

염화알루미늄 증기의 부분가수분해를 통한 알파 알루미나 나노입자 제조

박희경 · 유연석 · 박균영[†] · 정경열

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 부대동 275
(2010년 12월 30일 접수, 2011년 4월 21일 채택)

Synthesis of α -Alumina Nanoparticles Through Partial Hydrolysis of Aluminum Chloride Vapor

Hoey Kyung Park, Youn Sug Yoo, Kyun Young Park[†] and Kyeong Youl Jung

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan-si, Chungnam 330-717, Korea
(Received 30 December 2010; accepted 21 April 2011)

요 약

500 mL 교반탱크반응기 내에서 AlCl_3 증기를 H_2O 증기에 의해 부분 가수분해시켜 30~200 nm 크기의 $\text{AlO}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$ 로 표시되는 구형의 알루미나 전구체 입자를 제조하였다. 반응시간, 교반속도, 반응온도가 생성된 입자의 형상, 크기 등에 미치는 영향을 조사하였다. 반응시간을 20, 60, 300 s로 변화시킨 결과 생성 입자의 형상 및 크기에 별다른 차이가 없었으며, 교반속도를 0, 300, 800 rpm으로 변화시킨 결과 0 rpm에서 입자의 크기가 최대값을 보였고, 반응온도를 180, 190, 200, 240 °C로 변화시킨 결과 190 °C에서 제조된 입자의 크기가 가장 작게 나타났다. 가수분해 생성물 입자를 10 °C/min의 속도로 1,200 °C까지 가열하고 6 시간동안 하소시켜 45 nm 크기의 α 알루미나 입자를 얻었다. 하소과정에서 인접입자 사이의 소결에 의해 입자 형상이 구형에서 벌레모양으로 변환되었다. 하소온도를 1,400 °C로, 승온속도를 50 °C/min 로 증가시키고, 유지시간을 0.5 시간으로 감소시켜 급속 하소시킴으로써 인접입자의 소결을 상당히 감소시킬 수 있었다. AlCl_3 의 가수분해 과정에서 소량의 SiCl_4 또는 TMCTS(2,4,6,8-tetramethylcyclsiloxane) 첨가에 의해 인접입자의 소결 방지 효과가 나타났으나, α 결정 이외에 γ 결정, mullite 결정 등이 함께 생성되었다. 하소과정에서 AlF_3 를 첨가한 결과 육각형 디스크 형상의 α 알루미나 입자가 생성되었다.

Abstract – Spherical alumina precursors represented by $\text{AlO}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$, 30~200 nm in particle diameter, were prepared by partial hydrolysis of AlCl_3 vapor in a 500 ml reactor. Investigated on the particle morphology and size were the effects of the reaction time, the stirring speed and the reaction temperature. The particle morphology and size were insensitive to the reaction time in the range 20 to 300 s. The variation of the stirring speed from 0 to 300 and 800 rpm showed that the particle size was the largest at 0 rpm. As the temperature was varied from 180 to 190, 200, 140 °C, the particle size showed a maximum at 190 °C. By calcination of the as-produced particles at 1,200 °C for 6h with a heating rate of 10 °C/min, α -alumina particles 45 nm in surface area equivalent diameter were obtained. The particle shape after calcination turned wormlike due to sintering between neighboring particles. A rapid calcination at 1400 °C for 0.5 h with a higher heating rate of 50 °C/min reduced the sintering considerably. An addition of SiCl_4 or TMCTS(2,4,6,8-tetramethylcyclsiloxane) to the AlCl_3 reduced the sintering effectively in the calcination step; however, peaks of γ or mullite phase appeared. An addition of AlF_3 to the particles obtained from the hydrolysis resulted in a hexagonal disc shaped alumina particles.

Key words: α -Alumina Particles, AlCl_3 Vapor, Hydrolysis, Calcination

1. 서 론

알루미나는 높은 화학적 안전성과 물리적 성질이 우수하여, 촉매, 연마제, 전자재료 및 바이오세라믹 등 그 활용범위가 첨단산업부

야로 확대되고 있다[1,2,3]. 알루미나를 제조하는 방법으로는 크게 습식법과 건식법으로 구분할 수 있으며, 습식법으로는 Bayer법과 Sol-Gel법, 건식법으로는 불꽃산화법과 분무열분해법이 대표적이다. Bayer법은 보오크사이트(bauxite)를 고농도의 NaOH 용액에 녹여 얻은 NaAlO_2 로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 으로 석출시킨 후 이를 하소시켜 알루미나를 제조하는 방법으로서 상업화된지 100년 이상이 되었다[4]. Bayer법에 의해서는 99.9% 이상의 고순도, 100 nm 이하의 미립 알

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kypark@kongju.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

루미나를 제조하기 어렵다. Sol-Gel법은 Al 원자를 포함하는 전구체를 사용하여 액상에서 반응을 진행시켜 알루미늄 입자를 제조하는 방법으로서[5,6] 고순도화, 미립화가 가능하다.

건식법은 습식법에서 요구되는 여과, 세척, 건조 등을 생략할 수 있는 장점이 있으나, 제조온도가 높다는 단점을 가지고 있다. 불꽃산화(flame oxidation)법에 의한 알루미늄 입자 제조의 경우 AlCl₃의 증기를 화염 속으로 주입시켜 가수분해, 산화반응에 의해 수 나노미터 크기의 수많은 1 차 입자들이 구성되어 되어 있는 무정형 내지 γ 형 알루미늄 응집체를 형성한다[7]. AlCl₃ 증기 대신에 알루미늄수용액을 액적으로 분무하여 화염에 주입하는 방식의 분무열분해법에 의해 30~40 nm 크기의 δ와 α 혼합결정의 알루미늄을 제조한 바 있다[8]. 불꽃산화나 분무열분해법 모두 생성되는 알루미늄의 결정형태가 순수한 α가 아니기 때문에 α 알루미늄을 얻기 위해서는 별도의 하소과정이 필요하다. Yoo 등[9]은 AlCl₃ 증기를 200 °C 정도의 낮은 온도에서 부분 가수분해시켜 알루미늄 중간체를 만든 후 하소하여 α 알루미늄 나노입자를 제조하였는데, 불꽃산화법이나 분무열분해법에 비해 반응온도가 낮아서 입자 사이의 응집이 약하고, 에너지를 절약할 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 Yoo 등[9]의 보고에 포함되지 않았던 가수분해 반응시간, 교반속도, 반응온도가 생성되는 알루미늄 중간체의 형상 및 크기에 미치는 영향을 조사하였으며, 중간체의 α 상으로의 전환과정에서 입자 간 소결을 최소화하기 위한 소결조건의 변화, 첨가제의 도입 등 새로운 하소방법이 모색되었다.

2. 실험

원료로 사용된 AlCl₃(Aldrich, 99.99%)는 상온에서 고체이며 흡습성을 가지고 있는 백색 고체이다. AlCl₃의 증발 및 가수분해에 사용된 실험장치는 시료주입기, 전구체증발 및 반응기, 입자포집기로 구성되어 있다. Fig. 1에 전체적인 개략도를 나타내었다. AlCl₃ 시료주입기는 직경 1/4 인치, 길이 5.4 cm의 스테인레스 파이프에 3 개의 valve를 설치하여 2 개의 공간으로 나누어져 있다. 전구체의 증발과 부분가수분해 반응은 500 ml 용량의 실린더형 티타늄 용기 내에서 순차적으로 일어나도록 하였다. 반응기 내에는 직경 10 cm, 폭 6 cm

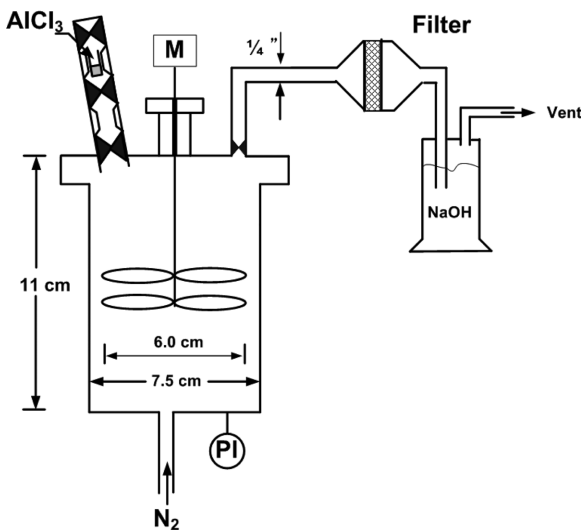


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

의 마그네틱 교반기(45°의 경사각을 이루는 4 개의 날개(blade)로 구성)와 압력센서가 설치되어 있고, AlCl₃ 증발 및 반응에 필요한 온도를 유지시키기 위해 반응기 외벽에 heating jacket을 설치하였다.

Glove box 내에서 0.2 g의 AlCl₃를 유리 boat에 넣고 시료주입기의 상부 공간에 위치시킨 후 상하 2개의 valve를 닫아 공기와의 접촉을 차단한 상태로 외부로 꺼내어 반응기 상부에 연결한다. 시료주입기의 하부 공간 내에 들어 있는 공기를 질소가스로 purge하여 제거한 후 상부 공간에 들어있는 AlCl₃ boat를 하부 공간으로 이동시킨다. 반응기의 온도가 미리 설정한 온도에 도달하면 시료주입기와 반응기가 연결되는 부분에 위치한 밸브를 열어 boat가 중력에 의해 반응기 내부로 낙하하도록 하였다. 반응기에 부착된 압력센서로 측정된 압력을 통해 증발을 관찰하였으며 더 이상의 압력상승이 없으면 증발이 완료된 것으로 간주하고 교반기를 작동시켜 AlCl₃ 증기를 반응기 전체에 분산시킨 후, AlCl₃ 도입과 동일한 방법으로 물 120 μl를 반응기 내로 주입시켰다. 정해진 반응시간 동안 기다린 다음, 반응기의 출구 쪽에 위치한 밸브를 열어 질소 운반가스에 의해 생성된 입자들을 여과지(whatman, 6)가 장착되어 있는 포집기로 이동시켰다. 반응기 출구 입자들의 α 상으로의 상전이를 위해 box 형 전기로에서 하소시켰다.

입자의 형상은 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, MIRA LMH)에 의해 분석하였고, 비표면적 측정은 질소 흡착법을 이용하여 BET(ASAP 2010)로부터 구하였다. SEM image로부터 300 여개의 입자를 선택하여 Image-pro(MediaCybernetics, Image-pro plus 4.0)을 사용하여 입자의 개수 평균크기, 크기분포를 결정하였다. SEM EDX(energy dispersive X-ray)로 생성입자의 반정량분석을 하였으며, 입자의 결정구조는 XRD(X-ray diffraction, SMD 3000)에 의해 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 가수분해반응에 의한 중간생성물 제조

3-1-1. 반응시간의 영향

AlCl₃의 주입량 0.2 g, AlCl₃: H₂O의 몰 비를 1: 4.5로 고정하고, 체류시간, 교반속도, 반응온도에 따른 알루미늄 중간체(AlO_xCl_y(OH)_z) 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응온도 200 °C, 교반속도 800 rpm의 조건에서 반응기 체류시간을 20, 60, 300 s로 변화시켜 보았다. 각각의 체류시간에서 얻어진 알루미늄 중간체의 SEM image 영상을 Fig. 2에 나타내었다. 체류시간에 관계없이 1 차 입자의 형상은 구형에 가까웠으며, 평균 입자크기 측정 결과 20, 60, 300 s에서 각각 64, 56, 65 nm의 크기로 큰 차이를 나타내지 않았다. 이러한 실험 결과는 20 s 이내에 가수분해 반응이 거의 평형상태에 도달한다는 것을 의미한다고 볼 수 있다.

3-1-2. 교반속도의 영향

AlCl₃의 주입량 0.2 g, AlCl₃: H₂O의 몰 비를 1: 4.5, 반응기 체류시간 60 s의 조건에서 반응기내 교반날개의 회전속도를 0 rpm, 300 rpm, 800 rpm으로 변화시키면서 생성된 입자의 특성을 분석하였다. Fig. 3의 SEM image 분석결과 교반을 하지 않은 입자의 구형도가 교반을 하여 얻어진 입자보다 우수하였다. 평균 입자크기는 0 rpm에서 103 nm, 300 rpm에서 65 nm, 800 rpm에서는 70 nm로서 교반하지 않았을 경우의 입자가 가장 크게 나타났다. 그 이유는 교반하지 않을 경우 입자표면으로의 반응물질 전달속도가 떨어져 반응속도가 감소됨에 따

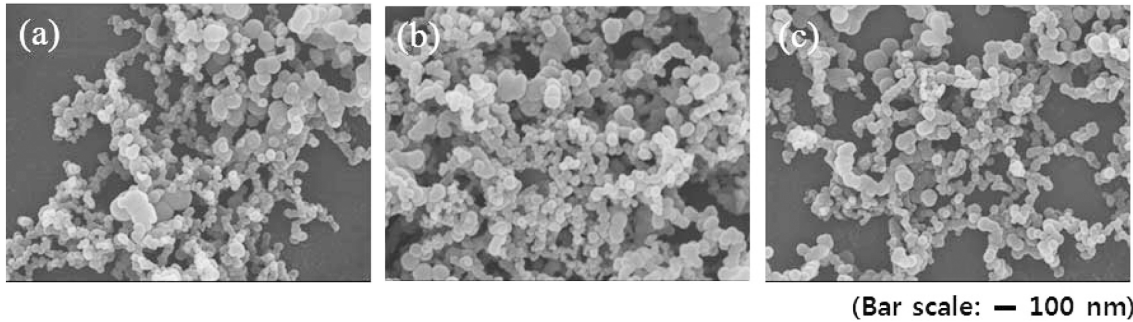


Fig. 2. Scanning electron microscopic images with varying reactor residence time. (a) 20 s, (b) 60 s, (c) 300 s.

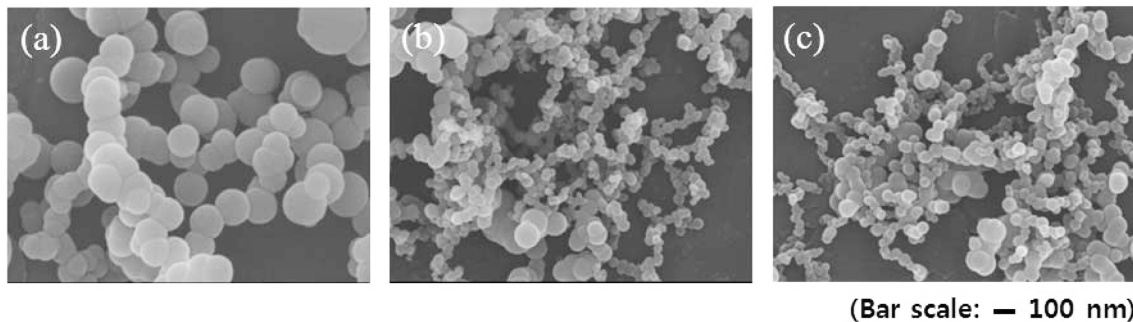


Fig. 3. Scanning electron microscopic images with varying stirring rate. (a) 0 rpm, (b) 300 rpm, (c) 800 rpm.

라 핵 생성속도가 감소되는 결과를 가져온 것으로 판단된다. 따라서 핵의 숫자는 줄어든 반면 입자 1 개당 질량은 증가된 것으로 여겨진다.

3-1-3. 반응온도의 영향

반응온도가 입자 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응기 온도를 180, 190, 200, 240 °C로 변화시키면서, AlCl_3 의 주입량 0.2 g, AlCl_3 : H_2O 의 몰 비 1: 4.5, 반응기 체류시간 60 s, 교반속도를 800 rpm으로 유지하였다. 반응온도가 180, 190, 200, 240 °C로 증가함에 따라 생성입자 내 Al:Cl 원자비는 1:0.58, 1:0.44, 1:0.29, 1:0.29로 200 °C까지는 온도증가에 따라 Cl의 함량이 감소하였으며, 그 이후에는 일정하였다. Fig. 4는 반응온도에 따른 가수분해 생성 입자의 형상을 보여주며, 입자의 평균크기는 180 °C에서 105 nm, 190 °C에서 65 nm, 200 °C에서 70 nm, 240 °C에서 85 nm로 나타났다. 180 °C

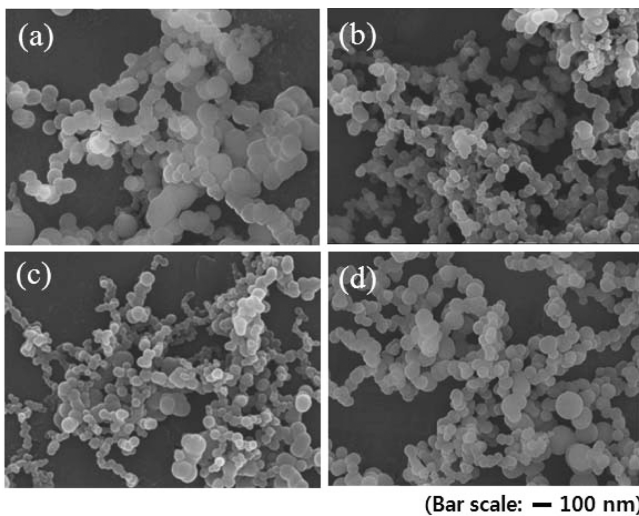


Fig. 4. Scanning electron microscopic images with varying reaction temperature. (a) 180 °C, (b) 190 °C, (c) 200 °C, (d) 240 °C.

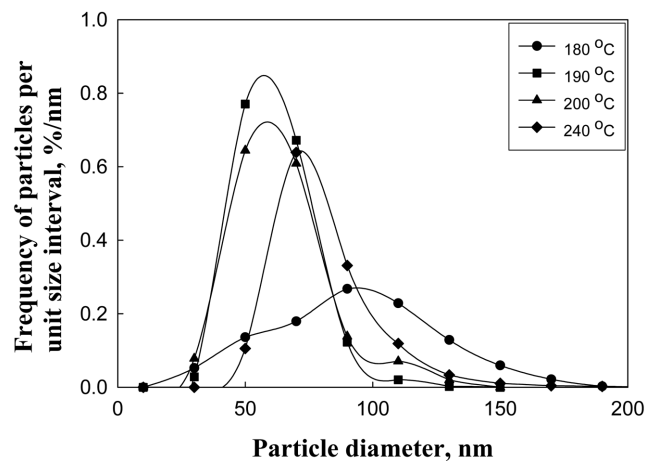


Fig. 5. Particle size distribution at various reaction temperatures.

에서 입자 크기가 큰 이유는 핵생성속도가 상대적으로 낮는데 기인하는 것으로 생각되며, 온도증가에 따라 핵생성속도가 증가함으로써 190 °C에서의 입자 크기가 작아진 것으로 해석할 수 있다. 190 °C 이후 240 °C까지 온도증가에 따라 소폭이기는 하나 일관되게 입자크기가 증가하였다. 그 이유를 명확하게 알 수는 없으나, 온도의 증가에 따라 가수분해 생성물의 포화증기압이 증가함으로써 오히려 핵생성속도가 감소되지 않았나 여겨진다. 이는 수증기로부터 응축에 의한 물방울 생성 시 온도가 높아지면 핵생성 속도가 낮아지는 것과 같은 이치이다. Fig. 5에 온도변화에 따른 입자의 크기분포를 나타내었다. 180 °C의 온도에서 생성된 입자의 크기분포가 가장 넓으며, 190~ 240 °C 온도범위에서의 입자크기 분포는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

3-2. 중간생성물의 하소에 의한 알파 결정화

가수분해 생성물은 염소 등의 불순물을 포함하고 있고, 결정상태

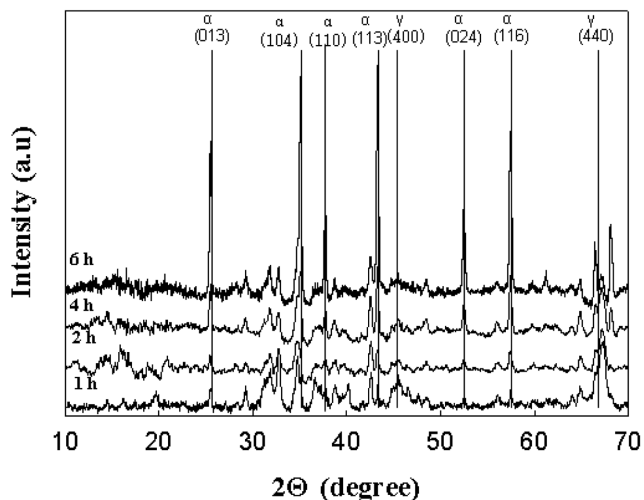


Fig. 6. XRD patterns of particles calcined at 1,200 °C with varying calcination time.

가 비정질이기 때문에 α 알루미늄으로 전환하기 위해서는 하소과정을 거쳐야만 한다. 가수분해 생성물을 직접 하소하는 방안과 입자간 소결 방식을 위한 첨가물 도입 방안이 비교 검토되었다.

3-2-1. 직접 하소

AlCl₃의 주입량 0.2 g, AlCl₃: H₂O의 몰 비를 1: 4.5, 반응온도 200 °C, 교반속도 800 rpm, 반응시간 60 s의 조건에서 얻어진 가수분해 생성물을 10 °C/min의 가열속도로 1,200 °C까지 승온하여 1, 2, 4, 6 시간 동안 하소하였다. Fig. 6에 하소시간에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 1 시간 동안 하소 후 생성된 분말에서는 α 상의 peak가 보이는 하나 강도가 약하고, 하소시간이 증가될수록 peak의 강도가 증가할 뿐만 아니라, 1 시간에서 보였던 γ 상 peak(2θ=45.86)가 사라졌다. 6 시간 동안 하소 후 생성된 입자의 형상을 Fig. 7에 나타내었다. 가수분해 생성물 입자는 구형이었으나, 하소 후 생성된 입자는 입자간 소결현상에 의한 벌레모양(wormlike)의 형상을 보였다. 하소 전과 비교하여 입자 크기는 약간 감소하였는데, 이는 하소 시 질량 감소와 입자의 치밀화에 기인하는 것으로 생각된다. 하소 후 표면적 상당 입경은 45 nm로 측정되었다.

승온속도를 분당 10 °C에서 50 °C로 증가시키는 대신 최종온도를 1,200 °C에서 1,400 °C로, 하소온도 도달 후 유지시간을 6 시간에서 0.5 시간으로 감소시킨 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 입자 간 소결이 현격하게 감소하였고, Fig. 9에 나타낸 바와 같이 α 상의 주요 peak이 뚜렷하였다. 하소시간을 단축시킴으로써 입자간 소결은 현저히 감소되었으나, 하소온도를 증가시켜야 하는 문제점을 갖고 있다.

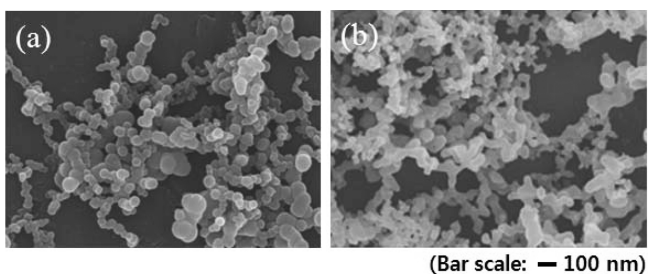


Fig. 7. Comparison of scanning electron microscopic images between as-produced and calcined particles. (a) As-produced particles (b) calcined particles.

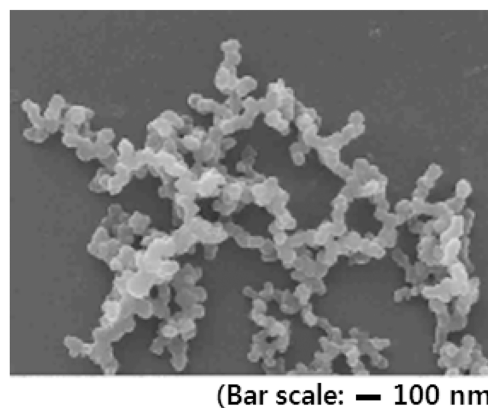


Fig. 8. Scanning electron microscopic image of particles calcined at 1,400 °C for 0.5 h with the heating rate at 50 °C/min.

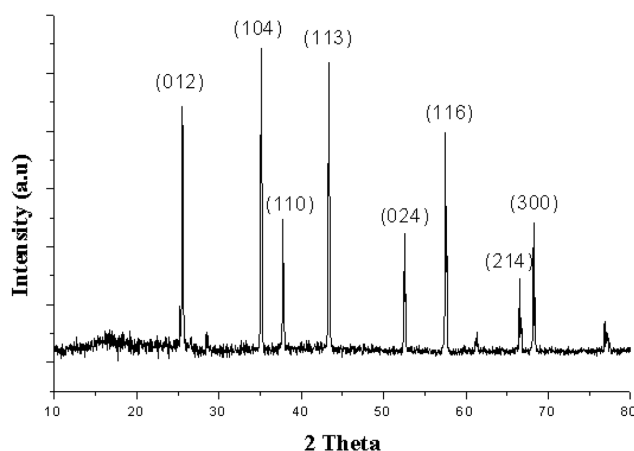


Fig. 9. XRD patterns of particles calcined at 1,400 °C for 0.5 h with the heating rate at 50 °C/min.

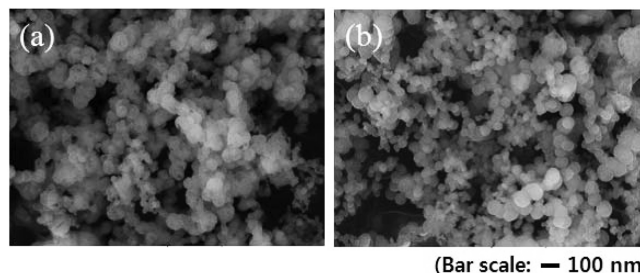


Fig. 10. Scanning electron microscopic images of obtained particles after calcination with additives. (a) SiCl₄ to AlCl₃ molar ratio: 0.1 (b) TMCTS to AlCl₃ molar ratio: 0.1 (Calcination temperature: 1,200 °C, heating rate: 10 °C/min, holding time: 6 h).

3-2-2. 소결억제 첨가제의 영향

AlCl₃의 가수분해 시 AlCl₃ 1 mol 당 SiCl₄ 또는 TMCTS를 0.1 mol 첨가하여 가수분해 생성물 내에 실리콘 성분이 혼입되도록 함으로써 하소과정에서 입자소결 억제효과를 알아보았다. Fig. 10에 나타낸 바와 같이 SiCl₄와 TMCTS가 첨가된 가수분해 생성물은 하소 후 입자간의 소결이 거의 사라졌다. 그러나 Fig. 11에서 보는 바와 같이 하소 후 생성된 입자에서 α 상의 알루미늄 peak 외에 γ 상 또는 mullite 상의 peak가 나타났다. Lee 등[10]도 실리콘 첨가에 의해 소결이 억제되며 α 화가 지연되었다고 보고한 바 있다.

AlF₃를 가수분해생성물의 2.0 wt.%로 첨가하여 10 °C/min 승온속

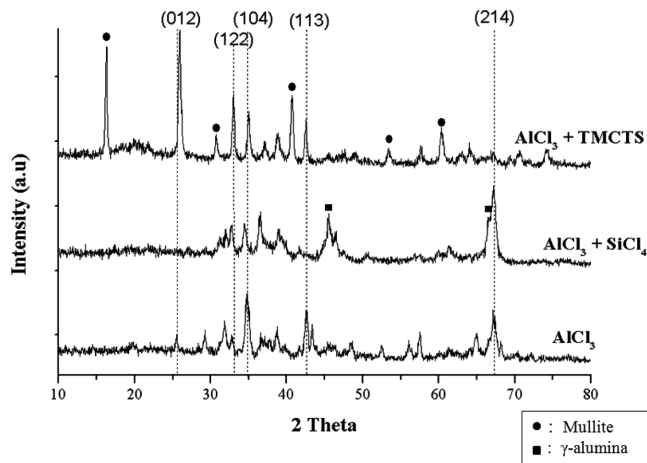
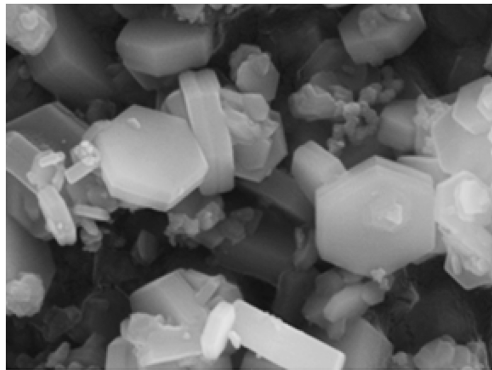


Fig. 11. XRD patterns of calcined particles with SiCl_4 or TMCTS additives.



(Bar scale: — 100 nm)

Fig. 12. Scanning electron microscopic images of obtained particles after calcination with an addition of 2.0 wt.% AlF_3 to the as-produced particles.

도로 1,200 °C에서 6 시간 동안 하소하였다. Fig. 12는 하소 후 입자의 SEM image로서, 하소 후 생성된 입자는 육각형의 디스크 형태를 나타내었다. 이는 하소과정에서 AlF_3 의 첨가의 영향으로 구형의 알루미나 중간체가 새로운 형상의 육각형 모양의 디스크 형태로 변환된 것으로 여겨진다. AlF_3 첨가에 의한 육각형 모양으로의 변환은 이전 연구[11,12]에서도 관찰된 바 있으나, 본 연구에서 얻어진 입자의 크기가 보다 작았다.

4. 결 론

AlCl_3 증기의 부분 가수분해반응에 의해 30~200 nm 크기의 알루미나 중간체를 제조하였다. 알루미나 중간체 입자의 형상 및 크기는 반응개시 20초 이전에 결정되며, 입자의 크기는 교반이 없을 경우 상대적으로 크고, 180~240 °C 범위의 반응온도 구간에서는 190 °C에서 최소값을 보였다. 중간체를 10 °C/min 승온하여 1,200 °C에서 6 시간 하소함으로써 α 상의 알루미나를 얻었으나, 인접입자와의 소결에 의해 입자의 형상이 구형에서 벌레모양으로 변환되었다. 승온속도를 50 °C/min로, 하소온도를 1,400 °C까지 증가시키고, 하소시간을

0.5 시간으로 단축시키는 급속하소에 의해 입자간 소결이 상당히 감소하였다. AlCl_3 의 가수분해 시 SiCl_4 와 TMCTS를 소량 첨가함으로써 가수분해 생성물의 하소과정에서 인접입자간의 소결을 억제할 수 있었으나, 하소 후 생성된 입자에서 α 상 이외에 γ 상과 mullite 상의 peak가 관찰되었다. 하소과정에서 AlF_3 를 첨가하면 하소 후 생성된 입자의 모양이 육각형의 디스크 형태로 변화하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Yang, R. J., Yen, F. S., Lin, S. M. and Chen, C. C., "Microstructure-Controlled Effects on Temperature Reduction of α - Al_2O_3 Crystallite Formation," *J. Cryst. Growth*, **299**, 429-435(2007).
2. Klug, J. and Prochaska, S., "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 750-759(1987).
3. Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., "Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors," *J. AIChE*, **32**(12), 2010-2019(1986).
4. Carbone, T. J., in L. D. Hart(Ed.), Production Processes, Properties, and Applications for Calcined and High Purity Aluminas: Alumina Chemicals, The American Ceramic Society, Inc., 99-108(1990).
5. Park, Y. K., Tadd, E. H., Zubris, M. and Tannenbaum, R., "Size-Controlled Synthesis of Alumina Nanoparticles from Aluminum Alkoxides," *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1506-1512(2005).
6. Jiang, L., Yubai, P., Changshu, X., Qiming, G. and Jingkun, G., "Low Temperature Synthesis of Ultrafine α - Al_2O_3 Powder by a Simple Aqueous Sol-Gel Process," *Ceram. Int.*, **32**, 587-591(2006).
7. Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C. and Zhao, X. L., "Novel Synthesis of Al_2O_3 Nano-Particles by Flame Spray Pyrolysis," *J. Mater. Process. Technol.*, **178**, 270-273(2006).
8. Kilian, A. and Morse, T. F., "A Novel Aerosol Combustion Process for the High Rate Formation of Nanoscale Oxide Particles," *Aerosol Sci. Technol.*, **34**, 227-235(2001).
9. Yoo, Y. S., Park, K. Y., Jung, K. Y. and Cho, S. B., "Preparation of α -Alumina Nanoparticles via Vapor-Phase Hydrolysis of AlCl_3 ," *Mater. Lett.*, **63**, 1844-1846(2009).
10. Lee, J. W., Yoon, H. S., Chae, U. S., Park, H. J., Hwang, U. Y., Park, H. S., Park, D. R. and Yoo, S. J., "A Comparison of Structural Characterization of Composite Alumina Powder Prepared by Sol-Gel Method According to the Promotes," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(4), 503-510(2005).
11. Park, K. Y. and Jeong, J. K., "Manufacture of Low-Soda Alumina from Clay," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4379-4385(1996).
12. Seo, G. S., Lee, S. G., Ahn, B. H., Ju, C. S., Hong, S. S., Park, S. S. and Lee, G. D., "Effect of Metal Fluoride on the Formation of α -Alumina Particles," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 627-631(2010).