

## 졸-겔법에 의한 다공성 알루미나 미분체 제조에 관한 연구 II. 물과 알콕시드의 비가 알루미나 미분체의 결정화 공정에 미치는 영향

황운연<sup>†</sup> · 이성원 · 이정문 · 박형상 · 구기갑 · 유승준\* · 윤호성\*\* · 김용렬\*\*\*

서강대학교 화학공학과

\*서남대학교 환경화학공학부

\*\*한국자원연구소 자원활용 소재연구부

\*\*\*대진대학교 화학공학과

(2000년 9월 7일 접수, 2001년 2월 13일 채택)

## Synthesis of Porous $\text{Al}_2\text{O}_3$ Particles by Sol-Gel Method

### II. The Effect of $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Al-alkoxide}]$ on the Crystallization Mechanism of As-prepared Particles

Un-Yeon Hwang<sup>†</sup>, Sung-won Lee, Jung-Woon Lee, Hyung-Sang Park, Kee-Kahb Koo, Seung-Joon Yoo\*,  
Ho-sung Yoon\*\* and Yong-Ryul Kim\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

\*Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

\*\*Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received 7 September 2000; accepted 13 February 2001)

## 요 약

알루미나 알콕시드의 반응속도를 제어하기 위한 혼합용매와 입자제조 과정에서의 응집을 방지하기 위한 분산제로 HPC를 첨가하는 방법에 의하여 구형의 다공성 알루미나 미분체를 제조하였으며, XRD, FT-IR 및 TG-DTA 분석을 통하여 공정변수로 선정된 물과 알루미나 알콕시드의 비가 제조된 미분체의 결정화 공정에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 축중합 반응에 첨가된 물과 Al-알콕시드의 비는 제조된 미분체 및 하소 공정을 거친 미분체의 결정구조에 영향을 미침을 알 수 있었다.  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$ 의 비가 증가할수록 제조된 미분체는 비정질의  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 점진적으로  $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 화학조성을 갖는 의사-보헤마이트로 결정성이 바뀌었다. 그리고 건조 공정을 거친 미분체의 결정성이 좋을수록  $\delta$ -와  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 저온에서 생성되었으나,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 고온에서 생성되었다. 이와 같은 결과는  $\text{Al}^{3+}$ 이온의 결정내에서의 배위체 변화와 관계됨을 알 수 있었다. 그리고  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]=2$ 의 조건에서 제조된 입자는 다른 시료와 달리 600 °C에서  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 1,100 °C에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 되었다.

**Abstract** – Spherical porous alumina particles were prepared by mixed solvent to control the reaction rate of Al-alkoxide and the particle shape with hydroxy-propyl cellulose(HPC). HPC was used as a dispersant to prevent aggregation during the formation of particles. The effect of  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$  ratio on the crystallization reactions of as-prepared particles was studied by XRD, FT-IR, and TG-DTA analysis. The mole ratio of water and Al-alkoxide added in the condensation reaction had an important effect on the crystal structure of as-prepared particles and the calcined particles. As the  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$  ratio increase, the crystal structure of as-prepared particles was continuously varied from amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to pseudo-boehmite with chemical composition of  $\text{AlO}(\text{OH})$ . The samples which have higher crystallinity after drying process were transformed into the  $\delta$ - and  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at lower calcination temperature, but these sample were transformed into  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at higher calcination temperature. This result was thought to be the transformation of the coordination number of  $\text{Al}^{3+}$  ion in the crystal structure. The particles prepared by  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]=2$  condition crystallized to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 600 °C and converted to  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 1,100 °C without intermediate phases.

Key words: Sol-Gel Process, Metal Alkoxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Crystallization, Mixed Solvent

<sup>†</sup>E-mail: hspark@ccs.sogang.ac.kr

## 1. 서 론

알루미늄은 화학식으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 간단히 표기되지만 화학적으로 안정하고 용점이 높고 전기 절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질도 탁월하기 때문에 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 다공성 알루미늄은 수소화반응, 개질반응 및 수소첨가 분해반응 등의 정류촉매, 배기가스정화용 촉매와 같은 공해 방지 촉매, 에틸렌 산화물 제조 촉매 등 화학촉매 및 흡착제로 이용되고 있다. 또한 알루미늄은 넓은 비표면적 및 촉매 활성을 갖고 있기 때문에 고체산 촉매로 널리 이용되고 있다. 다공성 알루미늄 입자 제조 방법으로는 Al-알콕시드를 벤젠, 프로판올[1] 또는 부탄올[2] 등의 유기용매에 용해시킨 후 가수분해시켜 겔을 얻을 수 있고, 이와 같이 제조된 시료는 500 °C에서의 하소에 의하여 약 135 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타낸다. 그리고 80 °C 이상의 물에 Al-알콕시드를 첨가하여 bohemite( $\text{AlOOH}$ )를 제조하고 여기에 약간의 산을 첨가하여 해교반응을 거쳐 미세 입자를 제조하는 Yoldas법이 알려져 있으며[3], 이와 같이 제조된 시료는 500 °C에서의 하소에 의하여 약 264 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내며, 1,000 °C에서 하소하더라도 50 m<sup>2</sup>/g 이상의 비교적 높은 비표면적을 갖는다. 그러나 하소 온도를 1,200 °C로 증가시키면 급격한 소결 현상이 나타나며, 비표면적은 5 m<sup>2</sup>/g 이하로 급격히 감소하며, 결정구조도  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변한다. 그리고 Al-알콕시드는 물과의 반응속도가 매우 빨라 입자의 형태 조절이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

미분체 제조에 있어서 여러 장점을 갖고 있는 졸-겔 공정의 일종인 혼합 용매법에 의한 산화물 제조에 관하여는 다수의 연구 결과가 발표되었지만[4-7], 지금까지는 주로 반응성이 빠른 알콕시드로부터 구형 입자가 제조된다는 입자의 형태조절에 관한 연구가 대부분이고 세라믹 미분체의 응용 측면에 있어서 매우 중요한 반응 공정 변수가 제조된 입자의 물리적 특성과 결정화 공정에 미치는 영향에 대하여 발표된 연구는 그리 많지 않다. 따라서 본 논문에서는 상당히 큰 비표면적(865-521 m<sup>2</sup>/g)과 세공경(6.6-14 nm)이 제어된 활성알루미늄 합성에 관한 이전에 이어서[8] 혼합용매법을 이용하여 다공성 구형  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자를 제조하였으며, 촉매 담체로의 응용 연구의 일환으로 공정변수가 제조된 시료의 결정화 공정에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 미분체 제조 및 기기 분석 방법

### 2-1. 미분체 제조

본 연구에서는 Aluminum sec butoxide( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , Fluka, 이하 ASB로 표기)를 알루미늄의 출발물질로 사용하였으며, 공정변수는 반응속도가 매우 빠른 ASB의 반응속도에 가장 영향을 많이 미치는  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$ 의 비(이하 R로 표기)를 공정변수로 하여 알루미늄 미분체를 제조하였으며, 실험 방법은 다음과 같다. 80 °C에서 ASB 1 mol을 5 mol의 n-octanol( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ , YAKURI PURE CHEMICAL Co., 99.5%)에 첨가하여 30분 동안 교반 속도 100 rpm으로 용해시켰다. 입자의 생성 과정에서 액적의 분산성을 유지하기 위한 액적의 안정화제로 사용된 hydroxy propyl cellulose(Aldrich Chemical Co., Average M.W. 100,000, 이하 HPC로 표기) 0.1 g이 용해된 n-octanol 10.8 mol을 첨가한 다음 30분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. ASB의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 균일한 반응을 위하여 교반 속도를 200 rpm으로 증가시킨 후 2회 증류하여 이온 교환된 증류수( $2 \leq R \leq 20$ , 이하 시료는 R2, R4, 및 R20 등으로 표기), n-octanol(10.8 mol) 및 acetonitrile(76.59 mol,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 혼합 용액을 첨가하고 3시간 동안 80 °C로 항온을 유지하면서 반응시켜 알루미늄 미분체를 제조하였다. 반응이 종료된 후 입자는 원심분리공정을 통하여 분리하고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다.

### 2-2. 기기 분석 방법

하소 공정을 통하여 형성된 결정구조를 고찰하기 위하여 조성과 온도 변화에 대한 X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Intervals 0.02, Scanning speed 0.5°/min, Target= $\text{CuK}\alpha$ , Power=30 kV, 20 mA,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ )을 수행하였으며, 건조 및 하소 공정을 거친 알루미늄 미분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 5 °C/min의 승온 속도로 열처리한 분체를 KBr pellet 법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS/386) 분광기를 사용하여 400-4,000 cm<sup>-1</sup>의 주파수 범위에서 분석하였으며, 미분체와 KBr의 무게비는 1 : 200로 고정하였다. 알루미늄 미분체의 열분해 및 상변화 특성을 고찰하기 위하여 TG-DTA(DuPont 2,000 Differential Thermal Analysis, 승온 속도 5 °C/min, 분위기 Air) 실험을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. XRD 분석결과

Fig. 1은  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ASB}]$ 의 비를 변화시켜 제조된 시료를 100 °C에서 24시간 동안 건조시킨 후의 XRD 분석 결과이다. R=2.0인 조건에서 생성된 시료는 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (미약한 bayerite, gibbsite 및 pseudo-boehmite 결정이 존재함)라고 사료되며, R 값이 증가함에 따라 bayerite나 gibbsite의 주 peak에 해당하는  $2\theta=20^\circ$ 에서의 peak 강도는 감소하면서 boehmite 결정에 의한 peak의 강도는 증가함을 알 수 있다. Well-crystallized boehmite의 경우  $d=0.630\text{-}0.632(2\theta=14.00\text{-}14.05^\circ)$ 의 범위에서 강도가 가장 큰 peak가 생성되어야 하지만[11], R=20.0의 시료의 경우에서도 (200)면에 해당하는  $2\theta=48^\circ$  부근에서의 peak 강도가 가장 크게 나타난 것으로 보아 제조된 미분체는 pseudo-boehmite 결정이라고 사료된다. 일반적으로, Yoldas 법에 의하여 수용액 상태에서 생성된 미분체의 결정도는 6배위체  $[\text{AlO}_6]$  층 사이에 존재하는  $\text{H}_2\text{O}$  분자에 의해서 결정되는 것으로 알

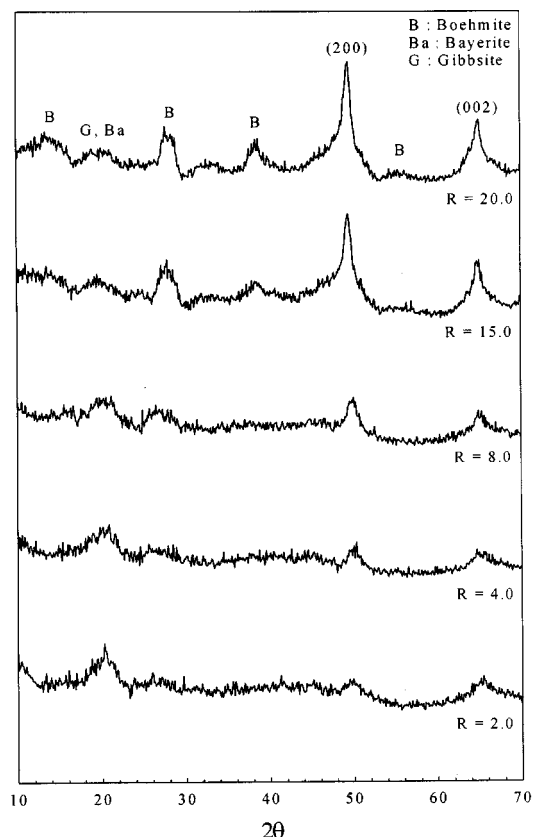


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of particles produced by different  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Al-alkoxide}]$  ratio and dried at 100 °C for 24 hours.

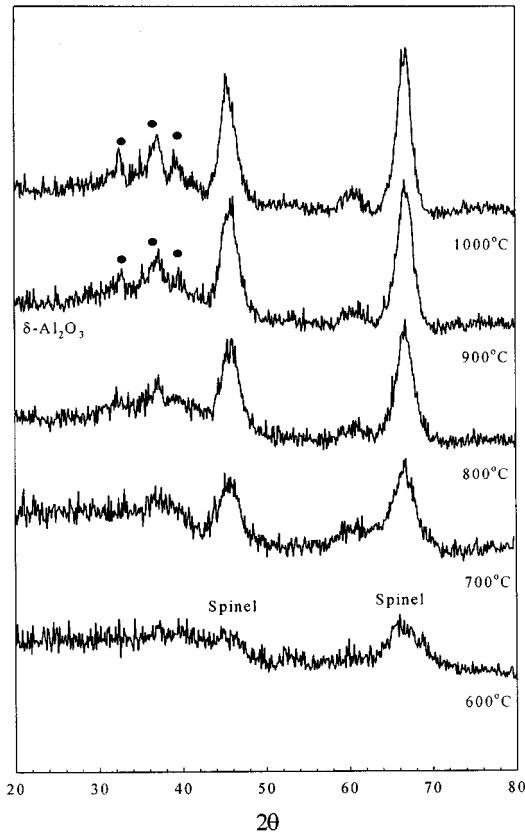


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of R4 particles calcined at indicated temperature(heating rate=5 °C/min).

려져 있다. 즉,  $H_2O$ 가 많이 존재할수록 6배위체[ $AlO_6$ ] 층 사이의 뒤틀림 현상이 많이 일어나 결정도가 낮아지며 층 사이의 거리도 증가한다고 알려져 있다[9]. 그러나, 본 연구에서의 R은 최대 20.0으로 Yoldas 법( $R=100$ 이상)에 의한 알루미늄이나 입자 제조 조건보다 물의 양이 상당히 적으며, 또한 용액의 대부분을 혼합 용매([mixed solvent]/[ASB]=98.2)가 차지하고 있다. 따라서, 100 °C에서 24시간 건조한 시료의 결정도가 낮게 나타난 것은 6배위체[ $AlO_6$ ] 층 사이에 존재하는  $H_2O$  분자의 영향도 있지만, 혼합 용매 및 계면 활성제로 사용된 HPC 및 미반응 OR기가 결정 내에 존재하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 2는  $R=4$  조건에서 제조된 시료를 5 °C/min의 승온 속도로 600-1,000 °C까지 가열한 후 각각의 온도에서 1시간씩 유지시킨 시료에 대한 XRD 분석 결과이다. Fig. 2에 의하면 600 °C에서 하소한 시료는 약 하지만 spinel상의 생성에 기인한  $2\theta=45$ 와  $65$  부근에서의 peak가 나타난 것으로 보아  $\gamma-Al_2O_3$  상이 생성되었다고 사료된다. 그리고, JCPDS 카드에 의하면[10],  $2\theta=46$ 와  $67$  부근에서는  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta-Al_2O_3$  모두에서 peak가 나타나며,  $30 \leq 2\theta \leq 40$  범위에서  $\gamma-Al_2O_3$ 는 단일봉이 생성되고,  $\delta$  및  $\delta-Al_2O_3$ 의 경우 거의 동일한  $2\theta$  부근에서( $2\theta=33, 37, 39$ ) 세 개의 봉우리가 생성되지만  $\delta-Al_2O_3$ 의 경우 세 봉우리의 강도비가 3:6:4이고,  $\theta-Al_2O_3$ 의 경우 4:4:3이다. 따라서  $30 \leq 2\theta \leq 40$  범위에서의 XRD 결과를 비교해 보면, 800 °C까지는  $\gamma-Al_2O_3$  결정상이 유지되었으며, 900 °C에서 하소한 시료에서  $\delta-Al_2O_3$  결정이 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 3은  $R=2.0$  조건에서 제조된 시료를 1,000 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 가열한 후 각각의 온도에서 1시간씩 유지시킨 시료에 대한 XRD 분석 결과이다. Fig. 3에 의하면 600 °C에서 하소한 시료의 경우 spinel 상이 생성되었으며, 하소 온도가 증가할수록 결정도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 900 °C와 1,000 °C에서 하소한 시료의 경우 Fig. 2

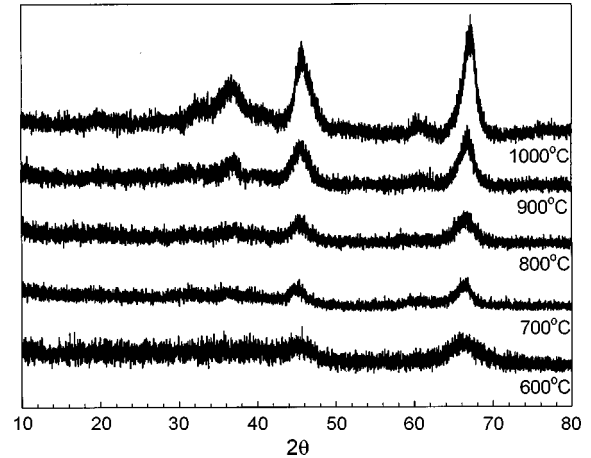


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of R2 particles calcined at indicated temperatures(heating rate=5 °C/min).

의 700 및 800 °C에서의 하소에 의하여 생성된  $\gamma-Al_2O_3$ 의 XRD 분석 형태와 유사함을 알 수 있다.  $\gamma-Al_2O_3$ 와  $\eta-Al_2O_3$ 의 XRD 분석 형태는 유사하지만, Pecharroman[11]은 (311)면과 (400)면의 peak 강도 비로 두 상을 구분하였다. 즉,  $I_{(311)}/I_{(400)} \approx 0.5$  정도의 값을 가지면  $\gamma-Al_2O_3$ 이고,  $I_{(311)}/I_{(400)} \approx 0.8$  정도의 값을 가지면  $\eta-Al_2O_3$ 로 나타내었다. Fig. 3에 의하면 900 °C와 1,000 °C에서 하소한 시료의 경우  $I_{(311)}/I_{(400)} \approx 0.73$ 으로  $\eta-Al_2O_3$ 가 생성되었음을 알 수 있다. 따라서, Fig. 1과 3에 의하면  $R=2.0$  조건에서 제조된 시료는  $amorphous Al(OH)_3 \rightarrow \eta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  형태로 상변화가 일어남을 알 수 있다.

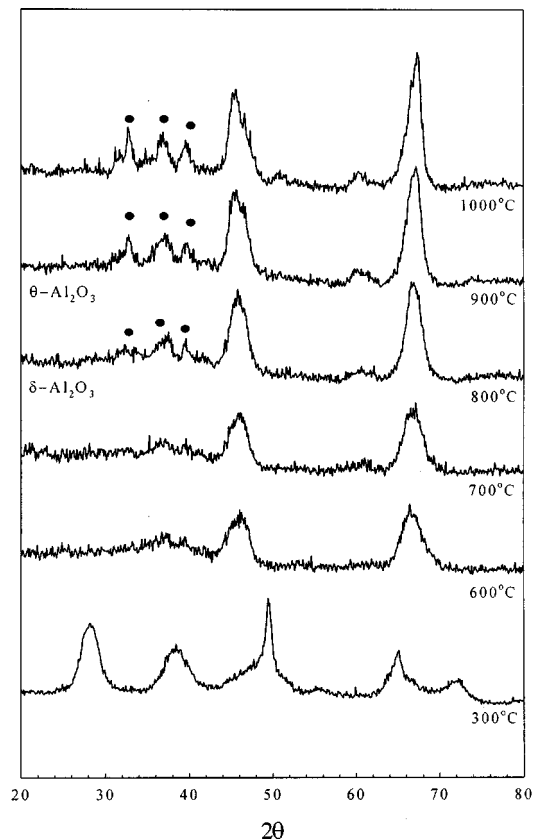


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of R20 particles calcined at indicated temperature(heating rate=5 °C/min).

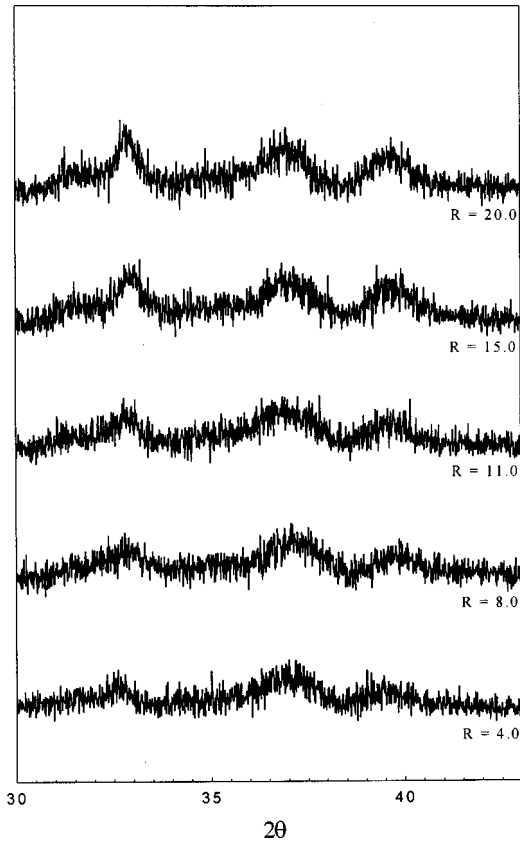


Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of particles produced by different  $[H_2O]/[Al\text{-alkoxide}]$  ratio and calcined at  $1,000^\circ C$ .

Fig. 4는  $R=20$  조건에서 제조된 시료를  $300^\circ C$ 부터  $1,000^\circ C$ 까지  $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열한 후 각각의 온도에서 1시간씩 유지시킨 시료에 대한 XRD 분석 결과로서,  $300^\circ C$ 에서 하소한 시료의 경우 boehmite 결정이 생성되었으며,  $600^\circ C$ 의 하소에 의하여  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  결정상이 생성되었다. 그리고  $800^\circ C$ 와  $900^\circ C$ 에서의 하소에 의하여 각각  $\delta\text{-Al}_2O_3$ 와  $\theta\text{-Al}_2O_3$ 로 결정상이 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 5는  $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로  $1,000^\circ C$ 까지 가열한 후 1시간동안 유지시킨 시료에 대한 XRD 분석 결과로서 Fig. 2에 언급한 경우와 같이  $30 \leq 2\theta \leq 40$  범위에서의 세 가지 peak의 상대적인 비를 비교해보면,  $R=8.0$  이하의 반응 조건에서는  $\delta\text{-Al}_2O_3$  결정이 주로 나타났다고 사료되며,  $R=11.0$  이상에서는  $\theta\text{-Al}_2O_3$  상이 많이 나타났음을 알 수 있다. 그리고  $R$ 값이 증가함에 따라 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과와 Fig. 1에 의하면, 건조한 시료의 결정성이 클수록 고온에서의 상변화도 빨리 진행됨을 알 수 있다.

### 3-2. FT-IR 분석결과

Fig. 6은  $R$  값을 변화시켜 제조된 미분체를  $100^\circ C$ 에서 24시간 건조시킨 시료에 대한 FT-IR 분석 결과이다.  $3,650\text{ cm}^{-1}$  주파수 대에서의 흡수대는 흡착수에 의한 것이고,  $1,635\text{ cm}^{-1}$  부근에서의 흡수대는 기공에 존재하거나 수화된 물에 의한 것이다[12, 13]. 그리고  $3,090$ 과  $1,072\text{ cm}^{-1}$  주파수대에서 나타난 흡수대는 boehmite 결정 내의 Al-OH 굽힘 진동에 의한 것이며, 특히,  $1,072\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수대는 boehmite 결정 내의 구조수와 관계되어 있다.  $2,927$  및  $1,465\text{ cm}^{-1}$  부근에서의 흡수대는 유기물에 의한 것이다[14]. 그리고  $800\text{ cm}^{-1}$  이하의 주파수대에서 나타난 3개의 흡수대는 boehmite, bayerite 및 gibbsite 모두에서 나타나는 흡수대이다[12]. 그리고  $879\text{ cm}^{-1}$  주파수에서 나타나는 흡수대는 bayerite에

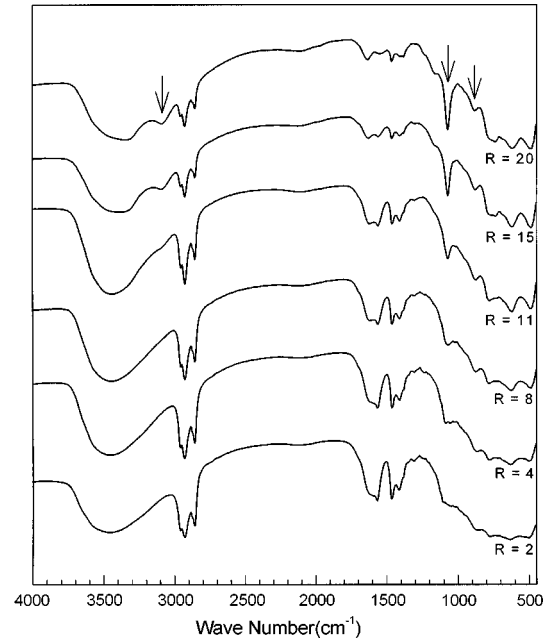


Fig. 6. FT-IR spectra of particles produced by different  $[H_2O]/[Al\text{-alkoxide}]$  ratio and dried at  $100^\circ C$  for 24 hours.

의한 흡수대이다[15]. Fig. 6에 의하면,  $R$  값이 증가함에 따라 boehmite의 결정 내의 Al-OH 굽힘 진동에 의한  $3,089$ 와  $1,072\text{ cm}^{-1}$  주파수대에서 흡수대는 증가하고, bayerite 구조에 의한  $879\text{ cm}^{-1}$  주파수에서의 흡수대는 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는  $R$  값이 증가함에 따라 비정질  $Al(OH)_3$  구조에서 pseudo-boehmite 구조로 결정 형태가 변화된다는 Fig. 1의 XRD 분석 결과와 동일한 현상이다. 그리고,  $R$  값이 증가할수록 유기물에 의한  $2,927$ 과  $1,465\text{ cm}^{-1}$  부근에서의 흡수대와 기공 내의 물분자에 의한  $1,635\text{ cm}^{-1}$  부근의 주파수에서의 흡수대가 감소함을 알 수 있다.  $2,927$ ,  $1,465$  및  $1,375\text{ cm}^{-1}$  주파수에서의 흡수대는 각각 CH,  $CH_2$  및  $CH_3$ 에 의한 것이다. 따라서, 이와 같은 주파수 범위에서의 흡수대는 가수 분해 및 축합 중합 반응에 의해서 생성된 sec-butyl alcohol( $CH_3CH_2CHOHCH_3$ )이나 혼합 용매로 사용된 octanol( $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ )에서 나타날 수 있는 것이며, 두 alcohol의 분자 구조와 IR 흡수대의 모양에 의하면, octanol에 의한 것이라고 사료된다.

Fig. 7은  $R=20.0$ 인 조건에서 제조된 시료를  $1,200^\circ C$ 까지 하소한 시료에 대한 FT-IR 분석 결과이다. Fig. 4의 XRD 분석 결과에 의하면,  $600^\circ C$ 에서 하소한 시료는  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  상이었고,  $800^\circ C$ 에서 하소한 시료는  $\delta\text{-Al}_2O_3$  였으나, Fig. 7에 의하면  $600^\circ C$ 와  $800^\circ C$ 에서 하소한 시료의 경우 거의 같은 형태의 모양을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  결정의  $\delta\text{-Al}_2O_3$  상으로의 전이가  $Al^{3+}$  이온의 배위체 변화에 의한 것이 아니라 spinel 상의 4배위체 양이온 결손 격자점의 재 분포에 의하여 일어나기 때문이라고 사료된다. 그리고  $800^\circ C$ 에서 하소한 시료에 비하여  $900^\circ C$ 에서 하소한 시료에서  $AlO_4$ 에 의한  $700\text{ cm}^{-1}$  이상의 주파수 범위에서의 흡수대가 증가하였음을 알 수 있다. Komarneni 등[15]은 출발 물질에 따라 다소 차이가 있지만  $\gamma\text{-Al}_2O_3$ 와  $\delta\text{-Al}_2O_3$ 에서의 4배위체와 6배위체  $Al^{3+}$ 의 비( $AlO_4/AlO_6$ )는  $0.49\text{-}0.63$ 이라고 발표하였다. 그리고 Sakamoto[16]는  $\theta\text{-Al}_2O_3$  결정 내의 4배위체 및 6배위체로 존재하는  $Al^{3+}$  이온의 비가 1이라고 발표하였다. 따라서  $800^\circ C$  보다  $900^\circ C$ 에서 하소한 시료에서  $AlO_4$ 에 의한  $700\text{ cm}^{-1}$  이상의 주파수 범위에서의 흡수대가 증가한 것은 6배위체로 존재하는  $Al^{3+}$ 의 4배위체로의 전이와 함께  $\delta\text{-Al}_2O_3$ 의  $\theta\text{-Al}_2O_3$ 로의 상전이에 의한 결과라고 사료된다.  $1,100^\circ C$ 에서 하소한 시료의 경우, 4배위체와 6배위체에 의한  $830\text{ cm}^{-1}$ 와  $570\text{ cm}^{-1}$ 에

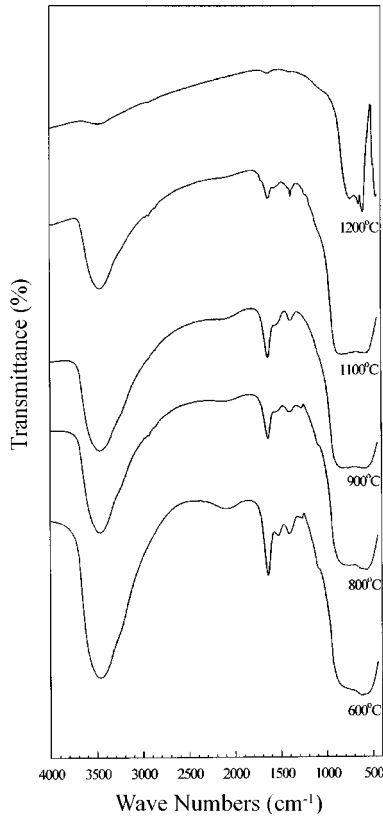


Fig. 7. FT-IR spectra of R20 particles calcined at indicated temperature(heating rate=5 °C/min).

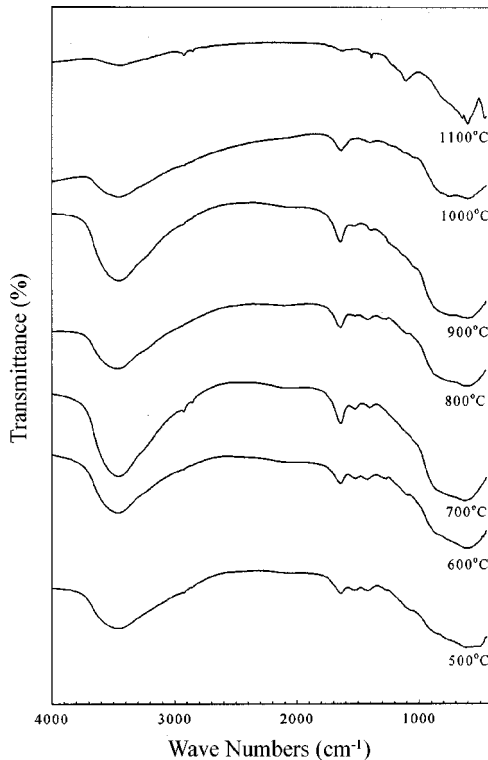


Fig. 8. FT-IR spectra of R2 particles calcined at indicated temperature(heating rate=5 °C/min).

서의 흡수대의 구분이 좀 더 명확히 나타난 것으로 보아 완전한  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정이 생성되었음을 알 수 있다. 1,200 °C에서 하소한 시료의 경우, 640,

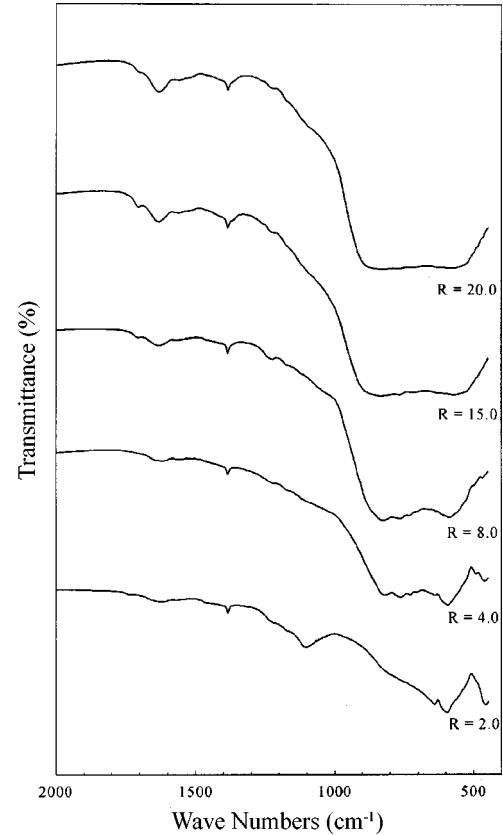


Fig. 9. FT-IR spectra particles produced by different  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Al-alkoxide}]$  ratio and calcined at 1,100 °C.

597 및 450  $\text{cm}^{-1}$  주파수 대에서의 흡수대는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성을 나타내지만,  $\text{AlO}_4$ 에 의한 736  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 넓은 흡수대가 존재하는 것으로 보아 아직도  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 공존하고 있다고 사료된다.

Fig. 8은  $R=2.0$  조건에서 제조된 시료의 하소 온도에 변화에 따른 FT-IR 분석 결과로,  $\text{AlO}_4$ 에 의한 흡수대를 나타내는 700  $\text{cm}^{-1}$ 이상의 주파수에서의 흡수대 증가 현상이 900 °C에서 하소한 시료에서도 나타나지 않고 있으며, 1,000 °C에서 하소한 시료의 경우, Pecharroman 등[11]이 발표한  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 IR 분석 결과와 유사하다. 그리고 1,100 °C에서 하소한 시료의 경우,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성에 기인한 540  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서의 강한 peak가 나타났음을 알 수 있다.

Fig. 9는 R 값을 변화시켜 제조된 시료를 1,100 °C에서 1시간동안 하소시킨 분체에 대한 FT-IR 분석 결과로서,  $R=2$ 인 경우에는 완전한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 생성되었고,  $R=20$ 인 조건에서 생성된 시료의 경우  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정 생성을 나타내는 흡수대가 나타났음을 알 수 있다. 그리고, R의 값이 증가할수록  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 기인한 590  $\text{cm}^{-1}$  주파수대에서의 흡수 peak가 감소하는 것으로 보아  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성이 고온에서 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 5와 9에 의하면 R 값이 증가할수록  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정은 저온에서 생성되었으나  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 고온에서 생성됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 R 값이 증가할수록 1,000 °C에서 하소에 의하여  $\text{Al}^{3+}$  이온이 4 배위체로 많이 존재하며,  $\text{Al}^{3+}$  이온이 모두 6배위체로 존재하는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정이 생성되기 위해서는 좀 더 고온에서의 하소 공정이 필요하기 때문이라고 사료된다.

### 3-3. TG-DTA 분석결과

Fig. 10은  $R=20$ ,  $R=4.0$  및  $R=2.0$  조건에서 제조한 시료를 100 °C에서 24시간 건조한 미분체에 대한 DTA 분석 결과이다. 150 °C 전후에서 표

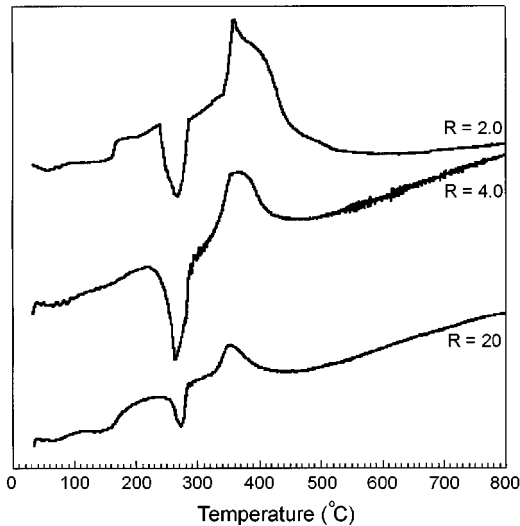


Fig. 10. DTA curves of particles produced by  $[H_2O]/[Al\text{-}alkoxide]=20, 4,$  and 2, respectively.

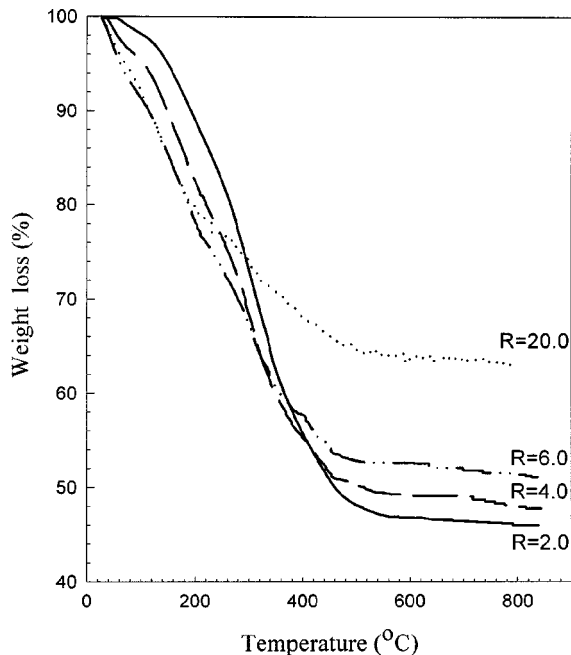


Fig. 11. TGA curves of particles produced by different  $[H_2O]/[Al\text{-}alkoxide]$  ratio (heating rate=5 °C/min).

면에 흡착된 물분자와 혼합용매 중 끓는점이 낮은 acetonitrile(b.p=82 °C)의 유리에 기인한 흡열 peak가 나타났으며, 200-294 °C 범위에서 구조수, octanol(b.p=190-199 °C) 및 HPC의 유리에 의한 2차 흡열 peak가 나타났고, 370 °C 부근에서 결정화 공정에 기인한 발열 peak가 나타났다.

Fig. 11는 R=2, 4, 6 그리고 R=20인 조건에서 제조한 시료를 100 °C에서 24시간 건조한 미분체에 대한 TGA분석 결과이다. Fig. 11에 의하면 R=2 시료의 경우, 약 53% 정도의 무게 감소 현상이 일어났으며, R=20 시료는 약 38%의 무게 감소 현상이 일어났으며, R 값이 감소할수록 무게 감소 현상이 많이 일어났음을 알 수 있다. 그리고 300 °C 이하의 온도에서 일어나는 무게 감소 현상이 R 값이 증가할수록 빨리 일어남을 알 수 있다. Fig. 10의 DTA 분석 결과에 의하면 흡착수나 유기물 유리 현상은 약 294 °C 정도에서 끝나고, 그 다음은 결정 생성에 기인한 발열 peak가 나타남을 알 수 있다. 그래서 294 °C를 기준으로 무

게 감소량을 계산한 결과 R=20 시료의 경우 16%의 무게 감소 현상이 나타났으며, R=6은 31%, R=4는 33% 그리고, R=2 시료의 경우 약 40%의 무게 감소 현상이 일어났다. 반응 조건에 따라 생성된 알루미나 수산화물의 알루미나 미분체로의 전환에 있어서 무게 감소 현상은 다음과 같이 표현할 수 있으며,



식 (1)의 반응에서는 약 15% 정도의 무게 감소 현상이 일어나고, 식 (2)의 반응에서는 약 33%의 무게 감소 현상이 일어난다. 그러므로 식 (1)과 (2) 그리고 제조된 시료의 결정화 공정에 수반되는 무게 감소 비율에 의하면 R=20 조건에서 제조된 시료의 경우,  $AlO(OH)$ 의 조성을 갖고 있는 pseudo-boehmite 결정구조를 갖는 상이 우세하고, R 값이 감소할수록  $Al(OH)_3$ 의 조성을 갖는 상이 우세한 미분체가 제조되었음을 알 수 있으며, R=2.0 시료의 경우 이론적인 무게 감소보다 많은 무게 감소 현상이 일어난 것은  $[H_2O]/[ASB]=2$ 이기 때문에 미반응 알칼기가 많이 존재하기 때문이라고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 혼합용매법에 의해서 다공성 알루미나 미분체를 제조하였으며, 공정변수로 선정된  $[H_2O]/[ASB]$ 의 비는 건조한 미분체의 결정성과 결정화 공정에 영향을 미침을 알 수 있었다. XRD와 TG-DTA 분석에 의하면  $[H_2O]/[ASB]$ 의 비가 증가할수록  $Al(OH)_3$  조성에 가까운 비정질(약간의 bayerite와 pseudo-boehmite를 포함)상으로부터  $AlO(OH)$ 의 조성을 갖는 pseudo-boehmite 결정구조가 우세한 미분체가 제조되었다. 그러나 본 연구에서 제조된 미분체는 결정내의 유기물 존재에 기인하여 yoldas법에 의하여 제조된 미분체 보다는 결정도가 낮게 나타났다. R=4-20인 조건에서 제조된 시료는 pseudo-boehmite  $\xrightarrow{300^\circ C}$  boehmite  $\xrightarrow{500^\circ C} \gamma-Al_2O_3 \xrightarrow{800^\circ C} \delta-Al_2O_3 \xrightarrow{900^\circ C} \theta-Al_2O_3 \xrightarrow{1200^\circ C} \alpha-Al_2O_3$ 와 같은 순서에 의하여 상전이 되었으나, R=2.0인 조건에서 제조된 시료는 amorphous  $Al(OH)_3$   $\xrightarrow{600^\circ C} \eta-Al_2O_3 \xrightarrow{1100^\circ C} \alpha-Al_2O_3$ 와 같은 특이한 전이 공정을 통하여  $\alpha-Al_2O_3$ 로 상전이 되었다. 건조 공정을 거친 시료의 결정도가 우수할수록(R 값 증가)  $\delta-Al_2O_3$ 와  $\theta-Al_2O_3$ 는 낮은 온도에서 생성되었으나,  $\alpha-Al_2O_3$ 는 고온에서 생성되었으며, 이와 같은 결과는  $Al^{3+}$ 이온의 배위체 변화와 관계된 것으로  $\theta-Al_2O_3$ 의  $\alpha-Al_2O_3$ 로의 상전이는 4배위  $Al^{3+}$ 이온의 6배위로의 전환이 필요하며, 따라서  $\theta-Al_2O_3$ 의 결정도가 우수할수록 4배위  $Al^{3+}$ 이온이 많이 존재하므로  $\alpha-Al_2O_3$ 로의 상전이는 고온에서 이루어진 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. Astier, M., Bertrand, A., Bianchi, D. and Villemin, B.: "Preparation of Catalyst", Ed. Delmon, B., Jacobs, P. A. and Poncelet, G., Elsevier, Brussels, 315(1976).
2. Takai, Y., Ueno, A. and Kotera: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2941(1983).
3. Yoldas, B. E.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286(1975).
4. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Koo, K. K., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355(1999).
5. Song, K. C. and Kang, Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 805(1997).
6. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1574(1986).
7. Ogihara, T., Yanagawa, T., Ogage, N. and Yoshida, K.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 315(1993).
8. Hwang, U. Y., Lee, S. W., Lee, J. W., Park, H. S., Yoo, S. J., Yoon, H. S. and Kim, Y. R.: *HWAHAK KONGHAK*, to be submitted(2000).

9. Zakharchenya, R. I. and Vasilevskaya, T. N.: *J. Mate. Sci.*, **29**, 2806 (1994).
10. JCPDS cards, 26-31, 16-354, 11-517.
11. Pecharroman, C., Gonzalez-Carreno, T. and Iglesias, J. E.: *J. Mater. Res.*, **11**(1), 127(1996).
12. Gadsden, J. A.: "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds," Batterworths, Reading, Mass.(1975).
13. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," Wiley, New York, 57(1978).
14. CHANE-Ching, J. Y. and Klein, L. C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 86(1988).
15. Komameni, S. and Rustum: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), c-243(1985).
16. Sakamoto, K.: *Light Metal Jpn.*, **22**, 295(1972).