

## 복합 황산염 수화물의 열분해에 의한 Mg-Al 스피넬의 생성반응

박홍채 · 오기동  
부산대학교 무기재료공학과  
(1986년 11월 17일 접수)

### Reaction Processes of the Formation of Mg-Al Spinel by a Thermal Decomposition of a Mixed Sulfate Hydrate

Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh  
Dept. of Inorganic Mat. Eng., Pusan National University  
(Received November 17, 1986)

#### ABSTRACT

The forming reaction processes of magnesium aluminate spinel by a thermal decomposition of sulfate hydrate were studied with DTA, TG, SEM and X-ray powder diffraction methods.

The hydrous salt composed of the mixture of the two compounds of  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  and  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ , in which both sulfates were crystalline. On heating the hydrous salt, the crystalline magnesium and aluminum sulfate anhydrides were formed via amorphous during dehydration. After decomposition of aluminum sulfate anhydride to amorphous alumina, magnesium sulfate anhydride decomposed to amorphous magnesia and these amorphous oxides reacted completely each other to form a spinel at  $1000^\circ C$ . The apparent activation energy of the forming reaction of spinel was 36.5 kcal/mole ( $900^\circ \sim 1000^\circ C$ ). The crystallite size of spinel obtained at  $1000^\circ C$  after 1 h was  $380 \text{ \AA}$ .

#### 1. 서 론

Mg-Al 스피넬은 용점이 높고 화학적으로 불활성일 뿐 아니라 적외선을 투과하고 독특한 전기적 성질로 인하여 요업재료로서 각광을 받고 있다. 복합황산염의 열분해에 의해서 제조된 스피넬 분체는 높은 반응성과 소결성을 갖는다.

황산염의 열분해 거동은 출발물질의 제조방법과 그 처리과정에 따라 변화한다.<sup>1-2)</sup> Hattori<sup>3)</sup>는 마그네슘 알루미늄의 복합황산염 동결건조물의 열분해에 관한 보고에서 마그네슘황산염은  $840^\circ C$ 에서 분해하여 비정질의

마그네시아로 되어 이미 생성된 비정질의 알루미늄과 반응하여 스피넬을 생성하며 이때 미반응의 마그네시아가 페리클레이즈상으로서  $1300^\circ C$ 까지 잔존한다고 하였다. 반면에 Schnetler<sup>4)</sup>는  $870^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열한 동결건조염의 X-선 회절도에서 스피넬 구조만을 동정하였다.

본 연구는 스피넬 조성비의 황산마그네슘과 황산알루미늄의 혼합수용액을 만들어 진공건조시킨 후 충분히 흡습시켜서 얻은 복합황산염 수화물의 가열에 따른 스피넬의 생성반응을 규명하기 위하여 수행되었다.

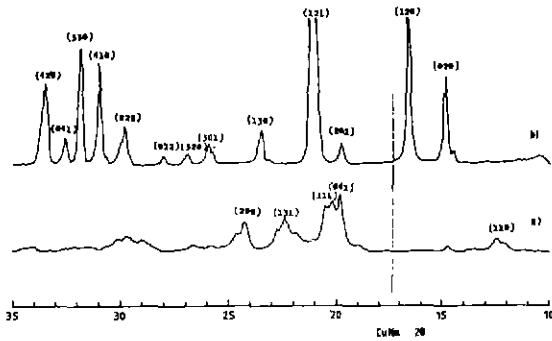


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) aluminum sulfate and (b) magnesium sulfate used as starting materials.

2. 실험방법

1 급의 황산마그네슘,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 특급의 황산알루미늄,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18H_2O$ 의 시약을 출발 물질로 사용하였으며 이에 대한 X-선 회절도를 Fig. 1에 도시하였다. 마그네슘염은  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 로, 알루미늄염은 미결정의  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 로 동정되었다.  $MgO/Al_2O_3 = 1$  (몰비)이 되게끔 0.5 ml/l 혼합수용액을 만들고 40 °C에서 진공건조시킨 후 대기중에서 충분히 흡습시켜서 수화물 상태의 시료를 얻었다.

시료의 열분해 과정과 열분해 생성물을 시차열분석(DTA), 열중량분석(TG) 및 분말X-선 회절법으로 조사하였다. DTA, TG 측정은 Rigaku 社製 모델 PTC-10A의 TG-DTA를 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 행하였다. X-선 회절분석은 Rigaku 社製 CN형으로 40 KV, 15mA의 Ni 필터로 단색화한 CuKa 선을 사용하여 Sc.계수관으로 행하였다. 생성 스피넬의 결정크기는 Scherrer 의 식<sup>5)</sup>으로 계산하였다. 시료 및 생성물질의 형상은 국제과학기기의 DS-130형의 주사형전자현미경(SEM)으로 가속전압 10KV와 30KV로 관찰하였다. X-선 회절에 의한 정량은 표준시료로 Si (99.9%)를 사용하여 내부표준법으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

진공건조염을 흡습시켜서 얻은 수화물 시료의 SEM 사진을 Fig. 2에, 분말X-선 회절도를 Fig.3에, TG-DTA곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 불규칙한 입자들들로 구성된 시료에서 황산마그네슘의 6수염 및 황산알루미늄의 17수염의 회절선만이 확인되었으며 황산마그네슘의 7수염은 검출되지 않았다.

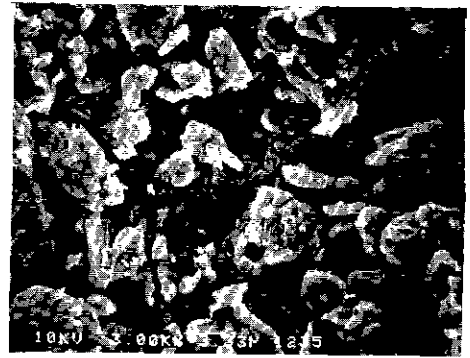


Fig. 2. Scanning electron micrograph of the salt obtained from hydration in air.

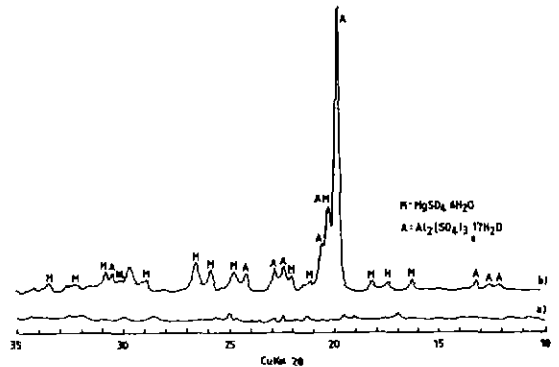


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the salt derived from the mixed solution of magnesium and aluminum sulfates. (a) Vacuum-dried salt (b) Salt obtained from hydration of the vacuum-dried salt in air

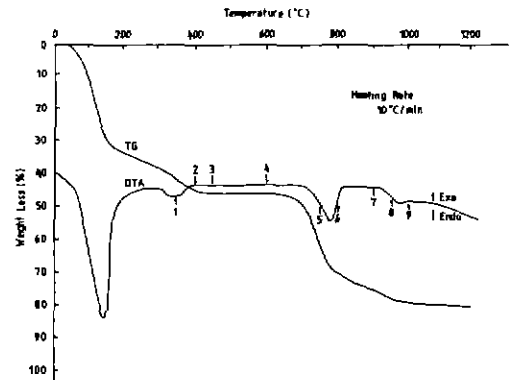


Fig. 4. DTA and TG curves for the mixed hydrous salt.

DTA곡선에서 50~140°C에 걸친 일련의 흡열피크와 350°C 부근의 흡열피크, 또한 780°C를 정점으로 하는 흡열피크 및 950°C 부근의 작은 흡열피크가 발견되었다. 400°C 이하의 저온부에서의 흡열피크는 두 황산염의 단독 또는 중복의 탈수에 의한 것이다. 즉, 50°C 부근의 흡열피크는 황산마그네슘의 <sup>6)</sup>, 300~380°C에서의 흡열피크는 황산알루미늄의 탈수이며 150°C 부근의 큰 흡열피크는 두 염의 탈수피크의 중복이다.<sup>7)</sup> 이러한 DTA결과는 탈수부분을 제외하고는 동일전조염<sup>8)</sup>의 경우와 유사하다. 탈수부분에서의 이러한 차이는 전조물에서는 감량이 작고 비정질이기 때문에 급속한 탈수가 일어나지 않는데 반하여 수화물은 결정수가 많고 가열하면 분해시 결정수로 용해하는 성질이 있기 때문에 일어난다 하겠다. 한편 TG곡선에서는 400°C까지 2단계 탈수에 의한 감량과 650~970°C에 걸쳐서 탈황산에 기인한 감량이 확인되었다. 탈수가 종료된 400°C까지의 감량은 약 47.1%이고 이를 복합황산염의 결합수로 환산하면 22.9수염이 된다. 탈황산으로 인한 감량은 36%로 23수염을 기준으로 하여 계산한 이론감량 36.5%와는 거의 일치한다. 따라서 비정질의 진공전조염(Fig. 3-a)을 대기중에 방치하면 급속히 흡습하여 수화하고 최종적으로 황산마그네슘 6수염과 황산알루미늄 17수염의 결정성혼합물로 변화함을 알 수 있다.

가열에 따른 열분해 생성물을 동정하고 그 변화과정을 조사하기 위하여 Fig. 4의 DTA곡선을 참고하여

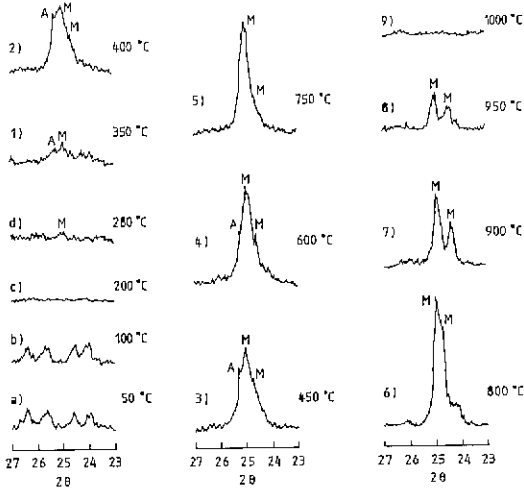


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the mixed hydrous salt at various temperatures.  
M : MgSO<sub>4</sub>, A : Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

여러 온도 구간으로 나누고 각 온도에서 1시간 동안 하소한 시료에 대한 X-선회절도를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 무수황산마그네슘과 무수황산알루미늄의 결정화과정을 살펴보면, 결정상의 수화물은 탈수가 진행됨에 따라서 비정질의 무수염으로 200°C부근까지 존재하여 그 이후까지 계속되다가 280°C 부근에서 무수황산마그네슘의 회절선이 출현하고(Fig. 5-d), 무수황산알루미늄의 회절선은 350°C부근에서 출현한다(Fig. 5-1). 이 두 회절선은 온도가 상승함에 따라서 계속 증가하다가 황산알루미늄의 회절선은 600°C에서 감소하기 시작하여 750°C에서 소멸하였고(Fig. 5-5), 황산마그네슘의 회절선은 그 후에도 계속 증가하여 800°C까지 계속되다가(Fig. 5-6) 850°C 부근에서 감소되기 시작하여(Fig. 6-a), 950°C를 거쳐 1000°C에서는 완전히 소멸하였다(Fig. 5-9). 따라서 탈수가 종료하는 400°C 부근까지에서는 무수황산마그네슘이 먼저 결정화하고 이어서 무수황산알루미늄이 결정화하는 것으로 생각된다. X-선회절상의 무수황산알루미늄의 소멸온도인 750°C는 DTA결과보다는 다소 낮지만 이것은 실험조건이 달랐기 때문으로 생각되며 이 이상의 반응온도를 정확히 구하는 것은 곤란하였다. 이로부터 DTA곡선에서 785°C를 정점으로 하는 흡열피크는 무수황산알루미늄의 분해에 해당하며 950°C 부근의 흡열피크는 무수황산마그네슘의 분해에 해당하는 것으로 볼 수 있겠다. 가열에 따른 생성물질의 변화과정을 DTA 곡선과 X-선회절분석결과를 관련지어 그 일부를 Ta-

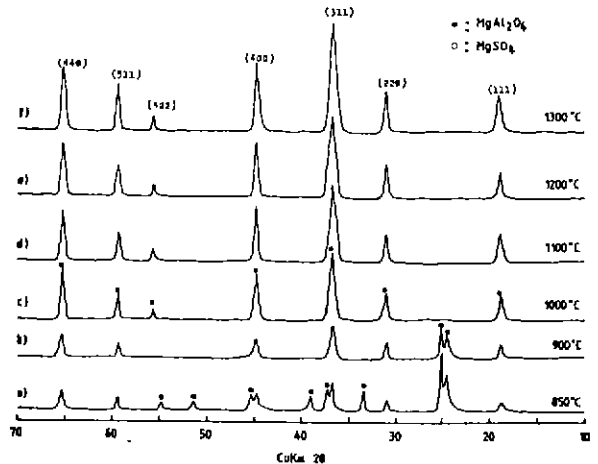


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the materials obtained by heating the mixed hydrous salt for 1h at various temperatures.

Table 1. Products Identified by X-ray Diffraction

No. of DTA curve ( Fig. 4 )	Products
1 - 4 ( 350 ° - 600 °C )	MgSO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
5 - 6 ( 750 ° - 800 °C )	MgSO <sub>4</sub>
7 - 8 ( 850 ° - 950 °C )	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>
9 ( 1000 °C )	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

ble 1에 나타내었다.

고온영역에서 열분해 생성물의 변화과정을 좀 더 관찰해보면, 무수황산마그네슘의 회절선이 감소하기 시작하고 무수황산알루미늄의 열분해가 이미 종료된 850°C에서 1시간 하소한 시료에 대한 X-선회절자도 CuKα 10° ~ 80°에서 알루미늄의 결정상에 해당하는 회절선이 나타나지 않았으며, 무수황산마그네슘의 분해 종료온도인 1000°C에서도 알루미늄 결정 및 마그네시아의 결정상인 페리클레이트 회절선이 발견되지 않았다. 또한 850°C소성물에서는 스피넬상 이외에 무수황산마그네슘의 회절선이 나타났으며 온도의 상승과 더불어 스피넬 회절선은 증가하고 황산마그네슘의 회절선은 소멸하였다. 1000°C이상의 소성물에서는 스피넬상 이외의 그 어떤 물질도 동정되지 않았으며, 구상형태의 입자들이 응집상태를 이루고 있었다(Fig. 7). 이상의 관찰로부터 복합황산염 수화물의 열분해에 의한 스피넬의 생성반응 모형을 Fig. 8에 요약하였다.

진공건조염 수화물은 6수염의 황산마그네슘과 17수염의 황산알루미늄의 혼합물이며, 이 두 염은 결정질 상태로 존재한다. 이 혼합물을 가열하면 탈수하여 비

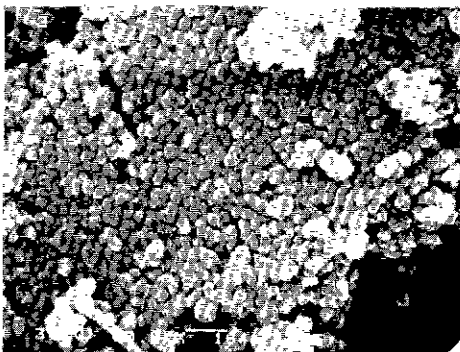


Fig. 7. Scanning electron micrograph of the product obtained by heating the mixed hydrous salt. 1000°C, 1h

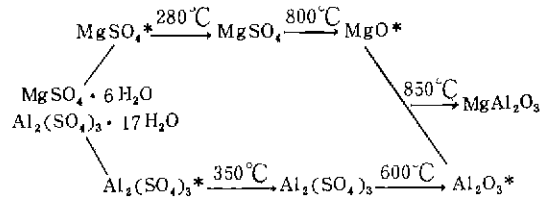


Fig. 8. Reaction scheme of the formation of spinel from mixed hydrous salt. Mark \*: Amorphous

정질상태를 거쳐 결정질의 무수황산마그네슘과 결정질의 무수황산알루미늄으로 변화한다. 온도가 상승하면 결정질의 무수황산알루미늄은 650°C부근에서부터 비정질의 알루미늄으로, 결정질의 무수황산마그네슘은 800°C부근부터 비정질의 마그네시아로 열분해하기 시작하는데 최소한 850°C에서 비정질의 알루미늄과 비정질의 마그네시아가 반응하여 스피넬상이 생성되고, 이 반응은 1000°C에서 완료되어 그 후 스피넬 결정상이 계속 성장한다.

스피넬의 생성속도를 검토하기 위하여 1000°C의 범위내에서 반응온도를 50°C간격으로 나누고 스피넬의 생성량의 미소변화를 조사하였다. 생성량은 X-선회절 시험으로 정량하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 각 온도에서 반응개시 후 1시간에서 스피넬의 생성량은 거의 일정량에 도달하였다. 스피넬의 생성량은 1000°C에서 급증하였으며 이로부터 반응온도가 스피넬의 생성반응에 큰 영향을 주는것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 스피넬 생성반응의 결보기 활성화에너지를 계

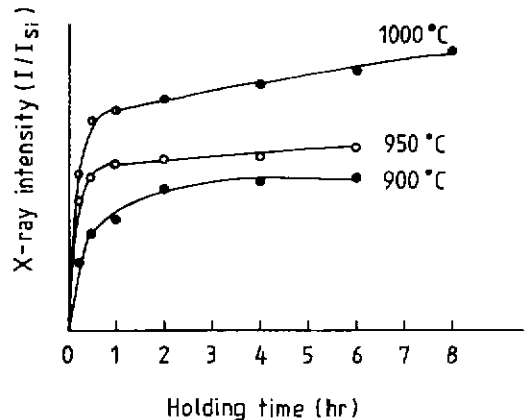


Fig. 9. Changes in relative intensity of X-ray diffraction line for spinel obtained by heating the mixed hydrous salt.

산하기 위하여 반응의 초기 단계를 1 차반응으로 가정하고 1000°C, 8 시간의 스피넬 생성량을 기준으로 하여, 스피넬 생성량의 비로써 반응율을 구하여 각 온도에서 속도정수 k를 결정하고 Arrhenius plot하여 Fig. 10에 나타내었다. 이로부터 구한 절보기 활성화에너지는 약 35.6 kcal/mole 이었다. 구조분말의 (220) 회절선을 표준으로 하여 (400) 회절선으로부터 구한 스피넬상의 crystallite의 크기는 1000°C와 1300°C에서 1 시간 동안 소성하여 얻은 스피넬 분체에 대하여 각각 380 Å와 580 Å이었다.

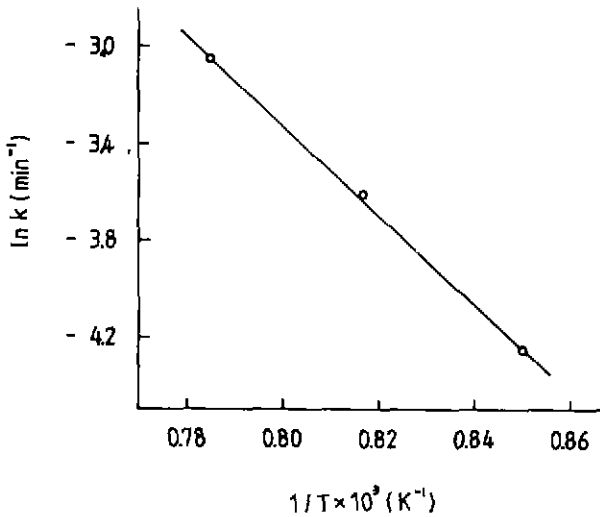


Fig. 10. Arrhenius plot for the thermal decomposition synthesis of spinel from mixed hydrous salt.

#### 4. 결 론

스피넬 조성비의 황산마그네슘과 황산알루미늄의 혼합수용액을 진공건조하고, 이를 대기중에서 충분히 흡습시켜서 얻은 복합황산염 수화물의 열분해 거동을 DTA, TG, SEM 및 X-선회절법으로 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 혼합수용액의 진공건조열 수화물은 결정질의 마그네슘염,  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 와 결정질의 알루미늄염,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ 의 혼합물로 존재하였다.

(2) 가열에 의한 탈수에 수반하여 무수황산마그네슘이 먼저 결정화하고, 이어서 무수황산알루미늄이 결정화하며 더욱 가열하면 비정질의 마그네시아와 비정질의 알루미늄이 생성하였다.

(3) 비정질의 알루미늄과 비정질의 마그네시아가 반응하여 850°C에서는 스피넬이 생성되며, 이 반응이 종료되는 1000°C에서 생성된 스피넬의 crystallite의 크기는 380 Å이었고 절보기 활성화에너지는 약 36.5 kcal/mole (900°C~1000°C) 이었다.

#### REFERENCE

1. E. Kato, K. Daimon and N. Nanbu, "Decomposition of two Aluminum Sulfates and Characterization of Resultant Aluminas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 436-43(1981).
2. A. B. Gancy, J. M. Rao and W. M. Wenner, "Dehydration Behavior of Aluminum Sulfate Hydrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(2), 119-23(1981).
3. T. Hattori and J. Mohri, "Formation Processes of Spinel ( $MgAl_2O_4$ ) by a Thermal Decomposition of a Freeze-Dried Sulfate," *J. Jap. Ceram. Soc.*, **89**(6), 15-19(1981).
4. F. J. Schnettler, F. R. Monforte and W. W. Rhodes, "A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials," pp. 79-90 in *Science of Ceramics*, Vol. 4, Published by the British Ceramic Society, 1968.
5. B. D. Cullity, "X-ray Diffraction," 2nd Ed., pp. 261, Addison-Wesley Pub. Co., London, 1978.
6. H. C. Park, K. D. Oh, Y. G. Son and Y. W. Kim, "Mechanism and Kinetics of the Thermal Decomposition of Hydrated Magnesium Sulfate," Research Report, College of Eng., PNU, 31, 225-31(1986).
7. H. C. Park, Unpublished data.
8. Z. Nakagawa, K. Hamano, M. Sakaguchi and S. Kanzaki, "Characterization and Sinterability of Mg-Al Spinel Powders Prepared with a Thermal Decomposition of a Freeze-dried Sulfate," *J. Jap. Ceram. Soc.*, **90**(6), 36-43(1982).