

균일침전법에 의한 수화 염기성 알루미늄염의 합성 및 열분해

박홍채 · 김주석* · 이승호** · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

*한국유리공업(주) 기술연구소

**부산지방공업시험소

(1989년 1월 7일 접수)

Preparation of Hydrated Basic Aluminum Salts by Homogeneous Precipitation Method and Their Thermal Decomposition

Hong Chae Park, Joo Seog Kim*, Seung Ho Lee** and Ki Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National Uni

*Technical Research Institute, Hankuk Glass Industry Co., Ltd.

**Pusan Regional Industrial Test Center

(Received January 7, 1989)

요 약

요소의 분해반응을 이용한 균일침전법에 의해서 고순도(99.99%)의 수화 염기성 알루미늄염 구상 미립자를 합성하고 이들 분체의 특성을 XRD, SEM, TG-DTA, IR, PSA 를 사용하여 검토하였다.

비결정성 수화 염기성 알루미늄염의 침전물을 용액의 pH 범위 4~6 에서 얻을 수 있었다. 이때 침전 미립자의 $[Al^{3+}]/[SO_4^{2-}]$ 는 3.7(몰비)에 근접하였다. 알루미늄 황산염의 농도가 증가할수록 수화 염기성 알루미늄염의 침전반응은 서서히 일어났으며 좁은 입도분포를 갖는 입경 1~2 μm 의 미분체가 생성되었다. 탈황산과 탈수산기 반응으로 인한 무게감량은 온도범위 400~900°C에서 약 22% 이었다. 500°C 하소물에서 $\gamma-Al_2O_3$ 가 동정되었으며 이는 1000°C에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로 상변태 하였다. SEM 관찰에 의하면 1250°C에서 30분간 가열한 하소물은 vermicular network 로 구성되어 있었다.

ABSTRACT

High purity(99.99%) spherical particles of hydrated Basic Aluminum Salts(BAS) were prepared by a homogeneous precipitation process utilizing the urea decomposition reaction and characterized by XRD, SEM, TG-DTA, IR and PSA methods.

Amorphous hydrated BAS was precipitated in the range of pH 4 ~ 6. The molar ratio $[Al^{3+}]/[SO_4^{2-}]$ for the precipitate particles was about 3.7. With increasing the concentration of aluminum sulfate the precipitation of the hydrated BAS occurred slowly and the precipitate particles with a narrow size distribution were fine(1-2

μm in diameter). At temperatures in the range 400° to 950°C, desulfurization and dehydroxylation resulted in weight loss with 22%. When the precipitate particles were thermally treated, the crystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was identified by XRD at 500°C and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles were transformed into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1000°C. A vermicular network was produced by calcining at 1250°C for 30 min.

1. 서 론

치밀한 세라믹 소결체의 제조를 위한 고순도의 활성화 분체의 합성 중에는 다양한 물리, 화학적 처리과정을 거쳐서 최종적으로는 열분해함으로써 완료되는 것도 있다.

알루미늄황산염은 높은 반응성과 소결성을 갖는 알루미늄 분체의 제조를 위한 중요한 출발물질이다.¹⁻³⁾ 그러나 이로부터 제조된 알루미늄 분체의 특성은 출발물질인 알루미늄황산염의 제조방법에 따라 크게 변화한다.⁴⁾

본 연구에서는 요소(urea)의 분해반응을 이용한 균일침전법에 의해서 수화 염기성 알루미늄염의 구상미립자를 합성하고 이의 가열변화과정을 검토하였다. 요소는 물에 잘 용해하며 70°C 이상에서 물과 반응하여 암모늄이온, 수산화이온, CO₂를 생성한다.

2. 실험방법

2-1. 시료의 조제 및 하소

황산알루미늄(공업용, 순도 99%), Al₂(SO₄)₃ · 14-18 H₂O 와 요소(Junsei 1급), CO(NH₂)₂를 Table 1에 나타낸 농도로 탈이온 증류수를 사용하여 혼합수용액을 만들고, 불용해 물질을 제거하기 위하여 Whatman 여과지(No.44)를 통과시켰다. 여과되어진 용액을 105±1°C로 유지된 실리콘 오일(silicon oil)항온조 내에서 균일침전반응시켰다. 이 반응의 결과 수화 염기성 알루미늄염의 침전물이 생성된다.

Table 1. Solutions of Aluminum Sulfate Containing Urea used for Precipitation of Hydrated Basic Aluminum Sulfate

No. of mixed solution	Concentration (mole/l)		Sample of precipitate*
	Al ₂ (SO ₄) ₃	Urea	
S-1	0.1	1	P-1
S-2	0.3	3	P-2
S-3	0.5	5	P-3

* The precipitate P-1 shows the product resulted from homogeneous reaction of 0.1 mole/l Al₂(SO₄)₃ and 1 mole/l urea solution

균일침전반응에서 일반적으로 나타나기 쉬운 침전물의 응집을 막고 균일한 입도의 분체를 제조하기 위하여 교반기로 지어 주거나 초음파분산 시키는 방법이 알려져 있으나 본 실험에서는 교반기로 저어줄 경우 교반기의 회전력으로 인하여 오히려 침전물의 응집현상이 나타났기 때문에 항온조의 온도를 용액의 끓는점(102°C) 이상으로 유지하여 끓는 용액의 기폭작용을 이용함으로써 응집방지효과를 얻고자 시도하였다.

1차 침전물은 보통 불순물의 혼입이 많으므로 Whatman 여과지(No.2)로 여과한 후 그 여액을 재반응시켜 2차 침전물을 얻었다. 냉각과정중 침전물의 재용해를 방지하기 위하여 여분의 액체를 즉시 제거하고 침전물 미립자를 탈이온 증류수로 수차례 수세한 뒤 110°C에서 4시간동안 건조시켰다.

조제된 미분체를 silconit 전기로를 사용하여 대기중에서 분당 5°C의 승온속도로 소정의 온도까지 하소하였다.

2-2. 분석방법

침전물과 하소물에 대한 결정상의 동정은 분말법 X선 회절시험(Rigaku 사제, Geigerflex D/Max-IA)으로 행하였다. 열분석은 TG-DTA(Rigaku 사제, PTC-10 A)를 사용하여 행하였으며 이때의 측정조건은 DTA : ±15 μV , TG : 10 mg/full scale 이었다. 원소분석은 침전물을 황산으로 용해하고 증발건조한 뒤 탈이온 증류수로 재용해하여 표준첨가법으로 원자흡광분석기기(Shimazu 사제, AA-670)로 행하였다. 입도분포의 측정에는 분체의 응집을 막기 위하여 0.05% sodium hexametaphosphate를 분산매로 사용하여 30분간 초음파 분산한 후 입자크기 분석기기(Micromeritics 사제, 5000 ET)로 행하였다. 분체의 형상 및 입경의 관찰은 주사형전자현미경(ISI 사제, DS-130 C)을 사용하여 행하였다. IR 분석은 분광광도계(Perkin-Elmer 사제)를 사용하여 KBr 법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 가열시간에 대한 용액의 pH 변화

가열시간에 따른 용액의 pH 변화를 Fig.1에 나타내었

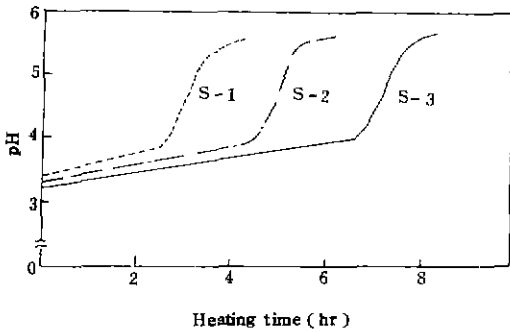


Fig. 1. Change of pH as a function of heating time.

다. 용액의 pH는 3부근에서 시작하여 가열시간이 경과함에 따라서 서서히 증가하다가 pH 4를 지나면서 급격한 변화가 일어났다. 이때부터 침전반응이 일어나기 시작하였으며 pH 6에 근접하면서 침전이 대부분 완결되었다. 침전이 일어나기 시작하여 완결될때까지의 소요시간은 용액의 농도에 따라 다소간의 차이가 있었으나 20분 내외였다. 요소의 분해속도는 비교적 느리고 용액내에서 전체적으로 균일한 수산기를 제공함으로써 pH의 조절이 용이하고 또한 국부적인 pH변화를 방지할 수 있다.

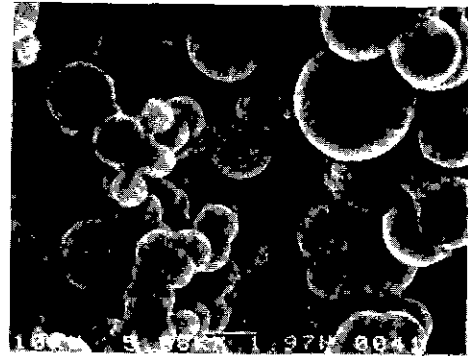
용액의 pH 변화가 침전반응에 일어나기 전까지의 완만한 증가는 용액내의 알루미늄이온과 황산이온이 요소의 가수분해에 의해서 발생하는 암모늄이온과의 원충작용에 기인하며, 침전물의 생성과 함께 pH가 급격히 증가하는 것은 침전반응의 결과 이러한 원충작용의 균형이 무너지기 때문이라 생각된다.

침전반응이 일어나기까지 소요되는 시간은 용액의 농도가 증가할수록 증가하여 용액 S-3인 경우 약 7시간이었다.

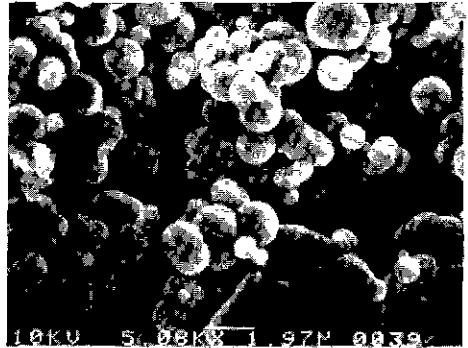
3-2. 침전물의 전자현미경관찰 및 입도분포

침전물에 대한 주사형전자현미경 사진을 Fig. 2에, 입자 크기분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. SEM 관찰에 의하면, 침전물은 대체로 2 μm 이하의 구상의 입자로 구성되어 있으며 용액의 농도가 증가할수록 전체적인 입자크기는 감소하여 침전물 P-3의 경우 입자의 대부분이 1 μm 이하이었다.

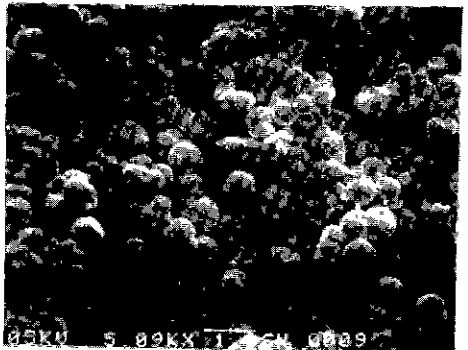
Fig. 3에서 침전물의 입자크기분포는 용액의 농도가 증가할수록 전체적인 입자크기가 감소하는 경향을 알 수 있는데 이는 균일 핵생성반응에서 단위 부피당 핵생성 수가 증가하기 때문이다. 본 실험에서 제조된 침전물 입자의 평균 입경은 1~2.5 μm 정도이었다.



(a) P-1



(b) P-2



(c) P-3

Fig. 2. Uncalcined spherical particles of hydrated basic aluminum salts.

3-3. 원소분석

화학분석결과 침전물에 대한 $[Al^{3+}]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비는 3.7에 근접하였다. 이 값은 Sacks,⁹⁾ Brace¹⁰⁾의 결과와 거의 일치하였다.

침전물 입자의 주요 불순물의 원소분석결과를 Table 2에 나타내었다. 침전물의 Fe, Mg, Na, Si 함량은 출발물질로 사용한 황산알루미늄에 비하여 현저히 감소하였으며

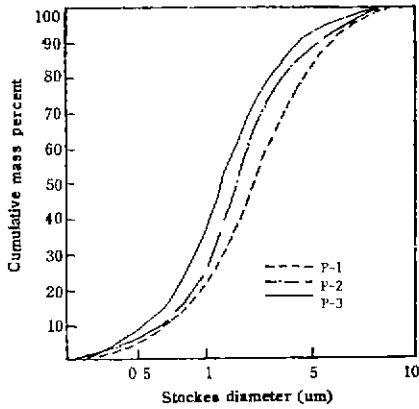


Fig. 3. Particle size distribution of uncalcined precipitates.

용액의 농도에 관계없이 침전물의 순도는 99.99% 이상이었다. 이러한 고순도의 수화 열기성 알루미늄염의 생성은 본 실험에서 얻은 침전물이 2 차 침전물이며, 장시간의 숙성으로 인하여 불순물의 혼입이 억제되며 또한 구형의 침전 입자표면의 불순물이 수세과정을 통하여 많이 제거되었기 때문으로 생각된다.

3-4. 침전물의 가열변화

3-4-1. X 선회절 및 IR 분석

침전물 P-3 및 이를 각 온도에서 가열한 하소물에 대한 XRD 패턴을 Fig. 4 에 IR 스펙트럼을 Fig. 5 에 각각 나타내었다.

XRD 에 의하면, 침전물은 비정질상태로 존재하였으며 400°C 이하에서는 뚜렷한 결정상이 동정되지 않았다. 500°C 를 지나면서 γ - Al_2O_3 ($2\theta=67^\circ$) 회절선이 출현하였으며 회절강도는 900°C 에서 최대로하여 온도의 상승과 더불어 증가하다가 1100°C 에서 소멸하였다. γ - Al_2O_3 와 η - Al_2O_3 의 XRD 패턴은 유사하다.⁶⁾ 본 실험에서 얻은 하소물에서는 $d=0.46\text{ mm}$ 에서 회절파크가 관찰되지 않았기

Table 2. Trace Element Concentrations

Element	Concentration			
	Hydrated aluminum sulfate, %	Precipitate, ppm		
		P-1	P-2	P-3
Fe	0.2	20	18	18
Mg	0.1	6	7	7
Na	0.5	50	46	41
Si	0.4	20	25	26

때문에 γ - Al_2O_3 로 동정하였다. 한편 1000°C 하소물에서 α - Al_2O_3 가 동정되었으며 1100°C 이상에서는 단상으로 존재하였다.

Fig. 5 의 IR 스펙트럼으로부터 침전물은 수화물임을 알 수 있다. 3100~3700 cm^{-1} 의 넓은 범위에 걸친 강한 흡수 밴드 및 1625 cm^{-1} 를 정점으로 하는 흡수밴드는 구조내의

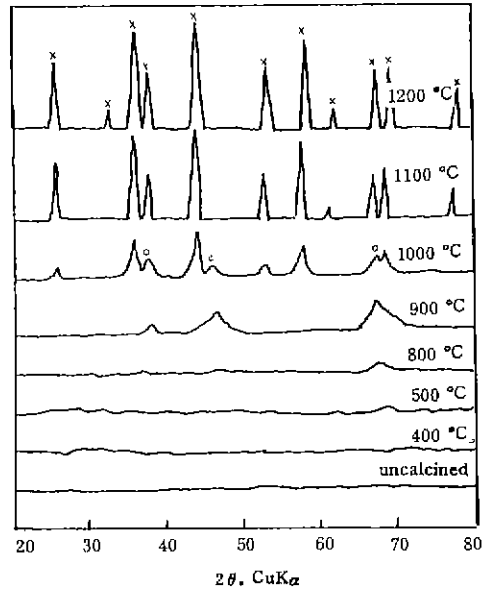
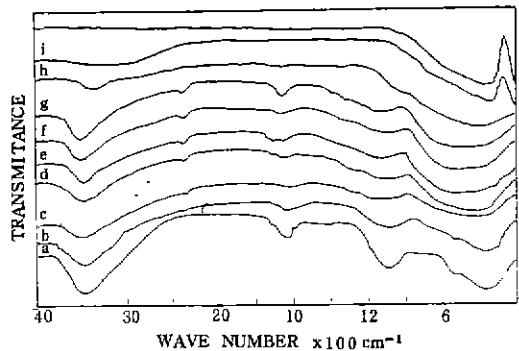


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the powders obtained by heating the precipitate P-3 at various temperature for 1 h. o : γ - Al_2O_3 , x : α - Al_2O_3



(a) uncalcined (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C (e) 500°C (f) 600°C (g) 700°C (h) 960°C (i) 1160°C (j) 1263°C

Fig. 5. Infrared spectra for precipitate powders P-3 calcined at various temperatures.

결정수에 기인한 것이다. 전자의 흡수밴드는 결정수에서의 O-H stretching vibration에 관계하고, 후자는 H-O-H bending mode에 기인한 것이다.⁷⁻¹⁰⁾ 1100 cm⁻¹를 정점으로하는 비교적 강한 밴드는 주로 SO₄ 흡수에 기인한 것이다.⁷⁻¹⁰⁾ 580 cm⁻¹ 부근의 강하고 넓은 흡수밴드는 아마도 SO₄, Al-O stretching vibration, 결정수의 Al-OH wagging librational mode의 복합적인 흡수에 기인한 것이다.⁷⁻¹⁰⁾ 750 cm⁻¹에서의 작은 흡열 피크는 Al-O stretching과 결정수의 Al-OH rocking librational mode의 결과이다.^{7,10)} 2400 cm⁻¹에서의 흡수밴드는 SH 그룹의 vibration에 의한 것이다.

온도의 상승과 더불어 탈수로 인하여 3500 cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 보다 좁고 완만하게 감소하였으며 1625 cm⁻¹를 정점으로하는 밴드도 침전물에 비하여 실질적으로 다소간 감소하여 960°C를 지나면서 이들의 흡수강도는 현저히 줄

어들어 1160°C에서는 완전히 소실하였다. 300~400°C 하소물에서는 1230 cm⁻¹에서 부가적인 흡수밴드가 출현하였다. 이 밴드는 낮은 대칭성을 갖는 황산그룹의 흡수밴드의 분리이다.^{7,8,10)} 400~960°C 하소물에서 400~870 cm⁻¹에서의 폭넓은 범위에서 관찰되는 흡수밴드는 γ -Al₂O₃의 생성으로 인한 다소 복잡한 Al-O vibration에 의한 것으로 생각된다. 또한 400~700°C 하소물에서는 이 온도범위에서의 적은 무게감량(Fig.7)으로 인하여 IR 스펙트럼에 큰 차이가 발견되지 않았다. 1160°C 하소물에서는 450 cm⁻¹에서 새로운 흡수피크가 출현하여 1263°C에서는 그 강도가

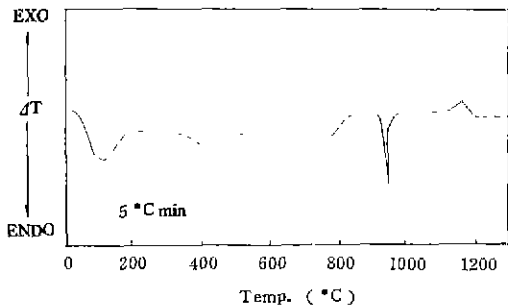


Fig. 6. DTA curve for uncalcined precipitate powder P-3.

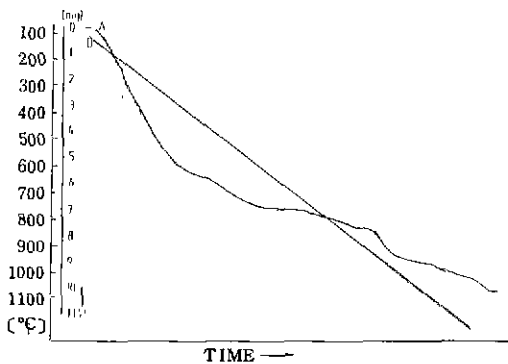


Fig. 7. Thermogram for decomposition of uncalcined precipitate powder P-3. Curve A: Plot of weight loss vs. time. Curve B: Plot of temperature vs. time. Heating rate 5°C/min.

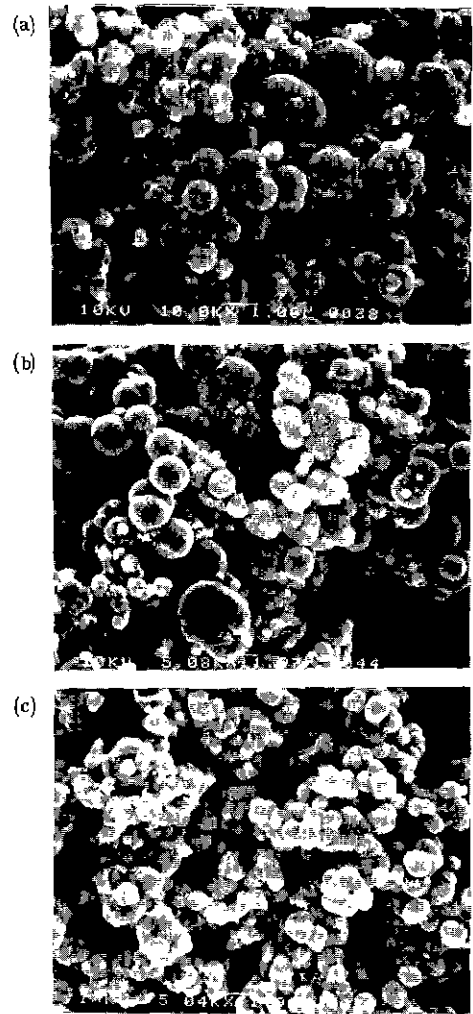


Fig. 8. Scanning electron micrographs for the powders obtained by heating the precipitates, i.e., (a) P-1, (b) P-2 and (c) P-3 at 1250°C.

증가하였다. 이것은 아마도 Al_2O_3 8면체에서의 Al-O vibration에 관계하는것 같다.^{8,9,11,12)}

3-4-2. 열분석

침전물 P-3에 대한 1300°C까지의 DTA 결과를 Fig. 6에, 시간과 온도의 함수로서 무게의 연속적인 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6의 DTA 곡선을 침전물의 가열에 따른 XRD 및 IR 결과와 관련지어보면 다음과 같다. 375°C까지의 비교적 저온부에서의 크고 넓은 흡열피크는 탈수에 기인하며 380°C와 520°C범위의 완만한 흡열피크는 알루미늄이온을 가교하고 있는 일련의 수산기그룹의 제거에 의한 것이라 생각된다. 다소간의 차이는 있으나 일반적으로 수산화알루미늄의 분해는 이 온도범위에서 흡열피크를 나타낸다.^{13,14)} 또한 740°C 및 930°C를 정점으로하는 흡열피크는 강하게 결합된 황산염이 파괴되기 시작하여 급격한 탈황산에 따른 것이며,^{3,4,15,17)} 1180°C전후의 발열피크는 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 상전이에 의한 것이다.

한편 TG 곡선에서는 1300°C까지 50.4%의 무게감량이 확인되었으며 이중 28%가량이 375°C이하에서 일어났다. 이러한 사실로부터 침전물은 다량의 결정수를 함유한 수화물상태로 존재함을 알 수 있다. 수화황산알루미늄은 비교적 낮은 온도인 400°C이하에서 탈수하는 경향이 있다.^{17,18)} 수산기가 제거되고 초기 탈황산 반응이 일어나는 380°C와 850°C의 범위에서는 10%정도의 비교적 적은 량

의 무게감량이 완만하게 일어났으며 그후 950°C까지는 다소 급격한 탈황산이 일어났다. 진유 황산염의 분해에 의해 소량의 무게 감량이 1000°C이후까지 계속 확인되었다.

3-4-3. 미구조 및 입도

Fig. 8의 1250°C에서 30분간 가열한 하소물의 미구조에서 입자들은 다공성의 vermicular network를 형성하고 있음을 볼 수 있다. 또한 이들 하소물에 대한 입경분포를 Fig. 9에 나타내었다. 미립의 응집체의 부분적인 소결현상으로 인하여 침전물에 비하여 전체적인 입경분포가 증가하였다.

4. 결 론

요소의 분해반응을 이용한 균일침전법에 의해서 고순도 수화 염기성 알루미늄염의 구상 미립자를 합성하고 이의 열분해과정을 검토하였다.

(1) 침전반응은 용액의 pH=4~6에서 일어났으며 입경 1~2 μm 의 고순도(99.99%)의 비결정성 수화물을 얻을 수 있었다. 또한 용액의 농도가 증가할수록 침전반응 개시시간은 증가하였고 침전물의 입경은 작았다.

(2) 침전물을 가열처리 하였을때 비결정성의 염기성 알루미늄염으로부터 500°C에서 $\gamma-Al_2O_3$ 결정이 생성되었으며 이는 1000°C에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로 상변태하여 다공성의 vermicular network를 형성하였다.

(3) 1300°C까지 가열에 따른 침전물의 무게감량은 약 50.4%이었고 이중 30%가량이 400°C이하에서 일어났다.

REFERENCES

1. B. C. Cornilsen and J. S. Reed, "Homogeneous Precipitation of Basic Aluminum Salts as Precursors for Alumina", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**(12) 1199 (1979).
2. R. Brace and E. Matijevic, "Aluminum Hydrous Oxide Sols-I", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3691-05 (1973).
3. D. W. Johnson and F. J. Schnettler, "Characterization of Freeze Dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(8) 440-44 (1970).
4. E. Kato, K. Daimon, A. Yamaguchi and T. Yamada, "Sinterability of Alumina Powders

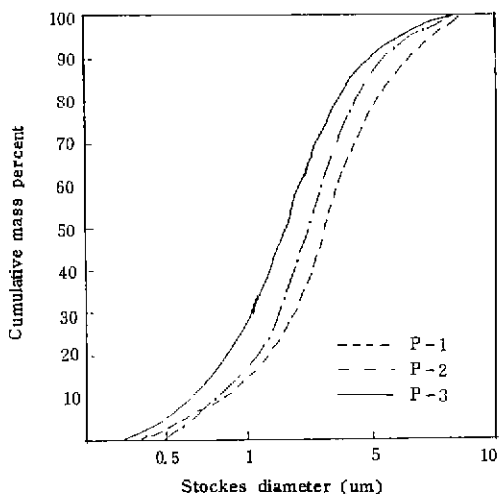


Fig. 9. Particle size distribution for the powders obtained by heating the precipitates at 1250°C for 30 min.

- Prepared in Different Processes from Hydrated Sulfate”, *Yogyo Kyokai Shi*, **81**(12) 506-66 (1973).
5. M. D. Sacks, T. Y. Tseng and S. Y. Lee, “Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(2) 301-10 (1984).
 6. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Card No. 4-875, Card No. 10-425 and Card No. 29-63.
 7. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley, New York, 1978.
 8. I. A. Gadsen, *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*; Butterworth & Co., London, England, 1975.
 9. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*; Academic Press, New York, 1971.
 10. P. T. Davey, G. M. Lukaszewski and T. R. Scott, “Thermal Decomposition of the Basic Aluminum Sulfate”, *Austr. J. Appl. Sci.*, **14**, pp.137-54(1963).
 11. D. G. Taylor, C. M. Nenadic and J. V. Cable, “Infrared Spectra for Mineral Identification”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **31**(1) 100-8 (1970).
 12. N. T. McDevitt and W. L. Baum, “Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region (700-240 cm^{-1})”, *Spectrochim. Acta.*, **20**, pp.799-808 (1964).
 13. L. Abrams and M. J. D. Low, “Thermal Decompositions of Fibrillar Synthetic Boehmite”, *Ind. Eng. Chem. Product R & D*, **8**(1) 38-47 (1969).
 14. J. F. Brown, D. Clark and W. W. Elliot, “The Thermal Decomposition of the Alumina Trihydrate Gibbsite”, *J. Chem. Soc.*, **8**, pp. 84-88(1953).
 15. D. W. Johnson, Jr and P. K. Gallagher, “Kinetics of the Decomposition of Freeze-Dried Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9) 461-65 (1971).
 16. J. L. Henry and H. J. Kelly, “Preparation and Properties of Ultrafine High-Purity Alumina”, *ibid.*, **48**(4) 217-18 (1965).
 17. E. Kato, K. Daimon, “Thermal Decomposition of Aluminum Sulfate Precipitated from Acetic Acid Solution”, *ibid.*, **62**(5-6) 313 (1979).
 18. E. Kato, K. Dimon and M. Nanbu, “Decomposition of Two Aluminum Sulfates and Characterization of the Resultant Aluminas”, *ibid.*, **64**(8) 463-43 (1981).