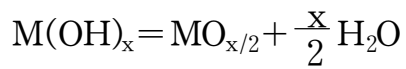
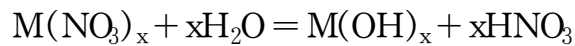


## 초임계수에서 미세 금속 산화물 입자 제조

수용성 금속염 수용액을 가열하면 금속염을 가수분해를 일으켜 금속 수산화물을 생성할 것이다. 높은 온도에서는 탈수 반응이 일어나 정제된 금속 산화 입자들이 생성된다. 이러한 원리를 이용하여 금속산화물을 제조하는 방법이 수열합성법이다.



임계온도 근처에서의 물(임계 온도, 374°C; 임계 압력, 22.1MPa)의 평형상태와 전달계수의 물리적 성질들은 온도, 압력에 의존하여 크게 변한다. 이러한 물리화학적 성질을 이용하여 수열합성반응에서 금속산화물의 핵생성과 입자성장을 유도한다. 초임계수열합성법을 이용한 금속 산화물의 합성은 Al, Fe, Mn, Ni, Ti, Zr, Co, Ce, Rh, Pt 그리고 1 $\mu$ m에서 수 nm에 이르기까지 정제된 입자 생성의 모든 응용 분야에서 질산염, 염화물 그리고 황화물을 통해서 계속 시도되고 있다.

결정화 반응을 보여줄 뿐만 아니라, 아임계수(subcritical water)에서 수행된 유사한 실험과 비교해 볼 때 초임계수에서 더욱 미세한 입자를 생성한다. 초임계수에서 금속염의 가수분해 속도는 매우 빠르고, 얻어진 단합체(monomer)와 전구체(precursor)의 용해도도 아임계수에서 생성된 물질보다 낮다. 따라서, 초임계수에서의 수열 합성은 매우 높은 과포화도와 높은 핵생성 속도를 가져온다. 이것은 정제된 입자들이 훨씬 쉽게 생성할 수 있는 이유로 보인다. 초임계 유체 결정화 분야에서 물리적 성질에 있어서의 변화들은 또한 입자 형태에 영향을 미친다, Boemite(AlOOH)의 경우에, 생성된 입자들의 모양은 반응 조건에 따라 상당히 변하며, 육각 판상(hexagonal

plate), 마름모꼴 판상(rhombic plate), 검 형태(swordlike), 평판을 가진 럭비공 형태(football)이 얻어진다. 이것은 임계점 부근에서의 물리적 성질들에 있어서 상당한 변화에 기인하는 것으로 보이며, 입자 지름뿐만 아니라 입자 모양도 제어할 수 있음을 확신할 수 있다.

졸-겔(sol-gel)법이나 spray법과 비교해서 입자에 용매가 없으며, 생성된 입자들은 또한 매우 안정적이어서 pre-sintering 열처리공정을 줄일 수 있으며 입자들은 우수한 sinterability를 가지고 있다.

Table Find Metal Oxide Particles Synthesized in Supercritical Water.

Metal salt	Crystalline structure	Particle diameter (nm)	Shape
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{AlOOH}$	100-60	Hexagonal plates Ellipsoids, Needles
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Up to 50	Spheres
$\text{Fe}_2(\text{NO}_4)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Up to 50	Spheres
$\text{FeCl}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	=50	Spheres
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Up to 50	Spheres
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	Up to 100	Octahedra
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NiO}$	Up to 200	Short rods
$\text{ZrOCl}_2$	$\text{ZrO}_2(\text{cubic})$	=10	Spheres
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$\text{TiO}_2$	=20	Spheres
$\text{TiCl}_4$	$\text{TiO}_2(\text{anatase})$	=20	Spheres
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$	$\text{CeO}_2$	=300	Octahedra
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3+\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	Up to 600	Hexagonal plates