

침전법으로 제조한 Alumina 분말의 특성(1) : 알루미늄 수산화물

홍기곤 · 이홍림
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1988년 1월 7일 접수)

Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method (1) : Aluminum Hydrate

Gi - Gon Hong and Hong - Lim Lee
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received January 7, 1988)

요 약

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 를 출발물질로 하여 침전법에 의하여 알루미늄 수산화물을 제조하였다. pH가 증가함에 따라 알루미늄 수산화물의 생성상은 비정질로부터 Pseudo-boehmite를 거쳐서 Bayerite, Gibbsite, Hydragillite, Nordstrandite로 변화했으며 응집현상도 감소했다. $AlOOH$ 형태의 알루미늄 수산화물은 $175^\circ C$ 와 $385^\circ C$ 부근에서 결정수의 탈수를 나타내었고 $Al(OH)_3$ 형태의 알루미늄 수산화물은 $280^\circ C$ 부근에서 결정수의 탈수를 나타내었으며 $Al(OH)_3$ 가 생성됨에 따라 비표면적이 감소했다.

ABSTRACT

Aluminum hydrates were prepared by precipitation method using $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ as a starting material and NH_4OH as precipitation agent. The phases of aluminum hydrate were changed from amorphous aluminum hydrate to pseudo-boehmite of $AlOOH$ form and bayerite, gibbsite, hydragillite and nordstrandite of $Al(OH)_3$ form with increasing pH. As pH increased, agglomeration phenomena were reduced. Aluminum hydrates of $AlOOH$ and $Al(OH)_3$ form represented dehydration of structural water near $175^\circ C$ and $385^\circ C$, and $280^\circ C$, respectively. As the ratio of $Al(OH)_3$ to $AlOOH$ increased, specific surface area was reduced.

1. 서 론

세라믹 분체의 제조방법은 최종분체나 최종분체를 얻기 위한 중간고형물이 생성되는 모상(mother phase)에 따라 고상생성법, 액상생성법, 기상생성법, 혼합상생성법의 4가지로 대별될 수 있다.¹⁾ 이 중에서 세라믹

분체제조에 있어서 최종분체를 얻을 수 있는 초기단계로서 액상을 이용한 액상생성법은 매우 다양하며²⁾ 주로 용액으로부터 용질을 분리시킴으로써 직접분체를 얻거나 석출물을 하소함으로써 얻을 수 있다. 액상법에 의하여 제조된 분체는³⁾ 제레식 분쇄공정에 의하여 얻을 수 있는 분체에 비하여 초미분체이고, 미분체의

입자크기나 분포가 용이하게 조절될 수 있으며, 침전화를 위한 구동력(driving force)이 크고 확산거리가 짧기 때문에 반응성이 커서 보다 낮은 온도에서 짧은 시간내에 소결이 가능하고, 일반적으로 출발 물질이 정제된 화합물이기 때문에 고순도이며, 제조시 화합물¹의 화학양론적 조성조절이 용이하고, 미량의 침가제나 이차상(secondary phase)을 균일하게 분산시킬 수 있으며 분쇄나 혼합과정에서 유입될 수 있는 불순물의 방지가 가능하다는 등의 여러가지 장점을 지니고 있다.

액상법 중에서 침전법은 용액내의 금속양이온 성분을 침전시킨후 여과함으로써 직접 최종분체를 제조하거나 침전물을 하소시켜 분체를 제조하는 방법인데, 제조공정과 장치가 비교적 간단한 반면에 침전공정상의 많은 인자들에 의하여 최종분체의 특성이 민감하게 좌우된다.³⁾

본 연구에서는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 를 출발물질로 하여 침전법을 사용하여 pH 변화에 따른 알루미늄 수산화물의 생성상의 변화와 분말특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1 알루미늄 수산화물의 제조

침전법에 의하여 분말을 제조할 때에 세라믹 분체의 특성에 영향을 미치는 인자들을 Table 1에 나타내었으며 이를 기준으로 하여 제조공정상에 나타날 수 있는 변수를 최소화하기 위하여 다음과 같은 방법을 택하였다.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ (Merck 사, 독일)를 출발물질로 하여 2차 증류수를 가하여 pH가 3.5 인 수용액을 만든후에 자력 교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 상

Table 1 Factors Affecting Powder Properties in Precipitation Method.

Process	Factors
Starting materials	Powder properties are different according to starting materials.
Condition of solution	pH, concentration, temperature and atmosphere of solution, existence and concentration of other ions.
Operation of precipitation	mixing order, mixing rate and stirring rate of solution and reaction agent.
Filtration and calcination	washing condition, calcination temperature and soaking time.

온의 공기중에서 교반시키면서 NH_4OH (NH_3 28~30% 함유)를 1 cc/min 로 가하여 pH 변화에 따라 침전물을 얻었다. 잉여 NH_4OH 를 제거하기 위하여 여과시켰으며 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위하여 $BaCl_2$ 용액에 의하여 $BaSO_4$ 침전반응이 일어나지 않을때 까지 2차 증류수로 세척한 후에 무수 알코올로 다시 세척하였다. 세척후에 건조기를 사용하여 100 °C에서 24 시간 건조시켜 알루미늄 수산화물을 제조하였다.

2-2 분석 및 측정방법

2-2-1 X-선 회절분석

pH 변화에 따른 침전 알루미늄 수산화물의 상을 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기(D-Max, 3, Rigaku, Jpn)를 사용하여 회절각(2θ) 10°~80° 범위에서 다음과 같은 조건으로 X-선 회절분석을 하였다.

Target : $CuK\alpha$, Filter : Ni, Power : 30 kV-10mA, Scanning Speed : 8°(2θ)/min, Full Scale : 2000 cps, Time Constant : 0.5 sec.

2-2-2 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석

pH 변화에 따른 침전 알루미늄 수산화물에 있어서 결정수의 탈수온도를 관찰하기 위하여 Dupont 사 Model 990 Thermal Analyzer 를 사용하여 공기분위기하에서 10 °C/min 의 속도로 승온시켜 상온~600 °C 의 온도범위에 걸쳐서 행하였다.

2-2-3 입자크기 및 morphology 관찰

알루미늄 수산화물의 입경 및 형태를 관찰하기 위하여 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후 TEM 관찰을 하였다.

2-3-4 비표면적 측정

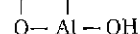
알루미늄 수산화물의 비표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics 사 제품의 Surfarea Analyzer 848 을 사용하여 100 °C에서 건조시켜 수분을 제거한 후 -196 °C에서 N_2 gas 를 흡착시켜 비표면적을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 생성상의 변화

출발 pH가 3.5 인 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 수용액에 침전제로서 NH_4OH 를 사용하여 반응중결 pH를 5에서부터 11 까지 변화시켰을 때의 생성상의 변화를 Fig. 1 과 Table 2 에 나타내었다.

pH가 증가할 수록 OH^- 기의 양이 증가함으로 전체적으로 불배 $HO-Al-O$ 의 결합형태로부터 $Al\equiv(OH)_3$



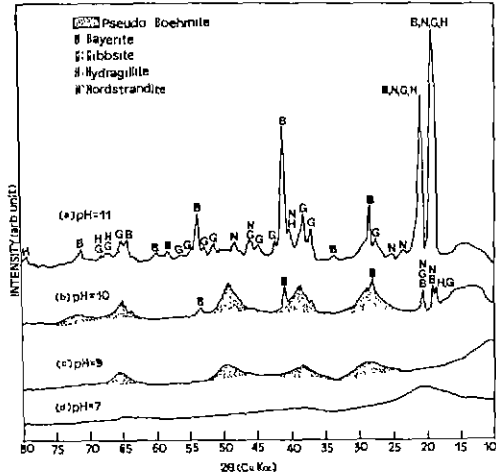


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of hydrated aluminas as a function of pH.

의 결합형태로 변화하고 있음을 알 수 있으며 결정학적인 면에서는 미정질로부터 $Al(OH)_3$ 형태의 Pseudo-boehmite를 거쳐서 $Al(OH)_3$ 형태의 Bayerite, Gibbsite, Hydragillite, Nordstrandite로 변화하고 있음을 알 수 있다.

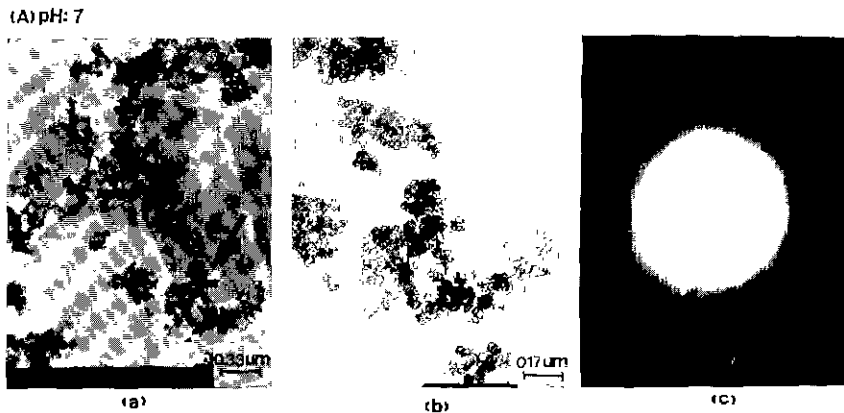
3-2 입자크기 및 morphology 변화

Fig. 2에 pH 변화에 따른 morphology와 결정상의 변화를 나타내는 TEM 분석결과를 나타내었다. (A)는 pH=7의 조건인 경우인데 (a)와 (b)는 morphology를 나타내었으며 (c)는 TEM 회절형태이며 (b)는 (a)의 화

Table. 2 Phase Change of Precipitated Materials (hydrated aluminas) as a Function of pH.

pH	Hydrated aluminas
5	Amorphous
6	Amorphous
7	Amorphous
8	Pseudo-boehmite
9	Pseudo-boehmite
10	Pseudo-boehmite, Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite.
11	Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite.

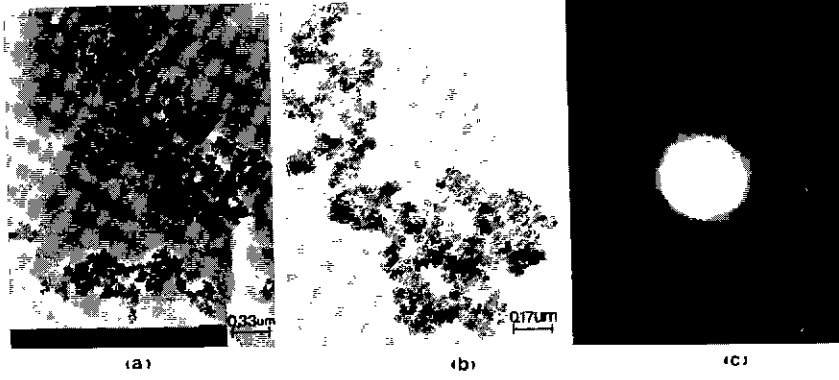
상표 부분을 두배로 확대한 사진이다. 8~34 nm 정도의 입자들이 응집되어 있음을 관찰할 수 있으며 TEM 회절분석 결과 미정결성을 나타내고 있는데 이는 Fig. 1의 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하고 있다. (B)는 pH=9의 조건에서 생성된 알루미늄 수산화물의 경우인데 (a)와 (b)는 morphology를 나타내었으며 (c)는 TEM 회절형태이며 (b)는 (a)의 화상표 부분을 두배로 확대한 사진이다. 4~17 nm의 작은 입자들이 응집되어 있으며 TEM 회절분석 결과 완전한 결정성을 나타내지는 못하지만 pH=7의 경우보다는 결정성이 좋아졌다는 사실을 알 수 있으며 전체적인 morphology는 (A)의 경우와 비슷했다. (C)의 (a)와 (c)에 pH=10에서 제조된 $Al(OH)_3$ 와 $Al(OH)_3$ 형태의 알루미늄 수산화물의 morphology를 나타내었는데 장축이 0.6~1



(a) and (b); morphology, (c); diffraction pattern

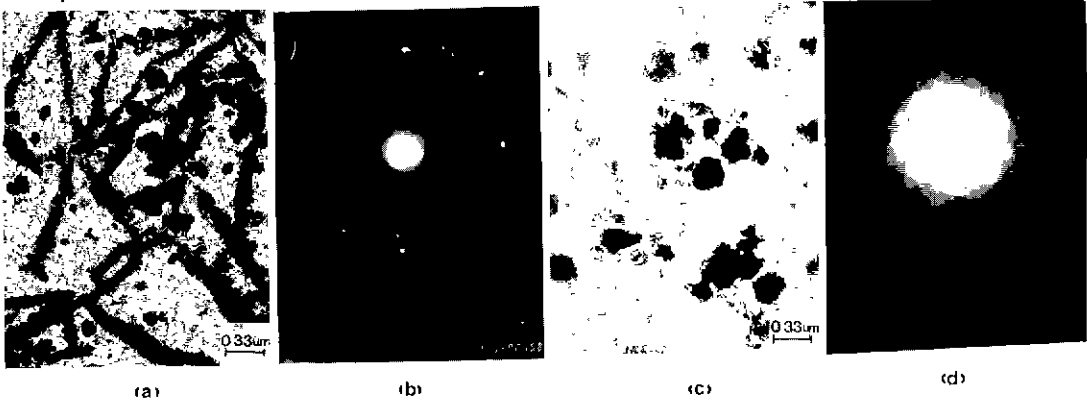
Fig. 2. TEM photographs representing morphology and diffraction pattern of hydrated alumina as a function of pH.

(B) pH:9



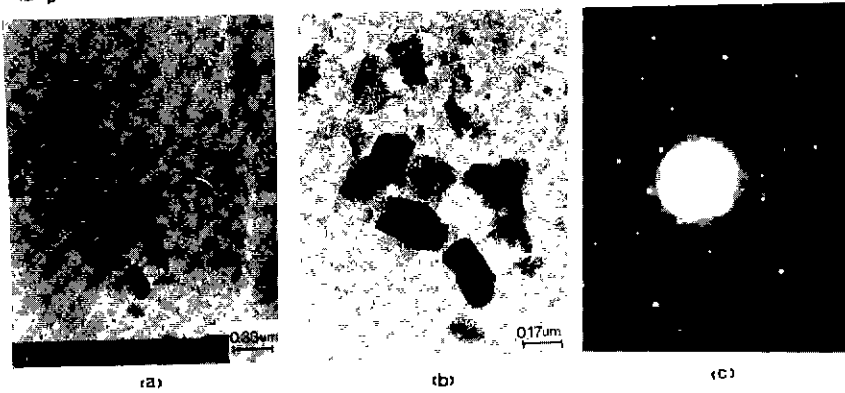
(a) and (b) ; morphology, (c) ; diffraction pattern
continued

(C) pH:10



(a) and (c) ; morphology, (b) and (d) ; diffraction pattern
continued

(D) pH:11



(a) and (b) ; morphology, (c) ; Diffraction pattern
continued

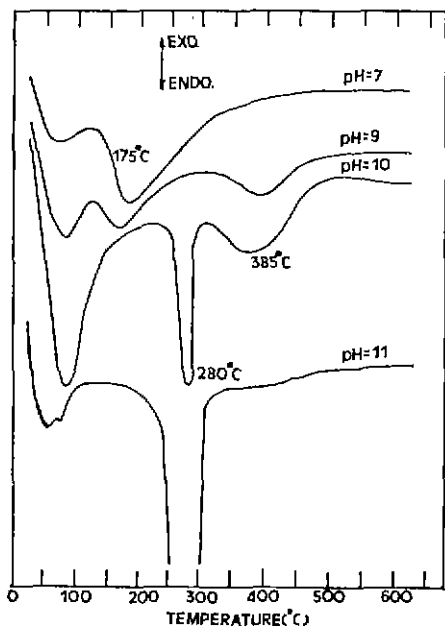


Fig. 3. DSC analysis of hydrated aluminas as a function of pH.

μm 이고 단축이 $0.07 \sim 0.17 \mu\text{m}$ 정도인 침상형태의 입자와 $0.03 \sim 0.33 \mu\text{m}$ 정도의 입도분포를 나타내고 있는 판상형태의 입자가 혼재되어 있음을 알 수 있다. (b)와 (d)는 각각 침상형태의 입자와 판상형태의 입자를 TEM 회절분석한 결과인데 침상은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 입자이며 판상은 AlOOH 형태의 입자임을 알 수 있다. (D)에 pH=11에서 제조된 알루미늄 수산화물의 경우를 나타내었는데 (a)와 (b)는 morphology를 나타내었으며 (c)는 TEM 회절형태이며 (b)는 (a)의 화살표 부분을 두배로 확대한 사진이다. $0.03 \sim 0.33 \mu\text{m}$ 정도의 입도분포를 갖는 판상의 형태를 나타내고 있음을 알 수 있으며 TEM 회절분석 결과 결정성을 나타내고 있는데 이는 Fig. 1에 나타난 X-선 회절분석 결과와 잘 일치하고 있다.

전체적으로 볼때 pH가 높을수록 응집현상이 감소함을 알 수 있는데 이는 여액의 NH_4OH 중의 OH^- 기는 교체표면의 흡착력이 강하므로 생성물의 표면에 흡착하여 서로 묶이든지의 반발력에 의하여 응집현상을 감소시켰기 때문으로 생각된다.

3-3 열분해 온도의 변화

pH 변화에 따른 알루미늄 수산화물의 결정수의 탈수 온도를 Fig. 3에 나타내었다. pH=7의 경우는 175°C 부근에서, pH=9는 175°C 와 385°C 부근에

Table. 3 Specific Surface Area of Hydrated Aluminas as a Function of pH.

pH	Specific surface area (m^2/g)
7	345
9	337
10	277
11	110

서 결정수의 탈수에 의한 강한 흡열 peak를 나타내었다. 여기에서 알 수 있는 것은 OH^- 기의 양이 증가할수록 385°C 부근에서 나타나는 $\text{Al}-\text{OH}$ 결합이 나타나며 이것이 Fig. 1의 X-선 회절분석 결과와 미루어 볼때 AlOOH 형태의 결정성을 나타내는 결합이라고 생각된다. pH=10의 경우는 280°C 부근과 385°C 부근에서 강한 흡열 peak를 나타내며 pH=7과 pH=9의 175°C 부근에서 나타났던 흡열 peak는 사라졌으며, pH=11의 경우는 280°C 에서 강한 흡열 peak를 나타내었다. Fig. 1의 X-선 회절분석 결과와 연관시켜 생각할때 OH^- 기의 양이 증가 할수록 AlOOH 형태의 결합에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태로의 결합으로 변화가 나타나는데 280°C 부근의 강한 흡열 peak는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층에 있는 결정수의 탈수에 의한 것이거나 385°C 부근의 강한 흡열 peak는 AlOOH 의 결정수 탈수에 의한 것이다. 따라서 AlOOH 의 $\text{Al}-\text{OH}$ 결합중에서 약한 결합을 나타내는 175°C 부근의 $\text{Al}-\text{OH}$ 결합이 우선적으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태로 변화한다는 사실을 알 수 있다.

3-4 비표면적의 변화

Table 3에 pH 변화에 따른 알루미늄 수산화물의 비표면적 변화를 나타내었다. pH 증가에 따라 AlOOH 로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 형태로 되어감에 따라 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 AlOOH 는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 비하여 다공성이며⁵⁾ Fig. 2에서 알 수 있듯이 pH가 증가하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 됨에 따라 생성입자의 크기가 증가하였기 때문이라 생각된다.

4. 결론

- (1) 알루미늄 수산화물은 pH가 5에서 11까지 증가함에 따라 비정질로부터 AlOOH 형태의 Pseudo-boehmite를 거쳐서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 Bayerite, Gibbsite, Hydrargillite, Nordstrandite로 변화했다.
- (2) pH가 증가할수록 응집현상이 감소했다.
- (3) AlOOH 형태의 수산화물은 175°C 와 385°C 부

근에서, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 수산화물은 280 °C 부근에서 결정수의 탈수를 나타내었다.

(4) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 생성됨에 따라 비표면적이 감소하였다.

REFERENCES

1. D. W. Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2) 221-24, 243(1981).
2. G. L. Messing et. al., "Innovations in Ceramic Powder Preparation". *Advances in Ceramics*, Vol. 21 Ceramic Powder Science.
3. S. H. Hyun, "Preparation of Ceramic Fine Powders by the Solution Technique and Their Characteristics", Private Communication (1987).
4. M. H. Leipold and C. M. Kapadia, "Effect of Anions on Hot-Pressing of MgO ", *J. Am. Ceram Soc.*, **56**(4) 200-203 (1973).
5. S. J. Wilson, "The Development of Porous Microstructures during the Dehydration of Boehmite", *Mineral. Mag.* **43** 301-306 (1979).