

습식 합성법에 의한 고순도 α - Al_2O_3 미세분말의 합성 연구

崔珍鎬[†] · 劉鍾興 · 韓良洙 · 金 峻* · 李鉉國* · 金奉年*

서울대학교 자연과학대학 화학과

*력기중앙연구소 분석센터

(1990. 11. 26 접수)

A Study on the Synthesis of High-Purity α - Al_2O_3 Ultra-Fine Powders by Wet Chemical Method

Jin-Ho Choy[†], Jong-Seok Yoo, Yang-Su Han, Joon Kim*,
Hyeon-Kook Lee*, and Hyuk-Nyun Kim*

Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*R & D Center, Analytical Science, Lucky Ltd., Science Town,

Daejeon 305-343, Korea

(Received November 26, 1990)

요 약. 고순도 암모늄 명반 결정을 합성한 후 열분해 시켜 높은 순도의 초미세 산화알루미늄(α - Al_2O_3) 분말을 합성하였다. 이 때 불순물인 Na_2O 의 혼입과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전을 최대한으로 방지하기 위해 pH=1.5~2.5의 영역에서 암모늄 명반을 합성하였으며, pH 조건은 수용액 중에서 Na와 Al 이온의 수산화물과 탄산염 형성을 고려, pH에 따른 각 이온종들의 농도가 이론적으로 계산되었다. 그 결과 α - Al_2O_3 의 순도는 99.7% 이상이고, 입자는 $\phi=0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 의 균일한 크기의 분말이 얻어졌다.

ABSTRACT. Ultra-fine alumina, α - Al_2O_3 , with $\phi=0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ was obtained from pure ammonium aluminum sulfate(alum) as the thermal decomposition product. Pure alum(>99.7%) could be prepared by the precepitation and the successive recrystallization in an acidic aqueous solution at pH=1.5~2.5, which was theoretically predicted by only considering the concentrations of hydroxide and carbonate for aluminum and sodium in the solution, and also experimentally confirmed as the optimum precepitation condition for alum without forming any impurities like aluminum hydroxide or sodium one.

서 론

고순도 α - Al_2O_3 미세분말 합성법은 매우 다양하다. 최근 소개되고 있는 방법들을 크게 분류하면 기상 반응법과 액상반응법으로 나눌수가 있다¹. 기상반응법²⁻⁴은 기상과 기상, 액상과 기상 혹은 고상과 기상간의 반응을 이용한 것으로서, 예를 들면 AlCl_3 수용액에 암모니아 기체를 반응시키거나, 플라즈마 증발법에 의한 미세한 α - Al_2O_3 분말을 얻는 방법을 의미한다. 액상반응법은 알루미늄염 수용액을 알칼리로 중화반응을 시키는 방법⁵⁻⁹과 암모늄 명반을 합성한 후 열분해 시키는 방법¹⁰⁻¹² 및 유기 알루미늄

염의 가수 분해법^{13,14} 등을 들 수 있다. 중화법과 열분해법의 경우 고순도 α - Al_2O_3 분말을 얻기 위해서는 출발물질 자체가 순수해야 하며, 또한 중화법과 가수분해법은 건조시 응집으로 하소할 때 2차 입자로 생성될 가능성이 매우 높다. 따라서 본 연구는 이러한 문제점을 극복하기 위해 다음과 같은 실험을 행하였다. 첫째는 출발물질인 보오크사이트 원광 중에 함유되어 있는 Na_2O 의 불순물과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 침전물의 형성을 최대한으로 방지하기 위해 수용액중에서 Na와 Al 이온의 수산화물과 탄산염 형성을 고려해서 pH에 따른 각 이온종들의 농도를 이론적

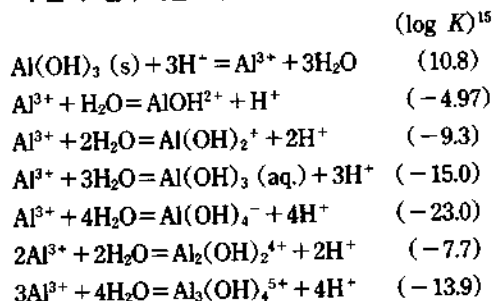
으로 계산함으로써 적절한 pH의 조건을 선택하였다. 둘째는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 미분화를 위해 암모늄 명반을 합성, 열분해시키는 방법을 택하였다. 이로부터 합성된 암모늄 명반 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 XRD, DTA/TG, IR, SEM 및 ICP 화학분석을 행하므로 물리 및 화학적 특성을 검토하였다.

실 험

암모늄 명반(alum : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) 합성. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (보오크사이트, 상품명 : Martinal 99.6%)를 4 M- H_2SO_4 용액에 대해 4 wt%를 첨가하고 완전히 용해시킨다. 여기에 암모니아 수용액을 가해 pH=1.5~2.5가 되도록 조절하고 실온에서 48시간 반응시킨다. 이 때 pH=1.5~2.5로 조절한 이유는 Na_2O 를 제거하고 순수한 암모늄 명반만이 합성되도록 하기 위한 것으로서 pH에 따른 각 성분의 용해도 곡선을 근거로 하였다.

용해도 곡선의 계산. Table 1에서와 같이 출발 물질인 보오크사이트의 성분분석 결과를 보면 불순 성분으로 Na_2O 가 0.39%로써 다른 불순물 성분에 비해 매우 많은 비율을 차지하고 있음을 알 수 있다. 따라서 수용액에서의 Al과 Na 이온의 수산화물 형성과 공기 중의 CO_2 로 인한 Na 이온의 탄산염 형성 등을 고려함으로써 pH에 따른 용해도 곡선을 다음과 같이 계산하였다.

1. 수산화 알루미늄 계



이 식들을 pH 의존성에 관한 식으로 다시 표현하면,

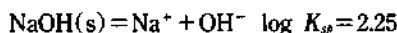
$$\begin{aligned} \log[\text{Al}^{3+}] &= 10.8 - 3 \text{ pH} \\ \log[\text{AlOH}^{2+}] &= 5.83 - 2 \text{ pH} \\ \log[\text{Al}(\text{OH})_2^+] &= 1.5 - \text{ pH} \\ \log[\text{Al}(\text{OH})_3] &= -4.2 \end{aligned}$$

$$\log[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = -12.2 + 4 \text{ pH}$$

$$\log[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 13.9 - 4 \text{ pH}$$

와 같이 나타낼 수 있다. 이들을 도시하면 Fig. 1의 실선과 같다.

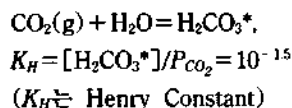
2. 수산화 나트륨 계



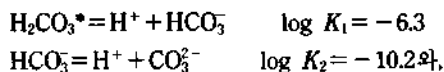
마찬가지로 1의 방법과 같이 도시하면 Fig. 1의 점선과 같다.

3. 탄산나트륨 계

탄산염 계는 공기 중의 이산화탄소가 물에 용해되어 미치는 영향을 고려한 것으로서 수용액 내에서도 CO_2 상태로 존재하는 것과 또한 H_2O 와 결합하여 H_2CO_3 상태의 것 모두를 고려하여야 하며, 본 연구에서는 CO_2 상태로 물속에 녹아 있는 것과 H_2O 와 결합하여 H_2CO_3 상태로 존재하는 것을 합해서 H_2CO_3^* 로 표시 하였다.



평형식은 위와 같으며, 대기 중에서 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-35}$ 임을 이용하여 관계식을 유도하였다.



$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{A_T} \\ \alpha_1 &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{A_T} \\ \alpha_2 &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{A_T} \end{aligned}$$

여기서 $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H \times P_{\text{CO}_2} = 10^{-5} = A_T \times \alpha_2 = \text{constant}$ 이며, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $\log K_{sp} = 1.93$ 이므로

$$[\text{Na}^+] = \left[\frac{K_{sp}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right]^{1/2} = \left[\frac{K_{sp}}{A_T \times \alpha_0} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{K_{sp}}{K_H \times P_{\text{CO}_2}} \times \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \right]^{1/2} = \left[\frac{K_{sp}}{K_H \times P_{\text{CO}_2}} \times \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \times K_2} \right]^{1/2}$$

따라서 $\log[\text{Na}^+] = 11.72 - \text{pH}$ 를 얻게된다. 이를 도시하면 Fig. 1의 이 점쇄선과 같다.

α - Al_2O_3 미세분말 합성. 합성된 암모니움 명반을 알루미늄 boat에 넣고 SiC 발열체를 이용한 전기로 중앙부에 밀어넣어 90°C와 450°C에서 약 3시간씩 반응시키고 그 외의 온도에서는 10°C/min의 승온속도로 하여 1100°C까지 올렸으며, 이 온도에서 최종 2시간 반응시켜 α - Al_2O_3 분말을 합성하였다.

합성된 시료의 물성분석. 합성된 암모니움 명반의 열분해과정 및 α - Al_2O_3 합성과정을 확립하기 위해 RIGAKU TAS-100 system을 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1100°C까지 TG-DTA 분석을 수행하였다. 암모니움 명반의 합성과 열처리 조건에 따른 상전이 특성 및 α - Al_2O_3 의 합성의 확인을 위해 X-선 회절분석(JEOL JDX-5P)과 적외선 분광분석(PERKIN-ELMER 283)를 사용하여 SEM 관찰을 수행하였다. α - Al_2O_3 의 순도는 ICP(LABTAM사 Plasma Scan 710) 분석에 의해 행해졌다.

결과 및 고찰

Alum의 합성. Fig. 1에서 보는 바와 같이 25°C에서 초기 농도값이 10^{-1} mol이고, $\text{pH} > 4$ 이상일

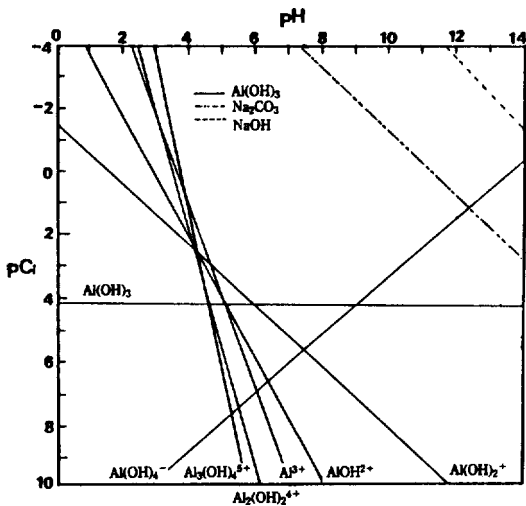


Fig. 1. Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH , and Na_2CO_3 system at 25°C.

때를 보면 무정형의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 침전물이 형성되면서 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 에서 안정한 형태의 불용성 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 형성된다. 그러나 $\text{pH} > 11$ 의 강알칼리 영역에서는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 형성으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 재용해 현상이 일어남을 알 수 있다. 반면에 NaOH system의 경우는 pH 의 전영역에 걸쳐 매우 soluble한 즉, 전혀 침전이 형성되지 않고 있으며 Na_2CO_3 system의 경우는 $\text{pH} > 11$ 에서 일부 형성되고 있음을 알 수 있다. 따라서 Na의 혼입과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 형성을 가능한 방지 하면서 높은 수율의 암모니움 명반을 합성하기 위해서는 $\text{pH} = 1.5 \sim 2.5$ 가 가장 적절함을 알 수 있다.

Alum의 열분석. 암모니움 명반에 대한 열분석 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 88°C에서의 흡열 피크는 암모니움 명반이 용융되는 온도이며, 이때 16 mol의 결정수가 증발하고, 150°C에서는 4 mol의 결정수가, 208°C에서는 마지막 4 mol이 각각 증발함으로써 전체 48%의 부피수축을 가져오게 된다. 이어 496°C에서의 흡열피크는 황산암모니움이 분해되는 것으로써 이 때 다시 28%의 부피가 수축하게 되고, 750°C에서 황산 알루미늄이 분해되며 SO_3 가 방출되어 결국 전체 89%의 부피수축을 가져오게 된다. 이러한 열분석 결과로 미루어 암모니움 명반의 온도에 따른 분해반응 기구들 아래와 같이 예측할 수 있을 것이다. 즉,

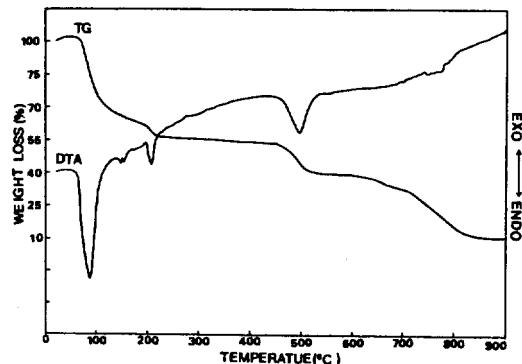
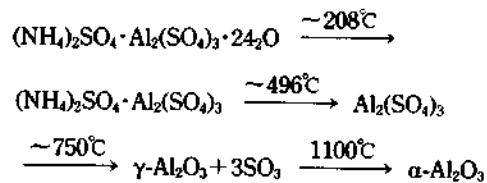


Fig. 2. DTA and TG curves of alum precursor.

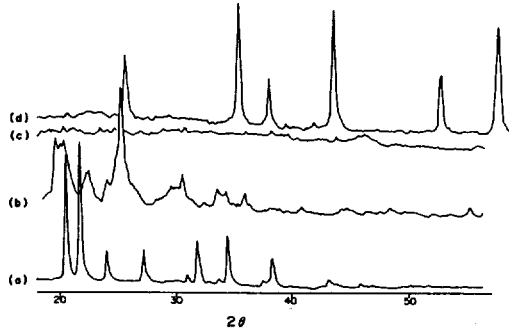


Fig. 3. XRD patterns of ammonium alum precursor calcined at various temperature for 2 hr (a: 25°C, b: 500°C, c: 800°C and d: 1150°C).

여기서 우리는 알 수 있듯이 매우 미세한 α - Al_2O_3 분말을 얻을 수 있는 원인 중의 하나가 이처럼 매우 복잡한 열분해과정과 매우 큰 부피의 수축에 기인된다고 판단된다.

온도단계별 XRD 분석. 온도 변화에 따른 암모니움 명반의 분해반응의 특성을 확인하기 위해 온도 단계별 XRD 분석을 행하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 500°C에서는 암모니움 명반으로부터 황산암모니움의 분해로 황산 알루미늄이 형성되었고, 800°C에서는 γ - Al_2O_3 로 예상되는 무정질의 특성 피크가 보여지고 있다. 이것은 아마도 열분석 결과에서 볼 수 있듯이 황산알루미늄 중의 SO_3 가 분해되어 결정구조가 파괴되어 무정질의 γ - Al_2O_3 가 형성된 것으로 생각된다. 마지막으로 열처리 온도가 1100°C일 때 순수한 α - Al_2O_3 결정이 형성 되었음을 볼 수 있다. 이 때 α - Al_2O_3 의 상이 다른 방법으로 합성한 경우보다 약 50~100°C 낮은 온도에서 합성되었다. 또한 입자의 미세화는 앞서 기술한 바와 같이 매우 복잡한 열분해과정에 기인된 큰 부피수축 때문인 것으로 설명될 수 있다.

온도단계별 IR 분석. 온도 변화에 따른 암모니움 명반의 분해반응의 특성을 확인하기 위해 온도 단계별 IR 분석을 행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 3100~3700 cm^{-1} 와 1625 cm^{-1} 의 흡수 밴드는 결정수의 O-H 신축진동과 H-O-H 굽힘진동 모드에 기인된 것이고, 3080~3060 cm^{-1} 와 3160 cm^{-1} 및 1400 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드는 NH_4^+ 이온에 의한 것이다. 1100 cm^{-1} 의 흡수 피크는 S=O 신축진동 모드이고, 750 cm^{-1} 에서의 작은 흡수 밴드는 Al-O 신축진

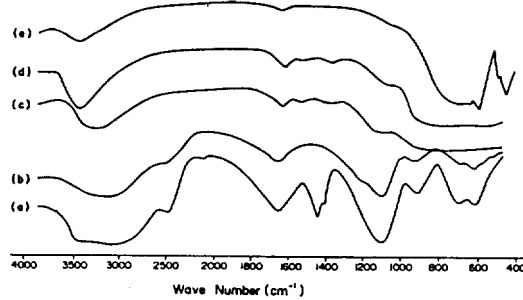


Fig. 4. IR-spectra of ammonium alum precursor calcined at various temperature for 2 hr (a: 25°C, b: 500°C, c: 800°C, d: 1000°C and d: 1100°C).

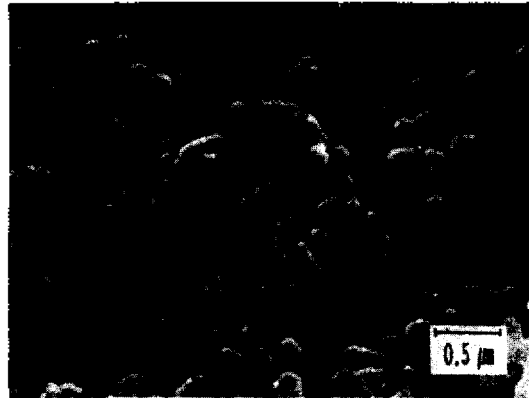


Fig. 5. SEM micrograph of α - Al_2O_3 calcined from alum precursor.

동과 결정수의 Al-OH rocking 진동 모드의 결과이다. 그리고 500~600 cm^{-1} 에서는 complex anion (AlO_4)⁻에 의한 모드가 보이고, 450 cm^{-1} 에서는 AlO_6 팔면체의 Al-O 진동 모드가 보이고 있다^{16,17}. 여기서 알 수 있듯이 상온에서 명반이 합성 되었음을 알 수 있었고, 500°C로 암모니움 명반을 열처리 했을 경우 NH_4^+ 이온의 흡수 밴드는 없어지고 황산알루미늄의 S=O 흡수 밴드가 나타나고 있다. 그러나 800°C로 열처리 했을 경우에는 S=O 흡수 밴드가 사라졌음을 알 수 있다. 이것으로 미루어 열분석 결과로부터 얻어진 암모니움 명반의 온도별 분해반응 기구를 확실히 이해할 수 있다. 즉, 500°C 부근에서 황산암모니움의 분해로 NH_4^+ 이온이 완전히 제거되어 순수한 황산알루미늄만이 존재한다는 사실과 800°C 부근에서 SO_3 의 완전한 분해로 무정질의 γ - Al_2O_3 상이 형성됨과 그리고 최종 1100°C에서 AlO_6

Table 1. Elemental analysis for alum- and bauxite-derived α - Al_2O_3 (w/o)

Composition Sample	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	TiO_2	MnO
Alum	99.70	0.13	0.03	0.02	0.02	0.08	0.01	0.01	n.d.
Bauxite	99.28	0.14	0.04	0.03	0.08	0.39	0.02	0.02	n.d.

팔면체의 Al-O 진동 모드의 관찰로부터 α - Al_2O_3 상이 얻어짐을 알 수 있었으며 모든 IR 분석 결과는 온도를 변화시켜 가며 측정된 열분석 및 XRD 결과와 매우 잘 일치하였다.

α - Al_2O_3 분말의 미세구조. 암모니움 명반을 열분해하여 얻은 α - Al_2O_3 분말에 대한 SEM 관찰의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 사진은 α - Al_2O_3 입자를 30,000배로 확대한 것으로서 비교적 균일한 크기 ($\phi=0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$)로 분포되어 있음을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 소결로 인한 입자의 성장을 관찰할 수 있는데, 이것은 초기의 1차 입자가 매우 미세한 데에서 기인하는 결과라 추측되며, 이러한 현상은 최종의 소결밀도를 증가시킬 수 있는 바람직한 현상이라고 생각된다.

화학적 조성 분석. 암모니움 명반 및 원광의 열분해 생성물을 화학분석하여 α - Al_2O_3 및 불순물 함량을 비교하였다(Table 1). 명반의 열분해 결과, α - Al_2O_3 의 순도는 99.70%로써 보오크사이트(99.28%)와 비교하여 볼 때 매우 고순도화 되었음을 알 수 있다. 또한 각 이온종의 pH에 따른 용해도 모델로부터 매우 효과적으로 불순물을 제거할 수 있었다. 예로써 암모니움 명반을 열분해 시켰을 때 Na_2O 불순물 함량은 0.08%이고, 보오크사이트를 열분해 시켰을 때는 0.39%로써 매우 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 초기 암모니움 명반을 합성할 때 $\text{pH}=1.5\sim 2.5$ 에서 행하므로 이 영역에서의 용해도 차로 인한 나트륨의 혼입이 억제된 것으로 생각되며 이는 앞서 언급한 분석화학적 계산결과로부터 얻어진 불순물 정제의 이론적 모델과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. J. E. Blendell, H. K. Bowen, and R. L. Coble, *Ceram. Bull.*, **63**, 797 (1984).
2. U. Takase and T. Sata, *Yogyokyoikaishi* **87**, 495 (1979).
3. M. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 757 (1976).
4. D. A. Everest, *J. Mat. Sci.*, **6**, 218 (1971).
5. B. Cornilsen and J. S. Reed, *Ceram. Bull.*, **58**, 1199 (1979).
6. H. N. Willard and N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937).
7. L. N. Leum, U. S. Pat., 3,073,675 (1963).
8. D. J. Bauer, U. S. Pat., 4,107,266 (1978).
9. J. Hoekstra, U. S. Pat., 3,112,995 (1963).
10. F. W. Dynys and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 442 (1982).
11. D. W. Johnson and P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 461 (1971).
12. P. J. Pizzolato and H. A. Papazian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 289 (1970).
13. K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch, and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372 (1965).
14. B. E. Yoldas, *Ceram. Bull.*, **54**, 289 (1975).
15. F. M. M. Morel, "Principles of Aquatic Chemistry", 2nd. ed., John Wiley & Sons, p. 99 (1979).
16. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd. ed., John Wiley & Sons, pp. 195-368 (1978).
17. H. Volkmann, "Handbuch der Infrarot-Spektroskopie", Verlag Chemie, pp. 263-277 (1972).