

알루미나水和物の 結晶轉移에 미치는 濕度の 影響

李 啓 胄 · 柳 柄 泰

忠南大學校 藥學科

Effect of Humidity on Polymorphic Transformation of Hydrus Aluminum Oxide

Gye-Ju Rhee and Byeong-Tae Yoo

(Received January 28, 1983)

The effect of humidity on crystallization and polymorphic transformation of hydrus aluminum oxide under various humidity at 37° was examined by means of X-ray diffraction, scanning electron micrograph, IR spectra and DTA.

The humidity was an important factor influencing crystallization of hydrus aluminum oxide. The growth of crystal was strongly accelerated by humidity. The aging process is assumed that it is composed of two separate steps, an increase of the diffraction around 36~42°, and an appearance and its development of the peak at 18~20° of 2θ value. The former is considered to be nucleation and the latter correspond to the growth period on crystallization.

The crystalline form of aging products was various depending on the degree of humidity, directly it leads to the eventual formation of bayerite in more than 72%, böhmite in 50% and resembled to Nordstandite in 0% relative humidity, respectively but once formed, it was mostly stable in each surroundings and does not transform to the other more stable form in solid state even after aging for five years.

The mechanism responsible for aging is further polymerization process of six-membered rings by deprotonation-dehydration reaction in which positively charged polynuclear hydroxy aluminum complexes formed in the presence of moisture are joined at their edges by double hydroxide bridges.


Department of Pharmacy, Chungnam National University.

이 論文은 1982年度 文政部 學術研究 助成費에 依하여 研究되었음.

電子顯微鏡寫眞(高濕度下에서 5年間 老化된 試料를, JEM 100CX 電子顯微鏡을 使用하여 scanning electron micrograph를 測定하였다.

結果 및 考察

알루미늄 수산화물을 4種의 相異なる 條件下에서 5年間 老化된 結果, 濕도가 높을수록 老化, 結晶化가 促進되었으며, 配位能도 低下되는 同時에, 高濕도에서는 50日 以後부터 結晶이 形成되어 bayerite型으로 形成된다. 이와 反하여 相對濕度 50%에서 老化된 試料는 老化速度가 緩慢하고 4個月 以後부터 結晶化가 徐徐히 進行되어서 5年後에는 böhmite로 되었고, 相對濕度 0%는 nordstrandite의 微細粒子로 變하였다. 即 同一한 條件에서 製造된 同一試料일지라도 濕度差異에 따라서 形成되는 結晶型과 粒子的 크기가 달랐고, (清水教務⁹⁻¹⁰) 등이 報告한 互變性의 結晶轉移現象은 觀察할 數 없었다.

濕도가 알루미늄 수산화물의 結晶化를 加速시키는 機構을 考察하여 보면, Al^{3+} 이온이 濕度下에서 一次적으로 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 型의 八面體配位를 形成하고, 配位된 H_2O 分子는 Al^{3+} 이온을 向한 酸素에 配向한다. 이때 높은 Al^{3+} 이온의 電荷는 配位된 H_2O 의 O-H結合을 弱화시켜서 proton을 쉽게 除去한다. 이와같이 水和된 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 이온이 첫 段階에서 配位된 물의 1分子가 脫proton을 하게되고 $\{Al(H_2O)_5^{3+} \rightleftharpoons (Al(OH)(H_2O)_5^{2+} + H^+)$, 二段階로서 2개의 脫proton 八面體가 二重體를 形成하여서 $\{2Al(OH)(H_2O)_5^{2+} \rightleftharpoons Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+} + 2H_2O$ Al^{3+} 이온 間에는 二重水素橋를 이루게 된다. 이 二重體는 脫proton-脫水反應에 依하여 사슬構造나 環構造를 形成할 수 있으나, 사슬構造는 OH/Al比가 最高 2이기 때문에, 實驗적으로 求한 2.55 또는 2.38¹²⁾이 될 수 없을 뿐 아니라 OH/Al比가 3인 結晶을 形成할 수 없기 때문에 結晶化 過程은 6原子環을 形成하게 될 것이고, 構造中에서 Al原子에 對한 構造性 OH基 比率이 커짐에 따라 重合이 進行된다고 볼 수 있다. 따라서 構造體의 크기가 增加함에 따라 OH/Al比는 3에 接近하고, 이는 六原子環體 hydroxy aluminum 粒子로 成長하여 倍數의 크기로 增加하게 될 것이다. 即 錯體中의 fused ring수가 많아질수록 Al에 結合된 hydroxide比가 定量的으로 增加될 것이다. 따라서 처음으로 沈澱된 粒子는 主로 10個의 fused ring인 重合體 $Al_2(OH)_2 \cdot 28H_2O$ 의 構造를 가지며, Al에 結合된 hydroxide比가 2.56이 된다. 이때 모든 OH群은 Al原子間에 二重水酸基橋를 存在하지만 가장자리 Al에 單一結合으로 存在할 수도 있다. 이 때의 Al原子數에 對한 非構造性 OH群의 比가 알의 重合에서 豫則되는 값보다 더 큰 값을 가질 것이다.

또는 粒子間의 van der Waals引력과 電氣二重層의 反接力の 相互作用으로 이루어지는 有效衝突數의 分率에 依하여 粒子的 凝集이 發生한다고 가정된다. 即 粒子間의 引력과 反撥力의 interaction energy三線에서, 凝集은 secondary minimum에 依해서 일어난다. 凝集의 形態는 完全히 可逆의이고, 粒子間의 平衡距離는 電氣二重層 두께의 數倍이 된다. 粒子間의

potential energy 障壁 때문에-脫 proton 脫水反應 速度는 遲延될 것이다. 그러나 反應을 일으키는 各 衝突은 陽荷電된 가장자리 Al^{3+} 이온의 中和로 因하여 表面potential이 낮아질 것이고, 이 過程이 계속되어 表面 potential이 0에 接近하게 되면은 potential energy maximum 과 secondary minimum은 消失된다. potential energy障壁의 除去는 脫proton 脫水反應 速度를 增加시키려 되고, 反面에 secondary minimum 除去는 系가 deflocculation되거나 分散되어야 한다. 따라서 重合現象은 系의 hydroxy aluminum粒子가 더욱 成長하고 더욱 規則的으로 配列되는 結果로서 形에 對하여 抵抗하는 것이다.

錯體의 理論은 Hem²³의 吸着 陰이온量과 老化의 關係에서도 考察할 수 있다. 即 gel속에서 結合된 陰이온은 gel이 老化되면서 徐徐히 放出된다. 이 結果 系中에는 hydroxide가 增加하면서 重合이 進行되고, 陰이온은 hydroxy aluminum粒子에서 陽으로 荷電된 가장자리

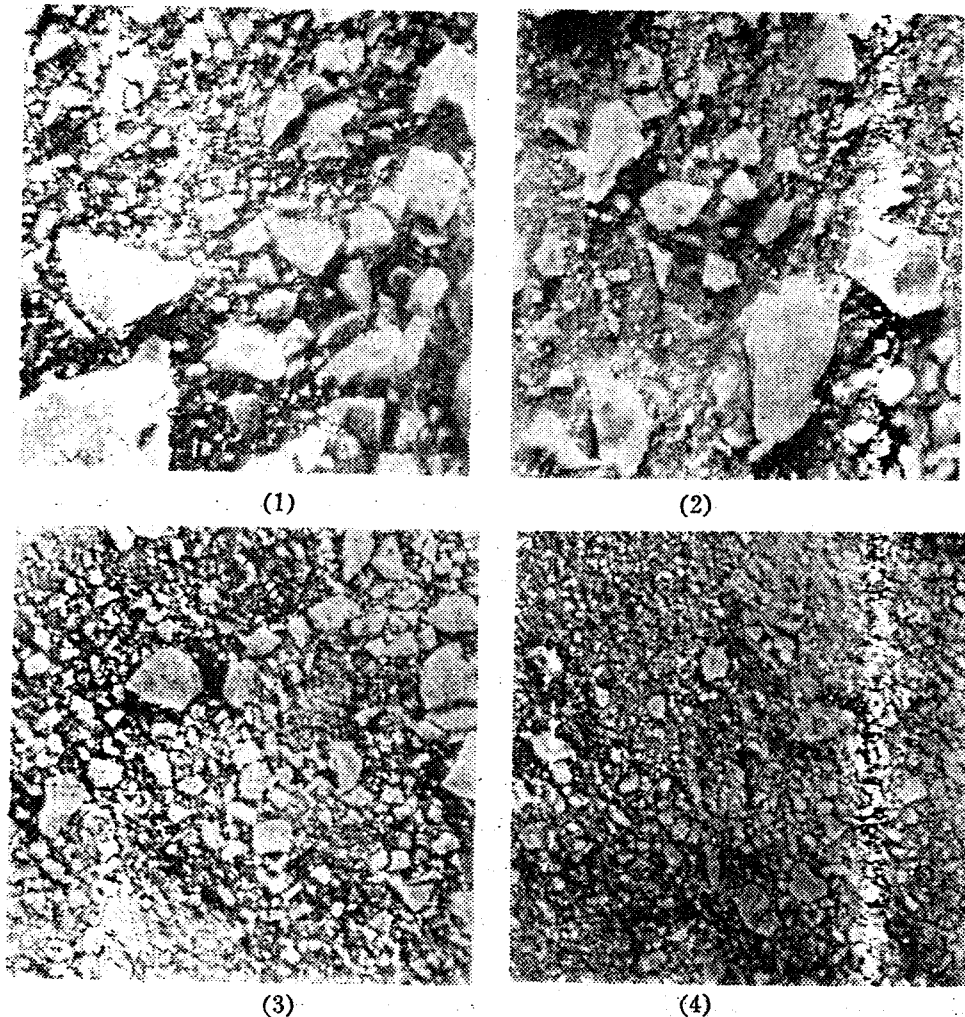


Figure 1—Scanning electron micrographs after aging for 5 years. Key: (1), 90% R.H.; (2), 72% R.H.; (3), 50% R.H.; (4), 0% R.H.

Al原子와 結合할 것으로 推測된다. 이와같이 結合된 陰이온은 가장자리 Al^{3+} 이온의 二次加水分解를 阻止할 것이며 粒子間에 二重水酸橋를 形成할 것이다. 陰이온의 結合은 二次加水分解過程을 阻止하지만 그 結合力은 充分하지 못하기 때문에 老化를 完全히 阻止하지는 못한다.

電子顯微鏡上으로 結晶型을 正確히 判讀할 수는 없으나 濕도와 結晶粒子와의 關係가 明白하다. 即 相對濕度 96%下的 試料은 粒子가 가장 크고, 다음은 72%, 50%의 順이고 0%가 가장 微細하다. 이는 濕度下에서 脫proton-脫水反應이 일어나서 重合이 계속되어 粒子가 成長하는 結果로서 앞서 論한 脫proton-脫水 機轉을 立證한다. hydrous aluminum oxide의 周圍에 水分이 吸着되면 gel의 proton은 脫proton이 일어나서 減少하게 되고, 그 結果 gel의 hydration膜에 있는 Al^{3+} 群의 proton density가 變化될 것이다. 따라서 水素이온 濃도와 濕도가 높으면 이러한 現象은 強化될 것이며, 이는 結晶化 即 重合反應이나 凝集反應을 加速시킬 것이다.

X-線 回折像을 觀察하면 高濕下에서 老化시킨 試料과 低濕下에서 老化시킨 試料間에는 明確한 差異를 볼 수 있다. 高濕下에 貯藏된 試料은 이미 15日頃에 2θ 값 $36\sim 42^\circ$ 에서 結晶性 peak가 나타나기 始作하고 約 30日이 經過하면 2θ 값 $18\sim 20^\circ$ 範圍에서 peak가 出現하여 以後 急速히 成長하여 가장 強力한 peak로 發展하는 同時에 制酸能의 大部分이 消失되며 結晶型은 bayerite(Fig. 2)로 成熟된다.

低濕下에서 老化된 試料은 約 6個月 後부터 結晶이 形成되기 始作하여 成長하나 그 過程은 明確히 觀察되지 않고, 5年後의 結晶型은 相對濕度 50%의 試料가 böhmite, 0%의 試料은 nordstandite로 定着되었고, 中間에 어떤 結晶轉移現象은 찾아볼 수 없었다. 다만 制酸能의 減少에 比하여 構造上의 變化가 銳敏하게 變하지 않는 것으로 나타났다.

高濕下의 試料가 約 15日後부터 2θ 값 $36\sim 42^\circ$ 에서 peak가 먼저 形成되고 成長하지만 約 30日後부터 形成되는 $18\sim 20^\circ$ 附近의 2개의 peak는 時日이 經過함에 따라 먼저 생긴 $36\sim 42^\circ$ peak보다 強度가 훨씬 커져서 가장 큰 peak로 成長한다(Fig. 2). 制酸能은 앞서 생긴 peak까지는 中和速度가 加速되고 以後 $18\sim 20^\circ$ 의 peak가 出現할 때까지는 中和能이 갑자기 低下되었다. 即 $18\sim 20^\circ$ 에서 peak가 나타나기 前, 老化初期에 觀測되는 面間距離 $2.1\sim 2.5\text{Å}$ 인 $36\sim 42^\circ$ 에서 peak가 나타나는 것은 原子間 距離를 $2.1\sim 2.5\text{Å}$ 갖는 原子雙이 規則적으로 配列되었음을 示唆하며, 이 때까지는 酸을 中和할 수 있는 狀態라고 생각된다. 그러나 老化가 進行되어 $18\sim 20^\circ$ 에서 peak가 出現할 때는 眞結晶化가 進行되는 過程이라고 생각이 되며, 이 때 原子들은 酸을 中和할 수 없는 不活性狀態로 配列되었다고 생각된다.

以上の X-線上所見은 Gerner¹⁴⁻¹⁵의 理論과 一致하였다. 即 結晶化 過程은 二段階로 생각된다. 하나는 核의 形成이고 다음은 結晶의 成長이다. Fig. 2.에서 $36\sim 42^\circ$ 에 나타나는 弱하고 廣範한 回折은 誘導期에 해당하며 $18\sim 20^\circ$ 의 peak가 出現하여 發達하는 過程은 結晶化의 成長期라고 볼 수 있다. 따라서 高濕下의 試料에 있어서 誘導期은 15日 程度이나 低濕下에서는 相當히 遲延된다고 보여진다.

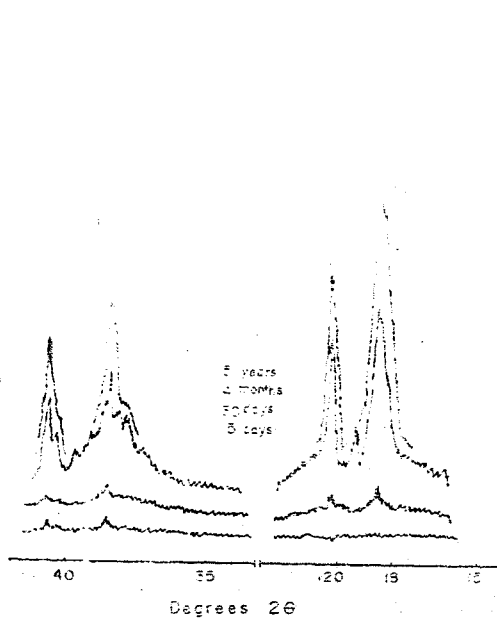


Figure 2—Change in X-ray diffraction pattern of hydrous aluminum oxide during aging in higher humidity.

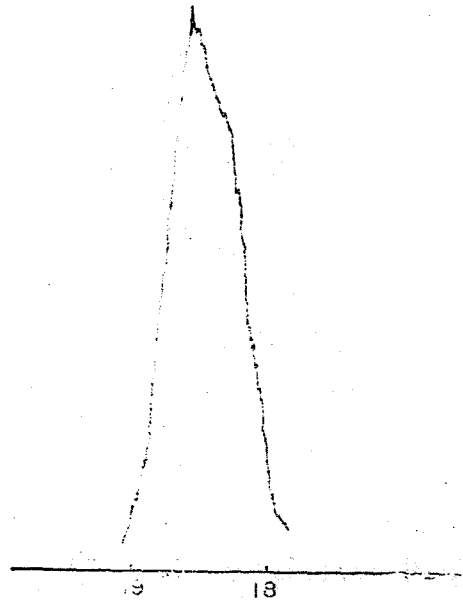


Figure 3—X-ray diffraction of hydrous aluminum oxide aged in higher humidity for 5 years.

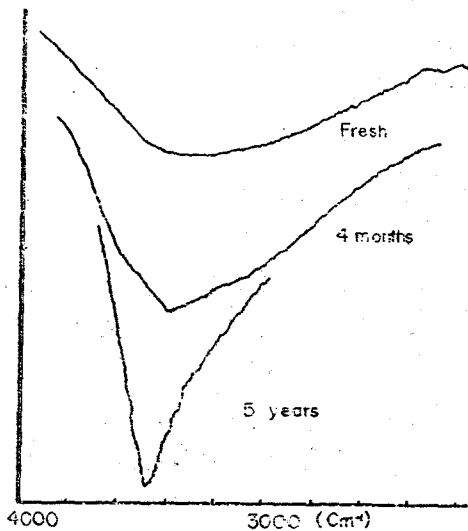


Figure 4—Change in O-H stretching frequency region of IR spectrum of hydrous aluminum oxide during aging in higher humidity at 37°.

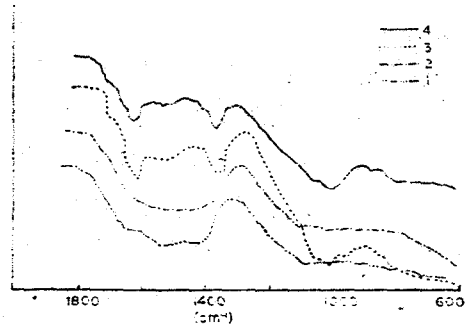


Figure 5—Change in O-H bending frequency region of IR spectrum of hydrous aluminum oxide after aging in various humidity for 5 years. Key: 4, 96%, 372%; 2, 50%; and 1, 0.1%.

2θ 값 18~20° 領域에서 強力한 peak를 精査하던 Fig.3과 같다. Nogami¹⁶⁾ 등은 hydrous aluminum oxide를 암모니아水 中에서 老化시켰을 때 18.5°($d=4.79\text{Å}$)의 값을 갖는 nords-

andite)가 있을 確證하지만, 試料中에는 hydrargillite ($2\theta = 18.30^\circ$, $d = 4.84\text{\AA}$)와 bayerite ($2\theta = 18.80^\circ$, $d = 4.72\text{\AA}$)와 nordstandite, pseudo böhmite를 各各 確證할 수 있으나, 試料에서는 72%와 97%의 相對濕度下의 試料는 bayerite 單-結晶만을 確證할 수 있었다.

赤外線吸收 spectrum을 檢討하면은 濕度가 高해 나타나는 $3,600 \sim 3,200\text{cm}^{-1}$ 附近과 $1,600 \sim 1,400\text{cm}^{-1}$ 附近에서 特異가 나타난다. $3,500 \sim 3,400\text{cm}^{-1}$ 의 集中된 넓게 擴散된 吸收는 帶는 OH基와 吸着水の νOH 의 特異라고, $1,630\text{cm}^{-1}$ 의 吸收는 吸着水の δOH 로 看做된다. $1,500 \sim 1,400\text{cm}^{-1}$ 의 吸收는 $\delta\text{Al-O}$ 의 overtone으로서 νOH 強度의 約 半가량이다. 또한 900cm^{-1} 는 OH deformation vibration으로 解析된다. 加水分解時에 使用한 carbonate이온²⁾의 吸收가 $1,400\text{cm}^{-1}$ 와 $1,550\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다.

低濕下에서 老化된 試料는 $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 吸收 spectrum이 나타나는데 反하여 高濕下의 試料는 $3,500\text{cm}^{-1}$ 로 shift되었다. νOH 와 δOH 는 化學的環境에 依해서 크게 영향을 받기 때문에 당초 $3,600 \sim 3,200\text{cm}^{-1}$ 領域의 寬範한 吸收帶는 여러 狀態의 OH群을 提示하고 있어서 沈澱時의 混亂 無秩序狀態¹⁹⁾를 나타낸 것이라고 생각된다. 老化過程中 4個月後의 吸收帶를 比較하면 高濕下의 試料와 低濕下의 試料가 類似한 吸收形을 나타내지만 $3,400\text{cm}^{-1}$ 와 $1,630\text{cm}^{-1}$ 및 $1,060\text{cm}^{-1}$ 에서 特異적인 差異를 보인다. 高濕下의 試料가 約 15日까지는 매우 無秩序한 配列을 나타내다가 漸次 老化가 進行됨에 따라서 νOH 領域이 高濕度쪽으로 移動이 되고 peak가 날카롭게 좁아진다. 이에 反해서 $1,600\text{cm}^{-1}$ 附近의 bending vibration은 점차 消失되고 shoulder가 $1,060\text{cm}^{-1}$ 에서 發達하여 peak로 變形된다.

$3,500\text{cm}^{-1}$ 에서 吸收 peak는 濕度가 높을수록 날카롭다. 이것은 hydrous aluminum oxide의 構造에서 Al^{3+} 이온이 周圍에 있는 H_2O 分子와의 結合狀態를 나타내는 것이며, 이는 또한 構造內의 水素結合이 減少된 狀態라고 解析된다. 即 不規則한 原子나 原子群들이 어떠한 結晶構造의 整然한 配列로 轉移되는 過程의 初期에 있어서 固體의 鹽基度를 增加시키기 爲하여 原子나 原子雙의 構造部位가 中和速度를 加速시킬 수 있도록 一時的으로 表面을 增加시키는 것 같다. 老化가 進展됨에 따라서 hydrous aluminum oxide內에 있는 Al^{3+} 이온이, 강한 水素結合을 하고 있는 H_2O 分子와 結合할 수 있고, 이것은 Al-OH의 秩序있는 配列로 變化되는 것이며, H_2O 는 Al에 配位되려는 傾向으로 보아진다.

老化前의 DTA分析曲線은 220°C 附近에서 吸熱 peak가 나타났고, 各種 恒濕下에서 5年間 老化시킨 試料에 있어서는 約 300°C 附近에서 큰 差異를 나타낸다. 低濕下에서 老化된 試料는 220° , 300° 및 380° 附近에서 弱한 吸熱反應이 보이는데 反하여 高濕下에서 老化된 試料는 約 240° 에서 弱한 吸熱反應이 나타나고 300°C 에서는 가장 強한 吸熱 peak가 나타나서 低濕 試料와 特性的인 差異를 보인다. 알의 $220 \sim 240^\circ\text{C}$ 의 吸熱 peak는 脫水反應으로 推定되며 300°C 의 peak는 結晶의 轉移點으로서 無定形 $\gamma\text{-alumina}$ ¹⁹⁾가 되는 點으로 생각된다. 相對濕度 50%의 試料는 弱하나란 220° 附近의 peak가 böhmite로 轉移되는 點일수도 있겠으나 nordstandites와 區別이 分明하지 않다. 그 밖의 微弱한 反應點이 몇군데 있으나 結晶型과 關

聯시켜 證證하기 難하였으므로 多形轉移說으로 推則된다.

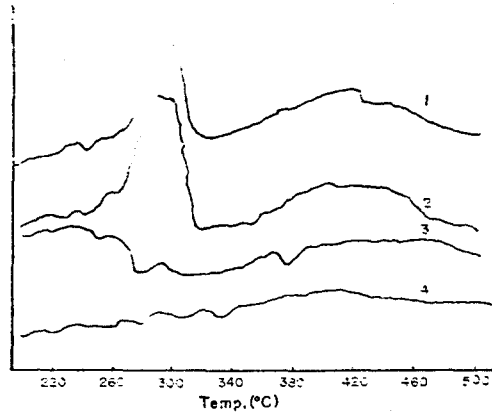
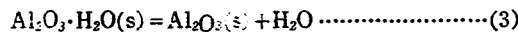
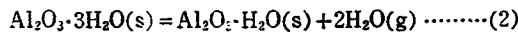
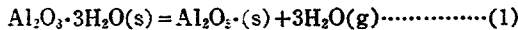


Figure 6—Differential thermal analysis curve of hydrous aluminum oxide aged in various humidity for 5 years at 37°. Key: (1), 96%; (2), 72%; (3), 50%; (4), 0. %

알루미나 수화물의 加熱脫水過程은 試料의 製法에 따라서 相異하다. sodium aluminate 溶液을 加水分解하여 生成될 때에는 hydrargillite → bohmite → γ -alumina → δ -alumina → θ -alumina → α -alumina 와 hydrargillite → χ -alumina → k -alumina → α -alumina 로, 粒子의 大小에 따라서 2가지 經路를 거쳐서 α -alumina 로 轉移¹⁰⁾된다는 報告와, alumina 의 3수화物은 直接 α -alumina 로 變한다는 說이 있어서 明確하지 않으나 本 實驗의 結果에서는 高濕下의 試料은 amorphous 에서 直接 bayerite 로 轉移되는 것을 明確히 確認할 수 있었고, 低濕下의 試料은 過程이 不明하여 中間經路의 有無가 確認되지 않았다.

그러나 無定形알루미나 수화物의 老化成積體가 三水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 라고 假定한다면 이의 脫水分解 過程을 熱力學的으로 다음과 같이 생각할 수 있다.



(1)式에서 生成되는 Al_2O_3 는 χ - Al_2O_3 또는 η - Al_2O_3 이며, (2)式에서 生成되는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 bohmite이며 (3)式에서 生成되는 alumina는 γ - Al_2O_3 라는 報告¹⁰⁾가 있다. 따라서 알루미나 三水和物이 알루미나-수화物을 거치는 (2)式의 經路를 通한다면 中間體로서 bohmite의 生成을 期待할 수 있으나 이는 熱分解過程일뿐 37°의 相異한 濕度下에서의 老化過程에서는 適用되지 않았고 다만 各 反應의 遊離 energy增加를 各各 ΔG_1° , ΔG_2° 및 ΔG_3° 라 하고 一定한 濕度下에서의 各 分解壓을 $P_1(\text{H}_2\text{O})$, $P_2(\text{H}_2\text{O})$ 및 $P_3(\text{H}_2\text{O})$ 라고 하면, $\Delta G_1^\circ = -RT \ln P_1^\circ(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta G_2^\circ = -RT \ln P_2^\circ(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta G_3^\circ = -RT \ln P_3^\circ(\text{H}_2\text{O})$ 에서 $P_1^\circ = P_2^\circ \cdot P_3^\circ$ 가 誘導되기 때문에 P_2 및 P_3 를 測定하여 P_1 을 算出할 때 實測值과의 一致 與否로 結晶型을 確認할 수 있겠다.

結 論

1. 濕도는 알루미늄 수화물의 結晶化에 크게 影響을 주는 因子로서, 老化 結晶化 및 粒子 變態에 比例적으로 作用한다.

2. 72% 이상의 高濕下에서의 老化過程은, X線回折의 2θ 값 $36\sim 42^\circ$ 와 $18\sim 20^\circ$ 에서 二段 結晶 나타나며, 前者는 核의 形成段階, 後者는 結晶의 成長段階로 看做된다.

3. 恒濕下에서, 相對濕度 72% 이상의 環境으로 5年間 老化된 成積體는 bayerite, 50%에서는 böhmite, 그리고 0%에서는 微粒子的 nordstandite가 直接 生成되었으며 中間體가 形成되는 轉移過程은 確認되지 않았다.

4. 高濕下에서 老化가 促進되는 機轉은 Al^{3+} 이온이 濕度下에서 多核 hydroxy aluminum 錯體를 形成하고 脫 proton—脫水反應에 依하여 形成된 6原子環의 fused ring이 다시 重合되는 過程으로 推定된다.

文 獻

- 1) 清水義壽 et al., 工化., **67**, 788(1964)
- 2) Stanley L. Hem. et al., *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1166(1970)
- 3) 李啓胃, 藥學會誌, **19**, 219(1975)
- 4) 李啓胃 et al., *ibid.*, **21**, 101(1977)
- 5) 趙文惠, *ibid.*, **8**, 37(1964)
- 6) 清水義壽, et al., 工化 **55**, 194(1952)
- 7) 清水義壽 et al., *ibid.*, **62**, 30(1959)
- 8) 清水義壽 et al., *ibid.*, **67**, 1187(1964)
- 9) 清水義壽 et al., *ibid.*, **67**, 1387(1964)
- 10) 清水義壽 et al., *ibid.*, **67**, 148(1964)
- 11) T. Saro, *J. Appl. Chem.*, **9**, 331(1959)
- 12) L. Steven et al., *J. Pharm. Sci.*, **65**, 1188(1976)
- 13) H. Nogami et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 159(1966)
- 14) W.E. Gerner: "Chemistry of solid state" Butterworth Scientific Pub., London (1955).
- 15) Grystal Growth, *Disc. Farad. Soc.*, **5**, (1949)
- 16) H. Nogami et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **14**, 223(1966)
- 17) R.A. van Nordstand et al., *Nature*, **177**, 713(1956)
- 18) D. Papee et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **1301**(1958)
- 19) J.L. White, *Soil Sci.*, **112**, 22(1971)