



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시.** 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리.** 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지.** 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

鄭美苑教授指導  
碩士學位 請求論文

# $Al_2O_3$ 분말 및 박막의 특성 연구

2008

誠信女子大學校 大學院  
化學科  
李美會

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 및 박막의 특성 연구

鄭美苑 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함.

2007년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

李美會

# 認 准 書

李美會의 碩士學位論文을 認准함.

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

誠信女子大學校 大學院

## 논문 개요

첨가제로 유기 고분자(Pluronic P123, Span80)와 무기 금속(Magnesium, Lanthanum)을 사용하여 졸-겔 법으로  $Al_2O_3$  분말과 박막을 제조하였다. 출발 금속산화물로는 aluminum isopropoxide와 일차증류수를 용매로 사용하여 산 촉매 하에서 졸 용액을 합성하였다. 합성 시 Al과 용매  $H_2O$ 의 몰 비를 1 : 50으로 고정시키고, 첨가제의 종류를 변화시키면서 산화물의 특성을 살펴보았다. 겔 분말에 대한 열분석은 TG/DTA를 이용하였으며, 분말의 구조적 특성과 표면적 변화를 XRD와 BET로 관찰하였다. Al의 국부적 환경을 알아보기 위해  $^{27}Al$  MAS-NMR을 이용하였고, FE-SEM을 통해 분말과 박막의 입자크기와 표면의 균일도를 관찰하였다.

# 목 차

논문 개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

I. 서론.....	1
II. 이론적 배경.....	5
1. 알루미나의 흡착성과 촉매작용.....	5
2. 졸-겔 법(Sol-Gel method).....	8
III. 실험.....	11
1. 시약 및 분석기기.....	11
(1) 시약.....	11
(2) 분석기기.....	13
2. 실험 방법.....	15
2-1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 에 P123 또는 S80의 첨가.....	15
(1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 산화물 용액 합성.....	16
2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 산화물 분말 제조.....	16
3) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 박막 제조.....	16
(2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 에P123 또는 S80의 첨가.....	17
1) P123 또는 S80이 첨가 된 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 산화물 용액 합성.....	17

2) P123 또는 S80이 첨가 된 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 분말 제조.....	17
3) P123 또는 S80이 첨가 된 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 박막 제조.....	17
2-2. Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123 또는 S80의 첨가.....	18
(1) Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	19
1) Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 용액 합성.....	19
2) Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 분말 제조.....	19
3) Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 박막 제조.....	19
(2) Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123 또는 S80의 첨가.....	20
1) P123 또는 S80이 첨가 된 Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 용액 합성..	20
2) P123 또는 S80이 첨가 된 Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 분말 제조..	20
3) P123 또는 S80이 첨가 된 Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 박막 제조..	20
2-3. La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123 또는 S80의 첨가.....	21
(1) La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	22
1) La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 용액 합성.....	22
2) La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 분말 제조.....	22
(2) La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123 또는 S80의 첨가.....	23
1) P123 또는 S80이 첨가 된 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 용액 합성...	23
2) P123 또는 S80이 첨가 된 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 분말 제조...	23
3) P123 또는 S80이 첨가 된 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 산화물 박막 제조...	23
<b>IV. 결과 및 고찰.....</b>	<b>24</b>
1. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 졸 용액과 분말.....	24
2. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 겔 분말의 열적 특성.....	28
3. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말의 특성.....	32

3-1. X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성.....	32
(1) 유기 고분자의 첨가.....	32
(2) 무기 금속의 첨가.....	43
(3) 유기 고분자와 무기 금속의 복합 첨가.....	50
3-2. FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰.....	61
(1) 유기 고분자 첨가.....	61
3-3. BET를 통한 분말의 표면적 관찰.....	65
(1) 유기 고분자와 무기 금속의 첨가.....	65
3-4. <sup>27</sup> Al MAS-NMR을 통한 분말의 관찰.....	67
(1) 유기 고분자의 첨가.....	67
(2) 무기 금속의 첨가.....	71
4. 첨가제에 따른 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 박막의 특성.....	73
4-1. FE-SEM을 통한 박막의 미세구조 관찰.....	73
(1) 유기 고분자 첨가.....	73
(2) 유기 고분자와 무기 금속의 첨가.....	77

<b>V. 결 론</b> .....	84
---------------------	----

참고 문헌

ABSTRACT

## LIST OF TABLES

Table. 1. The main structural types of aluminum oxides and hydroxides... .....	7
Table. 2. Starting materials for experiments.....	12
Table. 3. Lattice cell parameters (Å) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
Table. 4. Lattice cell parameters (Å) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	39
Table. 5. Lattice cell parameters (Å) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	40
Table. 6. Average crystallite size (nm) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
Table. 7. Average crystallite size (nm) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	41
Table. 8. Average crystallite size (nm) of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	41
Table. 9. R-values of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 and S80.....	42
Table. 10. Lattice cell parameters (Å) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
Table. 11. Lattice cell parameters (Å) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
Table. 12. Average crystallite size (nm) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
Table. 13. Average crystallite size (nm) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
Table. 14. R-values of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
Table. 15. Lattice cell parameters (Å) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	54
Table. 16. Lattice cell parameters (Å) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	54
Table. 17. Average crystallite size (nm) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	55
Table. 18. Average crystallite size (nm) of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	55
Table. 19. R-values of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 and S80.....	55
Table. 20. Lattice cell parameters (Å) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	59
Table. 21. Lattice cell parameters (Å) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	59

Table. 22. Average crystallite size (nm) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123.....	59
Table. 23. Average crystallite size (nm) of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80.....	60
Table. 24. R-values of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 and S80.....	60
Table. 25. Thickness of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin film after heat-trea- -ted at (a) 700 °C, (b) 1100 °C, and (c) 1200 °C, respectively... .....	83

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Schematic representation of formation of various Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hydrate..	4
Fig. 2. Acid and base of Alumina surface.....	6
Fig. 3. Dehydration of ethanol on $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surface.....	6
Fig. 4. Flow chart of experimental procedures.....	15
Fig. 5. Flow chart of experimental procedures.....	18
Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.....	21
Fig. 7. FT-IR spectra of (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sol solution, (b), (c) and (d) powder obtained after heat-treated at 150 °C, 400 °C and 700 °C, respective -ly.....	26
Fig. 8. FT-IR spectra of (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) and (c) adding P123 and Span80 powder after heat-treated at 150°C.....	27
Fig. 9. TG/DTA curves of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel powder.....	29
Fig. 10. TG/DTA curves of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 gel powder.....	30
Fig. 11. TG/DTA curves of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with Span80 gel powder.....	31
Fig. 12. X-ray diffraction patterns of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at various temperature.....	34
Fig. 13. X-ray diffraction patterns of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 at various tempera -ture.....	35
Fig. 14. X-ray diffraction patterns of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80 at various tempera -ture.....	36
Fig. 15. X-ray diffraction patterns of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) without additive (b) with P123 (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively.....	37
Fig. 16. Pawley fitting of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by topas2.1 program.....	38

Fig. 17. Pawley fitting of $\text{Al}_2\text{O}_3$ with P123 by topas2.1 program.....	39
Fig. 18. Pawley fitting of $\text{Al}_2\text{O}_3$ with S80 by topas2.1 program.....	40
Fig. 19. X-ray diffraction patterns of Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ at various temperature.....	45
Fig. 20. X-ray diffraction patterns of La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ at various temperature.	46
Fig. 21. Pawley fitting of Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ by topas2.1 program.....	47
Fig. 22. Pawley fitting of La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ by topas2.1 program.....	48
Fig. 23. X-ray diffraction patterns of Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ with P123 at various temperature.....	51
Fig. 24. X-ray diffraction patterns of Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ with S80 at various temperature.....	52
Fig. 25. X-ray diffraction patterns of Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) without additive (b) with P123 (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively.....	53
Fig. 26. X-ray diffraction patterns of La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ with P123 at various temperature.....	56
Fig. 27. X-ray diffraction patterns of La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ with S80 at various temperature.....	57
Fig. 28. X-ray diffraction patterns of La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) without additive (b) with P123 (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively.....	58
Fig. 29. FE-SEM micrographs of surface $\text{Al}_2\text{O}_3$ powder after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 900 °C, (c) 1100 °C and (d) 1200 °C.....	62
Fig. 30. FE-SEM micrographs of surface $\text{Al}_2\text{O}_3$ with P123 powder after heat-treated at (a) 700 °C, and (b) 1200 °C.....	63
Fig. 31. FE-SEM micrographs of surface $\text{Al}_2\text{O}_3$ with S80 powder after	

heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1200°C and (b) 1200 °C(×1,200).....	64
.....	
Fig. 32. BET results of powders heat-treated at 700 °C and 1200 °C....	66
Fig. 33. <sup>27</sup> Al MAS-NMR spectra of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder at various temperature.	
.....	69
Fig. 34. <sup>27</sup> Al MAS-NMR spectra of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 powder at various temperature.....	69
Fig. 35. <sup>27</sup> Al MAS-NMR spectra of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80 powder at various temperature.....	70
Fig. 36. <sup>27</sup> Al MAS-NMR spectra of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder at various temperature.....	72
Fig. 37. <sup>27</sup> Al MAS-NMR spectra of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder at various temperature.....	72
Fig. 38. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.....	74
Fig. 39. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200°C, respectively.....	75
Fig. 40. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.....	76
Fig. 41. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c)	

	1200 °C, respectively.....	78
Fig. 42.	FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b)1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.....	79
Fig. 43.	FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c)1200 °C, respectively.....	80
Fig. 44.	FE-SEM micrographs of surface and cross section of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b)1100 °C and (c)1200 °C, respectively.....	81
Fig. 45.	FE-SEM micrographs of surface and cross section of La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c)1200 °C, respectively.....	82

# I . 서 론

순수한  $Al_2O_3$ 는 경도, 내식성, 절연성, 전열성, 내열성과 투과성 등이 우수하며, IC기판, 고압 나트륨 램프용관, 축받침, 도가니, 절삭공구, 연마재, 및 보석 등에 사용된다.<sup>1,2</sup>  $Al_2O_3$ 는 의학용 재료로서도 우수한 물질이며, 그 특징으로는 전해질 용액 중에서 화학적으로 안정하여 체액과 접촉시켜도 이온으로 용출되지 않으므로 무독성이다.  $Al_2O_3$ 의 산소 이온은 물의 수소 이온과 수소 결합이 가능하여 친수성으로 조직과의 친화성이 크다. 내열성이 있어 체내에 넣기 전 쉽게 고온 멸균 소독이 가능하고 기계적 강도가 커서 경조직 대체 재료로 장기간 이용할 수 있다. 내마모성이 있으며 마찰 계수가 작아 인공 관절의 접촉면에도 사용가능하다.<sup>1</sup> 또한 세라믹 물질로서도 넓게 이용된다.<sup>3</sup> 알루미늄 알콕사이드와 물과의 가수분해 및 중축합반응에 의해 생성된 보헤마이트 입자는 열처리 온도에 따라  $AlO(OH)$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\delta-Al_2O_3$ ,  $\theta-Al_2O_3$  그리고  $\alpha-Al_2O_3$ 로의 상전이를 한다.<sup>3-8</sup> 상전이는 전구체와 열처리 온도에 강하게 의존한다.<sup>4</sup> 소성에 의한 상전이 과정을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>9,10</sup> 알루미나의 전이 특성은 과거 수십 년 이상 광범위하게 연구 되었으며, 연구는 알루미나의 탈수산화, 변형과정, 표면 결정구조의 결합, 화학적 반응성, 다공성, 비표면적에 관심을 가지고 수행되었다.<sup>5</sup>  $\gamma$ 에서  $\delta$ 로의 상전이는 Wilson과 Stacey에 따르면 사면체자리 위의 공격자 점들이 무질서하게 분포되어져 나타난다고 하였으며,  $\delta$ 에서  $\theta$ 로의 상전이는 입방최밀충진(cubic close packed) 산소 배열 내에서 Al이 이온의 재배열에 의해서 나타난다고 하였다.<sup>11</sup> 또한 Schaper와 Yokokwa 등에 의하면  $\gamma-Al_2O_3$ 가  $\alpha-Al_2O_3$ 로의 상전이는 입방최밀충진( $\gamma, \delta, \theta$ 상)으로부터 육방최밀충진( $\alpha$ 상)으로의 변화가 산소의 재배열을 필요로 하기 때문이라고 보고하였다.<sup>12-14</sup>  $\gamma-Al_2O_3$ 는 스피넬(spinel)

의 결합 구조로서 다공질체로 얻어지며, 촉매나 촉매 담체 또는 흡착제로 사용된다.<sup>1,2,4,6,15</sup>

촉매 담체는 사용온도 범위에서 안정하여 담체 자체의 소결이 일어나지 않아야 하며, 표면적이 넓고 적합한 공극구조를 가져 촉매성분을 균일하게 보유할 수 있어야 하고, 표면 활성점이 많아 촉매 성분을 화학적으로 안전하게 담지 해야 한다. 외부 불순물에 의한 부속 반응이 일어나지 않기 위해 고순도 이면서 물리적 힘에 변형되지 않도록 기계적 강도가 높고 가격 또한 저렴해야 한다.<sup>16,17</sup>  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 담체가 갖추어야 할 조건을 충분히 갖춘 물질이나 표면 활성점이 많은  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 900 °C 이상의 고온에서는 활성점이 급격하게 줄어들게 되어 촉매로서의 기능을 원활히 하지 못한 문제점이 있다. 활성점이 줄어들게 되는 것은 표면적의 변화와 깊은 관련이 있다. 표면적의 변화는 여러 요소에 의해 영향을 받는데, 물질 고유의 특성인 녹는점과 상변화 그리고 외부적으로는 증기압과 산소 압 등에 영향을 받는다. 온도에 상승은 상변화를 가져오며 입자간의 회합을 하게하고 표면적의 감소를 초래한다. 이러한 소결에 따른 표면적 감소는  $\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma \rightarrow \alpha, 1100 \text{ }^\circ\text{C})$ 와  $\text{TiO}_2(\text{anatase} \rightarrow \text{rutile}, 700 \text{ }^\circ\text{C})$ 에서 볼 수 있다. 자동차 배기가스 조절, 메탄 증기 개질, 촉매 연소 등과 같은 고온 과정에서의 소결은 촉매의 비활성을 일으키는 심각한 문제 중의 하나이다. 엄격한 조건하에서 열적 안정성은 가스터빈, 가스보일러, 연소 촉매에도 요구된다. 이처럼 열적안정성은 상업적으로도 중요한 문제이나 지금까지도 해결하지 못한 중요한 과제로 남아있다.<sup>7</sup> 이를 개선하기 위하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적 안정성을 향상 시킬 수 있는 많은 물질들 중 란타늄, 마그네슘, 실리콘 등을 첨가시키는 많은 연구가 진행 중이다.<sup>5,7,18</sup> 마그네시아는 2500 °C 이상의 높은 녹는점을 가지며, 따라서 고온에서도 안정한 표면적을 갖는다.<sup>7</sup> 란타늄의 첨가는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 안정하게 해주며, 란타늄과

알루미늄 이온 사이에 상호작용과 사면체 대칭 안에서 알루미늄 이온 공간 배열을 만든다.<sup>19</sup>

본 연구에서는 촉매 또는 촉매 담체로 사용되는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적 안정성을 향상시키기 위해 첨가제로 유기 고분자와 무기 금속을 선택하여 실험을 진행 하였다. 합성 방법으로는 큰 비표면적을 가질 수 있고, 저온에서 합성하기가 쉬우며, 순도를 높일 수 있는 졸-겔 방법을 선택하였다.<sup>4</sup> 출발물질로는 금속 알콕사이드 Aluminum isopropoxide를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전구체로 사용하였다. 용매로는 일차 증류수를 선택하여 산 촉매 하에서 합성하였다. 합성 시 Aluminum과 용매인  $\text{H}_2\text{O}$ 와의 몰 비는 1:25, 30, 40, 50, 70, 100의 비율로 각각 합성을 하였다. 합성물질은 요변성이 강한 특징이 있어 합성 후 시간 차에 의해 겔 상태에서 기계적 충동으로 인한 졸 상태로 변하게 된다. 요변성에 의해 변하는 합성 물질을 스핀 코팅을 하였을 때 가장 적합한 비율로 1 : 50으로 고정시켰고, 유기 고분자 또는 금속 첨가제의 종류를 달리하여 산화물의 특성을 살펴보았다. 유기 고분자로는 Poly(ethylene glycol)<sub>20</sub>poly(propylene glycol)<sub>70</sub>poly(ethyleneglycol)<sub>20</sub>(P123), Sorbitane monooleate(S80), Poly(ethylene glycol)(PEG) 그리고 Tween80(T80)을 사용하여 1wt%에서 5wt%로 테스트를 한 결과 P123 5wt%, S80 1wt%를 첨가 하였을 때 스핀 코팅에 가장 적합하였다. 합성된 졸 용액이 가수분해와 축합반응을 거쳐 무기망목 구조를 형성 후 150 °C로 건조하여 얻은 겔 분말을 400 °C 그리고 700 °C에서 열처리 하여 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)로 온도에 따른 분말의 특성을 관찰 하였다. 겔 분말의 유기물 분해온도 및 결정상의 생성을 TG/DTA(Thermogravimetry/Differential thermal analysis)를 통해 알아보았다. 분말의 결정구조, 미세구조 그리고 Al의 배위수를 XRD(X-ray Diffractometer), FE-SEM(Field-Emission Scanning Elec-

tron Microscopy) 그리고  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR로 관찰하였고, BET(Brunauer-Emmett-Teller surface analyzer)로 표면적을 측정하였다. 합성된 졸 용액을 단결정인 silicon wafer 위에 스핀코팅(spin coating)하여 박막을 제조하였고, FE-SEM을 이용하여 박막의 두께와 표면의 형태를 관찰 하였다.

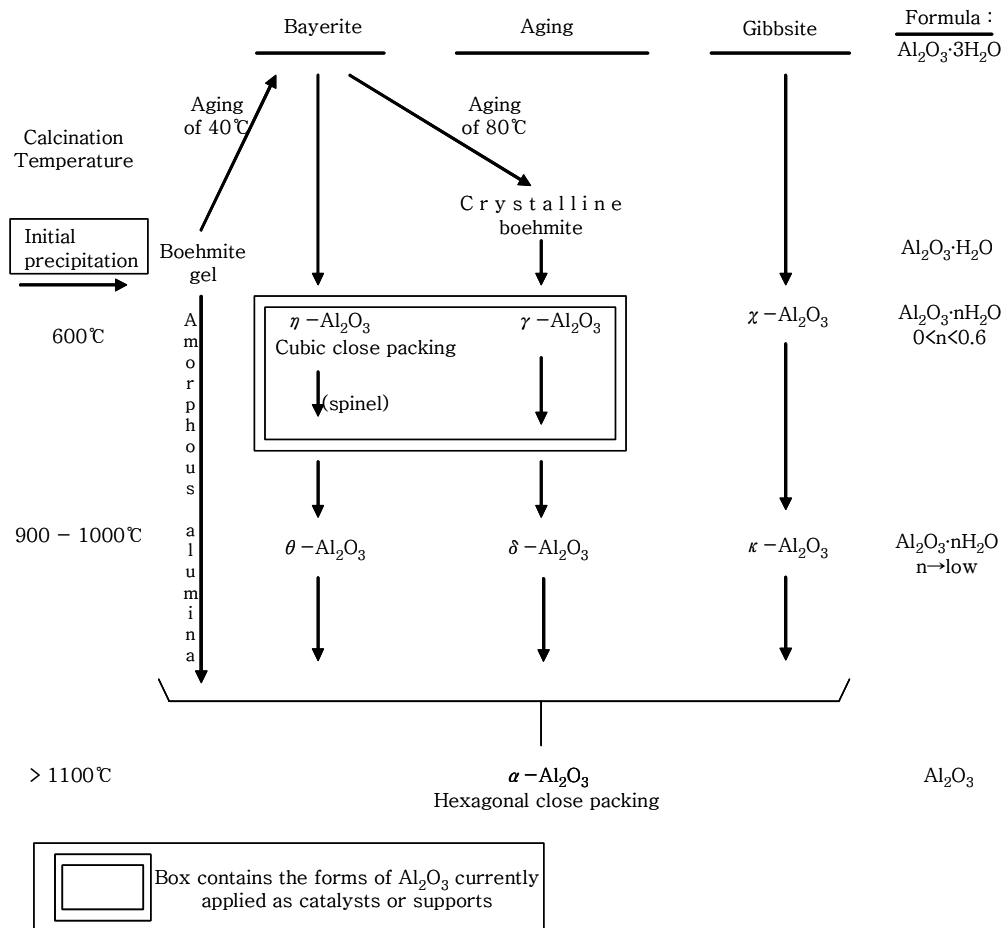


Fig. 1. Schematic representation of formation of various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hydrate.<sup>9,10</sup>

## II . 이론적 배경

### 1. 알루미나의 흡착성과 촉매작용

흡착제나 촉매로 사용되는  $Al_2O_3$ 의 입자 표면은 화학결합이 절단된 곳이므로 높은 에너지 상태에 있다. 이온 결정의 표면에서 양이온과 음이온은 모두 전하가 과잉 상태이므로, 이것을 중화하기 위하여 이온의 분극에 의한 재배치가 일어나게 된다. 즉, 분극에 의해 생긴 전하를 중화하려는 작용으로서 음이온이 격자 위치보다 바깥쪽으로 벗어나고, 반대로 양이온은 안쪽으로 벗어나므로 표면 부근의 격자 스트레인이 생기게 된다. 그러나  $Al_2O_3$ 와 같은 산화물에서  $Al^{3+}$ 는 소형의 양이온으로 전하도 높고, 따라서 결합에너지도 크며  $O^{2-}$ 이온은 강하게 분극 되어 이동하기가 어려우므로 표면 에너지도 매우 높게 된다. 따라서 활성 표면의 에너지를 낮추는 공정으로서 흡착성이나 촉매작용이 나타나게 된다. 충분히 건조시킨  $\gamma-Al_2O_3$ 나 실리카 겔이 건조제로서 다량의 수분을 흡착하는 것은 이미 잘 알려져 있으며, 그 기구는 물 분자에 의해 표면 전하가 중화되어 표면이 산이나 염기로 작용하기 때문이라고 설명되고 있다.<sup>1</sup>

$Al(OH)_3$ (gibbsite)를 가열 탈수하면  $AlOOH$ (boehmite)를 거쳐  $\gamma-Al_2O_3$ 로 되는데 이상은 스피넬형의 결합 구조로서, 많은 양이온 동공을 갖고 있어서 대단히 불안정하다.<sup>1,4,6</sup> 가열 탈수에 수반하여 생기는 알루미나 수화물 표면의 불완전 격자 생성과 산성점 및 염기성점의 발생과정을 Fig. 2에 나타내었다. 여기서, 루이스 산(Lewis acid)은 전자쌍을 받아들이는 산성점이고, 브렌스테드 산(Brönsted acid)은 프로톤( $H^+$ )을 방출하는 산성점이다.<sup>1,14</sup> 완전히 탈수한  $\alpha-Al_2O_3$ 는 전혀 활성을 갖지 않는다.  $\gamma-Al_2O_3$ 가 알콜을 흡착하고,

이것을 탈수하는 과정을 Fig. 3에 나타내었다.<sup>1</sup>

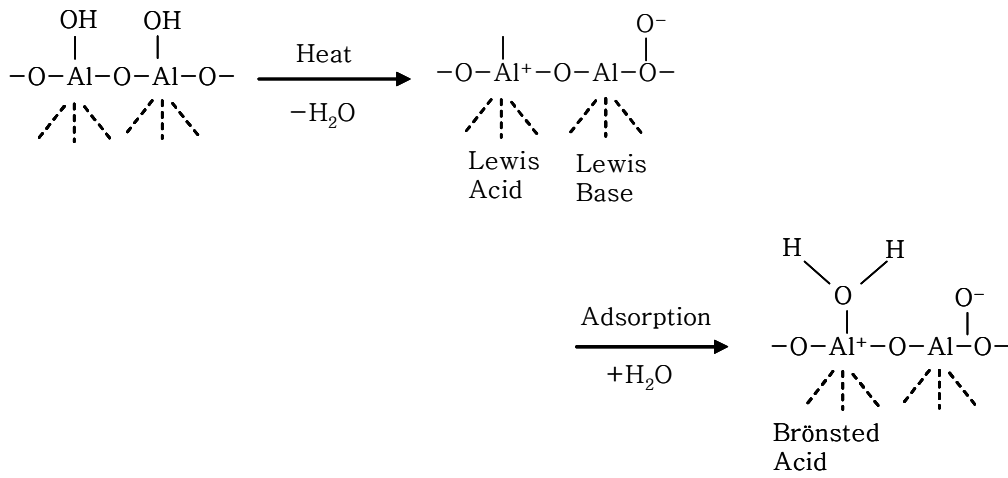


Fig. 2. Acid and base of Alumina surface.<sup>1</sup>

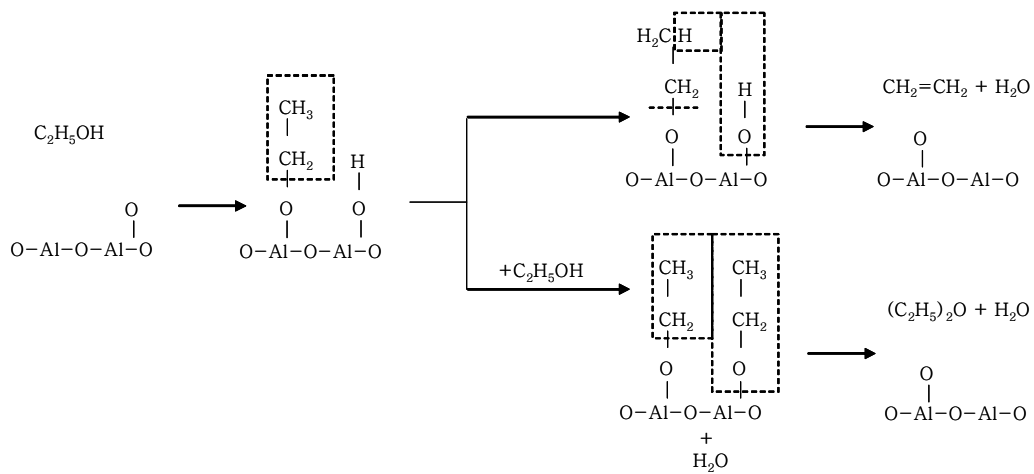


Fig. 3. Dehydration of ethanol on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface.<sup>1</sup>

알루미나의 종류를 아래 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. The main structural types of aluminum oxides and hydroxides.<sup>20</sup>

Formula	Mineral name	Idealized structure
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corundum	hcp O with Al in two-thirds of the octahedral sites
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Diaspore	hcp O (OH) with chains of octahedra stacked in layers interconnected with H bonds, and Al in certain octahedral sites
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Bayerite	hcp (OH) with Al in two-thirds of the octahedral sites
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	ccp O defect spinel with Al in $21\frac{1}{3}$ of the 16 octahedral and 8 tetrahedral sites
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Boehmite	ccp O (OH) within layers; details uncertain
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsite	ccp OH within layers of edge-shared $\text{Al(OH)}_6$ ; octahedra stacked vertically via H bonds

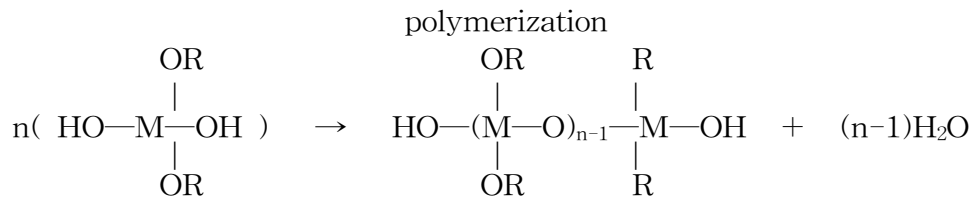
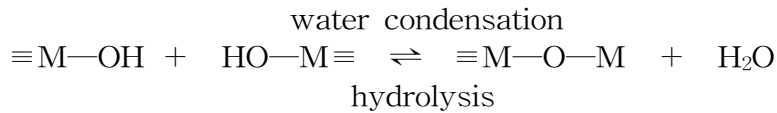
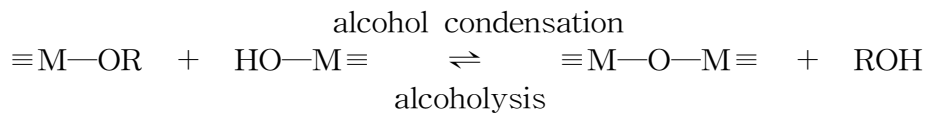
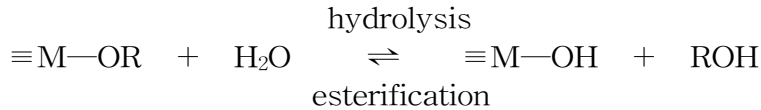
## 2. 졸-겔 법 (Sol-Gel method)

졸-겔 법은 유리와 세라믹의 제조에 매우 유용한 방법으로 최근에 과학과 공업기술적인 면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>21,22</sup> 특히 졸-겔 박막 코팅은 광학재료, 센서, 보호재료, 초전도성 필름, 반도체 재료 그리고 태양전지 등에 다양하게 사용되고 있고 다성분 혼합계의 제조에도 유용한 방법으로 용액상태의 분자수준에서 여러 성분을 혼합할 수 있다.<sup>23-30</sup>

졸-겔 법을 이용하여 산화물 박막을 제조할 수 있다는 가능성은 1930년대에 제안되었으며, 출발물질로 금속 알콕사이드를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기망목구조를 얻는 공정이다. 출발물질인 금속 알콕사이드는 물과 급격히 반응하므로 반응성을 조절해야 하는데 출발물질과 용매의 성질과 양, 가수분해 반응의 조건, 몰농도, 촉매, 혼합순서 및 pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 되므로 가수분해속도를 지연시키기 위해 용매에 희석시켜 사용하거나 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가한다. 또한 금속 알콕사이드(metal alkoxide)를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통해 박막을 제조할 경우, 겔이 겔화(gelation)되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 선구물질(precursor)의 농도 등을 조절하여 극복될 수 있다.<sup>31</sup>

졸-겔 법은 유기 및 무기 금속 화합물로부터 출발하여 용액 중에서 가수분해와 중합반응을 거쳐 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 용액을 만든 후, 연속적인 반응에 의해 균일한 조성의 겔 용액을 만드는 방법이다. 이 겔 용액을 소성처리하거나 기판에 입히면 각각 겔 분말과 박막을 얻을 수 있고, 후속 열처리 과정을 통하여 다양한 구조의 분말과 박막을

얻을 수 있다. 졸-겔 과정은 가수분해, 알코올 축합, 물 축합, 중합반응으로 이루어지는데 이 과정을 도식화하면 다음과 같다.<sup>32</sup>



졸-겔 법의 출발물질로는 가용성의 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물 등이 있지만 주로 금속 알콕사이드를 사용한다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중합되어 겔을 형성하며, 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자가 성장할 때 화학 반응속도를 조절할 수 있는 장점이 있다.<sup>33</sup> 그러나 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도

를 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 것이 단점이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다.

졸-겔 방법은 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 첫째, 방법이 간단하면서도 박막을 균열 없이 대량으로 제조할 수 있기 때문에 화학적, 기계적 표면 처리, 광학소자, 전자기 소자 그리고 촉매 등을 제조하는데 가장 보편적으로 사용되고 있다.<sup>34,35</sup> 둘째, 저온 합성이 가능하다. 조건을 선택하면 용융법에 비해 매우 낮은 온도에서 유리를 합성할 수 있으며, 미분말을 이용하여 세라믹스를 제조하는 경우에는 종래의 고상법에 비하여 매우 낮은 온도에서 치밀하게 소결할 수 있다. 셋째, 반응을 용액에서 출발하기 때문에 다성분계에서 원료가 분자준위, 원자준위에서 혼합되어 균질성이 향상된다. 따라서 유리제조의 경우 용액 전체의 균질성이 증가하며, 다결정 세라믹스 제조에서도 고순도의 균일한 조성을 가질 수 있게 된다. 넷째, 새로운 조성의 재료 합성이 가능하다. 결정화나 분상으로 인하여 종래의 유리 응용법으로는 균질한 유리가 되지 않는 조성을 유리화하는 것이 가능하다. 다섯째, 미립자 세라믹스의 합성이 가능하다. 미립자로 단분산성의 원료를 만드는 것이 가능하기 때문에, 입경이 고른 고성능의 소결체를 만들 수 있다. 여섯째, 생산효율의 향상을 기대할 수 있다. 기능성 재료의 합성에 사용되고 있는 화학 기상 증착법이나 sputtering 등에 비하여 생산효율을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>36-40</sup>

### Ⅲ . 실 험

#### 1. 시약 및 분석기기

##### (1) 시약

출발물질로 금속 알콕사이드인 Aluminum isopropoxide 분말을, 용매로는 일차 증류수를 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity(%)	Source
Aluminum isopropoxide	$\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	204.25	98.0	Aldrich
Magnesium acetate	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	214.46	98.0	Junsei Chemical
Lanthanum(III) nitrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.01	99.99	Alfa Aesar
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	61.10	99.5	Aldrich.
Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) [P123]	$\text{H}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_x$ $[-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_y$ $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_z\text{OH}$ EO:PO:EO=20:70:20	5,800	99.0	Aldrich.
Sorbitane monooleate(Span80) [S80]	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	428.62	-	Sigma

## (2) 분석기기

### \* FT-IR Spectroscopy 측정 :

분자운동에 따른 화합물의 구조변화와 반응의 중간단계를 알아보기 위해 적외선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)을 수행하였다. 분말 분석 시 KBr과 시료는 각각 질량비율 30대 1로 혼합하여 디스크형으로 만들어 4000~500  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 측정하였다.

### \* Thermal Analyzer (TG/DTA) 측정 :

분말의 조성변화에 의한 상의 형성과 유기물의 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하기 위하여 TG/DTA(Thermogravimetry/Differential thermal analysis, Shiadzu-TA50)를 사용하였다. 시료의 양은 약 8.5 mg, 온도는 상온에서부터 1200  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온을 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰으며, 질소 하에서 수행하였다.

### \* XRD 측정 :

분말 및 박막에 대한 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)의 detector type은 LynxEye, detectors는 PDS로  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 주사범위  $2\theta = 10\sim 80^{\circ}$ , scan step은  $0.02^{\circ}$  그리고 scan time은 0.2 s의 조건에서 수행하였다.

### \* FE-SEM 측정 :

분말과 박막의 분포, 입자형태 등을 알아보기 위해서 전계방사 주사 전자

현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi S-48000)으로 가속전압 0.5~30 kV에서 측정하였다.

\* BET 측정 :

분말의 표면적 및 기공 크기를 알아보기 위하여 비표면적분석기(Brunauer-Emmett-Teller surface analyzer, Micromeritics ASAP-2010)로 측정하였다.

\*  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR 측정 :

분말의 Al의 배위체를 알아보기 위하여 NMR(Nuclear Magnetic Resonance, Varian NMR System 500MHz, solid state, 자기장: 11.74T)로 Spinning Speed: 9~15kHz에서 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123 또는 S80의 첨가

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 4에 도시하였다.

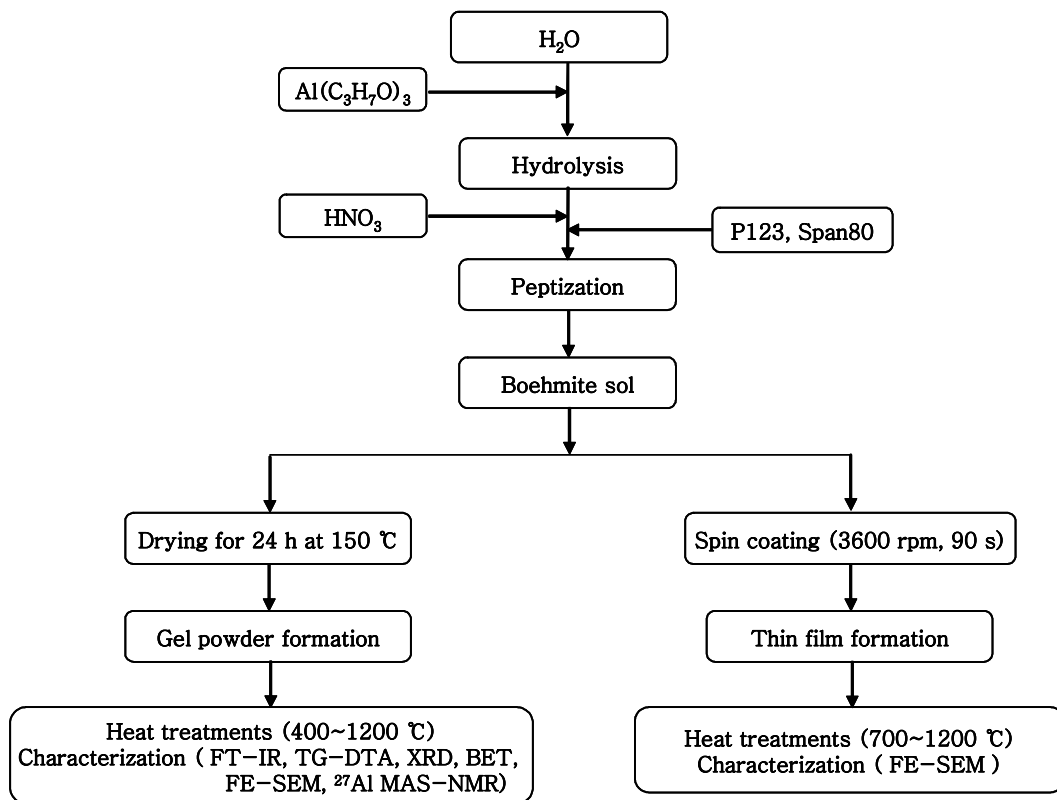


Fig. 4. Flow chart of experimental procedures.

## (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 용액 합성

용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.21 g (0.05 mol)를 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)에 첨가 하여 85 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80 °C에서 2 시간 동안 교반시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 분말 제조

안정한 졸 용액을 150°C vacuum oven에서 12 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 300, 400, 500, 700, 900, 1100 그리고 1200 °C에서 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM <sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

### 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 3600 rpm의 회전 속도로 90초 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 150°C에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀 코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 700, 1100 그리고 1200 °C에서 각각 1 시간 동안 열처리 한 뒤 FE-SEM을 통하여 박막의 표면과 두께를 관찰하였다.

## (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123 또는 S80 첨가

### 1) P123 또는 S80이 첨가 된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 용액 합성

P123이 첨가 된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.21 g (0.05 mol)과 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)를 85 °C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80°C에서 2 시간 동안 교반시킨 후 5 wt%의 P123 또는 1 wt%의 S80을 합성용액에 첨가하고 24 시간 동안 실온에서 교반시킨 후 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) P123 또는 S80이 첨가 된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 분말 제조

안정한 졸 용액을 150 °C vacuum oven에서 12 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 300 °C에서 1200 °C까지 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM <sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

### 3) P123 또는 S80이 첨가 된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 3600 rpm의 회전 속도로 90초 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 150 °C에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀 코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 700, 1100 그리고 1200 °C에서 각각 1 시간 동안 열처리 한 뒤 FE-SEM을 통하여 박막의 표면과 두께를 관찰하였다.

## 2-2. Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123 또는 S80의 첨가

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 5에 도시하였다.

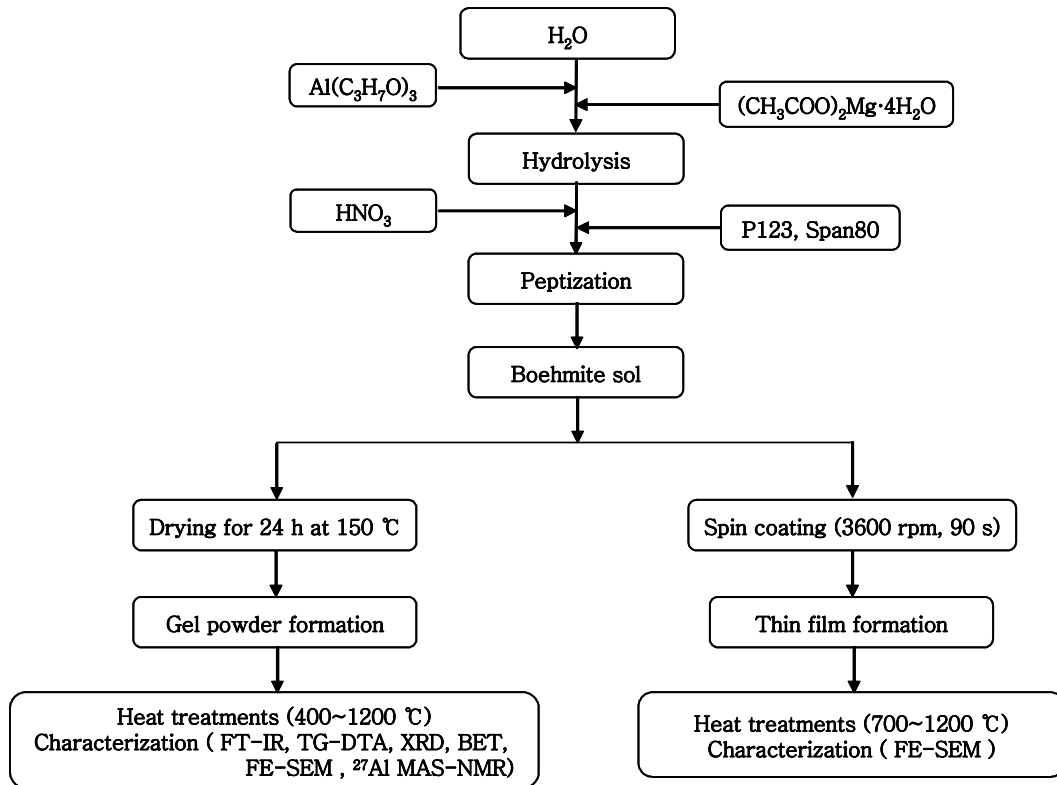


Fig. 5. Flow chart of experimental procedures.

## (1) Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1) Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 용액 합성

Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.21 g (0.05 mol)과 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)를 85℃에서 30 분 동안 환류 시킨 후 magnesium acetate (2.5 mmol)를 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 교반 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80 ℃에서 2 시간 동안 교반 시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시켜 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 분말 제조

안정한 졸 용액을 150 ℃ vacuum oven에서 24 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 ℃/min으로 하여 300 ℃에서 1200 ℃까지 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM <sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

### 3) Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 3600 rpm의 회전 속도로 90초 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 150 ℃에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀 코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 700, 1100 그리고 1200 ℃에서 각각 1 시간 동안 열처리 한 뒤 FE-SEM을 통하여 박막의 표면과 두께를 관찰하였다.

## (2) Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 P123 또는 S80의 첨가

### 1) P123 또는 S80이 첨가 된 복합 산화물 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액 합성

P123이 첨가 된 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.213 g (0.05 mol)과 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)를 85°C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 magnesium acetate (2.5 mmol)를 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 교반 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80°C에서 2 시간 동안 교반 후 5 wt%의 P123 또는 1 wt%의 S80을 합성용액에 첨가하고 실온에서 24 시간 동안 교반시킨 후 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) P123 또는 S80이 첨가 된 복합 산화물 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액을 150 °C vacuum oven에서 24 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 300 °C에서 1200 °C까지 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM<sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

### 3) P123 또는 S80이 첨가 된 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 3600 rpm의 회전 속도로 90초 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 150 °C에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀 코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 700, 1100 그리고 1200 °C에서 각각 1 시간 동안 열처리 한 뒤 FE-SEM을 통하여 박막의 표면과 두께를 관찰하였다.

### 2-3. La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123 또는 S80의 첨가

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 6에 도시하였다.

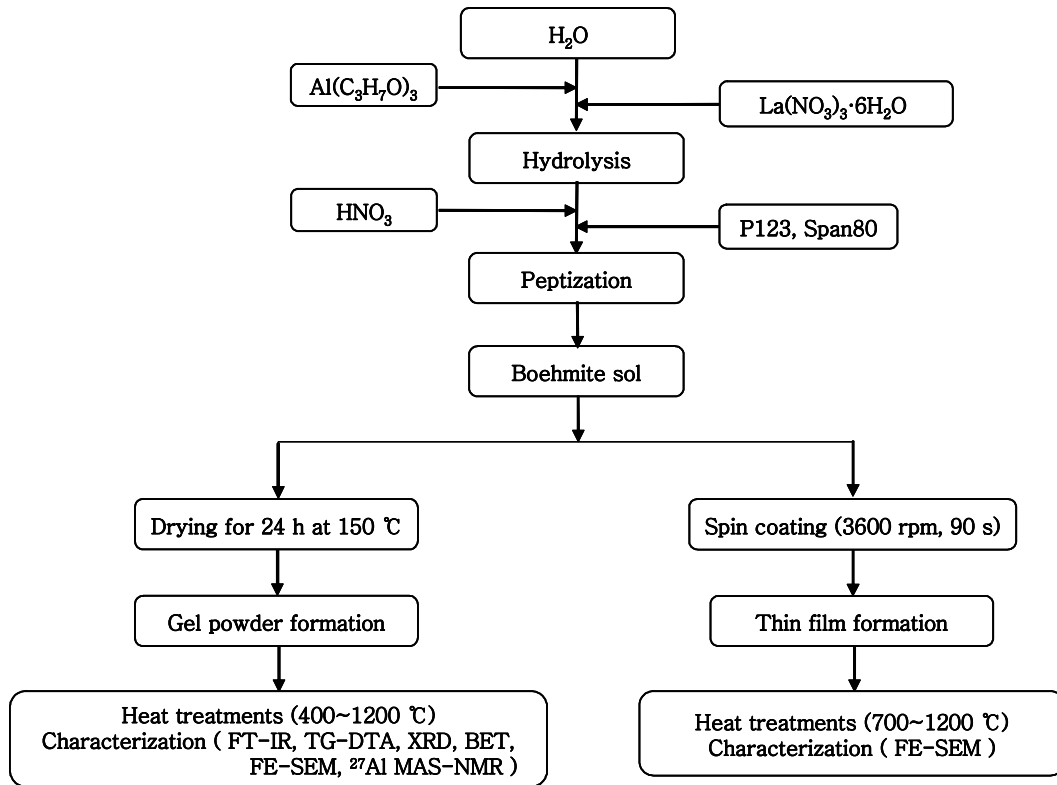


Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.

## (1) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 용액 합성

La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.213 g (0.05 mol)과 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)를 85°C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 Lanthanum(III) nitrate (2.5 mmol)를 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 교반 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80 °C에서 2 시간 동안 교반 시킨 후 다시 실온에서 24 시간 교반시킨 후 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 분말 제조

안정한 졸 용액을 150 °C vacuum oven에서 24 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 300 °C에서 1200 °C까지 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM <sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

## (2) La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123 또는 S80의 첨가

### 1) P123 또는 S80이 첨가 된 복합 산화물 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액 합성

P123이 첨가 된 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 제조하기 위해서 공기 중에서 aluminum isopropoxide 10.213 g (0.05 mol)과 일차 증류수 45 mL (2.5 mol)를 85°C에서 30 분 동안 환류 시킨 후 lanthanum nitrate (2.5 mmol)를 첨가 한다. 이 용액을 3 시간 동안 교반 시킨 후 HNO<sub>3</sub> (0.008 mol)을 가하여 pH를 3.2로 맞추었다. 이 용액을 80°C에서 2 시간 동안 교반 후 5 wt%의 P123또는 1 wt%의 S80을 합성용액에 첨가하고 실온에서 24 시간 동안 교반시킨 후 불투명한 졸 용액을 얻었다.

### 2) P123 또는 S80이 첨가 된 복합 산화물 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액을 150 °C vacuum oven에서 24 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 300 °C에서 1200 °C까지 1 시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적, 미세구조 및 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM <sup>27</sup>Al MAS-NMR 등을 이용하였다.

### 3) P123 또는 S80이 첨가 된 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 산화물 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 3600 rpm의 회전 속도로 90초 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 150 °C에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀 코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 700, 1100 그리고 1200 °C에서 각각 1 시간 동안 열처리 한 뒤 FE-SEM을 통하여 박막의 표면과 두께를 관찰하였다.

## IV . 결과 및 고찰

### 1. 첨가제에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 졸 용액과 분말

Fig. 7과 Fig. 8은 졸 용액에 대하여 그리고 겔 상태의 용액을 건조 후 열처리 하여 분말 상태를 관찰한 FT-IR spectra이다. Fig. 7의 (a)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 졸 용액 그리고 (b)는 150 °C, (c)는 400 °C, (d)는 700 °C에서 한 시간 동안 열처리 한 분말의 스펙트라를 나타낸다. (a)에서 볼 수 있는 3440 cm<sup>-1</sup> 피크는 물과 수산화기에 의한 O-H(#)의 신축 진동 피크이고, 1641 cm<sup>-1</sup>과 1382 cm<sup>-1</sup>은 물에 의한 O-H(\*) 굽힘 진동 피크이며, 1070 cm<sup>-1</sup>은 보헤마이트(AlO(OH))의 O-H(◆) 굽힘 진동에 의한 흡수피크이다.<sup>41,42</sup> (b)150 °C에서 건조 된 분말은 1644 cm<sup>-1</sup>, 1384 cm<sup>-1</sup>, 1074 cm<sup>-1</sup>의 피크가 여전히 나타난다. 3000 cm<sup>-1</sup>근처의 브로드 한 피크는 C-H(⊕)의 신축진동에 의한 피크이며, 1644 cm<sup>-1</sup> 피크의 감소는 건조되면서 물의 탈수에 의한 것이고, 1384 cm<sup>-1</sup>의 샤프한 피크는 C-H(⊗)의 굽힘 진동에 의한 것이다. (c)에서부터 유기물에 의한 피크와 물에 의한 OH기에 의한 피크들의 세기가 약해짐을 관찰 할 수 있으며, 1074 cm<sup>-1</sup> 파수의 흡수 피크가 사라짐을 관찰 할 수 있었다. 이 파장은 보헤마이트의 O-H기에 의한 굽힘 진동에 의한 흡수 피크로서 400 °C에서 γ로의 상전이가 시작됨을 알 수 있으며, 767 cm<sup>-1</sup>의 피크는 Al-O(◇)에 의한 신축 진동 피크이다. (d)의 858 cm<sup>-1</sup>의 피크는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 Al-O 신축 진동에 의한 흡수 피크이다.<sup>42,43</sup> Fig. 8은 첨가제로 P123과 S80을 첨가시켜 150 °C에서 건조 시킨 분말의 스펙트라를 나타낸다. 첨가물이 없는 건조 분말은 1380 cm<sup>-1</sup>근처의 물에 의한 굽힘 진동 피크가 보헤마이트에 의한 O-H 굽힘 진동보다 강하게 나타났으나 유기 고분자를 첨가한

(b)와 (c)에서는 보헤마이트의 O-H 피크가 강하게 나타나며, 이것은 각각 폴리머의 C-O(●) 결합에 의한 신축진동과 O-H 굽힘 진동이 함께 나타난 것이다.

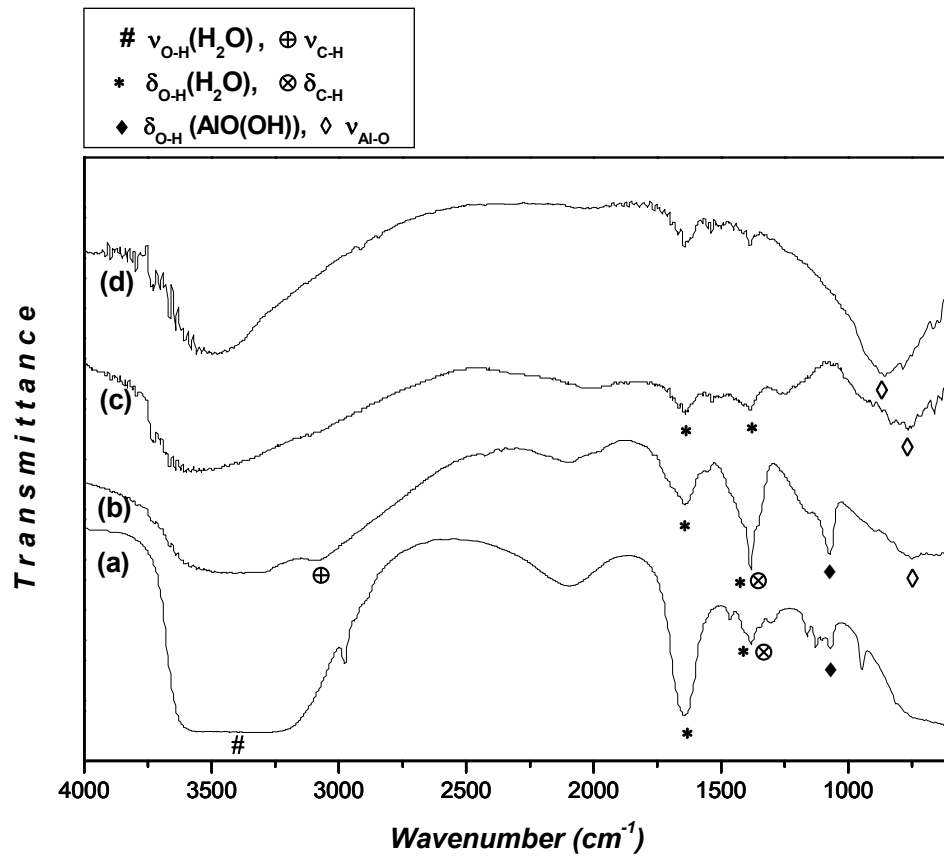


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol solution, (b), (c) and (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained after heat-treated at 150 °C, 400 °C and 700 °C, respectively.

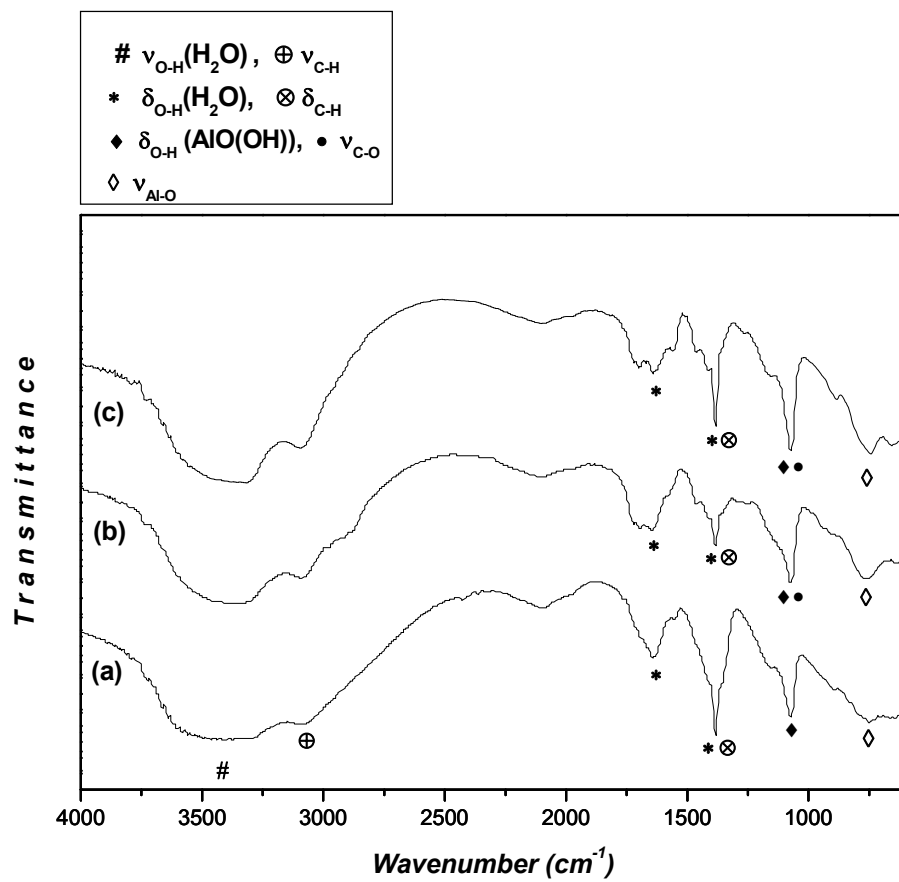


Fig. 8. FT-IR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) without additive, (b) with P123 and (c) with S80 powder after heat-treated at  $150^\circ\text{C}$ .

## 2. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 겔 분말의 열적 특성

합성된 졸 용액을  $150\text{ }^\circ\text{C}$  vacuum oven에서 24 시간 동안 건조 시켜 겔 분말을 얻었다. 건조시킨 겔 분말의 상형성과 유기물들의 분해에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 9에서 Fig. 11까지에 나타내었다. 측정된 시료의 양은 약 8.4 mg, 8.5 mg, 8.3 mg이며, 승온율은  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 온도 구간은 상온으로부터  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 질소 중에서 행하였다. Fig. 9는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  겔 분말의 TG/DTA 분석 결과이다. 이 시료에는 약 2.7 mg의 중량 감소를 보이는데  $100\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$  근처에서 나타나는 약간의 중량 감소는 건조 시 겔 내부에 존재하고 있던 용매와 겔에 부착된 알코올 분자의 탈착과 유기물의 분해에 의한 것으로 판단된다. DTA에서  $1158.4\text{ }^\circ\text{C}$ 의 발열피크는  $\alpha$  상의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형성에 의한 것이다.<sup>44</sup> Fig. 10과 Fig. 11은 P123과 S80을 첨가한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 겔 분말의 TG/DTA 분석 결과로 Fig. 9와 같은 양상을 보이며, 각각 3.2 mg과 2.4 mg의 중량 감소가 나타난다.  $1096.7\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $1164.4\text{ }^\circ\text{C}$ 의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  상전이에 의한 발열 피크가 나타남이 관찰된다.

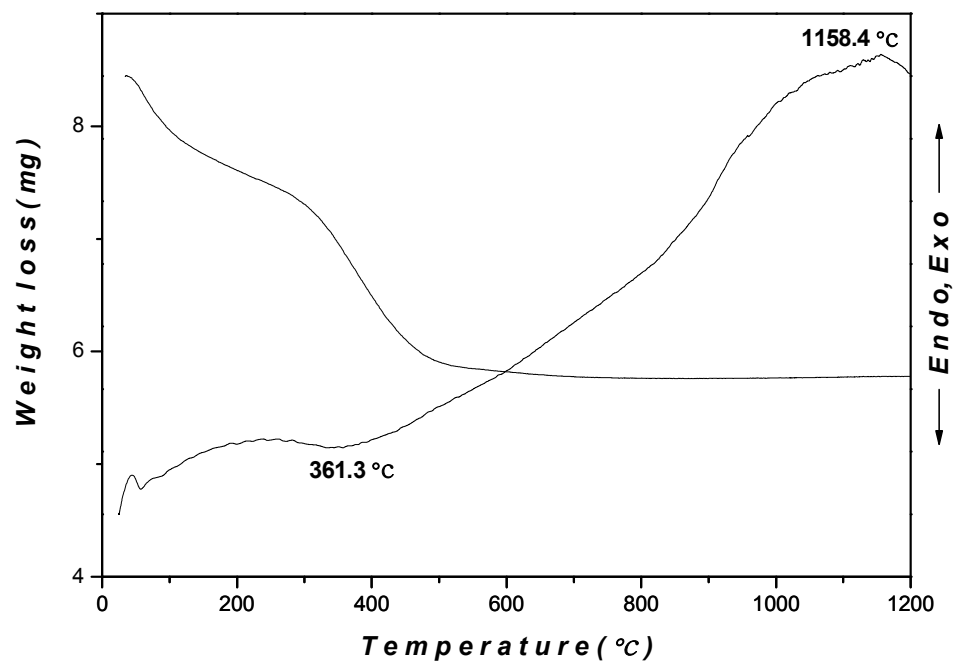


Fig. 9. TG/DTA curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gel powder.

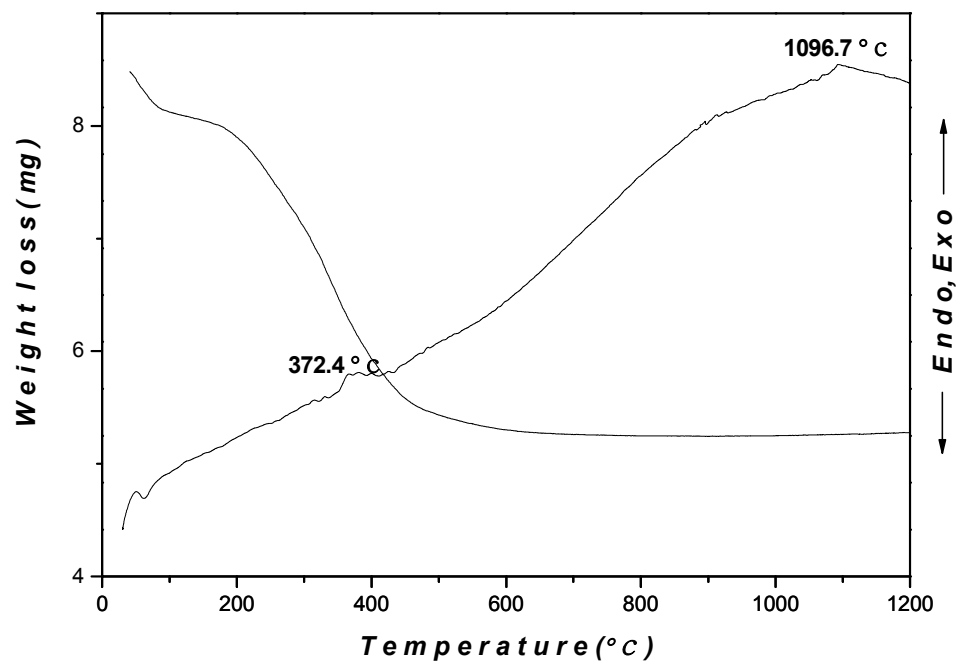


Fig. 10. TG/DTA curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with P123 gel powder.

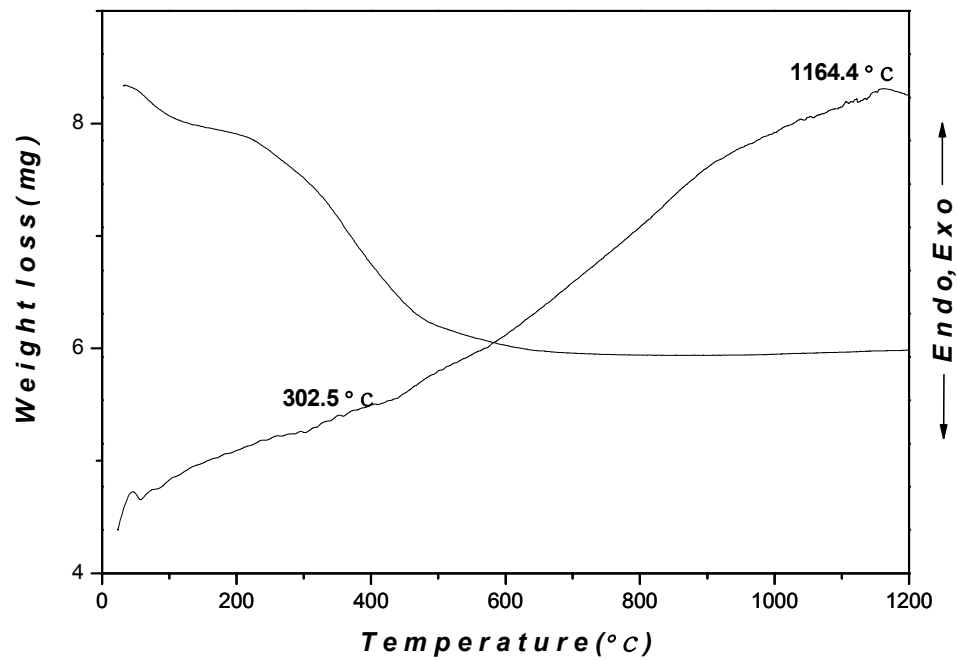


Fig. 11. TG/DTA curves of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with S80 gel powder.

### 3. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말의 특성

#### 3-1. X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

##### (1) 유기 고분자의 첨가

첨가제에 따른  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말에 대한 결정의 구조를 분석하기 위하여 400~1200 °C에서 각각 1 시간 동안 열처리한 분말을 X-선 회절분석기로 측정하여 Fig. 12에서 Fig. 15까지에 나타내었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $\text{AlO}(\text{OH})$  형태의 알루미늄 수산화물의 보헤마이트(b)에서 상전이가 일어남에 따라  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  그리고  $\alpha$ 로의 구조를 갖게 되는데, 열처리 온도에 의해 보헤마이트에서  $\alpha$ 로 비가역 상전이가 일어난다(Fig. 1.). 보헤마이트에서  $\alpha$ 까지의 상전이 온도는 150 °C에서 1200 °C 정도로 다양한데 이는 합성방법, 결정의 정도, 열처리 온도 및 존재하는 각종 이온에 의해 크게 영향을 받는다.  $\delta$ 와  $\theta$  구조는  $\gamma$  구조와 매우 유사하여 구분이 어렵다.<sup>6</sup> Fig. 12은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 각각 열처리 한 온도에 따른 결정구조를 XRD로 분석하여 나타낸 X-선 회절패턴이다. 결과의 상 분석은 토파즈2.1 프로그램을 사용하여 파울리 피팅(Pawley fitting)을 하였다. 150 °C에서 건조한 겔 분말은 보헤마이트(PDF:83-2384) 상태이며, 400 °C에서부터  $\gamma$ (PDF:50-0741) 구조의 피크가 약하게 나타난다. 700 °C에서 900 °C까지는  $\gamma$ 와  $\delta$ (PDF:46-1215) 상이 공존하며, 1100 °C 열처리 후에는  $\delta$ ,  $\theta$ (PDF:23-1009)와  $\alpha$ (PDF:46-1212)상이 공존한다. 1200 °C 열처리 후에는  $\theta$ 와  $\alpha$  상이 공존한다. O. Novaro의 연구에 의하면 400 °C에서 보헤마이트와  $\gamma$  상이 공존 하며, 600 °C에서는  $\gamma$ 와  $\theta$  상이 공존 한다고 하였다.<sup>4</sup> Fig. 13과 Fig. 14의 온도에 따른 상변화는 900 °C까지는 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 상태이며, Fig. 14의 1400 °C 열처리 후에는 Fig. 13의 1200 °C 열처리 후와 같은 상태이다. Fig. 15 (a)는 유기 고분자를 첨가하지 않은 분

말, (b) P123을 첨가한 분말과 (c) S80을 첨가한 분말의 1100 °C와 1200 °C의 XRD 분석 결과이다. P123이 첨가된 분말 (b)에서는 (a)와 다르게 1100 °C에서  $\delta$ 와  $\theta$  상만이 존재 하며  $\alpha$  상은 존재하지 않는다. 1200 °C 열처리 후에는  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  상이 공존하며, P123의 첨가로 인해 상전이 온도가 늦어짐을 알 수 있다. (c)는 1100 °C와 1200 °C는 (b)와 같은 상이 공존하며,  $\delta$ 와  $\theta$  상의 피크의 세기가 (b) 보다는 강하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. AlO(OH)의 스페이스 그룹(S.G.)은 Amam이고, lattice base-centered orthorhombic이다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 S.G.은 Fd-3m이고, lattice는 face-centered cubic이다.  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 S.G.은 P222이고, lattice는 orthorhombic이다.  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 S.G.은 C2/m이고, lattice는 monoclinic이다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 S.G.은 R-3c이고, lattice는 rhombohedral이다. 토파즈에서 파울리 피팅한 결과를 Fig. 16에서 Fig. 18까지에 나타내었으며, 격자상수(Lattice cell parameter)와 평균결정크기(Average Crystallite Size)를 계산한 값은 Table. 3에서 Table. 8까지에 나타내었다. 150 °C에서 1200 °C까지 파울리 피팅의 R 값은 Table. 9에 나타내었다. Table. 6에서 Table. 8까지에 결정 크기를 살펴보면 온도가 높아짐에 따라 결정 크기가 커짐을 확인 할 수 있다.

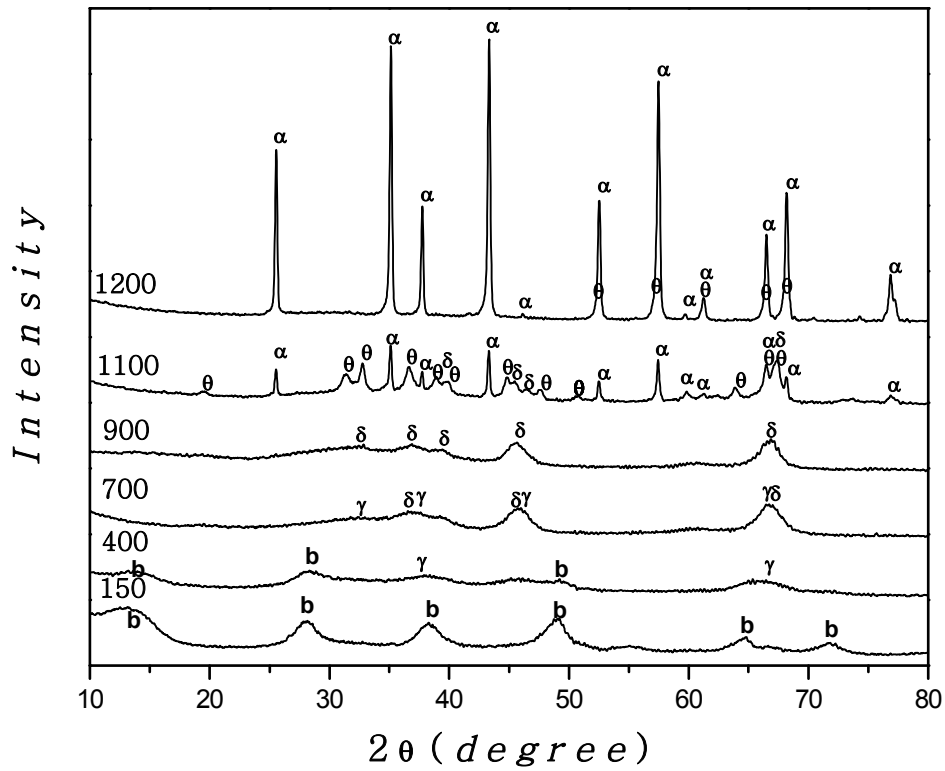


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at various temperature.

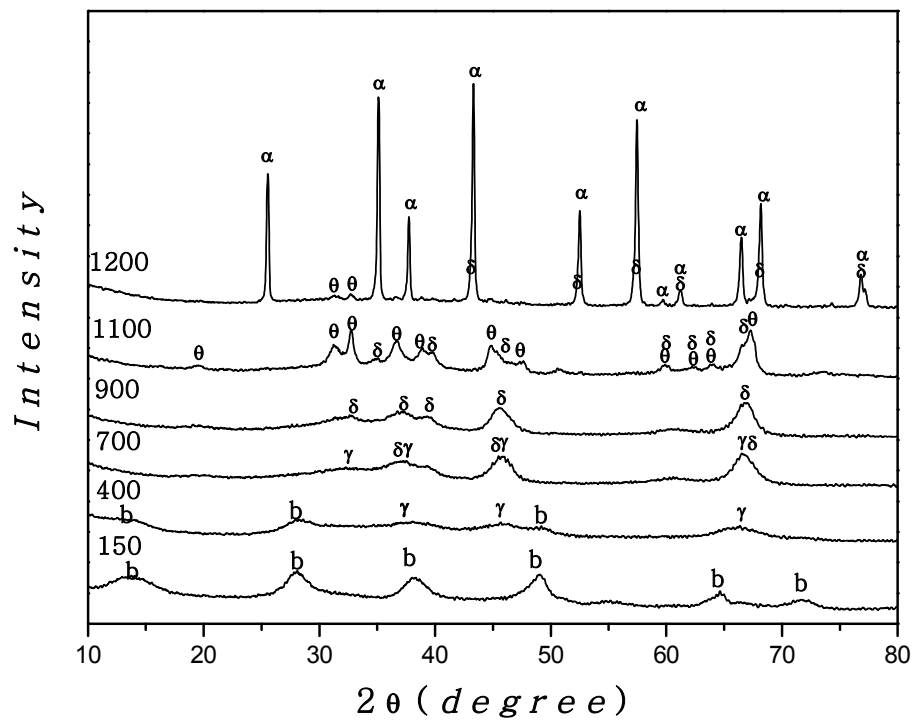


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 at various temperature.

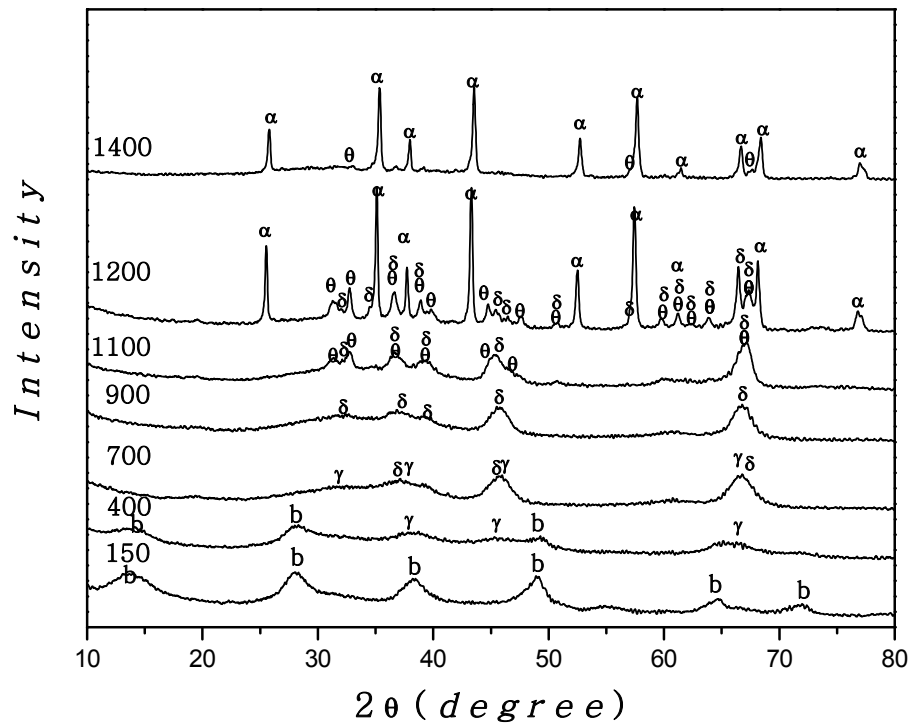


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 at various temperature.

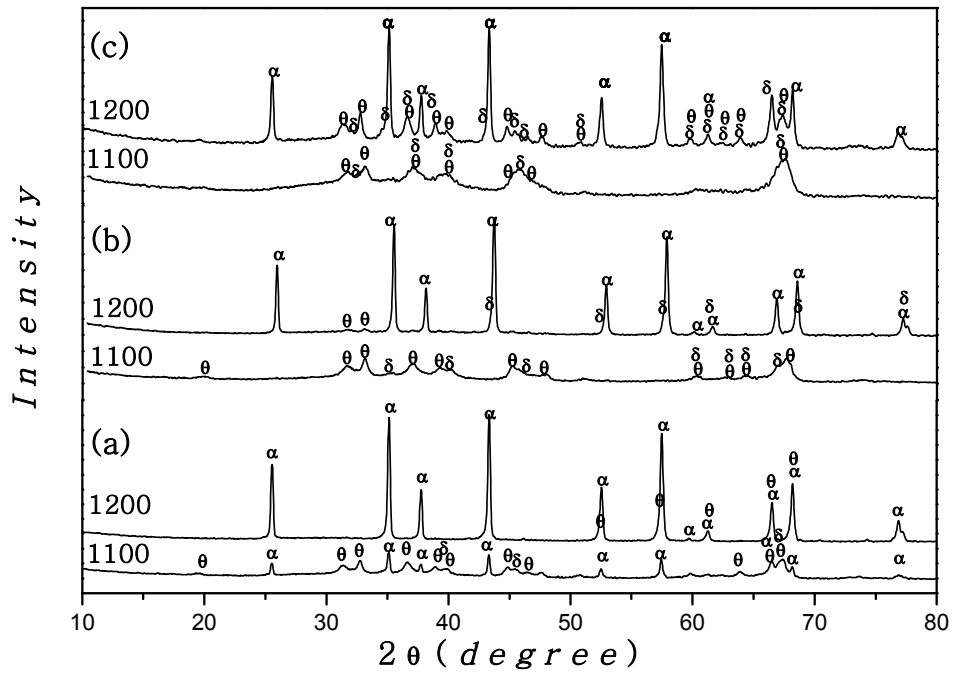


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) without additive, (b) with P123 and (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively.

Table. 3. Lattice Cell Parameters (Å) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.727	12.047	2.883									
400	3.639	12.282	2.823	7.898								
700				7.948	7.957	7.988	11.670					
900					7.940	8.047	11.673					
1100					7.924	7.967	11.673	11.808	2.906	5.618	4.759	12.991
1200								11.659	2.904	5.663	4.758	12.990

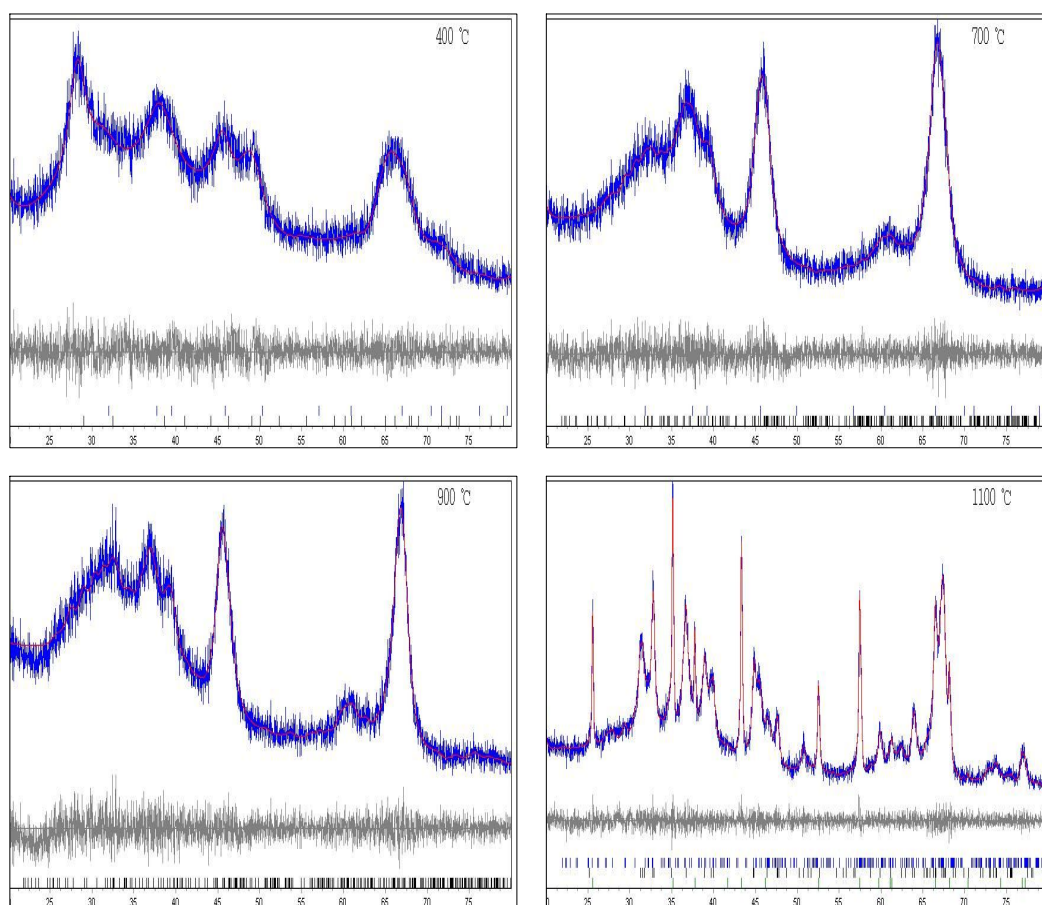


Fig. 16. Pawley fitting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by topas2.1 program.

Table. 4. Lattice Cell Parameters (Å) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.710	12.129	2.876									
400	3.706	12.230	2.857	7.936								
700				7.944	7.844	8.034	11.636					
900					7.894	7.990	11.582					
1100					7.918	7.989	11.650	11.814	2.905	5.624		
1200					7.871	7.966	11.730	11.837	2.906	5.627	4.758	12.990

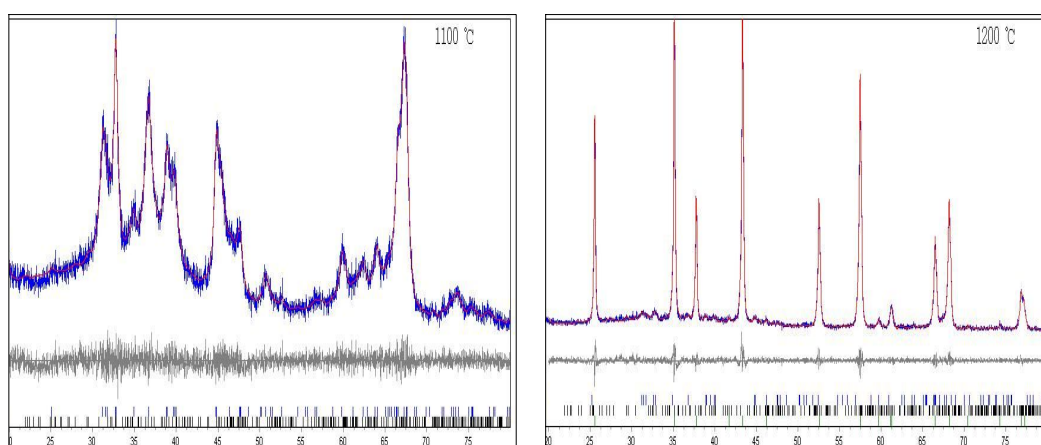


Fig. 17. Pawley fitting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 by topas2.1 program.

Table. 5. Lattice Cell Parameters (Å) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.710	12.132	2.872									
400	3.697	12.217	2.865	7.956								
700				7.953	7.882	8.065	11.867					
900					7.915	8.028	11.650					
1100					7.923	7.979	11.633	11.853	2.904	5.628		
1200					7.912	7.974	11.696	11.806	2.907	5.624	4.762	13.003
1400								11.963	2.917	5.598	4.758	12.990

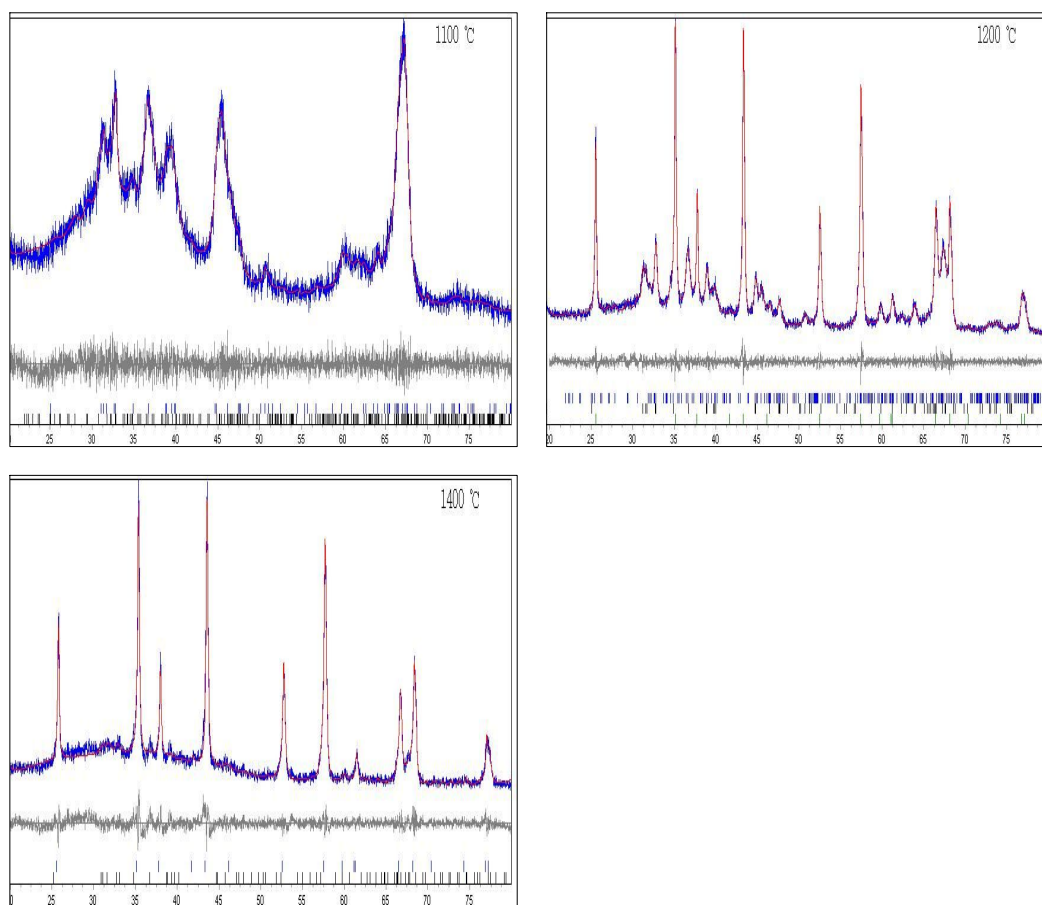


Fig. 18. Pawley fitting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 by topas2.1 program.

Table. 6. Average Crystallite Size (nm) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150	4.4				
400	3.4	2.1			
700		5.5	6.2		
900			6.4		
1100			12.7	23.5	64.7
1200				36.1	72.6

Table. 7. Average Crystallite Size (nm) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150	4.5				
400	3.9	2.0			
700		5.6	6.7		
900			7.1		
1100			11.0	18.6	
1200			33.1	24.4	68.1

Table. 8. Average Crystallite Size (nm) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150	4.4				
400	4.2	2.5			
700		4.8	6.4		
900			6.9		
1100			8.8	17.5	
1200			21.8	27.1	58.0
1400				12.0	49.0

Table. 9. R-values of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 and S80.

T(°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
	without additive			with P123			with S80		
	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
150	7.68	6.05	1.07	7.32	5.74	1.11	7.28	5.72	1.09
400	7.07	5.49	1.02	6.87	5.40	1.01	6.89	5.39	1.04
700	7.37	5.71	1.09	7.26	5.55	1.07	7.23	5.58	1.09
900	7.36	5.72	1.11	7.46	5.77	1.10	7.32	5.64	1.12
1100	7.31	5.57	1.09	7.50	5.71	1.12	7.20	5.51	1.10
1200	11.25	8.41	1.54	8.77	6.74	1.30	7.62	5.82	1.14
1400							11.47	8.90	1.28

## (2) 무기 금속의 첨가

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적안정성에 효과가 있는 것으로 알려진 란타넘과 마그네슘을 첨가하여 복합 산화물을 합성 후 X-선 회절 분석기로 상변화를 관찰하였다. Fig. 19는 5%의 마그네슘을 첨가한 분말이며, Fig. 20은 5%의 란타넘 첨가한 분말의 결과이다. A. Vázquez는 알루미나에 란타넘 2%와 5%를 각각 첨가 하였을 때 5%의 경우  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적 안정성을 확인 하였으며, 고농도 첨가는 루이스 산 자리의 수를 증가시킨다고 보고하였다.<sup>19</sup> Fig. 19는 Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 각각 열처리 한 온도에 따른 결정구조를 XRD로 분석하여 나타낸 X-선 회절패턴이다. 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결과와 비교 하여 900 °C까지는 같은 형태로 나타난다. 1100 °C 열처리 후에는 Magnesium Aluminum Oxide(m);  $\text{Mg}_{0.388}\text{Al}_{2.408}\text{O}_4$ (PDF:48-0528) 상이 추가로 나타남이 관찰 되었다. 추가로 나타난 m상은 토파즈 결과 우리의 샘플과 가장 유사한 상을 찾은 것이다. 1200 °C 열처리 후에는 Spinel(s);  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (PDF:21-1152) 상이 a 상과 공존함을 확인하였다. m과 s의 S.G.는 Fd-3m이고, lattice는 face-centered cubic이다. 토파즈에서 파울리 피팅한 결과를 Fig. 21과 Fig. 22에 나타내었으며, 격자상수와 평균결정크기를 계산한 값은 Table. 10에서 Table. 13까지에 나타내었다. 150 °C에서 1200 °C까지 파울리 피팅의 R 값은 Table. 14에 나타내었다. 평균결정크기는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 경향으로 나타난다. Fig. 20은 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 각각 열처리 한 온도에 따른 결정구조를 XRD로 분석하여 나타낸 X-선 회절패턴이다. 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 비교 하였을 때 700 °C까지는 상의 존재가 같은 형태를 나타내며, 900 °C와 1100 °C 열처리 후에는  $\gamma$ 와  $\delta$ 의 상이 공존하는 것을 확인 할 수 있었다. 1200 °C 열처리 후에는  $\gamma$  상이 사라지고 Lanthanum Aluminum Oxide(L);  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (PDF:33-0699)의 새로운 상이 나타났다. L의 S.G.는 P63/mmc이고, lattice

는 hexagonal이다. 새로운 상 생성은 토과즈 프로그램을 이용하여 계산 된 값에 의해 결정된 것이다.

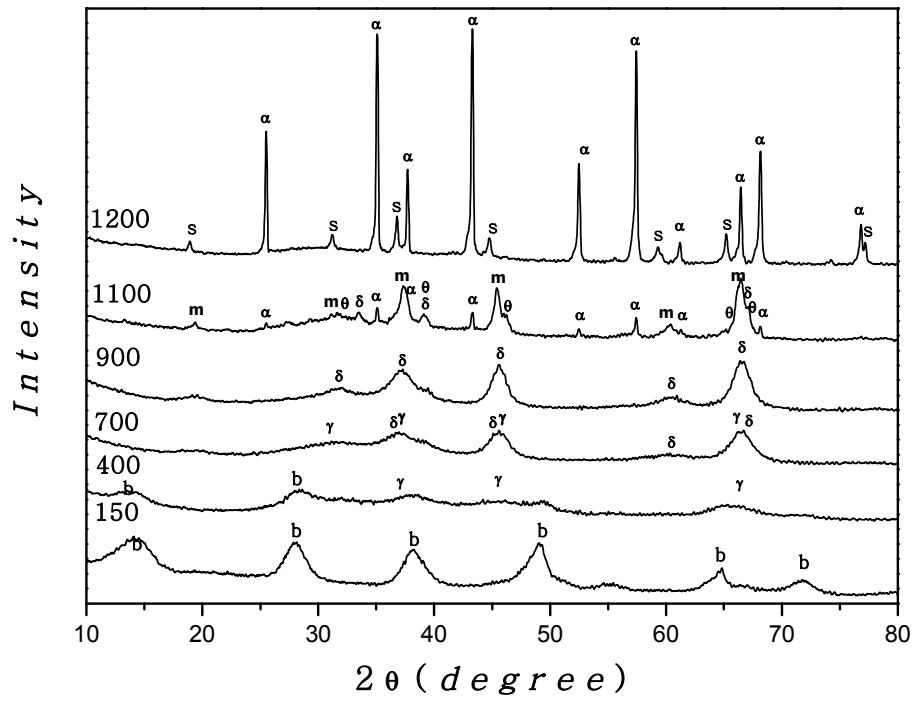


Fig. 19. X-ray diffraction patterns of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at various temperature.

(m : Mg<sub>0.388</sub>Al<sub>2.408</sub>O<sub>4</sub>, s : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

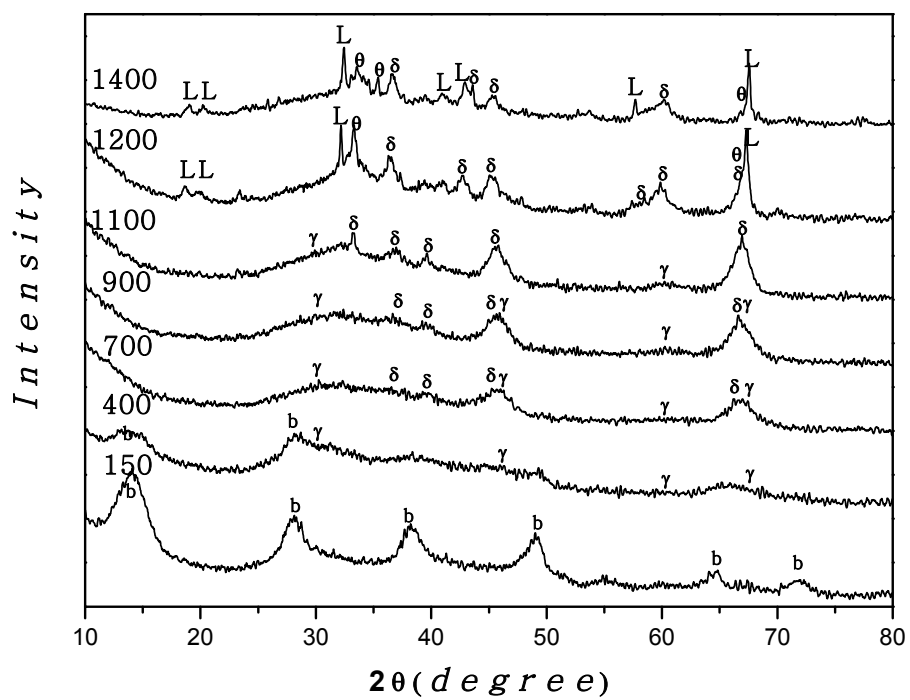


Fig. 20. X-ray diffraction patterns of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at various temperature.  
(L : LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>)

Table. 10. Lattice Cell Parameters (Å) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
(°C)	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.703	12.124	2.879									
400	3.696	12.264	2.868	7.958								
700				7.957	7.939	7.997	11.679					
900					7.899	8.065	11.720					
T	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
(°C)	a	b	c	a	b	c	a	c	a	a		
1100	7.927	7.997	11.716	11.819	2.901	5.644	4.759	12.990	7.966			
1200							4.759	12.992		8.082		

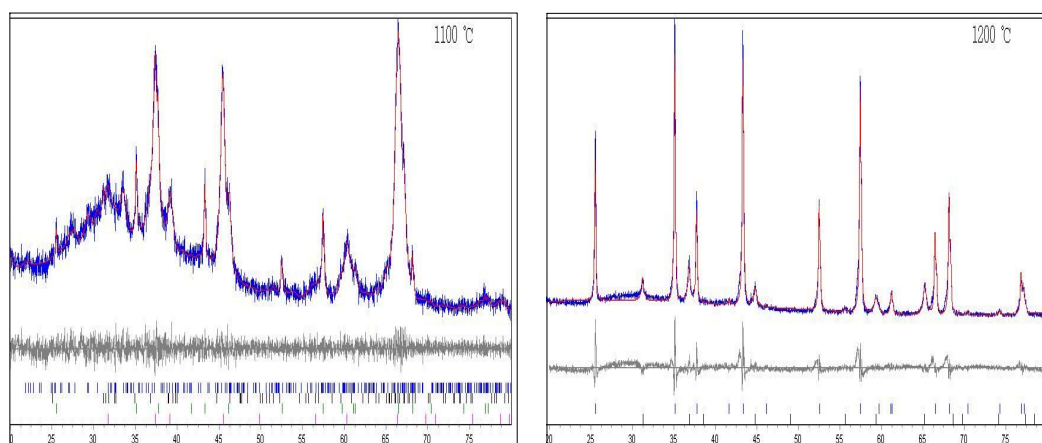


Fig. 21. Pawley fitting of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by topas2.1 program.

Table. 11. Lattice Cell Parameters (Å) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.716	12.073	2.880									
400	3.695	12.209	2.865	8.039								
700				7.909	7.878	8.029	11.614					
900				7.920	7.917	8.012	11.686					
1100				8.035	7.896	8.031	11.817					
1200					7.936	8.042	11.646	12.066	2.929	5.512	5.557	22.155
1400					7.784	8.030	11.778	11.850	2.892	5.619	5.563	22.135

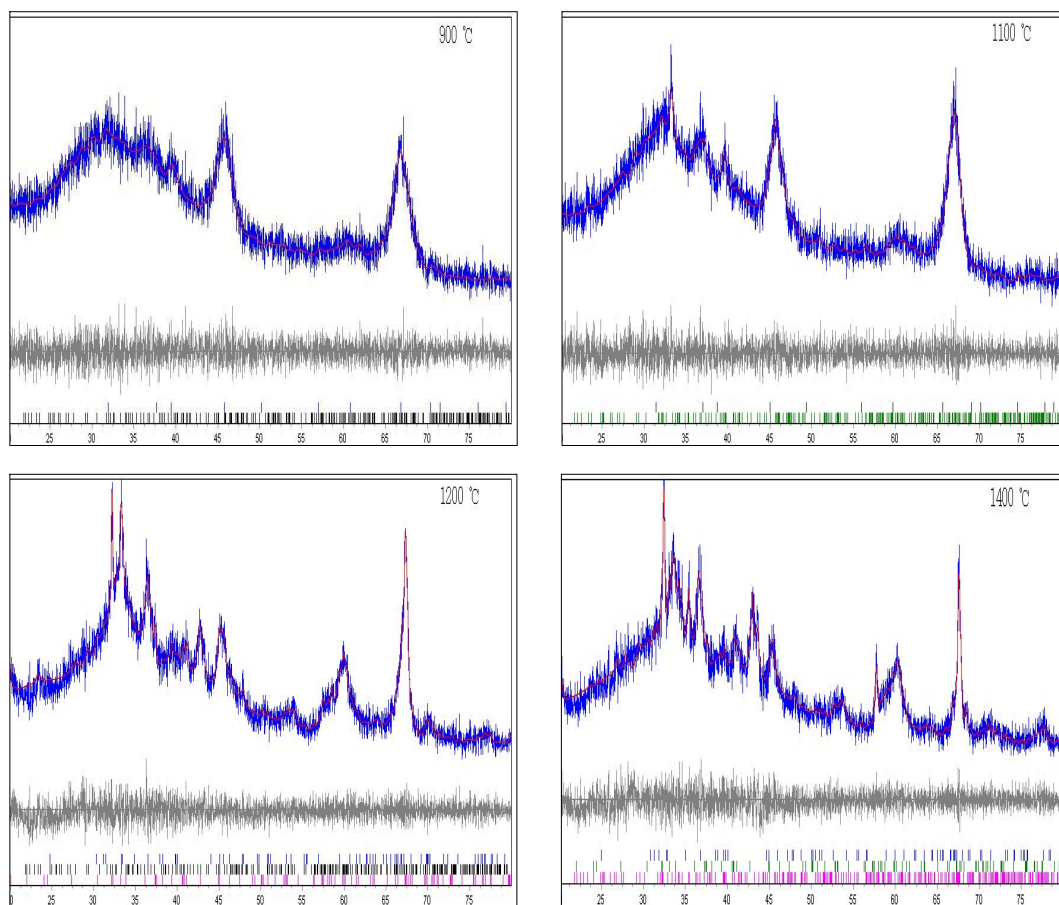


Fig. 22. Pawley fitting of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by topas2.1 program.

Table. 12. Average Crystallite Size (nm) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T (°C)	AlO(OH)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
150	4.6						
400	4.2	2.1					
700		5.2	6.4				
900			7.5				
1100			9.6	29.3	70.8	16.6	
1200					74.7		26.9

Table. 13. Average Crystallite Size (nm) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T (°C)	AlO(OH)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>
150	4.6				
400	4.1	1.8			
700		3.1	6.0		
900		3.1	6.2		
1100		2.5	13.3		
1200			10.0	16.5	64.0
1400			14.0	28.2	49.0

Table. 14. R-values of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T(°C)	Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
150	7.88	6.17	1.21	8.41	6.57	1.10
400	6.89	5.45	1.03	7.56	5.93	1.00
700	7.02	5.46	1.07	7.91	6.23	1.03
900	7.42	5.69	1.09	8.06	6.35	1.06
1100	7.27	5.56	1.11	8.15	6.36	1.06
1200	13.63	10.69	1.93	8.42	6.51	1.12
1400				10.42	8.06	1.14

### (3) 유기 고분자와 무기 금속의 복합 첨가

Fig. 23과 Fig. 24는 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123과 S80을 첨가한 분말의 XRD 결과이다. 900 °C까지는 폴리머의 첨가가 없는 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 상태이다. Fig. 25는 (a) 유기 고분자의 첨가 없는 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)는 P123을 첨가한 분말이고, (c)는 S80을 첨가한 분말의 1100 °C와 1200 °C에서 열처리 후 XRD 분석 결과이다. 1100 °C 열처리 후에는 Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 다르게 α 상이 존재하지 않는 것을 알 수 있으며, 1200 °C 열처리 후에는 같은 결과이다. 격자상수와 평균 평균결정크기 값을 Table. 15에서 Table. 18에까지 나타내었다. 150 °C에서 1200 °C까지 파울리 피팅의 R 값은 Table. 19에 나타내었다. Fig. 26과 Fig. 27은 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123과 S80을 첨가한 분말의 XRD 결과이다. 열처리 후 상의 존재가 차이가 없었다. Fig. 28은 (a) 유기 고분자의 첨가 없는 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)는 P123을 첨가한 분말이고, (c)는 S80을 첨가한 분말의 1100 °C와 1200 °C에서 열처리 후 XRD 분석 결과이다. 1200 °C까지 (a)와 같은 경향으로 상이 존재한다. 격자상수와 평균 평균결정크기 값을 Table. 20에서 Table. 23에까지 나타내었다. 150 °C에서 1200 °C까지 파울리 피팅의 R 값은 Table. 24에 나타내었다.

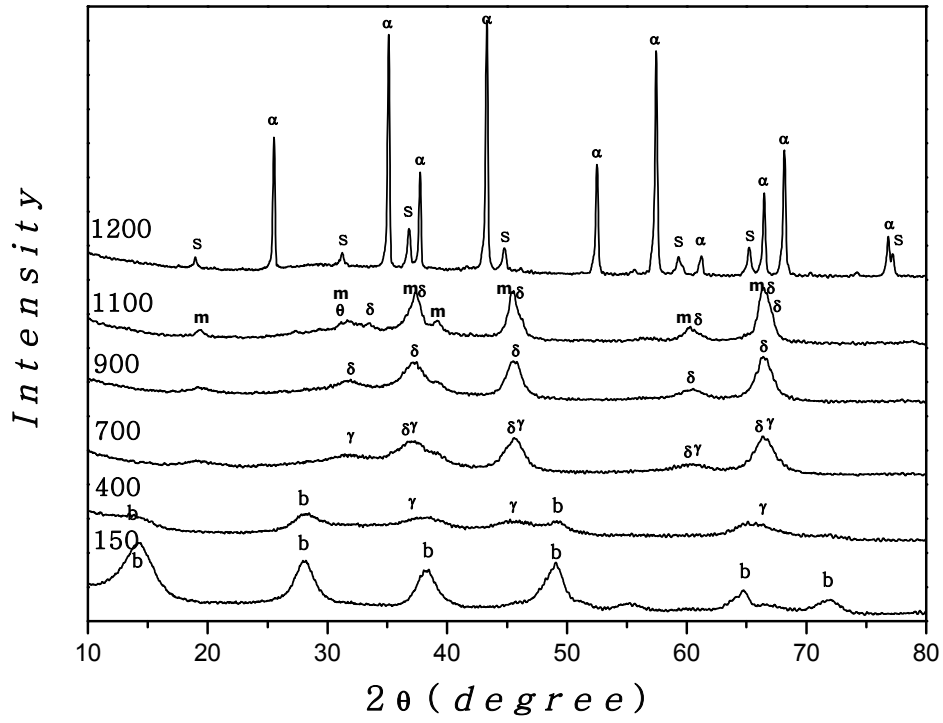


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 at various temperature. (m : Mg<sub>0.388</sub>Al<sub>2.408</sub>O<sub>4</sub>, s : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

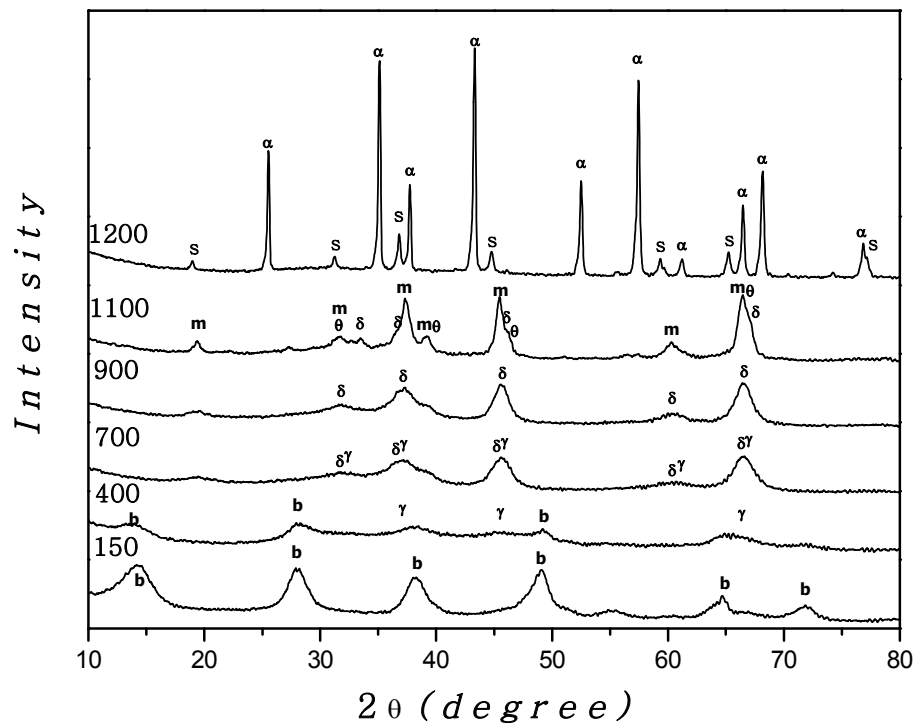


Fig. 24. X-ray diffraction patterns of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 at various temperature. (m : Mg<sub>0.388</sub>Al<sub>2.408</sub>O<sub>4</sub>, s : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

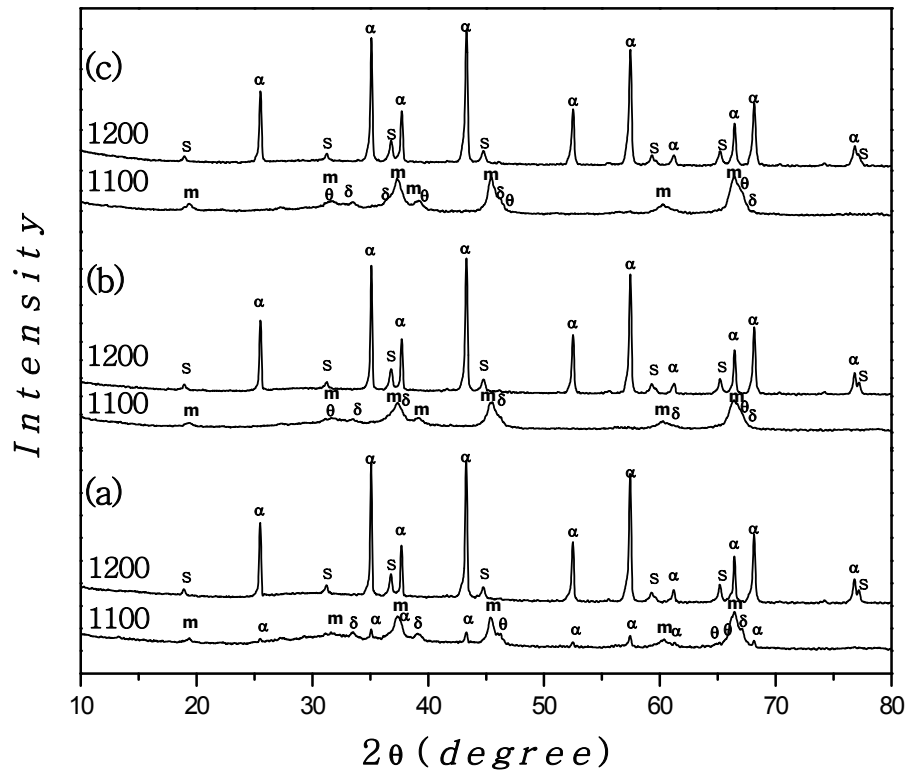


Fig. 25. X-ray diffraction patterns of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) without additive, (b) with P123 and (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively.

(m : Mg<sub>0.388</sub>Al<sub>2.408</sub>O<sub>4</sub>, s : MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Table. 15. Lattice Cell Parameters (Å) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
(°C)	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.713	12.109	2.877									
400	3.696	12.202	2.864	7.955								
700				7.966	7.916	8.035	11.712					
900					7.930	8.018	11.693					
T	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
(°C)	a	b	c	a	b	c	a	c	a	a		
1100	7.909	7.995	11.648	11.816	2.877	5.502			7.960			
1200							4.759	12.992		8.081		

Table. 16. Lattice Cell Parameters (Å) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
(°C)	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.706	12.150	2.873									
400	3.686	12.249	2.867	7.944								
700				7.950	7.923	8.029	11.686					
900					7.940	8.047	11.719					
T	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
(°C)	a	b	c	a	b	c	a	c	a	a		
1100	7.934	8.019	11.720	11.834	2.886	5.619			7.968			
1200							4.759	12.992		8.081		

Table. 17. Average Crystallite Size (nm) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
150	5.1						
400	4.6	2.4					
700		4.9	8.8				
900			8.0				
1100			19.1	4.0		11.8	
1200					73.2		29.9

Table. 18. Average Crystallite Size (nm) of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>0.388</sub> Al <sub>2.408</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
150	4.9						
400	5.1	2.2					
700		5.4	5.7				
900			7.4				
1100			10.1	16.5		13.4	
1200					59.6		28.9

Table. 19. R-values of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 and S80.

T(°C)	Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	with P123			with S80		
	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
150	7.82	6.10	1.15	7.64	6.03	1.13
400	6.92	5.46	1.02	7.03	5.55	1.05
700	7.62	5.76	1.15	7.20	5.49	1.07
900	7.93	5.95	1.17	7.33	5.65	1.09
1100	7.25	5.63	1.10	7.32	5.65	1.08
1200	12.70	10.00	1.80	13.19	10.40	1.80

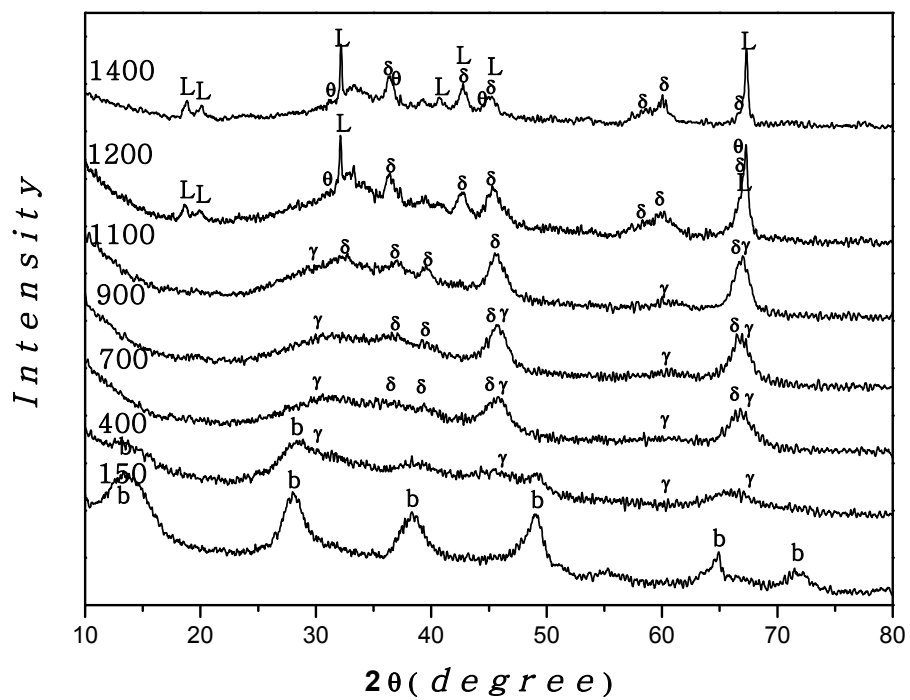


Fig. 26. X-ray diffraction patterns of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 at various temperature. (L : LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>)

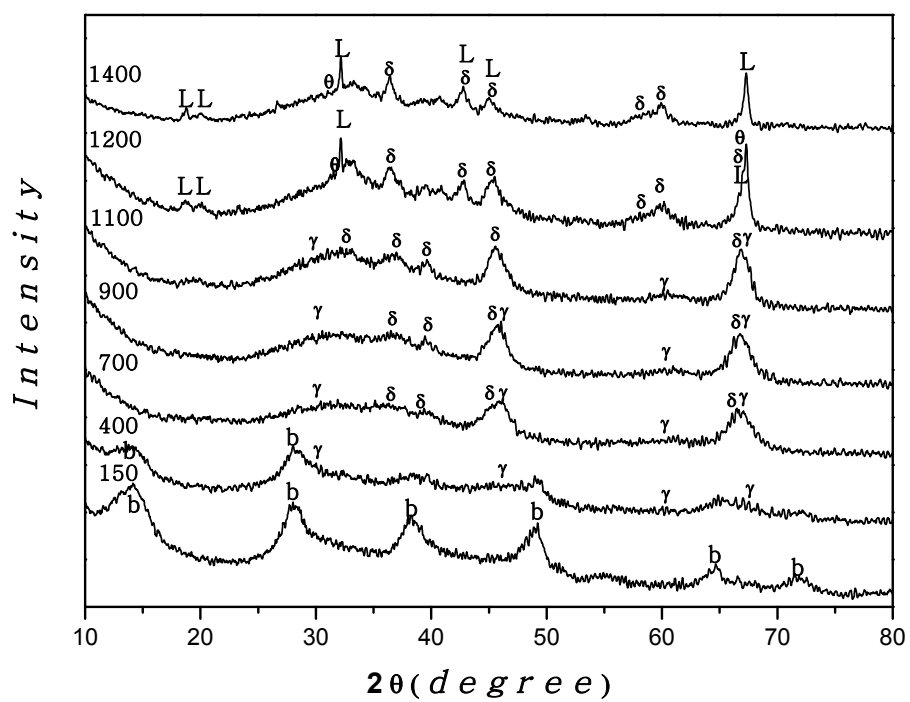


Fig. 27. X-ray diffraction patterns of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 at various temperature. (L : LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>)

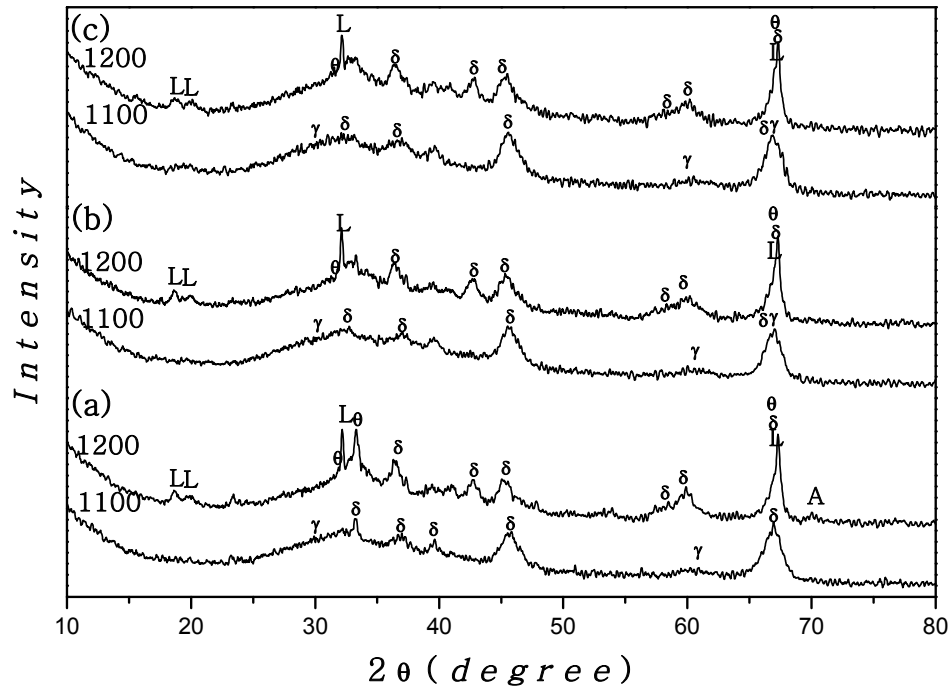


Fig. 28. X-ray diffraction patterns of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) without additive, (b) with P123 and (c) with S80 at 1100 and 1200 °C, respectively. (L : LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>)

Table. 20. Lattice Cell Parameters (Å) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.720	12.073	2.876									
400	3.704	12.249	2.861	7.956								
700				7.931	7.924	7.951	11.696					
900				7.906	7.933	7.987	11.652					
1100				7.938	7.901	8.016	11.635					
1200					7.954	8.053	11.569	11.999	2.882	5.576	5.563	22.222
1400					7.851	7.994	11.788	11.738	2.942	5.515	5.561	22.167

Table. 21. Lattice Cell Parameters (Å) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T (°C)	AlO(OH)			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	
	a	b	c	a	a	b	c	a	b	c	a	c
150	3.718	12.092	2.879									
400	3.713	12.124	2.861	7.950								
700				7.928	7.928	8.000	11.609					
900				7.937	7.944	7.961	11.651					
1100				7.920	7.761	7.951	11.560					
1200					7.895	7.982	11.732	11.854	2.890	5.606	5.559	21.940
1400					7.867	8.008	11.806	11.817	2.947	5.530	5.561	22.099

Table. 22. Average Crystallite Size (nm) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>
150	4.6				
400	3.4	2.0			
700		2.9	4.6		
900		3.8	5.6		
1100		6.4	9.5		
1200			23.3	6.8	150.1
1400			17.2	9.0	91.6

Table. 23. Average Crystallite Size (nm) of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80.

T (°C)	AlO(OH)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>
150	4.7				
400	4.4	2.2			
700		2.4	5.4		
900		2.7	5.7		
1100		6.2	8.8		
1200			12.2	16.8	51.5
1400			13.6	8.0	53.7

Table. 24. R-values of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 and S80.

T(°C)	La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	with P123			with S80		
	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
150	7.88	6.19	1.07	7.88	6.20	1.08
400	7.53	5.86	1.02	7.96	6.29	1.03
700	7.76	6.14	1.05	7.98	6.22	1.04
900	7.81	6.10	1.04	8.04	6.35	1.05
1100	7.93	6.19	1.08	8.25	6.45	1.10
1200	7.82	6.01	1.08	8.24	6.33	1.16
1400	10.70	8.39	1.07	10.78	8.16	1.14

### 3-2. FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰

#### (1) 유기 고분자 첨가

분말의 미세구조를 알아보기 위해 FE-SEM을 측정하여 Fig. 29에서 Fig. 31에 나타내었다. Fig. 29는 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 미세구조 변화를 각각의 열처리 온도에 따라 100,000 배율로 관찰한 사진이다. 700 °C와 900 °C 열처리 후에는 입자의 경계가 명확하지 않으며, 1100 °C에서 입자 간에 경계가 나타나기 시작하고, 1200 °C 열처리 후에는 입자들 사이의 회합이 일어나 입자의 간에 경계가 사라짐을 관찰할 수 있다. Fig. 30은 P123을 첨가한 분말로 700 °C에서 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말과 같은 형태를 나타내며 1200 °C 열처리 후에는 회합이 일어나 입자 간에 경계가 사라졌고 빈 공간이 더 많아 졌음을 관찰할 수 있다. 빈 공간이 많이 생성 된 것은 P123의 영향으로 생각된다. Fig. 31은 100,000 배율과 1,200 배율로 관찰 한 사진으로 S80을 첨가한 분말이다. 700 °C와 1200 °C 모두 상계가 불분명 하며 1,200 배율로 관찰한 (c) 분말은 3~5  $\mu\text{m}$  정도의 홀이 생성됨이 관찰 되었다. 이 홀은 S80이 졸 용액 내에서 미세한 에멀전을 형성하고 있었던 것의 영향으로 보인다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 S80의 첨가한 XRD결과에서 1200 °C 열처리 후에는 첨가하지 않았을 때보다  $\delta$ 와  $\theta$ 의 피크가 좀 더 강하게 나타난 것으로 보아  $\alpha$  상 입자간의 회합에 영향을 미친 것으로 판단된다. C. Bousquet 등은  $\theta$  상의 존재는  $\alpha$  상의 회합을 지연시킨다고 말하였으며<sup>3</sup>, XRD의 결과와 비교해 보았을 때 입자간의 회합은 모두  $\alpha$  상에서 일어남을 알 수 있다.

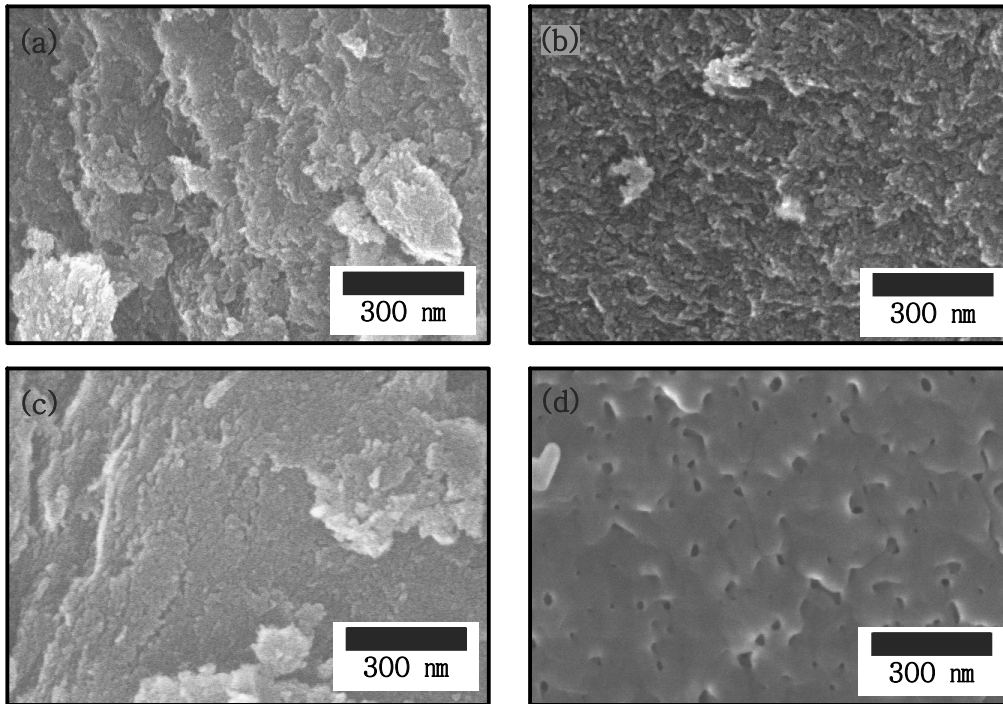


Fig. 29. FE-SEM micrographs of surface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 900 °C, (c) 1100 °C and (d) 1200 °C.

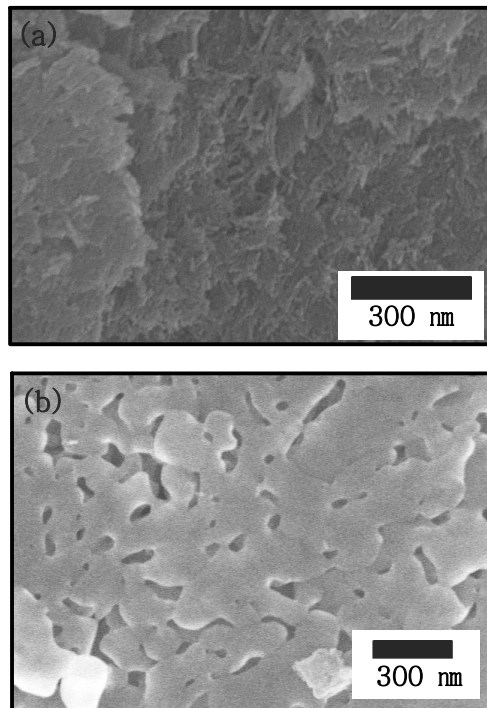


Fig. 30. FE-SEM micrographs of surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with P123 powder after heat-treated at (a) 700 °C, and (b) 1200 °C.

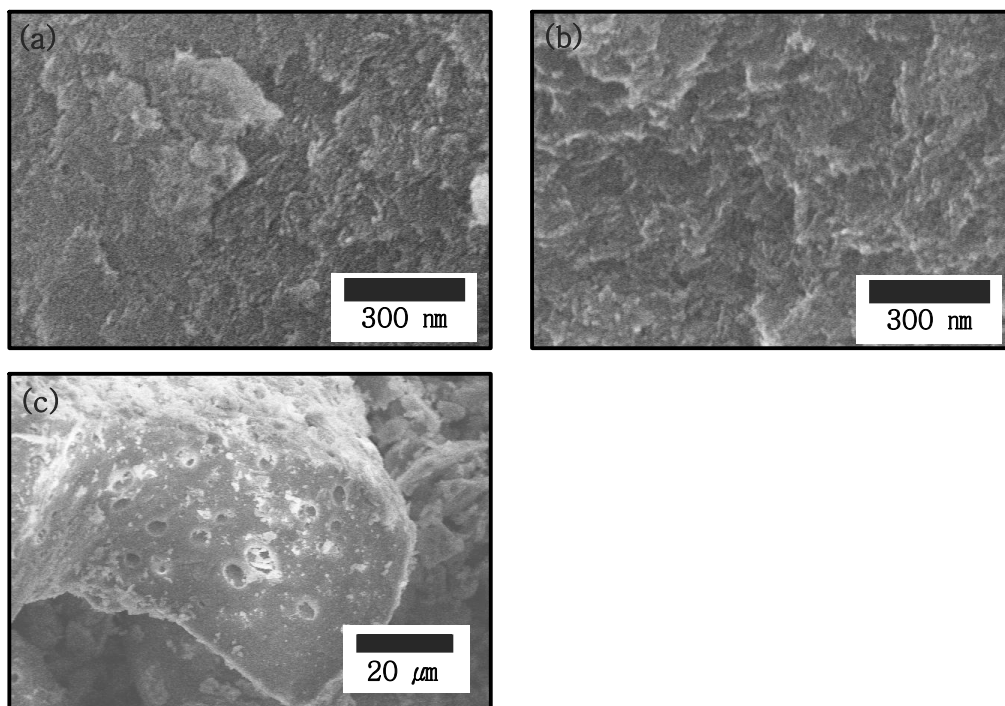


Fig. 31. FE-SEM micrographs of surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with S80 powder after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1200 °C and (c) 1200 °C ( $\times 1,200$ ).

### 3-3. BET를 통한 분말의 표면적 관찰

#### (1) 유기고분자와 무기 금속의 첨가

Fig. 32는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123, S80, Mg 그리고 La이 각각 첨가 된 분말을 700 °C와 1200 °C에서 1시간 동안 열처리를 하여 BET로 표면적을 측정 하였다. 표면적이 가장 큰 분말은 700 °C에서 열처리한 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123을 첨가한 분말로  $278.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 700 °C에서 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 Mg와 La를 첨가한 분말은 Mg를 첨가 한 것은 첨가하지 않은 것과 크게 차이를 보이지 않았으나 La를 첨가한 것은 오히려 표면적이 줄어들었음이 관찰되었다. 1200 °C에서 열처리한 분말은 Mg를 첨가한 것은 폴리머의 첨가에 표면적은 크게 영향을 받지 않았으나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 폴리머에 영향을 받아 표면적의 변화를 주었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서는 S80의 첨가가 표면적이 4배 이상 차이가 났고 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서는 P123의 첨가가 첨가하지 않은 La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 보다 2배 이상 차이가 났다.

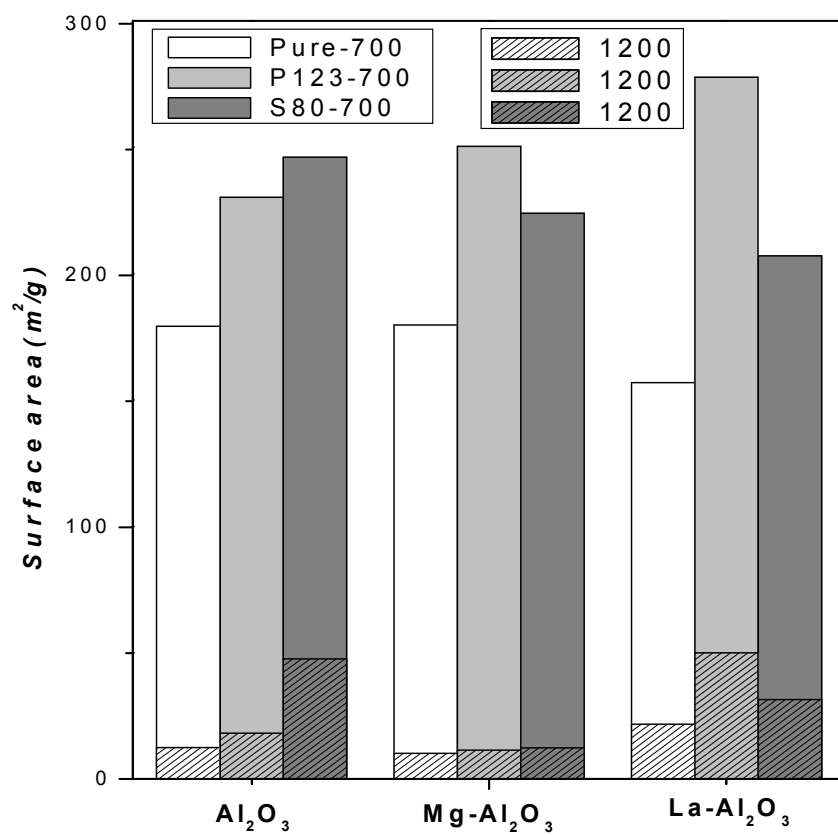


Fig. 32. BET results of powders heat-treated at 700 °C and 1200 °C.

### 3-4. $^{27}\text{Al}$ MAS-NMR을 통한 분말의 관찰

#### (1) 유기 고분자의 첨가

Fig. 33에서 Fig. 35까지는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말에 대하여 150, 400, 700, 900, 1100 그리고 1200 °C에서 열처리 하여 XRD 자료와 함께 구조를 확인하고 Al 주변의 국부적 환경을 조사하기 위하여  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR로 측정 관찰하였다. 기준 물질로는 Kanto chemical 사의 육배위체  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 구입하여 외부 기준물질로 사용 하였다. 일반적으로 Al-O의 배위의 범위는  $\pm 0\sim 10\text{ppm}$ 은 6배위체(#),  $\pm 40\sim 80$ 은 4배위체로 알려져 있다.<sup>4,45,46</sup> Fig. 33는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말로 150 °C에서는 -5 ppm 피크는 XRD와 비교 하였을 때 보헤마이트의 Al 6배위체의 것으로 판단되며, 오른쪽의 확대한 그림의 400 °C에서부터 900 °C까지 열처리 후에 나타나는 55 ppm 근처에 피크는 Al 4배위체(\*)에 의한 것이다. 1100 °C 열처리 후에는 52 ppm과 68 ppm의 약한 피크가 나타나는 데 이것은 XRD 상에서의  $\delta$ 와  $\theta$  상에 의한 것으로 보인다. 52 ppm의 피크는 900 °C의  $\delta$ 의 4배위 피크가 시프트 된 것이며, 68 ppm의 피크는 새롭게 나타난  $\theta(\alpha)$  상으로 인해 나타난 것으로 추정된다. 1200 °C 열처리 후 나타나는 0 ppm 근처의 강한 피크는 6배위 된 Al에 의한 것이다. 나머지 피크들은 스피닝 사이드 밴드(Spinning Side Band)이다. Fig. 34는 P123을 첨가한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 결과로서 1100 °C 열처리 후에는  $\delta$ 와  $\theta$  상에 의해 나타나는 피크가 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  보다 약간 강하게 나타남이 관찰 된다. 이는 XRD에서의 P123의 첨가 후  $\alpha$  상이 나타나지 않았으며,  $\delta$ 와  $\theta$  상의 피크의 세기가 커진 것과 일치한다. Fig. 35에서는 S80을 첨가한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 결과로 1100 °C 열처리 후에 P123을 첨가한 분말과 같은  $\delta$ 와  $\theta$  위치에서 피크가 약간 강하게 나타나며, 1200 °C 열처리 후에 존재하는  $\delta$ 와  $\theta$  상 피크가 1100 °C 열처리 후 보다는 다소 약하게 나타남이 관찰된다. 이는 새

로운  $\alpha$  상의 생성으로 인한 것으로 판단된다.

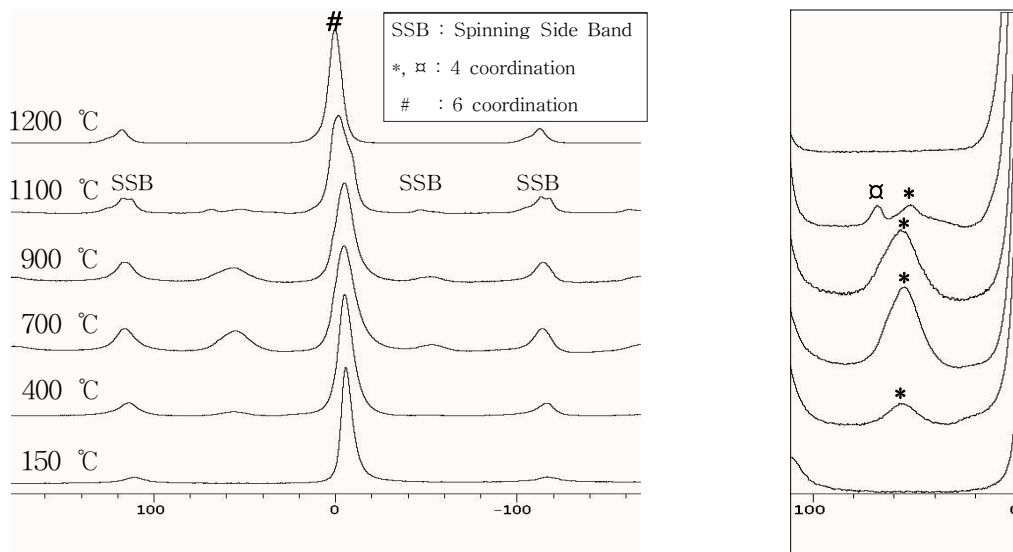


Fig. 33.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder at various temperature.

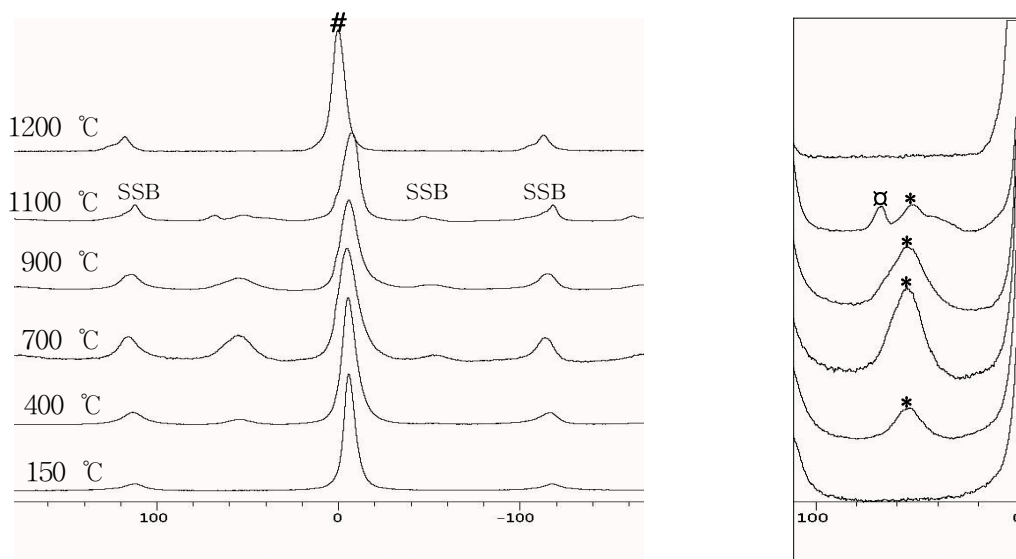


Fig. 34.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with P123 powder at various temperature.

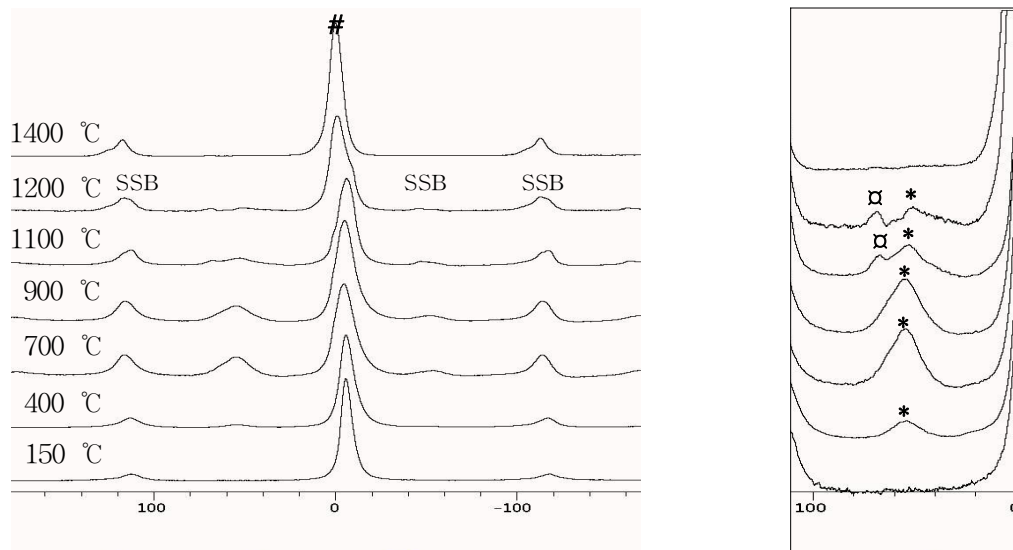


Fig. 35.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with S80 powder at various temperature.

## (2) 무기 금속의 첨가

Fig. 36은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 5% Mg을 첨가한 분말의 결과로 900 °C까지 Fig. 33과 같은 경향으로 나타나고, 1100 °C에서 53 ppm은 Al의 4배위에 의한 피크이며,<sup>47</sup> 1200 °C 열처리 후에는 Al 대부분  $\alpha$  상의 6배위로 나타나며, 오른쪽의 확대한 그림에서 보면 60 ppm 이하의 미소한 4 배위의 피크가 관찰된다. 이 피크는 Mg에 의해 생성된 새로운  $s$  상으로서  $\gamma$ 의 lattice와 같은 face-centered cubic이다. Fig. 37은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 5% La을 첨가한 분말의 NMR 결과이며, 1100 °C까지  $\gamma$  상이 유지 되며, Al의 4배위 피크가 56 ppm에서 나타나고, 1200 °C와 1400 °C에서 열처리 후에는 약간 시프트 되어 52 ppm에서 나타난다.<sup>19</sup> 이는 La에 의한 새로운 상이 나타난 영향으로 보이며, XRD와 비교 하였을 때 L 상에 의한 피크로 예상된다.

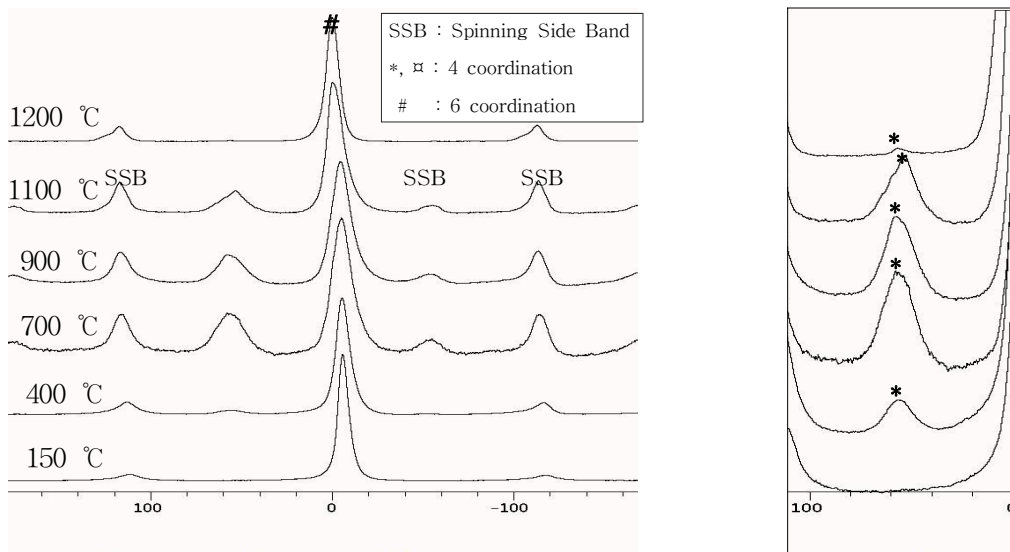


Fig. 36.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$  powder at various temperature.

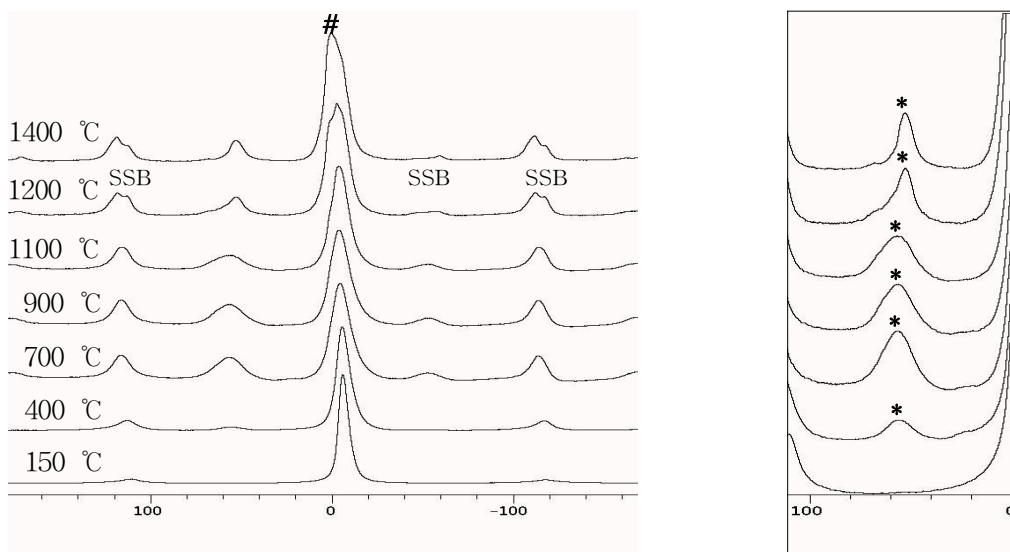


Fig. 37.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{La-Al}_2\text{O}_3$  powder at various temperature.

## 4. 첨가제에 따른 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 박막의 특성

### 4-1. FE-SEM을 통한 박막의 미세구조 관찰

#### (1) 유기 고분자 첨가

Fig. 38에서 Fig. 40까지 Si wafer(100)에 스핀 코팅으로 증착시킨 박막을 (a) 700 °C, (b) 1100 °C 그리고 (c) 1200 °C에서 각각 열처리한 후 박막의 입자 성장과 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM으로 100,000 배율로 관찰한 사진이다. Fig. 38은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  박막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰한 사진으로 (a)에서는 분말과 같은 상태로 입자의 경계가 불분명하며, 1100 °C에서 입자의 경계가 나타나기 시작하고, 1200 °C 열처리 후에는 입자의 회합이 일어나 입자가 성장됨이 관찰된다. 박막의 두께는 524 nm, 441 nm, 433 nm이었다. Fig. 39와 40은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 P123과 S80을 첨가한 박막의 표면과 단면의 사진이며 첨가하지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 경향을 나타낸다. (b)에서는 입자의 경계가 보다 선명함이 관찰되고, (c)에서 입자간의 회합이 일어나며, 폴리머의 첨가로 회합된 입자들 간의 조밀도가 낮아짐이 관찰된다. (c)에서는 분말과 다르게 회합의 정도가 낮음이 관찰된다. 박막의 두께는 Table. 25에 나타내었다.

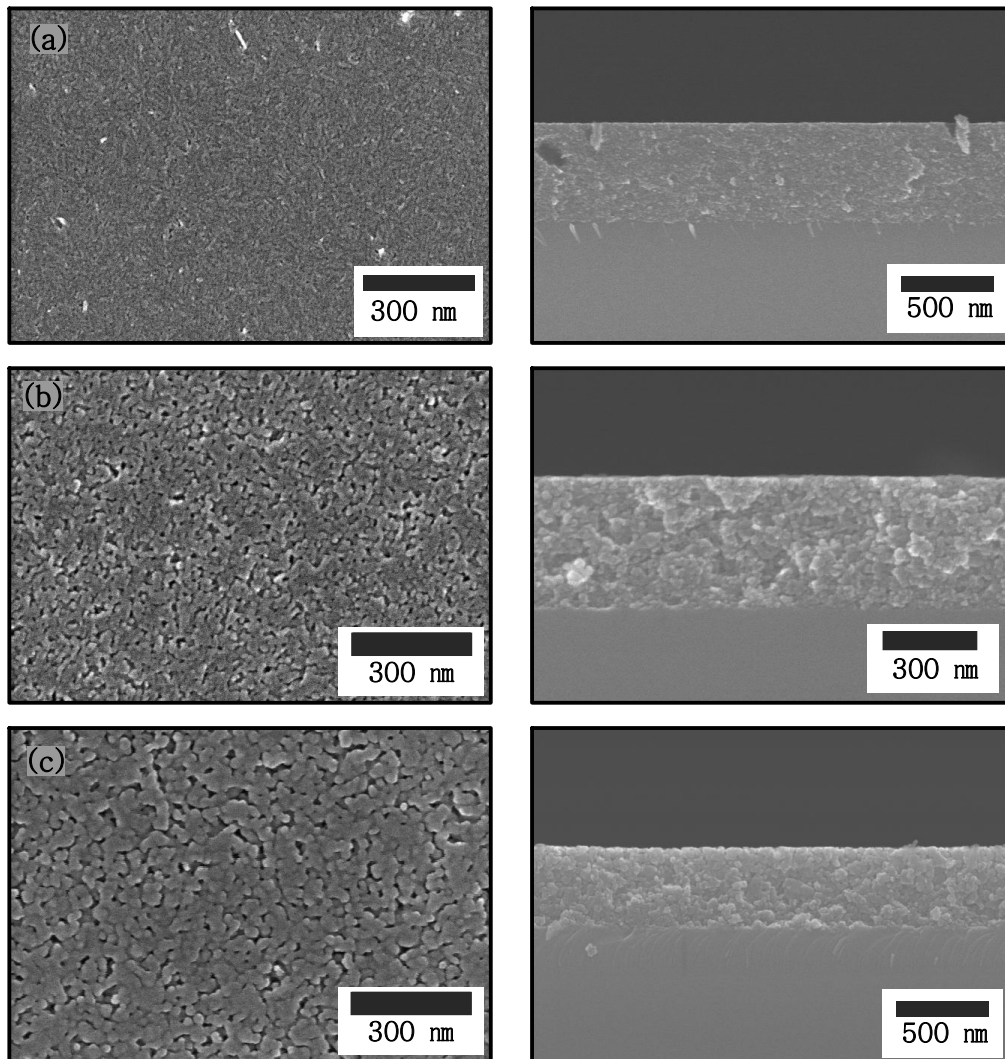


Fig. 38. FE-SEM micrographs of surface and cross section of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

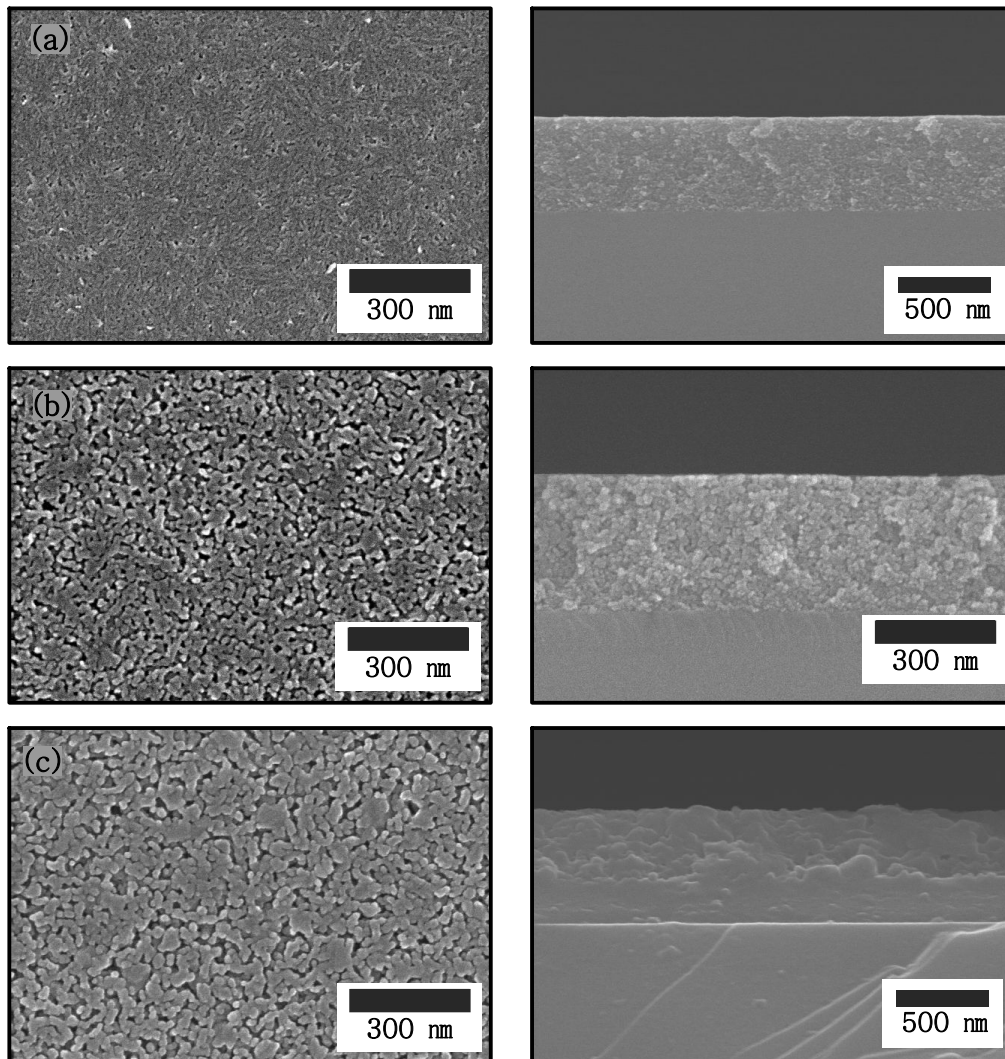


Fig. 39. FE-SEM micrographs of surface and cross section of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

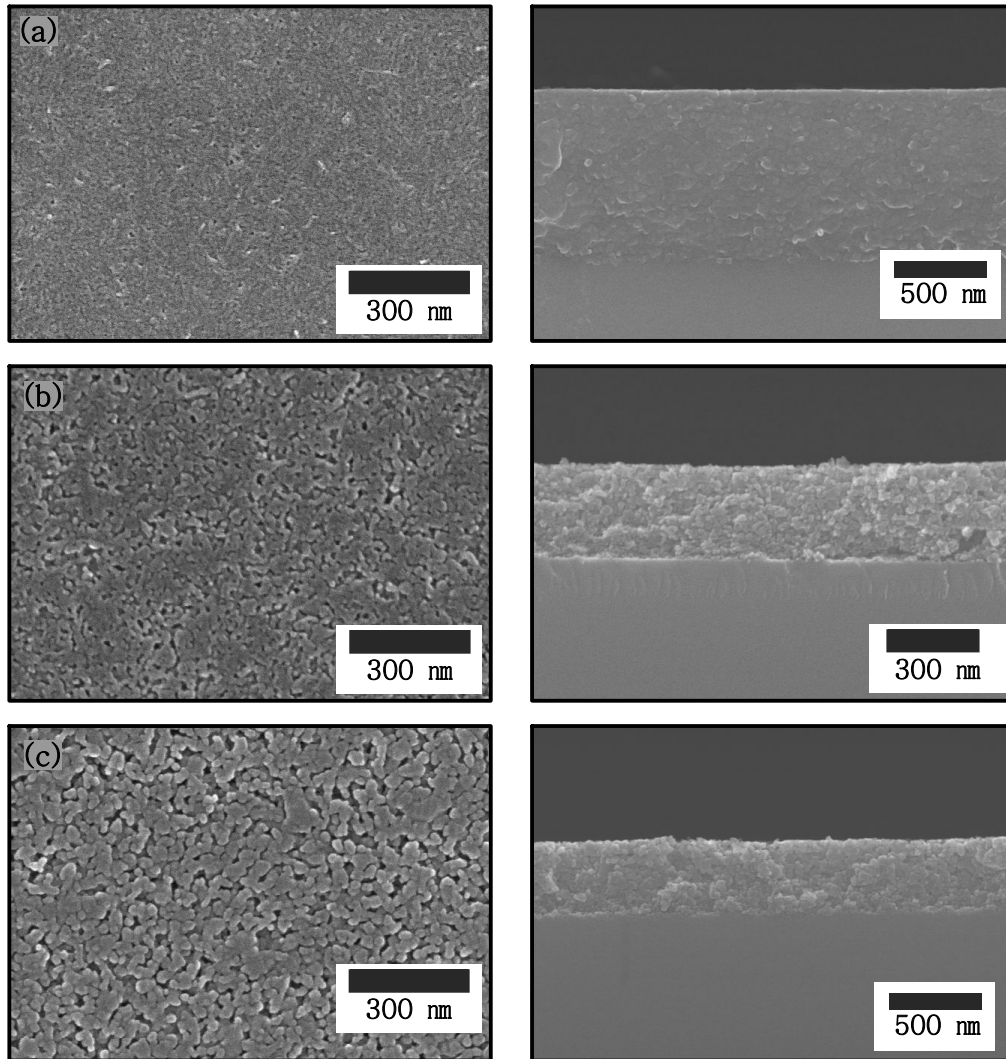


Fig. 40. FE-SEM micrographs of surface and cross section of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

## (2) 유기 고분자와 무기물의 첨가

Fig. 41에서 Fig. 45까지는 유기와 무기물을 첨가한 졸 용액으로 Si wafer(100)에 스핀 코팅으로 증착시킨 박막을 (a) 700 °C, (b) 1100 °C 그리고 (c) 1200 °C에서 각각 열처리한 후 박막의 입자 성장과 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM으로 관찰 한 사진이다. 코팅한 박막의 표면은 첨가제 없는  $Al_2O_3$ 와 같은 경향을 나타내며 1200 °C 열처리 후에는 입자들 간의 조밀도와 회합의 정도가 차이가 난다. La 5%를 첨가한 졸 용액은 분산이 잘 되지 않는 문제로 코팅에 실패하였다. 박막의 두께는 Table. 25에 나타내었다.

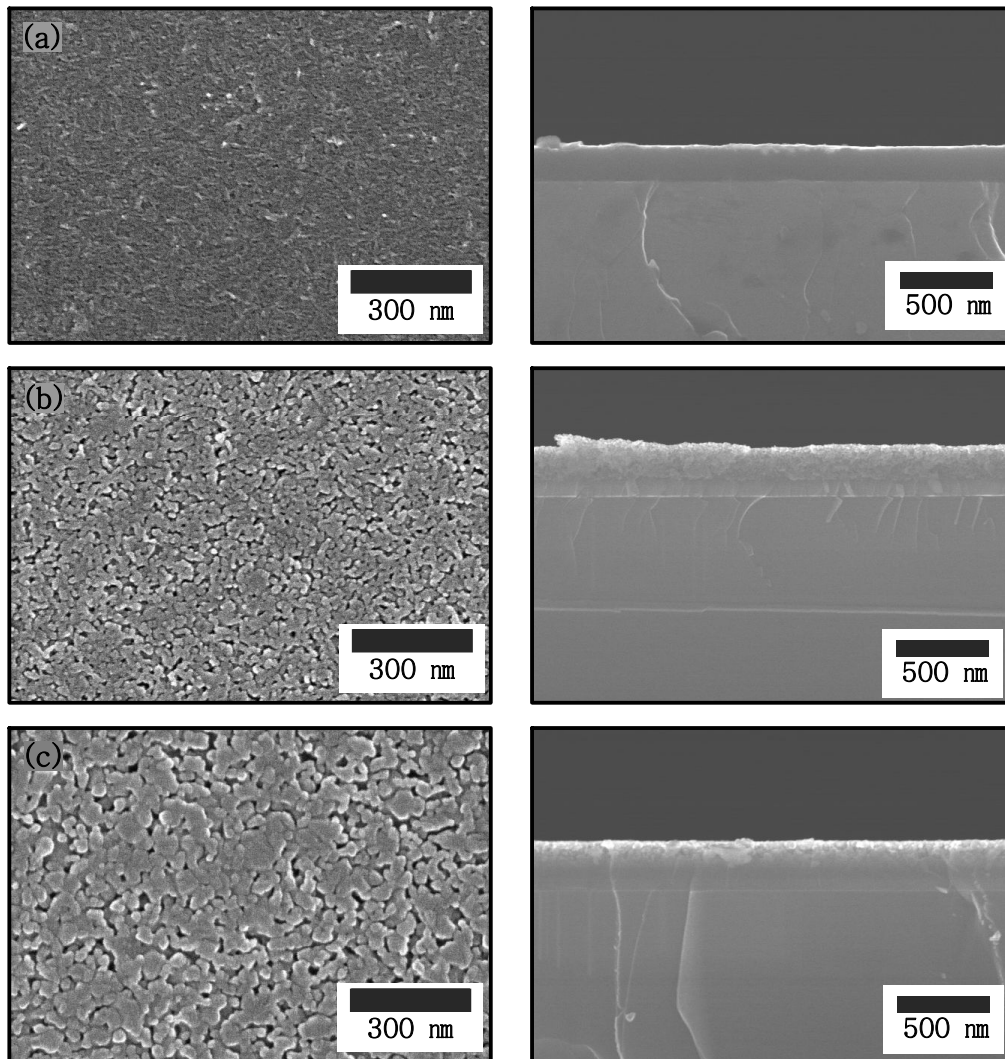


Fig. 41. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

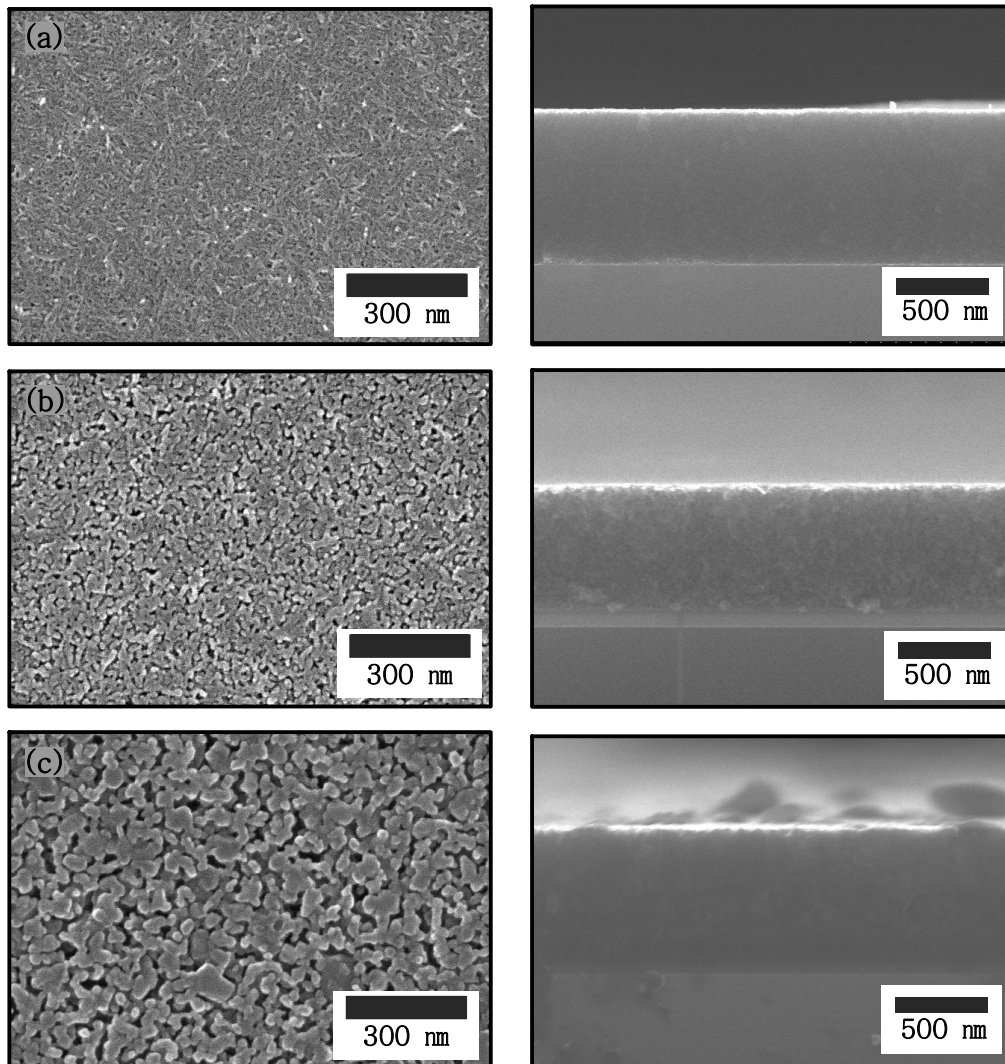


Fig. 42. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

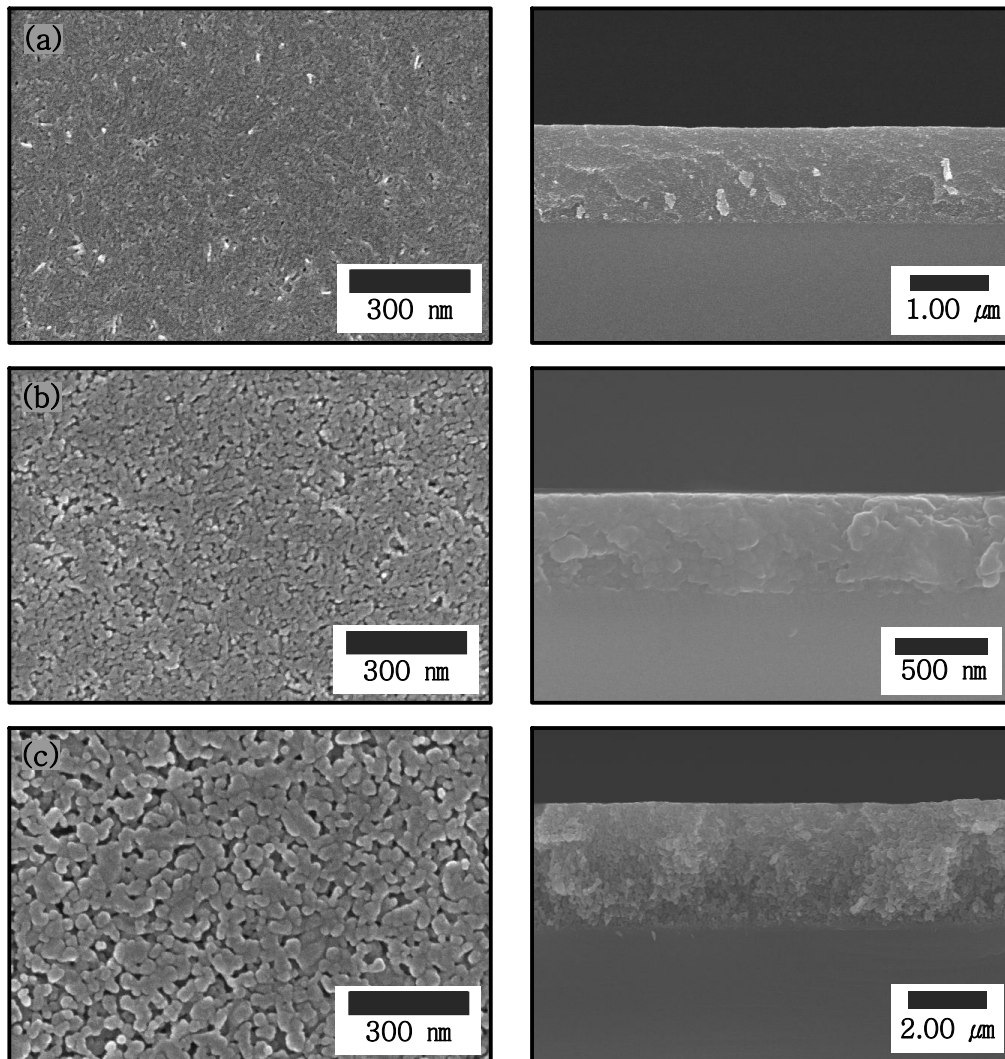


Fig. 43. FE-SEM micrographs of surface and cross section of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

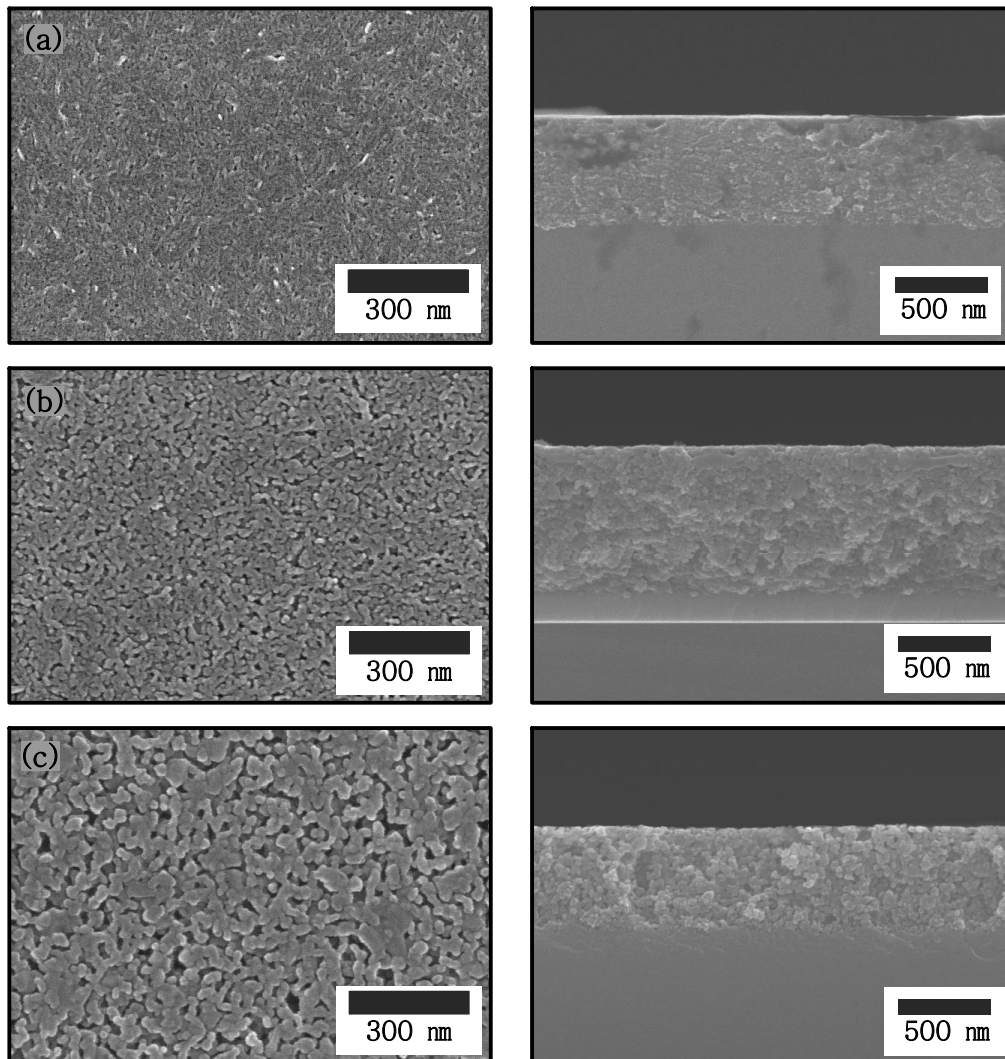


Fig. 44. FE-SEM micrographs of surface and cross section of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with P123 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

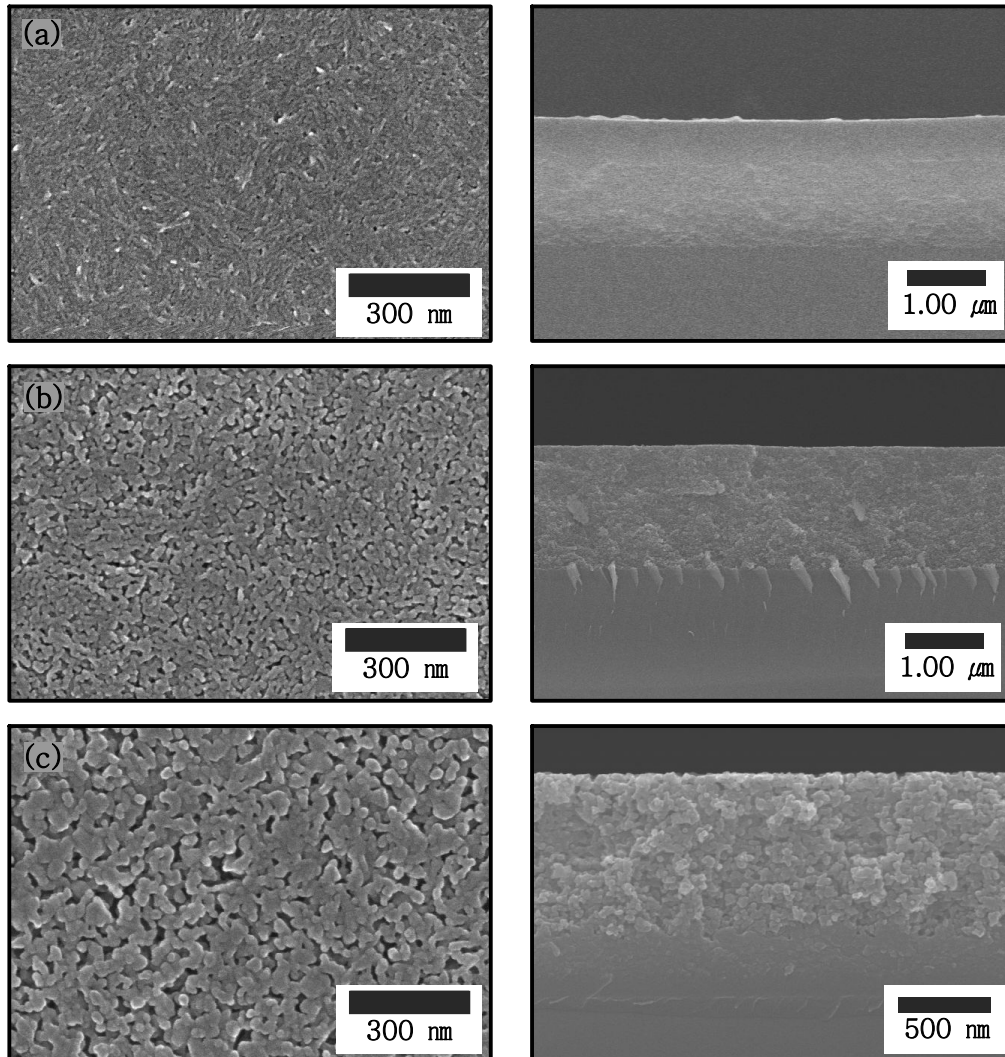


Fig. 45. FE-SEM micrographs of surface and cross section of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with S80 thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

Table. 25. Thickness of Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film after heat-treated at (a) 700 °C, (b) 1100 °C and (c) 1200 °C, respectively.

Thin film	added polymer	Thickness		
		700 °C	1100 °C	1200 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	none	524 nm	441 nm	433 nm
	P123	504 nm	459 nm	611 nm
	S80	885 nm	315 nm	397 nm
Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	none	243 nm	342 nm	327 nm
	P123	1.04 μm	952 nm	948 nm
	S80	1.26 μm	536 nm	3.31 μm
La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P123	575 nm	948 nm	633 nm
	S80	1.67 μm	1.56 μm	1.30 μm

## V . 결 론

유기 고분자(P123, S80), 무기 금속(Mg, La) 첨가제를 변화 시키면서 졸-겔 법으로 합성한  $Al_2O_3$  졸 용액으로부터  $Al_2O_3$  분말의 열처리 온도에 따른 상전이의 변화를 관찰 하였고,  $\gamma-Al_2O_3$ 를 유지하기 위해 사용한 첨가제 들은 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TG/DTA의 분석결과 첨가제를 사용하지 않은  $Al_2O_3$  겔 분말은 약 31.6 % P123과 S80을 첨가제로 사용한 겔 분말은 약 37.6 %와 28.3 %의 중량 감소가 나타났다.
2. X-선 회절분석 결과  $Al_2O_3$ 는 유기 고분자의 첨가에 따라 1100 °C와 1200 °C에서 가장 많은 변화를 보였다.  $Al_2O_3$ 에서 1100 °C에서  $\alpha$  상이 나타나기 시작했으며, P123과 S80을 첨가 하였을 때에는  $\delta$ 와  $\theta$  상의 피크 만 이 존재 하며  $\alpha$  상이 존재 하지 않음을 관찰 할 수 있었다. 1200 °C 열처리후에는 S80을 첨가 하였을 때  $\delta$ 와  $\theta$  상의 피크 크기가 순수한  $Al_2O_3$ 와 P123을 첨가 했을 때 보다 S80을 첨가 하였을 때 가장 높았다. 유기 고분자를 첨가 하였을 때 1100 °C에서  $\alpha$  상이 존재하지 않는 것으로 보아 상전이 온도가 높아졌음을 알 수 있었다. Mg의 첨가는 상전이에 크게 변화를 주지는 못 하였으며, 1100 °C에서  $Mg_{0.388}Al_{2.408}O_4$ 의 상과 유사한 새로운 상이 나타났다. 1200 °C 열처리 후에는  $MgAl_2O_4$ 의 상이  $\alpha$  상과 함께 나타났다. La의 첨가는 1100 °C까지  $\gamma$  상이 존재 하였으며, 1400 °C까지  $\alpha$  상이 나타나지 않고,  $LaAl_{11}O_{18}$ 의 새로운 상이 나타난다.

3. 분말에 대한 FE-SEM의 분석결과 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 회합에 의해 입자의 크기가 커지며 입자의 경계가 뚜렷함이 나타났다. 입자의 회합은 고온 또한  $\alpha$  상의 존재 유무에 영향을 받는다. 회합이 일어나면서 입자들 사이는 첨가제에 따라 조밀도의 차이가 약간씩 다르게 나타났으며 크게 차이는 없었다. 박막에 대한 분석결과 분말과 같은 경향을 보이며, 1200 °C 열처리 후에는 분말과 다르게 회합의 정도가 적음을 나타내었다.
4. BET의 표면적 관찰 결과 분말은 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 P123을 첨가하여 700 °C에서 1 시간 동안 열처리 하였을 때 표면적(278.8 m<sup>2</sup>/g)이 가장 컸으며, 1200 °C에서 열처리 하였을 때에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(12.3 m<sup>2</sup>/g) 보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 S80 (47.4 m<sup>2</sup>/g)을 첨가 하였을 때 표면적이 4배 가까이 컸다.
5. <sup>27</sup>Al MAS-NMR의 분석 결과 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al의 배위수는 400 °C에서 1100 °C 열처리 후까지  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  상으로 인한 4배위의 피크가 관찰 되며, 1200 °C에서 완전한 6배위체를 나타낸다. S80을 첨가하였을 때 1200 °C에서  $\delta$ 와  $\theta$  상에 의한 4배위 피크가 나타났다. Mg를 첨가한 분말은 1200 °C에서 s 상에 의해 약하게 4배위 피크가 나타났으며, La의 첨가는  $\delta$  상에 의한 4배위 피크가 관찰 되었다.
6. La와 P123 또는 S80의 첨가를 조절 하여  $\gamma$ 를 유지하며 높은 비표면적을 갖는 물질을 합성하면, 좋은 촉매 또는 촉매 담체로서 활용도를 높일 수 있을 것이다.

## 참 고 문 헌

1. 한상목, 세라믹스화학, 반도출판사 1998.
2. A.Raveh, Z.K.Tsameret, E.Grossman: "Surface characterization of thin layers of aluminium oxide," *Surface and Coatings Technology*, **88** 103-111 (1996).
3. C. Bousquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M Maglione, F Cansell, J.M. Heintz: "Tuning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallinity under supercritical fluid conditions: Effect on sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, **28** 223-228 (2008).
4. J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro: "Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst," *J. Phys. Chem.*, **B103** 299-303 (1999).
5. Xiaoyin Chen, Yong Liu, Guoxing Niu, Zhuxian Yang, Maiying Bian, Adi He: "High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species," *Applied Catalysis A: General* **205** 159-172 (2001).
6. S.J. Wilson: "The Dehydration of Boehmite,  $\gamma$ -AlOOH,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Sol. Stat. Chem.*, **30** 247-255 (1979).
7. Hiromichi Arai, Masato Machida: "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion," *Applied Cataysis A: General* **138** 161-176 (1996).
8. L.A. O'Dell, S.L.P. Savin, A.V. Chadqick, M.E. Smith: "A <sup>27</sup>Al MAS NMR study of sol-gel produced alumina: Identification of NMR

- parameters of the  $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transition alumina phase," *Soild State Nuclear Magnetic Resonance*, **31** 169-173 (2007).
9. ReijJen, L.L. Van, thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, 1964.
  10. Lippens, B.C., Ph. D. thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1961.
  11. 이정운: "졸겔법에 의한 고온 촉매 연소용 복합 알루미나계 촉매의 제조 및 촉매특성에 관한 연구," 서강대학교 대학원 (2003).
  12. Schaper, H., Doesburg, E.B.M. and Reijen, L.L.Van: "The Influence of Lanthanum Oxide on The Thermal Stability of Gamma Alumina Catalyst Supports," *Applied Catalysis*, **7** 211-220 (1983).
  13. Yokokawa, T. and Kleppa, O.J.: "A Calorimetric Study of the Transformation of Some metastable Modifications of Alumina to  $\alpha$ -Alumina," *J. of Physical Chemistry*, **68** 3246-3249 (1964).
  14. Oudet, F., Courtine, P. and Vejux, A.: "Thermal Stabilization of Transition Alumina by Structural Coherence with  $\text{LnAlO}_3$  (Ln=La, Pr, Nd)," *J. of cat.*, **114** 112-120 (1988).
  15. J.B.Peri: "Infraed study of Adsorption of Ammonia on Dry  $\gamma$ -Alumina," *The Journal of Physical Chemistry* **69** 231-239 (1965).
  16. 전학제, 한림원, 촉매개론, 260 (1995).
  17. D.L. Trimm and A. Stanislaus: "Calender of forthcoming events," *Applied Catalysis*, **27** 215-217 (1986).
  18. Gonzalez, R. D. and Zou, W.: "Thermal stability of silica supported palladium catalysts prepared by the sol-gel method," *Applied*

- Catalysis A: General*, **126** 351-364 (1995).
19. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro: "X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium," *Journal of Solid State Chemistry*, **128** 161-168 (1997).
  20. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Inorganic chemistry A*(Chemistry of the elements)
  21. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage: "Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid," *J. Non-Cryst. Solid*, **89** 206-216 (1987).
  22. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau: "Chemical modification of alkoxide precursors," *J. Non-Cryst. Solid*, **100** 65-76 (1988).
  23. B. E. Yoldas: "Deposition and properties of optical oxide coatings from polymerized solution," *Appl. Optics*, **21** 2960-2964 (1982).
  24. T. Bein, G. C. Frye and C. J. Brinker: "Molecular sieve sensors for selective detection at the nanogram level," *J. Am. Chem. Soc.*, **111** 7640-7641 (1989).
  25. S. A. Kramer, G. Kordas, J. Mcmillan, G. C. Hilton and O. J. Van Harligen: "Highly oriented superconducting thin films derived from the sol-gel process," *Appl. Phys. Lett.*, **53** 156-58 (1988).
  26. L. L. Menry and D. R. Urich: "*Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*," Wiley John and Sons, N. Y., 743 (1984).

27. C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler and B. D. MacCraith: "Characterization of sol-gel-derived silica films," *J. Non-Cryst. Solid*, **194** 72-77 (1996).
28. H. G. Floch and P. F. Belleville: "A scratch-resistant single-layer antireflective coating by a low temperature sol-gel route," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **1** 293-304 (1994).
29. B. D. MacCraith: "Enhanced evanescent wave sensors based on sol-gel-derived porous glass coating," *Sensors Actuators B*, **11** 29-34 (1993).
30. B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O'Keeffe, E. T. Keyes, J. G. Vos, B. O'Kelly and J. F. McGilp: "Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complex in sol-gel derived porous coating," *Analyst*, **118** 385-388 (1993).
31. W. H. Stockmayer: "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers," *J. Chem. Phys.*, **11** 45-55 (1943).
32. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.
33. R. W. Matthews, S. R. Mcevoy: "Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide," *J. Photochem. Photobio. A*, **64** 231-246(1992).
34. K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, J. S. Smith: "preparation of high-purity submicron barium titanate powders," *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, **52** 523–526 (1969).
35. S. Sakka: “Treatise on Materials Science and Technology,” Academic press, New York (1982).
  36. J. Schlichting, S. Neumann: “GeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-glasses from gels to increase the oxidation resistance of porous silicon coating ceramics,” *J. Non-Cryst. Solids*, **48** 185–194 (1982).
  37. N. J. Arfsten: “Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coatings and future applications,” *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 243–249 (1984).
  38. F. Geott-Bianchini, M. Guglielmi, P. Polato, G. D. Soraru: “Preparation and characterization of Fe, Cr and Co oxide films on flat glass from gels,” *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 251–259 (1984).
  39. T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo, S. Mizuta: “Preparation of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> thin films by the dipping-pyrolysis process using organic acid salts,” *Chem. Lett.*, **16** 1645–1646 (1987).
  40. A. Ueno, H. Suzuki, Y. Kotera: “Particle-size distribution of nickel dispersed on silica and its effects on hydrogenation of propionaldehyde,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79** 127–136 (1983).
  41. I.N. Bhattacharya, P.K. Gochhayat, P.S. Mukherjee, S. Paul, P.K. Mitra: “Thermal decomposition of precipitated low bulk density basic aluminium sulfate,” *Material Chemistry and Physics*, **88** 32–40 (2004).
  42. D.Mishra, D.Anand, R.K.Panda, R.P.Das: “Hydrothermal preparation

- and characterization of boehmites,” *Materials Letters*, **42** 38-45 (2000).
43. Jiansheng Li, Xiaoyang Wang, Lianjun Wang, Yanxia Hao, Youla Huang, Ye Zhang, Xiuyun Sun, Xiaodong Liu: “Preparation of alumina membrane from aluminium chloride,” *Journal of Membrane Science*, **275** 6-11 (2006).
  44. Yuan-Chun Chen, Xing Ai, Chuan-Zhen Huang, Bao-You Wang: “Preparation of  $\alpha$ -alumina coated carbide tools by the sol-gel process,” *Material Science and Engineering*, **A288** 19-25 (2000).
  45. D.Muller, W.Gessner, H-J. Behrens and G. Scheler: “Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR,” *Chemical Physics Letters*, **79** 59-62 (1981).
  46. C.A. Fyfe, G.C. Gobbl, J.S. Hartman, J. Kllnowski, and J.M. Thomas: “Solid-State Magic-Angle Spinning Alumium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Using a 400-MHz High-Resolution Spectrometer,” *J. Phys. Chem.*, **86** 1247-1250 (1982).
  47. V. Šepelák, S. Indris, I. Bergmann, A. Feldhoff, K.D. Becker, P. Heitjans: “Nonequilibrium cation distribution in nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel studied by  $^{27}\text{Al}$  magic-angle spinning NMR,” *Solid State Ionics*, **177** 2487-2490 (2006).

# Abstract

## Synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Sol-Gel Method

Mihoe Lee

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin Women's University

The powders and thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with adding various additives(Pluronic P123, Span80, Magnesium, Lanthanum) were prepared by sol-gel process. Aluminum isopropoxide and distilled water by solvent were used as precursors with HNO<sub>3</sub> catalyst. Sol solution and powder obtained after heat-treated at 150 °C and 700 °C were investigated by FT-IR spectroscopy. Hydrolyzed sol was spin-coated onto Si(100) wafer. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and thin films were annealed in air at various temperature. The thermal analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel powders were studied by TG/DTA. The surface morphology of powders and thin films, crystal structure and coordination of Al have been observed by FE-SEM, XRD and <sup>27</sup>Al MAS-NMR.