

## Effect of Aging Time of AlO(OH) Gel Precipitated by Hydrolysis of Aluminum Sulfate on Crystal Growth of the Flaky $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dong-Uk Choe,<sup>†</sup> Byung-Ki Park, Jeong-Kwon Suh, and Jung-Min Lee

Center of Chemical Process and Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea  
(Received July 22, 2006; Accepted August 24, 2006)

### 황산알루미늄의 가수분해에 의해 석출된 AlO(OH) 겔의 숙성시간이 판상 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성장에 미치는 영향

최동욱<sup>†</sup> · 박병기 · 서정권 · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터

(2006년 7월 22일 접수; 2006년 8월 24일 승인)

#### ABSTRACT

To precipitate the complex gel of flux and aluminum hydroxides gel, aqueous solution of the mixture of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O was added with stirring in aqueous solution of the mixture of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14~18H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and then the complex gel was aged in 0~30 h at 90°C. As aging time passed, the aluminum hydroxides was grown into the acicular AlO(OH) gel. Also, aging time had an effect on physical properties of the AlO(OH) gel and on crystal growth of the flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by molten-salt precipitation. In this study, the complex gel was crystallized in temperature range of 400~1,200°C after drying at 110°C, and then it was investigated to effect of aging time on precipitation temperature, size, thickness, morphology and particle size distribution of the flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal. As aging time passed, the flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal showed a tendency toward an increase in size and thickness as result from an increase in BET surface area and pore volume of the acicular AlO(OH) gel.

**Key words :** Pseudo-boehmite, Flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal, Molten-salt, Pearlescent substrate, Filler

#### 1. 서 론

판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체는 반도체 연마제, 절연제, 세라믹 재료의 기계적 성질을 향상시키기 위한 보강제, 열전도도를 향상시키기 위한 첨가제, 그리고 고급 진주안료용 기질로 많이 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이중 진주안료용 기질로 적합하기 위해서는 두께 0.3  $\mu$ m 이하의 판상모양과 각형비 (aspect ratio)가 50 이상이어야 하고 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 하며, 응집과 쌍정 그리고 edge growth가 없어야 한다. 또한 결정체의 두께가 두껍거나 표면이 균일하지 못하면 금속산화물을 코팅하였을 때 빛의 산란이 발생하여 진주광택 특성이 저하되기 때문에 두께가 얇고 균일한 결정면을 갖는 결정체의 제조가 중요하다.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 육방정의 판상 조밀구조로 1.7 정도의 굴절률과 0.1~1.5  $\mu$ m의 두께 그리고 2~60  $\mu$ m 정도의 크기를 나타내며, 응집이 2,050°C이고 산 및 알칼리 용액에 용해되지 않는다. 전구체인 AlO(OH)와 용제인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합 겔의 특성과 용융염(molten salt)의 작용에 따라 불투명 또는 투명 판상결정체가 제조되는데, AlO(OH) 겔의 입자형태, 기공구조 및 물리적 성질에 많은 영향을 받는다.

이와 같은 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 전구물질은 용액화학법(sol-gel)에 의해 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액을 알칼리로 가수분해하고 숙성하여 얻어진 AlO(OH)와 용제인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합 겔을 이용하는 방법이 유리한데, AlO(OH)는 약 400°C 이상에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이 되고 850°C 이상에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 석출하며,<sup>4,5,12,14)</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 약 840°C에서 용융되어 용융염을 형성한다. 진주안료용 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체는 용융염 용액 속에서 AlO(OH)나  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1,000~1,300°C 온도로 가열하여 제조하며, 이 과정에서 핵생성 및 결정성장을 수반하게 된다.<sup>6,7,8,11)</sup> 일반적으로 용액화학법으로 제조한 혼합 겔을 용융염법으로 결정화하면 각형비(aspect ratio)가 크고 표면이 매우 균일한 판상 결정체가 제조되기 때문에 진주안료 기질로 아주 적합하다.

판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 핵생성은 용융염 용액 내에서 용액의 과포화도에 의존하면서 원자의 확산에 의한 전형적인 핵생성이 이루어지는 균일핵생성(homogeneous nucleation)

<sup>†</sup>Corresponding author : Dong-Uk Choe  
E-mail : donguk@kriect.re.kr  
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

과, 용액을 포함하고 있는 용기 또는 용액 내의 다른 고체표면이나 불순물의 표면에서 핵생성이 이루어지는 불균일핵생성(heterogeneous nucleation)으로 구분된다.<sup>9)</sup> 그러나 대부분의 핵생성과 같이 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 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 흠 그리고 핵생성물질과 고체표면이 서로 화학적 활성을 나타낸다면 매끄러운 평면보다 핵생성이 용이하게 된다.<sup>10)</sup>

용융염 용액에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정을 성장시킬 때 상전이 온도는 200~400°C 정도 낮아지게 되며, 액상에서 고상의 핵을 생성시키고 용액의 과포화도와 산소의 확산에 의한 성장이 이루어지기 때문에, 핵생성 및 결정성장을 위한 표면자유에너지 값과 체적자유에너지 값이 작아져 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정의 성장에 필요한 활성화에너지를 크게 낮출 수 있다. 이러한 용융염은 수용성이기 때문에 물에 용해시킨 다음 여과하고 수세하면 고상의 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 쉽게 얻을 수 있다.

이 연구에서는  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및  $\text{K}_2\text{SO}_4$  혼합용액을  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  혼합용액으로 가수분해하여 전구물질을 제조하고 건조한 후, 1,200°C에서 용융염용액 석출법<sup>13)</sup>으로 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조하였다. 또한 연마제, 세라믹재료, 절연제 및 진주안료 기질로 이용되는 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 결정성장에 겔의 숙성시간이 미치는 영향을 조사함으로써 응집과 쌍정을 억제하고 두께가 얇으며 표면이 균일한 큰 각형비의 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발원료

판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 원료는  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich)를 사용하였고, 용제로는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{K}_2\text{SO}_4$ (Jin Chem. Co. Ltd., Korea)을 사용하였으며, 가수분해를 위한 알칼리로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Shinyo Chem Co. Ltd., Japan)와  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였다.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 는 미량의 중금속 이온과 Fe 이온을 포함하고 있었다.

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

5 l 반응기에 2,470 g의  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$  수용액과 340 g의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및 280 g의  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 를 넣고 60°C 온도로 용해시킨 산 혼합용액을 제조하였다. 한편으로는 1 l 반응기에 1,220 g의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액과 소량의  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 60°C 온도로 용해시킨 알칼리 혼합용액을 제조하였다. 산 혼합용액에 교반과 함께 알칼리 혼합용액을 첨가하면서 pH 7.0으로 가수분해 시켜 용제와 aluminum hydroxides 혼합 겔을 석출시킨 후, 90°C에서 0~30시간 숙성하였다. 숙성시간에 따른 혼합 겔을 110°C 온도에서 24시간 건조시키고 5 mm 이하로 분쇄한 다음 400~1,200°C 온도로 가열하여 결정화하였다. 용제와 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 분리하기 위해 상온까지 냉각한 후, 물에 용해시켜 여과 및 수세 그리고 건조하여 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체 분말을 제조하였다. 실험에 대한 모든 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

### 2.3. 분석 및 관찰

혼합 겔에 포함된 aluminum hydroxides 및  $\text{AlO}(\text{OH})$  겔의 숙성시간에 따른 형태변화는 투과현미경(TEM, TECNAI

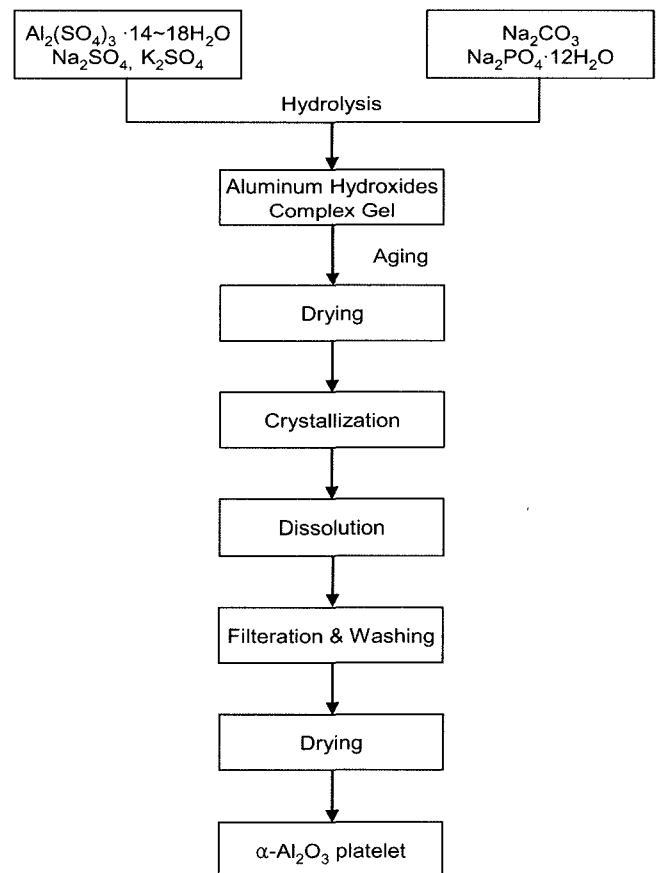


Fig. 1. Schematic diagram for preparation process of the flaky  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystal.

G<sup>2</sup>)을 이용하여 관찰하였고, 비표면적, 기공부피 및 기공 크기의 변화는 N<sub>2</sub> BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였으며, 결정구조는 X-선 회절분석(XRD, D/MAX-III B, Rigaku, Japan)을 실시하였다. 용제와 AlO(OH) 혼합 겔의 상변화 온도를 조사하기 위하여 시차열분석(TGA-DTA, SDT 2960, TA Instruments, USA)을 실시하였으며, 숙성시간에 따른 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정의 입도분포 변화를 측정하기 위해 레이저입도분석기(PSA, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)를 사용하였다. 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 형상과 크기 및 두께의 변화는 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. AlO(OH) 겔의 결정구조 및 형태변화

AlO(OH) 겔의 결정구조는 알루미늄이온을 중심으로 하는 팔면체 모서리에 산소원자가 배위되어 단위격자를 이루고, 이러한 단위격자가 평면으로 연결되어 (AlOOH)<sub>2</sub> 층을 이루며 층과 층 사이는 수소결합을 형성한다. AlO(OH)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1몰 당 1몰의 물분자를 포함하고 있는 boehmite와 동일한 결정구조를 가지며, 체인으로 구성된 [AlO(OH)]<sub>2</sub> 층 사이에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1몰당 1.1~1.8몰의 물분자를 포함하고 있다. 결정은 5~10 nm의 크기를 가지며 X-선 회절패턴은 boehmite 결정과 똑같은 회절각 위치에서 반가폭이 넓은 특성피크를 나타낸다.<sup>18)</sup>

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14~18H<sub>2</sub>O와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합용액을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 혼합용액으로 60°C 이상의 온도에서 서서히 가수분해하면 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14~18H<sub>2</sub>O는 aluminum hydroxides 겔로 석출된다. 가수분해 온도가 60°C 보다 낮을 경우에는 용해된 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14~18H<sub>2</sub>O와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 석출되어 가수분해반응을 진행할 수 없기 때문에 반드시 60°C 이상의 온도를 유지해야 한다. 가수분해 후 aluminum hydroxides 겔의 결정구조 및 형태변화를 관찰하기 위해 혼합 겔에 포함된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 물에 용해시켜 여과와 수세를 통하여 완전히 제거한다. Fig. 2(a)와 같이 숙성을 하지 않았을 경우에는 AlO(OH) 결정과 유사한 X-선 회절패턴을 보이지만, 14° 부근의 주 피크가 관찰되지 않는 침상의 aluminum hydroxides 겔로 석출된다. Fig. 2(b)와 (c), 그리고 (d)에서 보는 바와 같이 석출된 aluminum hydroxides 겔을 90°C의 온도에서 숙성하면 침상 AlO(OH) 결정으로 성장한다. AlO(OH) 겔의 결정성장은 [AlO(OH)]<sub>2</sub> 층 사이에 존재하는 OH<sup>-</sup>에 의해서 결정되는데, 가수분해 pH가 낮고 숙성온도가 낮을수록 그리고 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 물 비가 낮을수록 [AlO(OH)]<sub>2</sub> 층 사이에 OH<sup>-</sup>이 많이 존재하게 된다. 이때 [AlO(OH)]<sub>2</sub> 층 사이에 존재하는 OH<sup>-</sup>들이 물로 용출되어 이탈되는 속도가 낮아지게 되면 층 사이의 거리가 증가하여 [AlO(OH)]<sub>2</sub> 층의 뒤틀림

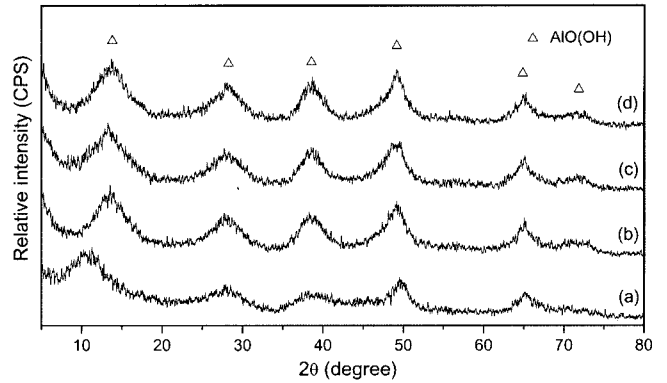


Fig. 2. XRD patterns of the aluminum hydroxides and AlO(OH) gel as a function of aging time: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

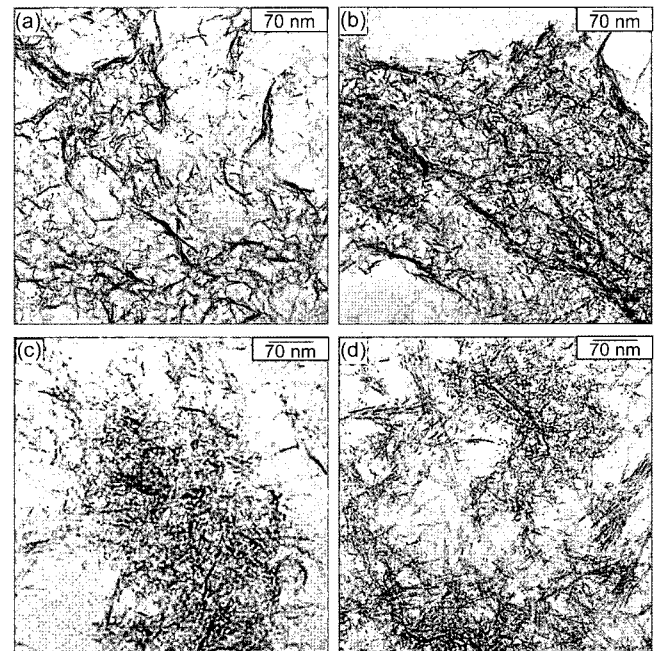


Fig. 3. TEM micrographs of the aluminum hydroxides and AlO(OH) gel as a function of aging time: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

현상이 초래되어 결정성장이 둔화하게 된다.<sup>22)</sup> Fig. 2(b), (c), 그리고 (d)가 유사한 X-선 회절강도를 나타내는 것은 가수분해 pH가 7.0으로 낮고, H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 물 비가 낮아 결정성장을 위한 활성화에너지가 낮기 때문에 결정의 성장속도가 느려 회절강도에서 큰 차이는 보이지 않는다.

Fig. 3은 혼합 겔의 숙성시간에 따른 침상입자의 형태 변화를 나타낸 TEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 숙성시간이 경과함에 따라 작고 가는 침상결정은 길이가 길고 두꺼우며 응집이 없는 침상결정으로 성장하는 것을 볼 수 있다. 따라서 숙성을 하지 않았을 경우를 제외하고는 숙성시간에 따른 X-선 회절특성에는 차이를 보이지 않

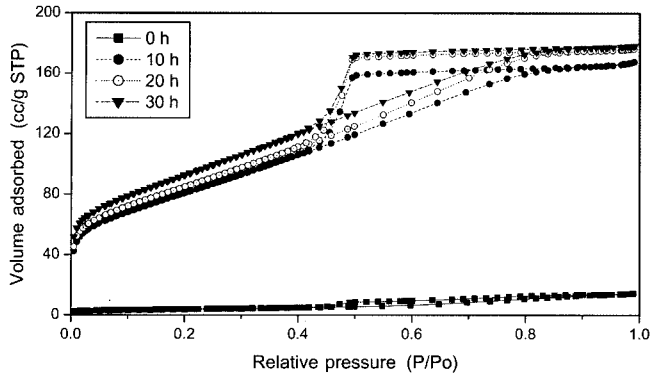


Fig. 4.  $N_2$  ads./des. isotherms of the aluminum hydroxides and AIO(OH) gel as a function of aging time.

으면서 결정의 형태만 변화하는 것을 알 수 있다.

### 3.2. AIO(OH) 겔의 세공구조 변화

AIO(OH)는 탈수 전 비표면적이 많게는  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달할 정도로 매우 높고 탈수 후 기공부피가 최대  $1.2 \text{ ml/g}$  정도 되며,  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 하소하면 결정수와 표면에 흡착된 수분의 이탈로 인해 최대 30 wt%의 무게감소를 나타내면서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 된다.<sup>18)</sup>

숙성시간에 따른 AIO(OH) 겔의 세공구조 변화를 조사함으로써 용융염에서 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정을 가장 잘 석출할 수 있는 혼합 겔의 숙성시간을 알 수 있다. Fig. 4는 가수분해한 혼합 겔을 여과하고 충분히 수세하여 얻은 aluminum hydroxides 겔 및 AIO(OH) 겔을  $110^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 건조한 후 액체질소온도에서 질소흡탈착등온선을 조사한 그림이다. 그림에서 숙성하지 않았을 경우에는 비표면적과 기공이 거의 없는 aluminum hydroxides 겔을 석출한다. 이는 겔이 Fig. 2(a)와 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 AIO(OH) 결정으로 성장하지 못했기 때문이다. Fig. 4의 (b)와 (c), 그리고 (d)는 석출된 무정형의 겔이 시간이 경과함에 따라 AIO(OH) 결정으로 성장하면서 세공이 생성되기 때문에 흡착부피가 증가하고 흡탈착이 일치하지 않는 등온선 형태를 나타내게 된다. Figs. 3 및 4 그리고 Table 1에서 보는 바와 같이  $90^\circ\text{C}$ 에서 숙성할 경우 숙성이 진행될수록 침상의 결정이 성장하여 비표면적과 기공부피가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이  $30\sim 40 \text{ \AA}$  사이의 기공은 20시간 숙성할 경우가 가장 잘 발달하고 이후로는 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 AIO(OH) 결정은 20시간까지  $30\sim 40 \text{ \AA}$  사이 세공의 생성을 계속하다가 이후로는 계속된 결정성장으로 인해 세공이 서로 합쳐져 보다 큰 기공으로 발달하기 때문이다.

### 3.3. 가열온도에 따른 AIO(OH) 겔의 결정변화

혼합 겔의 숙성시간에 따른 DTA 곡선을 Fig. 6에 나타

Table 1. Physical Properties of AIO(OH) Gel as a Function of Aging Time

Aging time (h)	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume between $30\sim 40 \text{ \AA}$ ( $\text{cc/g}$ )	Total pore volume ( $\text{cc/g}$ )
0	13.90	0.01	0.02
10	291.98	0.16	0.26
20	305.14	0.18	0.27
30	334.27	0.04	0.28

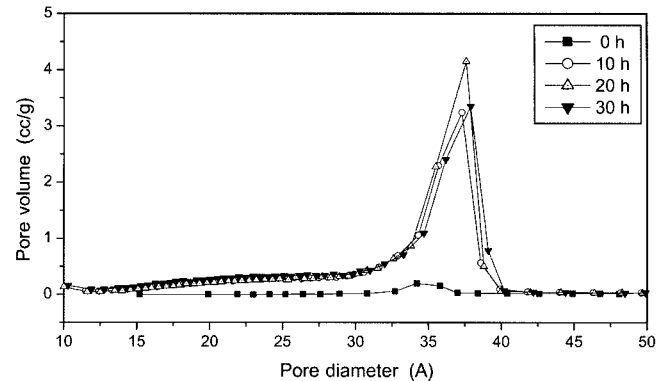


Fig. 5. Pore size distributions of the aluminum hydroxides and AIO(OH) gel as a function of aging time.

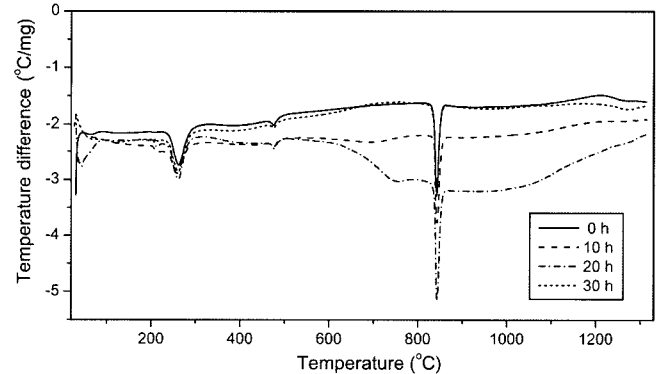


Fig. 6. DTA curves of the aluminum hydroxides and AIO(OH) gel as a function of aging time.

내었다. 그림에서  $270^\circ\text{C}$  부근의 흡열피크는 물속에 용해된  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 가 수화물에서 무수물로 탈수되면서 나타나는 피크이며,  $450^\circ\text{C}$  부근의 흡열피크는 AIO(OH)가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 되면서 나타나는 피크이고,  $840^\circ\text{C}$  부근의 흡열피크는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 용융에 기인한 것이다. 그림에서 숙성을 하지 않은 시료와 30시간 숙성한 시료는  $600^\circ\text{C}$  부근에서 흡열피크가 나타나지 않았으나 10시간과 20시간 숙성한 시료는 흡열피크가 관찰되었다. 이로 보아 숙성시간이 10~20시간 범위일 경우에는 용융염이 형성되지 않는 낮은 온도에서도 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정이

석출되는 것을 알 수 있다. Fig. 5와 같이 30~40 Å 범위의 세공이 최대 발달한 AlO(OH) 겔을 용융염용액 석출법으로 결정화할 때  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정의 석출온도가 크게 낮아진다. 이는 혼합 겔에 포함된 준안정상의 AlO(OH) 겔을 90°C 온도에서 숙성할 때, 침상결정 내부에 30~40 Å 범위의 세공이 계속 생성되어 최대에 도달하기까지 성장한 AlO(OH) 겔은 결정에 포함된 많은 미세기공으로 인해 에너지가 높은 상태에 있기 때문에 용융염에서 입자간 응축에 의한 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 석출이 보다 용이하다. 따라서 용액화학법에 의해 석출된 AlO(OH)와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합 겔을 용융염용액 석출법으로 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체를 제조할 때 낮은 온도에서도 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 석출될 수 있도록 숙성이 필요하다는 사실을 알 수 있으며, 90°C로 20시간 숙성하였을 경우 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정을 석출하는 온도가 가장 낮았다. Fig. 7은 혼합 겔을 400°C와 600°C 그리고 1,000°C에서 각각 1시간 결정화한 후, 물에 용해시켜 여과 및 수세한 시료의 XRD 패턴이고, Fig. 8은 400°C, 600°C, 그리고 1,000°C에서 결정의 모양을 나타낸 그림이다. 그림에서 400°C까지는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정구조를 나타내다가 600°C 이후에는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 석출된 것을 알 수 있다. 그러나 결정화 온도가 낮아수록 용제로 사용된 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 잘 용해되지 않고 입자 표면에 고착되어 입자의 응집을 야기하였으며, 결정화 온도가 1,000°C 이상으로 높아질 때 표면이 깨끗하고 입자의 크기도 증가하는 경향을 보였다. 따라서 응집이 없고 표면이 균일하며 깨끗한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정을 얻기 위해서는 결정화 온도를 1,000°C 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

3.4. 숙성시간에 따른 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 형태변화

Fig. 9는 90°C에서 0, 10, 20, 그리고 30시간 숙성한 혼합 겔을 1,200°C 온도에서 5시간 결정화한 시료의 XRD 회절패턴을 나타낸 그림이다. 그림에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크 이

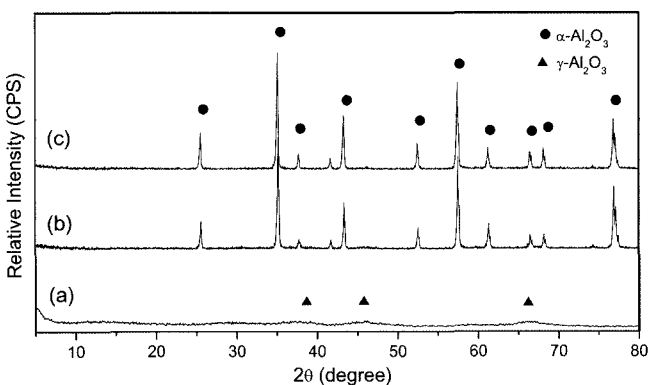


Fig. 7. XRD patterns for the flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal precipitated from AlO(OH) gel aged in 20 h at 90°C as a function of heating temperature: (a) 400°C, (b) 600°C, and (c) 1,000°C.

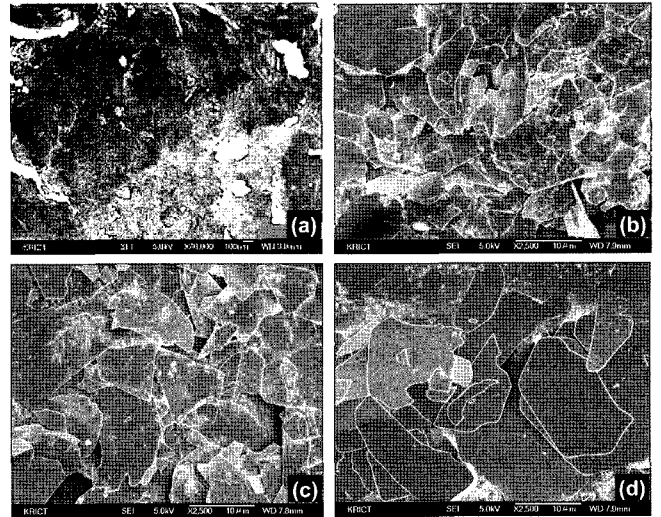


Fig. 8. SEM micrographs for the flaky  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal precipitated from AlO(OH) gel aged in 20 h at 90°C as a function of heating temperature: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C, and (d) 1,000°C.

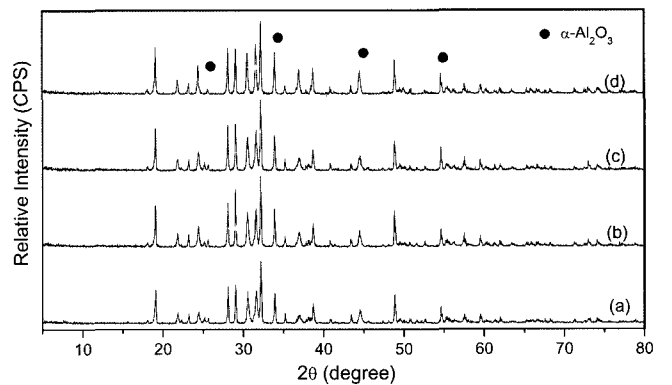


Fig. 9. XRD patterns of the complex gel heated 5 h at 1,200°C as function of aging time: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

외에는 용제로 사용한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 피크이다. 모든 숙성시간에 걸쳐  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 관찰되었으며, 회절강도의 크기는 숙성시간이 경과함에 따라 커지는 경향을 보였다. 또한 Figs. 10 및 11의 SEM 사진과 Table 2에서 보는 바와 같이 숙성시간이 경과함에 따라 입자의 크기가 커지는 경향을 나타내었으며, 30시간 이상에서는 결정의 크기와 두께가 함께 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 3의 TEM 사진에서 보는 바와 같이 숙성시간이 늘어남에 따라 침상 AlO(OH) 결정의 크기와 두께가 증가하게 되고, 용융염에서 침상입자의 응축에 의한 판상  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체가 석출될 때 두께방향인 (0001)면과 길이방향인 (2110), (1120) 및 (1210)면도 함께 증가하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 숙성을 하

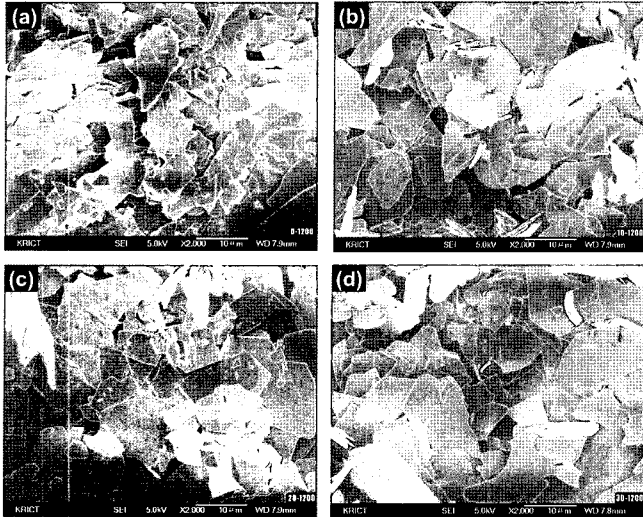


Fig. 10. SEM micrographs for morphology of the flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal precipitated at  $1,200^\circ\text{C}$  in molten-salt as a function of aging time: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

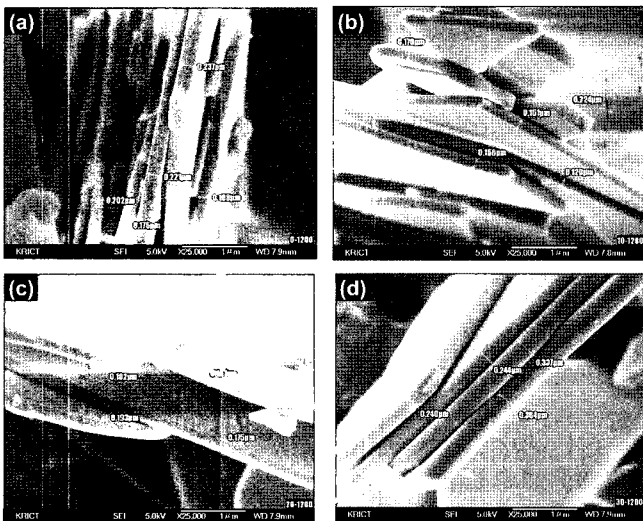


Fig. 11. SEM micrographs for thickness of the flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal precipitated at  $1,200^\circ\text{C}$  in molten-salt as a function of aging time: (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

Table 2. Morphological Changes of the Flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystals as a Function of Aging Time

Aging time (h)	Crystal diameter ( $\mu\text{m}$ )	Crystal thickness ( $\mu\text{m}$ )	Aspect ratio	Aggregation
0	9.6	0.15~0.23	50	Many
10	10.9	0.15~0.23	57	A little
20	11.6	0.15~0.23	61	Little
30	12.8	0.23~0.35	46	Little

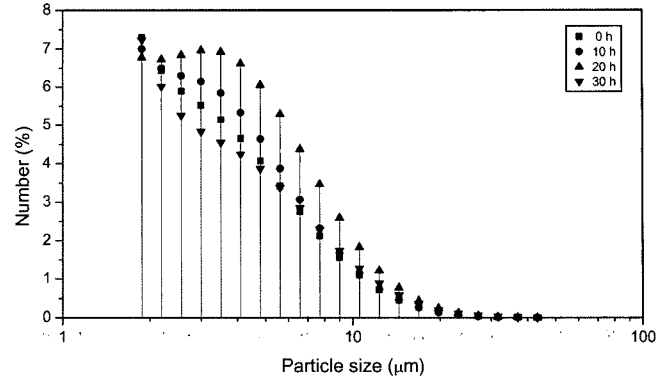


Fig. 12. Particle size distributions of the flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal precipitated at  $1,200^\circ\text{C}$  in molten-salt as a function of aging time.

지 않았을 경우와 30시간 숙성하였을 경우 작은 크기의 입자가 많이 분포하는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같이 작은 입자의 분포가 많으면서 평균입자크기가 큰 것은 넓은 입도분포에 기인한 것으로 볼 수 있다. 그림에서 10시간 및 20시간 숙성한 시료는 작은 크기의 입자가 적은 균일한 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 10~20시간 숙성하였을 때 평균입도가 약  $12\mu\text{m}$ 인 균일한 입도의 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조할 수 있었고, 두께도  $0.15\sim 0.23\mu\text{m}$  범위로 매우 얇았다.

#### 4. 결 론

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및  $\text{K}_2\text{SO}_4$  혼합용액을  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  혼합용액으로 가수분해하여 얻어진 혼합 겔을 전구체로 하여  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조할 때 숙성시간은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 석출온도와 입자의 형태에 많은 영향을 미쳤으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 가수분해에 의해 석출된 aluminum hydroxides 겔은 시간이 경과함에 따라 크기와 두께가 증가하면서 침상  $\text{AlO}(\text{OH})$  결정으로 성장하였으며 20시간 숙성할 때까지  $30\sim 40\text{ \AA}$  크기의 세공이 계속 발달하다 그 이후로는 감소하였다.
2. 20시간 숙성한 혼합 겔을 결정화할 때 상전이 온도가 낮아져  $600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체가 석출되었다.
3. 혼합 겔의 숙성시간이 늘어나면서 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 크기는 증가하는 경향을 보였고, 30시간 이후부터 두께도 함께 증가하는 경향을 보였다.
4. 혼합 겔을 20시간 숙성하였을 때 약  $12\mu\text{m}$  정도의 균일한 크기를 갖고 두께가  $0.15\sim 0.23\mu\text{m}$ 인 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조할 수 있었다.

## 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seeds and Alumina Sol on  $\alpha$ -Alumina Powder Derived from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [4] 482-88 (1997).
5. C. A. Shaklee and G. L. Messing, "Growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platelets in the HF- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [11] 2977-84 (1994).
6. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -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, Ed. by Arthur T. Hubbard, New York, 2002.
10. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics"; Vol. 4, pp. 581-816, John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed., 1976.
11. K. Daimon and E. Kato, "Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlF<sub>3</sub>," *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-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 Aporous 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported  $\gamma$ -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<sub>3</sub>COOH Concentration on Characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported  $\gamma$ -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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platelets from Aluminum Hydroxides Gel(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [8] 610-17 (2004).
20. B. C. Lippens, "Active Alumina"; Vol. 4, pp. 171-211, European Research Center, Texaco Belgium N. V., Ghent, Belgium and J. J. Steggerda University of Nijmegen, The Netherlands, 1970.
21. B. K. Park, H. S. Lee, Y. H. Kim, and J. M. Lee, "Preparation of Porous Boehmite Gel from Waste AlCl<sub>3</sub> Solution(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [11] 864-71 (2004).
22. K. Okada and T. Nagashima, "Relationship between Formation Conditions, Properties, and Crystalline Size of Boehmite," *J. Kor. Chem. Eng.*, **34** [1] 28-35 (1996).