

졸-겔법에 의한 γ - Al_2O_3 입자 제조시 수반된 해교반응에 관한 연구

유승준* · 이정운 · 황운연 · 윤호성** · 박형상†

*서남대학교 공과대학 화학공학과

서강대학교 공과대학 화학공학과

**한국자원연구소 자원활용·소재연구부

(1998년 2월 16일 접수, 1998년 8월 26일 채택)

A Study on the Peptization Reaction Accompanied with γ - Al_2O_3 Particles Preparation by Sol-Gel Method

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 16 February 1998; accepted 26 August 1998)

요 약

앞에서 보고한 논문[1]에서 졸 제조 공정단계 가운데 숙성이 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자는 물론 열처리 후의 γ - Al_2O_3 입자의 미세 구조 특성에 큰 영향을 미침을 밝혔다. 본 연구는 졸-겔법에 의한 γ -알루미나 입자 제조시 졸 제조 공정 가운데 숙성에 이어 연속공정인 해교반응이 γ - Al_2O_3 입자 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 연구결과, 해교반응에 따른 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 및 γ - Al_2O_3 입자의 결정구조 및 미세구조 특성은 변화하지 않았으며, 해교반응 초기에 평균 기공경의 일부만 감소하였다. 이는 응집된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자 표면에 흡착된 H_2O 분자가 가해진 산전해질의 H_3O^+ 이온에 의해 치환되어 입자간 전하반발 효과가 발생되어 응집 입자간에 형성되었던 거대기공이 사라졌기 때문이다. 여기서 해교반응은 수소결합과 olation 결합에 의해 결합 응집된 입자들이 산전해질의 H_3O^+ 이온에 의해 끊어져 나타난 현상으로 보인다. γ - Al_2O_3 입자 제조를 위한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 제조공정의 영향을 종합해 보면 해교반응은 전해질 첨가로 미세하게 분산된 졸을 만들기 위한 공정이고, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 및 γ - Al_2O_3 입자의 미세구조 특성은 주로 숙성에 의해 조절 가능함을 알았다.

Abstract— In the previous study[1], we showed that the microstructure of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ and γ - Al_2O_3 particles was affected by aging stage in the γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol preparation process. We investigated the effects of peptization as a continuous process after aging in γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol preparation process on characterization of γ - Al_2O_3 particles in this study. From the results, we found that there was no crystallinity and microstructure changes of γ - Al_2O_3 particles as well as γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles according to peptization. But there was a decrease of average pore diameter in γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles at the beginning of the peptization. It shows that the adsorbed H_2O molecules on agglomerated γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles were replaced by H_3O^+ of added peptization agent and then γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles were repulsed against each other. As the result, the macropores within γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles disappeared. Here, the peptization phenomenon occurred since agglomerated particles binded hydrogen bonds and olation bonds have been broken their bonds by the added H_3O^+ , there was happened to be peptization phenomenon. In summary, we concluded that microstructure of γ - Al_2O_3 particles was controlled by aging stage in sol preparation process and peptization was the process of finely suspended γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol preparation.

Key words : Sol-Gel Method, Aging, Peptization, Microstructure, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, Olation, Partial Charge Model, γ - Al_2O_3 Particles

1. 서 론

막 분리기술은 기존의 분리공정인 증류, 결정화, 여과, 용매추출 등과 비교하여 자본과 에너지를 크게 절약할 수 있는 분리기술로서

배출가스의 처리를 비롯하여 식품, 제약 및 전자 산업 등에 이르기 까지 그 활용 범위가 매우 넓어 산업적으로 그 중요성이 점차 크게 부각되고 있다[2]. 막(membrane)은 크게 유기막과 무기막 그리고 유·무기 복합막 등으로 나눌 수 있는데, 이 가운데 무기막은 고온의 혼합기체를 분리하고자 할 때, 고온가스의 상변화를 수반하지 않으므로 잠열에 의한 에너지 손실을 크게 감소시킬 수 있으며 또한 현열

†E-mail : hspark@ccs.sogang.ac.kr

을 떨어뜨리지 않고 고온가스를 분리 배출하므로 고온공정에 직접 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다[3]. 그러나 무기막은 유기막에 비해서 높은 제조 비용과 막을 형성하는 입자의 미세구조의 조절의 어려움, 그리고 소성시 균열이나 비틀림의 발생 등으로 인해 국내외적으로 널리 사용되지는 못하고 있는 실정이다[4]. 본 연구는 이러한 무기막을 구성하는 입자의 미세구조 조절의 어려움을 극복하기 위한 연구목표로 졸-겔법에 의한 졸 제조반응의 영향을 고찰하고, 졸 제조 공정변수의 영향을 정량화하고자 하였다. 연구대상으로 무기막 가운데 널리 이용되는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 막의 미세구조 특성을 효과적으로 조절하기 위한 연구목적의 일환으로 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 제조 단계에서부터 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 특성을 조절하고자 하였다.

본 연구에서 선택한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자는 기공크기가 미세하고, 열 안정성이 뛰어나며 기공률도 높아서 분리막의 대상으로 적합하다. 본 연구에서 채택한 졸-겔법에 의한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 제조는 가수분해 및 축중합반응과 숙성 및 해교, 그리고 열처리 과정을 거쳐 이루어지는데, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 제조과정을 통한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 미세구조 특성을 제어하는 연구는 국내외적으로 아직 미흡한 실정이다. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 미세구조 특성은 금속알콕사이드의 출발물질로부터 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 그리고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자로의 전이과정에 따라 민감한 영향을 받으므로 각 전이단계별 영향의 고찰은 최종적인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 특성제어를 위해 필수적이라 사료된다. 본 연구는 이러한 연구목표를 가지고 출발하였으며 각 단계별 전이과정의 영향 가운데 우선적으로 진행되는 졸 제조 공정에 의한 영향을 고찰하고자 한다. 앞의 연구[1]에서 본 연구자들은 졸 제조 공정 가운데 숙성이 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자는 물론 최종적인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 특성에 큰 영향을 미침을 밝혔다. 본 연구에서는 이러한 일련의 연구로서 숙성에 이어 연속공정인 해교반응의 영향을 고찰하여 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 제조 공정 전반에 의한 최종적인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. Boehmite 졸의 제조 방법

Fig. 1은 출발물질로부터 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 용액과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자를 얻기 위한 공정단계별 개략도이다. 본 실험에서 이용한 졸 제조 반응장치는 앞의 연구논문[1]에서 이용한 반응 장치를 그대로 이용하였다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자의 제조를 위한 출발물질은 알루미늄 이소프로폭사이드[$\text{Al(OC}_3\text{H}_7)_3$, Fluka Chemie, AG]를 사용하였으며, 반응에 사용되는 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 반응기내에 적정량의 물($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 막 제조에 적합한 $\text{H}_2\text{O/Al}$ 의 몰 비를 100으로 고정[5])을 넣고, 항온조를 이용하여 반응기내의 온도를 적정온도로 유지시킨 후, 알루미늄 이소프로폭사이드를 첨가하여 1,000 rpm으로 교반시키면서 가수분해 및 축중합반응을 진행시켰다. 가수분해와 축중합반응은 일정조건(90 °C)에서 30분간 진행한 후, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자 특성을 조절하기 위하여 숙성조건(96 °C에서 1, 24시간)을 변화시켰다. 숙성 후, 연속적으로 해교반응을 위해 산전해질(HCl)을 첨가하였고, 여러 해교반응 변수에 따른 영향을 고찰하였다.

2-2. 분석

분석에 이용한 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료는 주로 일정 숙성조건(96 °C, 1시간)하에서 처리된 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료를 이용하였다. 이는 본 실험에서 얻은 가장 미세한 입자크기 범위의 졸을 준비하기 위한 조건이기 때문이다. 그러나 XRD분석의 경우, 결정도의 판별을 용이하게 하기 위하여 96 °C, 24시간 숙성시킨 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 시료를 이용하였다.

일정 숙성조건(96 °C, 1시간)에서 제조한 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료에 해교

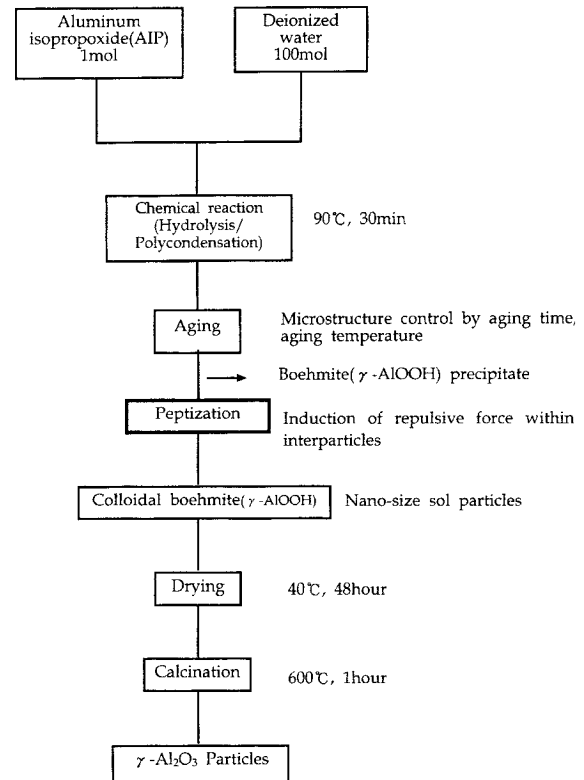


Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure.

변수(산전해질의 농도, 해교온도, 해교시간)에 따른 졸 입자의 크기 및 입도 분포를 분석하기 위하여 입도분석기(Particle Size Analyzer, Zetasizer 3000, Malvern instrument Ltd., U.K.)를 이용하여 10 mW He-Ne laser, Wavelength 633 nm, 2-3,000 nm size range의 분석조건에서 용액 내에 분산된 입자의 크기 및 분포를 측정하였다. 또한 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자의 제타전위(Zetapotential) 측정을 위해 제타전위 측정장치(Zetapotential Measuring Analyzer, Zetasizer 3000, Malvern instrument Ltd., U.K.)를 이용하여 pH 범위를 6-11로 변화시키면서 각 pH에 따른 제타전위를 측정하였다. 이때 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료는 일정량을 KCl 전해질에 희석시킨 후, HCl과 KOH 용액으로 pH를 조절해가면서 각 pH에 따른 제타전위를 측정하였다.

Al 배위체를 확인하기 위하여 ^{27}Al Magic Angle Spinning NMR (Bruker MSL200 solid state FT NMR Spectrometer, 자기장: 4.7 T, Frequency: 52.2 MHz, Spinning speed: 2.8-3.1 KHz) 분석을 수행하였다. 분석에서 사용한 표준물질은 $\text{Al(NO}_3)_3$ 수용액 0.1 M으로 보정한 상태에서 chemical shift가 나타날 때까지 scanning하였다. 분석에 이용된 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자는 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 제조한 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료를 동일한 해교조건(96 °C, 24시간)으로 해교시켜 건조한 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자 상태이다.

해교조건에 따른 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자의 결정도는 X선회절분석 장치(X-ray diffraction Analyzer, Rigaku, $\text{CuK}\alpha$ Filter)를 이용하여 다음 분석조건(Scanning speed $2^\circ/\text{min}$, 30 kV, 20 mA, $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ scanning range) 하에서 수행하였다. 분석에 이용된 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자는 96 °C 숙성온도에서 24시간 숙성시킨 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 시료를 해교온도에 따른 결정도를 분석하기 위하여 두 가지 해교온도(30 °C, 96 °C) 조건에서 일정시간(24시간) 해교를 진행시켜 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 용액을 제조하였으며 일정 건조조건(40 °C, 48시간)에서 처리 후, 분석에 이용하였다.

또한 해교시간 변화에 따른 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자의 미세구조 특성을 분

석하기 위하여 질소 흡·탈착 분석(N_2 adsorption/desorption Analyzer (BET), Micromeritics사, ASAP 2000)을 수행하였다. 이때 사용한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 분석시료는 숙성과 해교반응을 거쳐 제조한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액을 40 °C에서 48시간 건조시킨 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자 상태로 150 °C의 진공건조기(vacuum oven) 하에서 11시간 degasing시킨 후, 질소 흡·탈착 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 알루미늄 이소프로폭사이드를 출발물질로 하여 가수분해 및 축중합반응과 숙성 및 해교반응을 거쳐 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액을 제조한 후, 열처리 공정을 거쳐 γ - Al_2O_3 입자를 제조하였다. 앞의 연구[1]에서 이미 숙성에 의해 결정된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자 특성이 최종적인 γ - Al_2O_3 입자의 특성에 큰 영향을 미침을 보였다. 해교는 숙성에 이어 연속적으로 이루어지는 공정인데, 본 연구에서는 해교반응이 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 및 γ - Al_2O_3 입자의 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

숙성을 거친 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 침전용액을 입자가 미세하고 균일하게 분산된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액으로 전환시키기 위해서는 해교반응을 거친다. 해교반응은 숙성을 통하여 생성된 응집된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 침전용액에 산 또는 염기의 전해질을 첨가하여 입자간 전하반발력을 유도하여 분산된 안정한 콜로이드 졸 상태로 만드는 과정이다. 해교반응에 있어서 첨가하는 전해질의 선택[5]은 알루미늄 이온과 착화합물을 형성하지 않는 산을 선택하여야만 하는데, 이러한 전해질로는 무기산으로 HCl , HNO_3 , HClO_4 등이 있다. 본 연구에서는 낮은 농도에서 필요로 하는 전하효과를 발생시키기 위하여 강전해질이면서 알루미늄 이온과 착화합물을 형성하지 않는 염산을 산전해질로 선택하여 해교반응을 진행시켰다.

γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 구조[6]는 Fig. 2와 같이 수소결합과 -OH기에 의한 olation 결합[5]에 의해 입자간에 결합되어 큰 응집입자를 이루고 있다. 해교반응 과정은 산전해질 첨가로 가해진 H_3O^+ 이온이 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 OH기와 결합하게 되어 수소결합이 끊어져 나타난다. 또한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 응집입자 표면에 수화된 물분자가 H_3O^+ 에 의해 치환됨에 따라 OH의 부분전하, $\delta(\text{OH})$ 가 초기에 음전하의 상태에서 양전하로 증가하여 양전하를 갖는 Al이온과의 olation 결합이 끊어져 식 (1)과 같이 해교현상이 일어난다. 이 밖에도 반데르 바알스 인

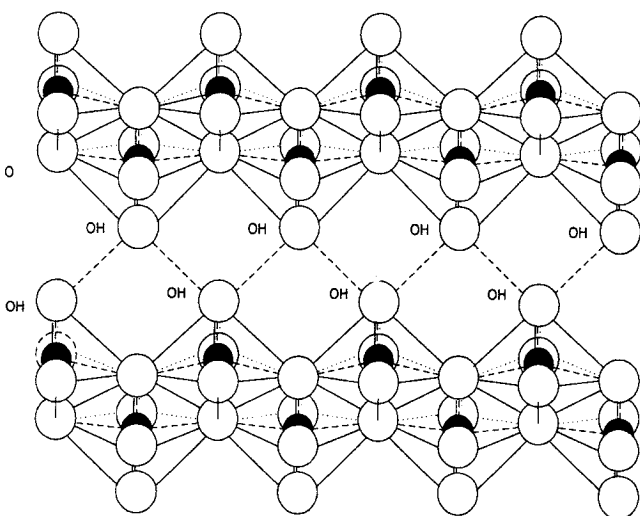


Fig. 2. Structure of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$; small circle=Al, large circle=O or OH, dashed line=hydrogen bond[6].

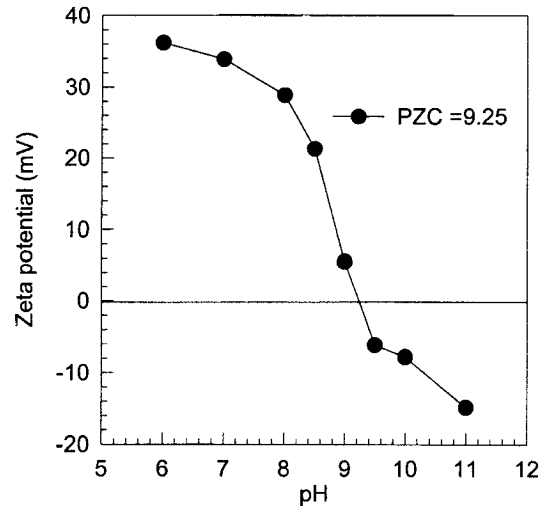
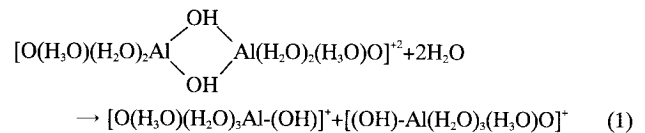


Fig. 3. Zetapotential curves of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particle prepared after 96 °C, 1 hour aging treatment. The PZC is the pH at $\zeta=0$ mV.

력에 의한 결합이 가능하겠지만 다른 결합력에 비해 미약하므로 무시하였다.



γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸의 안정도는 pH가 등전위점(IEP)에서 멀어질 때, 입자간 반발력에 의해 좌우되어 미세하고 안정한 콜로이드 졸 상태를 띠게 된다. 본 실험에서 96 °C, 1시간 숙성조건에서 숙성시켜 얻은 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 침전용액에 일정 농도[0.07몰 비(HCl/Al)]의 염산 첨가 후, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액의 pH 변화를 측정한 결과, 해교반응전의 pH(25 °C)값이 7.28이고, 해교반응 후 pH(25 °C)값이 3.07로 나타났다. 이는 Fig. 3의 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 등전위점이 9.25임을 볼 때, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액의 pH값이 등전위점에서 상당히 벗어나므로 입자간 전하반발력에 의해 분산된 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액이 제조 가능함을 알 수 있다. 그러나 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 용액의 pH가 등전위점에서 무조건 멀다고 하여 입자간 우수한 반발력을 띠는 것은 아니다. 산전해질의 H_3O^+ 이온이 과량으로 첨가되면 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 시료에 더 이상 치환될 물분자가 존재하지 않으므로 오히려 입자간 표면전하 반발효과를 감소시키게 되어 해교반응을 방해하게 되고 겔화가 이루어진다. 따라서 효과적인 산전해질 농도범위가 존재함을 알 수 있고, Yoldas[7]에 따르면 해교반응을 진행시킬 수 있는 산농도 범위는 0.03-0.15몰비(HCl/Al)로 보고되고 있다.

본 연구에서는 olation에 의한 해교반응 현상을 설명하기 위해 부분전하모델(Partial Charge Model)[8]에 의한 중성조건과 산성조건에서의 수화된 입자 형태의 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 OH의 부분전하, $\delta(\text{OH})$ 값을 계산하였다. 부분전하모델에 의한 $\delta(\text{OH})$ 을 계산하기 위해서는 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 내 Al의 배위상태는 일정해야 한다. 따라서 본 연구에서는 여러 숙성조건에 따른 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 시료의 Al 배위체를 확인하기 위하여 ^{27}Al Magic Angle Spinning NMR 분석을 수행하였다. 일반적으로 Al의 배위체 범위는 0 ± 10 ppm은 6배위체(octahedral), 50 ± 20 ppm은 4배위체(tetrahedral)로 알려져 있다[9]. Fig. 4는 96 °C 숙성온도에서 숙성시간을 변화시켜 얻은 용액을 일정 해교반응 조건[0.07몰비(HCl/Al), 24시간]에서 해교 후, 40 °C에서 48시간의 건조조건으로 건조시킨 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자에 대한 ^{27}Al MAS-NMR 분석결과이다.

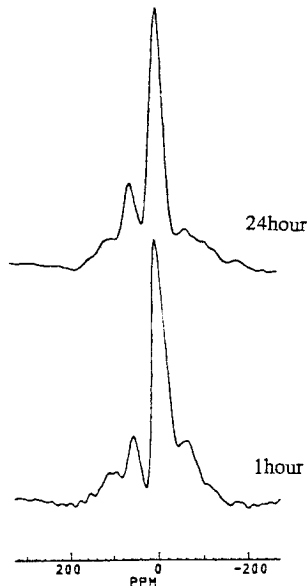


Fig. 4. ^{27}Al MAS-NMR spectra of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ after peptization for two different aging times at 96°C aging temperature.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 chemical shift는 spinning speed 2.8 KHz 하에서 수행되어 6 ppm에서 주 피이크인 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 의 chemical shift가 나타났다. 여기서 50 ppm 근처에서 작은 피이크가 존재하는데, 이 피이크는 side-band이며 Al의 4배위체 특성은 70 ppm 근처에서 이 피이크보다 세기가 약간 높게 나타나게 된다[9]. 그러므로 Al-NMR 분석결과를 종합해 보면 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자내 Al의 배위체는 숙성시간의 변화에 관계없이 모두 6배위체(octahedral state)의 Al 성분으로만 구성되어 있고, 따라서 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 입자에 대한 부분전하 모델의 계산은 가능함을 알 수 있다.

부분전하모델에 의한 $\delta(\text{OH})$ 계산 결과, Table 1과 같이 산전해질 첨가전의 초기의 중성조건에서 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 의 $\delta(\text{OH})$ 가 -0.099와 같이 음전하값을 가지므로 양전하를 띠는 Al과 결합하게 되어 응집체를 형성하지만 산전해질에 의한 H_3O^+ 이온의 치환정도가 커짐에 따라 $\delta(\text{OH})$ 가 +0.051까지 증가하였다. 이로써 양전하값을 갖는 OH의 부분전하가 양전하를 띠는 Al과 서로 반발력이 증가하여 해교현상이 나타나게 된다.

Fig. 5는 산농도 변화에 따른 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 입자크기 변화로 산농도가 증가함에 따라 서서히 해교가 일어나 큰 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 응집체가 작은 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 졸 입자로 감소하다가 일정 산농도점 이상에서 다시 입자 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6은 Fig. 5 조건의 졸 용액을 촬영한 사진이다. Table 2는 Fig. 5의 평균 입자크기를 표로 정리하여 나타낸 것으로, 0.07몰비(HCl/Al)에서 졸 입자크기가 가장 작은 졸 용액을 얻을 수 있었다. Anderson 등[10]은 산농도와 입자크기와의 관계는 적절한 산 농도조건에서 입자크기를 최소화시킬 수 있다는 결과를 발표했으며, 이는 Fig. 5의 본 실험결과와 일

Table 1. Calculated partial charge on surface hydroxyl sites of $\gamma\text{-AlO(OH)}$

Surface sites	State	$\delta(\text{OH})$
$[\text{AlO(OH)}(\text{H}_2\text{O})_4]$	Neutral	-0.099
$[\text{AlO(OH)}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_3\text{O})]^+$	Acidic	-0.054
$[\text{AlO(OH)}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_3\text{O})_2]^{2+}$	Acidic	-0.015
$[\text{AlO(OH)}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_3]^{3+}$	Acidic	+0.020
$[\text{AlO(OH)}(\text{H}_3\text{O})_4]^{4+}$	Acidic	+0.051

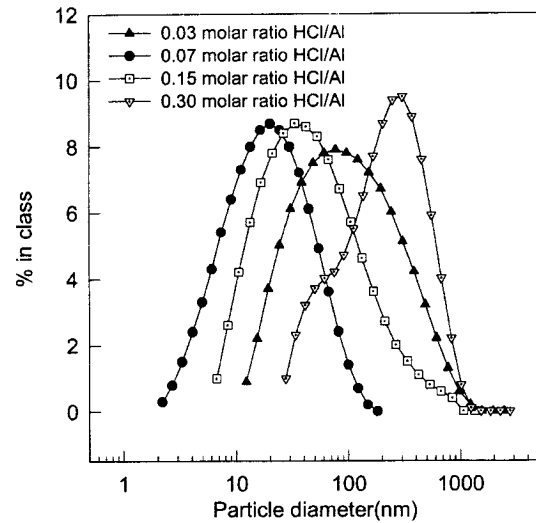


Fig. 5. The variation of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ sol particle diameters on acid concentrations after constant aging treatment(96°C , 1 hour).

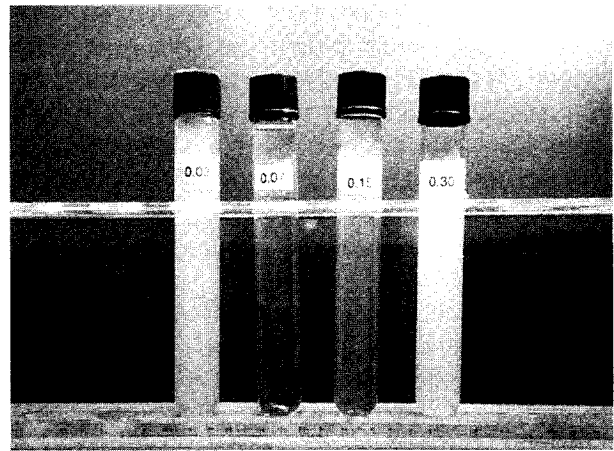


Fig. 6. Photograph of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ sol on acid concentrations after constant aging treatment(96°C , 1 hour).

치한다. 따라서 본 실험에서는 0.07몰비(HCl/Al)의 산농도로 고정하여 해교반응을 진행시켰다.

Fig. 7은 96°C , 1시간 숙성시킨 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 응집체에 대하여 일정 해교반응 조건(96°C , 0.07몰비(HCl/Al))의 염산을 첨가시키면서 해교반응 시간에 따른 입자크기 변화를 나타내고 있다. 여기서 해교반응은 염산첨가 직후, 수시간내에 이루어지고 있음을 알 수 있으며 본 실험에서는 충분한 해교를 이루기 위하여 24시간으로 반응시간을 일정하게 유지하였다. 입도 분석결과, 최종적인 평균 졸 입자크기는 26.3 nm로 나타났으며, 건조후 $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 입자를 주사전자현

Table 2. Average particle diameter of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ particle with various HCl concentrations after constant aging treatment(96°C , 1 hour)

Concentration of HCl (molar ratio HCl/Al)	Average particle diameter (nm)
0.03	173.5
0.07	26.3
0.15	94.7
0.30	277.4

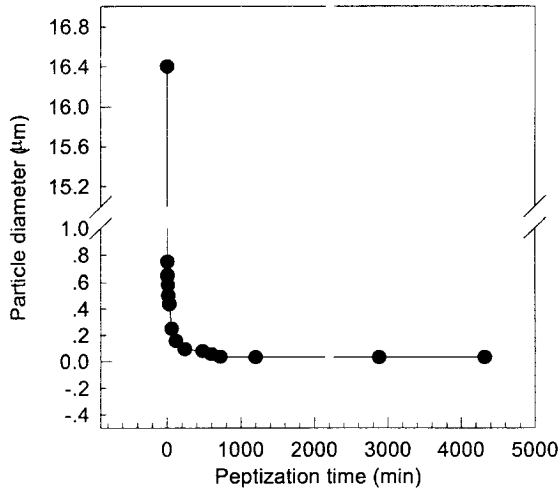


Fig. 7. The conversion of average γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol particle diameter on peptization time after constant aging treatment (96 °C, 1 hour).



Fig. 8. SEM photograph of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles after peptization (0.07 molar ratio HCl/Al) after constant aging treatment (96 °C, 1 hour).

미경(SEM)으로 분석한 결과, Fig. 8에서 보인 바와 같이 입도 분석 결과와 일치한 입자 크기 범위를 나타내고 있음을 알 수 있다.

해교반응에 따른 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 결정도의 변화를 고찰하기 위하여 XRD 분석을 수행한 결과, Fig. 9, 10의 결과를 얻었다. Fig. 9는 96 °C에서 24시간 숙성시킨 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 용액을 일정 해교조건[0.07 몰비(HCl/Al), 24시간]에서 해교반응 온도를 변화시켜 얻은 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸을 40 °C에서 48시간 건조시킨 후, 분석한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 XRD 분석결과이다. 이 결과에서 보면 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자의 결정도는 해교반응 온도에 거의 영향이 없음을 알 수 있다. Fig. 10은 Fig. 9의 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자를 600 °C에서 1시간 동안 소성시킨 γ - Al_2O_3 입자의 XRD 분석 결과를 나타내고 있는데, 이 결과에서도 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자와 마찬가지로 해교과정에 따른 결정도 변화는 거의 나타나지 않고 있다. 따라서 해교반응 과정은 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자는 물론 γ - Al_2O_3 입자의 결정구조에 영향을 미치지 않으며 단지 입자사이의 결합을 끊어 입자 크기를 감소시키는 표면반응임을 알 수 있다.

또한 해교반응에 따른 미세구조 특성변화를 고찰하기 위해 질소 흡·탈착분석을 수행한 결과, Fig. 11, 12의 결과를 얻었다. Fig. 11은 숙성을 통하여 얻은 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 입자를 일정 해교반응 조건[96 °C,

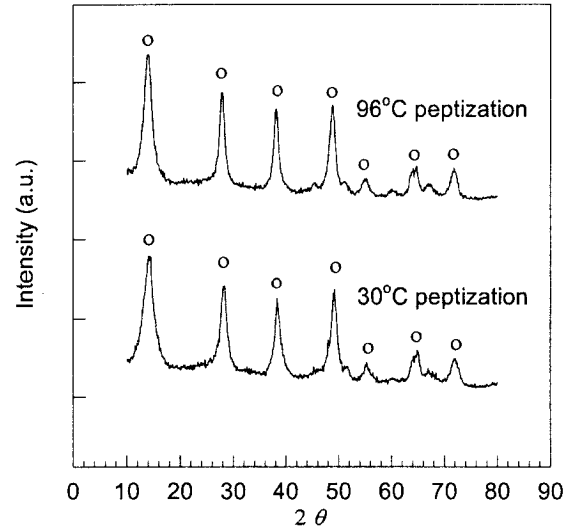


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ particles on peptization temperature after constant aging treatment (96 °C, 24 hour).

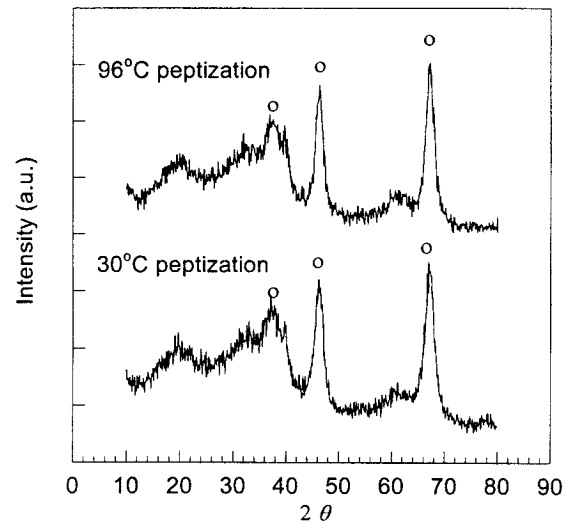


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of γ - Al_2O_3 particles after constant calcination treatment (600 °C, 1 hour).

0.07몰비(HCl/Al)]에서 해교반응 시간에 따른 비표면적을 나타내고 있으며, Fig. 12는 그에 따른 평균 기공경의 변화를 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 해교반응 시간은 비표면적에는 큰 영향을 미치지 못하고 있으며 평균 기공경 크기에는 해교과정 초기에 일부 감소되는 결과를 보였다. 이는 염산을 첨가한 순간, 수소결합이나 입자간에 결합된 olation 결합이 전하 반발효과로 끊어져 큰 입자간에 존재하는 거대기공(macropores)이 사라져 나타난 것으로 사료된다. 평균 기공경이 초기에 감소하였지만 비표면적이 거의 일정한 이유는 입자간의 거대기공이 사라졌다 해도 전체 비표면적 변화는 크지 않으므로 이로 인한 영향은 나타나지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

해교반응은 해교반응 온도조건과는 무관하였으며, 동일한 숙성조건(96 °C, 1시간)에서 얻은 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 용액에 첨가하는 산농도 변화[0.03-0.30몰비(HCl/Al)]의 영향을 고찰한 결과, 산농도 변화에 따라

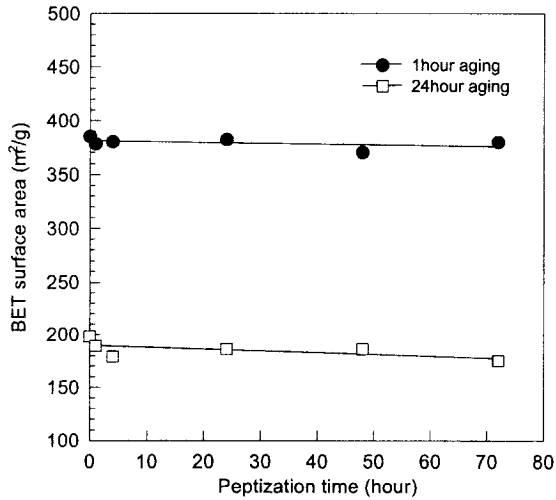


Fig. 11. BET surface area of γ -AlO(OH) particles on peptization time for two different aging times at 96 °C aging temperature.

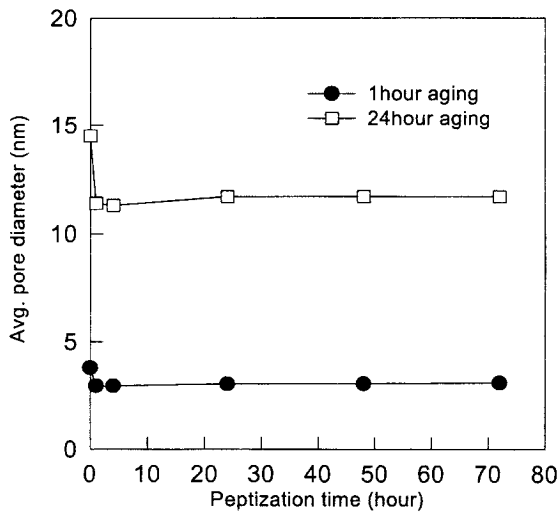


Fig. 12. Average pore diameter of γ -AlO(OH) particles on peptization time for two different aging times at 96 °C aging temperature.

해교반응 정도의 차이로 인해 약 26.3 nm의 평균 입자크기를 갖는 투명한 졸 상태에서 수 백 nm 범위의 백색의 불투명한 졸에 이르기까지 다양한 졸 상태를 보였다.

해교반응시간에 따른 γ -AlO(OH) 입자의 미세구조 특성을 고찰한

결과, 해교과정 초기에 평균 기공경은 감소되고 해교반응 과정 중의 미세구조 특성변화는 없었다. 해교과정 초기의 평균 기공경 감소는 응집입자간에 형성되었던 거대기공이 산전해질에 의한 H_3O^+ 의 첨가로 입자간 전하반발력에 의해 사라졌기 때문으로 사료된다.

여기서 해교현상은 주로 수소결합과 입자간의 olation 결합이 끊어져 발생하는 것으로 olation 결합에 의한 영향은 부분전하모델에 의해 확인하였다.

이러한 결과를 종합하여 보면 γ -AlO(OH) 및 γ -Al₂O₃ 입자의 미세구조 및 결정도의 변화는 숙성과정에 의해 조절되며 해교에 의한 미세구조의 영향은 거의 없음을 알 수 있다. 결국 해교반응은 응집 입자표면에 H_3O^+ 가 치환되어 입자간 전하반발을 유도하여 작고 미세한 γ -AlO(OH) 졸 용액을 만드는 공정임을 나타낸다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문과제연구(KOSEP 941-1100-007-2)로 지원되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

그리스 문자

$\delta(M)$: partial charge of aluminum ion in the compound

$\delta(OH)$: partial charge of OH group in the compound

참고문헌

1. Yoo, S.-J., Lee, J.-W., Hwang, U.-Y., Yoon, H.-S. and Park, H.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 832(1997).
2. Khan, K. C. and Brownstein, A. K.: *Ceramic Bulletin*, **70**, 703(1991).
3. Kusakabe, K. and Morooka, S.: *月刊化學裝置*, **11**, 25(1994).
4. Ma, M.-K., Kwon, H.-S., Mah, S.-K. and Chung, I. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 557(1991).
5. Yoldas, B. E.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289(1975).
6. Wells, A. F.: "Structural Inorganic Chemistry", 5th Ed., Oxford (1984).
7. Yoldas, B. E.: *J. Mat. Sci.*, **10**, 1856(1975).
8. Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C.: *Pro. Solid St. Chem.*, **118**, 259(1988).
9. Komarneni, S., Roy, R., Fyfe, C. A. and Kennedy, G. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), C-243(1985).
10. Anderson, M. A., Gieselmann, M. J. and Qunying Xu: *J. Memb. Sci.*, **39**, 243(1988).