

## Preparation of Flaky $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Crystals by Transition Metal Salts Addition

Hyo-Kyung Song,<sup>†</sup> Byung-Ki Park, and Jung-Min Lee

Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea  
(Received March 11, 2005; Accepted May 6, 2005)

### 전이금속염 첨가에 의한 판상 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 결정체 제조

송효경<sup>†</sup> · 박병기 · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터  
(2005년 3월 11일 접수; 2005년 5월 6일 승인)

#### ABSTRACT

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor was synthesised by sol-gel method using aluminum sulfate, sodium sulfate and sodium carbonate as law materials. The flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals were prepared by heating using precursor about 1,050°C. In this study, the effect of some transition-metal sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) addition have been investigated. When iron sulfate was added, it could see that act on impurities in crystal growth process. In case of tin sulfate, distribution of platelets was very broad. When flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals were prepared zinc sulfate addition, thickness, size, and distribution of platelets was suited to industrial application. The average diameter of flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals was about 20  $\mu\text{m}$ , and its thickness was about 0.3  $\mu\text{m}$ . Increasing addition of zinc sulfate, thickness of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  platelet was decreased.

**Key words:** Flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal, Pseudo-boehmite, Alumina, Pearlescent substrate, Filler

#### 1. 서 론

알루미나는  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  등과 같은 저온형 천이알루미나와  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  등과 같은 고온형 천이알루미나가 있으며, 원료 및 제조방법에 따라 알루미나의 순도에 많은 영향을 미치게 된다.<sup>1,2)</sup> 이 중 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체는 corundum 구조를 가진다.<sup>3)</sup>  $\text{O}^{2-}$  이온이 육각조밀쌓임(hexagonal closed packing)으로 이루는 구조체에  $\text{Al}^{3+}$  이온이 정팔면체 자리(octahedral site)에 구조적 결함(systematic absence)을 가지며 위치해 6층의 기본구조를 이룬다. 공간군(space group)은  $R_{3c}$ , 삼방정계(rhombohedral system)로 육안으로는 육각판상의 결정형태로 나타난다. Corundum 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 이것은 1.7 정도의 굴절률과 0.1~1.5  $\mu\text{m}$ 의 두께, 그리고 2~50  $\mu\text{m}$  정도의 크기를 나타내며, 용점이 2,050°C이고 산 및 알칼리 용액에 용해되지 않는 안정적인 물질이다. 이러한 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체<sup>4,7)</sup>는 자동차, 화장품 등의 고급 진주안료의 기질이나, 세라믹 재료의 연성 및 강도 등 기계적 성질을 향상시키기 위한 보강제, 열전도도 향상을 위한 첨가제 등으로도 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 산업적으로 응용되기 위해서는 몇 가지 조건을 충족시켜야 한다. 특히 진주안료용으로 사용되기 위해서는 입자의 크기, 형상, 표면성질, 굴절률, 결정구조 등의 물리적 성질이 중요하다. 큰 입자와 작은 입자는 입자표면에 있어서의 반사광과 입자를 투과하는 투과광의 비율이 다르므로 전체적으로 선명한 색을 얻기 위해서는 입자의 크기가 균일해야 할 필요가 있다. 입자크

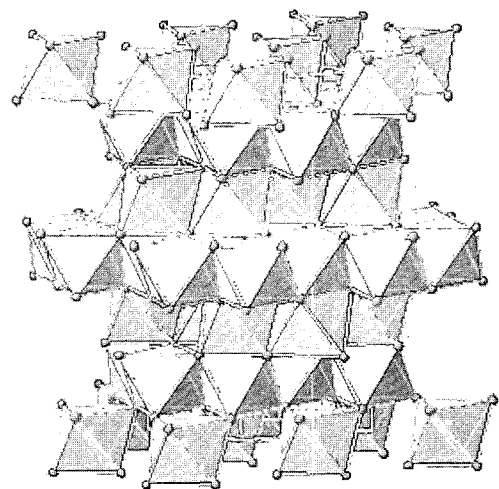


Fig. 1. Structure of corundum (gray atoms :  $\text{O}^{2-}$ , white atoms :  $\text{Al}^{3+}$ ).

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyo-Kyung Song  
E-mail : hksong@kricr.re.kr  
Tel : +82-42-860-7301 Fax : +82-42-860-7590

기와 파장 사이에도 밀접한 관계가 있으며, 이것은 당연히 착색력에도 관계된다. 즉, 입자가 작을수록 표면적이 증가하여 착색력이 증대되며, 이는 흡유량의 증가와도 관계가 있어, 입자가 작아짐에 따라 반사율이 높아져서 색은 선명해진다.

진주안료의 기질로는 일반적으로 운모티탄, 탄산염(lead carbonate), 옥시염화비스무스( $\text{BiOCl}$ ) 등이 사용되었으나,<sup>8,9)</sup> 이들은 굴절률이 낮고, 표면이 고르지 못하며, 입도분포가 균일하지 못해 진주광택의 효과가 탁월하지 않다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하고자 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 진주안료 기질로 사용하는 연구가 활발히 진행 중이다.

이와 같은 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체는 sol-gel법에 의해 알루미늄염 용액이 가수분해되어 형성하는  $\text{AlOOH}$ (유사보마이트; pseudo-boehmite)가 약  $400^\circ\text{C}$  이상에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 되고  $1,200^\circ\text{C}$ 에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 되게 된다.<sup>2)</sup> 이때 전구체 물질인  $\text{AlOOH}$ 의 결정도가 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 결정성장에 큰 영향을 준다.

결정화 반응은 용융염 반응(molten-salt reaction)을 이용하는데, 이때 첨가해주는 용제는 액상을 유도해 고체상에서의 반응보다 원자의 확산이 용이하게 일어나게 해주어 핵생성과 핵성장 시 지배받는 표면자유에너지(surface free energy)와 체적자유에너지(volume free energy)를 조절해 전체적인 활성화 에너지(activation energy)를 낮추어 결정 성장이 용이하게 진행되도록 유도한다. 보통 용제로 알칼리금속염을 많이 사용하며, 적절한 반응 온도를 위해 두 가지 이상의 알칼리염을 사용하기도 한다. 알칼리염의 사용은 반응 후  $60^\circ\text{C}$  정도의 온수에서의 간단한 세척으로 용제의 제거가 용이하다는 장점이 있다.

이러한 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체는 금속이나 금속산화물을 코팅하였을 때 다양한 색상의 진주광택 효과를 나타낼 수 있도록 두께  $0.3\ \mu\text{m}$  이하의 얇고 균일한 평면을 가져야 하며, 20 이상의 각형비(aspect ratio)와 무색으로 빛을 투과할 수 있어야 한다.

최근 전구물질인 황산알루미늄과 용제로써 황산나트륨을 사용하여  $900\sim 1,200^\circ\text{C}$  온도범위에서 용융염법으로 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체 제조에 관한 연구가 보고되고 있다.<sup>8,10,11)</sup> 황산티타늄의 첨가에 의해 생성되는 산화티탄은 쌍정생성을 억제하고, 인산나트륨의 첨가에 의해 생성되는 인산염은 판상체의 두께를 조절하는 효과가 있음은 잘 알려져 있다.<sup>14)</sup> 본 연구에서는 고굴절 진주안료 기질을 포함하여 다양한 분야에 적용 가능한 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조하기 위해 황산티타늄을 대신할 다른 첨가제들의 효과를 살펴보았다. 티타늄대신에 전이금속으로는 일반적으로 구입이 용이한 전이금속 중에서 철, 주석, 아연의 효과를 살펴보았는데 주원료인 황산 알루미늄용액에 용해가 잘 되도록 하기 위해서 황산염 선택하였다. 첨가에 따른 물리적 형태 변화를 살펴보았다. 그 중 황산아연에 의

해 생성되는 산화아연은 육방정계의 무색 분말로 옥살산아연( $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ )을  $400^\circ\text{C}$ 에서 열분해하면 얻을 수 있고, 그 밖에 sol-gel법 등 다양한 방법으로도 쉽게 합성할 수 있다. 용융점은 가압 하에서  $1,950^\circ\text{C}$ 로 매우 높다.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 구조, 안정성 면에서 유사한 성질을 가지며, 그 자체로도 안료로 사용된다. 이에 황산아연의 첨가량에 따라 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 입자크기, 입도분포, 비표면적, 형상 및 두께 등의 변화를 측정하여 진주안료 기질로서의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발 원료

본 실험에서 사용한 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 원료는 순도 98%의 황산 알루미늄(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였고, 용제로는 황산나트륨(Jin Chem. Co. LTD., Korea)과 황산칼륨(Dong-yang Chem. Co. LTD., Korea)을 사용하였으며, 가수분해 반응을 위한 알칼리용액으로는 탄산나트륨(Shinyo Chem. Co. LTD., Japan)을 사용하였다. 또한, 첨가제로써 황산티타늄(Junsei Shem. Co., Japan), 황산철(Junsei Shem. Co., Japan), 황산주석(Junsei Shem. Co., Japan), 황산아연(Junsei Shem. Co., Japan), 그리고 인산나트륨(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였다. 황산알루미늄은 비표면적이  $4.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 백색의 flake로 미량의 중금속이온과 Fe 이온을 포함하고 있었다.

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

671.4 g의 황산알루미늄( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$ )과 343.8 g의 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )과 281.4 g의 황산칼륨( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )을 순수 1800 ml에 용해시킨 후 5 l 반응기에 넣고  $60^\circ\text{C}$  온도로 혼합하여 균일한 혼합 용액(a)을 제조하였고, 전이금속염 용액(황산철, 황산주석, 황산아연)을 34.4%(wt) 수용액으로 첨가하였다. 324 g의 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )을 증류수 150 ml에 녹여 탄산나트륨 용액(b)을 제조하였으며, 인산나트륨 2.7 g을 첨가하였다. 제조된 알루미늄 염 용액(a)에 탄산나트륨 용액(b)를 3 ml/min의 속도로 적정하여 균일하게 혼합하고, 건조하여 수산화알루미늄을 포함하는 혼합 겔을 제조하였다. 이 과정에서 황산아연용액을  $0\sim 30\ \text{g}$ 으로 변화시켜 첨가하였으며,  $110^\circ\text{C}$  온도에서 24시간 건조시켰다. 건조된 혼합 겔을 약 5 mm 이하로 분쇄한 다음, 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서  $1,050^\circ\text{C}$  이상의 온도로 가열하여 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 제조하였다. 결정화 반응 후  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 상온까지 냉각하였으며, free sulfate와 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 분리하기 위해 온수에 용해시켜 여과 및 수세를 실시하였다. 이를 건조시켜 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 얻었다. 실험에 대한 모든 과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

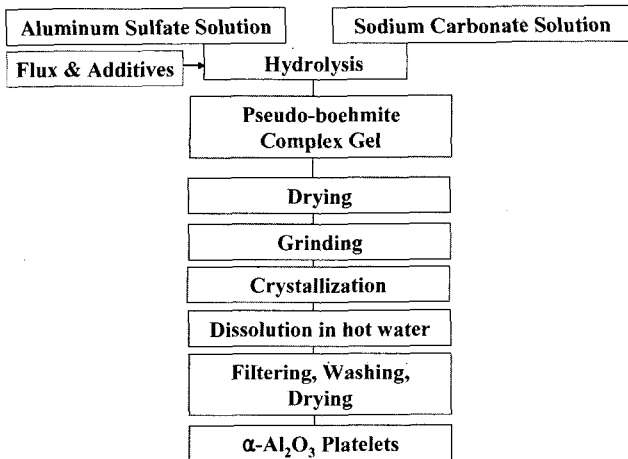


Fig. 2. Schematic diagram of processing steps for the preparation of flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals.

2.3. 분석 및 관찰

$\text{AlOOH}$  혼합 겔의 강열감량과 상변화 과정을 조사하기 시차열분석을 실시하였으며(TGA-DTA, SDT 2960, TA instruments, USA), 결정구조 변화를 통해  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성 온도를 관찰하기 위해  $\text{CuK}\alpha_1$ ( $=1.5405 \text{ \AA}$ ) source 및 graphite 단색장치가 장착된 X-선 회절분석을 실시하였다(XRD, D/MAX-III B, Rigaku, Japan). 측정은  $2\theta : 5\sim 80^\circ$  범위에서 수행되었고 격자상수는 최소자승법에 기초한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 결정하였다.

제조한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 입도분포를 측정하기 위해 레이저 입도분석기(PSA, Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK)로 입자크기를 측정하였으며,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  판상체의 형상과 두께 그리고 첨가제로써 황산아연의 첨가량이 판상체의 두께변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL Co., Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합 겔의 상변화 특성

황산알루미늄과 탄산나트륨의 가수분해 반응에 의해서 생성된 혼합 겔의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 건조된 혼합 겔은 용제로 사용한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 를 포함하여, 이들의 화학결합으로 형성된  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ 를 생성하게 되고, 용해시켜 여과하여  $\text{AlOOH}$ 가 석출된다. 알루미늄은 공통적으로 4가지 전구체로부터 얻어지는데, 두 개의 hydroxide는 gibbsite와 bayerite이고, 두 개의 oxyhydroxide는 diaspore와 boehmite이다. 분석결과 얻어진  $\text{AlOOH}$ 는 이중 boehmite와 유사한 결정구조로  $\text{AlO}_6$  정팔면체에서 (100)방향의  $\text{O}^{2-}$  두자리가  $\text{OH}^-$ 로 치환되어  $(\text{AlOOH})_2$  면 사이의 약한 수소결합으로 연결되며, 사방정계(orthorhombic

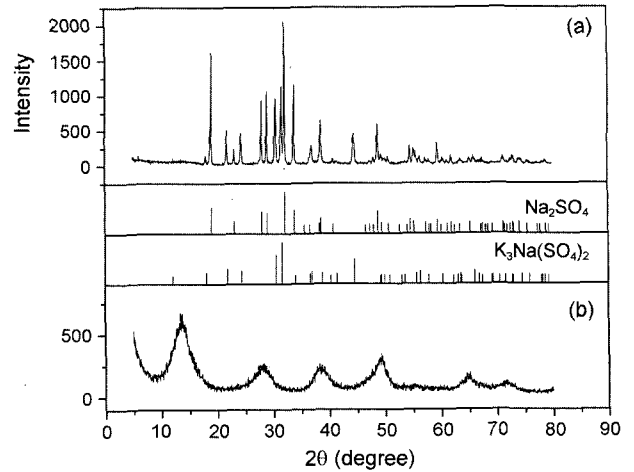


Fig. 3. XRD patterns of pseudo-boehmite complex gel (a) before and (b) after washing.

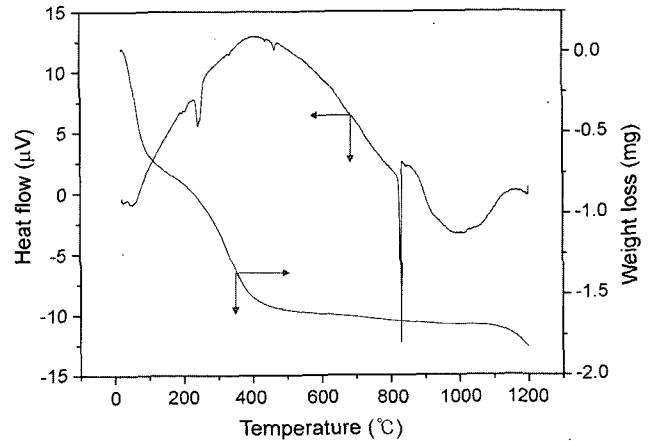


Fig. 4. TG-DTA curve of mixture of pseudo-boehmite complex gel heated to  $1,200^\circ\text{C}$  at the rate of  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

system), Cmcrr. 공간군을 나타낸다.<sup>12)</sup> 황산알루미늄과 탄산나트륨의 가수분해 반응 시 탄산나트륨으로부터  $\text{CO}_2$  기체가 발생되며, 이때  $\text{Na}^+$  이온은 황산염으로,  $\text{O}^{2-}$  이온은 수용액상의  $\text{OH}^-$  이온과 함께  $\text{Al}^{3+}$ 와 반응하여 유사베마이트를 형성하는 것으로 보인다.

$\text{AlOOH}$ 를 포함하는 혼합 겔의 TG-DTA 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과  $200^\circ\text{C}$  부근에서는 흡열 피크는 gel 내에 존재하는 결정수들의 이탈에 의한 것이며,  $480^\circ\text{C}$ 에서는 이들  $\text{AlOOH}$ 가  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 되면서 발생하는 흡열 피크이다.  $830^\circ\text{C}$  부근의 흡열피크는 황산나트륨의 용점과 일치하며, 이후  $1,000^\circ\text{C}$  부근에서 넓은 온도범위에 걸쳐  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이가 나타났다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이는 일반적으로  $1,200^\circ\text{C}$  부근으로 알려져 있지만, 용제로 첨가한 황산나트륨과 황산칼륨이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이 온도를 낮추어 보다 낮은 온도에서 결정화가 가능했다. 각각의 온도에서의 상전이는 XRD 패턴을 통해 관찰할

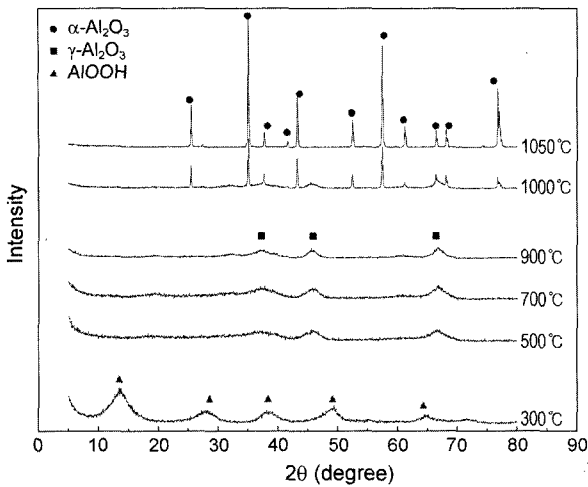


Fig. 5. Comparison of XRD patterns according to crystallization temperature.

수 있었으며, 이는 Fig. 5에 나타내었다. 결정화 온도에 따른 XRD 패턴을 살펴보면, 400°C에서부터  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 패턴이 나타나며 600°C 이상에서는 회절강도가 상당히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이가 진행되며 나타나는 결과이고, 1,100°C에서는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 완전히 상전이 됨을 볼 수 있었다. DTA 결과에서는 1000°C 부근에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이가 관찰되지만, 완전한 반응은 1,100°C 이후에서 가능할 것으로 보인다.

Fig. 6은 300~1,100°C 온도범위에서 1시간 열처리하여

얻어진 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 300°C 이상에서 관찰되던 침상  $\text{AlOOH}$  결정은 온도가 증가하면서 응집되어 배아(embryo)를 형성하고, 이것이 성장하여 1,000°C 이상에서는 완전한 육각 판상체를 형성하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 과포화용액 내에서 결정핵이 생성되고 이것이 성장하여 결정을 형성하는 일반적인 결정성장과는 다른 양상을 나타내었다.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 보통 defective spinel,  $\square_2 \text{ }_{2/3}\text{Al}_{21} \text{ }_{1/3}\text{O}_{32}$  ( $\square$ =공극)로 기술된다. 이 화학식은 fcc상의 32산소원자와 정사면체, 정팔면체자리의 24개 양이온을 가지는 spinel cell로부터 얻어진 것이다. 육방정계(cubic system)에  $F_{d\bar{3}n}Z$ 의 공간군을 갖는다.<sup>13)</sup>  $\text{AlOOH}$ 로부터 형성되는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 내부의 OH 이온들이 응축되어 수분으로 이탈하여 형성된다.<sup>14-18)</sup> 따라서 500°C에서의 수분의 이탈을 원활히 하여  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형성을 도와 배아의 형성을 용이하게 하며, 1,050°C 이후에서의 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체가 형성될 수 있는 온도 조건이 필요하다.

### 3.2. 첨가제에 따른 판상 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 결정체의 특성변화

판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체가 산업적으로 응용되어 사용되기 위해서는 입자의 형태학적 특성이 매우 중요하다. 예를 들면, 판상체의 두께, 크기, 표면 그리고 분산 등이 그것이다. 두께는 0.1~1.5  $\mu\text{m}$ , 크기는 2~50  $\mu\text{m}$  정도 균일한 크기와 매끄러운 표면을 가져야하며, 응집이나 쌍정의 생성을 억제하여 분산성을 향상시켜야 한다.

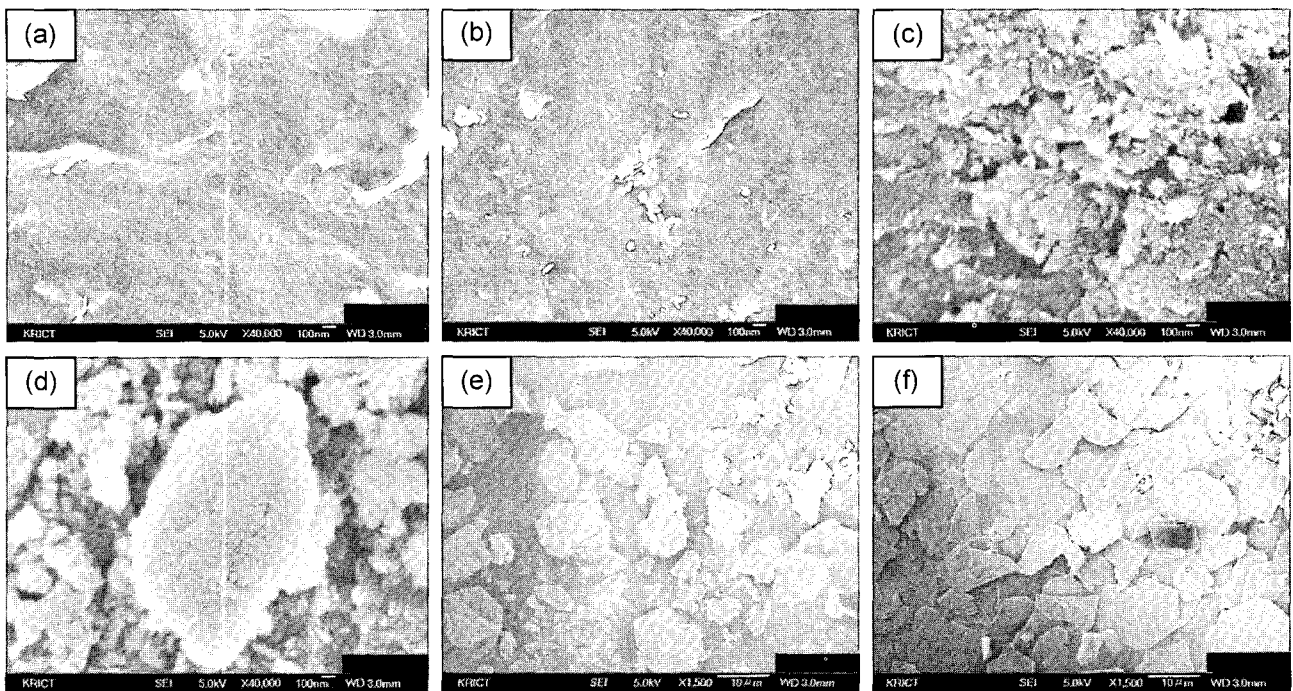


Fig. 6. SEM micrographs of morphology of flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals obtained by crystallization the aluminum sulfate gel according to temperatures; (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 900°C, (e) 1,000°C, and (f) 1,100°C.

반응 시  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnSO}_4$  그리고  $\text{ZnSO}_4$ 을 첨가하였을 때 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체의 형태변화를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. 비교를 위해 첨가제를 사용하지 않은 경우와, 기존의 보고된  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  첨가한 경우의 결과를 함께 나타내었다.<sup>19)</sup>  $\text{FeSO}_4$ 를 첨가하였을 경우

에는 반응초기  $650^\circ\text{C}$  부근에서 생성되는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  입자들이 다량의 핵을 생성하고, 핵이 불순물로 작용해 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정체를 전혀 형성하지 못하였다.  $\text{SnSO}_4$ 와  $\text{ZnSO}_4$ 의 경우에는  $740^\circ\text{C}$  산화반응이 진행되어  $\text{FeSO}_4$ 의 경우보다 과도한 불균일 핵생성을 발생시키지 않아 판상  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결

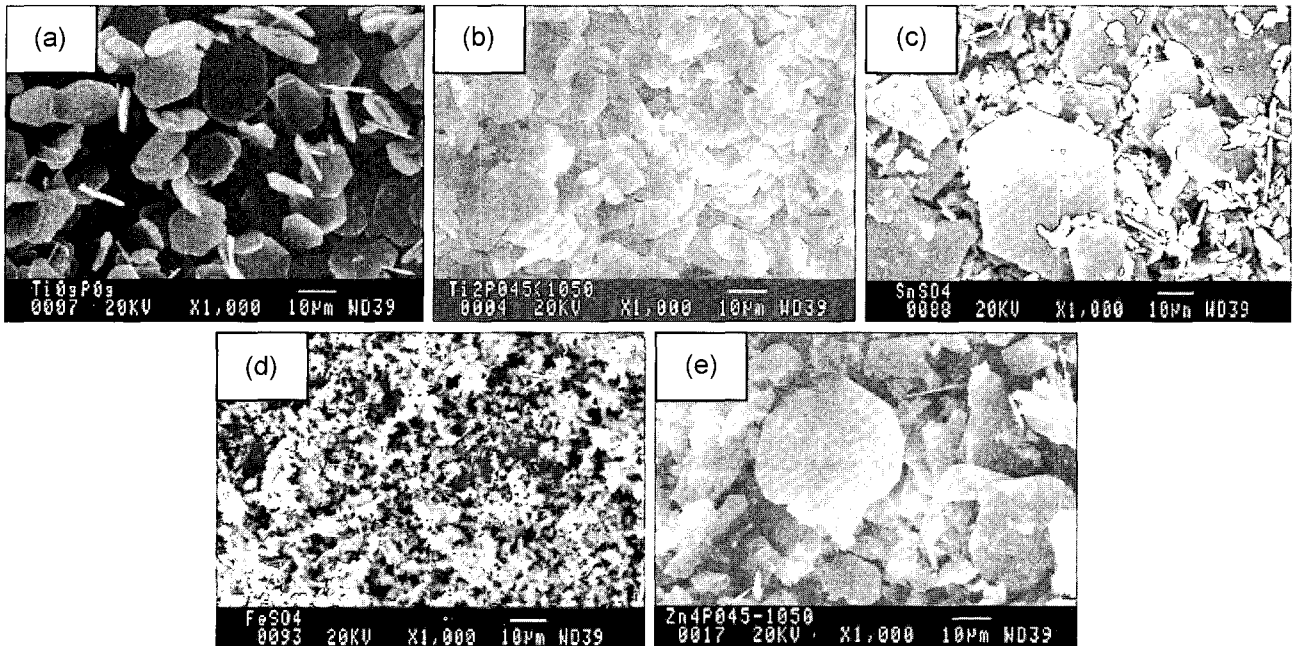


Fig. 7. SEM micrographs of flaky  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with additives; (a) non-addition, (b)  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , (c)  $\text{SnSO}_4$ , (d)  $\text{FeSO}_4$ , and (e)  $\text{ZnSO}_4$ .

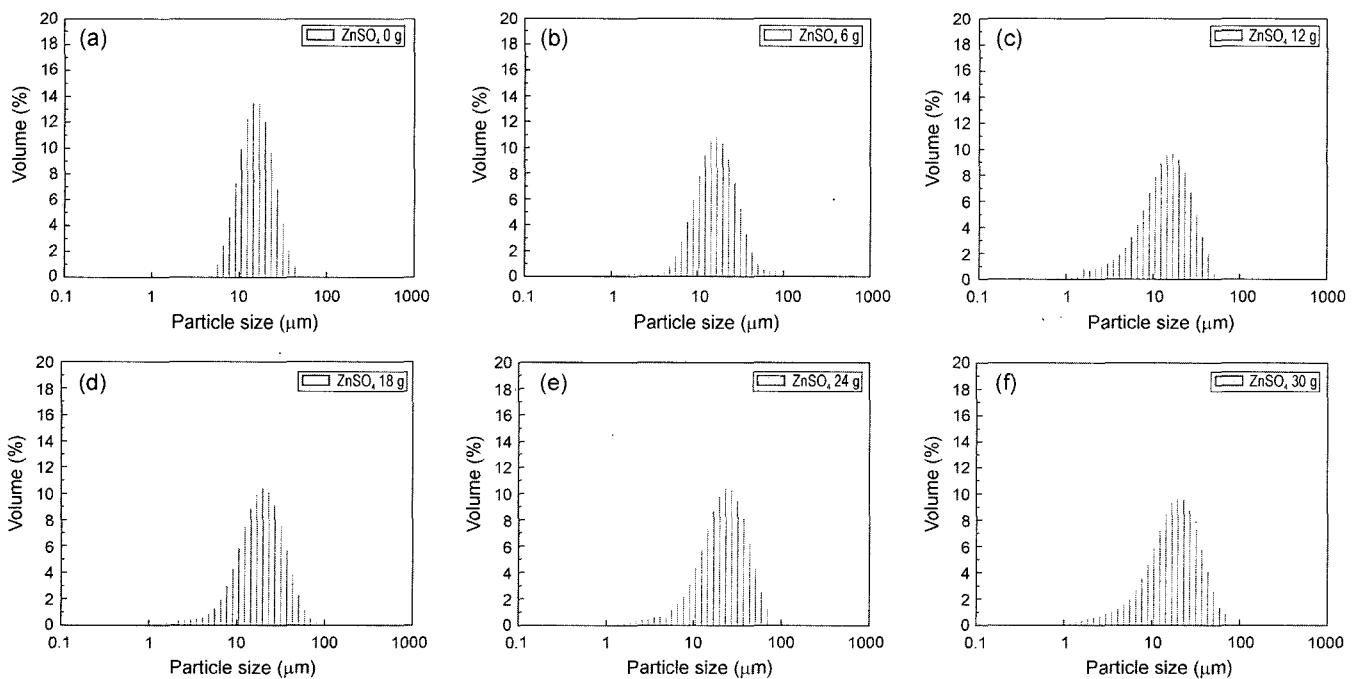


Fig. 8. Particle size distribution of flaky  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with amount of zinc sulfate; (a) 0 g, (b) 6 g, (c) 12 g, (d) 18 g, (e) 24 g, and (f) 30 g.

정체를 형성한 것으로 판단할 수 있다.  $\text{SnSO}_4$ 의 경우에는 판상체의 형태나 크기가 일정하지 않았고,  $\text{ZnSO}_4$ 의 경우에는 두께, 크기, 입도분포, 면의 평활도 면에서 진주안료 및 세라믹 재료로 적용 가능한 형태의 판상체를 관찰할 수 있었다.

일반적으로 첨가되는 첨가제는 핵생성을 유도해 결정핵을 생성시키는데, 다른 첨가제의 경우는 결정핵이 아닌 불순물로 작용하고,  $\text{ZnSO}_4$ 의 첨가에 의해 생성되는  $\text{ZnO}$ 의 경우에는 wurtzite 구조가 육방정계(hexagonal system)로  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  corundum 구조와 동일하게 육각 조밀 쌓임 구조를 취하여 기존의 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체에서 형태에서 크게 벗어나지 않으며, 색이 흰색으로 반투명한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 미량 첨가되면 투과율이 감소하고 판상 표면에서의 반사율이 증가하여 다른 첨가제에 비하여 안료로서의 광택이 증가할 것으로 기대된다.

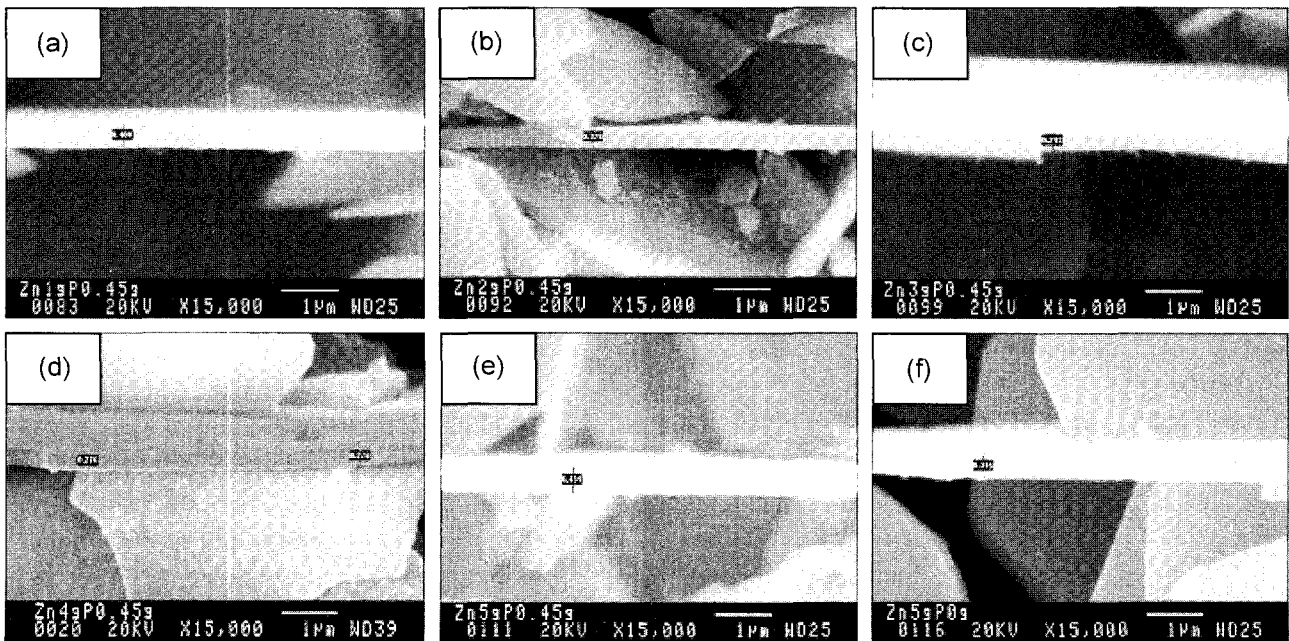
앞에서 살펴본 첨가제 중 황산아연의 첨가에 따른 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 형태적 특성변화를 살펴보았다. Fig. 8

은 황산아연 첨가량 변화에 따른 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 입도 분포도를 나타내었고, Table 1에 평균 입자크기를 정리하였다. 황산아연의 첨가량이 증가함에 따라 초기에는 평균입자크기가 증가하나, (f)의 경우에는 다소 감소한 것을 볼 수 있다. 이것은 첨가제의 다량 첨가로 인해 결정핵이 많이 생성되고, 그에 따라 결정성장에 필요한 nutrient의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 황산아연의 양에 따른 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체 입자의 두께를 측정한 SEM 사진이다. 황산아연이 6, 12g 첨가된 경우에는 판상체의 두께가 0.1~0.4  $\mu\text{m}$ 로 나타났지만, 표면상태가 다량의 불순물을 포함한 것으로 나타났고, 24g이 첨가된 경우에는 전체적으로 0.3  $\mu\text{m}$  이하의 두께에 평균 20  $\mu\text{m}$ 의 상당한 크기의 판상결정을 형성하였으며, 진주안료 및 세라믹 충전체의 요구조건을 충족시켰다. 기존에 두께감소를 위해 첨가하고 있는 인산나트륨<sup>19,20</sup>을 배제하고 순수하게 황산아연만 첨가한 경우(g)에서 볼 수 있듯이 불순물이 없는 깨끗한 표면 상태를 관찰할 수 있

**Table 1.** Changes of Size and Thickness of Flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystals as a Result of Zinc Sulfate Addition

No.	Zinc sulfate solution (g)	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Aggregation
1	0	18.774	0.1~0.3	No
2	6	15.612	0.1~0.3	Many
3	12	15.327	0.1~0.3	Many
4	18	18.002	0.1~0.3	Many
5	24	20.522	0.1~0.3	Many
6	30	16.758	0.1~0.5	No



**Fig. 9.** SEM micrographs of thickness of flaky  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals obtained by crystallization the aluminum sulfate gel with amount of zinc sulfate; (a) 6 g, (b) 12 g, (c) 18 g, (d) 24 g, (e) 30 g, and (f) 30 g (except for sodium phosphate).

었고, 두께나 크기도 인산나트륨 첨가 없이도 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 제조가 가능했다.

#### 4. 결 론

몇몇 전이금속의 황산염 첨가제를 사용하여 합성된 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 형태변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산철을 첨가하여 제조한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체는 다량의 산화철 불순물의 생성으로 판상체를 형성하지 못하였다.
2. 황산주석을 첨가하여 제조한 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체는 입도분포가 고르지 못해 산업적 적용을 할 경우 추가적인 분급공정이 필요하다.
3. 황산아연을 첨가하여 제조한 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체는 균일한 입도분포와 형태로 산업적 적용이 용이하며, 첨가량을 0~30 g 범위에서 조절하여 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 두께가 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 인산나트륨의 첨가 없이도 판상  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정체의 합성이 가능했다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 ‘기능성화학물질개발사업’ 과제 번호 KN-0443 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina"; pp 171-211, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, 1970.
2. 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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [4] 482-88 (1997).
3. T. Suzuki, S. Hishta, K. Oyoshi, and R. Souda, "Structure of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) Surface and Ti Deposited on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) Substrate; Caiciss AD Rheed Study," *Surf. Sci.*, **437** 289-98 (1999).
4. 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).
5. 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).
6. S. Hashimoto and A. Yamaguchi, "Formation of Porous Aggregations Composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets Using Potassium Sulfate Flux," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 335-39 (1999).
7. 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).
8. 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).
9. R. F. Hill, R. Danzer, and R. T. Paine, "Synthesis of Aluminum Oxide Platelets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [3] 514-20 (2001).
10. 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).
11. A. Cüneyt Taş, "Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 295-300 (2001).
12. X. Bokhimi, et al., "Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite," *J. Sol. Stats. Chem.*, **159** 32-40 (2001).
13. G. Gutierrez, A. Tega, and B. Johansson, "Theoretical Structure Determination of Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Phys. Rev. Series 3. B*, **65** 0121011-14 (2001).
14. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Aphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
15. 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).
16. 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 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003).
17. 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 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).
18. B. K. Park, H. S. Lee, Y. H. Kim, and J. M. Lee, "Preparation of Porous Boehmite Gel from Waste  $\text{AlCl}_3$  Solution (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [11] 864-71 (2004).
19. B. K. Park, J. M. Lee, D. S. Suhr, and K. S. Lim, "Preparation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Platelets from Aluminum Hydroxides Gel (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [8] 610-17 (2004).
20. B. C. Lippens, "Active Alumina," *European Research Center, Texaco Belgium N.V., Ghent, Belgium and J. J. Steggerda University of Nijmegen, The Netherlands* 4 171-211 (1970).