

Effect of Titanium Sulfate Addition on Crystal Growth of the Flaky α - Al_2O_3

Byung-Ki Park,[†] Sun-Mi Cho, and Jung-Min Lee

Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea
(Received March 4, 2005; Accepted May 6, 2005)

황산티타늄의 첨가가 판상 α - Al_2O_3 의 결정성장에 미치는 영향

박병기[†] · 조선미 · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터

(2005년 3월 4일 접수; 2005년 5월 6일 승인)

ABSTRACT

To prepare the complex gel of flux and pseudo-boehmite used in precursor of the flaky α - Al_2O_3 crystal, aqueous solution of the mixture of sodium carbonate and sodium phosphate was added with stirring in aqueous solution of the mixture of sodium sulfate, potassium sulfate and titanium sulfate. The complex gel was dried at 110°C and was crystallized above 1,050°C, and then the effect of the amount of titanium sulfate on size, morphology, thickness and crystal size distribution of the flaky α - Al_2O_3 crystal was investigated. Addition of titanium sulfate was prevented the aggregation and generation of twin crystal, and had an effect on the crystal size and the thickness during crystal growth. When the amount of titanium sulfate was more than 6 g, particle size was decreased but was free from crystal twinning and aggregation. On the other hand, when the amount of titanium sulfate was lower than 6 g, crystal size was increased but crystal twinning and aggregation were noticed.

Key words : Pseudo-boehmite, Flaky α - Al_2O_3 crystal, Molten-salt, Pearlescent substrate, Filler

1. 서 론

판상 α - Al_2O_3 결정체는 절연체 또는 세라믹 재료의 연성 및 강도 등 기계적 성질을 향상시키기 위한 보강제와 열전도도를 향상시키기 위한 첨가제, 그리고 진주안료용 기질로 많이 사용되고 있다.^{1,2)} 이중 진주안료용 기질로 적합하기 위해서는 두께 0.3 μm 이하의 판상모양과 각형비(aspect ratio)가 20 이상이어야 하고 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 한다. 두께가 두껍고 표면이 균일하지 못하면 금속산화물을 코팅하였을 때 빛의 산란이 발생하여 다양한 색상의 진주광택을 나타낼 수 없기 때문에, 두께가 얇고 균일한 결정면을 갖는 판상체의 제조가 중요하다.

일반적으로 알루미늄은 κ , χ , ρ , η , γ , δ 등과 같은 저온형 천이알루미늄과 θ , α , β 등과 같은 고온형 천이알루미늄이 있으며, 원료 및 제조방법에 따라 알루미늄의 순도에 많은 영향을 미치게 된다.^{3,4,15-18)} 이 중 α - Al_2O_3 는 육방정의 판상 조밀구조로 1.7 정도의 굴절률과 0.1~1.5 μm 의 두께 그리고 2~60 μm 정도의 크기를 나타내며, 용점이 2,050°C이고 산 및 알칼리 용액에 용해되지 않는다. 전

구체인 용체와 유사베마이트 혼합 겔의 특성과 용융염(molten salt)의 작용에 따라 불투명 또는 투명 판상결정체가 제조되게 되는데, 불순물에 매우 민감하며 균열이 발생하기 쉽다. 이러한 투명 판상 α - Al_2O_3 결정체는 현재 전 세계적으로 자동차, 건축 및 화장품에 포함된 산업제품의 고급진주안료로 이용되며, 디자인의 고급화 추세에 따라 수요가 날로 확대되는 소재로써 국내에서는 아직 제조기술을 보유하고 있지 못하고 있다.

이와 같은 판상 α - Al_2O_3 결정체의 전구물질은 용액화학법(sol-gel)에 의해 알루미늄염 용액을 산이나 알칼리로 가수분해하고 숙성하여 얻어진 유사베마이트(pseudo-boehmite)를 이용하는데, 유사베마이트는 약 400°C 이상에서 γ - Al_2O_3 로 상전이 되고 1,050°C에서 α - Al_2O_3 가 되게 된다.^{4,5,12,14)} 진주안료 기질용 판상 α - Al_2O_3 결정체는 용융염 용액 속에서 γ - Al_2O_3 를 1,050°C 이상의 온도로 가열하여 제조하며, 이 과정에서 핵생성 및 결정성장을 수반하게 된다.^{6-8,11)}

일반적으로 용융염에서 핵생성과 핵성장 기구는 용질 분자나 원자가 서로 응집함으로써 응집체(associates)를 만들어 배아(embryo)를 형성시키고, 표면자유에너지(surface free energy)와 체적자유에너지(volume free energy)의 지배를 받으면서 핵이 생성되고, 원자의 확산에 의해 핵이 성장되는 결정성장 기구를 나타낸다. 판상 α - Al_2O_3 결정체의 핵생성은 용융염 용액 내에서 용액의 과포화도에 의존하

[†]Corresponding author : Byung-Ki Park
E-mail : bkpark@kriict.re.kr
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

면서 원자의 확산에 의한 전형적인 핵생성이 이루어지는 균일핵생성(homogeneous nucleation)과, 용액을 포함하고 있는 용기 또는 용액 내의 다른 고체표면이나 불순물의 표면에서 핵생성이 이루어지는 불균일핵생성(heterogeneous nucleation)으로 구분된다.⁹⁾ 그러나 대부분의 핵생성과 같이 판상 α - Al_2O_3 결정체의 핵생성은 불균일핵생성에 의해 이루어지는데, 핵생성이 도가니 표면이나 이물질 입자 표면 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 흠 그리고 핵생성물질과 고체표면이 서로 화학적 활성을 나타낸다면 매끄러운 평면보다 핵생성이 용이하게 된다.¹⁰⁾

용융염 용액에서 결정을 성장시킬 때 상전이 온도는 200~300°C 정도 낮아지게 되며, 액상에서 고상의 핵을 생성시키고 용액의 과포화도에 따른 확산에 의한 성장이 이루어지기 때문에, 핵생성 및 결정성장을 위한 표면자유에너지 값과 체적자유에너지 값이 작아져 판상 α - Al_2O_3 결정의 성장에 필요한 활성화에너지를 크게 낮출 수 있다. 이러한 용융염은 수용성이기 때문에 물에 용해시킨 다음 여과하고 수세하면 고상의 판상 α - Al_2O_3 결정체를 쉽게 얻을 수 있다.

본 연구에서는 전구물질인 황산알루미늄과 용제로써 황산나트륨 및 황산칼륨을 사용하여 1,050°C 이상의 온도에서 용융염법¹³⁾으로 판상 α - Al_2O_3 결정체를 제조하였다. 첨가제로는 황산티타늄과 인산나트륨을 사용하였는데, 인산나트륨은 표면에너지가 큰 두께방향의 성장을 억제시키고, 표면에너지가 작은 길이방향의 성장을 촉진시켜, 판상 결정체의 두께방향의 성장을 억제시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 세라믹재료, 절연체 및 진주안료 기질로서 적용이 가능한 판상 α - Al_2O_3 결정체를 제조하기 위해 황산티타늄을 첨가하여 쌍정의 발생과 결정의 응집을 방지시켰으며, 두께가 얇고 표면이 균일한 각형비가 큰 입자를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

판상 α - Al_2O_3 결정체의 원료는 순도 98%의 황산알루미늄(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였고, 용제로는 황산나트륨과 황산칼륨(Jin Chem. Co. Ltd., Korea)을 사용하였

Table 1. Physicochemical Properties of Aluminum Sulfate Octadecahydrate

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

으며, 가수분해를 위한 알칼리 용액으로 탄산나트륨(Shinyo Chem Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 또한, 첨가제로써 34.4%의 황산티타늄(Junsei Chem. Co., Japan)과 인산나트륨(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였다. 황산알루미늄은 비표면적이 $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 백색의 flake로 미량의 중금속 이온과 Fe 이온을 포함하고 있었으며, 화학조성 및 물리적 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.2. 판상 α - Al_2O_3 결정체 제조

5 l 반응기에 순수 1,800 ml를 넣고 671.4 g의 황산알루미늄과 343.8 g의 황산나트륨을 60°C 온도로 용해시켜 황산알루미늄 혼합용액을 제조하였고, 황산 티타늄 34.4% 용액을 030 g 범위로 첨가하였다. 한편으로는 1 l 반응기에 증류수 900 ml를 넣고 탄산나트륨 324 g과 인산나트륨 2.7 g을 넣은 후 60°C 온도로 용해시켜 탄산나트륨 혼합용액을 제조하였다. 황산알루미늄 혼합용액에 교반과 함께 탄산나트륨 혼합용액을 5 ml/min의 속도로 적정하면서 가수분해시켜 용제와 유사베마이트 혼합 겔을 제조하였다. 혼합 겔을 110°C 온도에서 24시간 건조시켜 5 mm 이하로 분쇄한 다음, 알루미늄 도가니에 넣고 1,050°C 이상의 온도에서 결정화하였다. 용제와 판상 α - Al_2O_3 결정체를 분리하기 위해 2°C/min의 속도로 상온까지 냉각하여 물에 용해시켰으며, 여과 및 수세 그리고 건조하여 판상 α - Al_2O_3 결정체 분말을 얻었다. 실험에 대한 모든 과정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

2.3. 분석 및 관찰

용제와 유사베마이트 혼합 겔의 강열감량 및 상변화 온도를 조사하기 위하여 시차열분석을 실시하였으며(TGA-DTA, SDT 2960, TA instruments, USA), 생성된 겔의 결정구조 및 상전이 온도를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다(XRD, D/MAX-IIIB, Rigaku, Japan). 제조한 판상 α - Al_2O_3 결정의 입도분포를 측정하기 위해 레이저 입도분석기(PSA, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)를 사용하였으며, 판상 α - Al_2O_3 결정체의 형상과 두께를 조

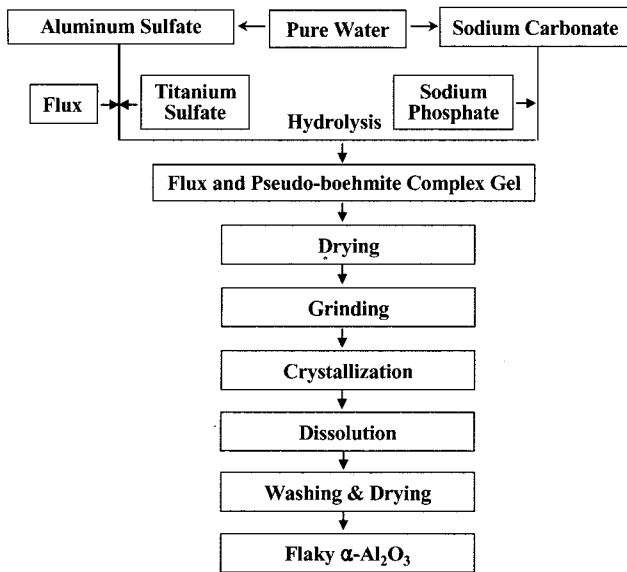


Fig. 1. Schematic diagram of processing steps for the preparation of the flaky α - Al_2O_3 crystal.

사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합 겔의 특성

황산알루미늄 혼합용액을 탄산나트륨 혼합용액으로 60°C 이상의 온도에서 서서히 가수분하면 Fig. 2와 같이 화학식이 AlOOH 인 유사베마이트를 석출한다. 또한 Fig. 3에서 보는바와 같이 탄산나트륨은 황산알루미늄을 가수분해시키면서 중성염인 Na_2SO_4 을 만들고, 용제로 첨가한 황산나트륨과 황산칼륨은 화학결합을 통하여 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 결정상을 석출시키는 것으로 보여진다. 따라서 가수분해에 의해 석출된 혼합 겔은 유사베마이트와 수용성 Na_2SO_4 및 $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 를 포함하고 있으며, 이를 다시 여과하고 수세하면 유사베마이트만 남게 된다. 유사베마이트의 결정구조는 알루미늄이온을 중심으로 하는 팔면체 모서리에 산소원자가 배위되어 단위격자를 이루고, 이러한 단위격자가 평면으로 연결되어 $(\text{AlOOH})_2$ 층을 이루며 층과 층 사이는 수소결합을 형성한다. 유사베마이트는 기본적으로는 Al_2O_3 1몰 당 1몰의 물분자를 포함하고 있는 베마이트와 동일한 결정구조를 가지며, 체인으로 구성된 $(\text{AlOOH})_2$ 층 사이에 Al_2O_3 1몰당 1.1~1.8몰의 물분자를 포함하고 있다. 결정은 5~10 nm의 크기를 가지며 X-선 회절패턴은 베마이트 결정과 똑같은 회절각 위치에서 반가폭이 넓은 특성피크를 나타낸다. 유사베마이트는 탈수 전 비표면적이 많게는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달할 정도로 매우 높고 탈수 후 기공 부피가 최대 1.2 cc/g 정도 되며, $400\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 하소하면

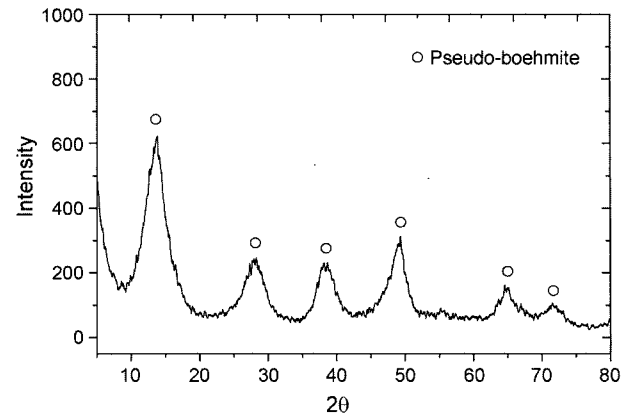


Fig. 2. XRD pattern of the pseudo-boehmite precipitated by hydrolysis of aluminum sulfate.

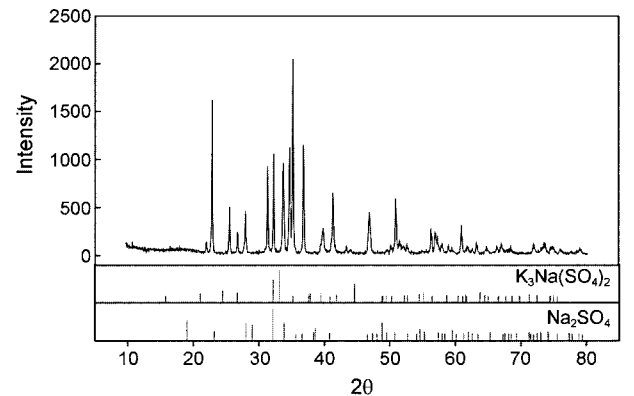


Fig. 3. XRD patterns of the flux contained in the complex gel.

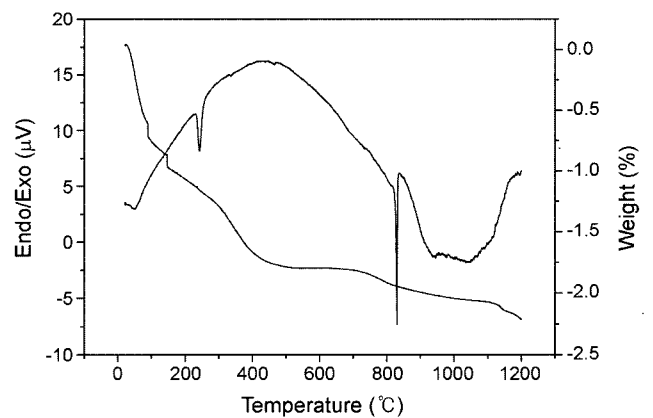


Fig. 4. TG/DTA curve of the complex gel heated to $1,400^\circ\text{C}$ at rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

결정수와 표면에 흡착된 수분의 이탈로 인해 최대 30 wt%의 무게감소를 나타내면서 γ - Al_2O_3 로 상전이 된다.²¹⁾

Fig. 4는 혼합 겔을 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $1,400^\circ\text{C}$ 까지 시차열분석 하여 나타낸 TG/DTA 곡선이다. 그림에서 약 240°C 부근에서의 흡열피크는 황산나트륨이나 황산칼륨

이 수화물에서 무수물로 재결정되면서 나타나는 피크이며, 480°C 부근에서의 흡열피크는 유사베마이트가 γ - Al_2O_3 로 상변화 하면서 생성된 피크이다. 온도가 증가하여 840°C 부근에서 나타나는 흡열피크는 황산나트륨 및 황산칼륨의 용점과 일치한다. 따라서 840°C 이상에서는 고상의 겔이 액상으로 변하여 용융염을 형성하는 것으로 보여진다. 1,050°C 부근의 흡열피크는 γ - Al_2O_3 가 α - Al_2O_3 로 상변화되면서 나타나는 피크이다. 일반적으로 α - Al_2O_3 의 상전이 온도는 1,200°C 정도로 알려져 있지만, 용융염으로 작용하는 황산나트륨과 황산칼륨이 α - Al_2O_3 의 상전이 온도를 낮추어 이보다 낮은 온도에서 판상 α - Al_2O_3 결정을 석출하는 것으로 보인다.

3.2. 결정의 생성 및 성장

혼합 겔에 포함된 침상의 유사베마이트는 Fig. 5(a)와 같이 300°C까지는 상변화를 수반하지 않으나, Fig. 5(b)와 같이 400°C 이상에서 γ - Al_2O_3 로 상전이 되어 Fig. 5(c)와 같이 1,050°C 미만의 온도까지는 γ - Al_2O_3 구조를 유지한다. Fig. 5(d)와 같이 1,050°C 온도에서부터 α - Al_2O_3 회절 피크가 관찰되는데, 이는 Fig. 4의 DTA 곡선의 흡열피크 위치와 일치한다. 따라서 1,050°C에서부터 α - Al_2O_3 로 상전이가 이루어지기 때문에 판상 α - Al_2O_3 결정체를 제조하기 위해서는 최소한 1,050°C 이상의 결정화 온도가 필요하다는 사실을 알 수 있다.

유사베마이트는 일반적으로 Fig. 6에 나타난 바와 같은 상변화 과정을 나타낸다.²⁰⁾ 그러나 본 연구에서는 δ - Al_2O_3 와 θ - Al_2O_3 가 생성되지 않고 γ - Al_2O_3 에서 바로 α - Al_2O_3 로

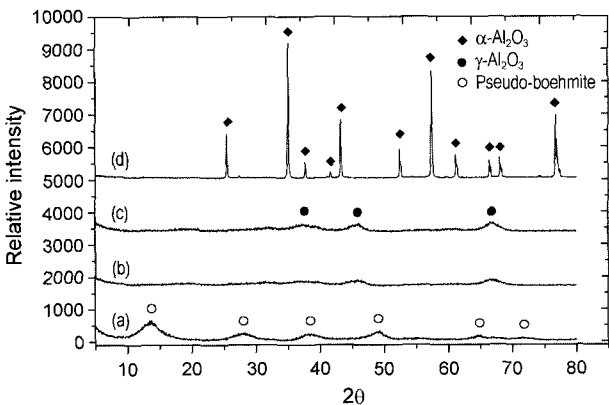


Fig. 5. XRD patterns for the phase transformation of alumina contained in the complex gel according to the increment of crystallization temperature : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 800°C, and (d) 1,050°C.

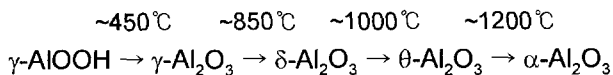


Fig. 6. General phase transformation of the boehmite.

상전이 하였다. 이는 용제 또는 용융염 용액에서는 핵생성과 성장에 필요한 체적자유에너지와 표면자유에너지가 크게 낮아지고 침상의 유사베마이트 입자간 응집이 촉진되어 낮은 온도에서도 α - Al_2O_3 와 유사한 판상구조를 형성하기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 7은 겔을 온도별로 1시간 열처리한 후 수세하여 얻어진 분말의 SEM 사진이다. Fig. 7(a)와 같이 400°C에서는 침상모양의 입자들만 관찰되었지만, Fig. 5(b)와 같이 500°C에서부터는 침상의 입자들이 서로 응집되어 판상체를 형성하기 시작하는 것을 알 수 있다. 800°C에서는 Fig. 7(c)에서 보며바와 같이 응집이 상당히 진행되어 판상체의 크기가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 1,050°C에서는 Fig. 7(d)와 같이 면이 평탄하고 고른 육각모양의 판상 결정체를 형성하는 것을 알 수 있다.

결과적으로 혼합 겔의 결정화 반응은 침상 유사베마이트의 결정형태를 그대로 유지한 채 400°C 이상에서 γ - Al_2O_3 로 상전이 되고, 500°C 온도에서부터 침상입자의 응집에 의한 판상 결정체의 형성이 시작되어 1,050°C에서 α - Al_2O_3 로 상전이 되는 결정화 기구를 나타낸다. 따라서 500~1,050°C까지는 입자의 응집에 의한 판상결정체의 형성이 용이하도록 체적자유에너지를 최대한 낮게 유지하고, 온도 및 시간 등 온도구배의 조절을 통한 최적의 결정화 조건을 선정하는 것이 필요하다고 보여진다.

3.3. 황산티타늄 첨가에 따른 결정의 형태변화

얇고 균일한 입자와 분산은 진주안료 기질 및 세라믹 재료의 충전제로 사용하는데 있어서 매우 중요한 인자이므로 입자간 응집이나 쌍정에 의한 2차 입자의 생성을 최대한 억제하여야 할 필요가 있다. 이를 위해 본 연구에서는 황산티타늄의 첨가량을 변화시켜 결정성장 과정에서 TiO_2 가 판상입자의 응집과 쌍정, 그리고 두께와 크기 등 형태에 어떤 영향을 주는지 관찰하였다. 두께방향의 성장을 억제시키고, 길이방향의 성장을 촉진시키는 인산나트륨¹⁹⁾의 양을 모든 조건에서 2.7g으로 일정하게 첨가하면서, 34.4% 황산티타늄 수용액을 0, 6, 12, 18, 24, 30g 변화시켜 판상 α - Al_2O_3 결정체의 형태변화를 조사하였다.

Fig. 8은 황산티타늄의 첨가량에 따른 판상 α - Al_2O_3 결정체의 입도 분포를 나타낸 그림이다. Fig. 8(a)와 같이 황산티타늄을 첨가하지 않았을 경우와, Fig. 8(b)와 같이 첨가량이 적을 경우, 그리고 Fig. 8(e)와 (f)와 같이 첨가량이 24, 30g으로 지나치게 많을 경우는 입도분포가 1~90 μm 로 매우 넓게 나타나지만 12, 18g을 첨가한 Fig. 8(c)와 (d)는 5~60 μm 정도로 입도분포가 좁게 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 황산티타늄의 첨가량에 따른 판상 α - Al_2O_3 결정체의 입자모양을 나타낸 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 첨가량이 증가할수록 응집이 감소하고 입

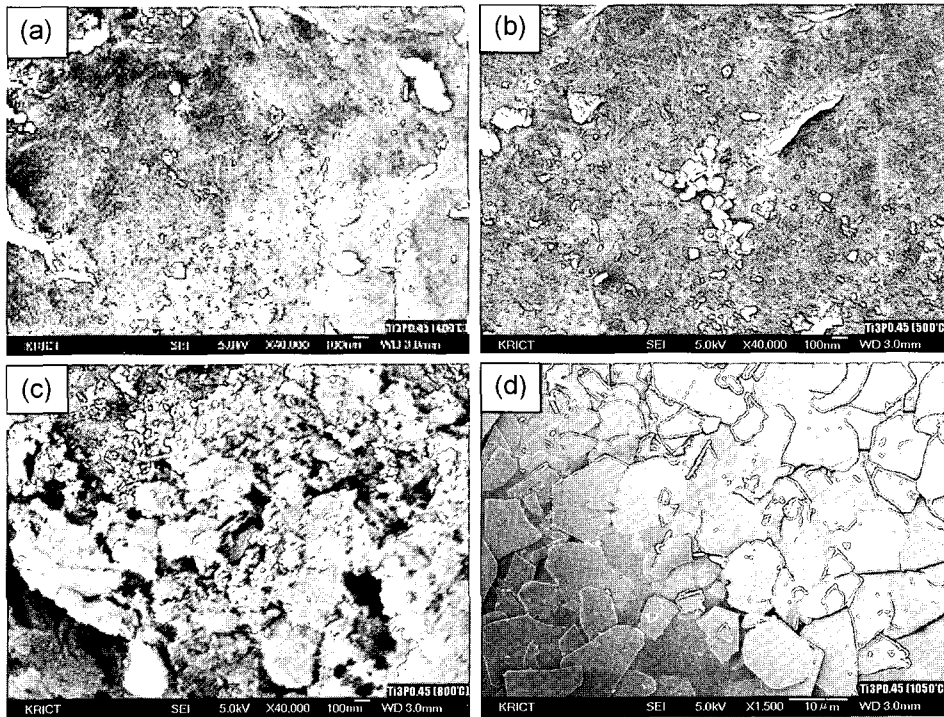


Fig. 7. SEM micrographs of the crystal morphology according to the crystallization temperature : (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 800°C, and (d) 1,050°C.

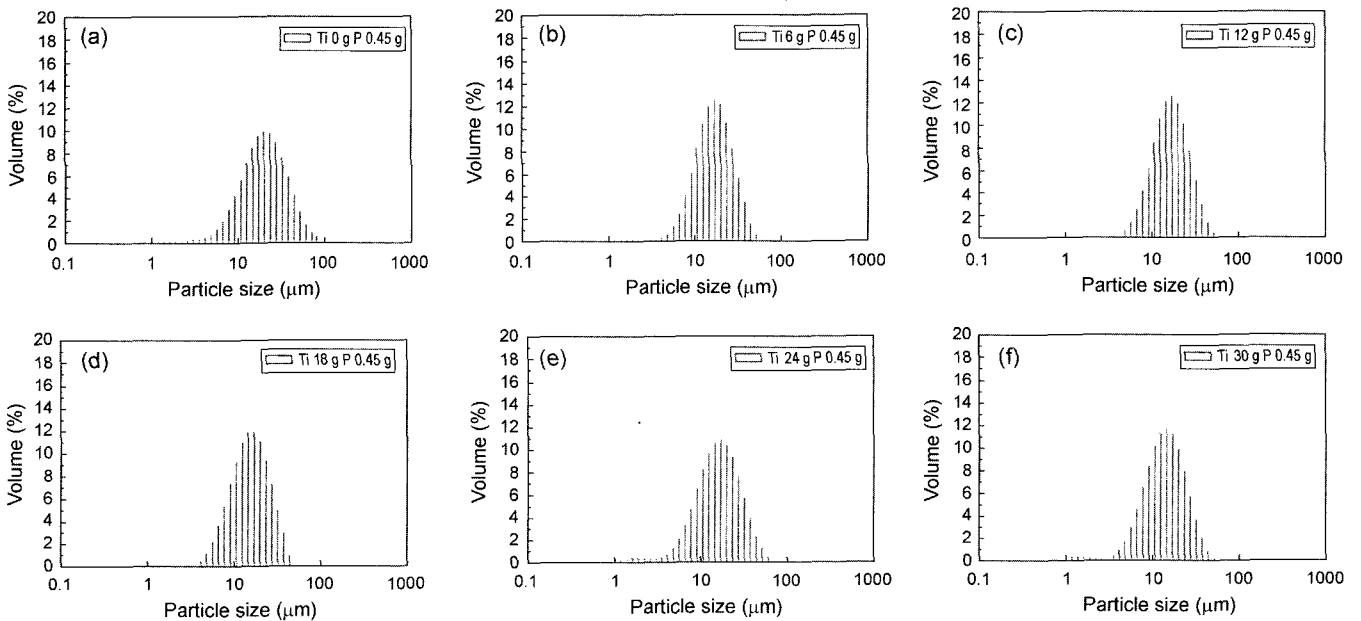


Fig. 8. Particle size distributions of the flaky α - Al_2O_3 crystal according to the amount of titanium sulfate : (a) 0 g, (b) 6 g, (c) 12 g, (d) 18 g, (e) 24 g, and (f) 30 g.

자크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 황산티타늄을 첨가하지 않은 Fig. 9(a)는 두 결정체가 붙어 하나의 결정으로 성장된 쌍정이 관찰되었으며, 입자간 응집이 많이 발생하는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 Fig. 9(b)와 같이 황산티

타늄의 첨가량이 6g으로 적을 때도 많은 응집이 관찰되었다. Fig. 9(c) 및 (d)와 같이 황산티타늄이 12~18g 첨가되었을 때는 응집이 현저히 감소하였으며, 쌍정도 관찰되지 않았다. 그러나 황산티타늄의 첨가량을 24~30g으로

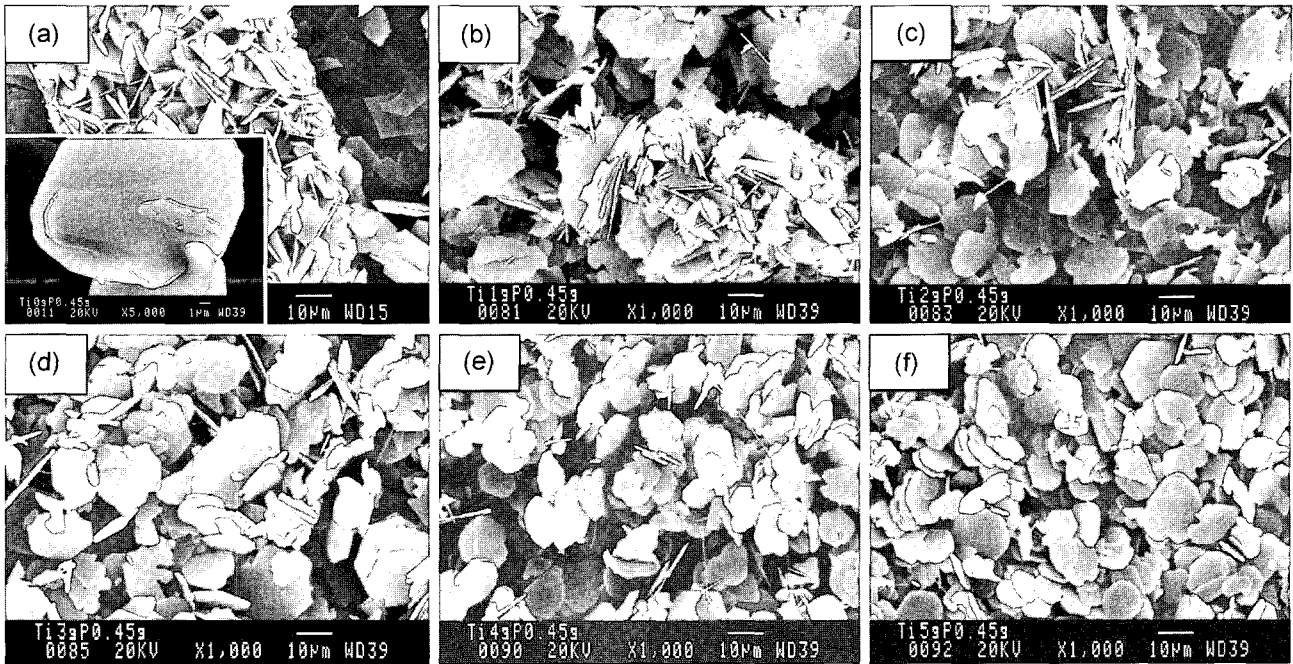


Fig. 9. SEM micrographs of the flaky α - Al_2O_3 crystal according to the amount of titanium sulfate : (a) 0 g, (b) 6 g, (c) 12 g, (d) 18 g, (e) 24 g, and (f) 30 g.

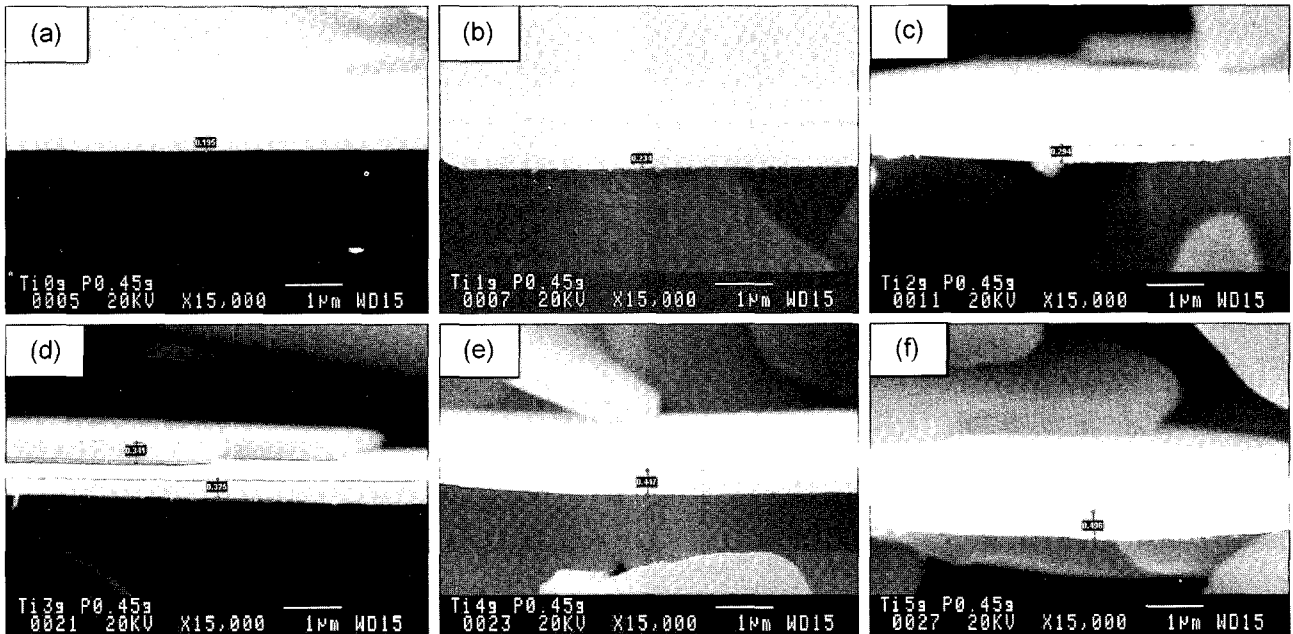


Fig. 10. SEM micrographs for thickness of the flaky α - Al_2O_3 crystal according to the amount of titanium sulfate : (a) 0 g, (b) 6 g, (c) 12 g, (d) 18 g, (e) 24 g, and (f) 30 g.

늘리게 되면 Fig. 9(e) 및 (f)에서 보는바와 같이 입자가 균일하고 분산성은 좋아 보이나 입자크기가 현저히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 황산티타늄은 용융염 용액에서 TiO_2 로 산화되면서 결정면에 부착되어 응집을 방지하는 작용을 하지만, 양이 많을 때는 불순물로 작

용하여 불균일핵생성을 촉진시키는 작용을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 황산티타늄의 첨가량에 따른 판상 α - Al_2O_3 결정체의 두께를 분석한 SEM 사진이다. 황산티타늄을 030 g 범위로 첨가하였을 때, 첨가량의 증가에 비례하여 두께가

Table 2. Morphological Changes of the Flaky α -Al₂O₃ as a Result of Titanium Sulfate Addition

No.	Titanium sulfate (g)	Particle diameter (μ m)	Average diameter (μ m)	Thickness (μ m)	Crystal twinning	Aggregation
1	0	1~90	18.8	0.19	many	many
2	1	1~70	15.3	0.23	a little	many
3	2	5~60	15.3	0.29	little	a little
4	3	5~50	14.7	0.32	no	little
5	4	1~70	14.1	0.45	no	little
6	5	1~60	12.8	0.49	no	little

증가하는 경향을 보인다. 황산티타늄을 첨가하지 않은 Fig. 10(a)를 보면 두께가 0.2 μ m 이하고 황산티타늄을 6, 12, 18 g 첨가한 Fig. 10(b)와 (c) 그리고 (d)는 두께가 0.3 μ m 정도로 매우 얇다. 그러나 첨가량이 24 g 이상인 Fig. 8(e)와 (f)는 두께가 0.4 μ m 이상으로 두께가 0.3 μ m 이하로 얇아야 하는 진주안료 기질 및 세라믹재료 충전제로서의 특성을 충족시키지 못했다. 이는 황산티타늄의 농도가 어느 한계를 초과하게 되면 용융염 용액에서 P₂O₅의 물분율이 매우 낮게 되어, 황산티타늄의 가수분해 및 산화에 의해 생성된 TiO₂가 인산나트륨의 가수분해 및 산화에 의해 생성된 P₂O₅의 작용을 억제시키기 때문인 것으로 보여진다. P₂O₅는 결정표면에 분포하여 표면에너지가 큰 (0001)면의 성장을 억제시키고 상대적으로 표면에너지가 작은 (2 $\bar{1}10$), (1120), (12 $\bar{1}0$)면 방향으로의 성장을 촉진시켜 두께를 얇게 하는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 따라서 황산티타늄은 P₂O₅의 작용이 억제되지 않고, 응집을 방지할 수 있는 조성 이내로 첨가하는 것이 필요하다. 황산티타늄의 첨가량에 따른 판상 α -Al₂O₃ 결정체의 입도분포, 평균입자크기, 두께 그리고 응집의 정도를 Table 2에 나타내었다.

4. 결 론

황산티타늄의 첨가량을 변화시켜 혼합 겔을 제조하고 1,050°C 이상의 온도에서 결정화 하여 판상 α -Al₂O₃ 결정체를 제조하였을 때, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XRD 분석결과 가수분해에 의해 석출된 혼합 겔은 대부분 판상 α -Al₂O₃ 결정체의 전구물질인 침상 유사베마이트와, 용융염으로 작용하는 황산나트륨 및 황산칼륨을 포함하였다.

2. 혼합 겔에 포함된 유사베마이트는 400°C까지는 침상 형태를 유지하다 500°C부터 판상체로 발달하기 시작했으며, 1,050°C 이상에서 판상 α -Al₂O₃로 완전히 상전이 되었다.

3. 인산나트륨의 첨가량을 2.7 g으로 일정하게 하고 황산티타늄의 첨가량을 0~30 g으로 변화시켰을 때, 첨가량이 감소할수록 입자의 크기는 증가하고 두께는 감소하였

으나 응집 및 쌍정이 관찰되었다. 반대로 첨가량이 증가할수록 응집 및 쌍정의 발생은 현저히 감소하였으나, 입자의 크기가 작고 두꺼운 입자가 생성되었다.

4. 황산티타늄의 첨가량은 P₂O₅의 작용을 방해하지 않으면서, 응집 및 쌍정의 발생을 최대한 억제시키는 18~24 g 일 때가 가장 바람직하였다.

감사의 글

본 연구는 국책연구개발사업인 “기능성화학물질개발사업”의 지원으로 수행되었으며, 이에 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(in Korean),” *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,” *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4** 171-211 (1970).
4. K. R. Han, J. W. Jang, C. S. Lim, and K. S. Hong, “Effects of α -Al₂O₃ Seeds and Alumina Sol on α -Alumina Powder Derived from γ -Al₂O₃(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [4] 482-88 (1997).
5. C. A. Shaklee and G. L. Messing, “Growth of α -Al₂O₃ Platelets in the HF- γ -Al₂O₃ System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [11] 2977-84 (1994).
6. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, “Synthesis of α -Al₂O₃ 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 Al₂O₃ Platelets Using Potassium Sulfate Flux,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 335-39 (1999).
8. N. S. Bell, S.-B. Cho, and J. H. Adair, “Size Control of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by α -Alumina and α -Hermitite Seeding,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1411-20 (1998).
9. L. Brečević, “Crystal Growth Kinetics and Mechanisms,”

- In Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Ed. by Arthur T. Hubbard, New York, 1 1289-99 (2002).
10. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed. 4 581-816 (1976).
 11. K. Daimon and E. Kato, "Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of η - Al_2O_3 and 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 Processed from Hydrated Sulfate," *Yogyo-kyakai-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(in Korean)," *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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 39 [3] 245-51 (2002).
 17. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Fe_2O_3 Supported γ -alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40 [7] 683-89 (2003).
 18. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Effect of CH_3COOH Concentration on Characteristics of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40 [8] 758-64 (2003).
 19. B. K. Park, J. M. Lee, D. S. Suhr, and K. S. Lim, "Preparation of α - Al_2O_3 Platelets from Aluminum Hydroxides Gel(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41 [8] 610-17 (2004).
 20. B. C. Lippens, "Active Alumina," *Eur. Res. Center*, Texaco Belgium N. V., Ghent, Belgium and J. J. Steggerda University of Nijmegen, The Netherlands 4 171-211 (1970).
 21. B. K. Park, H. S. Lee, Y. H. Kim, and J. M. Lee, "Preparation of Porous Boehmite Gel from Waste AlCl_3 Solution(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40 [11] 864-71 (2004).