

## Aluminium Hydroxides Gel을 이용한 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 판상체의 제조

박병기<sup>†</sup> · 이정민 · 서동수\* · 임광수\*\*

한국화학연구원 화학공정연구센터

\*충남대학교 재료공학과

\*\*스카이케미칼(주)

(2004년 6월 2일 접수; 2004년 7월 2일 승인)

## Preparation of $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Platelets from Aluminum Hydroxides Gel

Byung-Ki Park,<sup>†</sup> Jung-Min Lee, Dong Soo Suhr,\* and Kwang-Soo Lim\*\*

Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Chung-Nam National University, Daejeon 305-795, Korea

\*\*SKY Chemical Co. Ltd., Jinchon 365-841, Korea

(Received June 2, 2004; Accepted July 2, 2004)

### 초 록

평균입자크기가 20  $\mu\text{m}$ 이고, 두께가 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 인  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 제조하기 위하여 전구물질로써 황산알루미늄과 황산나트륨을 사용하여 수산화알루미늄을 제조하였다. 이때 첨가되는 인산나트륨의 양이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입자크기, 형상, 그리고 두께에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 관찰하였다. 인산나트륨을 첨가하지 않았을 경우, 대부분의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체가 육각판상모양을 띠고 있었으나 그 두께가 1.0  $\mu\text{m}$  이상으로 진주안료 기질로는 적합하지 않았다. 반면, 인산나트륨이 첨가되었을 경우,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께를 감소시켜 각형비를 증가시키는 현상을 초래하였다.

### ABSTRACT

For preparation  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets having 20  $\mu\text{m}$  in average diameter and 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  in thickness, we have prepared aluminum hydroxides gel by using aluminum sulfate and sodium sulfate as starting materials. In this study, we investigated the effect of the amount of sodium phosphate on particle size, morphology and thickness of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets. When sodium phosphate was not added to aluminum hydroxides gel, most of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets had hexagonal shape but the thickness was over 1.0  $\mu\text{m}$ , and this sample was not adequate for pearlescent pigment. On the other hand, introduction of sodium phosphate caused an increase of aspect ratio (particle diameter/thickness) with a decrease in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelet thickness.

**Key words :** Aluminum hydroxides gel,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets, Molten-salt method

### 1. 서 론

진주안료는 진주광택, 무지개 채색 또는 금속색 채색의 광학적 효과를 나타내는 안료이다. 천연 및 합성운모, 판상 알루미늄, 판상 실리카 등과 같은 진주안료 기질에 높은 굴절률과 열적, 화학적으로 안정한 금속산화물을 코팅하여 제조되는 무기안료로써 인체에 무해하며, 5~300  $\mu\text{m}$  크기의 판상 구조를 이루고 있다. 일반적으로 판상 알루미늄 분말은 금속 또는 세라믹 재료의 연성 및 강도 등 기계적 성질을 향상시키기 위하여 보강제로 응용되고 있으며, 열전도도를 향상시키기 위한 첨가제로도 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 진주안료 기질은 현재까지 비교적 수급과 제조가 용이

한 천연운모, 합성운모, 탄산염 및  $\text{BiOCl}$  등을 주로 사용하였다. 그러나 이들 물질은 굴절률이 낮고, 면이 평탄하지 못하며, 입도분포가 균일하지 못해 금속 및 금속산화물 코팅 시 진주광택 효과가 뛰어나지 못하다는 문제가 있다. 그래서 최근에는 수열법, 용융염(molten salt)법, sol-gel법, 고분자액정제조법, 진공증착법 등을 이용하여 진주안료 기질의 성능을 고급화하기 위한 연구가 진행되고 있다.

알루미늄은  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  등과 같은 저온형 천이알루미늄과  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  등과 같은 고온형 천이알루미늄이 있으며, 원료 및 제조방법에 따라 알루미늄의 순도에 많은 영향을 미치게 된다.<sup>3,4)</sup> 이 중  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 육방정의 판상 조밀 구조로 1.7 정도의 굴절률과 0.1~1.5  $\mu\text{m}$ 의 두께 그리고 2~50  $\mu\text{m}$  정도의 크기를 나타내며, 융점이 2050°C이고 산 및 알칼리 용액에 용해되지 않는다. 전구체인 수산화알루미늄 겔의 특성과 용융염의 작용에 따라 불투명 또는 투명 판상체가 제조되게 되는데, 불순물에 매우 민감하며

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Ki Park

E-mail : bkpark@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

균열이 발생하기 쉽다. 이러한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체<sup>5-8)</sup>는 현재 전 세계적으로 자동차 및 화장품산업을 포함한 산업제품의 고급진주안료로 이용되며, 디자인의 고급화 추세에 따라 수요가 날로 확대되는 소재로써 국내에서는 아직 제조기술을 보유하고 있지 못하고 있다.

이와 같은 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전구체는 sol-gel법에 의해 알루미늄염 용액을 산이나 알칼리로 가수분해하고 숙성하여 화학적 조성이  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\sim 1.8\text{H}_2\text{O}$ 인 의사보헤마이트(pseudo-boehmite)를 이용하는데, 의사보헤마이트는 약  $400^\circ\text{C}$  이상에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 되고  $1200^\circ\text{C}$ 에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 되게 된다.<sup>4)</sup> 진주안료 기질용  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 용융염 용액 속에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를  $1100^\circ\text{C}$  이상의 온도로 가열하여 제조하며, 이 과정에서 핵생성 및 결정성장을 수반하게 된다.

이러한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체는 금속이나 금속산화물을 코팅하였을 때 다양한 색상의 진주광택효과를 나타낼 수 있도록 얇고 균일한 평면을 가져야 하며, 20 이상의 각형비(aspect ratio)와 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 한다.

일반적으로 용융염에서 핵생성과 핵성장 기구는 용질분자나 원자가 서로 응집함으로써 회합을 만들어 배아(embryo)를 형성시키고, 표면자유에너지(surface free energy)와 체적자유에너지(volume free energy)의 지배를 받으면서 핵생성과 확산에 의한 핵성장이 뒤따르는 기구를 나타낸다. 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 핵생성은 용융염 용액 내에서 용액의 과포화도에 의존하면서 원자의 확산에 의한 전형적인 핵생성이 이루어지는 균일핵생성(homogeneous nucleation)과, 용액을 포함하고 있는 용기 또는 용액 내의 다른 고체 표면이나 불순물 표면에서 핵생성이 이루어지는 불균일핵생성(heterogeneous nucleation)으로 구분된다.<sup>9)</sup> 그러나 대부분의 핵생성과 같이 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 핵생성은 불균일핵생성에 의해 이루어지는데, 핵생성이 도가니 표면이나 이물질 입자표면 등 고체표면에서 생성하므로 계면에너지 값이 균일핵생성 때보다 훨씬 작아지게 되고, 이로 인해 활성화에너지(activation energy)가 낮아져 핵생성이 매우 용이하다. 불균일핵생성은 용액이 고체표면과 이루는 접촉각(wetting angle)의 크기에 따라 활성화에너지 값이 크게 변하며, 접촉각이 작을수록 핵생성에 필요한 구동력이 작아 핵생성이 쉽다. 그러나 접촉각이 작은 경우라 할지라도 핵생성이 용이하지 않은 경우도 있는데, 이는 접촉각보다는 표면에서의 화학적 친화력이나 물리적 특성이 보다 중요하기 때문이다. 따라서 고체표면에서의 미세한 기공이나 홈 그리고 핵생성물질과 고체표면이 서로 화학적 활성을 나타낸다면 매끄러운 평면보다 핵생성이 용이하게 된다.<sup>10)</sup>

용융염 용액에서 결정을 성장시킬 때 상전이 온도는  $200\sim 300^\circ\text{C}$  정도 낮아지게 되며, 액상에서 고상의 핵을 생성시키고 용액의 과포화도에 따른 확산에 의한 성장이 이루어지기 때문에, 핵생성 및 결정성장을 위한 표면자유에

너지 값과 체적자유에너지 값이 작아져  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상결정체 제조에 필요한 활성화에너지(activation energy)를 크게 낮출 수 있다. 이러한 용융염은 수용성이기 때문에 물에 용해시킨 다음 여과하고 수세하면 고상의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 쉽게 얻을 수 있다.

본 연구에서는 전구물질인 황산알루미늄<sup>1,12)</sup>과 용제로써 황산나트륨을 사용하여  $900\sim 1200^\circ\text{C}$  온도범위에서 용융염법<sup>13)</sup>으로  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 제조하였다. 이때 첨가제로는 황산티타늄과 인산나트륨을 사용하였으며, 본 연구에서는 고굴절 진주안료 기질에 적용 가능한 판상체를 제조하기 위해 인산나트륨의 양에 따라  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입자크기, 입도분포, 비표면적, 형상 및 두께 등의 변화를 측정하여 진주안료 기질로서의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

본 실험에서 사용한 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  원료는 순도 98%의 aluminum sulfate octadecahydrate (Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였고, 용제로는 황산나트륨(Jin Chem. Co. Ltd., Korea)를 사용하였으며, 중화반응을 위한 알칼리 용액으로 탄산나트륨(Shinyo Chem Co. Ltd., Japan)를 사용하였다. 또한, 첨가제로써 황산티타늄(Junsei Chem. Co., Japan)과 인산나트륨(Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였으며, Table 1에 출발원료로 사용된 황산알루미늄의 화학조성 및 물리적 특성을 나타내었다. 황산알루미늄은 비표면적이  $4.6\text{ m}^2/\text{g}$ 인 백색의 flake로 미량의 중금속 이온과 Fe 이온을 포함하고 있었다.

### 2.2. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 판상체 제조

$111.9\text{ g}$ 의 황산알루미늄과  $46.5\text{ g}$ 의 황산나트륨을 순수  $300\text{ ml}$ 에 용해시킨 다음 1 l 반응기에 넣고  $60^\circ\text{C}$  온도로 혼합하여 균일한 혼합용액을 제조하였다. 알칼리 용액은  $54.0\text{ g}$ 의 탄산나트륨을 증류수  $300\text{ ml}$ 에 녹여 제조하였으며, 제조된 알루미늄 염 용액에 알칼리 용액을 dropping funnel을 이용하여  $3\text{ ml}/\text{min}$ 의 속도로 적정하여 pH 7~8로 중화시켰다. 중화반응에 앞서 첨가제로써 알루미늄 염 용

Table 1. Properties of Aluminum Sulfate as Starting Material

Properties	Aluminum sulfate
Chemical formula	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Molecular weight (g)	666.42
Purity (%)	98.0 – 102.0
Impurity analysis (%)	Heavy metals $\leq 0.001$
	Cl- $\leq 0.005$ Fe $\leq 0.002$
Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4.6

액에 황산티타늄을 첨가하였고, 알칼리 용액에는 인산나트륨을 첨가하였으며, 생성된 수산화알루미늄 겔을 균일하게 혼합하고 건조하여 혼합 겔을 제조하였다. 이 과정에서 인산나트륨의 양을 각각 0, 0.1, 0.2, 0.3, 그리고 0.45 g으로 변화시켜 첨가하였으며, 90°C 온도에서 24시간 건조시켰다. 건조된 혼합 겔을 약 5 mm 이하로 분쇄한 다음, 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서 900~1200°C 범위로 가열하여  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상결정체를 제조하였다. 결정화 반응 후 2°C/min의 냉각속도로 상온까지 냉각하였으며, free sulfate와  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상결정체를 분리하기 위해 물에 용해시켜 여과 및 수세를 실시하였다. 이를 건조시키면 고굴절 진주안료 기질인  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 얻을 수 있는데, 실험에 대한 모든 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같고, sol-gel법에 의한 수산화알루미늄 겔의 합성장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

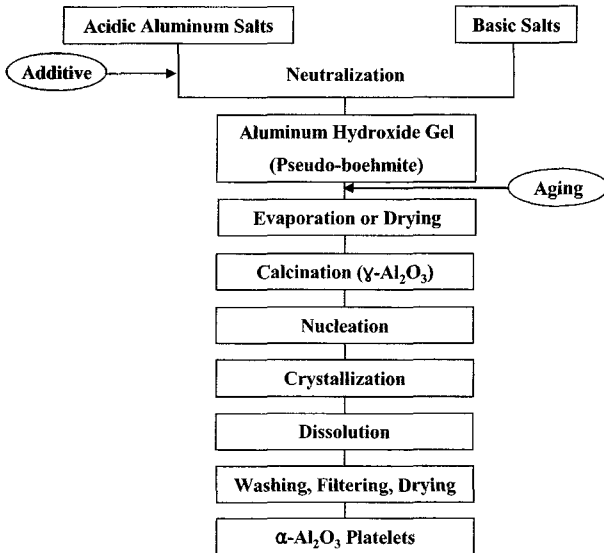


Fig. 1. Schematic diagram of processing steps for the preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets.

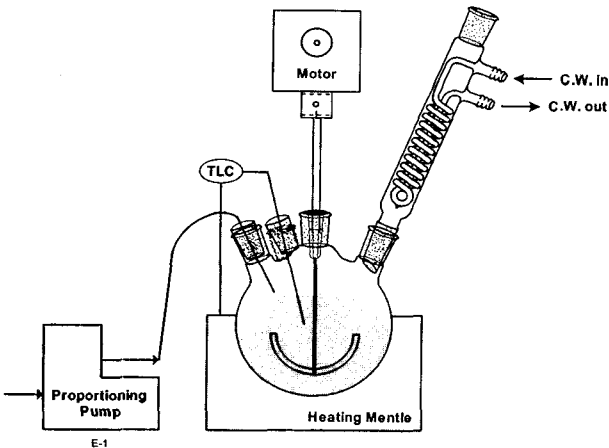


Fig. 2. Apparatus for the preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets.

2.3. 분석 및 관찰

수산화알루미늄 겔의 강열감량과 상변화 과정을 조사하기 시차열분석을 실시하였으며(TGA-DTA, SDT 2960, TA instruments, USA),  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성온도를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다(XRD, D/MAX-III B, Rigaku, Japan).

제조한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입도분포를 측정하기 위해 레이저 입도분석기(PSA, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)로 입자크기를 측정하였으며, 비표면적 측정기(BET, ASAP 2400, Micromeritics, USA)를 이용하여  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입자크기와 비표면적의 상관관계를 알아보았다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 형상과 두께 그리고 첨가제로써 인산나트륨의 첨가량이 판상체의 두께변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL Co., Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수산화알루미늄 겔의 상변화 특성

황산알루미늄과 탄산나트륨의 중화반응에 의해 생성된 겔은 수산화알루미늄 겔로서 의사보헤마이트 결정구조를 갖는 것으로 보이며, pH 7~8 정도로 약염기성을 나타낸다. 의사보헤마이트는 온도가 증가함에 따라 450~500°C에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상변화하고 온도가 더욱 증가하면 1200°C에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 된다.

Fig. 4는 본 연구에서 제조한 수산화알루미늄 겔을 10°C/min의 승온 속도로 1400°C까지 시차열분석 하여 나타

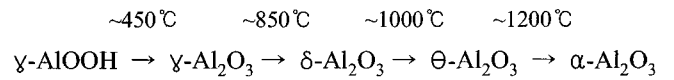


Fig. 3. Phase transformation of boehmite.

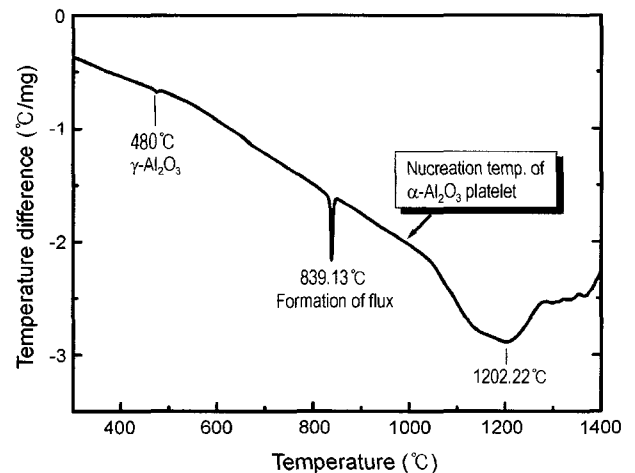


Fig. 4. DTA curve of mixture of aluminum sulfate gel heated to 1400°C at the rate of 10°C/min.

낸 DTA 결과이다. 일반적으로 황산나트륨의 용점은 820~880°C 범위이며, 황산알루미늄은 900°C 이상에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형태로 존재한다고 알려져 있다.<sup>7,14)</sup> DTA 분석결과 3개의 흡열피크가 존재하였는데, 480°C 부근에서의 흡열피크는 중화반응에 의해 생성된 의사보헤마이트가  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상변화하여 나타난 것으로 보이며, 839°C에서 흡열피크는 황산나트륨의 용점과 일치한다. 따라서 이 부근에서 고상의 겔이 액상으로 변하여 용융염을 형성하는 것으로 판단된다. 1202°C 부근의 흡열피크는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 완전한 상전에 의해 나타난 것이지만, 본 연구에서는 이보다 낮은 온도에서부터  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이가 발생한다는 사실을 발견하였다.

일반적으로 핵생성은 과포화도 증가에 따라 원자나 분자의 확산운동에 의해 원자가 재배열됨으로써 형성된다고 하였다.<sup>9)</sup> 용융염에서 핵생성은 비교적 낮은 온도에서도 용액이 과포화도가 달성되기 때문에 핵생성 및 핵성장 온도를 낮출 수 있으며, 결정입자의 성장에 기인한 부피증가로 인해 체적자유에너지 값이 상당히 작아지게 된다.<sup>10,13)</sup> 용융염 용액에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이가 시작되는 정확한 온도를 조사하기 위하여 Fig. 5와 같이 X선 회절분석을 실시한 결과 DTA 곡선의 흡열피크 최대온도 보다 훨씬 낮은 온도에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  상의 생성이 관찰되었다. 950°C 이하의 온도에서는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 만이 관찰되었으며, 1000°C 부근에서는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  회절피크 이외에  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  회절피크가 약하게 관찰되는 것으로 보아 이 이상의 온도부터 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 성장이 시작되는 것으로 판단된다. 1050°C에서

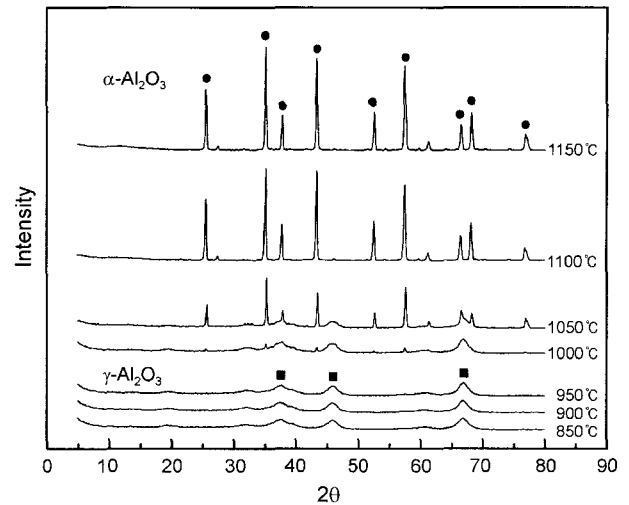


Fig. 5. Comparison of XRD patterns according to crystallization temperature.

는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  회절피크만 관찰되는데 진주안료용 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하기 위해서는 최소한 이 온도 이상의 결정화 온도가 필요할 것으로 보인다.

Fig. 6은 수산화알루미늄 겔을 850~1100°C 온도에서 1시간 열처리하여 얻어진  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 주사전자현미경(SEM)사진이다. Fig. 6(a)와 (b)와 같이 900°C 이하에서는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상결정체가 관찰되지 않았으나, Fig. 6(c)에서와 같이 950°C에서 1시간 결정화한 경우  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 생성이 최초로 관찰되었고, 온도가 더욱 증가하여 1000°C

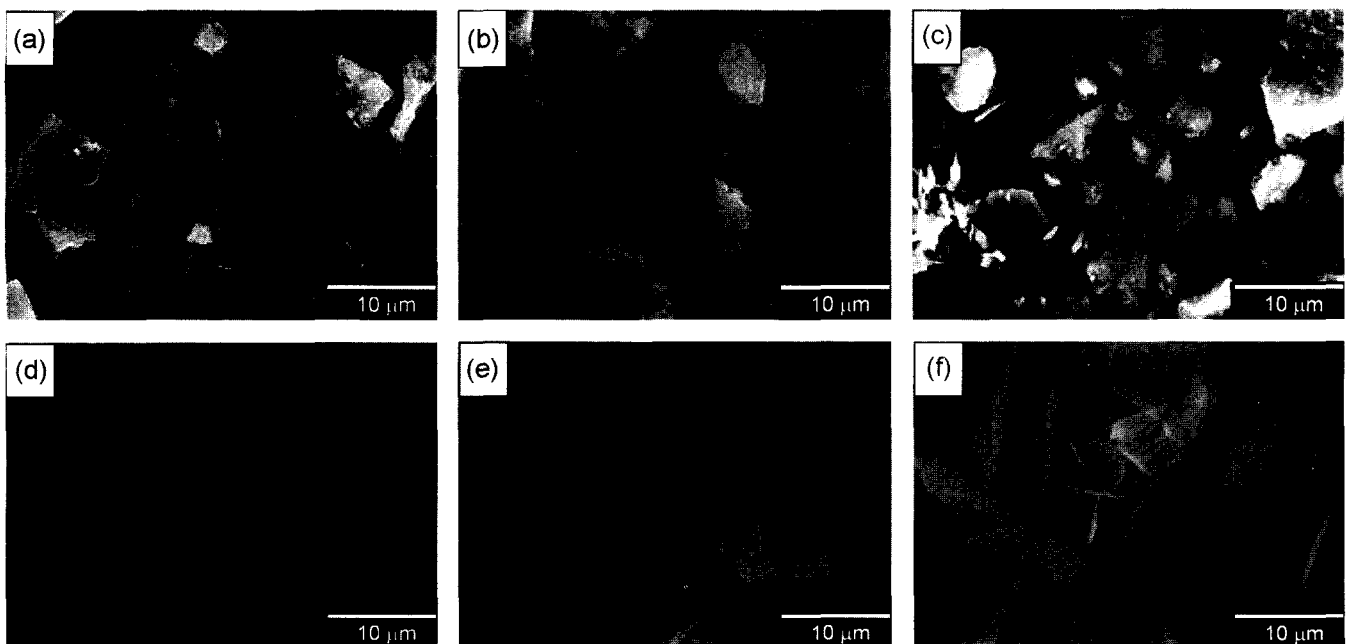


Fig. 6. SEM micrographs of morphology of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets obtained by crystallization the aluminum sulfate gel according to temperatures : (a) 850°C, (b) 900°C, (c) 950°C, (d) 1000°C, (e) 1050°C, and (f) 1100°C.

이상에서부터는 Fig. 6(d), (e)와 같이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체가 성장하는 것이 관찰되었다. 그리고 Fig. 6(f)와 같이  $1100^\circ\text{C}$  이상에서 1시간 결정화 시켰을 때 완전한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체가 형성되는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 용융염법에 의한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체 제조를 위한 결정화 온도는  $1100^\circ\text{C}$  이상이 필요하다고 판단된다.

3.2. 인산나트륨의 첨가에 따른  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체의 특성변화

균일한 입자와 분산은 진주광택을 나타내는 데 있어서 매우 중요한 인자이므로 입자간 응집, 쌍정(twin crystal) 및 균열에 의한 2차 입자의 생성을 최대한 억제하여야 한

다. 황산나트륨 첨가량을 변화시켜 제조한 각각의 수산화알루미늄 겔을  $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 결정화하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체를 제조하였을 때, 입자크기와 비표면적의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 인산나트륨의 첨가량이 증가할수록 입자크기가 감소하여 비표면적이 증가하는 현상이 나타났다. 그러나 인산나트륨이 첨가되지 않았을 경우에는 비표면적이  $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 인산나트륨을 0.3 g 첨가했을 때의 비표면적 값과 유사하였다. 이는 두께방향의 성장이 억제되고 폭과 길이방향의 성장이 촉진되는 epitaxial 성장을 하지 못함으로써, 내부에 void를 가지는 두꺼운 입자가 생성되었기 때문인 것으로 보인다. 인산나트륨을 0.3 g 이상 첨가했을 경우는 결정체 표면이 평탄하지 못하고 균열에 의한 작은 입자의 생성을 초래하여 비표면적이 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 적당한 양의 인산나트륨 첨가는 치밀한 구조의 결정체를 형성시키며, 표면을 평탄하고 균일하게 만드는 작용을 하는 것으로 예상된다.

Fig. 8에서는 인산나트륨의 첨가량에 따라  $1200^\circ\text{C}$ 에서 결정화시킨  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입도 분포도를 보여주고 있다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 인산나트륨을 넣지 않은 시료에서는 평균입자크기가 크고 입도분포가 좁은데 비해, 인산나트륨이 첨가된 Fig. 8(b)~(e)의 경우에는 입도분포가 넓게 나타났다. 이는 인산나트륨의 첨가로 인해  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체의 균열이 발생되어  $5\mu\text{m}$  이하의 작은 2차 입자들이 생성되었기 때문이다. 인산나트륨 영향에 따른  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  판상체의 평균입자크기, 입도분포, 두께, 응집

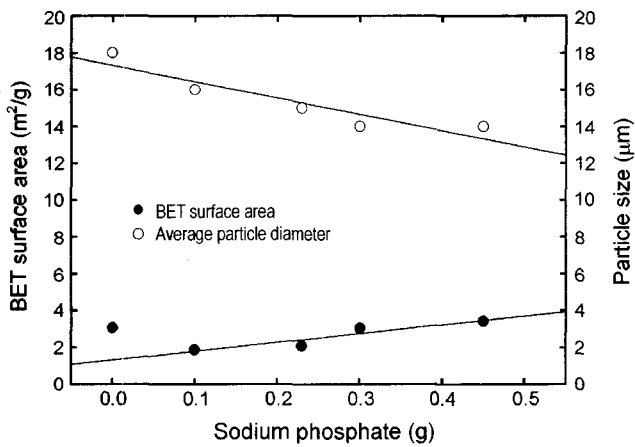


Fig. 7. BET surface area of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  platelets in terms of the amount of sodium phosphate.

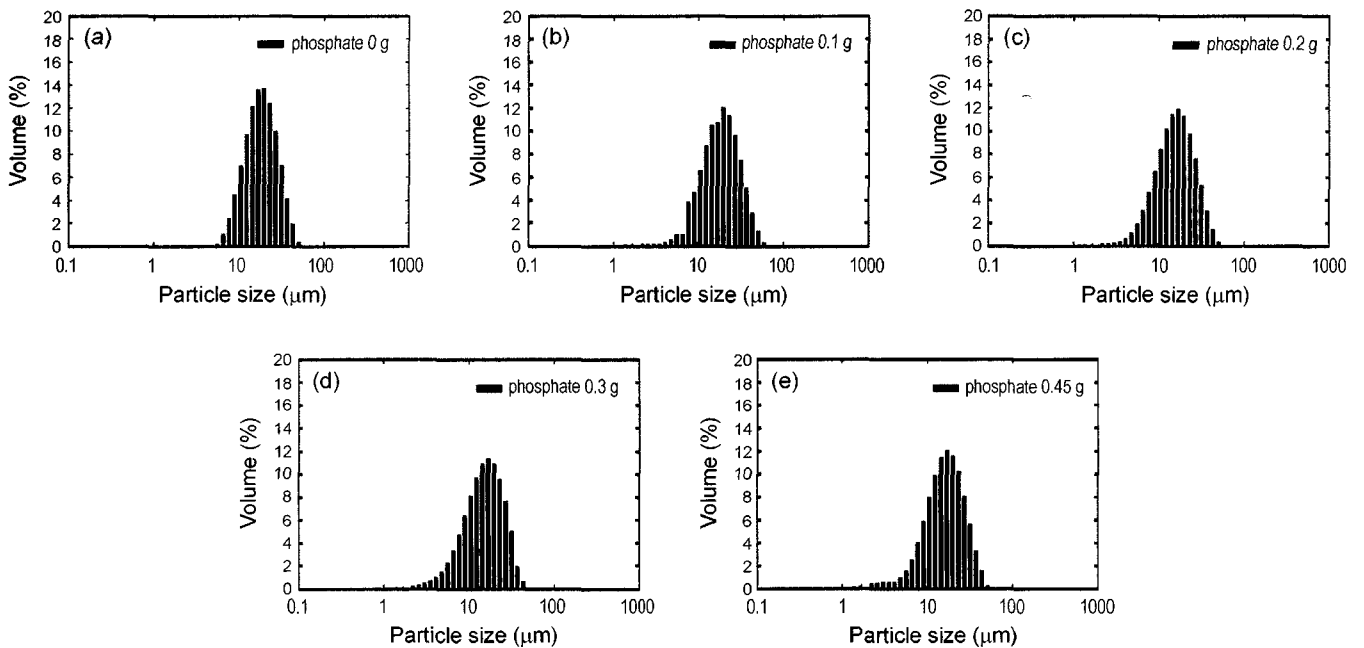


Fig. 8. Particle size distribution of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  platelets obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with amount of sodium phosphate : (a) 0 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.3 g, and (e) 0.45 g.

**Table 2.** Crystal Size and Thickness of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets Prepared as Amount of Sodium Phosphate at 1200°C

No.	Sodium phosphate (g)	Particle diameter ( $\mu\text{m}$ )	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Crack
1	0	9~29	18	1.3	No
2	0.1	8~31	16	1.3	A little
3	0.2	7~27	15	0.3	A little
4	0.3	6~27	14	0.3	Many
5	0.45	5~27	14	0.3	Many

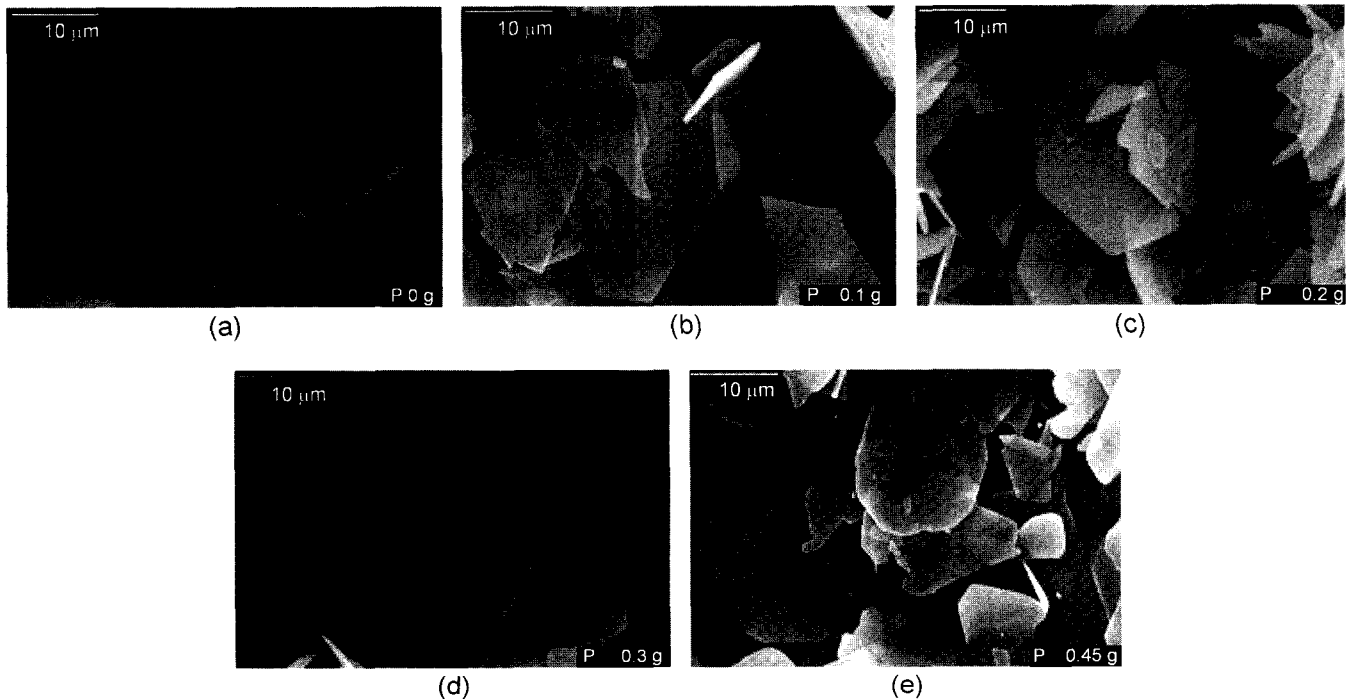
그리고 균열의 여부를 Table 2에 나타내었다. Table 2와 Fig. 8에서 보는 바와 같이 인산나트륨이 판상체의 성장을 억제하여 평균입자크기를 감소시키는 것이 아니라, 단지 첨가량 증가에 따른 두께의 감소로 균열을 초래하여 이와 같은 입도분포 경향을 보이는 것으로 판단된다.

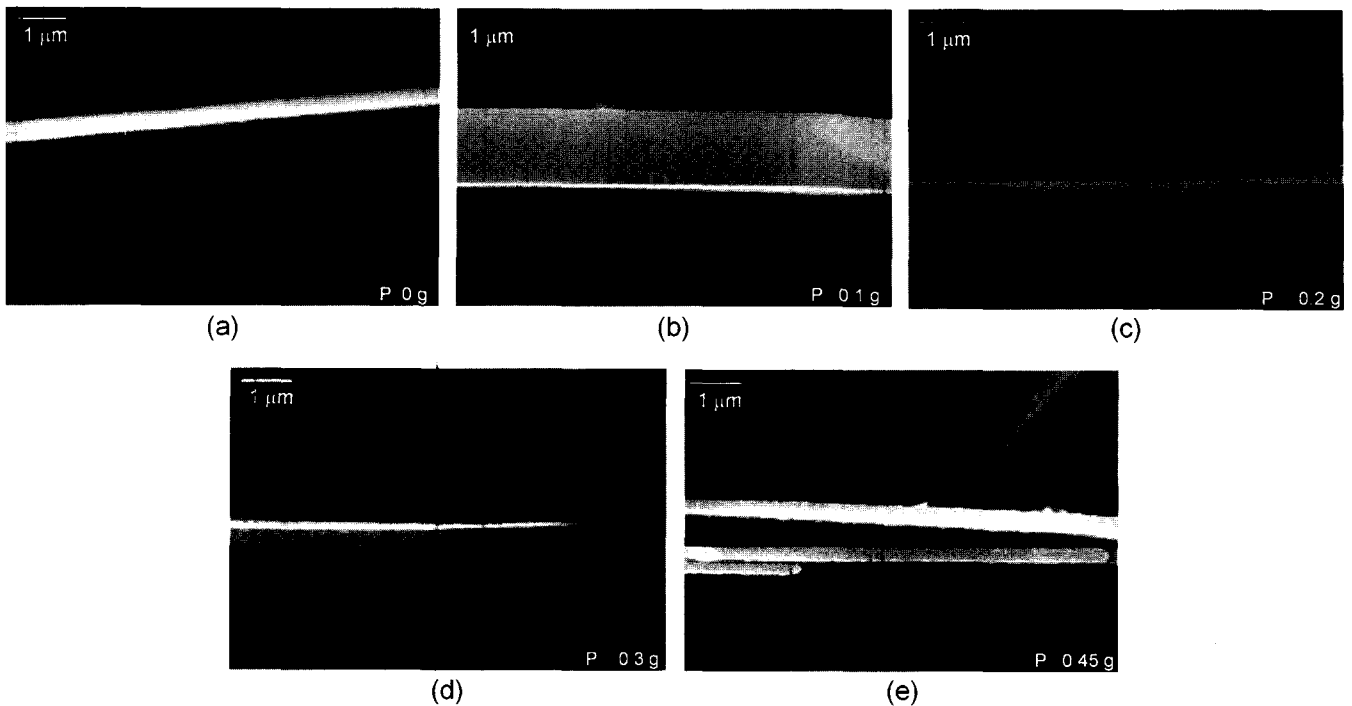
Fig. 9는 인산나트륨 첨가량에 따른  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입자모양을 나타낸 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 첨가량이 증가할수록 균열된 입자의 크기가 작은 것을 관찰할 수 있다. 인산나트륨을 넣지 않은 Fig. 9(a)는 대부분의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체가 육각판상모양의 형태를 유지하고 있고, 인산나트륨을 0.1 g 첨가한 Fig. 9(b) 또한 균일한 판상모양을 나타내고 있다. 그러나 인산나트륨을 0.2 g 이상 첨가한 Fig. 9(c)~(e)는 균열이 많이 발생하는 것을 관찰할 수 있으며, 특히 인산나트륨을 0.45 g 첨가한 Fig. 9(e)

는 육각판상체의 모서리가 대부분 깨졌으며,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 표면 또한 매우 균일하지 못한 것으로 관찰되었다. 이와 같이 균열된 미세입자는 코팅성능에 악영향을 미쳐 진주안료의 광학적 특성을 감소시키는 결과를 초래하게 된다.

Fig. 10은 인산나트륨의 양에 따른  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체 입자의 두께를 측정한 SEM 사진이다. 인산나트륨을 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.45 g 첨가하였을 때, 인산나트륨을 첨가하지 않은 Fig. 10(a)와 0.1 g 첨가한 Fig. 10(b)는 판상체의 두께가 1.0  $\mu\text{m}$  이상으로 균일한 표면을 나타내었으나 두께가 얇아야 하는 진주안료 기질의 특성을 나타내지 못했다. Fig. 10(c)와 같이 인산나트륨을 0.2 g 첨가하였을 경우에는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께가 약 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  정도로 매우 얇았으며,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 표면 또한 매끄럽고 평탄하게 나타났다. 하지만 인산나트륨을 0.2 g 이상 첨가한 Fig. 10(d)와 (e)에서는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께는 약 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  이었으나, 균열된  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 미세한 조각으로 인해 매우 거친 표면이 관찰되었다.

SEM 사진에서 결정성장의 경향을 관찰한 결과, 인산나트륨이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 결정 성장에 있어서 두께방향의 성장을 억제시키고 길이방향의 성장을 촉진하는 epitaxial 성장을 야기한다는 사실을 확인할 수 있었다.<sup>9)</sup> 이는 인산나트륨이 결정화 과정에서  $\text{P}_2\text{O}_5$  상태로 산화되어  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 표면에 쌓이게 되면, 표면에너지가 큰 (0001)면의 성장이 억제되고 상대적으로 표면에너지가 작은

**Fig. 9.** SEM micrographs of morphology of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with amount of sodium phosphate : (a) 0 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.3 g, and (e) 0.45 g.



**Fig. 10.** SEM micrographs of thickness of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelets obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with amount of sodium phosphate : (a) 0 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.3 g, and (e) 0.45 g.

( $2\bar{1}\bar{1}0$ ), ( $11\bar{2}0$ ), ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ) 면 방향으로의 성장이 촉진되었기 때문인 것으로 보여진다.

결과적으로 인산나트륨은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께를 감소시키고 균일한 표면을 생성시키는 작용을 하지만, 첨가량이 많을 경우  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 균열을 초래하고 판상체의 표면을 불균일하게 하여 진주안료 기질로써 부적합한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체가 제조된다. 따라서 수산화알루미늄 겔 합성 시 적정량의 인산나트륨 첨가가 요구된다.

#### 4. 결 론

인산나트륨의 첨가량을 변화시켜 수산화알루미늄 겔을 제조하고 900~1200°C로 열처리하여  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 제조하였을 때, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. X-선 회절분석 결과, 제조된 수산화알루미늄 겔은 1000°C 부근에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상변화가 일어났으며 SEM 사진을 통해 950°C에서 최초의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체 결정이 관찰되었고, 1100°C 이상에서는 완전한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체가 형성되었다. 따라서 진주안료 기질용  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체를 제조하기 위해서는 1100°C 이상의 결정화 온도가 필요하다.

2. 인산나트륨을 0.2 g 미만 첨가하여 1200°C에서 결정화한 경우  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께가 1.0  $\mu\text{m}$  이상이었으며, 0.2 g 이상 첨가하였을 경우  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 균열 발생과 불균일한 표면이 형성되어 진주안료 기질로 사용

하기에 부적합하였다. 인산나트륨을 0.2 g 첨가하였을 때, 평균입자크기가 15  $\mu\text{m}$ 이고 두께가 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  정도이며, 표면이 매우평탄한 진주안료 기질이 제조되었다.

3. 인산나트륨은 표면에너지가 큰 두께방향의 성장을 억제시키고, 표면에너지가 작은 길이방향의 성장을 촉진시켜, 결과적으로  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 두께 성장을 억제시키는 작용을 하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 ‘기능성화학물질개발사업’ 과제의 지원으로 수행되었으며, 지원에 진심으로 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. S. W. Kim, S. H. Lee, J. H. Park, J. H. Kim, S. S. Park, and H. C. Park, "Characteristics of Alumina Particles Synthesized by Microwave Heating," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 1007-10 (2002).
2. R. F. Hill, R. Danzer, and R. T. Paine, "Synthesis of Aluminum Oxide Platelets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [3] 514-20 (2001).
3. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina," pp 171-211, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, 1970.
4. K. R. Han, J. W. Jang, C. S. Lim, and K. S. Hong, "Effects

- of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Seeds and Alumina Sol on  $\alpha$ -Alumina Powder Derived from  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [4] 482-88 (1997).
5. C. A. Shaklee and G. L. Messing, "Growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets in the HF- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [11] 2977-84 (1994).
  6. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets Using Sodium Sulfate Flux," *J. Mater. Res.*, **14** [12] 4667-72 (1999).
  7. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Formation of Porous Aggregations Composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets Using Potassium Sulfate Flux," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 335-39 (1999).
  8. N. S. Bell, S.-B. Cho, and J. H. Adair, "Size Control of  $\alpha$ -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by  $\alpha$ -Alumina and  $\alpha$ -Hermitite Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1411-20 (1998).
  9. L. Brečević, "Crystal Growth Kinetics and Mechanisms," pp. 1289-99 in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Vol. 1, Edited by Arthur T. Hubbard, New York, 2002.
  10. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, New York, Chap. 4 1976.
  11. K. Daimon and E. Kato, "Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{AlF}_3$ ," *J. Crystal Growth*, **75** 348-52 (1986).
  12. S. S. Park, E. H. Hwang, B. C. Kim, and H. C. Park, "Synthesis of Hydrated Aluminum Sulfate from Kaolin by Microwave Extraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [6] 1341-45 (2000).
  13. A. Cüneyt Taş, "Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 295-300 (2001).
  14. E. Kato, K. Dimon, A. Yamaguchi, and T. Yamada, "Sinterability of Alumina Powders Prepared in Different Processes from Hydrated Sulfate," *Yogyo-Kyokai-Shi(Japan)*, **85** 134-40 (1977).
  15. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
  16. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-Capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
  17. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003).
  18. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Effect of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Concentration on Characteristics of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).