

에어로졸 공정에 의한 나노구조 알루미나 분말 제조

글 _ 박균영, 정경열
공주대학교

1. 서론

기상 매체에 고체상의 미세입자, 액체상의 액적이 분산된 상태를 “에어로졸”이라 한다. 에어로졸 공정에 의한 나노구조 입자제조는 크게 2 가지 메커니즘에 의한다. 첫 번째는 전구체를 증기상태로 기화시키고, 핵생성(Nucleation)과 성장(Growth)과정을 거쳐 나노 입자를 제조하는 “기상반응법”과 액체 전구체를 미세한 액적으로 만든 후 건조/열분해/결정화시켜 입자를 제조하는 “분무열분해법”이 있다. 기상반응법을 사용할 경우 10-100 nm 크기의 기공이 없는 알루미나 나노입자 제조 가능하며, 분무 열분해 공정(액적 열분해 반응)을 사용할 경우 100-1000 nm 크기의 나노 기공 구조를 갖는 알루미나 입자 제조가 가능하다. 본 기고에서는 국내외 알루미나 제조기술 동향과 에어로졸 기상합성법을 이용하여 기공이 없는 α-알루미나와 고표면적의 다공성 γ-알루미나 분말제조 기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 알루미나

알루미나(Al_2O_3)는 여러 가지 세라믹스 원료 중에서 내열성, 내식성이 우수하고 고강도의 물리적 성질 등을 가지고 있기 때문에 내마모제, 스파크 플러그, 절연애자, 연마제, 세라믹 타일, 절삭공구, 생체재료, 촉매담체 등 광범위한 용도로 쓰이고 있다.¹⁾ 알루미나 제조는 다양한 방법으로 가능하며 Bayer법이나 sol-gel법과 같이 전구

체를 액상의 매체에서 반응시켜 최종 알루미나 분말을 제조하는 액상합성법과 전구체를 기상에서 열분해시켜 입자를 제조하는 기상합성법으로 나뉘질 수 있다. 현재 사용되고 있는 대부분의 알루미나는 보오크사이트(bauxite)로부터 Bayer 공정을 통해 제조된다.

알루미나는 소성온도가 높아짐에 따라 γ-, δ-, θ-, α-알루미나로 상전이가 일어난다. 이러한 상전이 과정에서 표면적 변화는 급격하게 수반되는데, γ-상에서 α-상으로 갈수록 비표면적은 급격하게 감소한다. 따라서 용도별로 적절하게 상이 조절된 알루미나 제조기술이 필요하다. 높은 강도를 요하는 구조세라믹 소재로 사용될 경우 α-알루미나가 필요하며, 높은 기공을 가지면서 내열성 지지체로 사용되는 경우 γ-알루미나가 적절하다.

알루미나의 특성을 결정짓는 물성은 소결성, 강도, 전기적 저항, 입자의 크기, 표면적 등이다. 알루미나의 소결은 입자의 크기에 영향을 받을 수 있다. 입자의 크기가 작으면 비교적 저온에서 균일한 결정 입자로 구성된 치밀한 소결체를 얻을 수 있다. 나노 분말로 소결체를 제조할 경우 강도에 직접적으로 영향을 주는 기공이나 이상 입자가 적기 때문에 비교적 큰 입자로 만들어진 제품에 비해 큰 기계적 강도를 얻을 수 있다. 알루미나의 전기적 저항은 Na_2O 의 함량에 의해 좌우된다. 따라서 전기적 절연성을 요구하는 제품에는 Na_2O 의 함량이 적은 고순도의 알루미나가 필요하다. 따라서 차세대 구조·전자 세라믹 소재로서 알루미나는 고순도화, 고결정화, 나노화, 다기능화가 필요하다.

3. γ -알루미나 제조기술

나노 기공 구조를 갖는 γ -알루미나는 건조제, 흡착제, 촉매 담체로 이미 널리 사용되고 있다.²⁻⁶⁾ 최근 다공성 알루미나를 이용한 연구는 아주 광범위하고 또한 그 제법도 다양화되고 있다. 실험적 수준에서의 다공성 γ -알루미나 제조는 알루미늄 염 혹은 알콕옥사이드 전구체를 이용하여 주로 액상에서 제조하고 있다.⁷⁻¹¹⁾ 현재 상용화된 제품들은 Bayer 법에서 얻어진 수산화알루미늄을 섭씨 400°C 정도의 온도에서 열분해 하여 제조한 것으로 비표면적 300 m²/g 정도이고, 황산알루미늄 수용액의 암모니아 중화 또는 나트륨 알루미네이트(NaAlO₂) 수용액을 산으로 중화하면 겔 상태의 침전물을 생성되고 이를 열분해 시킴으로써 300 - 600 m²/g 의 γ -알루미나를 상업적으로 제조하고 있다.

액상합성법으로 γ -알루미나를 제조 시 기공을 형성시키기 위한 방법으로 유기 템플릿을 사용하지 않은 경우와 사용하는 경우가 있는데, 유기 템플릿을 사용하지 않을 경우 1차 나노 입자들의 응집체에서 자체적으로 형성된 기공으로 기공의 크기와 분포 조절이 어렵다. 이를 극복하기 위해 최근에 보고되는 대부분의 γ -알루미나 제조 기술에는 유기 템플릿을 사용하여 기공의 크기 및 분포를 조절하고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

3.1 화염법(flame synthesis)에 의한 γ -알루미나 나노 입자 제조

알루미늄 전구체를 기화시켜 가연성 기체와 함께 연소 시킴으로써 나노 크기의 γ -알루미나를 제조할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ Fig. 1은 실험실 스케일에서 운전되는 대표적인 기상 화염 합성공정을 나타낸 것이다.¹⁵⁾ 화염을 형성하는 노즐은 3개의 원통형 관으로 이루어져 있다. 가장 안쪽 관은 약 4mm 정도이고 관사이의 간격은 1mm 정도로 구성된다. 가운데 관과 바깥 관 사이로 가연성 원료기체를 주입시키고 가장 바깥 관으로 산화제인 공기나 산소를 주입시켜 화염을 형성한다. 가장 안쪽 관으로 알루미늄의 전구체를 기체상으로 공급하게 된다. 알루미늄 전구체로서 Al-tri-sec-butoxide(ATSB, 액체)를 사용할 경우 전구체

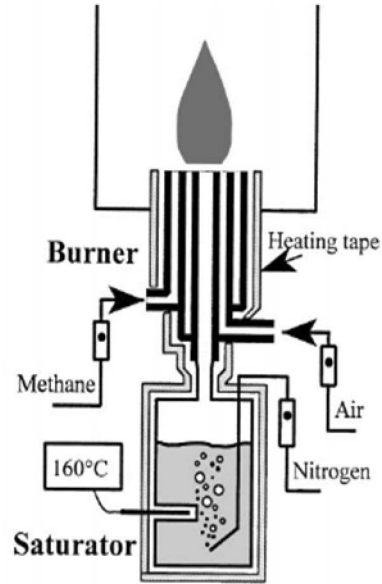


Fig. 1. The experimental set-up for the flame synthesis.¹⁵⁾

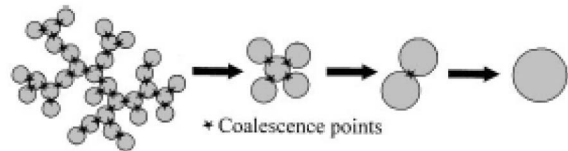


Fig. 2. Schematics for the particle growth in flame. ¹⁵⁾

저장용기의 온도를 130-170°C로 유지하고 전구체 속으로 운반기체를 통과시키면 전구체 증기가 증기압에 의해 운반기체에 포화되어 화염 속에서 연소된다. 화염속에서 ATBS는 다음 반응식과 같이 분해되고 핵 생성과 성장을 하게 된다.



화염 속에서 형성된 알루미나 1차 입자들은 서로 응집(coalescence)과정을 거쳐 점차적으로 큰 입자로 성장하게 된다. 이러한 과정에 대한 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 입자의 크기는 기화된 전구체의 농도와 화염속에서의 체류시간(이 시간 동안 입자가 성장을 함)에 의해 결정된다. 일반적으로 전구체 농도가 증가할수록, 화염내 체류시간이 길어질수록 입자의 크기는 증가한다. 화염법에 의해 제조된 개별 입자의 크기는 나노 크기이지만 독립적인 입자로 존재하기 보다는 사슬모양으로 응집

된(aggregated) 형태로 존재한다. 이에 대한 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 미국의 Cabot, Aerosil 사가 입자크기가 나노 크기인 γ -알루미나가 생산되고 있는데, 그 제조방법은 염화알루미늄 ($AlCl_3$) 증기를 화염에 투입시켜 산화, 가수분해 반응에 의하는 것으로서 에어로졸 공정에 의한 나노입자 제조기술의 한 가지 사례이다. 화염법에 의해 제조되는 γ -알루미나의 비표면적은 통상 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하였으며, 입자들이 개별적으로 분리되어 있지 않고, 서로 연결되어 사슬모양의 형태를 나타내는 것이 특징이다.

알루미늄 전구체를 가연성 기체 연료로 형성된 화염 속에서 산화시켜 입자를 형성시키는 것과는 달리 전구체를 가연성 액체 연료에 용해시키고 이 전구체 액체 연료를 산소 혹은 공기를 이용하여 노즐 분사시키면서 연소 반응을 시키는 방식이 있다.¹⁸⁾ 이러한 방식을 노즐 화염법(nozzle flame synthesis) 혹은 제트 화염 연소법(jet flame combustion)이라 한다. Fig. 4는 이러한 노즐 화염 공정에 대한 모식도이다. 이 경우 알루미늄 무기 혹은 유기염 전구체를 가연성 액체 용매(예, 에탄올, 프로판올)에 용해시킨 후 운반기체와 함께 노즐분사 한다. 이 때 산소 혹은 공기 운반기체는 전구체 용매가 기화될 수 있는 온도나 전구체가 기화될 수 있는 온도까지 예열시켜 사용하기도 한다. 화염의 온도는 가연성 액체의 종류에 의해 결정된다. 이 경우 입자의 형성 메커니즘은 전구체가 증기로 기화되고 열분해 되면서 핵 생성과 성장의 과정을

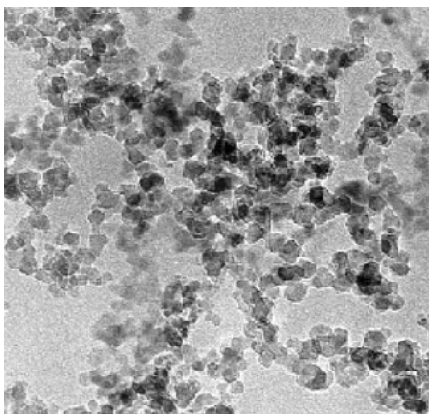


Fig. 3. TEM photo of alumina nanoparticles prepared by the flame synthesis.¹⁵⁾

거치는 gas-to-particle conversion(GTP)이 아니라 노즐에서 1차적으로 액적이 형성되고 화염 내에서 건조/침전 과정을 거쳐 고체 전구체 입자로 전환된 후 다시 열분해되어 구형의 알루미늄 입자로 전환되는 droplet-to-particle conversion(DTP)을 따르게 된다. 후자의 경우 제조된 입자는 보통 서브마이크론 크기를 가진다. 이 경우 제조된 입자는 구형의 형상을 가지나 대부분 경우 속이 빈 다공성 구조를 보인다. 이는 화염 내에서 액적이 빠르게 건조되어 표면침전이 먼저 일어나기 때문이다. 만약 화염의 온도가 액적으로부터 침전된 고체 전구체 입자를 다시 용해시킬 만큼 충분히 높을 경우 속이 빈 모양이 아닌 치밀한 형태의 입자를 얻을 수 있다. Fig. 5는 노즐 화염법에 의해 제조된 γ -알루미나의 전자현미경 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 형상은 구형을 가지나 속은 빈 형태이다. Fig. 6은 노즐 화염공정으로 제조된 입자의 XRD 결과와 질소의 흡착/탈착 등온선이다. 입자를 제조한 후 아무런 후 열처리를 가하지 않은 경우 생성된 분말은 γ -상을 가진다. 만약 구형의 형상을 가질 경우 나노 기공은 셀에 존재하게 되는데 그 양은 아주 적고 분포 역시 넓

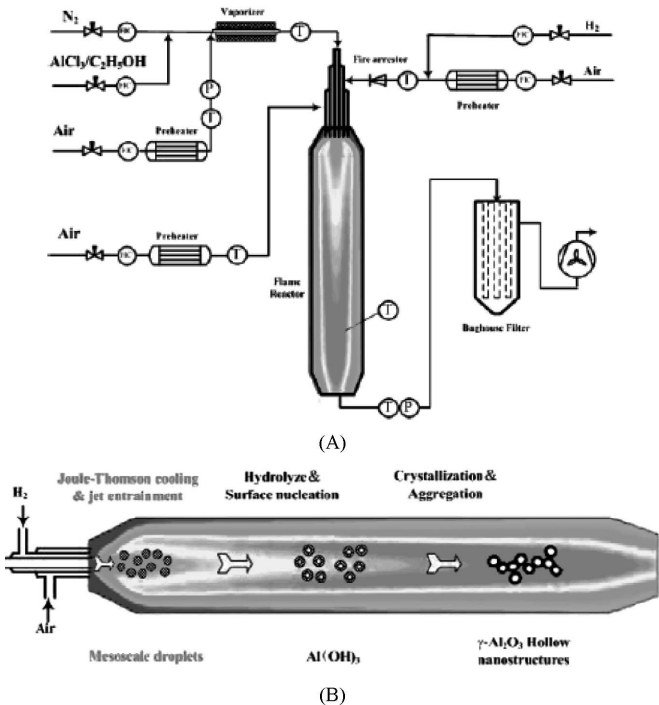


Fig. 4. Schematic setup (A) and particle formation mechanism (B) in a nozzle flame or jet flame approach.¹⁸⁾

다. 이러한 화염법에 의한 γ -알루미나의 제조는 크기를 나노미터로 제조하여 표면적을 넓히는 경우 유리한 공정이나 템플릿을 이용하여 기공크기를 조절하고 그 규칙성을 부여하기에는 적합하지 못하는 단점이 있다.

3.2 분무열분해법에 의한 다공성 γ -알루미나 제조

전구체 용액을 액적화시키는 방식에 있어 노즐이 아닌 초음파 액적 발생장치를 이용하고 생성된 액적을 화염 내에서 건조/열분해시키는 방법을 화염분무열분해법(flame spray pyrolysis)이라 한다. 이러한 화염분무열분해법은 다공성의 γ -알루미나 입자제조 보다는 치밀한 나노 크기 입자 혹은 α -알루미나 분말을 제조하는데 응용될 수 있다.¹⁹⁻²² 입자의 형성과정은 하나의 액적으로부터 하나의 입자가 형성되는 DTP를 따른다. 화염의 온도는 전기로에서 얻을 수 없는 높은 온도에서 운전이 가능하기 때문에 치밀한 구조의 알루미나 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.

초음파 액적발생 장치를 이용하는 분무열분해 공정은 대표적인 에어로졸 공정으로 구형의 세라믹 입자 제조에 많이 응용되어 왔다.²³⁻²⁹ Fig. 7은 분무열분해 공정에서 입자가 형성되는 과정을 나타낸 것이다. 알루미늄 무기 또는 유기염을 수용액으로 제조하고 이를 미세 액적으로 만든 다음 건조/열분해시켜 입자를 제조한다. 하나의 액적으로부터 하나의 입자가 형성되기 때문에 다성분계 혼합산화물의 제조 시 조성 조절이 용이하고 구형의형상을

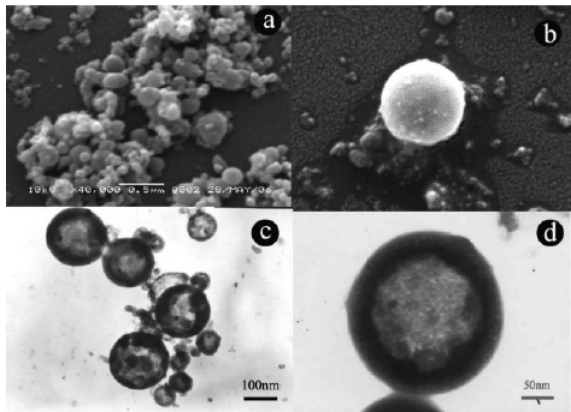


Fig. 5. SEM photos (a, b) and TEM images (c, d) of as-synthesized alumina particles by nozzle flame reactor.¹⁸⁾

얻을 수 있다는 장점이 있다. 분무 열분해 공정을 이용하여 구형을 가지면서 규칙적인 기공의 다공성 실리카 입자제조에 대한 연구가 Lu 등에 의해 1999년 Nature 지에 처음 소개되었다.³⁰ 기존의 액상합성법으로 제조할 경우, 합성, 건조, 열처리까지 상당한 시간이 소요되지만, 분무열분해법을 이용할 경우 수초 이내에 입자 합성이 가능하다. 분무열분해 공정은 물에 녹을 수 있는 비교적 값싼 다양한 전구체를 활용할 수 있다는 장점이 있다.

분무열분해 공정으로 γ -알루미나를 제조할 경우 최종 얻어진 입자의 크기는 액적의 크기와 전구체 용액의 농도 및 입자 밀도의 함수로 아래와 같이 주어진다. 또한 초음파 액적 발생기에서 형성된 액적의 크기는 Lang's equation으로 예측된다.³¹⁾

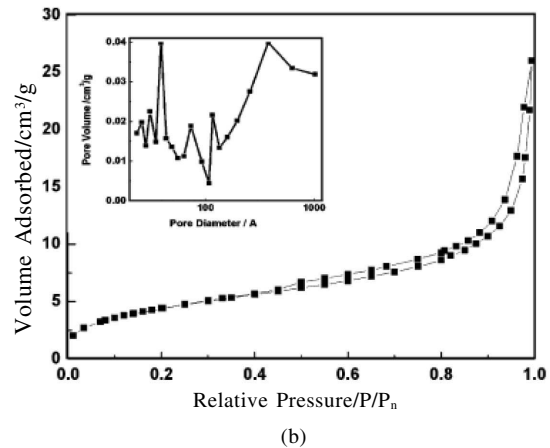
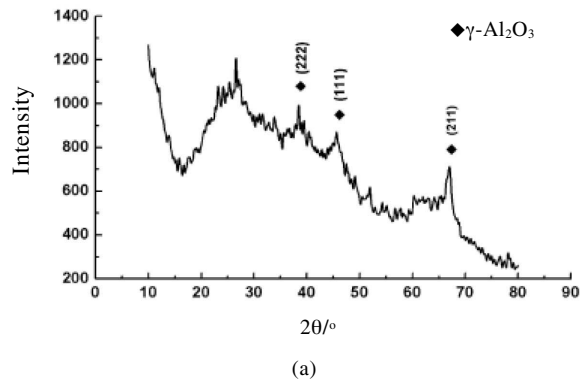


Fig. 6. XRD pattern (a) and N_2 adsorption/desorption isotherms (b) of alumina particles prepared by nozzle flame spray pyrolysis.¹⁸⁾

$$D_p = D_0 \left(\frac{M_{oxide} C}{M_{precursor} \rho} \right)^{1/3}, \quad D_0 = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3}$$

여기서, C 는 전구체 용액의 질량농도 (mass concentration, 10^{-3} kg/m^3)이고, D_0 는 액적의 평균크기 (μm), D_p 는 입자의 평균크기 (μm), f 는 초음파 진동자의 주파수 (10^6 s^{-1}), M_{oxide} 는 최종 얻어진 산화물 입자의 분자량 (g/mol), $M_{precursor}$ 는 전구체 염의 분자량(g/mol), γ 는 용액의 표면장력 (10^{-3} Nm^{-1}), ρ 는 입자 밀도 (10^{-3} kgm^{-3})이다. 만약 알루미늄 전구체(A)가 $aA+\text{reactants} \rightarrow bB+\text{byproducts}$ 같은 반응에 의해 진행될 때 입자의 크기와 전구체 농도와의 관계식은 다음과 같다

$$D_p = D_0 \left(\frac{(b/a)M_{oxide} C}{M_{precursor} \rho} \right)^{1/3}$$

초음파 액적발생 장치의 주파수가 일정하고, 용액의 표면장력 변화가 무시할 만큼 작다라고 생각하면 D_0 는 거의 일정하다고 생각될 수 있고, 이때 최종 얻어지는 입자의 평균 크기는 전구체 용액의 농도의 1/3승에 비례하게 된다. 따라서 분무열분해 공정으로 γ -알루미나 입자의 크기는 전구체 농도에 의해 쉽게 조절 가능하다. 알루미늄의 표면적은 입자의 크기에 비례하여 작아진다. 따라서 전구체 용액의 농도를 낮추면 표면적 증가를 가져온다. 하지만 입자의 생산성이 급격히 떨어지기 때문에 한계가 있다.

분무열분해 공정을 이용하여 큰 표면적을 가지는 γ -알

루미나를 제조를 위해서는 액상합성법에 적용한 유기 템플릿을 이용하는 것이 필요하다. 최근 실리카 분말을 중심으로 연구결과들이 나오고 있으나 γ -알루미나 제조에 대한 연구는 미진한 상태이다. 분무열분해 공정에서 유기 템플릿을 이용하여 다공성 γ -알루미나를 제조하는 전체적인 과정은 다음과 같다. 알루미늄 무기염을 유기 템플릿과 함께 물에 녹인 후 초음파 액적발생 장치를 이용하여 액적으로 만든다. 생성된 액적들을 고온의 반응기로 유입시키고 건조/열분해 시킨다. 건조 과정에서 유기 템플릿의 농도가 증가하여 자기 조립이 일어나고 최종 열분해 되어 기공크기가 균일한 다공성 알루미늄 분말이 제조된다.

분무열분해 공정으로 제조한 γ -알루미나의 표면적은 템플릿의 농도에 따라 달라지지만, 초기 분무용액의 특성 즉 어떤 보조 첨가제를 사용하느냐에 따라 기공특성에 있어 큰 차이를 가질 수 있다. Fig. 8은 CTAB을 유기 템플릿으로 하고 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 전구체로 하여 제조한 γ -알루미나의 질소 흡착/탈착 등온선과 표면적 및 평균 기공을 나타낸 것이다. 흡착/탈착 등온선은 전형적인 메조기공의 분말에서 관찰되는 것과 같은 형태이다. 표면적은 CTAB/Al 비에 따라 크게 변하지만, 기공크기는 CTAB이 낮은 농도일 때를 제외하면 큰 변화가 없다. 넣어진 CTAB 템플릿이 건조 과정에서 모두 미셀 (micelle)을 형성하여 최종적으로 기공을 만드는데 기여하였을 경우, 표면적은 CTAB/Al비가 증가함에 따라 계속 증가해야 한다. 그러나 최대의 표면적이 보이는

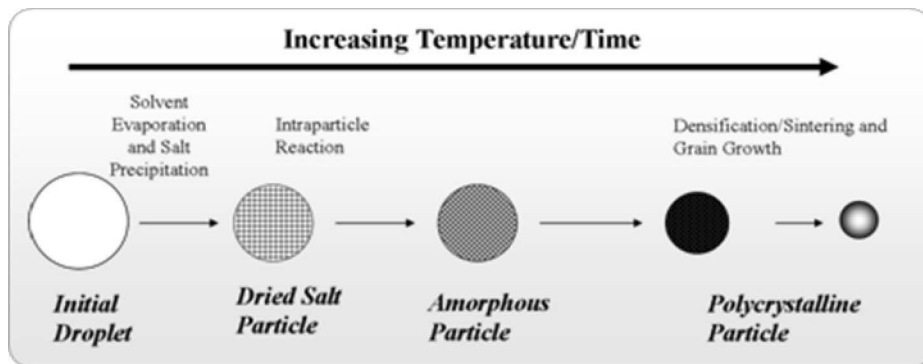


Fig. 7. Schematic diagram for the particle formation in the ultrasonic spray pyrolysis.

CTAB/Al 비가 있다는 것은 넣어준 CTAB이 모두 미셀을 형성하지 못할 뿐만 아니라 γ -알루미나의 기공 형성에도 참여하는 것이 아니라는 것을 반증한다. 이에 대한 명확한 이론적 근거는 알려지지 않은 상태이다. CTAB의 농도가 높은 경우는 아마도 액적이 건조함에 따라 CTAB의 미셀 형성이 액적의 전체에서 이루어지지 못하고 국부적인 영역(액적의 표면으로 예상)에서 대부분 이루어지기 때문으로 판단된다.

분무열분해 공정에서 알루미나 분말의 생산성은 액적의 발생속도를 증가시키고 운반기체 유량을 증가시킴으로써 가능하다. 운반기체 유속의 증가는 액적의 건조 속도를 점차적으로 빠르게 하고 이는 액적의 표면에서 알

루미나 전구체의 침적이 일어나는 것을 피할 수 없게 한다. 이는 최종적으로 속이 빈 축구공 모양의 입자를 형성하게 하여 유기 템플릿의 효과를 떨어뜨리고 기공의 크기 분포와 표면적 증대에 좋지 못한 영향을 미친다. 이를 해결하기 위한 기술개발이 절실히 필요한데, 그 방법 중에 하나가 전구체 용액에 제2 첨가제를 넣어 건조속도 및 침적 메커니즘을 조절하는 것이다. Fig. 9는 CTAB 전구체의 농도를 일정하게 하고 전구체 수용액에 urea를 첨가해 준 것과 그렇지 않은 것으로부터 제조한 알루미나 분말의 질소 흡착/탈착 등온선과 SAXS (small angle x-ray scattering) 결과이다. Urea를 넣어주지 않은 샘플에 비해 넣어준 샘플은 질소의 포화 흡착량이 크게 증가하였다. 템플릿 량이 같은 상태에서 이러한 흡착량의 증가는 나노 기공의 형성이 보다 잘 이루어졌으며 그 결과 높은 비 표면적의 알루미나 분말이 제조되었음을 암시한다. 이러한 질소 흡착/탈착 곡선의 결과는 SAXS 결과와 잘 부합한다. 즉 urea를 넣어주지 않은 샘플에 비해 넣어준 샘플의 SAXS peak이 보다 뚜렷하게 관찰된다. 액적의 온도가 75°C 이상 되면 urea는 분해되어 액적의 pH를 높이게 된다. 그 결과 액적의 건조가 완전히 이루어지기 전에 용액속에 있는 알루미늄 염의 침전을 유도하게 된다. 이러한 urea의 효과는 빠른 건조단계에서 알루미나 전구체가 국부적인 침적보다는 액적 내에서 균일 침전을 유도한 효과로 판단된다. 전구체 용액의 특성을 변화시킴으로써 최종 얻어진 알루미나 분말의 기공특성을 향상시킬 수 있는데, 이는 건조 조절제(drying control chemical agent, DCCA)의 사용에서 확인할 수 있다. Fig. 10은 분무열분해 공정을 이용하여 다공성 알루미나 분말을 제조함에 있어 DCCA 효과를 보여주는 실험적 결과이다. 알루미늄 질산염 전구체에 urea와 CTAB 량을 고정한 상태에서 0.2M의 DCCA를 넣었을 때 질소의 포화 흡착량이 증가하고 SAXS의 peak도 증가하였다. 이로부터 DCCA가 균일한 크기의 기공을 더 많이 형성하는데 도움을 주었다는 것을 확인할 수 있다.

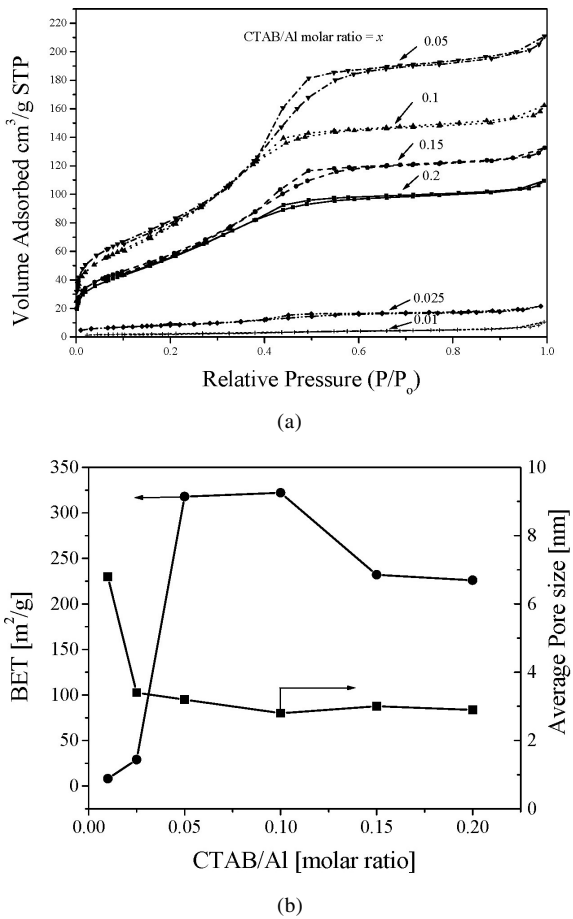


Fig. 8. N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and BET surface area and average pore size(b) of alumina particles prepared by the spray pyrolysis as a function of the CTAB/Al ratio.

4. α-알루미나 제조기술

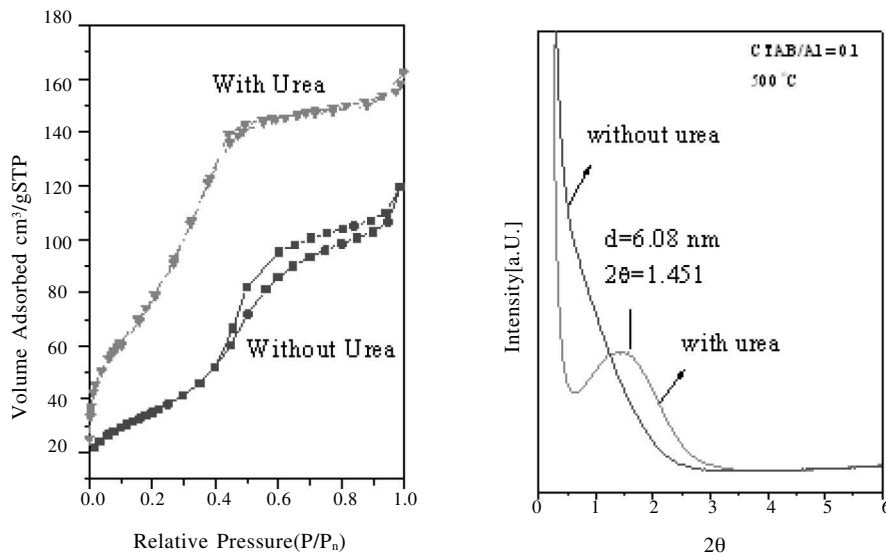


Fig. 9. Effect of urea on the pore structure of alumina particles prepared by the spray pyrolysis: N₂ adsorption/desorption isotherm(left) and SAXS results (right).

4.1 α-알루미나

α-알루미나는 γ-알루미나에 비해 밀도가 20% 이상 높고, 화학적 내구성과 기계적 내구성이 크다. α-알루미나는 일반적으로 Bayer법에 의해 제조된 수산화알루미늄을 1200°C 이상으로 하소(calcination)시켜 제조한다. 하소온도, 하소시간, 첨가제의 종류, 양 등에 따라 α-알루미나의 형상, 입자크기, 결정크기 등이 달라진다. 국내에서는 KC(주)가 Bayer 법에 의해 α-알루미나를 생산하고

있다. α-알루미나는 연마제, 세라믹스 성형체, 내마모제, 고온 반응 촉매 담체로서 사용된다. 현재 국내외에서 생산되고 있는 α-알루미나의 입자크기는 1 μm 이상이다. 앞으로 α-알루미나의 기능성을 높이기 위해 고순도화와 함께 미립화가 요구되고 있는데, 최근 일본 스미토모에서 알루미늄염 수용액에 seed 입자를 분산시킨 후 가수분해, 건조, 소성에 의해 입자크기 100 nm, 알과화율 97%의 나노 α-알루미나 분말 제조 특허를 출원하였다.³²⁾ 한편, aluminum isopropoxide를 원료로 하여 졸-겔법에 의

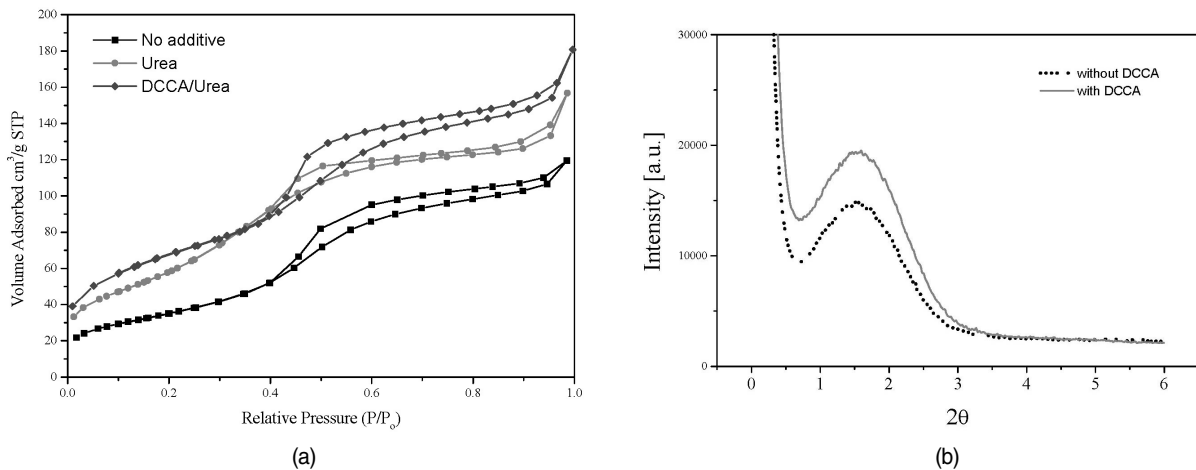


Fig. 10. Effect of DCCA on the pore structure of alumina particles prepared by the spray pyrolysis: N₂ adsorption/desorption isotherm(a) and SAXS results (b).

해 bohemite를 제조한 후 1200°C에서 하소하여 50 nm 크기의 α -알루미나를 제조하였다고 보고하였다.³³⁾ $AlCl_3$ 증기의 화염산화에 의해 γ -알루미나를 만든 후 이것을 다시 1200°C에서 열처리하여 100 nm 이하의 α -알루미나를 제조할 수 있다는 보고도 있다.³⁴⁾ 그러나, 100 nm 이하의 α -알루미나 제조기술은 아직 실용화 단계에 진입하지 못한 것으로 평가된다. α -알루미나 입자의 크기를 작게함으로써 세라믹재료로 사용 시 소결온도를 낮출 수 있는 이점이 있으나, 소결 시 수축율이 지나치게 증가할 가능성이 있으므로 입자의 크기를 100 nm 수준으로 유지할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

4.2 에어로졸 공정을 이용한 α -알루미나 제조

기존의 에어로졸 공정에 의한 α -알루미나 제조방법은 $AlCl_3$ 등의 전구체 증기를 화염 등의 고온에서 산화, 가수분해시켜 γ -알루미나를 만든 후 2 차적으로 하소시켜 α -알루미나로 전환시킨다. 이 방법에 의해 제조되는 알루미나는 1차 입자의 크기가 100 nm 보다 상당히 작으며, 1차 입자들이 심하게 응집되어 있다. 1차 입자의 크기를 100 nm 수준으로 증가시키면서 입자간 응집을 감소시킬 목적으로 $AlCl_3$ 증기를 200-300°C의 저온에서 부분 가수분해시켜 $AlO_xCl_y(OH)_z$ 로 표시되는 중간생성물 입자들을 얻은 후 1200°C에서 하소시켜 α -알루미나로 전환하는 신제조 방법이 시도되고 있다.³⁵⁾ 이 방법의 특징은 $AlCl_3$ 증기의 가수분해를 낮은 온도에서 수행시킴으로써 에너지가 절약되며, 반응속도가 상대적으로 낮아져 입자 크기 제어가 용이하고 입자간 응집이 감소된다는 점이다. 부분 가수분해 장치의 개략도가 Fig. 11에 표시되어 있고, 부분 가수분해 반응 후 얻어진 중간생성물 $AlO_xCl_y(OH)_z$ 입자, 하소 후 α -알루미나 입자들의 전자현미경 사진을 Fig. 12에 나타내었다.³⁶⁾ 중간생성물 입자들은 구형이고, 30 nm에서 200 nm 사이에 분포되어 있고, 개수평균입경은 70 nm 정도이다. Fig. 13은 TGA 결과로써 중간생성물 입자들의 하소 시 질량감소를 수산화알루미늄 입자들과 비교한 것이다.³⁶⁾ 중간생성물 질량감소는 40%로서 수산화알루미늄의 질량감소보다 5% 정도 높다. 하소 후 인접 입자간 소결에 의해 구

형도가 떨어지고 1차 입자의 크기도 35 nm (표면적 상당직경)로 감소하였다. 이러한 부분가수분해와 후 열처리 공정으로 제조된 알루미나의 결정상을 보여주는 XRD 결과를 Fig. 14에 나타내었다.³⁶⁾ 하소 후 XRD 패턴을 보면 α 화가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. Maki와 Taguechi의 계산방법을 사용하여 α 화도를 계산해 본 결과 100%에 근접하였다.³⁷⁾

5. 결론

알루미나 나노 분말 합성에 있어 국내 보고된 기술은 액상법이 주를 이루고 있다. 기상법의 경우 $AlCl_3$ 전구체를 이용하고 CVD법을 통해 α -알루미나 나노 분말 합성 보고가 있으나 수 나노의 α -알루미나 입자를 제조 후 1100°C 이상에서 열처리하여 α -알루미나를 얻을 수 있다는 실험실 정도이다. 에어로졸 공정을 이용한 기능성 세라믹 분말제조는 대학과 정부 출연 연구소에서 연구되고 있으나 알루미나 분말 합성에 집중된 그룹은 없는 실정이다. 기상법을 이용하여 알루미나가 아닌 TiO_2 , SiO_2 분말합성의 경우 일부 대학과 정부 출연 연구소에서 꾸준히 연구되어 그 기술 수준도 높은 것으로 평가된다. 분무열분해 공정을 이용하여 입자의 형상을 조절하는 기술

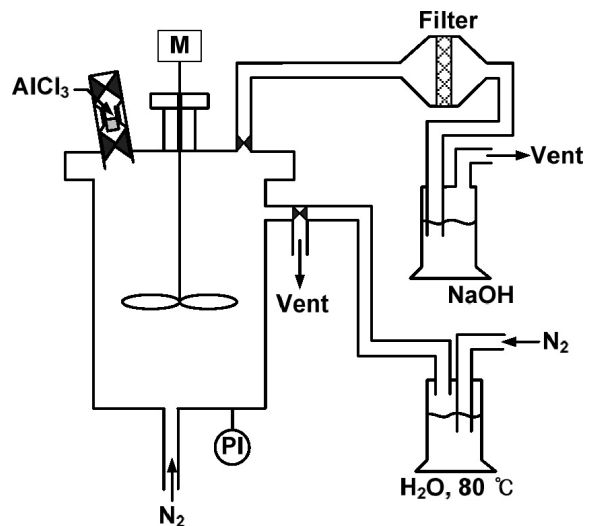
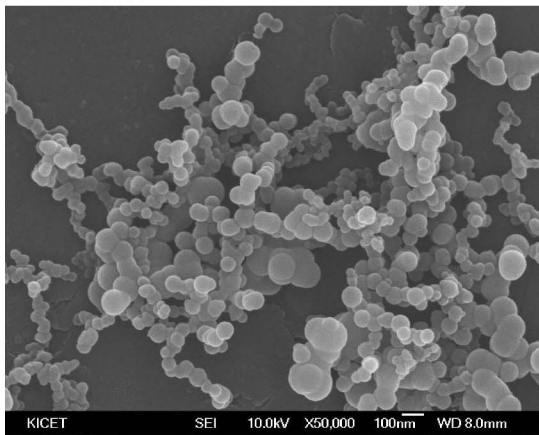


Fig. 11. Schematic drawing of experimental apparatus.

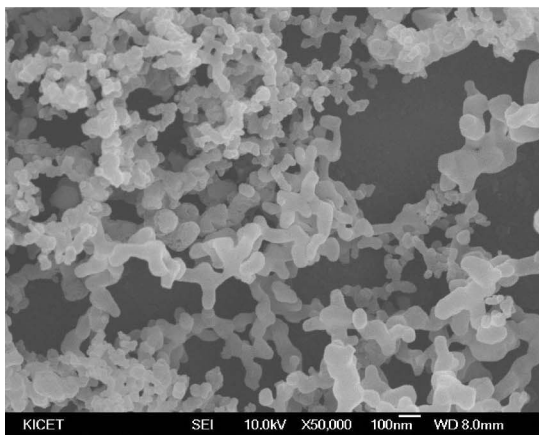
은 활발한 연구가 진행되어 왔고, 그 기술 수준 또한 세계적인 수준에 있다고 판단된다. 그러나 알루미늄 입자의 결정상, 형상, 다공성화 및 복합 기능화에 대한 연구는 미진한 상태에 있다.

나노 분말 합성기술은 실험수준에서는 세계적인 수준에 도달한 것 같으나 산업체에서 생산기술은 선진국에 비해 아주 열세하다. 액상법을 이용한 알루미늄 합성기술은 많은 연구가 진행되어 기술적 know-how가 축적되어 다양한 응용처에서 적용되고 있지만 에어로졸 합성을

통한 나노크기 알루미늄 합성 및 특성 조절 기술은 초보적인 수준에 있다. 또한 α -알루미늄의 입경 및 분포 조절 기술이 일본 선진국에 비해 상당히 열세에 있다. γ -알루미늄 제조기술은 실험실 수준에서 많은 연구가 진행되어 왔고 또한 촉매 담체, 흡착제 및 건조제 중심으로 많은 기술적 know-how가 있는 것으로 판단되며 차세대 소재로 기공구조 조절, 표면개질, 형상조절을 통한 고기능화 연구는 산학 공동연구를 통하여 자체개발 가능할 것으로 기대된다. α -혹은 γ -알루미늄 나노 분말을 활용하여 무기, 유기 복합체 제조기술과 기능(특성) 조절 기술의 국내 연구는 아주 미진한 상태에 있으나 세계적으로도 아



(a)



(b)

Fig. 12. Scanning electron microscopic images of particles. The white scale bar represents 100 nm. (a) As produced from the reactor (reactor temperature: 200°C, reaction time: 1 min, H₂O to AlCl₃ molar ratio: 4.5); (b) after calcination of the as-produced particles (calcination temperature: 1200°C, heating rate: 10°C/min, holding time: 6 h)

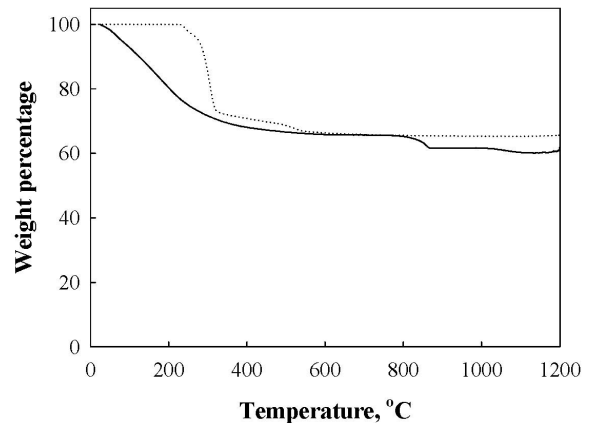


Fig. 13. Thermogravimetric analyses of the present precursor, Al_xCl_y(OH)_z, and Al(OH)₃. The solid line represents Al_xCl_y(OH)_z and the dotted line Al(OH)₃.

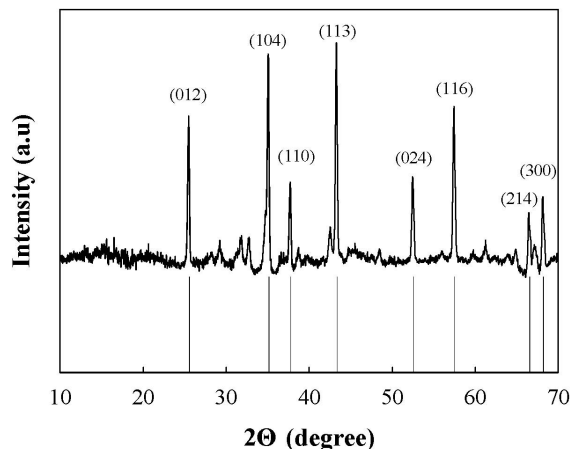


Fig. 14. XRD patterns of calcined particles.

직 연구단계에 있어 그 기술적 성숙도가 초기에 있기 때문에 체계적인 연구가 진행된다면 선진국과의 기술 격차를 극복할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill(1980).
2. C.-T. Hsieh, Y.-T. Lin, W.-Y. Chen, and J.-L. Wei, "Parameter Setting on Growth of Carbon Nanotubes Over Transition Metal/alumina Catalysts in a Fluidized Bed reactor", *Powder Technol.*, **192** 16-22 (2009).
3. M. P. Latusek, R. M. Heimerl, B. P. Spigarelli, and J. H. Holles, "Synthesis and Characterization of Supported Bimetallic Overlayer Catalysts", *Appl. Catal.*, **358** 79-87 (2009).
4. O. Borg, N. Hammer, S. Eri, O. A. Lindvag, R. Myrstad, E. A. Blekkan, M. Ronning, E. Rytter, and H. Holmen, "Fischer-Tropsch Synthesis Over un-Promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ Supported Cobalt Catalysts with Different Pore Size", *Catal. Today*, **142** 70-77 (2009).
5. I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericola, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E. A. Blekkan, and L. Formi, "V-Al-O catalysts Prepared by Flame Pyrolysis for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene", *Catal. Today*, **141** 271-81 (2009).
6. L. Wan, H. Fu, K. Shi, and X. Tian, "Facile Synthesis of Ordered Nanocrystalline Alumina thin Films with Tunable Mesopore Structure", *Microporous & Mesoporous Mater.*, **115** 301-07 (2008).
7. U.-Y. Hwang, S.-W. Lee, J.-W. Lee, H.-S. Park, K.-K. Koo, Y.-R. Kim, H.-S. Yoon, and S.-J. Yoo, "Synthesis of Porous Al₂O₃ Particles by Sol-Gel Method; I. The Effect of [H₂O]/[Al-alkoxide] Ratios on the Physical Property of Alumina Particles", *HWAHAK KONGHAK*, **30**[2] 199-205 (2001).
8. H. Kannisto, H. H. Ingelsten, and M. Skoglundh, "Al-Al₂O₃ Catalysts for Lean NO_x Reduction-influence of Preparation Method and Reductant", *J. Mol. Catal. A; Chem.*, **302** 86-96 (2009).
9. P. Bai, P. Wu, Z. Yan, and X. S. Zhao, "A Reverse Cation-anion Double Hydrolysis Approach to the Synthesis of Mesoporous γ -Al₂O₃ with a Bimodal Pore Size Distribution", *Microporous & Mesoporous Mater.*, **118** 288-96 (2009).
10. C. L. L. de Faria Jr, T. K. R. de Oliveira, V. L. dos Santos, C. A. Rosa, J. D. Ardisson, W. A. de Al. Macedo, and A. Santos, "Usage of the Sol-gel Process on the Fabrication of Macroporous Adsorbent Activated-gamma Alumina Spheres", *Microporous & Mesoporous Mater.*, **120** 228-238 (2009).
11. Z. Ecsedi, L. Lazau, and C. Pacurariu, "Microstructural Analysis of the Effects of Polyvinyl Alcohol Content on the Porosity of Sol-gel Derived Alumina Ceramics", *Microporous & Mesoporous Mater.*, **118** 453-57 (2009).
12. K. M. S. Khalil, "Formation of Mesoporous Alumina via Hydrolysis of Modified Aluminum Isopropoxide in Presence of CTAB Cationic Surfactant", *Appl. Surf. Sci.*, **255** 2874-78 (2008).
13. H. Kim and Y. Kim, "Preparation of Nanoporous Gold Using PS Bead, Ludox and Nanoporous Alumina as Physical Templates", *Current Appl. Phys.*, **9** 588-90 (2009).
14. G. Schinkel, I. Garrn, B. Frank, U. Gernert, H. Schubert, and R. Schomacker, "Fabrication of Alumina Ceramics from Powders Made by Sol-gel Type Hydrolysis in Microemulsions", *Mater. Chem. Phys.*, **111** 570-77 (2008).
15. T. Johannessen, S. E. Pratsinis, and H. Livbjerg, "Computational Fluid-particle Dynamics for the Flame Synthesis of Alumina Particles", *Chem. Eng. Sci.*, **55** 177-91 (2000).
16. B. Guo, H. Yim, and Z.-P. Luo, "Formation of Alumina Nanofibers in Carbon-containing Coflow Laminar Diffusion Flames", *Aerosol Sci.*, **40** 397-84 (2009).
17. S. Hanemann, J.-D. Grunwaldt, P. Lienemann, D. Gunther, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, and A. Baiker, "Combination of Flame Synthesis and High-throughput Experimentation: The Preparation of Alumina-supported Noble Metal Particles and their Application in the Partial Oxidation of Methane", *Appl. Catal. A:Gneneral*, **316** 226-39 (2007).
18. Y. Hu, C. Li, F. Gu, and J. Ma, "Preparation and Formation Mechanism of Alumina Hollow Nanospheres via High-Speed Jet Flame Combustion",

- Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**[24] 8004-8008 (2007).
19. T. Hinklin, B. Toury, C. Gervais, F. Babonneau, J. J. Gislason, R. W. Morton, and R. M. Laine, "Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders", *Chem. Mater.* **16**[1] 21-30 (2004).
 20. S. Kim, J. J. Gislason, R. W. Morton, X. Q. Pan, H. P. Sun, and R. M. Laine, "Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Nanopowders in the Alumina-Titania System", *Chem. Mater.*, **16**[12] 2336-43 (2004).
 21. T. R. Hinklin and R. M. Laine, "Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel-Alumina System", *Chem. Mater.*, **20**[2] 553-58 (2008).
 22. K. Varatharajan, S. Dash, A. Arunkumar, R. Nithya, A. K. Tyagi and B. Raj, "Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ by Ultrasonic Flame Pyrolysis", *Mater. Res. Bull.*, **38** 577-83 (2003).
 23. P. Tartaj and J. Tartaj, "Preparation, Characterization and Sintering Behavior of Spherical Iron Oxide Doped Alumina Particles", *Acta Mater.*, **50** 5-12 (2002).
 24. T. Novakovic, N. Radic, B. Grbic, V. Dondur, M. Mitric, D. Randjelovic, D. Stoychev, and P. Stefanov, "The Thermal Stability of Porous Alumina/stainless Steel Catalyst Support Obtained by Spray Pyrolysis", *Appl. Surf. Sci.*, **255** 3049-55 (2008).
 25. J. M. A. Caiut, J. Dexpert-Ghys, Y. Kihn, M. Verelst, H. Dexpert, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, "Elaboration of Boehmite Nano-powders by Spray Pyrolysis", *Powder Technol.*, **190** 95-8 (2009).
 26. G. P. Kalaigan, D. J. Seo, and S. B. Park, "Characterization of Sr β -alumina Prepared by Sol-gel and Spray Pyrolysis Methods", *Mater. Chem. Phys.*, **85** 286-93 (2004).
 27. M. Vallet-Regi, L. M. Rodriguez-Lorenzo, C. V. Ragel, A. J. Salinas, and J. M. Gonzalez-Calbet, "Control of Structural Type and Particle Size in Alumina Synthesized by the Spray Pyrolysis Method", *Solid State Ionic*, **101-103** 197-203 (1997).
 28. Y. C. Kang, S. B. Park, and S. W. Kwon, "Preparation of Submicron Size Gamma Lithium Aluminate Particles From the Mixture of Alumina Sol and Lithium Salt by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Colloid & Interf. Sci.*, **182** 59-62 (1996).
 29. K. Okuyama and I. W. Lenggoro, "Preparation of Nanoparticles via Spray Route", *Chem. Eng. Sci.*, **58** 537-43 (2003).
 30. Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, and C. J. Brinker, "Aerosol-assisted Self-assembly of Mesoporous Spherical Nanoparticles", *Nature*, **398** 223-26 (1999).
 31. M. I. Martin, M. E. Rabanal, L. S. Gomez, J. M. Torralba, O. Milosevic, "Microstructural and Morphological Analysis of Nanostructured Alumina Particles Synthesized at Low Temperature via Aerosol Route", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** 2487-94 (2008).
 32. 마끼하지메, 다께우찌요시아끼, 가지하라가즈히사, " α -알루미나 분말의 제조 방법", 대한민국 공개특허, 10-2004-0034671 (2004).
 33. Y. K. Park, E. H. Tadd, M. Zubris, and R. Tannenbaum, "Size-controlled Synthesis of Alumina Nanoparticles from Aluminum Alkoxides", *Mater. Res. Bull.*, **40**[9] 1506-0512 (2005).
 34. A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, and X. L. Zhao, "Novel synthesis of Al₂O₃ Nano-particles by Flame Spray Pyrolysis", *J. Mater. Process. Technol.*, **178** 270-73 (2006).
 35. 박균영, 정경열, "에어로졸공정에 의한 나노구조 알루미나 분말제조", 소재원천기술개발사업 1차년도 보고서 (2008).
 36. Y. S. Yoo, K. Y. Park, K. Y. Jung, and S. B. Cho, "Preparation of α -alumina Nanoparticles via Vapor-Phase Hydrolysis of AlCl₃", *Submitted to Mater. Lett.*, (2009).
 37. H. Maki, Y. Takeuchi, US Patent, 0021292 A1 (2007).

정경열



- 1997-2001 한국과학기술원 화학공학과 박사
- 2001-2002 한국과학기술원 응용과학기술연구소 연수연구원
- 2002-2006 한국화학연구원 선임연구원
- 2006-현재 공주대학교 화학공학부 부교수

박균영



- 1968-1972 서울대학교 화학공학과 학사
- 1972-1974 육군 중위 (ROTC 10기)
- 1980-1984 텍사스대학교(오스틴) 화학공학과 석사, 박사
- 1984-1993 한국지질자원연구원 연구실장 (책임연구원)
- 1993-현재 공주대학교 화학공학부 교수
- 1999-2000 UCLA 화학공학과 방문교수
- 2001-2003 공주대학교 공과대학 학장
- 2004-2008 누리사업 "화학인력양성사업단" 단장