용되었다.

3. 2. α -Al₂O₃의 제조

본 실험에서는 α -Al₂O₃ platelets을 합성하기 위해 침전법을 사용하였다.

실험은 ammonium salt가 결정형성에 미치는 영향과 aging 시간이 결정형성에 미치는 영향 두 가지로 진행되었다. 합성을 위해 사용된 반응기는 Fig. 2와 같이 설치되었으며, Fig. 3과 Fig. 4에 α -Al₂O₃의 합성과정을 공정도로 나타내었다.

본 실험은 전구체 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O)와 암모늄염 (NH₄OH, NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃)의 반응을 기본으로 하고 이때 판상의 α -Al₂O₃는 900℃에서 열처리에 의해 상전이를 진행하였다.

3.2.1. Ammonium salt에 따른 α -Al₂O₃ 결정형상 실험의 합성

Aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃ · 9H₂O, JUNSEI)를 precursor로서 사용하였고, 염기-분위기 조성을 의해 0.2 M의 ammonium hydrate(29%, JUNSEI), 1.4 M의 Ammonium hydrogen carbonate (95%, Junsei Chemical Co., Ltd.), 0.4 M의 ammonium carbonate (20%, JUNSEI)를 각각 첨가해 pH=9로 만들어 준다. 형성된 sol을 감압 여과하여 gel을 얻는다. 70℃에서 24시간 건조 후 24시간 동안 alumina(99%)ball과 함께 밀링한다. 55℃에서 다시 24시간 건조 후 전기로에서 10℃/min의 속도로 소성시켜 최종적으로 α -Al₂O₃를 얻을 수 있다.

3.2.2. Aging 시간에 따른 α -Al₂O₃ 결정형상 실험의 합성

선행 실험인, ammonium salt에 따른 α -Al₂O₃의 결정형상 실험에서 ammonium salt 중에 ammonium carbonate가 가장 그 특성이 좋았기 때문에 이 침전제를 이용한 실험에 있어서는 aging 시간에 따른 입자의 변화를 살펴보았다.

선행실험과 마찬가지로 전구체는 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 사용하였으며 침전제로 (NH₄)₂CO₃를 사용하였다.

100ml 증류수에 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 녹인 후 0.4 M의 (NH₄)₂CO₃를 첨가하여 실험을 실시하였다.

pH 9가 될 때까지 교반을 시킨 후 aging 시간을 각각 1시간, 12시간, 24시간, 48시간으로 두어 aging 하였다.

그 후 감압필터로 여과하고 증류수와 ethyl alcohol을 사용하여 여러 번에 걸쳐 세척하였다. 이 때 생성된 겔을 70℃에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 겔을 알루미나 볼, ethyl alcohol과 AlF₃와 함께 24시간 동안 ball-milling 한다. AlF₃는 알루미나 입자의 platelet 유도를 위한 목적으로 사용되었다. Ball-milling 후에 55℃에서 24시간 건조시키고 mesh box에서 ball-mill용 알루미나 볼과 결정이 큰 입자는 걸러준다. 그리고 알루미나 도가니에 일정량 넣어 전기로에서 10℃/min의 속도로 소성시키면 최종적으로 α -alumina platelet을 얻을 수 있었다.

3.3. 측정 장치

3.3.1. X-선 회절분석

중간 생성물, 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. TEM 분석

최종 생성물의 미세구조 및 입자 크기, 입자 모양 등을 알아보기 위해 TEM (Transmission Electron Microscope, JEOL(Japan) JEM-2010)을 이용하였다. 미세 입자의 형태 및 크기, 분산정도의 관찰을 더욱 용이하게 하였다.

3.3.3. FT-IR 분석

합성된 물질의 정성, 정량 분석을 위해 FT-IR(Fourier transform spectroscopy, Bruker(Germany),IFS88,Perkin Elmer(USA),Spectrum GX)를 이용하였다.



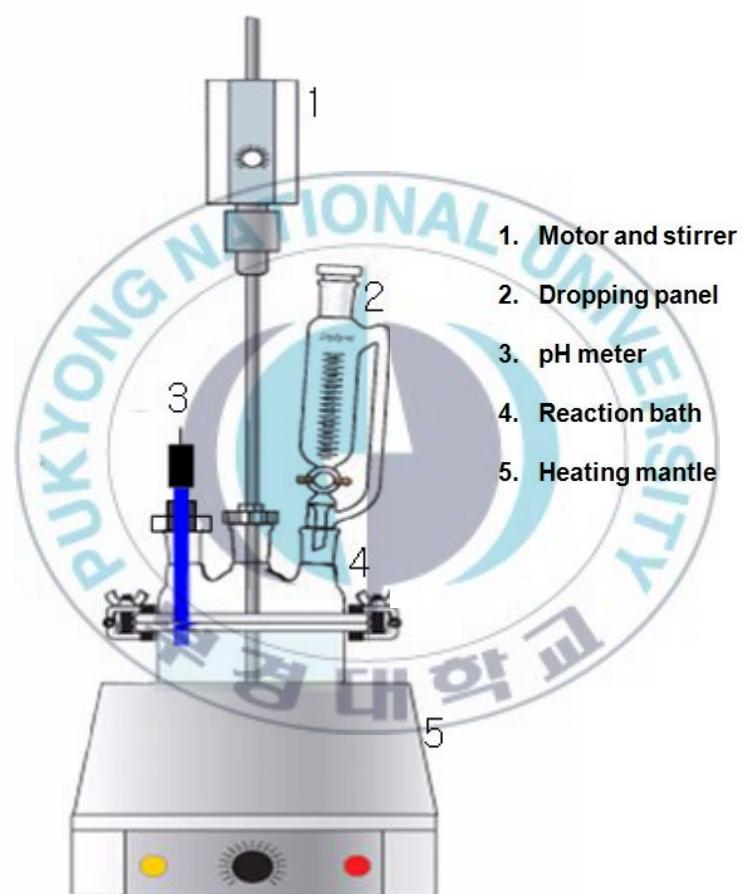


Fig. 2. Reaction equipment.

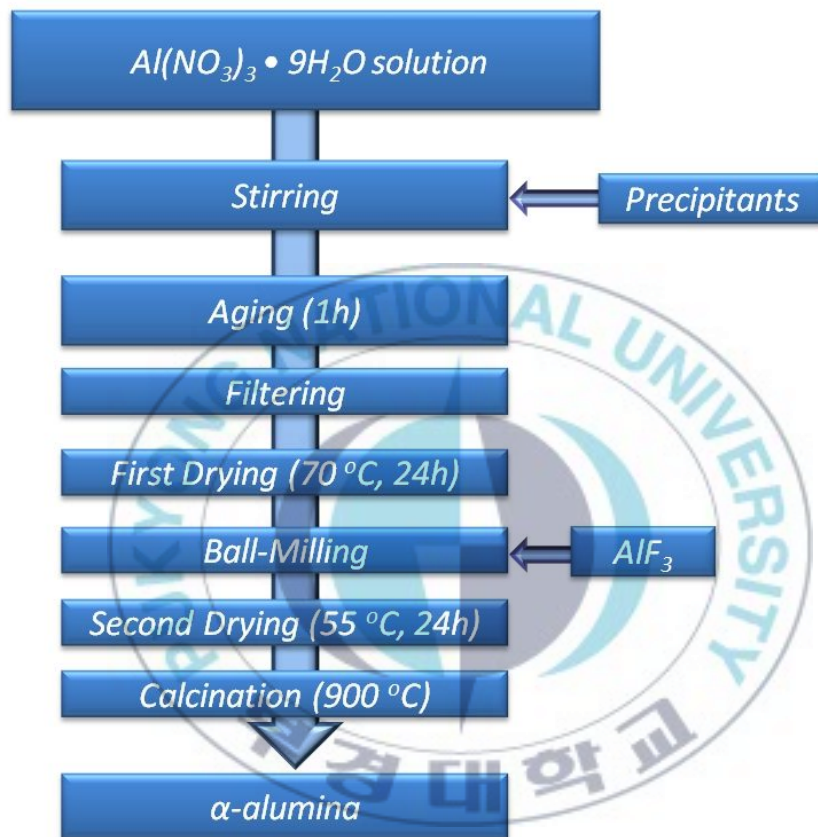


Fig. 3. Synthesis flow chart of α - Al_2O_3 platelets by different precipitant.

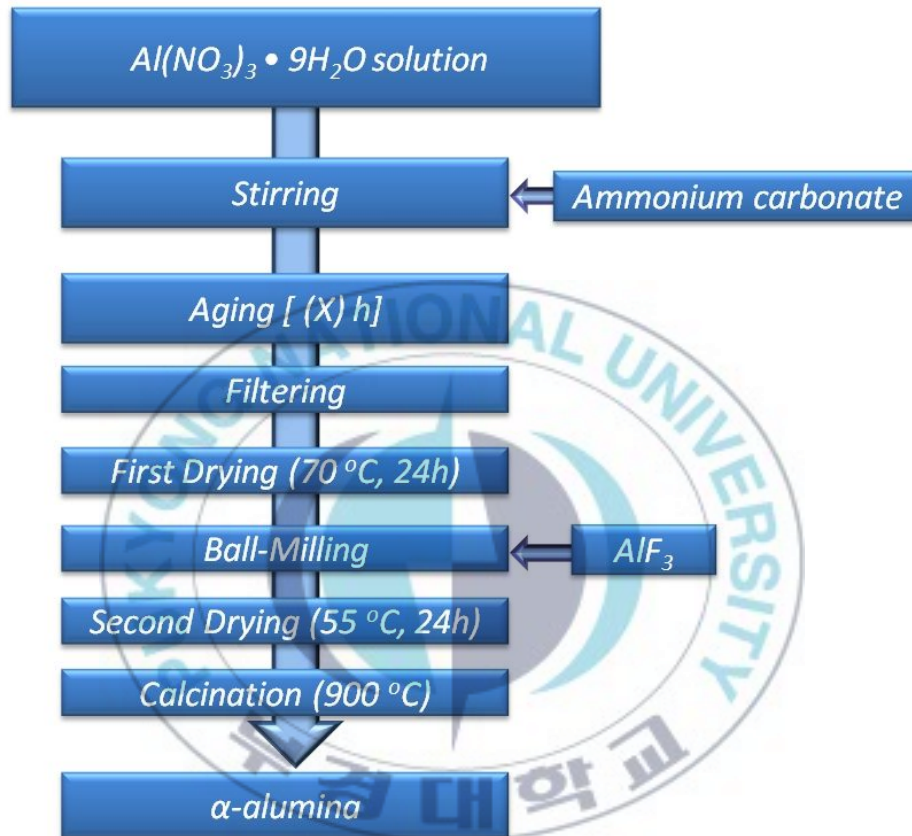


Fig. 4. Synthesis flow chart of α - Al_2O_3 platelets by different aging time.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. Particle의 agglomeration에 대한 침전제의 효과

침전반응 동안, charging rate, pH, 온도와 같은 침전조건은 침전물의 morphology와 화학구성에 큰 영향을 미친다 [32,33,34]. 본 연구에서 세 종류의 각각의 침전제들은 α -alumina의 침전공정에 사용되었다. 각각의 침전제들을 사용하여 얻어진 세 가지 침전물의 결정구조에 대한 결과는 XRD로 분석되었으며, 이는 Fig. 5에서 나타내었다.

Fig. 5에서 보듯이, 세 침전물 다른 결정구조를 가지고 있다. XRD분석결과, NH_4OH 를 이용한 침전물은 결정성이 낮은 pseudo-boehmite (AlOOH)와 bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)의 혼합물로 구성되어있었다. 반면에 NH_4HCO_3 침전제를 사용하여 합성된 침전물은 pseudo-boehmite상 하나만 나타내었고, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 침전제를 사용하여 합성된 침전물은 낮은 결정도를 가지는 ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH; $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$)상의 XRD패턴을 나타내었다.

이미 α -알루미나 제조를 위한, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 용액과 암모늄염 침전제 사이의 침전반응 동안, 실험조건에 따라 다른 형태의 반응물이 형성 될 수 있음이 보고되어있다 [33, 35]. NH_4OH 를 침전제로서 사용한 경우, NH_4OH

의 해리에 의해 발생된 음이온은 OH^- 뿐 이므로, 침전반응에 의해 합성된 침전물은 수산화물이 될 것이다 [31]. Du 등은 NH_4OH 를 사용하여 얻어진 주 침전물은 amorphous aluminum hydroxide, boehmite 그리고 bayerite 라고 보고했다 [35]. 또한 NH_4OH 침전제에 의한 침전물은 산성, 중성, 염기성 조건에서 각각 amorphous aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) 등이 우선적으로 하여 합성 되는 것을 발견하였다 [35]. 그리고 aluminum hydroxide의 침전에 대한 pH의 영향을 연구한 Okata 등은 pH 7~10 범위에 boehmite 형성을 관찰하였고, 용액 중에서 pH에 따른 알루미늄의 용해도 차이가 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상의 변화를 위 현상의 주원인이라고 주장하였다 [36]. 본 연구에서는, pH=9에서 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수용액과 NH_4OH 사이의 침전반응에 의해 낮은 결정성의 pseudo-boehmite와 bayerite가 형성되었다. 그리고 이 결과는 Du 등에 의해 보고된 것과 약간의 차이가 있다 [35]. 이 차이는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수용액의 농도와 반응물의 charging rate와 같은 반응조건의 차이로 인하여 나타나는 것으로 생각된다. NH_4HCO_3 를 침전제로 사용했을 경우는, H^+ , NH_4^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 와 같은 다양한 양이온과 음이온들은 용액 중에서 가수분해에 의해 생성된다. 따라서 NH_4HCO_3 침전제의 사용함으로써, 다른 화학구성을 가지는 다양한 침전물들이 형성된다. 이들 중, 일반적인 침전물은 boehmite와 AACH로 알려져 있으며, 침전물의 화학구조 (chemical structure)는 OH^- 와 CO_3^{2-} 이온의 경쟁에 의해 결정된다 [31, 33]. Al^{3+} 주위의 NH_4^+ , HCO_3^- 의 순간 농도의 증가는 AACH가 형성 될 가능성을 높이고, Al^{3+} 주위의 NH_4^+ , HCO_3^- 의 순간농도의 한계치 이하로의 감소는 Al^{3+} 의 가수분해와 boehmite 형성이 라는 결과를 야기 할 수 있다 [32]. 본 연구에서, Fig. 5(b)에서 보듯이, NH_4HCO_3 를 침전제로 사용하여 얻어진 침전물은 오직 boehmite 뿐 이었

다. 그리고 이것은 NH_4HCO_3 침전제를 천천히 첨가함으로써 Al^{3+} 주위에 NH_4^+ 와 HCO_3^- 의 농도가 낮아서 발생한 결과라고 생각된다.

Fig. 5(c)의 XRD 패턴의 결과는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 침전제에 의한 AACH의 형성을 나타내었다. AACH의 형성에 가장 중요한 화학종은 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, NH_4^+ 그리고 HCO_3^- 인 것으로 알려져 있다 [31, 41]. 또한 수용액상에서, CO_3^{2-} 는 쉽게 HCO_3^- , OH^- 이온으로 가수분해 되는 것으로 알려져 있다. Su-peng 등은 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 침전제를 사용하여 제조된 생성물의 화학 조성은 pH의 영향을 받으며, 무정형의 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 AACH의 혼합물, 그리고 순수한 AACH가 각각 pH 6.0~7.6, 7.6~8.5 그리고 8.5이상에서 관찰되었다고 주장하였다 [30]. 본 연구에도 Su-peng 등의 연구결과와 일치하는 결과가 나왔다 [30]. Fig. 5(c)에서 볼 수 있듯이, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 침전제를 사용함으로써 AACH를 얻을 수 있었고, 이는 반응 용액의 pH가 9인 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 세 종류의 침전제를 각각 사용하여 얻어진, 세 가지 침전물의 FT-IR spectra이다. 3500과 1640 cm^{-1} 주위의 broad band는 흡착된 물 분자의 stretching과 bending mode에 해당되는 영역이다. 1384 cm^{-1} 에서의 피크는 NH_4^+ 의 비대칭 bending mode에 의한 것으로 판단된다. 1070 cm^{-1} 에서의 피크는 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 의 대칭 bending stretching vibration에 상응하는 영역이다. Fig. 6(a)의 1450과 1540 cm^{-1} 에서 band는 CO_3^{2-} 의 비대칭 stretching mode에 기인한 것이며, 이중피크(double peak)의 갈라짐은 structural group에 속한 AACH에 있는 CO_3^{2-} 의 영역에 해당 된다 [38]. 따라서 침전물의 IR 분석은 침전제에 따라 다른 결정구조를 가지는 침전물이 형성됨을 다시 확인 할 수 있었다.

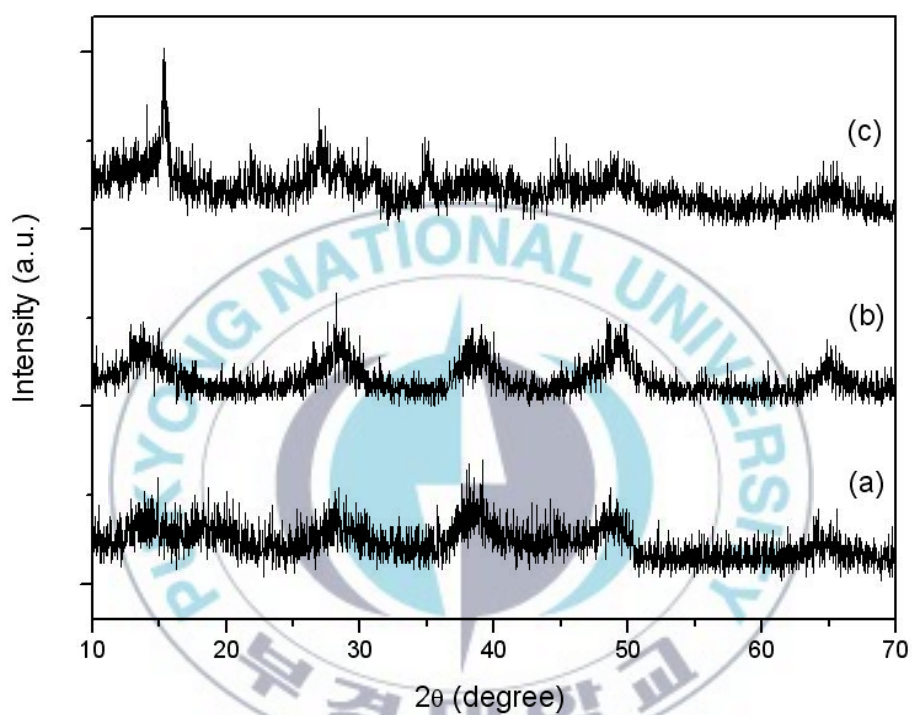


Fig. 5. XRD patterns of precipitate products obtained using different precipitant; (a) NH_4OH , (b) NH_4HCO_3 , and (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

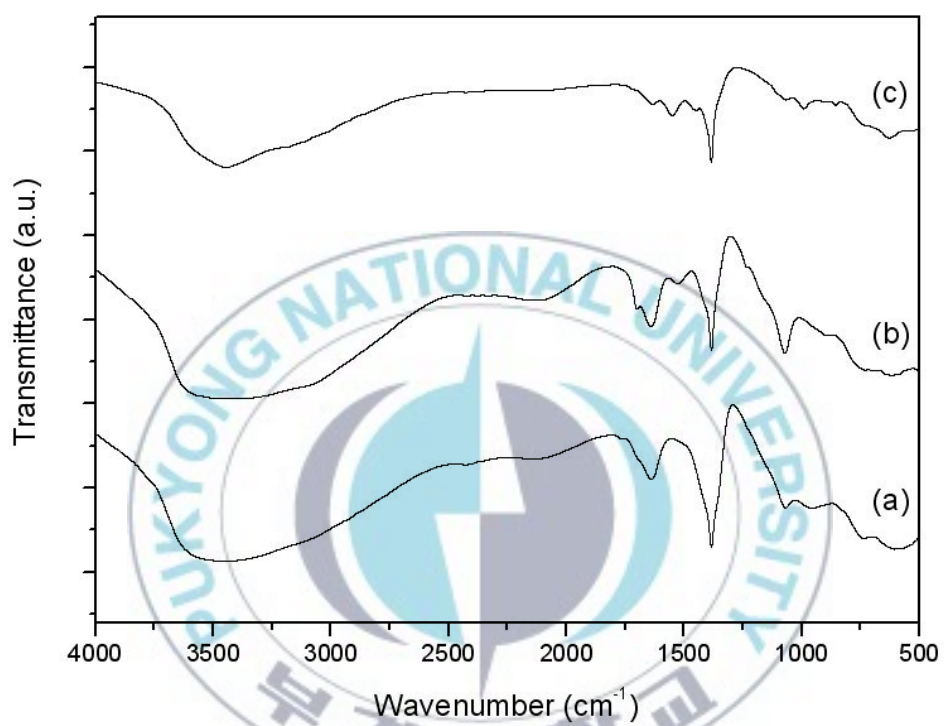


Fig. 6. FT-IR spectra of the three precipitate products obtained using different precipitants; (a) NH_4OH , (b) NH_4HCO_3 , and (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

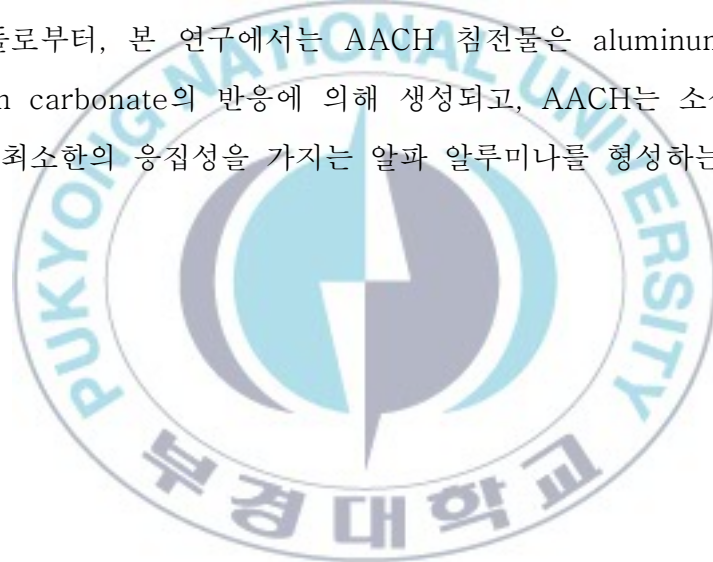
Fig. 7은 세 종류의 침전제를 사용한 침전물을 1시간 동안 900℃에서 소성하여 얻어진 입자들의 XRD패턴이다. 900℃에서 1시간 동안 소성된 모든 생성물의 XRD 패턴에서 α -alumina 상(phase)의 특정 회절 패턴을 볼 수 있다 [35]. 일반적으로, α -Al₂O₃상으로의 상 변이에 필요로 하는 상변이온도 (phase transformation temperature)는 1200℃ 이상인 것으로 알려져 있다 [39]. Aluminum nitrate와 ammonia 용액으로부터 alumina를 제조하는 과정에서는 NH₄NO₃가 형성 된다 [39]. 그리고 소성되는 동안, NH₄NO₃는 많은 양의 에너지를 방출하면서 분해되며, 이것은 완전한 α -Al₂O₃으로의 변환에 필요로 하는 온도를 낮추는 결과를 유발한다고 보고되어 있다 [6]. 본 연구에서는, NH₄NO₃는 침전반응의 부 생성물로서 생성되며 그리고 소성되는 동안, 분해되는 것으로 보인다. 이는 본 연구에서도 aluminum nitrate와 암모늄염이 각각 출발물질과 침전제로서 사용되었기 때문이다. 또한 alumina의 platelet morphology의 유도를 목적으로 사용 된 AlF₃도 상전이온도의 감소에도 기여한 것으로 생각된다. 알루미늄 제조공정에서 금속 불화물 (metal fluoride)를 첨가로 인해, 상변이가 발생하는 동안 중간생성물인 AIOF가 생성되고, 이 AIOF는 transition alumina에서 α -alumina로의 상 이동을 가속시킨다고 보고되어 있다 [40]. 이상에서와 같이 저온에서의 상전이는 미립자의 급격한 성장과 응집현상을 억제하는데 도움이 될 것으로 예상된다.

α -alumina의 morphology와 입자의 응집에 대한 침전제의 효과는 TEM을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 8은 각각의 침전제를 사용하여 제조된 α -알루미나 입자들의 TEM 이미지이다. Fig. 8에서 보듯이, 모든 α -알루미나 입자들은 침전제의 화학구조에 상관없이 판상형을 가지는 것을 볼 수 있다. 이와 반대로, 입자의 응집은 침전제에 의해 많은 영향을 받는 것으로 관찰됐다.

(NH₄)₂CO₃ 침전제를 사용하여 얻어진 알파 알루미나 입자는 다른 침전제를 사용하여 얻어진 입자에 비해 훨씬 적은 응집을 보였다. 최근 AACH 분해는 고순도의 소결 용이한 α -알루미나 입자의 제조를 하기 위한 합성법으로서 많은 주목을 받고 있다 [32]. 이는 AACH가 기존의 합성법에서 생성되는 중간체와는 달리 알루미나의 독특한 전구체로 잘 알려져 있는 사실에 기인한다 [41]. 그리고 고온에서 AACH의 열분해가 진행되는 동안, NH₃, H₂O, CO₂ 같은 가스들이 생성되며, 이 생성된 가스들이 초미립자의 응집을 감소하는데 상당한 역할을 한다는 주장이 제기되었다 [42].

위 사실들로부터, 본 연구에서는 AACH 침전물은 aluminum nitrate와 ammonium carbonate의 반응에 의해 생성되고, AACH는 소성되는 동안 분해되며, 최소한의 응집성을 가지는 알파 알루미나를 형성하는 것으로 판단된다.



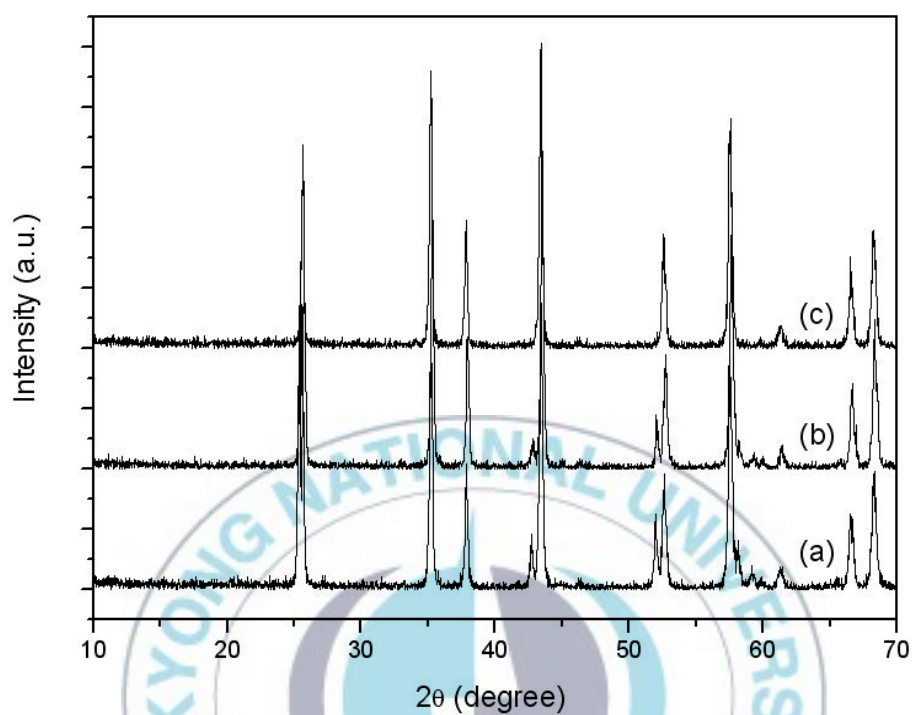


Fig. 7. XRD patterns of the particles obtained from the precipitate products using different precipitants [(a) NH_4OH , (b) NH_4HCO_3 , and (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] followed by calcination at 900°C for 1 h.

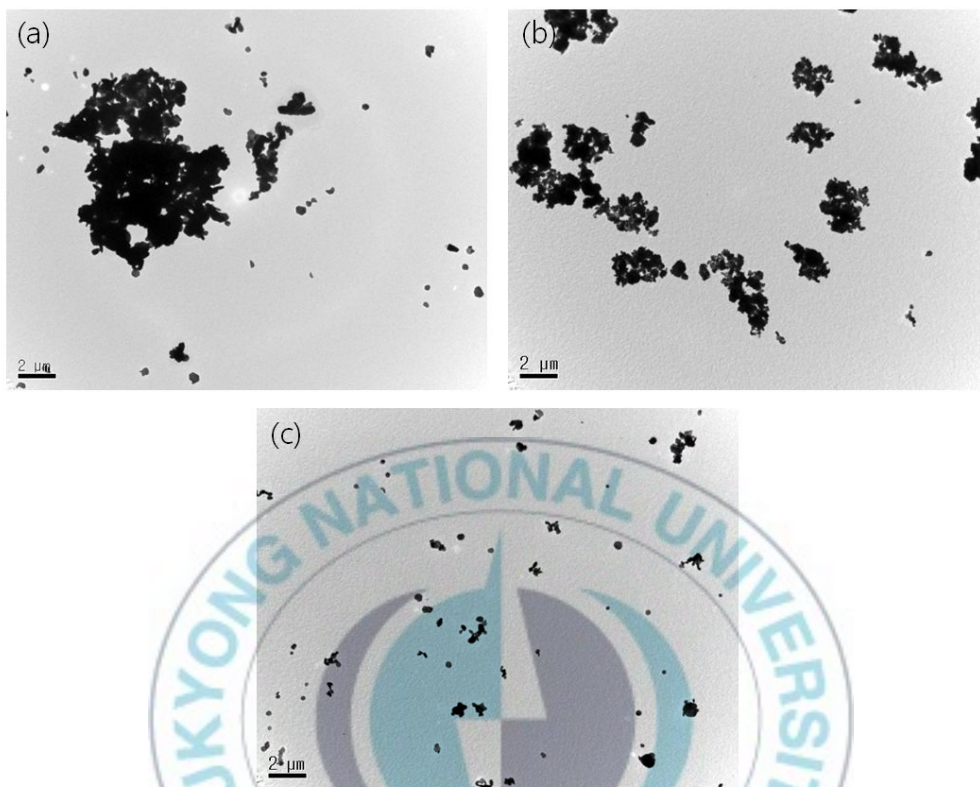


Fig. 8. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using different precipitants; (a) NH_4OH , (b) NH_4HCO_3 , and (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

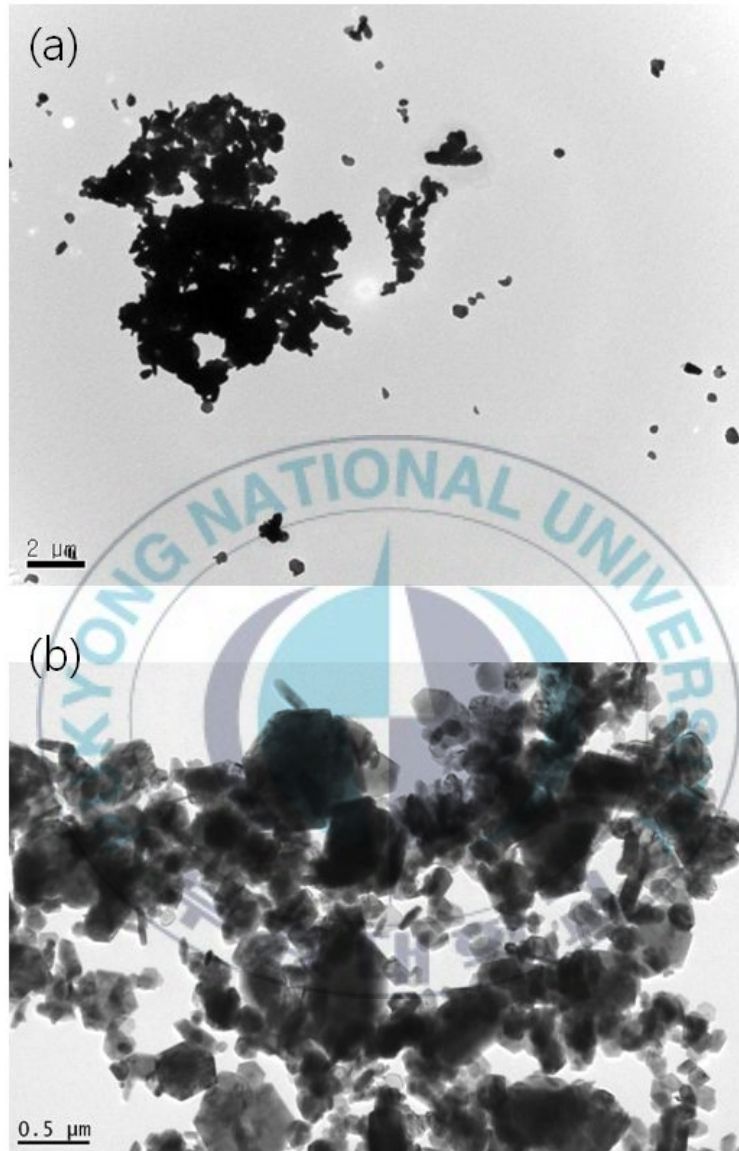


Fig. 9. TEM micrographs of α -alumina particles prepared with NH_4OH precipitant; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

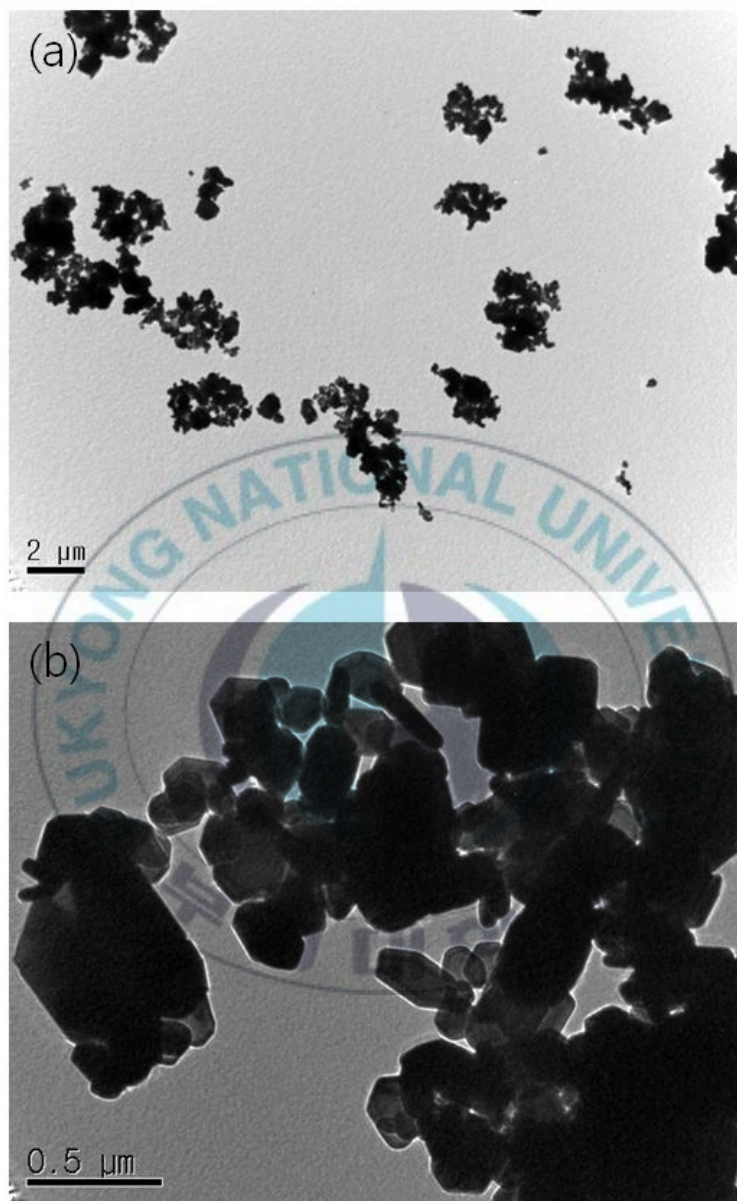


Fig. 10. TEM micrographs of α -alumina particles prepared with NH_4HCO_3 precipitant; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

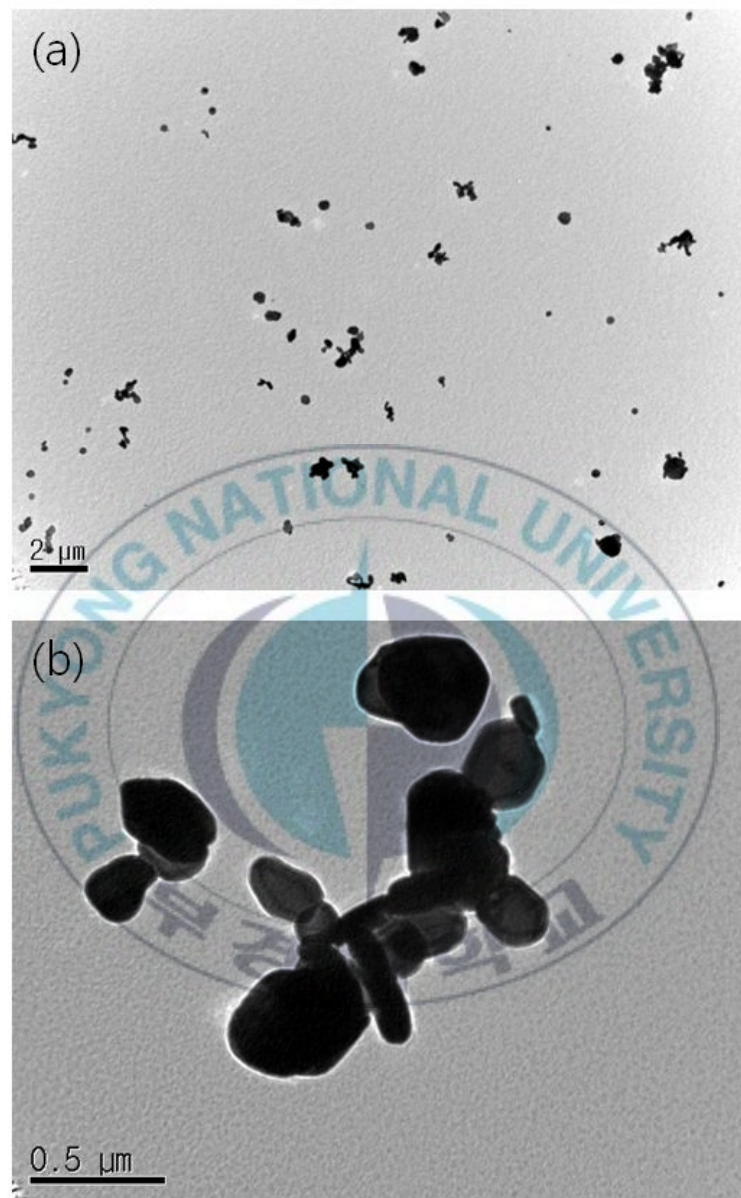


Fig. 11. TEM micrographs of α -alumina particles prepared with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ precipitant; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

4.2. Particle의 agglomeration에 대한 aging 시간의 효과

위에 언급되었듯, α -alumina의 전구체로 사용된 AACH 상 (phase)을 가지는 침전물의 생성은 α - Al_2O_3 의 응집현상 (agglomeration)을 억제하는데 도움이 된다고 생각된다. 그리고 nano-particle의 특성은 aging 조건 (aging condition)에 영향을 받는다는 이론이 제기되었다. 따라서 본 연구에서도 ammonium carbonate를 침전제로 사용하여, 알과 알루미늄의 응집에 대한 aging time의 효과를 조사하였다. pH=9에서 aluminum nitrate와 ammonium carbonate의 반응에 의해 침전물을 얻은 후, 침전된 전구체는 반응기에서 1~48 시간의 범위에 걸쳐 일정한 교반 속도 하에서 aging 되었다.

Fig. 12는 각각의 에이징 시간 (aging time)을 적용하여 얻어진 침전물의 XRD 패턴을 보여 준다. 모든 침전물은 AACH 상을 나타내는 것을 확인했다. 그리고 XRD 피크의 회절강도는 에이징 시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 이로부터 장시간 동안 에이징 된 AACH는 높은 결정성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 각각의 에이징 시간을 거친 AACH 전구체를 900℃에서 소성하여 얻어진 입자의 XRD 패턴을 나타낸다. 입자의 회절 피크의 강한 강도로부터 α -알루미늄의 고 결정도를 확인할 수 있었으며, 최종 α - Al_2O_3 입자의 결정도는 AACH 전구체의 에이징 시간에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

이와 반대로, α - Al_2O_3 입자의 응집은 에이징 시간에 의해 상당한 영향을 받았다. Fig. 14는 각각의 에이징 시간을 적용하여 얻어진 알과 알루미늄 입자의 TEM 이미지를 보여준다. α -알루미늄 입자의 응집현상은

시간이 증가함에 따라 증가하였고, 이것은 AACH 전구체의 결정도의 증가가 α -alumina의 일차 입자 (primary particle)들 사이의 상호작용에 의한 결합력을 증가시킨 것에 기인하는 것으로 보인다 [43].



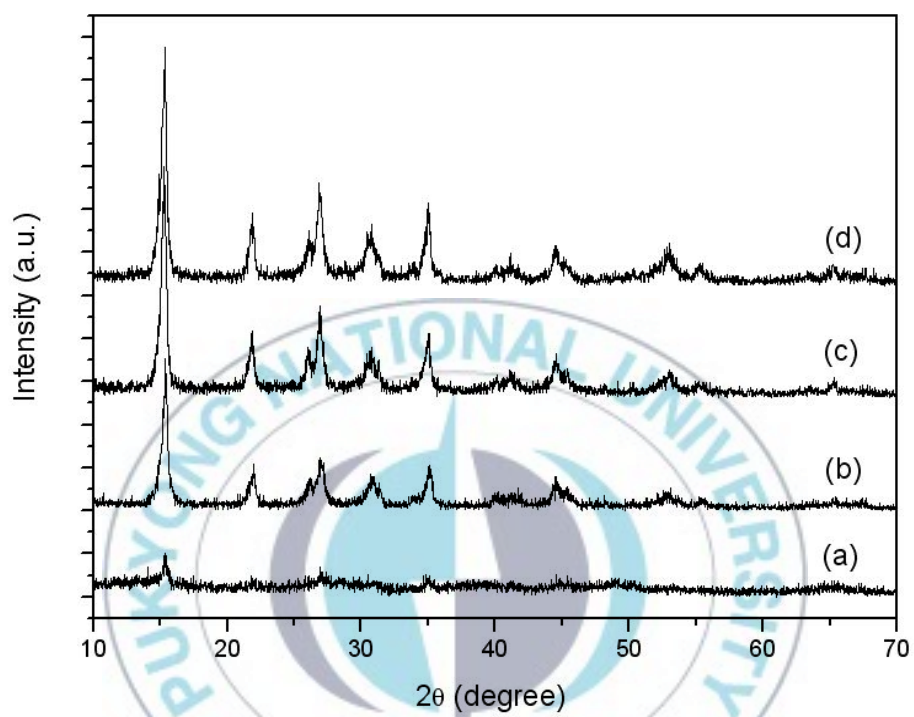


Fig. 12. XRD patterns of precipitate products obtained using different aging time; (a) 1 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and (d) 48 h.

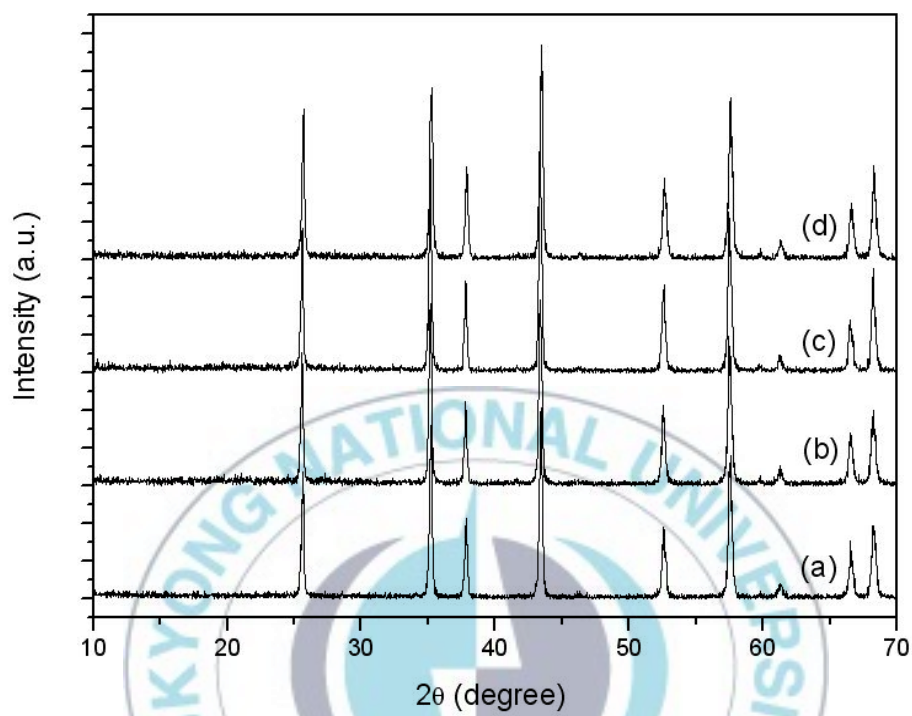


Fig. 13. XRD patterns of the particles obtained from the AACH precursors aged for different time [(a) 1 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and (d) 48 h] followed by calcination at 900°C for 1 h.

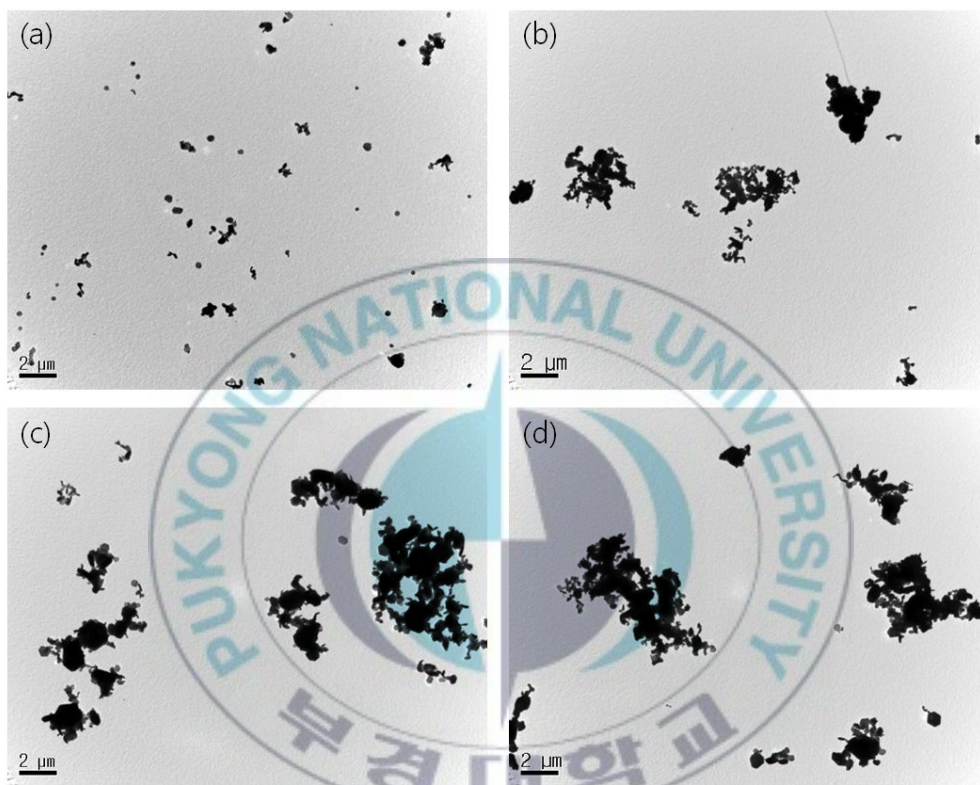


Fig. 14. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using different aging time; (a) 1 h, (b) 12 h, (c) 24 h, and (d) 48 h.

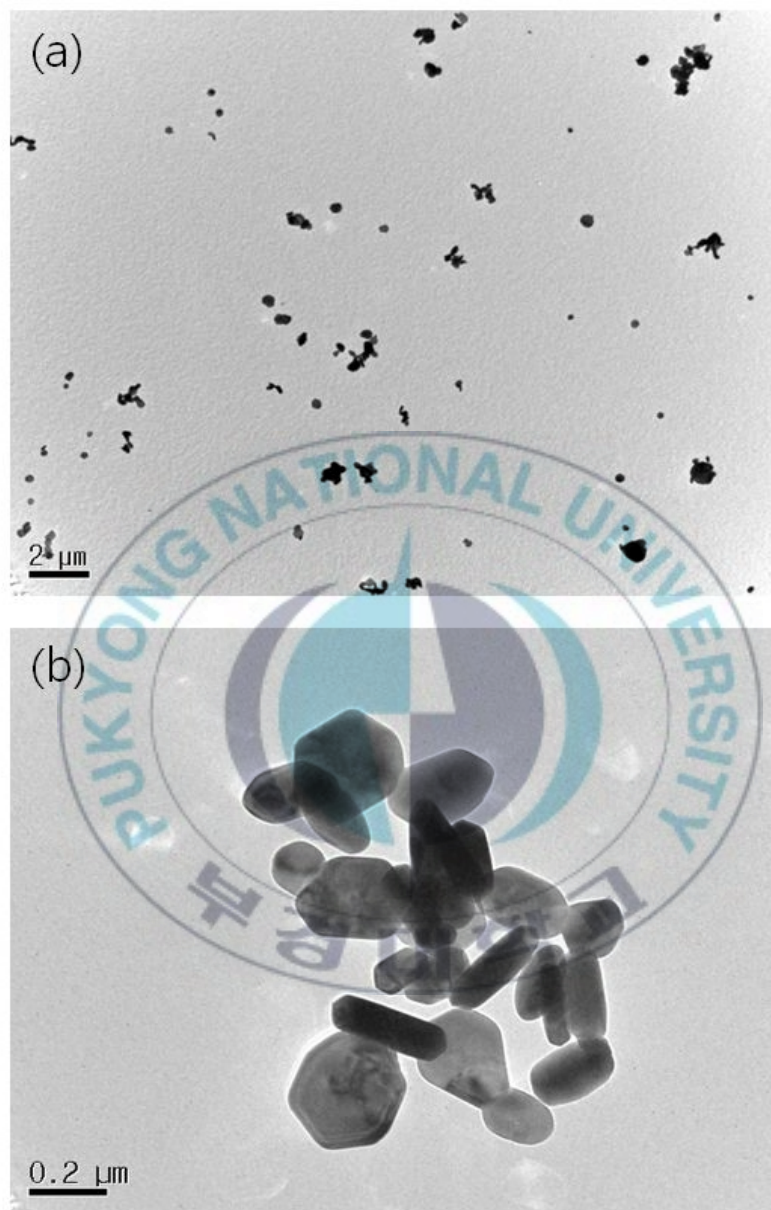


Fig. 15. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 1h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 70,000$ magnification.

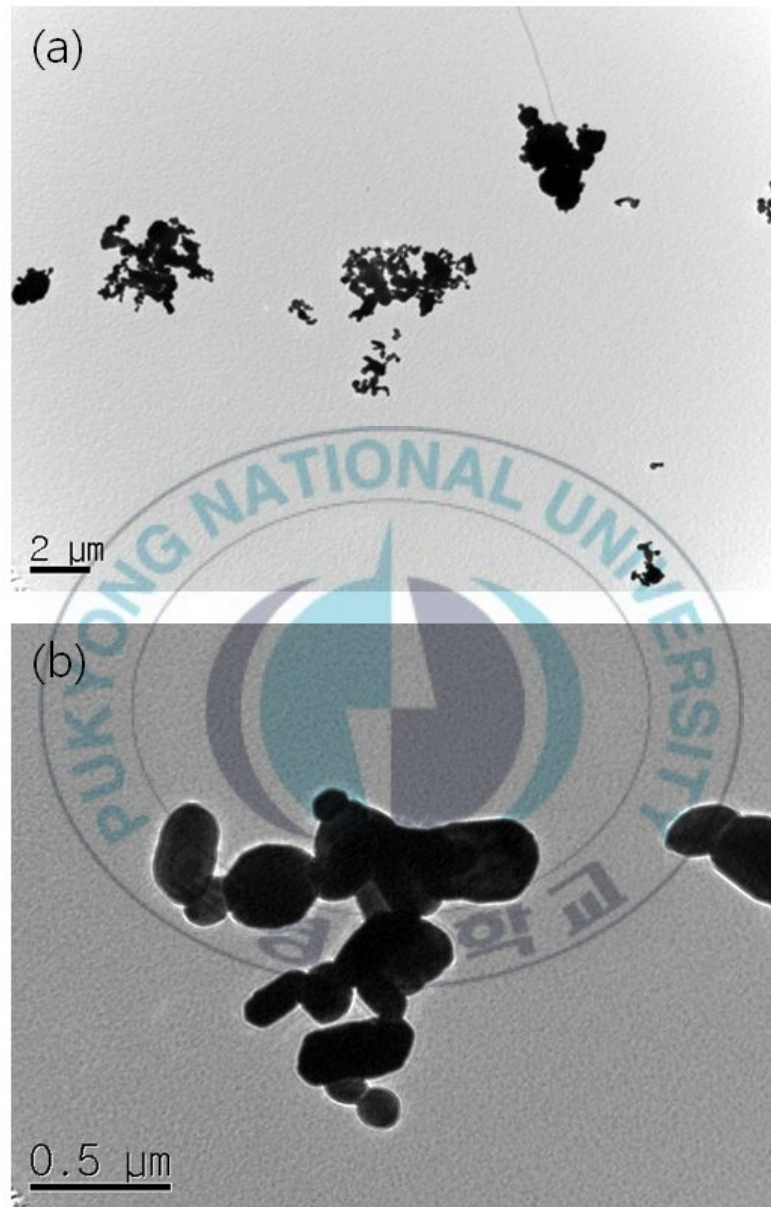


Fig. 16. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 12h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

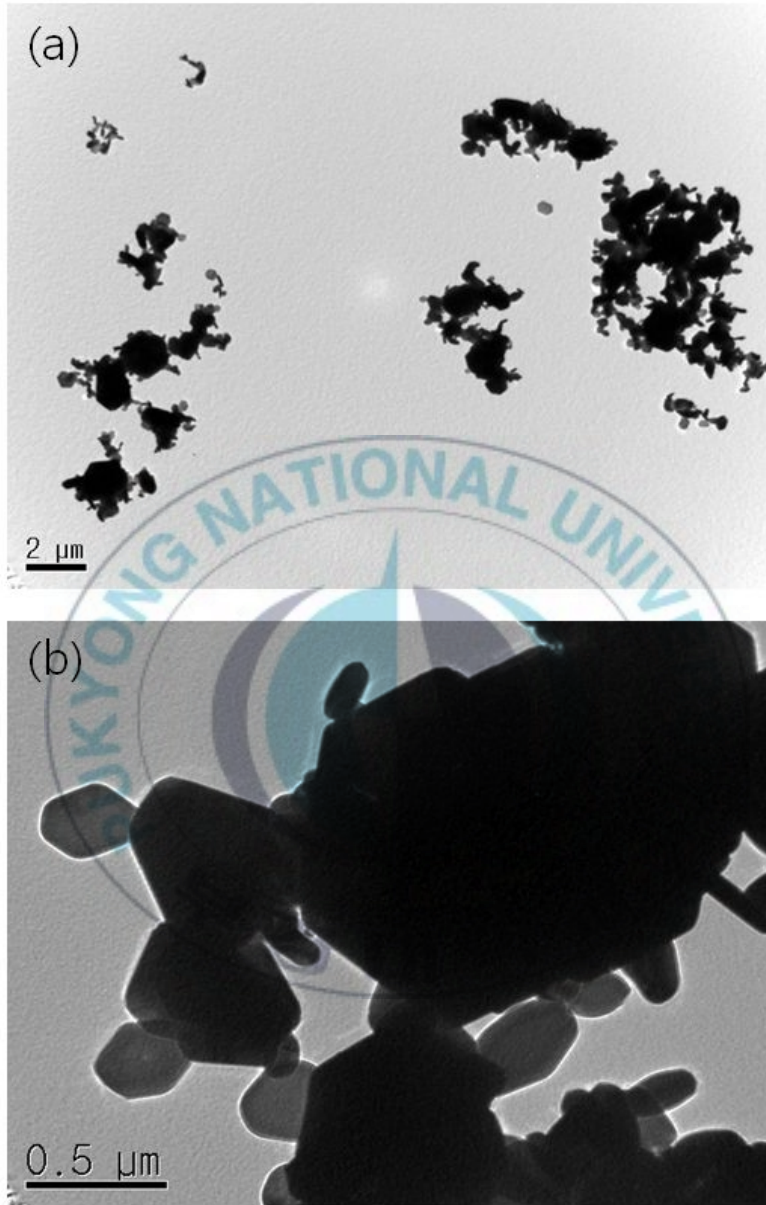


Fig. 17. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 24h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

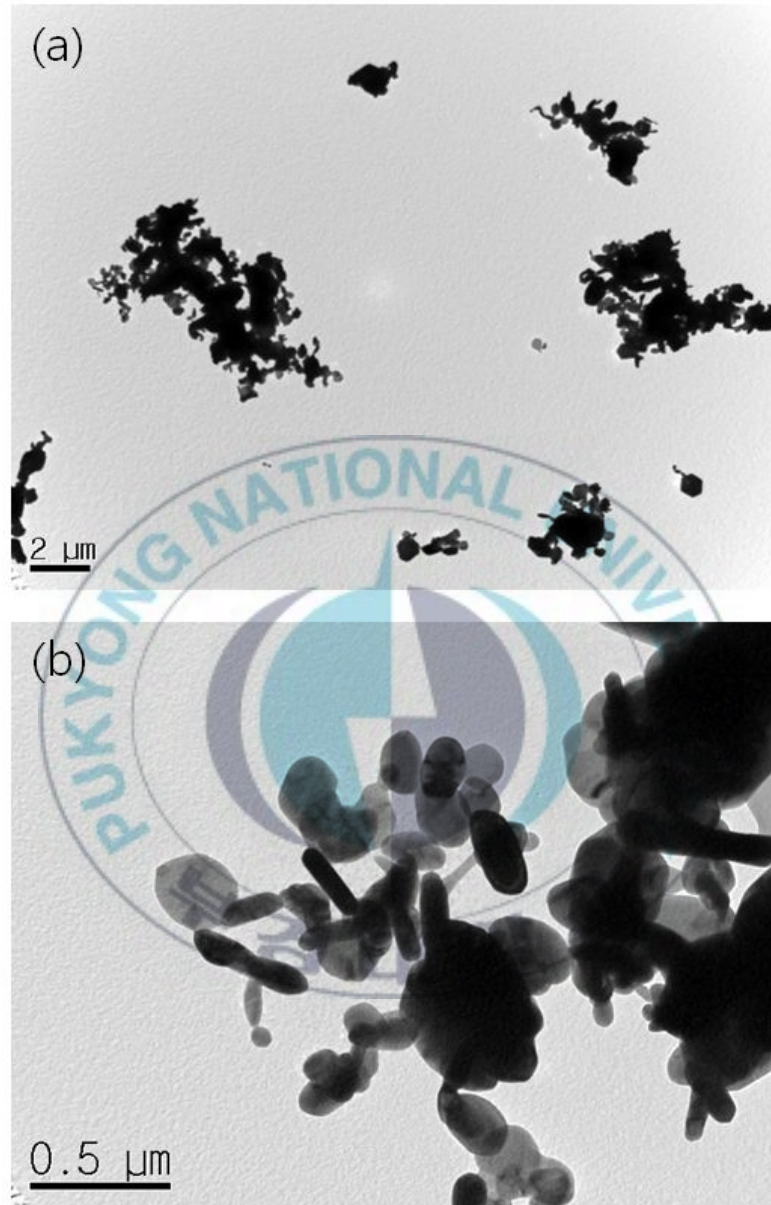


Fig. 18. TEM micrographs of α -alumina particles obtained using 48h aging time; (a) $\times 5,000$ and (b) $\times 50,000$ magnification.

제 5장 결론

본 연구에서는 Nano-sized α -Al₂O₃ platelet을 침전법 (precipitation method)을 사용하여 제조되었고, Al(NO₃)₃•9H₂O을 출발물질로, ammonium salt를 침전제로 각각 사용하였다. 암모늄염 침전제로서, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, NH₄HCO₃가 각각 사용되었다. 침전제의 화학구성에 따라 다른 결정구조를 가지는 침전물이 형성되었으며, 최종적으로 생성된 α -alumina 입자의 agglomeration은 침전제에 화학조성에 따라 큰 영향을 받는다는 결과를 나타내었다. 다른 침전제를 사용했을 때 보다, (NH₄)₂CO₃를 침전제로 사용하여 얻어진 α -alumina가 훨씬 적은 agglomeration을 가지는 것으로 나타났다. 또한 α -alumina 입자의 응집은 aging 시간에 의한 영향을 받았다. 그리고 (NH₄)₂CO₃를 침전제로 사용하여 얻어진 α -alumina 입자의 응집현상은 aging 시간이 늘어남에 따라 증가했다.

참고 문헌

1. K. Niihara, New design concept of structural ceramics, Ceramic Nanocomposites, J. Ceram. Soc. Jpn., 99 (1991), pp. 974–982.
2. Y. Wu, Y. Zhang, G. Pezzotti and J. Guo, influence of AlF_3 and ZnF_2 on the phase transformation of gamma to alpha alumina, Mater. Lett., 52 (2002), pp. 366–369.
3. A. Janbey, R. K. Pati, S. Tahir and P. Pramanik, A New chemical route for the synthesis of nano-crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001), pp. 2285–2289.
4. M. Mazloumi, R. Khalifehzadeh and S. K. Sadrnezhaad, Alumina nanopowder production from synthetic Bayer liquor, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006), pp. 3654–3657.
5. H. Lu, H. Sun, A. Mao, Yang, H. Wang and X. Hu, Preparation of plate-like nano $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using nano-aluminum seeds by wet-chemical methods, Mater. Sci. Eng., A, 406 (2005), pp. 19–23.
6. Y. Q. Wu, Y. F. Zhang, X. X. huang and J. K. Gue, preparation of platelike nano alpha alumina particles, 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, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgB}_2$ composites, Ceram. int., 31(2005), pp. 105–108.

8. K. M. parida, A. C. pradhan, J. Das and N. sahu, Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method, Mater. Chem. Phys., 113 (2009), pp. 244–248.
9. S. Wang, X. Li, S. Wang, Y. Li and Y. Zhai., Synthesis of γ -alumina via precipitation in ethanol, Mater. Lett., 62 (2008), pp. 3552–3554.
10. H.-L. Wen, Y.-Y. Chen, F.-S. Yen and C.-Y. Huang, Size characterization of θ - and α -Al₂O₃ crystallites during phase transformation, Nano structured Mater., 11 (1999), pp. 89–101.
11. T. Isobe, Y. Hotta and K. Watari, Dispersion of nano- and submicron-sized Al₂O₃ particles by wet-jet milling method. Mater. Sci. Eng., B, 148(2008), pp. 192–195.
12. Q. Feng, X. H. Ma, Q. Z. Yan and C. C. Ge, Preparation of soft-agglomerated nano-sized ceramic powders by sol-gel combustion process, Mater. Sci. Eng., B, 162 (2009), pp. 53–58.
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), pp. 568–574.
14. R. S. Zhou, R. L. Snyder, Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas, Acta Crystallogr. B47 (1991), pp. 617–630.
15. M. Kunmagai, G. L. Messing, Enhanced densification of boehmite sol-gels by alpha-alumina seeding, J. Am. Ceram. Soc.

- 67 (11) (1984), pp. 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), pp. 214-222.
17. C. C. by, G. T. Simpkin, Influence of Cr and Fe on formation of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 57 (8) (1974), pp. 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), pp. 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), pp. 387-392.
20. R. A. Shelleman, G. L. Messing, Liquid-phase-assisted transformation of seeded γ -Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 71(5) (1988), pp. 317-322.
21. W. A. Yarbrough, R. Roy, Microstructure evolution in sintering of AlOOH gels, J. Mater. Res 2 (4) (1987), pp. 494-515.
22. Z. D. Zivkovic', N. Pacovic', M. Filipovic', The effect of AlF₃ on the calcination of aluminium hydroxide, Thermochim. Acta 32 (1-2) (1979), pp. 181-188.
23. Z. Zivkovic', N. Strbac, J. Šestak', Influence of fluorides on polymorphous transformation of α -Al₂O₃ formation, Thermochim. Acta 266 (1995), pp. 300-393.

24. Y. Q. Wu, Y. F. Zhang, G. Pezzitti, J. K. Guo, Influence of AlF_3 and ZnF_2 on the phase transformation of gamma to alpha alumina, *Mater. Lett.* 52 (2002), pp. 366–369.
25. K. Daimon, E. Kato, Morphology of corundum crystallized by heating mixture of Al_2O_3 and AlF_3 , *J. Cryst. Growth* 75 (2) (1986), pp. 348–352.
26. K. Niihara, New design concept of structural ceramics: ceramic nanocomposites, *Journal of the Ceramic Society. Japan* 99 (10) (1991), pp. 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) (1993), pp. 1045–1053
30. P. Su, X. Guo and S. Ji, Effect of multicomponent catalyzer on preparation of ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at low sintering temperature, *Advan. Powder Technol.*, 20 (2009), pp. 542–547
31. J.-G. LI, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori and y. Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powder: the effect of precipitant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000), pp. 2395–2405.
32. X. Sun, J. Li, F. Zhang, X. Qin, Z. Xiu and H. Ru, Synthesis of

- nanocrystalline α -Al₂O₃ powders from nanometric ammonium aluminum carbonate hydroxide, J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003), pp. 1321–1325.
33. Z. Wu, Y. Shen, Y. Dong and J. Jianqing, Study on the morphology of α -Al₂O₃ precursor prepared by precipitation method, J. Alloy Compd., 467 (2009), pp. 600–604.
34. J. Y. Jeong, S. W. Park, D. K. Moon, W. J. Kim, Synthesis of Y₂O₃ nano-powders by precipitation method using various precipitants and precipitation of high stability dispersion for backlight unit (BLU), J. Ind. Eng. Chem., 16 (2010), pp. 243–250.
35. X. Du, Y. Wang, X. Su and J. Li, Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide, Powder Technol., 192 (2009), pp. 40–46.
36. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori and T. Tsukada, Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite, J. Colloid Interface Sci., 253 (2002), pp. 308–314.
37. K. Hayashi, S. Toyoda, K. Nakashima and K. Morinaga, Optimum synthetic conditions of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) as starting material for α -alumina fine powders, J. Ceram. Soc. Jpn., 98 (1990), pp. 444–449.
38. Z. Zhu, H. Sun, H. Liu and D. Yang, PEG-directed hydrothermal synthesis of alumina nanorods with mesoporous structure via AACH nanorod precursors, J. Mater. Sci., 45

- (2010), pp. 46–50.
39. J. G. Li and X. Sun, Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, *Acta Mater.*, 48 (2000), pp. 3103–3112.
40. K. Daimon and E. Kato, Morphology of corundum crystallized by heating mixture of Al_2O_3 and AlF_3 , *J. Cryst. Growth*, 75 (1986), pp. 348–352.
41. G. Stoica and J. Pe'rez-Rami'rez, Reforming Dawsonite by memory effect of AACH-derived aluminas, *Chem. Mater.*, 19 (2007), pp. 4783–4790.
42. J. Xiao, H. Deng, Y. Wan, J. Liu, Preparation of ultrafine α - Al_2O_3 powders by catalytic sintering of ammonium aluminum carbonate hydroxide at low temperature. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 13 (2006), pp. 367–372.
43. S. Kato and T. Iga, Effect of crystallinity of $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ on the sinterability of α -alumina, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 88 (1997), pp. 253–257.

감사의 글

인생에 많은 갈림길이 있습니다. 매 순간 선택의 연속이지요. 어떤 길을 선택하느냐에 따라 우리의 인생은 많이 달라 질 수 있습니다.

대학원 진학은 제게 쉽지 않은 선택 중 하나였습니다. 이제 어느덧 2년이란 시간이 흘러 논문을 쓰고 졸업을 앞두고 있습니다. 대학원 진학은 제 인생에서 탁월한 선택 이었다고 말 할 수 있습니다. 대학원 2년이란 시간 동안 많은 것을 배울 수 있었으며 소중한 이들과 함께 같은 공간과 같은 시간을 공유 할 수 있었던 것은 제게 큰 기쁨이며 행운 이었습니다. 이 시간 헛되이 되지 않게 앞으로도 열심히 나아가겠습니다.

먼저 부족한 저에게 따뜻한 미소와 아낌없는 가르침을 주신 은사이신 이근대 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 더 나은 논문과 대학4년, 대학원 기간 동안 많은 지도를 해주신 박성수 교수님, 진영읍 교수님, 박진환 교수님, 오대희 교수님, 문명준 교수님, 곽삼탁 교수님, 홍성수 교수님, 김주현 교수님, 서석환 박사님께 깊은 감사드립니다.

그리고 가족과 같은 우리 실험실 식구들 대학원 생활에 있어서 많은 도움과 활력과 더불어 각종 수제 빵을 만들어준 점점 이빠지는 듯한 이유진 양, 미워할래야 미워 할 수 없게 이쁜 짓만 골라서 하는 이상진, 늦게 들어와서 더 열심히 하는 박진욱에게 고맙다는 말을 전하며 건승하길 바랍니다. 졸업 후에도 후배들에게 조언과 후원을 아끼지 않은 선배님들께도 좋은 모습 많이 보고 배웠습니다. 그리고 촉매공학 실험실, 유무기나노소재/공정 실험실, 부식방식 실험실, 소재공정 실험실, 유기 전도성 소재 개발 실험실, 유기광/전자재료 실험실, 표면공학 실험실 식구들에게도 고맙다는 말을 전합니다.

그리고 저를 끝까지 믿어주신 저희 부모님, 형, 형수님께 미안하고 감사하다는 말 전하고 싶습니다. 그리고 조카 동훈아 건강하게 자라길 바란다.
마지막으로 제가 인사드리지 못한 분들에게 살아가면서 감사의 마음을 전하도록 하겠습니다.

2011년 12월 신 두 철 올림

