

고순도 알루미나의 제조

송시정 · §이만승

목포대학교 공과대학 신소재공학과

Production of Alumina with High Purity

Si Jeong Song and §Man Seung Lee

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University,
1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam 58554, Korea

요 약

습식법으로 고순도 알루미나를 제조할 수 있는 알콕사이드 가수분해법, 암모늄 명반의 열분해법, 암모늄 알루미늄탄산염(AACH) 열분해법을 소개하였다. 상기 세 공정으로 알루미나 제조시 용액의 pH, 온도와 불순물이 알루미나의 상전이와 고순도에 미치는 영향을 조사했다. 알콕사이드와 암모늄 명반의 열분해법으로는 α 와 γ 알루미나의 제조가 가능하다. 그러나 AACH 열분해법으로는 γ 알루미나 제조는 어렵다.

주제어 : 고순도 알루미나, 알콕사이드, 암모늄 명반, 암모늄 알루미늄 탄산염

Abstract

There are three hydrometallurgical methods by which pure alumina can be prepared, such as hydrolysis of aluminum alkoxides, thermal decomposition of ammonium alum and thermal cracking of ammonium aluminum carbonate (AACH). The effect of solution pH and temperature and the nature of the impurities on the phase transition and the purity of the alumina thus produced was investigated. Hydrolysis of aluminum alkoxides and thermal decomposition of ammonium alum produce α and γ alumina, while only α alumina can be produced by thermal cracking of AACH.

Key words : pure alumina, alkoxide, ammonium alum, ammonium aluminum carbonate

1. 서 론

알루미나는 내열성, 내마모성, 내화학성 및 전기절연성 등의 특성이 우수하다¹⁾. 따라서 내마모재, 절연애자, 내화물, 절삭공구, 촉매담체 등으로 활용될뿐 아니라 인공관절 베어링, 치아와 같은 생체재료분야의 원료로도 주목받고 있다²⁾. 불순물로 나트륨은 알루미나의 전기적

특성에 악영향을 미치며 나트륨 함량이 0.1% 이하인 알루미나는 전기절연성이 우수하여 점화플러그, IC 기판과 패키지 재료로 사용된다²⁻⁵⁾.

알루미나는 여러 상을 지니는데 출발원료에 따라 상전이 과정이 다르다⁶⁻⁸⁾. 알루미나는 고온에서 소성되면 커런덤형 구조를 가진 α 알루미나상으로 최종 변환되나 여러 준안정상이 존재한다^{4,9-11)}. 알루미나 소성온도에

· Received : November 30, 2018 · Revised : December 18, 2018 · Accepted : January 3, 2019

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam 58554, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

따른 상전이 과정과 생성물의 명명법을 Fig. 1과 Table 1에 나타냈다. 알루미늄은 결정상에 따라 특성과 용도가 다른데 내열·내화학성 절연체의 세라믹 원료 용도로 사용되는 α 알루미늄과 건조제 용도로 사용되는 γ 알루미늄이 주를 이루고 있다¹²⁾. 알루미늄 산업의 핵심원료인 α 알루미늄은 약 1200°C 이상에서 소성을 통해 얻을 수 있다. α 알루미늄은 γ 알루미늄에 비하여 밀도가 높고 화학적 내구성과 기계적 강도 또한 커서 연마제, 촉매 지지체, 단결정 사파이어 등의 제조를 위한 원료로 사용된다. γ 알루미늄은 건조제, 흡착제, 촉매담체로 널리 사용되며 촉매담체의 원료로 사용될 경우 순도가 낮으면 불순물에 의해 표면적이 줄어들어 선택성이 떨어질 수 있으므로 고순도의 제품이 요구된다. 고순도 알루미늄은 보통 순도가 99.9~99.99% 이상이며 평균 입자크기가 1 μm 이하로 미세하고 균일하여 소결이 쉬운 알루미늄을 말한다. 고순도 알루미늄은 입경이 증가함에 따라 파괴인성은 감소하고 마모율이 증가하므로 알루미늄 입자를 미세하게 제어하는 것이 중요하다¹³⁾.

알루미늄 분말원료를 제조하기 위한 방법으로 현재 Bauxite를 원료로 하는 Bayer법이 상용화되어 있으며 상업용 수산화알루미늄의 대부분은 이 방법으로 제조되고 있다. Bayer법은 낮은 생산비용으로 경제적이고 알루미늄의 대량생산이 가능한 장점이 있다. 그러나 고농도의 NaOH용액을 사용하는 공정 특성상 제조된 알루미늄 제품에 다량의 나트륨이 불순물로 혼입되어 고순도 알루미늄을 제조하기에는 부적합하다²⁾. 따라서

Bayer법으로 생산한 수산화 알루미늄으로부터 고순도 알루미늄을 제조시에는 별도로 고도의 정제공정이 요구된다¹⁴⁾.

본 논문에서는 고순도 알루미늄의 여러가지 제조방법 중 습식합성법에 대해 중점적으로 조사하였다. 이러한 목적을 위해 습식합성법인 알콕사이드 가수분해법, 암모늄염반의 열분해법, 암모늄 알루미늄탄산염(Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide, AACH)열분해법에 대해 자세히 설명하였다. 또한 습식공정에서 pH와 반응온도가 알루미늄의 순도 및 입자크기에 미치는 영향을 조사했다.

2. 알루미늄 알콕사이드의 가수분해법

알루미늄 알콕사이드 가수분해법은 간단한 증류조작으로 알콕사이드를 정제할 수 있으며, 미반응 알코올의 재사용이 가능하므로 매우 경제적이고 생산수율도 높은 편이다. 또한 격렬한 가수분해 반응을 통해 생성된 수화알루미늄은 수십나노미터의 초미립자로 이를 하소하면 0.1 μm 정도의 미세한 입자를 가진 α 알루미늄분말이 된다. 그러나 초미립자들은 건조과정에서 응집되기 쉽고, 이렇게 응집된 입자는 하소시 단단한 응집체를 형성하므로 최종 제품의 입자가 매우 불균일해지는 문제점이 있다¹⁵⁾. 또한 이것을 다시 미립자로 만들기 위해 추가적인 분쇄공정이 요구되지만 이 과정에서 불순물이 유입될 수 있어 응집체의 형성을 제어하는 기술이 요구

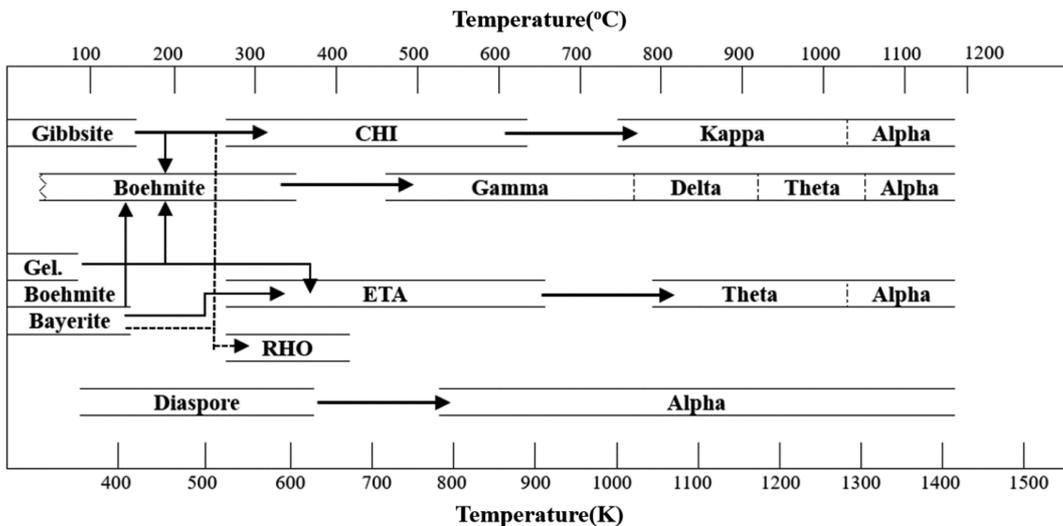


Fig. 1. Structure transformation of alumina and aluminum hydroxides³⁴⁾.

Table 1. Nomenclatures of alumina and aluminum hydroxide³⁴⁾

Mineral Name	Chemical Composition	Accepted Crystallographic Designation
Gibbsite Hydrargillite	Aluminum trihydroxide	γ -Al(OH) ₃
Bayerite	Aluminum trihydroxide	α -Al(OH) ₃
Nordstrandite	Aluminum trihydroxide	Al(OH) ₃
Boehmite	Aluminum oxide hydroxide	γ -AlOOH
Diaspore	Aluminum oxide hydroxide	α -AlOOH
Corundum	Aluminum oxide	α -Al ₂ O ₃

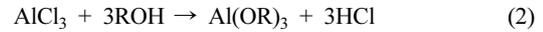
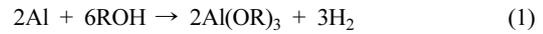
된다.

2.1. 알콕사이드로부터 알루미늄의 제조

알루미늄 알콕사이드를 이용해 알루미늄을 제조하는 공정은 3단계로 나눌 수 있다. 1단계에서는 알루미늄과 알코올로부터 알콕사이드를 합성, 2단계에서 알콕사이드를 가수분해시킨다. 3단계에서는 가수분해로 제조된 졸-겔을 소성시켜 알루미늄 분말을 얻으며 공정도를 Fig. 2에 나타냈다.

2.1.1. 알루미늄 알콕사이드의 합성

알루미늄 알콕사이드는 금속알루미늄 조각을 알코올에 녹이거나 무수 염화알루미늄과 알코올을 반응시켜 합성된다. 이때 일어나는 반응을 식 (1)과 (2)에 나타냈으며, R은 알킬그룹을 나타낸다.



알루미늄은 알코올에서 수소가스를 발생시키면서 산처럼 용해되는데 이것은 알칼리금속 및 양쪽성 물질의 특징이다¹⁶⁾. 알콕사이드 합성에 사용되는 대표적인 알코올의 종류로는 에탄올, iso-프로판올 및 sec-부탄올 등이 있다. 이것들은 알루미늄과 반응하여 각각 ethoxide [Al(OC₂H₅)₃], iso-propoxide[Al(OC₃H₇)₃] 및 tert-butoxide[Al(OC₄H₉)₃] 형태의 알콕사이드를 생성하는데 iso-propoxide이 가장 많이 채택되고 있다.

알콕사이드의 제조시 알루미늄 금속을 이용할 경우 알루미늄 금속과 알코올의 용해반응이 매우 느리므로 촉매가 필요하다. 촉매로는 염화수은(HgCl₂), 요오드(I₂), 요오드화제일수은(Hg₂I₂), 염화제이철, 사염화탄소 등이 사용된다¹⁷⁾. 과거에는 수율 향상을 위해 알코올과 금속을 반응시키기 전에 염화수은 촉매를 첨가하여 금속을 아말감화 시켰으나 중금속 오염 등에 관한 문제로 인해 최근 공정에서는 잘 사용되지 않는다^{7,9)}. 또한 반응을 활성화 시키기 위해 요오드를 촉매로 첨가한다^{17,19)}. 촉매를 첨가한 후에 용해반응이 완료되어 알콕사이드가 충분히 합성되면 감압증류 공정을 통해 알콕사이드를 증류시켜 불순물 및 여액을 분리한다. 감압증류시 알콕사이드는 모액 알코올에 용해되지 않으므로 쉽게 분리된다.

2.1.2. 알콕사이드의 가수분해

합성된 알루미늄 알콕사이드에 물을 첨가하여 가수분해시키는 반응은 식 (3), (4)와 같다. 알콕사이드를 희석한 후 물을 첨가하는데 탄화수소에 쉽게 용해되므로 알코올 또는 벤젠, 톨루엔, 시클로헥산 등과 같은 유기용매가 희석제로 사용된다²⁰⁻²²⁾.



식 (3)을 보면 알콕사이드가 물과 완전히 반응한다고 가정할 때 1:3비율로 반응한다. 이 비율보다 물을 과량으로 첨가하면 결정성이 뛰어난 미세한 boehmite가 얻어지고 식 (4)와 같이 물을 부족하게 첨가하면 입도는 증가하고 pseudo boehmite와 amorphous boehmite가 생성된다. 이처럼 첨가한 물의 양이 생성된 상과 입도에 영향을 미친다.

가수분해 반응시 알콕사이드의 알킬그룹이 수산화그

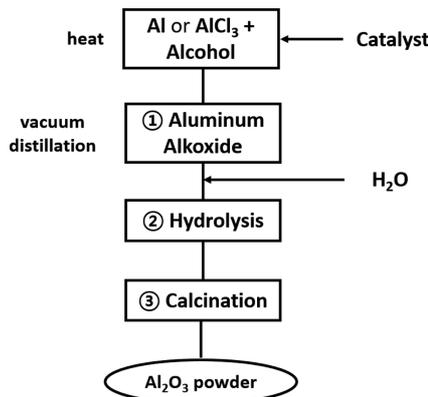


Fig. 2. Process for the production of alumina by aluminum alkoxide method.

Table 2. Phase transition scheme of alumina according to starting materials⁶⁾

Starting Material	Phase Transformation Process
Gibbsite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	$\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Bayerite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	$\rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Boehmite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

롭으로 치환되면서 작용기인 -OH가 반응하여 고분자 물질이 생성되는데 이 때 생성된 단위체 입자로 인해 졸상태로 된다²¹⁾. 여기서 형성된 졸을 가열하면 겔을 얻을 수 있다. 또한 알루미늄 알콕사이드는 건조시 응집되는 문제가 있는데 이것은 특정 pH에서 해리되는 성질을 이용하여 해결할 수 있다. pH 조절을 위해 해리제 또는 분산제로 염산이나 질산을 첨가하면 알콕사이드는 잘 분산된 콜로이드 형태가 된다²¹⁾.

2.1.3. 소성

상기 2단계에서 제조한 겔을 건조시켜 하소하면 최종적으로 α 알루미나 분말이 생산된다. 하소 과정의 반응식은 식 (5)에 나타났다. α 알루미나는 분말을 얻기 위해 하소할 때 boehmite (1,250°C) > pseudo-boehmite (1,200°C) > amorphous boehmite (1,150°C)의 순서로 비정질에 가까울수록 더 낮은 온도에서 상전이이 완료된다.

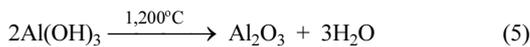


Table 2를 보면 알루미늄 알콕사이드를 가수분해하여 얻은 boehmite의 경우 소성온도에 따라 γ , δ , θ , α - Al_2O_3 로 상전이이 하며 450~750°C에서 소성시 γ 알루미나를 얻을 수 있다. 또한 높은 온도에서 소성하면 α 알루미나도 얻을 수 있다⁶⁾.

2.2. 알콕사이드로부터 알루미나 제조시 pH와 온도의 영향

알콕사이드로부터 알루미나 제조시 pH와 반응온도는 최종제품의 특성에 영향을 미친다. 알콕사이드의 가수분해시 사용되는 물의 온도는 생성된 졸의 투명도에 영향을 끼치는데 20°C의 차가운 물에서 졸을 침전시킬 경우 bayerite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$]가 생성되어 불투명해지기 때 문이다^{5,23)}. 그리고 고온에서는 boehmite가 생성된다²⁴⁾. 산을 첨가하여 pH를 조절하는 경우 용액 내 염산 농도

가 증가함에 따라 미세기공의 부피가 상당히 감소하고 비표면적은 약간 감소한다²¹⁾. 소성과정에서는 가능한 저온에서 상전이이 완료될수록 입자크기가 미세하고 균일한 α 알루미나 입자를 얻을 수 있다²⁶⁾. 미세한 분말을 얻기 위해 상전이 온도를 낮추기 위한 방법에는 α 알루미나 결정 종자(seed)를 첨가하는 방법이 있다. 소성시 α 알루미나 결정 종자를 첨가하면 전이 알루미나의 입자성장을 촉진시켜 α 상 전이에 대한 활성화 에너지가 낮아지므로 전이 온도가 감소한다^{27,28)}.

3. 암모늄 명반의 열분해 법

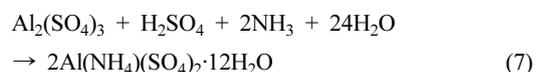
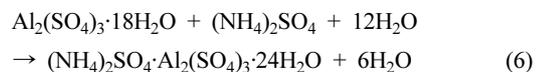
암모늄 명반의 열분해법은 소성과정에서 NH_3 와 SO_3 가스와 같은 오염물질을 발생시키며 불순물 제거를 위한 복잡한 정제과정으로 인해 생산비용이 높아지는 문제가 있다. 그러나 석탄회, 폐알루미늄 드로스 등 폐자원으로부터 소결이 매우 쉬운 고순도 알루미나를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

3.1. 암모늄 명반으로부터 알루미나의 제조

암모늄 명반의 열분해법 역시 알루미나 합성 공정을 3단계로 간략히 나타낼 수 있다. 첫번째 단계는 암모늄 명반을 합성하는 단계이고, 다음으로 불순물을 제거하기 위하여 재결정화를 통한 정제과정, 마지막으로 제조된 암모늄 명반의 열분해를 통해 알루미나가 생산된다.

3.1.1. 암모늄 명반의 합성

암모늄 명반은 황산알루미늄 수용액에 황산암모늄을 첨가하거나 황산알루미늄을 황산 및 암모니아 가스와 반응시켜 제조할 수 있으며 반응식을 (6)과 (7)에 나타냈다²⁹⁾.



또한 황산알루미늄 수용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 1.5~2.5로 조절하고 장시간 실온에 방치하면 암모늄 명반이 침전된다³⁰⁾.

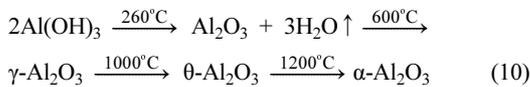
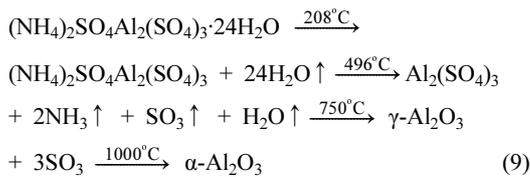
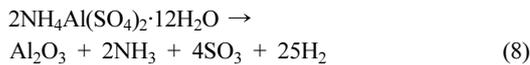
3.1.2. 정제-용해 · 재석출을 통한 재결정화

암모늄 명반은 결정화 과정 중에 여러 불순물들이 유

입될 가능성이 있다. 암모늄 명반의 합성 과정에서 불순물 이온은 주로 Na, K, Fe, Ca, Mg으로 암모늄 명반의 핵생성 및 성장에 영향을 미치면서 혼입되어 순도를 떨어뜨리므로 제거해야 한다^{31,32}. 암모늄 명반은 일반적으로 용해·재석출을 통한 재결정화 과정을 통해 정제된다. 암모늄 명반의 재결정을 위해 1단계 공정에서 생성된 암모늄 명반을 가열된 황산알루미늄 수용액 또는 황산용액에 용해시키고 용액을 다시 냉각시켜 명반을 침전시킨다³³. 용해·재석출과정을 여러 번 반복하여 암모늄 명반 결정 중에 함유되어 있던 불순물을 제거한다. 암모늄 명반의 재결정화가 완료되면 침전물을 여과한 다음 남은 황산알루미늄 수용액을 제 1단계 암모늄 명반의 합성 공정의 모액으로 재사용한다. 이외에도 고순도 암모늄명반을 얻기 위해 pH를 조절하여 불용성 수산화알루미늄을 불순물과 함께 공침시켜 정제하는 방법이 있다^{29,30}.

3.1.3. 암모늄 명반의 열분해

암모늄 명반의 열분해 반응식을 식 (8)에 나타냈다. 정제과정을 거친 암모늄 명반은 하소를 통해 암모니아, 삼산화황, 수소를 증발시켜 알루미늄을 얻을 수 있다. 암모늄 명반과 수산화알루미늄의 열분해과정을 각각 식 (9)와 식 (10)에 나타냈다. 암모늄 명반을 약 750°C 이상으로 열처리하여 분해시키면 γ 알루미나, 그리고 1,100°C에서는 α 알루미나가 생성된다^{30,33}.



위 식을 통해 암모늄 명반의 소성시 α 알루미나의 형성 온도가 수산화알루미늄보다 약 200°C 낮은 것을 확인할 수 있다. 이것은 수산화알루미늄의 경우 α 상이 생성되기 전에 θ 상이 생성되지만 암모늄 명반의 경우 γ 상 다음에 바로 α 상이 생성되기 때문이다^{30,33}.

암모늄 명반은 소성 과정 이후에 무게가 약 10% 이

하로 감소한다^{34,35}. 이처럼 암모늄 명반으로부터 알루미늄의 생산량이 적으므로 경제성을 높이기 위해서는 보다 고순도의 암모늄 명반을 제조할 필요가 있다.

3.2. 암모늄 명반 제조 시 온도와 pH의 영향

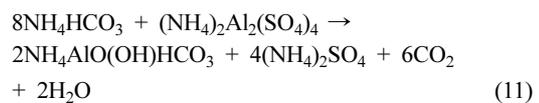
온도와 pH는 암모늄 명반의 결정화 과정에서 중요한 인자이다. 재결정화 과정에서 수용액의 온도가 40°C 이상일 때 암모늄 명반 속 불순물인 나트륨과 칼륨 함량이 급격히 증가한다³⁶. 칼슘, 마그네슘 및 실리콘의 경우 온도가 증가할수록 불순물로 혼입되는 양이 감소하는 경향을 보인다³⁶. 그러나 칼슘, 마그네슘 및 규소는 나트륨과 칼륨에 비해 미량이다. 따라서 나트륨과 칼륨의 혼입을 막기 위해 암모늄 명반의 재결정화는 낮은 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한 암모늄 명반은 pH 4 이하의 영역에서 제조되는 것이 좋는데 이 영역에서 규소, 철 산화물이 불순물로 혼입될 수 있지만 칼륨, 나트륨, 칼슘, 마그네슘을 효과적으로 제거할 수 있다³⁷.

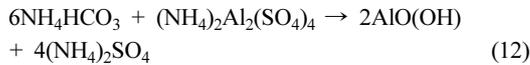
4. AACH의 열분해 법

암모늄 알루미늄탄산염은 무기탄산염의 일종이다. AACH 열분해법은 SO₃가스의 발생이 없고 입자크기 제어가 비교적 쉬운 공정이다. 또한 AACH의 열분해법으로부터 순도 99.99% 및 입자크기 0.3~0.4 μm 이상의 소결성이 우수한 알루미늄 분말을 제조할 수 있다. 열분해법에서 전구체를 소성하여 얻은 α 알루미나의 소결성은 전구체의 화학조성에 의해 결정되는데 AACH 열분해법에 의해 생산된 α 알루미나의 소결성이 가장 우수하다고 보고되어 있다³⁴.

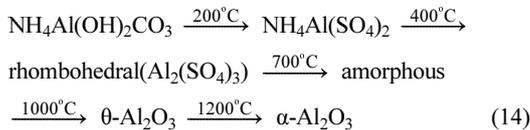
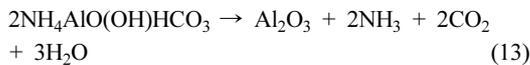
4.1. AACH로부터 알루미늄의 제조

AACH 열분해법은 우선 AACH 전구체를 제조한 다음 소성을 통해 알루미늄을 얻을 수 있다. AACH는 탄산수소암모늄(AHC, NH₄HCO₃) 수용액에 암모늄 명반(AAS, NH₄Al(SO₄)₂) 수용액을 첨가하여 만들어지며 이 때 탄산수소암모늄 수용액의 pH는 약 9~12로 조정한다^{38,39}. 식 (11)과 (12)의 AACH 합성 반응식은 Hayashi 등³⁸에 의해 제안되었다.





제조된 AACH 전구체를 소성시키면 알루미나를 얻을 수 있다. AACH 열분해법은 1200°C에서 α 알루미나상으로 완전히 전이되며, 식 (13)에 AACH의 소성반응을 나타냈다. 식 (14)을 보면 AACH 전구체의 상전이시 γ 상은 생성되지 않고 θ 상을 거쳐 α 상이 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 AACH 열분해 법으로 매우 미립의 α 상 제조는 가능하지만 γ 상의 제조에는 적합하지 않을 것으로 판단된다.



4.2. 탄산수소암모늄 수용액의 pH와 반응온도의 영향

AACH 합성시 탄산수소암모늄 수용액의 pH와 온도는 알루미나의 소결거동에 영향을 미치며 생성되는 상의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. pH 7~12 범위에서 AACH, pseudo boehmite, amorphous aluminum hydroxide가 생성된다. 여기서 amorphous aluminum hydroxide는 온도에 관계없이 pH가 중성인 조건에서 얻을 수 있다³⁸⁾. 따라서 AACH만 합성되도록 하기 위해서는 pH 8 영역

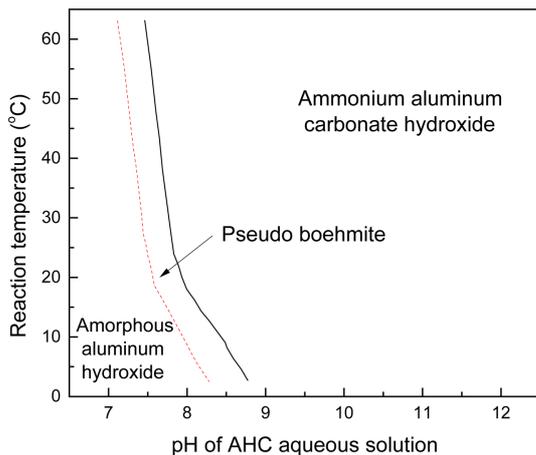


Fig. 3. Effect of pH and reaction temperature on the nature of product during the treatment of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH)³⁸⁾.

에서 온도를 20°C 이상으로 올려주거나 pH 9 이상의 조건을 설정하는 것이 좋다.

입자크기는 온도, pH, 암모늄 · 수산화알루미늄 · 중탄산이온 농도의 영향을 받으며 이온들의 농도는 pH 10에서 가장 높다^{38,39)}. AACH 전구체는 온도는 낮고 이온들의 농도는 높을수록 용액 중에서 미세 결정핵이 많이 생성되어 입자가 미세해진다^{38,39)}.

5. 결 론

알콕사이드 가수분해법, 암모늄명반의 열분해법, AACH 열분해법과 같은 습식 합성법으로 알루미나 분말 제조시 pH와 온도는 매우 중요한 공정변수이다. 상기 세 공정의 특징을 다음에 간단히 나타냈다.

(1) 알루미늄 알콕사이드 전구체의 소성온도를 조절하여 α 상과 γ 상의 알루미나를 모두 제조될 수 있다. 또한 알콕사이드로부터 boehmite, pseudo boehmite, amorphous boehmite 상이 생성되며 amorphous 상의 경우 α -알루미나로의 전이온도가 가장 낮다.

(2) 암모늄 명반의 열분해 법 역시 α 상과 γ 상 알루미나 제조가 모두 가능하다. 암모늄 명반으로부터 고순도 알루미나를 제조하기 위해서는 재결정온도를 낮춰 나트륨과 칼륨 등 불순물들의 혼입을 억제시켜야 한다.

(3) AACH 열분해법은 공정온도와 암모늄이온의 농도가 낮은 조건에서 미세한 입도를 가진 전구체를 합성할 수 있으나, γ 알루미나의 제조는 어렵다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100880).

References

1. Perti, A., 1996 : *Mechanical and physical properties*, VTT Tiedotteita-Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, 1792, pp.1-26.
2. Andrew, J. R., 2018 : *Alumina Ceramics 1st Edition - Biomedical and Clinical Applications*, Woodhead Publishing.
3. SaKonwan, H., et al., 2014 : *Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste*, Cement & Concrete Composites, 45, pp.9-14.

4. Kim, Y. H. and Bae, S. Y., 1996 : *Characteristics of Alumina Prepared by Hydrolysis of Al-Alkoxide*, J. of the Korean Ceramic Society, 25(6), pp.348-354.
5. Paik, H. N., Suh, T. S., and Kwak, C. H., 2010 : *A Study on the Purification Process of Alumina by Powder Technics*, J. of the Korean Ceramic Society, 25(6), pp.655-664.
6. Igor, L. and David, B., 1998 : *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*, J. of the American Ceramic Society, 81(8), pp.1995-2012.
7. Hwang, K. M., Park, S. S., and Lee, H. C., 1989 : *A Study on the Preparation of Various Phase Alumina in High Purity by Sol-Gel Method*, J. Korean Chem. Soc., 33(2), pp.263-270.
8. Hong, G. G. and Lee, H. L., 1988 : *Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(II): Properties of Alumina Powder on Heat-Treatment*, J. of the Korean Ceramic Society, 25(3), pp.193-200.
9. Wang, S. F., et al., 2013 : *Size-controlled synthesis and photoluminescence of porous monolithic α -alumina*, Ceramics International, 39(3), pp.2943-2948.
10. Kortov, V. S., Ermakov, A. E., Zatspein, A. F., and Nikiforov, S. V., 2008 : *Luminescence properties of nanostructured alumina ceramic*, Radiation Measurements 43(2-6), pp.341-344.
11. Tahmasebpour, M., Babaluo, A. A., Shafiei, S., and Pipelzadeh, E., 2009 : *Studies on the synthesis of α - Al_2O_3 nanopowders by the polyacrylamide gel method*, Powder Technology, 191(1-2), pp.91-97.
12. Yoon, Y. G., et al., 2007 : *Recovery of alumina of High Purity from Coal Fly Ash*, J. of Korea Soc. Waste Management, 24(3), pp.242-250.
13. Tani, T., Miyamoto, Y., and Koizumi, M., 1986 : *Grain Size Dependences of Vickers Microhardness and Fracture Toughness in Al_2O_3 and Y_2O_3 Ceramics*, Ceramics International, 12, pp.33-37.
14. Park, N. K., 2013 : *Purification of $Al(OH)_3$ synthesized by Bayer process for preparation of high purity alumina as sapphire raw material*, J. of Crystal Growth, 373, pp.88-91.
15. Buining, P. A., Pathmamanoharan, C., Jansen, J. B. H., and Lekkerkerker, H. N. W., 1991 : *Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminum Alkoxide Precursors*, J. of the American Ceramic Society, 74(6), pp.1303-1307.
16. Kessler, V. G., 2013 : *Comprehensive Inorganic Chemistry II 2nd Edition, Elements to Applications*, pp.455-470.
17. KR Patent No. 100509395B1 2002 : *Process for Preparation of Aluminum Alkoxide from Aluminum Waste*.
18. Yoo, S. J., et al., 2002 : *Synthesis of Alumina Sol from Al metal and Effect of Surface Characterization by Aging in the Sol Preparation*, Hwahak Konghak, 40(3), pp.371-376.
19. Chung, J. S. and Park, W. K., 1998 : *The Synthesis of Aluminum Alkoxides*, J. of the Korean Ceramic Society, 35(9), pp.953-957.
20. Helmboldt, O., et al., 2012 : *Aluminum Compounds*, Inorganic, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2, pp.569-584.
21. Baek, E. J. and Nam, Y. W., 1994 : *Effect of Synthesis Conditions on Physical Properties of γ -Alumina Made from Al-alkoxide Precursors*, Hwahak Konghak, 32(3), pp.469-475.
22. Buining, P. A., Pathmamanoharan, C., Philipse, A. P., and Lekkerkerker, H. N. W., 1993 : *Preparation of (non)-aqueous dispersions of colloidal boehmite needles*, Chemical Engineering Science, 48(2), pp.411-417.
23. Musić, S., Dragčević, D., Popović, S., and Vdović, N., 1998 : *Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions*, Materials Science and Engineering B, 52(2-3), pp.145-153.
24. Yoldas, B. E., 1973 : *Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion*, J. of Applied Chemistry and Biotechnology, 23(11), pp.803-809.
25. Paik, H. N., Lee, M. K., Kwak C. H. and Suh, T. S., 1989 : *Preparation of High Purity Alumina by Alkoxide Process*, J. of the Korean Ceramic Society, 26(3), pp.445-451.
26. Fujiwara, S., Tamura, Y., Maki, H., Azuma, N., and Takeuchi, Y., 2007 : *Development of New High-Purity Alumina*, Sumitomo Chemical Co., Ltd. Basic Chemicals Research Laboratory, Niihama.
27. Kumagai, M. and Messing, G. L., 1984 : *Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by α -Alumina Seeding*, Communications of the American Ceramic Society, 67(11), pp.c230-c231.
28. Youn, H. J., Jang, J. W., Kim, I. T., and Hong, K. S., 1999 : *Low-Temperature Formation of α -Alumina by Doping of an Alumina-Sol*, J. of colloid and Interface Science, 211(1), pp.110-113.
29. KR Patent No. 101454881B1 2014 : *Preparation Method of Alumina with Ultra-High Purity*.
30. Choy, J. H., Yoo, J. S., Kim, J. T., Lee, C. K., and Lee, N. H., 1991 : *Alum and Hydroxide Routes to α - Al_2O_3 (II) Ultra-Fine Alumina by Thermal Decomposition*, J. of the Korean Chemical Society, 35(4), pp.422-429.
31. Dang, L., Wei, H., Zhu, Z., and Wang, J., 2007 : *The influence of impurities on phosphoric acid hemihydrate crystallization*, J. of Crystal Growth, 307(1), 104-111.
32. Rohani, S. and Ng, B., 1992 : *Batch Crystallization of KCl in the Presence of Soluble and Insoluble Impurities*, Chemical Engineering Science, 47(2), pp.367-379.
33. Park, H. C., Park, Y. J., and Stevens, R., 2004 : *Synthesis*

- of alumina from high purity alum derived from coal fly ash*, Materials Science and Engineering A, 367(1-2), pp.166-170.
34. Wefers, K. and Chanakya, M., 1987 : *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh.
35. Henry, J. L. and Kelly, H. J., 1965 : *Preparation and Properties of Ultrafine High-Purity Alumina*, J. of the American Ceramic Society, 48(4), pp.217-218.
36. You, S., Guo, T., Liu, P., Mao, X., Zhang, Y., and Zhang, Y., 2019 : *Synthesis of high purity ammonium alum crystallized from solutions containing impurities*, J. of Crystal Growth, 507, pp.168-174.
37. Yoo, J. S., et al., 1991 : *Alum and Hydroxide Routes to α - Al_2O_3 (I) Calculation of Solubility Diagram for Extracting the Pure Alumina from Alumino-Silicate and its Experimental Confirmation*, J. of the Korean Chemical Society, 35(4), pp.414-421.
38. Hayashi, K., Toyoda, S., Nakashima, K., and Morinaga, K., 1990 : *Optimum Synthetic Conditions of Ammonium Aluminum Carbonate hydroxide (AACH) as Starting Material for α -Alumina Fine Powders*, J. of the Ceramic Society of Japan, 98(5), pp.444-449.
39. O, Y. T., Shin, D. C., and Kim, S. W., 2006 : *Fabrication of α -Alumina Nanopowders by Thermal Decomposition of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH)*, J. of the Korean Ceramic Society, 43(4), pp.242-246.

송 시 정

- 목포대학교 신소재공학과 학사
- 현재 목포대학교 신소재공학과 석사과정

이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
 - 당 학회지 제11권 1호 참조
-