

## 금속 불화물 첨가제가 $\alpha$ -알루미나 입자생성에 미치는 영향

서금석\* · 이상근\* · 안병현\*\* · 주창식\*\*\* · 홍성수\*\*\* · 박성수\*\*\*\* · 이근대\*\*\*\*†

(주)제이피에스 마이크로텍  
608-739 부산시 남구 용당동 산100  
\*\*부경대학교 신소재공학부, \*\*\*화학공학과, \*\*\*\*공업화학과  
608-739 부산시 남구 용당동 산100  
(2010년 4월 18일 접수, 2010년 5월 4일 채택)

### Effect of Metal Fluoride on the Formation of $\alpha$ -Alumina Particles

Geum-Suk Seo\*, Sang-Geun Lee\*, Byung-Hyun Ahn\*\*, Chang-Sik Ju\*\*\*, Seong-Soo Hong\*\*\*,  
Seong-Soo Park\*\*\*\* and Gun Dae Lee\*\*\*\*†

\*JPS Microrotech, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

\*\*Division of Material, \*\*\*department of Chemical Engineering

\*\*\*\*Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 18 April 2010; accepted 4 May 2010)

### 요 약

질산 알루미늄과 암모니아 용액을 출발물질로 하고 또한 금속 불화물을 첨가제로 사용하여  $\alpha$ -알루미나 입자를 침전 법으로 제조하였다. 이 때 제조과정에서 사용된 용매의 영향과  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  등의 3 가지 금속 불화물 첨가제가  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도, 입자 크기 및 형태 등에 미치는 영향에 대해 조사하였다.  $\alpha$ -알루미나 제조시 사용된 용매는 상전이 온도에는 큰 영향을 미치지 않는 반면 입자 크기에 영향을 미쳤다. 첨가제 조성에 따라  $\alpha$ -알루미나 상전이 온도가 차이가 났으나( $\text{AlF}_3(800^\circ\text{C}) < \text{MnF}_2(900^\circ\text{C}) < \text{CaF}_2(950^\circ\text{C})$ ), 첨가제를 사용하지 않은 경우( $1,100^\circ\text{C}$ )보다는 모두 상전이 온도가 낮음을 알 수 있었다. 3 가지 첨가제를 사용한 경우 모두 판상의  $\alpha$ -알루미나 입자들이 얻어졌으나, 그 중  $\text{MnF}_2$ 를 첨가한 경우에 가장 작은 크기의  $\alpha$ -알루미나 입자들이 생성되었다.

**Abstract** –  $\alpha$ -Alumina particles were prepared by a precipitation method with metal fluoride additive. Aluminum nitrate and ammonia solution were used as starting materials.  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , and  $\text{MnF}_2$  were utilized as additives. The effects of precipitation solvent and metal fluoride on the phase transformation temperature, size and morphology of  $\alpha$ -alumina particles were investigated. The solvent for precipitation did not affect the phase transformation temperature, while it influenced the size of  $\alpha$ -alumina particles. The phase transformation temperature to  $\alpha$ -alumina was reduced by addition of metal fluoride and was different with metal cation in metal fluoride ( $\text{AlF}_3(800^\circ\text{C}) < \text{MnF}_2(900^\circ\text{C}) < \text{CaF}_2(950^\circ\text{C})$ ). The addition of each of three metal fluorides led to the formation of platelike particles and, among the three additives,  $\text{MnF}_2$  additive resulted in the formation of relatively small particle.

Key words:  $\alpha$ -Alumina Particles, Metal Fluoride Additive, Phase Transformation Temperature, Size, Morphology

### 1. 서 론

알루미나는 그 뛰어난 물성으로 인해 세라믹, 유리, 기능성 재료, 흡착제, 촉매 등과 같은 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이와 같은 알루미나는  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ - 그리고 가장 안정한 구조인  $\alpha$ -알루미나 등과 같은 다양한 결정 구조를 지닐 수 있다. 이중 특히  $\alpha$ -알루미나는 절연체, 보강제 그리고 열전도도 향상을 위한 첨가제 등으로 사용되고 있다[1,2].

알루미나 세라믹 재료의 물리적 특성 및 기계적 물성은 그 재료의 미세구조 즉 그 크기와 형태에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다[2]. 최근 나노크기의 구형 알루미나는 파괴강도(fracture strength)나 인성(toughness)과 같은 재료의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 것으로 발표되었다[3]. 또 다른 연구에서는 나노크기의 판상  $\alpha$ -알루미나가 구형의 알루미나에 비해 재료의 파괴강도 향상을 위한 보강제로서 더욱 효과적이라는 것이 발표되었다[4]. 따라서 최근에는 나노크기 혹은 판상과 같은 특정 크기와 형상을 지닌 알루미나 제조에 대한 관심이 크게 고조되었다.

그러나 판상과 같은 특이한 형태의 알루미나를 제조하기 위해서는 일반적인 반응조건으로는 곤란하며 불화물(fluoride)과 같은 적절

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gdlee@pknu.ac.kr

‡ 이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

한 첨가제의 사용이 필요한 것으로 알려져 있다[2]. 그리고 일반적인 알루미늄 입자 제조방법으로는 졸-겔법, 침전법, 수열합성법, thermal spray법, PVD 등과 같이 다양한 방법이 제안되고 있으며, 이들 방법 중 알루미늄 금속염을 이용하여 제조한 수산화물로부터 알루미늄을 제조하는 과정에서는 boehmite  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -알루미늄과 같은 상전이(phase transformation) 과정을 거치게 된다[5]. 이 때  $\alpha$ -알루미늄을 최종적으로 얻기 위해서는 1,100~1,250 °C 정도의 고온 열처리가 필요하게 되며, 보다 크기가 작은 알루미늄 입자들을 제조하기 위해서는  $\alpha$ -알루미늄로의 상전이 온도를 감소시키는 것이 필요하게 된다. 따라서 이와 같은 상전이 온도 감소과정에서도 seed 혹은 불화물과 같은 첨가제를 사용하는 방법이 널리 이용되고 있다[1,2].

이와 같이 여러 문헌에서 발표된 결과들을 종합해 볼 때, 판상의 그리고 비교적 크기가 작은  $\alpha$ -알루미늄 입자들을 보다 용이하게 얻기 위한 방법으로는 불화물을 첨가제로 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 실제로 이와 같은 목적으로  $\text{AlF}_3$ 가 첨가제로 널리 사용되고 있으며[6,7], 최근에는  $\text{LiF}$ ,  $\text{ZnF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}$  등과 같은 다양한 금속 불화물을 첨가제로 사용한  $\alpha$ -알루미늄 합성에 대한 연구결과들이 발표되었다[8,9]. 그러나 각각의 연구결과들에 있어서 금속 불화물 첨가제들의 영향에 대해 서로 상반된 결과가 발표되고 있으며, 또한 이들 불화물 중의 금속 양이온의 영향에 대해서는 자세한 연구결과가 발표되고 있지 않다. 특히 최근에는 여러 종류의 금속 질산염을 알루미늄 제조에 첨가하였을 경우에도 금속 이온에 따라서도 알루미늄의 상전이 온도와 결정 크기가 차이가 나는 것으로 발표되고 있다[10,11].

본 연구에서는 submicron 크기의 판상  $\alpha$ -알루미늄 제조하기 위하여 금속 불화물 첨가제를 사용하였으며, 특히 불화물중의 금속 양이온에 따른  $\alpha$ -알루미늄 결정생성변화에 대해 중점을 두고 연구를 수행하였다. 이 때 금속불화물 첨가제로는 가장 일반적인 금속불화물 첨가제로 사용되고 있는  $\text{AlF}_3$ 와  $\alpha$ -알루미늄로의 상전이를 촉진시키는 것으로 알려진  $\text{Mn}^{2+}$ 이온을 포함하는  $\text{MnF}_2$  그리고 상전이를 지연시키는 것으로 알려진  $\text{Ca}^{2+}$ 를 포함하는  $\text{CaF}_2$ 를 각각 첨가제로 택하여, 이들 각각의 금속 불화물이  $\alpha$ -알루미늄로의 상전이 온도, 입자의 크기 및 형태 등에 미치는 영향을 상호 비교하였다. 또한 세라믹 입자들의 제조과정에서 생성 입자들의 크기와 응집상태에 영향을 미치는 것으로 알려진 용매의 영향에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. $\alpha$ -알루미늄 제조

본 연구에서는  $\alpha$ -알루미늄을 침전법에 의해 제조하였다[5,6]. 즉,  $\alpha$ -알루미늄 제조를 위한 출발 물질로는 질산 알루미늄(JUNSEI Chem. Co., Ltd.)과 암모니아 용액(JUNSEI Chem. Co., Ltd.)을 사용하였다. 먼저 질산 알루미늄을 적정 용매에 녹여 4.5 mol/L 농도의 용액을 제조한 다음 분산을 돕기 위해 소량의 polyethyleneglycol(분자량; 1,000)을 첨가하였다. 이 때 알루미늄 전구물질 즉 질산 알루미늄에 대한 용매로는 생성되는 입자들에 대해 분산효과가 큰 것으로 알려진 에탄올을 사용하였으며[12], 또한 알루미늄 제조과정에서 용매가 미치는 영향을 조사하는 과정에서는 용매로 물 혹은 에탄올을 사용하여 그 결과를 상호비교하였다. 그리고 알루미늄 화합물의 침전을 위해 사용되는 암모니아 용액을 제조하는 과정에서도 진한 암모니아 용액을 희석하는 과정에서는 질산 알루미늄을 녹인 용매와

동일한 용매를 사용하였다. 제조된 질산 알루미늄 용액을 강하게 교반하면서 2.5 mol/L 농도의 암모니아 용액을 가하여 전체 용액의 pH가 9가 되도록 조절하여 침전물이 생성되도록 하였다. 이 용액을 다시 1 시간 동안 교반한 후, 세척과정 없이 단순히 여과만을 거쳐 겔을 얻은 다음, 이 겔을 50 °C에서 24 시간 건조하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 얻어진 겔에 본 연구에서 사용한 금속불화물 첨가제, 즉  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  혹은  $\text{MnF}_2$  등을 1 wt% 씩 투입하고 에탄올과 함께 알루미늄 불(99%)을 이용하여 48 시간동안 밀링(milling)하였다. 밀링한 겔을 50 °C에서 24 시간 건조시킨 후, 알루미늄 도가니에 일정량 넣고 전기로 내에서 10 °C/min의 속도로 승온하여 적정 소성온도에 도달한 다음 1 시간 소성시켜 최종적으로  $\alpha$ -알루미늄을 얻었다.

### 2-2. 물성분석

최종 생성물의 결정을 조사하기 위해서 Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromator를 장착한 X-선 회절 분석기(PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 이용하여 2 $\theta$ 의 범위를 5~80°까지 0.02°의 간격으로 측정하면서 X-선 회절 분석을 실시하였다. 또한 최종 생성물의 미세 구조 즉, 입자 크기 및 입자 모양 등은 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL, JAPAN)을 이용하여 관찰하였다. 이 때 전처리과정에서 Os 코팅처리를 하여 charge 생성을 최소화함으로써 미세 입자 관찰을 더욱 용이하게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 용매의 영향

최근 여러 종류의 무기입자들을 제조하는 과정에서 비수계 용매들이 입자들의 크기 혹은 형상을 제어하는 목적으로 사용되기도 하였다. 이와 같은 비수계 용매중에서도 특히 알코올은 입자들의 응집을 억제하는 효과가 큰 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 알코올은 침전법에서의 침전 세척용 용매, 졸-겔법에서의 반응용 용매 그리고 습식밀링(wet milling) 공정에서의 응집 방지제 등으로 널리 활용되고 있다. 특히 최근에는 침전법을 이용한  $\gamma$ -알루미늄 제조과정에서 출발물질인 알루미늄염을 녹이는 용매로 에탄올을 이용하는 경우 응집이 거의 발생하지 않은 나노크기의  $\gamma$ -알루미늄 입자를 얻을 수 있다

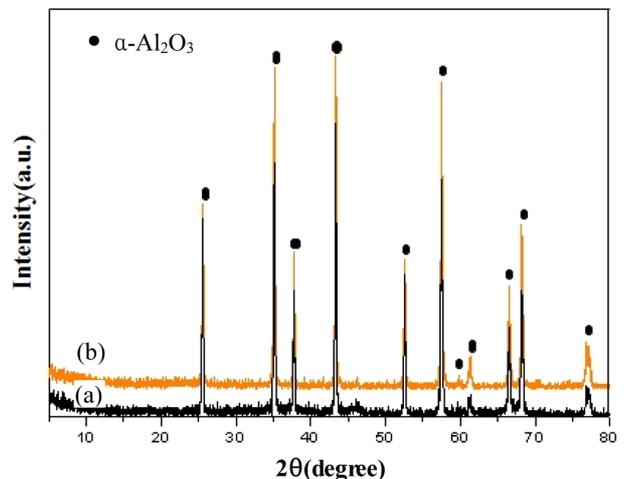


Fig. 1. XRD patterns of the particles obtained using  $\text{AlF}_3$  additive and water as a solvent (a)calcination temperature; 750 °C and (b)calcination temperature; 800 °C.

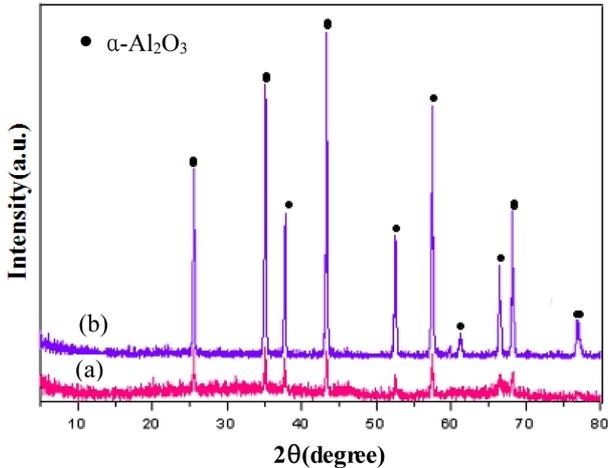


Fig. 2. XRD patterns of the particles obtained using  $\text{AlF}_3$  additive and ethanol as a solvent (a)calcination temperature; 750 °C and (b)calcination temperature; 800 °C.

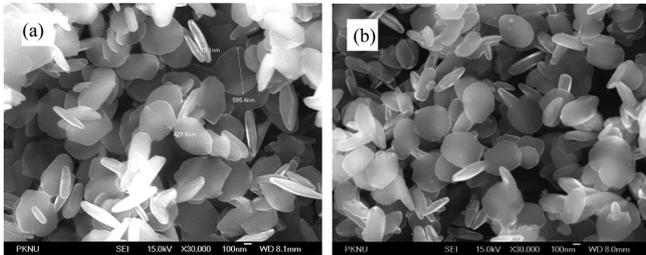


Fig. 3. SEM micrographs of  $\alpha$ -alumina particles obtained using (a)water as a solvent (b)ethanol as a solvent.

는 결과가 발표되기도 하였다[14]. 본 연구에서도 출발물질인 질산알루미늄 용액을 제조하는 과정에서 용매로 물 혹은 에탄올을 사용하여 용매의 영향을 조사하였다.

Fig. 1과 2에는 먼저 첨가제로  $\text{AlF}_3$ 를 사용하면서 알루미나 제조시 용매로 각각 물과 에탄올을 사용하여 제조한 알루미나의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 또한 Fig. 3에는 두 가지 용매를 각각 사용하여 제조한  $\alpha$ -알루미나의 SEM 사진을 나타내었다.

최근  $\alpha$ -알루미나와 같은 무기 나노재료의 입자들을 생성시키는 과정에서 비수계 용매를 사용하는 경우가 최종 입자들의 형상 및 크기를 제어한 데에 효과적인 것으로 알려져 있다[13]. 이와 같은 비수계 용매중에서 특히 에탄올은 여러 종류의 나노입자들을 제조하는 과정에서 입자들의 응집을 방지하고 그 크기를 제어하는 데에 있어서 효과적인 용매로 발표되고 있다[14]. 기존의 연구에 의하면, 여러 종류의 무기 입자들을 제조하는 과정에서 물을 용매로 사용하는 경우 물은 중간생성물인 수산화물(hydroxide)의 표면 수산기(surface hydroxyl group)와 수소결합을 하게 되며 특히 인접한 두 개의 수산화물과 동시에 수소결합을 형성하여 두 입자간의 다리 역할을 하여 궁극적으로는 입자들의 응집을 쉽게 유발하는 것으로 보고되고 있다. 반면 에탄올을 용매로 사용하는 경우를 보면, 에탄올은 표면 수산기와는 수소결합을 할 수 있지만 동시에 두 개의 수산기와는 수소결합을 할 수 없으므로 입자들 간의 응집을 최소화시킬 수 있는 것으로 발표되었다. 따라서 물보다는 에탄올을 용매로 사용하는 경우가 입자들의 응집을 방지하면서 크기가 작은 입자들을 제조하는 데 적합한 것으로 알려져 있다[15].

본 연구의 결과에서 먼저 Figs. 1과 2를 보면, 두 가지 용매 즉 물과 에탄올을 사용한 경우 모두 800 °C에서 완전한  $\alpha$ -알루미나의 회절피크가 관찰됨을 알 수 있다. 따라서  $\alpha$ -알루미나 제조시 사용된 용매는  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도나 상의 조성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.  $\text{AlF}_3$  첨가제를 사용하는 것을 제외하고는 본 연구에서의 반응조건과 동일한 조건에서 수행한 기존의 연구에 의하면,  $\text{AlF}_3$  첨가제를 사용하지 않는 경우 약 1,100 °C에서  $\alpha$ -알루미나로의 완전한 전이가 일어남을 알 수 있다[16]. 따라서  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도를 감소시키는 데에는 용매의 변화 보다는 적절한 첨가제의 사용이 더욱 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

반면 Fig. 3의 결과를 보면, 물을 용매로 사용한 경우에 비해 에탄올을 용매로 사용한 경우가  $\alpha$ -알루미나 입자들의 크기가 다소 작으며 응집이 적게 발생한 것을 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서의 에탄올 용매효과는 다른 문헌에서 발표된 결과 즉,  $\gamma$ -알루미나 제조[14] 혹은  $\text{MgO}$ -doped  $\text{ZrO}_2$  제조[12] 경우에서 나타난 에탄올 용매효과와 비교해 볼 때 그 효과가 다소 미약하게 나타난 것으로 생각되며, 이는 다른 연구보다는 본 연구에서 보다 높은 소성온도를 거쳐  $\alpha$ -알루미나가 제조되기 때문에 용매에 의한 분산효과가 작게 나타난 것으로 생각된다.

### 3-2. 금속 불화물 첨가제의 영향

특정한 형태와 크기를 지닌  $\alpha$ -알루미나를 제조하기 위해서, 여러 가지 반응조건이 변화가 필요한 것으로 알려져 있으며 그중에서도 특히 적절한 첨가제를 이용하는 방법이 널리 이용되고 있다[2].

이와 같은 첨가제중에서도 판상의  $\alpha$ -알루미나를 제조하기 위한 첨가제로는 불화물이 널리 사용되고 있다[1]. 이 때 첨가되는 불화물은 입자들의 형상을 조절할 뿐만 아니라  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도도 감소시키는 것으로 보고되고 있다[5]. 불화물의 작용에 대해서는 여러 가지 이론이 제안되고 있지만, 일반적으로 불화물 첨가제가 알루미나 전구물질과 반응하여  $\text{AlF}_3$  혹은  $\text{AlOF}$ 를 생성시키고  $\text{AlF}_3$ 는 판상 형태의 알루미나를 생성시키는 데 중요한 역할을 하며 또한  $\text{AlOF}$ 는 반응이 진행되는 과정에서 물질전달 속도를 향상시켜 궁극적으로  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도도 감소시키는 것으로 알려져 있다[5,6].

이와 같은 불화물 이외에도 여러 가지 금속 이온도  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도에 큰 영향을 미치는 것으로 발표되고 있다. 즉, 여러 가지 금속의 질산염들을 이용하여 금속 양이온들이  $\gamma$ -알루미나로부터  $\alpha$ -알루미나로의 상전이에 미치는 영향을 조사한 Okada 등[10]의 연구에 의하면,  $\text{Cu}^{2+}$  및  $\text{Mn}^{2+}$  등은  $\alpha$ -알루미나로의 상전이를 촉진시키며,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등은 상전이에 대해 큰 영향을 미치지 않는 반면,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  등은 상전이를 지연시키는 금속이온으로 보고되고 있다. 따라서  $\alpha$ -알루미나 제조시 금속 불화물을 첨가하는 경우에는, 이 불화물중의 금속 양이온에 따라 각각 다른 영향이 나타날 것으로 판단된다.

그러므로 본 연구에서는 판상의  $\alpha$ -알루미나 제조시 첨가되는 금속 불화물 중에서도 특히 불화물중의 금속 양이온에 따른  $\alpha$ -알루미나 결정생성 변화 즉, 상전이 온도, 입자의 크기 및 형상 등의 변화에 대해 중점을 두고 조사하였다. 이 때 금속불화물 첨가제로는 가장 일반적인 금속불화물 첨가제로 사용되고 있는  $\text{AlF}_3$ 와  $\alpha$ -알루미나로의 상전이를 촉진시키는 것으로 알려진  $\text{Mn}^{2+}$  이온을 포함하는  $\text{MnF}_2$  그리고 상전이를 지연시키는 것으로 알려진  $\text{Ca}^{2+}$ 를 포함하는

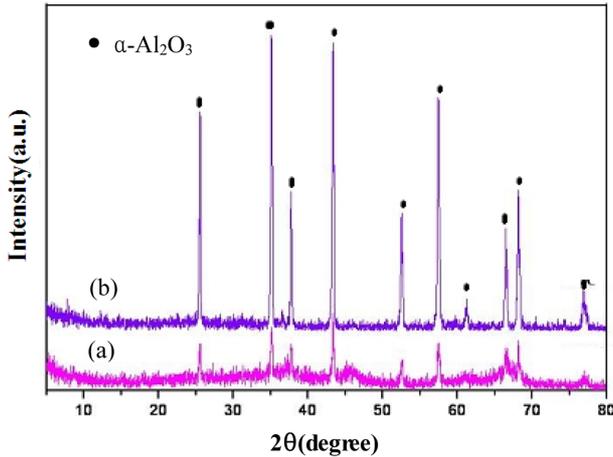


Fig. 4. XRD patterns of the particles obtained using  $\text{MnF}_2$  additive (a) calcination temperature; 800 °C and (b) calcination temperature; 900 °C.

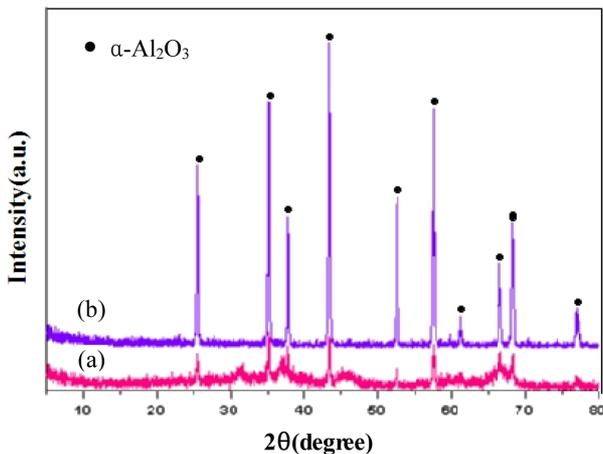


Fig. 5. XRD patterns of the particles obtained using  $\text{CaF}_2$  additive (a) calcination temperature; 900 °C and (b) calcination temperature; 950 °C.

$\text{CaF}_2$ 를 각각 첨가제로 택하여 이들의 영향을 서로 비교하였다.

Figs. 4와 5에는 두 가지 첨가제, 즉  $\text{MnF}_2$ 와  $\text{CaF}_2$ 를 각각 첨가하여 제조한 알루미나 입자들에 대한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 이러한 결과들로부터  $\text{MnF}_2$ 와  $\text{CaF}_2$ 를 첨가하는 경우, 각각 900 및 950 °C에서  $\alpha$ -알루미나로의 완전한 상전이가 일어남을 알 수 있다. 또한  $\text{AlF}_3$ 를 첨가제로 사용한 경우(Fig. 2)의  $\alpha$ -알루미나 상전

이 온도(800 °C)와 비교해 볼 때 상대적으로 상전이 온도가 높다는 것을 알 수 있었다. 그러나 금속불화물 첨가제를 전혀 사용하지 않은 경우(1,100 °C)에 비해서는 3 가지 첨가제를 사용한 경우가 모두 낮은 상전이 온도를 보임을 알 수 있었다[16]. 즉 본 연구의 반응조건하에서는  $\alpha$ -알루미나 제조시 금속 불화물을 첨가하는 경우, 금속 불화물 중의 금속 양이온이 상전이에 미치는 영향보다는 불소 음이온에 의한 상전이 촉진 효과가 상대적으로 더욱 크게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 이때 사용된 금속 불화물 중의 금속 양이온에 따라서도  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도가 차이가 남을 볼 수 있고, 이는 금속 양이온들에 의한 상전이 촉진 혹은 지연 효과가 어느 정도 전체 상전이 과정에 영향을 미친 것으로 생각된다. 앞서 언급한 Okada 등[10]의 연구에 의하면,  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 과정에 첨가된 금속 양이온은 이온 반경이 클수록 상전이 과정에서  $\text{Al}^{3+}$  및  $\text{O}^{2-}$  이온의 확산을 억제하여  $\alpha$ -알루미나로의 상전이를 지연시킴으로써 상전이 온도를 상승시키는 효과를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서도 사용된 금속 불화물 중의 금속 양이온, 즉  $\text{Al}^{3+}$ (0.0535 nm),  $\text{Mn}^{2+}$ (0.0670 nm),  $\text{Ca}^{2+}$ (0.1000 nm) 등의 이온 반경을 비교해 볼 때, 금속 양이온은 이온 반경이 클수록 상전이 온도가 상대적으로 높음을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 세 가지 첨가제 즉,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  등을 사용하여 제조한  $\alpha$ -알루미나 입자들의 SEM 사진을 나타내었다. 3 가지 첨가제를 사용한 경우 모두 판상 형태의  $\alpha$ -알루미나 입자들이 생성되었음을 알 수 있고, 이는 알루미나 결정 성장에 있어서 특정 방향으로의 결정성장을 촉진시키는 불화물 첨가제의 작용에 의한 것으로 생각된다. 반면 이와 같은 불화물 첨가제를 사용하지 않은 기존의 연구에 의하면, 생성되는  $\alpha$ -알루미나 입자들은 판상의 형태를 나타내지 않고 구형 혹은 막대형 입자 형상을 나타냄을 볼 수 있었다[16]. 또한 생성된  $\alpha$ -알루미나 입자들의 크기를 보면  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  등을 사용한 각각의 경우에 있어서 그 크기가 차이가 남을 알 수 있다. HF 첨가제를 이용한 판상의  $\alpha$ -알루미나 입자제조에 대한 연구를 수행한 Hill 등[1]의 연구결과에 의하면, 생성되는 판상  $\alpha$ -알루미나 입자의 크기는 반응초기 불화물 농도에 따라 매우 민감하게 변하는 것으로 발표되고 있다. 즉 불화물의 농도가 낮은 경우에는 판상의 결정 성장을 촉진시키는 데 불소 이온의 농도가 충분하지 못하여 입자 크기가 작으며, 또한 지나치게 불화물 농도가 높은 경우에도 많은 알루미나 입자들의 생성을 유도함으로써 전체 입자들의 평균 크기를 감소시키는 결과를 나타내는 것으로 알려져 있다. Fig. 6의 결과를 보면 세 가지 첨가제 즉,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  등을 각각 첨가한 경우에 있어서  $\text{MnF}_2$ 를 첨가한 경우에 가장 작은 크기의 입자들이 생성

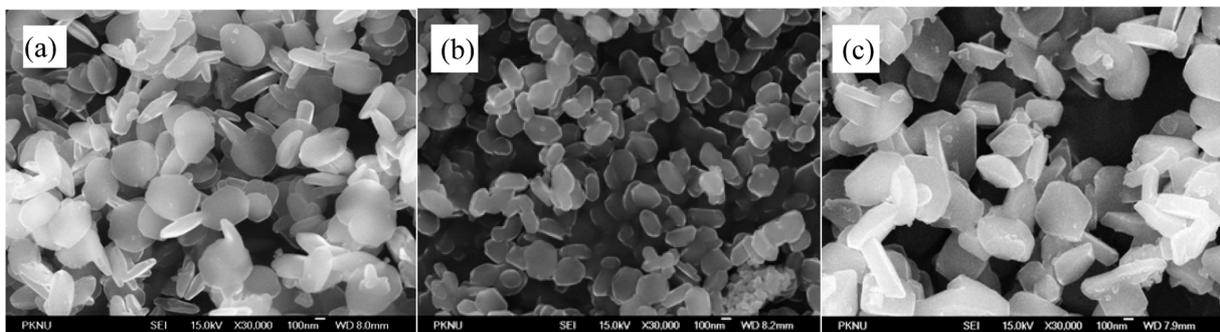


Fig. 6. SEM micrographs of  $\alpha$ -alumina particles obtained (a) using  $\text{AlF}_3$  additive calcined at 800 °C, (b) using  $\text{MnF}_2$  additive calcined at 900 °C, and (c) using  $\text{CaF}_2$  additive calcined at 950 °C.

되었음을 알 수 있다. 이는 본 연구에 있어서 반응초기에 알루미나 전구물질에 대해 동일한 량(1 wt%)의 첨가제들을 각각 투입하였으며, 이 때 전체 분자량이 가장 큰  $MnF_2$ 의 경우가 가장 적은 량의 불소를 투입하는 효과를 나타낼 수 있고 이에 따라  $MnF_2$ 를 첨가한 경우 결정이 성장하는 데 충분한 불소가 공급되지 못하기 때문인 것으로 보여진다.

이상의 결과들로부터  $\alpha$ -알루미나 입자들을 생성시키는 과정에서 적절한 금속 불화물 촉진제를 사용하는 경우, 최종 입자들의 형상 및 크기 그리고 상전이 온도 등을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

질산 알루미늄과 암모니아 용액을 사용하여 침전법으로  $\alpha$ -알루미나를 제조하는 과정에서  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MnF_2$  등의 금속 불화물을 첨가하였으며 이들 첨가제가  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도 및 입자 크기 및 형태 등에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

알루미나 전구물질에 대한 용매로 물과 에탄올을 사용한 경우 모두  $800^\circ C$ 에서 완전한  $\alpha$ -알루미나로의 상전이가 일어남을 알 수 있었고, 따라서  $\alpha$ -알루미나 제조시 사용된 용매는  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도나 상의 조성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그러나 생성된  $\alpha$ -알루미나 입자 크기를 보면 물을 용매로 사용한 경우에 비해 에탄올을 사용한 경우가 입자들의 크기가 다소 작고 입자들 간의 응집이 적게 일어남을 알 수 있었다. 그리고 첨가제 종류에 따라 즉  $AlF_3(800^\circ C) < MnF_2(900^\circ C) < CaF_2(950^\circ C)$ 의 순서로  $\alpha$ -알루미나 상전이 온도가 높았으나, 첨가제를 사용하지 않은 경우( $1,100^\circ C$ )보다는 모두 상전이 온도가 낮음을 알 수 있었다. 이와 같은 상전이 온도 변화 경향은 금속 양이온의 크기 순서, 즉  $Al^{3+}(0.0535\text{ nm}) < Mn^{2+}(0.0670\text{ nm}) < Ca^{2+}(0.1000\text{ nm})$ 와 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다. 3 가지 첨가제를 사용한 경우 모두 판상의  $\alpha$ -알루미나 입자들이 얻어졌으나, 동일한 량(1 wt%)의 첨가제를 사용한 경우에 있어서  $MnF_2$ 를 첨가한 경우에 가장 작은 크기의  $\alpha$ -알루미나 입자들이 생성됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과들로부터  $\alpha$ -알루미나 입자들을 생성시키는 과정에서 적절한 금속 불화물 촉진제를 사용하는 경우, 최종 입자들의 형상 및 크기 그리고 상전이 온도 등을 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 중소기업청의 산학연 기업부설연구소 설치지원사업 연구비 지원으로 수행된 연구결과이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Hill, R. F., Danzer, R. and Paine, R. T., "Synthesis of Aluminum Oxide Platelets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 514-520(2001).
- Lu, H., Sun, H., Mao, A., Yang, H., Wang, H. and Hu, X., "Preparation of Plate-like Nano  $\alpha$ - $Al_2O_3$  using Nano-aluminum Seeds by Wet-chemical Methods," *J. Mater. Sci. Eng., A*, **406**, 19-23(2005).
- Niihara, K., "New Design Concept of Structural Ceramics, Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **99**, 974-982(1991).
- Lu, H. X., Sun, H. W., Li, G. X., Chen, C. P., Yang, D. L. and Lu, X., "Preparation of Platelike Nano Alpha Alumina Particles," *Ceram. Int.*, **31**, 105-108(2005).
- Wu, Y., Zhang, Y., Huang, X. and Guo, J., "Preparation of Platelike Nano Alpha Alumina Particles," *Ceram. Int.*, **27**, 265-268(2001).
- Wu, Y., Zhang, Y., Pezzotti, G. and Guo, J., "Influence of  $AlF_3$  and  $ZnF_2$  on the Phase Transformation of Gamma to Alpha Alumina," *Mater. Lett.*, **52**, 366-369(2002).
- Fu, G., Wang, J. and Kang, J., "Influence of  $AlF_3$  and Hydrothermal Conditions on the Morphologies of  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**, 743-748(2008).
- Zivkovic, Z., Strbac, N. and Sestak, J., "Influence of Fluorides on Polymorphous Transformation of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Formation," *Thermochim. Acta*, **266**, 293-300(1995).
- Li, J., Wu, Y., Pan, Y., Liu, W. and Guo, J., "Influence of Fluorides on the Phase Transition of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Formation," *Ceram. Int.*, **33**, 919-923(2007).
- Okada, K., Hattori, A., Taniguchi, T., Nukui, A. and Das, R. N., "Effect of Divalent Cation Additives on the  $\gamma$ - $Al_2O_3$  to  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Phase Transition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 928-932(2000).
- Odaka, A., Yamaguchi, T., Fujita, T., Taruta, S. and Kitajima, K., "Cation Dopant Effect on Phase Transformation and Microstructural Evolution in  $M^{2+}$ -substituted  $\gamma$ -Alumina Powders," *J. Mater. Sci.*, **43**, 2713-2720(2008).
- Wang, S., Zhai, Y., Li, X., Li, Y. and Wang, K., "Cocprecipitation Synthesis of MgO-doped  $ZrO_2$  Nano Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3577-3581(2006).
- Bell, N. S., Cho, S.-B. and Adair, J. H., "Size Control of  $\alpha$ -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by  $\alpha$ -Alumina and  $\alpha$ -Hematite Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1411-1420(1998).
- Wang, S., Li, X., Wang, S., Li, Y. and Zhai, Y., "Synthesis of  $\gamma$ -Alumina via Precipitation in Ethanol," *Mater. Lett.*, **62**, 3552-3554(2008).
- Kaliszew, M. S. and Heuer, A. H., "Alcohol Interaction with Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1504-1509(1990).
- Kim, H. J., Kim, T. G., Kim, J. J., Park, S. S., Hong, S. S. and Lee, G. D., "Influences of Precursor and Additive on the Morphology of Nanocrystalline  $\alpha$ -Alumina," *J. Phys. Chem. Solid*, **69**, 1521-1524(2008).