

γ - Al_2O_3 막의 미세구조 조절을 위한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 제조시 숙성의 영향

유승준* · 이정운 · 황운연 · 윤호성** · 박형상†

*서남대학교 공과대학 화학공학과

서강대학교 공과대학 화학공학과

**한국자원연구소 자원활용 소재연구부

(1997년 1월 30일 접수, 1997년 9월 11일 채택)

Effect of Aging among γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ Sol Preparation Steps Variables to Control Microstructure of γ - Al_2O_3 Particles

Seung-Joon Yoo*, Jung-Woon Lee, Un-Yeon Hwang, Ho-Sung Yoon** and Hyung-Sang Park†

*Department of Chemical Engineering, Seonam University

Department of Chemical Engineering, Sogang University

**Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

(Received 30 January 1997; accepted 11 September 1997)

요 약

본 연구는 γ - Al_2O_3 막의 미세구조 특성을 조절하기 위한 연구 목적의 일환으로 졸 제조 공정 변수의 영향을 고찰하였다. 알루미늄 이소프로폭사이드를 출발물질로 사용하여 가수분해/축중합반응, 숙성, 해고과정을 거쳐서 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸을 제조하였고, 600 °C의 열처리를 거쳐 고온에서 안정한 γ - Al_2O_3 입자를 제조하였다. 본 연구결과, 숙성이 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자 특성은 물론 γ - Al_2O_3 입자 특성에 이르기까지 큰 영향을 미침을 알았다. 숙성에 따라 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 및 γ - Al_2O_3 입자의 결정도의 증가, 비표면적 감소 및 평균 기공경 증가를 나타냈으며, 제조된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 입도분포를 조절할 수 있었다. 숙성에 의해 조절된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 입자의 특성은 소결처리후의 γ - Al_2O_3 입자 특성에 직결되는 결과를 가져왔으므로 γ - Al_2O_3 막의 미세구조 특성을 제어하기 위해서는 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 제조 공정 가운데 숙성의 영향이 중요하다는 사실을 밝혔다.

Abstract—In this study, we investigated the effects of sol preparation process variables in order to control microstructure characterization of γ - Al_2O_3 particles. Using aluminum isopropoxide as a starting material, we prepared γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol solution through the process of hydrolysis/polycondensation, aging, peptization and then manufactured stable γ - Al_2O_3 particles at high temperature through thermal treatment at 600 °C. As a result of this study, we knew that aging among the sol preparation step had an influence upon characterization of γ - Al_2O_3 particles as well as γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles. According to aging, we could control the crystallinity and microstructure of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ and γ - Al_2O_3 particles. And we could also control the size distribution of average γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol particle. The microstructure of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles controlled by aging had an influence the microstructure of γ - Al_2O_3 particles. Hence, we knew that the aging was the most important step to control microstructure of γ - Al_2O_3 membrane.

Key words: Sol-Gel, Hydrolysis, Polycondensation, Aging, Peptization, Microstructure, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, γ - Al_2O_3 , Membranes

1. 서 론

세라믹 막은 유기막에 비해 고온에서의 내열성, 내화학약품성 그리고 기계적 강도 및 빠른 투과속도 등 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 산업 공정으로의 적용이 확대되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고, 세라믹 막은 높은 제조비용과 막의 미세구조 조절의 어려움 때문에 유기 고분자 막에 비해 널리 이용되지 못하여 왔다. 그러나 최근 저온·액상의 졸-겔법에 의한 세라믹 막의 제조가 가능해짐에 따라 미세하고 균일한 기공 크기를 갖는 세라믹 막의 제조가 손쉽게 되어 이의 연구와 산업 공정으로의 적용이 활발히 이루어지고 있다[1].

졸-겔 공정에 의해 제조된 세라믹 막은 기공크기가 보통 2.5~수십 nm 범위로 기체분리 등 산업적으로 이용가치가 높으며, 열 안정성과 분리 선택성이 뛰어나고, 투과속도도 빠르기 때문에 최근에는 수소, 질소, 산소 및 NO_x , SO_x , CO_2 등의 환경오염 가스의 분리 처리를 목적으로 한 연구가 활발히 진행되고 있다[2, 3]. 특히 본 연구에서 연구 대상으로 한 γ - Al_2O_3 막의 경우, 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔지만 막의 분리특성을 향상시키기 위한 졸 제조 단계에서부터의 기초 연구보다는 촉매첨가제의 영향이나 소결특성에 의한 미세구조 특성 변화 등의 연구를 중심으로 진행되어 왔다[4]. 그러나 이러한 연구만으로는 γ - Al_2O_3 막의 미세구조를 조절하기 위한 근본적

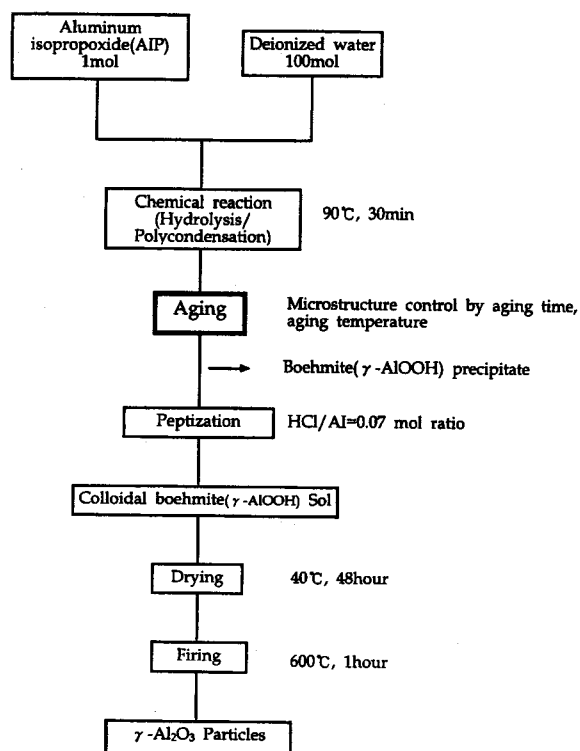


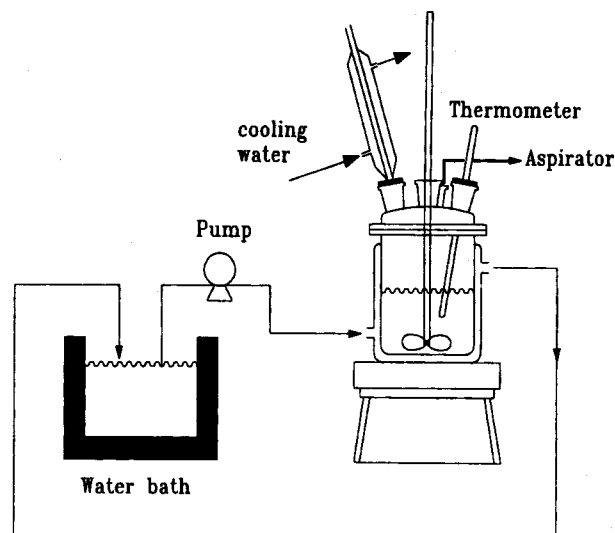
Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure.

인 접근은 될 수 없으며, 따라서 효과적이고 재연성있는 γ -Al₂O₃ 막의 제조는 매우 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 γ -Al₂O₃ 막의 미세구조 특성을 효과적으로 제어하기 위한 방안으로 γ -AlO(OH) 졸 제조 공정 단계에서의 입자특성의 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. Boehmite 졸의 제조 방법

Fig. 1은 출발물질로부터 γ -AlO(OH) 졸 용액과 γ -Al₂O₃ 입자를 얻기 위한 공정 단계별 개략도이다. 본 실험에서는 출발물질로 알루미늄 이소프로폭사이드[Al(OC₃H₇)₃, Fluka Chemie, AG]를 사용하여 탈이온화된 증류수와 반응시켰다. Fig. 2는 졸 제조 반응장치로서 반응기내에 적정량의 물(γ -Al₂O₃ 막 제조용으로 적합한 졸 농도 범위인 H₂O/Al의 몰 비를 100으로 고정[5])을 넣고, 항온조를 이용하여 반응기내의 물의 온도를 90 °C 온도로 유지시킨 후, 반응물인 알루미늄 이소프로폭사이드를 첨가하여 1,000 rpm으로 교반시켰다. 본 실험은 80 °C 이하에서 생성되는 3수화물[Al(OH)₃, Al₂O₃ · 3H₂O]의 생성을 억제하고, 화학반응시 발생하는 이소프로필 알코올을 제거하기 위하여 이소프로필 알코올의 비점(82.4 °C)이상인 반응온도에서 반응시켰고, 흡입기(aspirator)를 반응기에 부착하여 이소프로필 알코올의 생성과 동시에 제거하여 이로 인한 역반응을 방지하였다. 알루미늄 이소프로폭사이드와 물과의 가수분해 및 축중합반응속도는 대단히 빠르기 때문에 이 단계의 반응속도의 조절을 통한 γ -AlO(OH) 입자 및 γ -Al₂O₃ 입자 특성을 제어하기란 매우 어렵다. 그러므로 모든 실험조건에서 가수분해 및 축중합반응을 위한 반응조건을 90 °C, 30분으로 고정시켜 이 단계의 영향을 고정하였다. 이 단계에서 30분의 반응시간은 가열된 물에 알루미늄 이소프로폭사이드의 첨가시 발열반응으로 인해 상승한 반응기내 용액의 온도가 평형온도에 도달하는 시간으로 하였다. 따라서 가수분해와 축중합반응 이후에 진행되는 숙성시간은 30분 이후의 반응시간을 기준하였다. 숙성

Fig. 2. Schematic diagram of γ -AlO(OH) sol preparation apparatus.

조건은 90 °C, 96 °C의 숙성온도에서 숙성시간(1, 24, 48, 72시간)을 변화시키면서 그 영향을 고찰하였다. 또한 숙성 후, 얻어진 γ -AlO(OH) 시료의 상태는 응집되어진 침전상태로 졸 용액내 입자의 효과적인 분산을 위해서는 해교과정을 진행시켜야만 한다. 해교를 위해서는 Al³⁺이온과 착화합물을 형성하지 않는 산전해질을 선택하여야만 하는데, 본 실험에서는 낮은 농도에서 필요로 하는 전하효과를 띠게 하기 위하여 강전해질이면서 알루미늄이온과 착화합물을 형성하지 않는 염산(Merck, 32%)을 산전해질로 선택하여 해교과정을 진행시켰다. 이때 해교과정은 96 °C 해교온도에서 Yoldas[6]가 제시한 적정 산농도 범위인 0.07 HCl/Al의 몰 비로 고정시켰다.

2-2. 분석

분석에 이용된 γ -AlO(OH) 입자 상태는 숙성을 거쳐 제조한 γ -AlO(OH) 졸 용액을 일정 건조조건(40 °C, 48시간)에서 건조 후, 분석에 이용하였다. 숙성조건에 따른 γ -AlO(OH) 입자의 결정도는 X선회절 분석 장치(X-ray diffraction Analyzer, Rigaku, CuK α Filter)를 이용하여 다음 조건(Scanning speed 2°/min, 30 kV, 20 mA, 10 °C ≤ 2 θ ≤ 70° scanning range) 하에서 분석하였다. 또한 숙성에 따른 γ -AlO(OH) 입자내 결합기의 변화를 분석하기 위하여 적외선흡광분석(Fourier Transform-Infrared Spectrometer, MIDAS)을 수행하였으며 흡광분석을 위하여 KBr에 건조된 γ -AlO(OH) 입자를 200:1의 비율로 균일하게 혼합한 후, 400-4,000 cm⁻¹ 파수 범위에서 분석하였다. 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 시료에 일정 해교반응(0.07 HCl/Al molar ratio, 반응시간 24 hour, 반응온도 96 °C)을 진행시켜 얻은 졸 용액내 졸 입자의 크기 및 입도 분포를 분석하기 위하여 입도분석기(Particle Size Analyzer, Zetasizer 3000, Malvern instrument Ltd., U.K.)를 이용하여 다음 분석조건(10mW He-Ne laser, Wavelength 633 nm, 2-3,000 nm size range)에서 졸 용액내에 분산된 입자의 크기 및 분포를 분석하였다. 또한 숙성시간의 변화에 따른 γ -AlO(OH) 입자의 미세구조 특성변화를 분석하기 위하여 질소 흡·탈착 분석(N₂ adsorption/desorption Analyzer(BET), Micromeritics사, ASAP 2000)을 수행하였다. 이때 사용한 γ -AlO(OH) 분석시료는 숙성과 해교과정을 거쳐 제조한 γ -AlO(OH) 졸 용액을 40 °C에서 48시간 건조시킨 γ -AlO(OH) 입자 상태로 150 °C의 진공건조기(vacuum oven)하에서 11시간 degassing시킨 후, 0.2 g정도 채취하여 BET 분석을 수행하였다. 이밖에 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 시료에 일정 해교반응을 거

쳐 제조된 졸 용액내 포함된 잔류 이소프로필 알코올의 함량을 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, Shimadzu)로 분석하였다. 열처리 온도에 따른 γ -AlO(OH) 입자에서 γ -Al₂O₃ 입자로의 상전이 온도 및 질량감소를 분석하기 위해 열질량분석 장치(Thermogravimetric Analyzer, Dupont사, 9900)를 이용하여 분석하였다. 이때 시료는 숙성과 해교과정을 거쳐 제조한 γ -AlO(OH) 졸 용액을 40 °C에서 48 시간 건조시킨 γ -AlO(OH) 입자를 N₂ 분위기 하에서 30-750 °C 온도 범위까지 10 °C/min으로 승온시키면서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

γ -Al₂O₃ 입자는 기공이 매우 미세하고 다공도가 높으며, 비표면적이 넓어 분리막이나 촉매 또는 촉매의 담체 그리고 흡착제 등으로 많이 사용된다. 이러한 γ -Al₂O₃ 입자를 제조하기 위해서 γ -AlO(OH) 졸을 제조하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 γ -AlO(OH) 졸은 1 수화물(Al₂O₃ · H₂O)이기 때문에 3 수화물(Al₂O₃ · 3H₂O)에 비하여 소성시 발생하는 질량 감소를 20 % 정도 줄일 수 있고, 따라서 구조수(structural water)의 제거에 동반되는 수축 현상을 완화시키어 막 제조시 동반되는 균열을 크게 감소시킬 수 있기 때문이다[7]. 또한 추가적인 유기 첨가제 없이 지지체와의 접착력이 크고, 450-900 °C의 넓은 소성온도 범위에서 γ -Al₂O₃로 쉽게 전이되어, 그 제조가 용이하기 때문이다[8].

γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조 특성은 출발물질인 Al(OC₂H₅)₃로부터 γ -AlO(OH) 졸, 겔 그리고 γ -Al₂O₃ 입자로의 전이과정에 민감한 영향을 받는다. 그러므로 본 연구는 γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조 특성을 제어하기 위한 방안으로 먼저 γ -AlO(OH) 졸 제조 공정단계 가운데 숙성에 의한 영향을 고찰하고자 한다.

3-1. 숙성(Aging)에 따른 결정도의 영향

본 연구에서는 숙성에 의한 γ -AlO(OH) 입자 특성을 고찰한 결과, 숙성시간의 경과에 따라 졸 용액내의 γ -AlO(OH) 입자의 결정도 증가를 가져왔다. Fig. 3은 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 용액을 40 °C 건조온도에서 48시간 동안 건조시킨 후, γ -AlO(OH) 입자의 X선회절 분석결과로 숙성시간이 증가함에 따라 결정도가 낮은 pseudo-boehmite 구조에서 점차로 결정도가 향

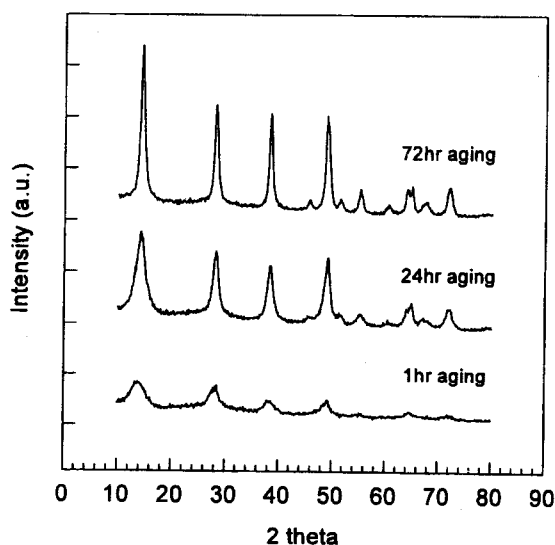


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of γ -AlO(OH) particles with various aging times at 96 °C aging temperature.

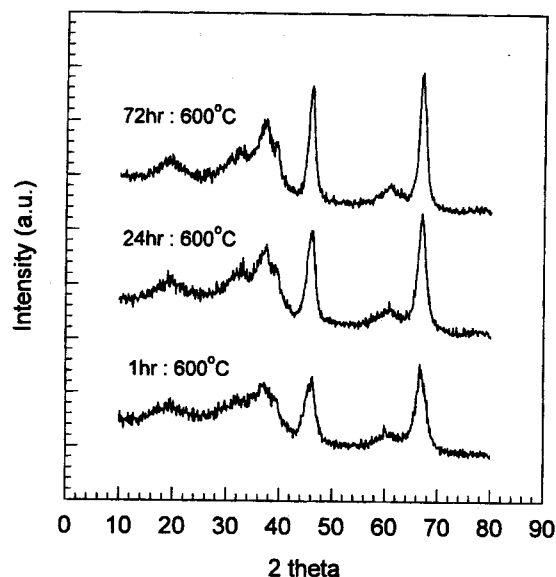


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of γ -Al₂O₃ particles heat-treated at 600 °C with various aging times at 96 °C aging temperature.

상된 crystalline-boehmite 구조로 전이됨을 알 수 있다. Fig. 4는 이 γ -AlO(OH) 입자를 600 °C에서 1시간 동안 열처리하여 얻은 γ -Al₂O₃ 입자의 X선회절 분석결과이다. 분석결과, Fig. 3의 γ -AlO(OH) 입자의 결정도에 따라 600 °C 열처리하여 얻은 γ -Al₂O₃ 입자의 결정도가 결정되고 있음을 알 수 있다. 이는 숙성에 따라 결정된 γ -AlO(OH) 입자의 특성이 최종적인 γ -Al₂O₃ 입자의 특성에도 그대로 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

Fig. 5는 96 °C 숙성온도에서 숙성시간에 따른 적외선흡광 분석결과로 40 °C에서 48시간 건조시킨 γ -AlO(OH) 입자를 KBr에 0.5 wt% 혼합시킨 후, 400-4,000 cm⁻¹ 파수범위에서 분석한 결과이다. 문헌[9]에 의하면 495, 630, 750 cm⁻¹의 3개의 흡수띠는 γ -AlO(OH)내 Al-O-에 의한 흡수띠이고, 1,075 cm⁻¹의 흡수띠는 Al-OH의 흡수띠로 알려져 있다. 본 실험결과, Fig. 5와 같이 숙성시간이 증가함에 따라 1,075 cm⁻¹의 Al-OH 흡수띠와 400-1,000 cm⁻¹ 범위의 Al-O- 흡수띠의 세

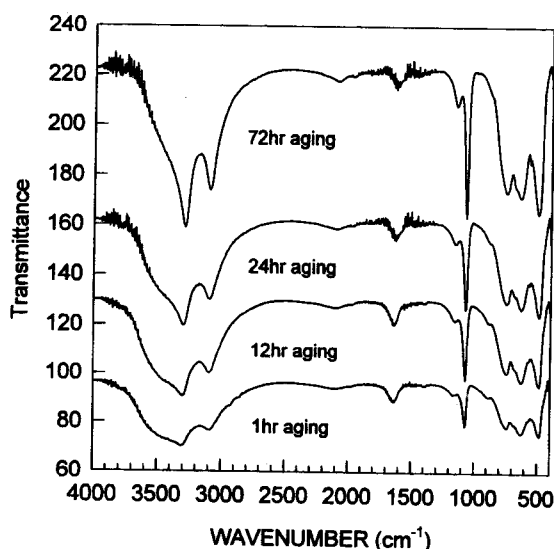


Fig. 5. IR spectra of γ -AlO(OH) particles with various aging times at 96 °C aging temperature.

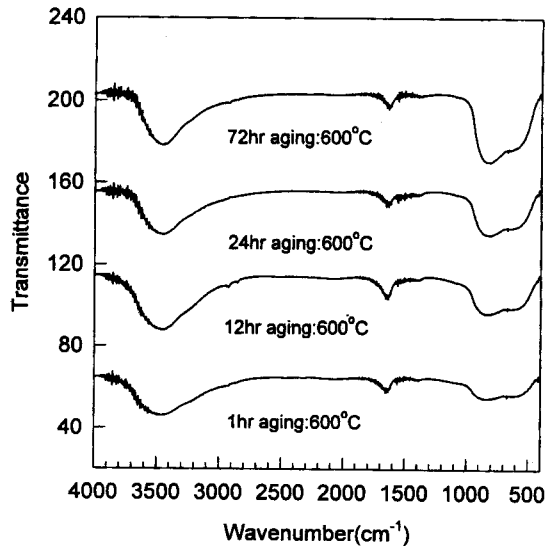


Fig. 6. IR spectra of γ -Al₂O₃ particles heat-treated at 600 °C with various aging times at 96 °C aging temperature.

기가 증가되고 있다.

Fig. 6은 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 졸 입자를 600 °C에서 1시간 동안 소결 처리시킨 γ -Al₂O₃ 입자의 적외선흡광 분석결과이다. 이 분석결과, 숙성시간이 증가될수록 γ -Al₂O₃ 입자의 결합기에 의해 나타나는 548, 880 cm⁻¹ 흡수띠가 점차 증가하고 있다. 이는 X선회절 분석결과와 마찬가지로 숙성에 의해 결정된 γ -AlO(OH) 입자의 특성이 소결처리후에도 그대로 영향을 미치기 때문이다.

Fig. 7은 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 용액에 대하여 일정 해교반응(0.07 HCl/Al molar ratio, 반응시간 24 hour, 반응온도 96 °C) 후, 형성된 졸의 상태를 나타내는 사진이다. 이 결과에서 보면 숙성시간의 증가에 따라 γ -AlO(OH) 졸 용액 내 졸 입자의 투광도가 점차로 감소되고 있다. 이는 숙성시간의 증가에 따라 커진 γ -AlO(OH) 입자에 의해 빛의 산란도가 증가되어 투광도의 감소로 나타나기 때문이다. Fig. 8은 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 졸 용액내 입자의 크기와 분포를 입도분석기(Zetasizer, Malvern)로 분석한 결과이고 Table 1은 Fig. 8의 입도분석 결과의 평균입자크기를 정리한 표이다. 이 분석결과에서 보면 96 °C 숙성온도 조건에서 1-72시간 범위의 숙성시간 증가에 따라 평균입자크기가 26.3-294.0 nm로 증가함을 알 수 있으며,

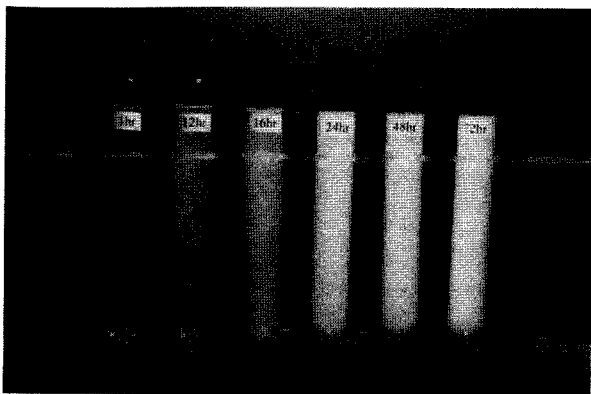


Fig. 7. Photograph of γ -AlO(OH) sol with various aging time at 96 °C aging temperature.

Table 1. Average particle diameters of γ -AlO(OH) particles with various aging times at 96 °C aging temperature

Aging time(hour)	Average particle diameter(nm)
1	26.3
12	60.1
16	213.6
24	215.7
48	235.2
72	294.0

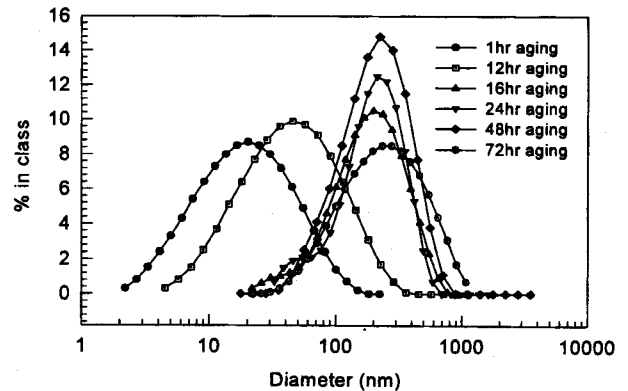


Fig. 8. Particle size distribution of γ -AlO(OH) sol with various aging time at 96 °C aging temperature.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 졸-겔법에 의해 제조된 γ -AlO(OH) 졸 용액의 입도분포가 균일함을 알 수 있다.

3-2. 숙성(Aging)에 따른 미세구조의 영향

Fig. 9, 10은 90, 96 °C의 숙성온도에서 숙성시간 변화에 따른 γ -AlO(OH) 입자의 비표면적과 평균기공경의 변화를 질소 흡·탈착 분석장치(BET)로 분석한 결과이다. Fig. 9는 숙성시간에 따른 γ -AlO(OH) 입자의 비표면적 변화이고, Fig. 10은 γ -AlO(OH) 입자의 평균기공경의 변화이다. Fig. 9, 10의 분석결과를 보면 90 °C 숙성온도의 경우, 24시간을 기점으로 미세구조 특성변화가 구별되어 나타나고 있는 반면, 96 °C 숙성의 경우 16시간에서 미세구조 변화가 구별되고 있

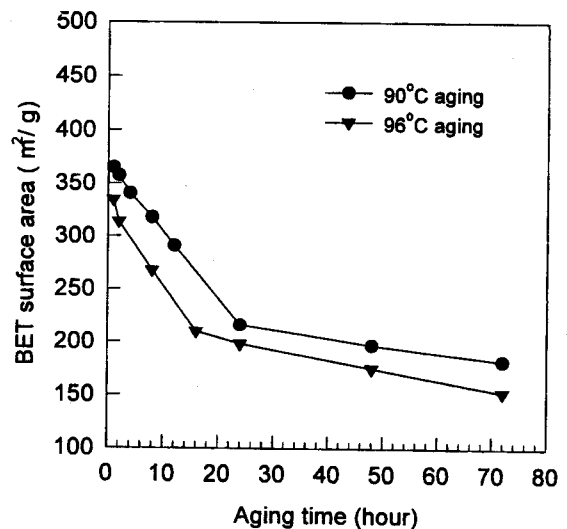


Fig. 9. Variation of BET surface areas of γ -AlO(OH) particles with various aging times at two different aging temperatures.

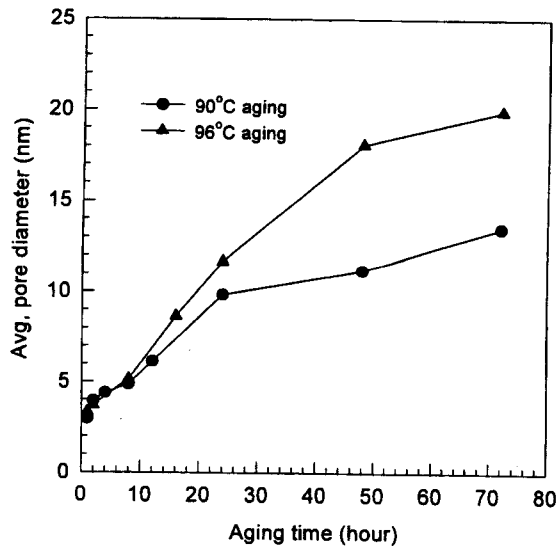


Fig. 10. Variation of average pore diameters of γ -AlO(OH) particles with various aging times at two different aging temperatures.

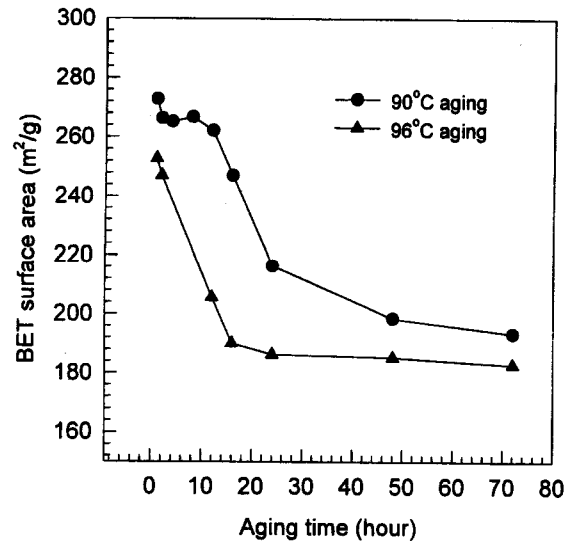


Fig. 11. Variation of BET surface areas of γ -Al₂O₃ particles heat-treated at 600 °C with various aging times at two different aging temperatures.

다. 이처럼 숙성시간에 따라 미세구조 변화가 서로 다른 기울기를 갖는 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다.

숙성초기 단계의 경우, 미세구조의 급격한 변화를 가져오는 반면 숙성후기 단계에서는 미세구조의 완만한 변화를 보이고 있다. 이는 졸 입자 특성의 변화가 숙성초기와 후기단계에 걸쳐 서로 다른 메커니즘을 거치고 있음을 보이는 결과로 숙성초기의 경우, 초기의 빠른 가수분해와 축중합반응으로 형성된 결정도가 낮은 pseudo-boehmite내에 잔류하고 있던 OR기가 숙성초기에 가수분해와 축중합반응을 진행시키게 됨과 동시에 입자간 축중합반응의 진행으로 결정도가 향상된 crystalline-boehmite로 전이되어 급격한 미세구조 특성변화가 나타난 것으로 보인다. Yoldas[10]에 따르면 80 °C 이상의 가열된 물과의 가수분해 후, 형성된 pseudo-boehmite 상내에 약 5-6%의 OR기를 내포하고 있다고 보고하였다. 본 실험에서도 숙성 후, 일정 해교반응(0.07 HCl/Al molar ratio, 반응시간 24 hour, 반응 온도 96 °C)을 거쳐 제조한 졸 용액내에 포함하고 있는 잔류 OR기를 기체 크로마토그래피로 분석한 결과, 숙성시간에 따라 Table 2와 같이 0-7%의 이소프로필 알코올의 함량이 검출되었다. 이 분석결과를 보면 졸 용액내 잔류하고 있는 이소프로필 알코올의 양이 숙성시간이 증가함에 따라 감소하다가 48시간 숙성시간 이후에는 전혀 검출되지 않고 있다.

숙성후기 단계의 경우, Table 2의 분석결과에서 보는 바와 같이 잔류 OR기가 졸 용액내에서 대부분 제거되었으므로 잔류 OR기의 추가적인 가수분해 및 축중합반응의 진행으로 입자특성 변화가 발생한다고 설명하기 어렵다. 그렇지만 Fig. 3의 X선회절 분석결과와 Fig. 5의 적외선흡광 분석결과에서 보면 이 숙성기간에도 Al-OH기

와 Al-O기의 생성이 계속 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 입자의 성장메커니즘이 주로 작은 입자들이 입자간 축중합반응에 의해 응집하고 성장하여 polycrystalline-boehmite 입자로 전이되므로서 미세구조 특성변화가 숙성초기에 비해 완만한 기울기를 보이고 있다.

Fig. 11은 90, 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 졸 입자를 600 °C 소결 처리하여 얻은 γ -Al₂O₃ 입자의 비표면적의 변화이고, Fig. 12는 γ -Al₂O₃ 입자의 평균기공경의 변화이다. 이 결과에서 보면 숙성시간에 따라 γ -AlO(OH) 입자의 미세구조 특성 변화와 유사한 경향을 나타내고 있다. 즉, 결정도의 영향과 마찬가지로 최종적인 γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조 특성도 γ -AlO(OH) 졸 입자의 미세구조 특성에 의해 결정되고 있음을 보인다. 이는 γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조가 결국 숙성에 의해 제어 가능함을 보이는 결과로 숙성이 중요한 공정변수임을 확인해 주는 결과이다.

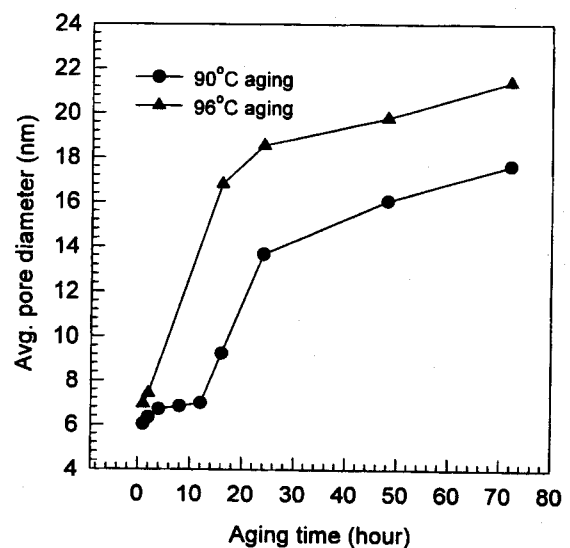


Fig. 12. Variation of average pore diameters of γ -Al₂O₃ particles heat-treated at 600 °C with various aging times at two different aging temperatures.

Table 2. Content of residual isopropyl alcohol contained in sol solution after aging-peptization steps

Aging time(hour)	Concentration of isopropyl
1	0.104
12	0.093
16	0.069
24	0.027
48	0
72	0

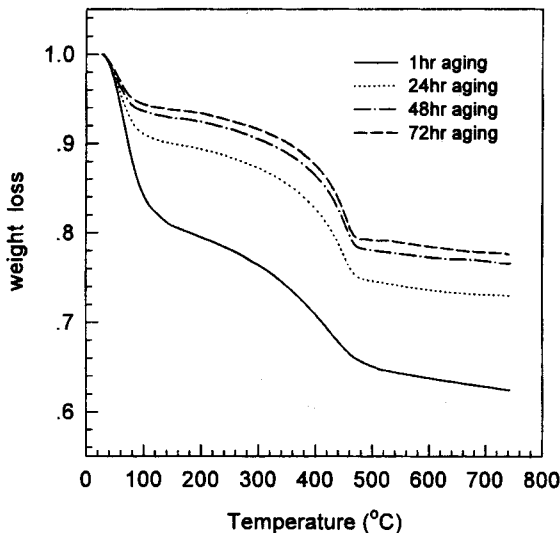


Fig. 13. Comparison of TGA curves of γ -AlO(OH) particles with various aging times at 96 °C aging temperature.

Fig. 13은 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 입자를 40 °C에서 48시간 건조시킨 후, 질소 분위기 하에서 열질량분석 장치(TGA)를 이용하여 얻은 열적 거동으로, 약 100 °C 내외에서 γ -AlO(OH) 입자표면에 흡착된 물이 제거되는 단계와 467 °C 부근에서는 구조수(structural water)가 제거되는 단계로 상전이가 이루어지고 있음을 볼 수 있다. Fig. 13에서 보면 숙성시간을 변화시켜 제조한 γ -AlO(OH) 입자의 열적 거동이 100 °C 근처의 흡착수가 제거될 때 서로 다른 거동을 보이고 있다. 즉, 숙성시간이 증가함에 따라 제거되는 흡착수의 양이 감소하고 있다. 이는 Fig 9, 11의 질소 흡착·탈착 분석결과와 같이 숙성시간의 증가에 따라 입자가 성장하면서 비표면적의 감소를 가져와 표면에 흡착된 흡착수(absorbed water)의 양이 감소하여 나타난 결과이다. 반면에 γ -Al₂O₃로 전이되는 과정에서 구조수의 제거로 인한 질량감소는 이론적인 값과 모두 일치하고 있다. 즉, γ -AlO(OH)의 분자량이 59.99 g/mol이며, γ -Al₂O₃의 분자량은 101.96 g/mol이므로, 식 (1)과 같이 전이될 때의 질량감소는 18.02 g/mol로서 이론적으로 15.02 %가 이루어지는데, 본 실험에서도 구조수의 제거는 숙성조건에 관계없이 모두 γ -Al₂O₃가 생성되는 온도인 467 °C 근처에 도달할 때까지 질량감소가 15-16 %정도 이루어지고 있다.



Fig. 13의 분석결과에서 보면 숙성시간의 증가에 따라 흡착수를 제거하는데, 필요한 가열 온도점이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 숙성으로 인하여 입자의 비표면적이 감소되고, 이에 따라 입자표면에 흡착된 흡착수의 양이 줄어드는 현상으로 숙성시간의 증가에 따라 비표면적의 감소량만큼 흡착수의 양이 줄어들므로 낮은 가열온도에서도 충분히 흡착수를 제거할 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온에서 안정한 γ -Al₂O₃ 막의 미세구조 특성을 조절하기 위한 목적으로 막 제조에 수반되는 졸 제조공정 변수의 영향을 고찰하여 숙성이 γ -AlO(OH) 졸 입자와 γ -Al₂O₃ 막의 미세구조 특성에도 중대한 영향을 미침을 밝혔다. 숙성에 따라 γ -AlO(OH) 입자는 결정도 변화는 물론 평균기공경 증가 및 비표면적 감소 등 미세구조 특성에도 큰 변화가 나타났다. 특히 γ -AlO(OH) 입자의 미세구조 특성이 숙성시간에 따라 다른 기울기를 보였다. 숙성 초기의 경우, 결정도가 낮은 pseudo-boehmite 상내에 잔류하고 있던 -OR기가 숙성시 추가적인 가수분해와 축중합반응이 진행됨과 동시에 입자간의 축중합반응의 진행으로 -OH기와 -O-기의 생성이 증가되어 crystalline-boehmite 상으로 전이되므로 입자의 미세구조 특성변화가 급격히 발생한 반면, 숙성 후기단계의 경우, 졸 용액내 잔류하던 OR기는 모두 제거되어 주로 생성된 입자가 입자간 축중합반응으로 응집하고 성장하여 좀더 dense하고 크기가 큰 polycrystalline-boehmite 입자로 전이되므로 숙성초기 단계에 비해 미세구조 특성변화가 완만하게 나타났다.

이러한 숙성에 따른 졸 입자의 미세구조 특성변화는 소결 처리하여 얻은 γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조 특성변화에도 직결되고 있음을 볼 때, γ -Al₂O₃ 막으로의 적용시 막의 분리특성을 개선하기 위해서는 졸 제조단계의 숙성의 영향을 고찰하는 것이 중요함을 알았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구사업(핵심전문과제 KOSEF 941-1100-007-2)으로 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Chan, K. C. and Brownstein, A. K.: *Ceramic Bulletin*, **70**(4), 703 (1991).
2. Larcot, A., Fabre, J. P., Guizard, C. and Cot, L.: *J. Memb. Sci.*, **39**, 203(1988).
3. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Memb. Sci.*, **66**, 271(1992).
4. Lin, Y. S. and Burggraaf, A. J.: *J. Memb. Sci.*, **79**, 65(1993).
5. Yoldas, B. E.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289(1975).
6. Yoldas, B. E.: *J. Mat. Sci.*, **10**, 1856(1975).
7. Yoldas, B. E.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803(1973).
8. Leenaars, A. F. M., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077(1984).
9. Ed. Wilson, M. J.: "Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods", CHAPMAN & HALL(1994).
10. Yoldas, B. E.: "Molecular and Microstructural Effects of Condensation Reactions in Alkoxide-Based Alumina Systems", eds. Mackenzie, J. D. and Ulrich, D. R., John Wiley & Sons, 333(1988).