

## 초임계 건조 및 유체법에 의해 알루미나 분말의 제조

홍석형 정용진 박상준 조승범\* 임대영 †  
배재대학교 재료공학과  
LG 화학기술연구원 신소재연구소

### Preparation of Alumina Powders Using Supercritical Drying and Fluid Method

Seok-Hyoung Hong, Yong-Jin Jung, Sang-Jun Park, Seung-Beom Cho\* and Dae-Young Lim †  
Department of Materials Engineering, Paichai University, Dae-Jeon Korea  
Advanced Materials Research Institute, Research Park, LG Chemical Ltd, Dae-Jeon Korea

#### 초 록

본 연구에서는 초임계 건조 및 유체법을 사용하여 얻어진 분말을 열처리하여 나노 크기의 알루미나 분말을 제조하였다. Al-isopropoxide를 출발 물질로 사용하였고, 용매로서는 2가 알코올류인 Ethylene glycol을 사용하였다. 또한 온도 및 압력의 영향을 조사하기 위하여 임계점 이하의 조건에서도 실험도 병행하였다. Autoclave에서 초임계 건조 및 유체법으로 제조된 알루미나는 XRD, SEM 및 TG-DTA 의해 특성을 조사하였고, 열처리 결과 새로운 route로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 전이 되었다.

#### ABSTRACT

Nano-size Alumina powders were prepared by heat treatments which were products obtained using supercritical drying and fluid method. Al-isopropoxide dispersed in ethylene glycol as solvents were used as starting materials. The alumina powders were made by supercritical drying and fluid method at Autoclave, those were characterize examined closely by XRD, SEM and TG-DTA. The powders were transformed  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in new route after heat treatment.

#### 1. 서 론

알루미나 분말들은 뛰어난 여러 가지 특성들로 인해 세라믹들의 제조에서 광범위하게 사용된다[1,2]. 이러한 알루미나에는 다양한

상이 존재하며[3], 이중 열적으로 안정한  $\alpha$  상은 corundum 구조를 갖고 있으며, 전통적인 고상법을 통해 높은 고온의 열처리를 통하여 얻을 수 있다. 이렇게  $\alpha$  상을 얻기 위해서는 고온의 열처리가 필요하고 이러한 열처리에

따른 여러 가지 문제점, 즉 입자의 응집 및 소결 현상과 입도의 불균일함과 같은 바람직 하지 않은 현상들이 나타난다.

이러한 문제점을 개선하고 순수한 알루미늄 나노입 분말을 만들기 위해 Pechini method[4], spray pyrolysis method[5,6], sol-gel method[7-9], hydrothermal method[10-12], glyco-thermal method [13], supercritical fluid method[14] 등과 같은 여러 가지 방법이 시도 되었다.

이러한 시도들 중에서 초임계 유체를 이용하여 나노 크기를 갖는 분말을 합성하는 연구들이 수행되고 있다.[15,16]

supercritical fluid method는 임계 온도, 임계 압력을 넘어 존재하는 응축된 가스 형태로 용매가 초임계 상태로 되면 급격히 팽창하여 유체의 밀도가 용액 밀도의 1/3로 감소되어 용질의 이동에 대한 저항이 급격히 떨어지게 된다. 또한 초임계 반응은 액상의 반응성 및 기상 침투성의 특성을 갖고 있어 반응성이 우수하므로 직접결정질의 미분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 초임계의 상태에서 반응 시킨 후 순간적으로 감압시켜 용매를 기체상태로 유지하며 건조시키는 초임계 건조법의 방법이 있다. 이러한 장점을 갖는 초임계 법을 응용하여 precursor를 제조하고 이를 열처리 시켜서 알루미늄 나노 분말을 만들고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 출발물질은 Al-isopropoxide(이하AIP,4.085g)와 Ethylene glycol(이하 EG,critical condition: 382℃ (49.548kg/cm<sup>2</sup>), 이었다. 반응 용기는 580ml의

Autoclave를 사용하였다. 실험은 Fig. 1에서 나타내었듯이, autoclave 용기에 0.02 mol의 AIP를 30ml의 EG의 용매와 함께 반응 용기인 autoclave에서 용매의 초임계 조건(CT:382℃, CP: 49.548kg/cm<sup>2</sup>)인 400℃에서 15분 동안 반응을 시켰다. 이때 2가지 형태의 실험을 행하였다. 첫번째 방법은, 15분 동안 반응 후에 온도를 유지한 채 순간적으로 감압하여 초임계 건조 공정을 이용하였고, 두번째방법

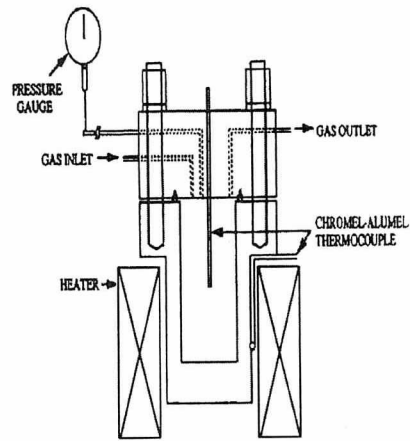


Fig. 1. Experimental equipment.

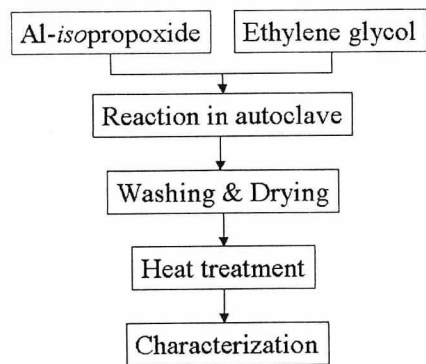


Fig. 2. Flow diagram of experimental procedure.

은 반응 후에 반응 용기내에서 서냉시켰다. 이렇게 얻은 반응물들을 10,000 rpm으로 10 분 동안 2번 원심 분리하여, 80℃에서 24시간 건조하였다. 온도와 압력의 효과를 검토하기 위하여 임계점 이하의 온도에서 동일한 실험을 하였다. 각각의 시료의 열처리는 80 0℃~1200℃까지 하였고, 이때 열처리에 따른 상변화는 X-ray diffractometer(XRD : Shimadzu-XD-D1W, target ka:Cu)를 사용하여 관찰하였고 입자의 형태는 SEM를 통하여 관찰하였다. 또한, TG-DTA를 통하여 열적 변화에 따른 무게 변화 및 열량 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

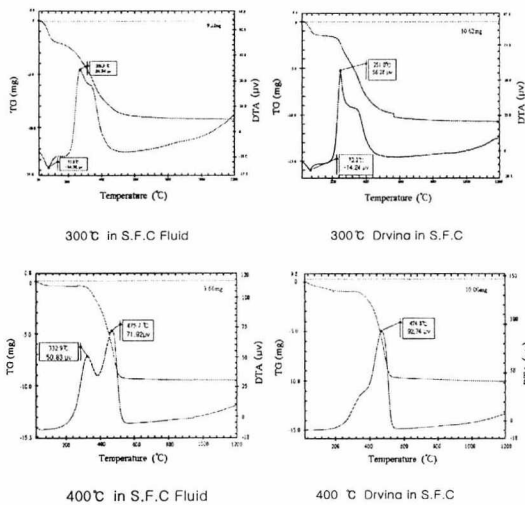


Fig 3. 초임계 유체 및 건조 공정으로 제조된 분말의 TG-DTA 곡선

Fig 3의 TG-DTA 곡선은 초임계 온도 이상과 이하의 초임계 조건에서 건조법과 유체법으로 만들어진 precursor의 TG-DTA 결과이다. 300℃의 초임계 조건 이하의 경우 이때 얻어진 분말은 모두 유기물을 함유하고 있어

400℃부근에서 유기물로 인한 발열 peak 가 나타난다.

400℃의 초임계 조건 이상의 경우 유기물 분해와 결정화의 두개 peak 가 나타났으나, 초임계 건조의 경우 결정화에 관여한 peak 만 존재하고 유기물 분해로 인한 발열 peak 는 나타나지 않아 순수한 분말 임을 알 수 있었다.

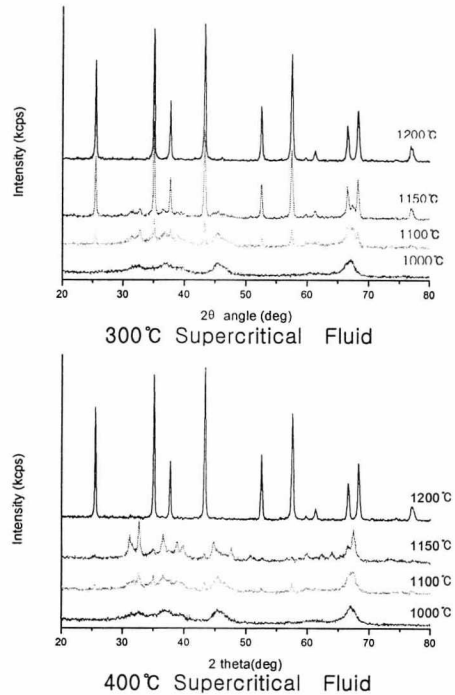


Fig 4. 초임계 조건에 따라 제조된 분말의 열적거동

Fig 4 는 초임계 조건에 따라 제조된 분말의 열적 거동을 나타내었다. 300℃의 초임계 조건이하에서 제조된 분말은 1000℃에서 결정화가 시작되어 1100℃에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이가 시작되고 1200℃에서 완전히 전이가 일어났다. 400℃의 초임계 조건이상에서 제조된

300℃의 초임계 이하에서 제조된 분말과 같은 열적거동을 보였으며, 1200℃에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하였다.

Fig 5의 초임계 조건에서 제조된 분말의 미세구조를 나타내었다. 300℃의 초임계조건 이하에서 건조공정 처리를 시킨 분말을 1000℃로 하소시켰을 때 아직 입자의 형태가 발달하지 못하고, 응집이 되어있었다. 이 시료를 1150℃에서 하소시킨 경우 결정의 형태는 나타나기 시작하였고 그 크기가 50nm 정도였다.

400℃의 초임계 조건이상에서 건조공정처리를 시킨 분말은 300℃에서 건조공정처리 시료보다 입자가 작았다. 또한 400℃의 초임계 조건 이상에서 반응을 한 시료는 300℃에서 건조공정처리 시킨 것보다 입자가 불규칙하게 성장되었다.

#### 4. 결 론

실험 결과 초임계 유체법으로 합성된 분말과 건조공정을 시킨 분말의 차이는 건조법에 의해 제조된 분말의 경우와는 달리 유기물이 빠져나가 제조된 분말이 유기물을 적게 함유하고 있었다. XRD분석결과 초임계 유체법의 경우는 초임계점 이하의 분말을 열처리한 결과 1150℃에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이가 시작되었고 1200℃에서 전이가 완전히 일어났다. 초임계 건조공정을 거친 분말은 미세하고, 결정형태는 작았다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년 배재대학교 교내연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

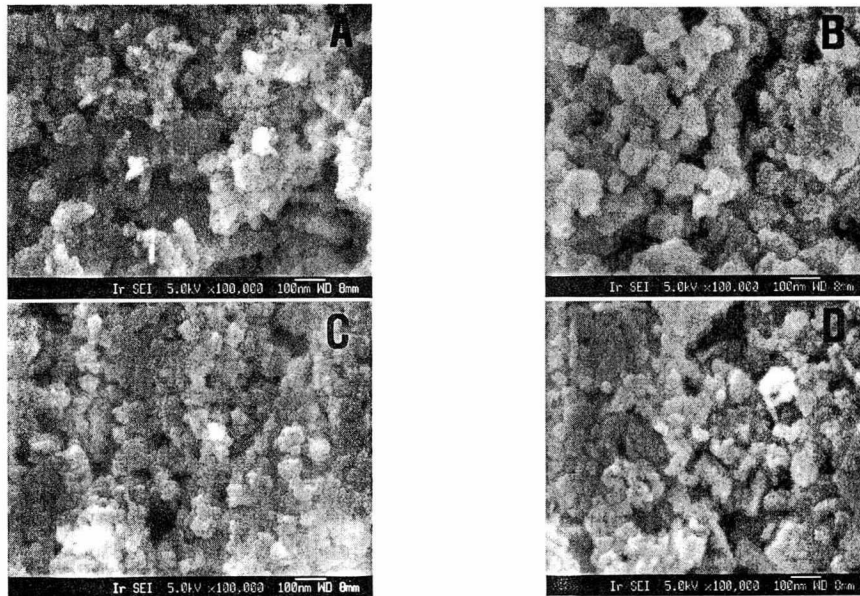


Fig 5. 초임계 건조에서 제조된 분말의 미세구조 A(1000℃-300℃-D), B(1150℃-300℃-D), C(1000℃-400℃-D), D(1150℃-400℃-F)

## REFERENCE

1. Gitzen, W. H., *Alumina as a Ceramic Material*. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1970.
2. Hart, L.D. and Lense, E., *Alumina Chemicals : Science and Technology Handbook*. The America Ceramic Society, Inc. Westerville, OH, 1990.
3. Igor Levin and David Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[8] 1995-2012 (1998).
4. M.T. Hernandez and M. Gozalez, "Synthesis of resins as alpha- alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating,"
5. K. Okada, A. Tanaka, S. Mayshi and N. Otsuka, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 854 (1993).
6. K. Okada, A. Tanaka, S. Hayashi, K. daimon and N. Otsuka, *J. Mater. Res.*, 9 1487 (1994).
7. W. M. Zeng, L. GaO and J. K. Guo, "A New Sol-Gel Route Using Inorganic Salt for Synthesizing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowders," *Nano-Structured Materials*, **10**[4] 543-550 (1998).
8. Naoufal Bahlawane and Tadahiko Watanabe, "New Sol-Gel Route for the Preparation of Pure  $\alpha$ -Alumina at 950°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[9] 2324-26 (2000).
9. Ki Chang Song and Yong Kang "Preparation of Spherical, Mono-dispersed Alumina Particles by Sol-Gel Method," *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **35**[6] 805-813 (1997).
10. D. Mishra, S. Anand, R. K. Panda and R. P. Das, "Hydrothermal preparation and characterization of boehmite," *Mater. Lett.*, 42 38-45 (2000).
11. Takesi Tsuchida. "Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boemite," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20 1759-1764 (2000).
12. Pramod K. Sharma, M. H. Jilavi, D. Burgard, R. Nass and H. Schmidt, "Hydrothermal Synthesis of Nanosize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Seeded Aluminum Hydroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[10] 2732-34 (1998).
13. Masashi Inoue, Hirokazu Tanino, Yasuhiko kondo, and Tomyuki Inui, "Formation of Microcrystalline  $\alpha$ -Alumina by Glycothermal Treat-ment of Gibbsite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[2] 352-53 (1989).
14. Z. Nakagawa, N. Enomoto, S. Nomura, D.-W. Kim, and D.-Y. Lim "Alumina Powder Prepared by the Hydrolysis of Al-Propoxide in the Supercritical Fluid of Propanol," *Fabrication and Characterization of Advanced Materials*, Edited by S. W. Kim and S. J. Park, The Materials Research Society of Korea, 585-590 1995.
15. J. H. Song and D. Y. Lim, Fabrication of Ultra-Fine TiO<sub>2</sub> Powders Using Supercritical Fluid, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 35[10] 1049~54 (1998).
16. J. H. Song, J. S. Lee, I. S. Park and D. Y. Lim, Preparation and Sinterability of Nano-Size TiO<sub>2</sub> Powders Using Supercritical Fluids, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 37[7] 625~631 (2000).