

Al 금속으로부터 알루미나 졸 합성과 졸 합성시 속성이 표면특성에 미치는 영향

유승준[†] · 백원섭 · 박한진 · 이정운* · 김선기* · 황운연* · 박형상* · 윤호성**

서남대학교 환경화학공학부

*서강대학교 화학공학과

**한국지질자원연구원

(2002년 3월 7일 접수, 2002년 4월 16일 채택)

Synthesis of Alumina Sol from Al metal and Effect of Surface Characterization by Aging in the Sol Preparation

Seung-Joon Yoo[†], Won-Seop Baek, Han-Jin Park, Jung-Woon Lee*, Seon-Gi Kim*, Un-Yeon Hwang*,
Hyung-Sang Park* and Ho-Sung Yoon**

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

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

**Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

(Received 7 March 2002; accepted 16 April 2002)

요 약

본 연구는 Al 금속으로부터 염화수은, 요오드, 요오드화 수은, 염화제이철 촉매 조건하에서 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였으며, 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드를 이용하여 속성과 해교과정을 통해 미세구조와 표면특성이 조절된 코팅용 알루미나[γ -AlO(OH)] 졸 용액을 합성하였다. Al 금속의 용해반응 시간은 사용된 촉매에 따라 $I_2 < HgI_2 < HgCl_2 < FeCl_3$ 의 순으로 3-48시간이 소요되었다. 특히 알루미늄 이소프로폭사이드는 용해반응과 1회만의 감압 증류의 분리정제에 의해 97% 수준의 순도를 가지는 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였으며, 합성수율은 90% 내외를 보였다. 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드는 결정구조, 결정도, 수율, 순도면에서 상용 알루미늄 이소프로폭사이드(Fluka사)와 동등한 수준의 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였다. 합성하여 얻은 알루미늄 이소프로폭사이드를 이용하여 가수분해/축중합, 숙성 그리고 해교공정을 거쳐 알루미나[γ -AlO(OH)] 졸을 합성하였으며, 졸 제조과정 중 속성이 등전점의 감소와 같은 알루미나 졸 입자의 표면특성에 영향을 미치고 있음을 밝혔다.

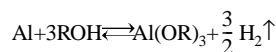
Abstract – Using Al metal and isopropyl alcohol, aluminum isopropoxide was synthesized under various catalysts such as mercuric chloride, iodine, mercuric iodide and ferric chloride. The solution reaction time of Al metal was increased according to catalysts, as an order of $I_2 < HgI_2 < HgCl_2 < FeCl_3$ within 3 to 48 hours range. Synthetic yield was obtained about 90% under our experimental condition. The purity of the synthesized aluminum isopropoxide was about 97% after one time vacuum distillation separation. As a result of aluminum isopropoxide synthesis, various properties of the synthesized aluminum isopropoxide such as crystal structure, crystallinity, yield and purity, showed the same level of with the commercial aluminum isopropoxide(Fluka). Using synthesized aluminum isopropoxide as a starting material, alumina[γ -AlO(OH)] sol was prepared by hydrolysis/polycondensation, aging and peptization. The surface property of alumina sol particles, such as decrease of isoelectric point(IEP), was affected by aging.

Key words: Aluminum Isopropoxide Synthesis, Alumina Sol Synthesis, Surface Characterization, Aging, Peptization

1. 서 론

알루미늄 알콕사이드는 여러 가지 화학제품을 위한 출발물질이나 중간체로서 취급되고 있으며 다양한 촉매의 이용 조건하에서 금속 Al과

알코올의 용해반응에 의해 합성된다.



일반적으로 금속과 알코올의 용해반응에 의한 금속 알콕사이드의 합성은 알칼리금속이나 알칼리토금속과 같은 금속 원소들에 한정되어 일어나고 알려져 있다[1]. 알루미늄 알콕사이드의 합성은 무촉매의 조

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjyoo@tiger.seonam.ac.kr

건하에서 합성되지만 반응속도가 느려 반응속도의 증가와 반응수율을 향상시키기 위한 연구개발이 현재까지 계속적으로 진행되어 오고 있다 [2]. 염화수은(HgCl_2 , mercuric chloride)[3], 요오드(I_2 , iodine)[4], 요오드화수은(HgI_2 , mercuric iodide)[5], 염화제일철(FeCl_2 , ferrous chloride), 염화제삼철(FeCl_3 , ferric chloride)[6], 염화주석(SnCl_4 , stannic chloride)[7], 티타늄(Ti , titanium)[8] 등과 같은 다양한 촉매들이 용해반응 속도의 증가와 수율 향상을 위하여 이용되고 있는 대표적인 촉매들이다. 현재 Union Carbide사나 Carbon Chemical사에서 알루미늄 이소프로폭사이드의 상용 제조방법으로 금속 Al과 이소프로필알코올에 염화수은과 같은 촉매를 첨가하여 반응시켜 알루미늄 이소프로폭사이드 용액 상을 얻으며 145-150 °C, 5 mmHg의 감압 증류에 의한 고순도 증류 정제법을 이용하여 90% 내의 수율로 알루미늄 이소프로폭사이드를 제조하고 있다. 그러나 알루미늄 알콕사이드 합성 과정에서 촉매의 첨가는 생성물의 오염, 독성(toxicity) 그밖에 부식성(corrosiveness)을 유발할 수 있으며, 특히 휘발성이 높은 촉매의 경우, 감압 증류시 촉매성분까지 증발되어 합성된 알루미늄 알콕사이드의 순도를 저해하는 결과를 초래하게 된다[9]. 이러한 이유로 인하여 촉매 휘발성의 유무, 수율, 그밖에 여러 가지 공정변수와 조건을 최적화 하여야 할 것이며 특히 폭발성과 알루미늄 산화물 또는 알루미늄 수산화물 생성의 원인이 되는 산소와 수분의 배제의 공정조건이 세심하게 고려되어야 할 것이다. 특히 합성 과정 시 수소가스 발생으로 인한 폭발 위험이나 수분 침투로 인한 부산물의 생성과 같은 부작용을 피하기 위해서는 불활성 분위기, 즉 아르곤이나 질소 분위기 하에서 반응을 진행시켜야 한다. 본 연구에서는 염화수은, 요오드, 요오드화수은, 무수염화제일철의 촉매의 변화에 따른 영향과 반응조건의 영향을 고찰하여 높은 수율을 얻기 위한 제반 공정변수의 영향을 고찰하고 생성물의 고순도화 방안을 강구하고자 한다. 알루미늄 알콕사이드는 알킬기의 종류에 따라 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 부톡사이드 등에 이르기까지 다양하다. 알루미늄 알콕사이드는 알킬기의 종류에 따라 시럽형 액상과 고체 분말상으로 다양한 성상을 나타내고 있다. 보통 시럽형 액상인 알루미늄 부톡사이드에 비해 취급과 질량의 정량화가 용이한 고체상의 알루미늄 이소프로폭사이드를 광범위하게 이용하고 있으며 본 연구에서도 알루미늄 이소프로폭사이드를 알루미늄나 졸 합성을 위한 출발물질로 선정하여 합성하고자 하였다. 알루미늄 이소프로폭사이드는 고체 분말상으로 취급이 용이하여 가장 널리 광범위하게 이용되고 있는 물질로 국내의 경우, 일부에서 소규모로 제조되어지고 있으나 아직까지 순도와 결정구조의 불확실함이 문제로 남아있어 제품의 신뢰성이 충족되어 있지는 못한 상태이다. 따라서 출발물질인 알루미늄 알콕사이드는 지금까지 선진국에 의해 대부분 수입되고 있으며 이를 이용한 알루미늄나 관련 파생제품의 기술 또한 출발물질에 종속되어 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고순도의 신뢰성 있는 알루미늄 알콕사이드의 제조 기술을 확보하여 알루미늄나 제품의 원료비용을 감소시키고 아울러 알루미늄나 제품의 활용을 촉진시키는 계기를 마련하고자 한다.

앞의 연구보고[10-13]에서 속성에 따른 입자특성 조절 가능성을 고찰하였으며 본 연구에서는 알루미늄나 졸 입자의 표면전하 분포와 등전점(isoelectric point, IEP)을 중심으로 표면특성을 고찰하여 코팅 목적에 적합한 코팅용 알루미늄나 졸($\gamma\text{-AlO(OH)}$, boehmite) 합성기술을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 알루미늄 이소프로폭사이드의 합성

Fig. 1은 알루미늄 이소프로폭사이드 합성을 위한 용해반응 장치도이고, Fig. 2는 용해반응을 통해 얻은 알루미늄 이소프로폭사이드 용액을 감압 증류공정에 의해 순수한 알루미늄 이소프로폭사이드를 얻기 위한

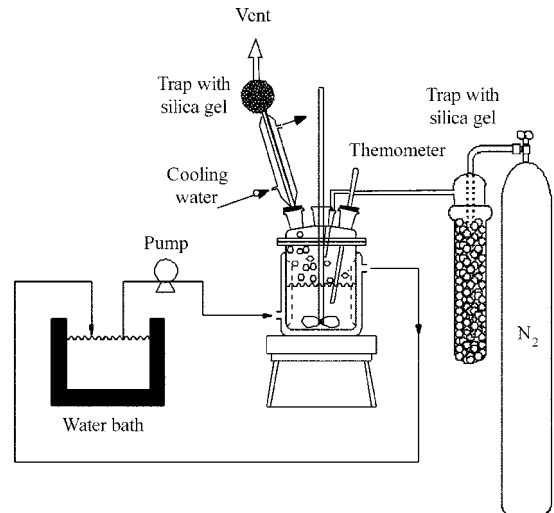


Fig. 1. Solution reaction apparatus for aluminum isopropoxide synthesis.

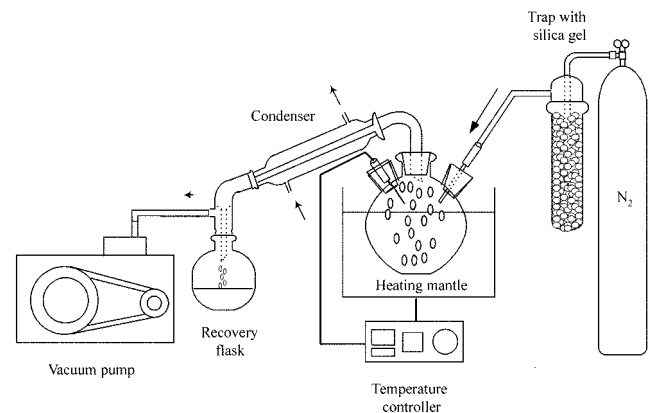


Fig. 2. Separation recovery apparatus for aluminum isopropoxide synthesis.

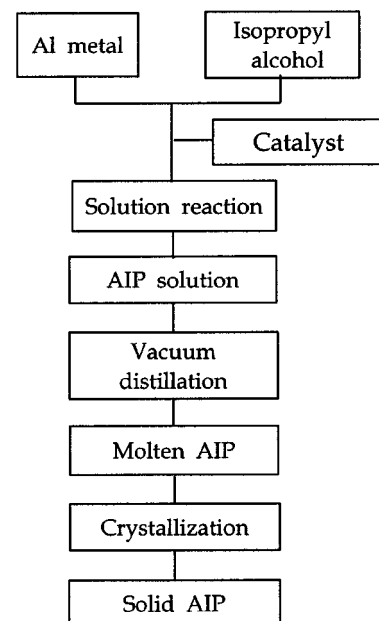


Fig. 3. Flowchart of aluminum isopropoxide synthesis.

Table 1. Synthetic condition of aluminum isopropoxide by addition of various catalysts

Type of catalyst	Al(mol)	C ₃ H ₇ OH(mol)	Catalyst(mol)
HgCl ₂	1	4	10 ⁻³
I ₂	1	4	10 ⁻³
HgI ₂	1	4	10 ⁻³
FeCl ₃	1	4	10 ⁻³

분리회수 장치를 나타낸 장치도이다. Fig. 3은 알루미늄 이소프로폭사이드 합성을 위한 흐름도로 합성반응을 위해 이소프로필알코올을 비등점 이상의 온도로 가열한 후, 금속 Al과 촉매를 반응기에 넣고 용해반응을 진행시켰다. 알루미늄은 알코올과의 반응성이 낮아 생성물중 부산물로 발생하는 수소가스는 발생하는 데로 제거하는 것이 정반응속도를 향상시키는 효과를 가져올 수 있어 바람직하다. 또한 반응기내 불활성 분위기를 조성하고 공기 중의 수분이 반응기내로 침투되는 것을 방지하기 위하여 냉각기 말단부에 실리카겔이 담겨진 트랩을 설치하였고 질소가스를 흘리면서 용해반응을 진행시켰다. 본 실험에서 이용된 촉매로는 염화수은(HgCl₂), 요오드(I₂), 요오드화수은(HgI₂), 염화제이철(FeCl₃)을 일정량(금속 Al 1 mol에 대해 10⁻³ mol) 첨가하였으며 촉매의 종류에 따른 반응시간, 합성수를 그리고 순도 등의 영향을 고찰하였다. 반응이 끝난 후, 과량의 알코올을 증발시켜 분리 회수하였으며 순수한 알루미늄 이소프로폭사이드는 비등점[138-148 °C(10 mmHg)] 이상의 온도(150 °C)에서 Fig. 2의 장치를 이용하여 감압 증류를 통해 회수하였다.

본 실험에서 알루미늄 이소프로폭사이드 합성을 위한 실험조건은 Table 1과 같다. 반응조건은 알코올의 종류에 따라 이용되는 알코올의 비등점 범위에서 선택되며 프로판올이나 부탄올과 같은 탄소원자가 3-4개의 알코올류의 경우, 82-125 °C이면 적당하고, 반응압력 조건은 보통 대기압에서 65 psig 이내의 범위가 적당하다[14]. 따라서 본 실험에서는 알코올을 먼저 이소프로필알코올의 비등점(82.5 °C) 이상의 온도로 가열한 후, 알루미늄[aluminum needles, Riedel-de Haën(RdH), ≥99%]을 가하고 바로 촉매를 첨가하여 교반시키면서 용해반응을 진행시켰다. 또한 Mori Hiroo[2]에 따르면 알콜의 양은 금속 Al 1 mol에 대해 알콜비의 1.2배 이상이 적합하다고 제시하였는데 이는 알콜의 비점 이상인 용해 반응온도 조건으로 인하여 알콜이 증발 손실되어 화학양론적인 완전 용해반응을 유도하기 어렵기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 금속 Al 1 mol에 대해 화학양론적 비를 초과하는 4 mol C₃H₇OH/1 mol Al의 이소프로필알코올(C₃H₇OH, Showa Chem. Inc., >99.5%) 양을 반응조건으로 채택하였다. 반응에 이용된 촉매로 염화수은(HgCl₂, Fluka, >99.5%), 요오드(I₂, Fluka, >99.5%), 요오드화수은(HgI₂, Fluka, >99.0%), 무수염화제이철(FeCl₃, ferric chloride anhydrous, Fluka, ≥98%)을 일정량(금속 Al 1 mol에 대해 10⁻³ mol) 첨가하였으며 촉매에 따른 반응시간, 합성수를 그리고 순도를 측정하였다. 용해반응 과정에서 주의해야 할 사항은 반응시 다량의 반응열이 발생하게 되므로 가해지는 촉매는 개시제로서 초기 순간에만 필요한 수준이어서 소량의 촉매만으로도 충분히 반응을 진행시킬 수 있게 된다. 따라서 본 실험에서는 10⁻³ mol catalyst/1 mol Al의 촉매를 가하여 용해반응을 진행시켰다.

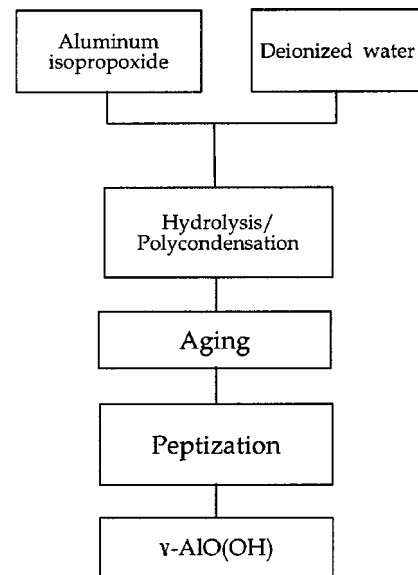
용해반응 후, 얻은 용액 상에는 각종 불순물이 포함되어 있기 때문에 순수한 알루미늄 알콕사이드를 회수하기 위해서는 반드시 분리정제 과정을 거쳐야 한다. Fig. 2는 분리정제를 위한 장치도로 용액으로부터 알루미늄 알콕사이드만을 분리 회수하기 위하여 알루미늄 이소프로폭사이드의 비등점 이상의 온도(약 150 °C) 범위에서 감압 증류에 의해 분리 회수하였다. 이때 공기 중에 존재하고 있는 수분이 감압 증류시 반응기로 침투되면 알루미늄 이소프로폭사이드와 가수분해반응이 일어나 알루미늄 하이드록사이드[γ-AlO(OH), Al(OH)₃]를 생성하여 알루미늄 이소프로폭사이드의 순도가 저해되는 결과를 초래하게 되므로 공기 중

의 수분 침투를 막고 반응시 발생하는 수소가스를 제거하기 위하여 질소가스로 배기시키면서 용해반응을 진행하였다. 또한 감압 증류를 통해 초기에 투명한 시럽형 액상의 알루미늄 이소프로폭사이드를 얻었으며 진공 오븐 내에서 느린 결정화 과정을 통해 최종적으로 백색의 고체분말상인 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였다.

2.2. 알루미늄 졸의 합성

합성된 알루미늄 이소프로폭사이드[aluminum isopropoxide, Al(OC₃H₇)₃]와 물과의 가수분해(hydrolysis) 및 축중합반응(polycondensation), 숙성(aging)[10] 그리고 해교반응(peptization)[11] 과정을 통해 코팅용 알루미늄 졸[γ-AlO(OH), boehmite] 졸을 합성하였다.

Fig. 4는 알루미늄 졸 합성의 공정 단계도이고, Table 2는 알루미늄 졸 합성을 위한 반응조건을 명시한 표이다. 알루미늄 졸[γ-AlO(OH)]의 출발물질로 상용 알루미늄 이소프로폭사이드(Fluka AIP, Al(OC₃H₇)₃, Fluka Chemie AG)와 본 실험에서 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하였으며, 반응에 사용되는 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 반응은 항온조를 이용하여 반응기내의 물의 온도를 적정 온도로

**Fig. 4. Flowchart of γ-AlO(OH) sol synthesis.****Table 2. Synthetic condition of γ-AlO(OH) sol**

Starting material	AIP (mol)	H ₂ O (mol)	HCl/Al (mol)	Aging time (hr)
Fluka AIP	1	100	0.07	0
	1	100	0.07	24
	1	100	0.07	72
AIP by seonam (HgCl ₂)	1	100	0.07	0
	1	100	0.07	24
	1	100	0.07	72
AIP by seonam (I ₂)	1	100	0.07	0
	1	100	0.07	24
	1	100	0.07	72
AIP by seonam (HgI ₂)	1	100	0.07	0
	1	100	0.07	24
	1	100	0.07	72
AIP by seonam (FeCl ₃)	1	100	0.07	0
	1	100	0.07	24
	1	100	0.07	72

유지시킨 후, 반응물인 알루미늄 이소프로폭사이드를 첨가하여, 1,000 RPM으로 빠르게 교반하였다. 특히 알루미늄 이소프로폭사이드의 빠른 가수분해반응과 축중합반응속도는 반응온도 90 °C, 반응시간 30분으로 일정하게 고정하였다. 이후에 진행되는 숙성공정은 96 °C 온도 조건에서 숙성시간을 변화시키면서 진행시켰다. 숙성후 얻어진 용액은 입자가 응집된 상태로 점도가 높아 알루미늄 용액이 충분한 성형성을 갖기가 어렵게 된다. 따라서 알루미늄 용액이 충분한 성형성을 갖도록 적정 산 농도(0.07몰비 HCl/Al)를 가하여 해고반응을 통해 입자가 분산 안정된 알루미늄 졸을 최종적으로 합성하였다[15, 16].

3. 분 석

다양한 촉매조건하에서 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드[Al(OC₃H₇)₃] 분말의 특성을 분석하기 위하여 다음과 같은 제 분석을 수행하였다. 알루미늄 이소프로폭사이드의 결정도는 X선회절 분석기(X-ray diffraction analyzer, Rigaku)에 의해 CuK α Filter, scanning speed 2°/min, 30 kV, 20 mA, 10° ≤ 2 θ ≤ 90° scanning range 분석조건에서 분석하였다. 또한 알루미늄 이소프로폭사이드의 구조내 결합기를 분석하기 위하여 액체 적외선 흡광분석(FTS-60, BIO-RAD)을 400-4,000 cm⁻¹ 파수 범위에서 분석하였으며, 이때 용매로 사염화탄소를 사용하였다. 또한 합성된 알루미늄 알콕사이드의 Al 배위체 확인을 위하여 ²⁷Al magic angle spinning NMR (200 MHz Solid-State NMR Spectrometer B, Unity Inova 200, Varian사, 자기장: 4.7 Tesla, max. spinning rate: 6 kHz)을 분석하였다. NMR 분석에 사용한 표준물질은 0.1 M Al(NO₃)₃ 수용액으로 보정한 상태에서 chemical shift가 나타날 때까지 static mode에서 3 kHz, 6 kHz까지 scanning 하였다. 또한 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드의 순도 분석을 위하여 Fig. 5의 절차에 의거하여 용매 추출 후, micro-filtering과 건조과정을 거쳐 무게를 측정하여 순도 분석을 수행하였다.

알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하여 합성한 알루미늄 졸[γ -AlO(OH)] 입자의 표면특성을 분석하기 위하여 light scattering을 이용한 제타포텐셜 측정 장치(Zetasizer 3,000, Malvern instrument ltd., U.K., 10 mW 단색광원의 He-Ne laser, Wavelength 633 nm, Zetapotential measurement size range 5-3,000 nm)를 이용하였으며, 분석은 0.1 N KCl 수용액에 0.1 g 가량 γ -AlO(OH) 시료를 분산시킨 후, KOH와 HCl 전해질을 첨가하여 pH를 변화시키면서 pH에 따른 제타전위를 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 알루미늄 이소프로폭사이드의 합성

Al 금속과 이소프로필알코올을 반응물로 이용하여 촉매 이용 조건하

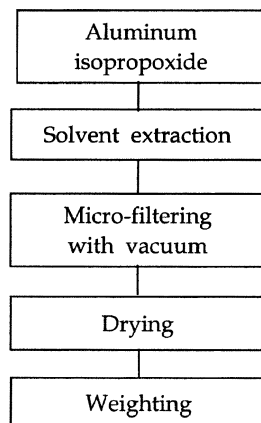


Fig. 5. Flowchart of aluminum isopropoxide purity analysis.

Table 3. Result of aluminum isopropoxide synthesis by the addition of various catalysts

Catalyst	Solution reaction time(hr/min)	Yield(%)
HgCl ₂	3/40	91.1
I ₂	3	88.8
HgI ₂	3/20	89.1
FeCl ₃	48	91.5

Table 4. Purity of aluminum isopropoxide synthesized by various catalysts

Catalyst	Purity(known)	Purity(measuring)
Fluka	≥ 97%	97.6%
HgCl ₂	-	95.5%
I ₂	-	96.4%
HgI ₂	-	97.4%
FeCl ₃	-	97.1%

에서 용해반응을 진행시키고, 이후에 감압증류 공정에 의해 순수한 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였다.

첫 단계인 용해반응 시간은 이용 한 촉매의 종류에 따라 Table 3에서 보는 바와 같이 3-48시간에 걸쳐 용해반응이 이루어졌다. 이 결과에서 보면 염화수은, 요오드, 요오드화수은 촉매가 3-4시간에서 용해반응이 모두 완료되었고, 염화제이철 촉매는 48시간 후에 용해반응이 완료되었다. 용해반응시간은 I₂<HgI₂<HgCl₂<FeCl₃ 촉매 순으로 증가되어 나타났다.

또한 용해반응 후, 최종적으로 감압증류의 분리정제 과정을 거친 알루미늄 이소프로폭사이드의 수율을 측정 한 결과, I₂<HgI₂<HgCl₂<FeCl₃ 촉매 순으로 약 90% 전후로 88.8-91.5% 범위에서 용해반응 시간이 길수록 수율이 향상되고 있음을 알 수 있다. 그러나 여기서 합성수율이 91.5%의 합성수율에서 더 이상의 증가를 보이지 못한 원인은 니들형의 Al 금속 표면에 산화방지를 위해 처리된 보호막이 알루미늄 이소프로폭사이드 합성에 불순물로 작용하여 합성수율을 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

Table 4는 최종적으로 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드에 대한 순도 분석 결과이다. 이 분석 결과에서 보면 상용 시약인 Fluka사 알루미늄 이소프로폭사이드(≥97%, Fluka)의 경우, 97.6%의 순도를 보였으며, 본 실험을 통해 얻은 알루미늄 이소프로폭사이드의 경우, 95.5-97.4% 순도를 보였다. 1회의 감압 증류의 분리 공정만으로 약 97% 내외의 순도분석 결과를 보였으므로 추가적인 분리 정제가 이루어진다면 고순도의 시약 제조는 충분히 가능하리라 생각된다.

감압증류 과정에서 최초로 얻어지는 투명한 시럽형 용해된 알루미늄 이소프로폭사이드(sirupy and molten aluminum isopropoxide)는 수일 동안의 느린 결정화(slow crystallization) 과정을 거치면서 과냉각되어 고체 분말형 알루미늄 이소프로폭사이드로 전환된다. Mehrotra[17]에 의하면 벤젠에 용해된 시럽형 용해된 알루미늄 이소프로폭사이드의 분자량 측정 결과, 평균 중합의 정도는 2.83으로 주로 삼량체(trimer) 구조를 가지며 느린 결정화에 의해 서서히 재배열 과정을 거치면서 사량체(tetramer) 구조의 백색의 고체 분말상의 알루미늄 이소프로폭사이드(solid aluminum isopropoxide)로 전환된다고 하였다. 또한 Bradley[18]는 바로 증류시켜 얻은 투명한 시럽형 용해된 알루미늄 이소프로폭사이드의 경우, 배위수가 4에서 6으로 증가하여 분자량이 서서히 증가하고 있다는 사실을 제안하였다.

본 실험에서 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드 입자의 구조를 분석하기 위하여 ²⁷Al MAS NMR 분석을 수행한 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 합성된 모든 알루미늄 이소프로폭사이드는 0 ppm에서 chemical shift가 나타났으며, 이는 Bradley[18]가 제안한 바와 같이 6배위의 Al 배위체를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드의 X선 회절분석결과를

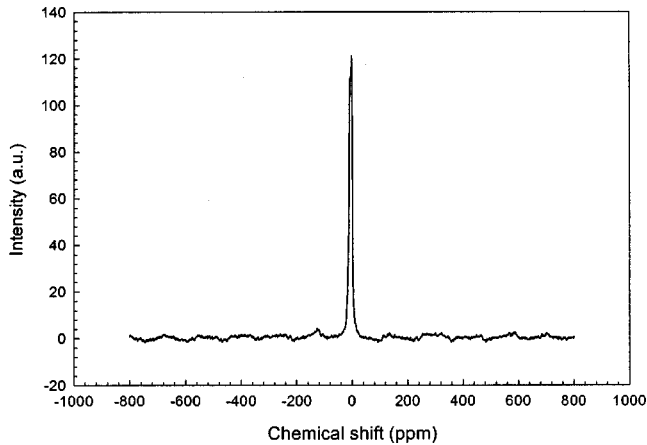


Fig. 6. ^{27}Al -MAS-NMR spectrum of aluminum isopropoxide.

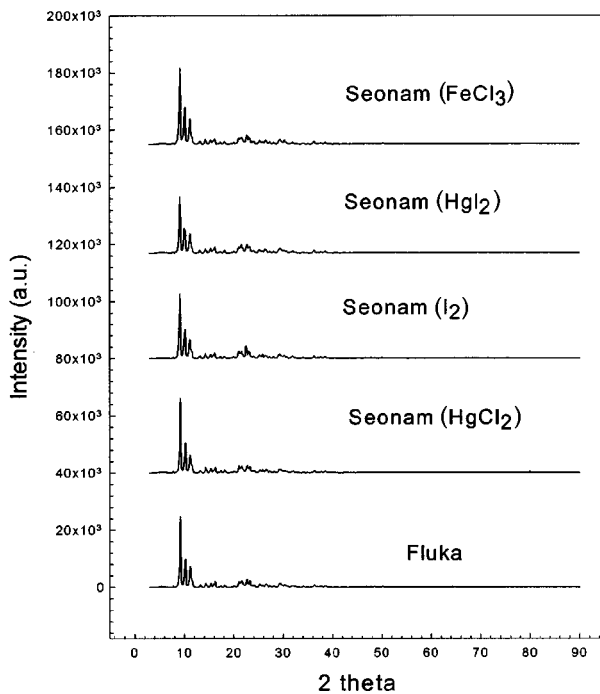


Fig. 7. XRD patterns of aluminum isopropoxides.

상용 Fluka사 시약과 비교하여 나타낸 결과로 Fluka사의 상용 알루미늄 이소프로폭사이드와 본 실험에서 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드가 동일한 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 액체 적외선 흡광 분석결과로 상용 Fluka사 시약과 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드의 결합기의 종류가 일치하고 있음을 알 수 있었다.

4-2. 알루미늄 졸의 합성

앞의 연구[10-13]에서 숙성이 알루미늄 졸 입자의 결정도의 증가와 비표면적의 감소, 기공크기의 증가와 같은 미세구조 특성에 중대한 영향을 미치고 있음을 밝혔고, 투명한 졸에서 백색의 불투명한 졸에 이르기까지 입도의 조절과 광학적 특성이 졸 제조 공정 단계중 숙성에 의하여 정량적으로 조절 가능함을 보였다. 본 연구에서는 일련의 연구로서 졸 제조 과정시 숙성에 의한 표면특성의 영향을 고찰하고자 하였다.

표면특성을 고찰하기 위해서 합성한 알루미늄 졸 입자의 제타포텐셜을 분석하였다. 제타포텐셜은 졸의 표면 위에 생성된 전기 이중층의 두

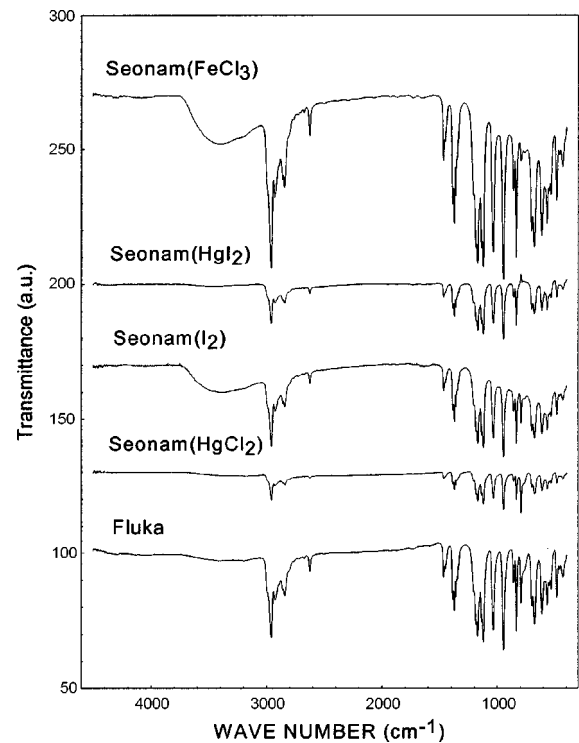


Fig. 8. FT-IR curves of aluminum isopropoxides.

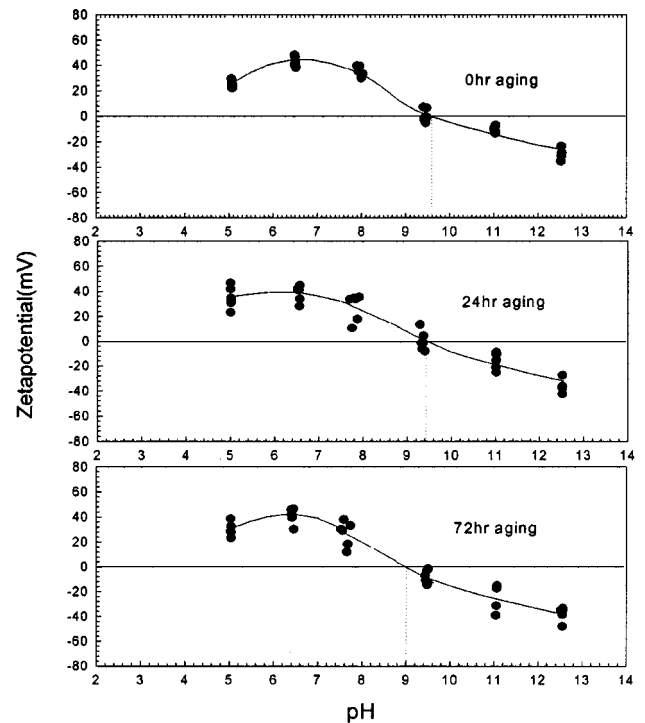


Fig. 9. Zetapotential curves of $\gamma\text{-AlO(OH)}$ prepared by Fluka aluminum isopropoxide according to aging time.

계에서의 표면전위로 본 실험에서 숙성에 따른 알루미늄 졸 입자의 제타포텐셜을 pH를 변화시켜가며 측정 한 결과, Fig. 9와 Table 5에서 보인 바와 같이 숙성에 따라 등전점이 감소하는 것을 알 수 있었다. 등전점은 입자를 이루는 결정구조, 수화상태, 불순물의 양 등에 따라 달라지는데, 이 등전점을 기준으로 $\text{pH} < \text{등전점}$ 인 영역에서는 (+) 전하를 가지고, $\text{pH} > \text{등전점}$ 인 영역에서는 (-) 전하를 가진다. 특히 등전점에서 표면전

Table 5. Surface properties of γ -AlO(OH) sol according to the aging time

Samples	Aging time(hr)	pH at 25 °C after peptization	IEP
γ -AlO(OH) sol by fluka AIP	0	4.06	9.55
	24	3.62	9.21
	72	3.46	9.00
γ -AlO(OH) sol by seonam(HgCl ₂) AIP	0	3.98	9.55
	24	3.68	9.38
	72	3.64	9.31
γ -AlO(OH) sol by seonam(I ₂) AIP	0	3.95	9.65
	24	3.64	9.50
	72	3.43	9.45
γ -AlO(OH) sol by seonam(HgI ₂) AIP	0	4.11	9.95
	24	3.74	9.48
	72	3.60	9.11
γ -AlO(OH) sol by seonam(FeCl ₃) AIP	0	4.06	9.32
	24	3.80	9.20
	72	3.59	9.11

하가 0이므로 이 pH 조건에서는 입자의 응집반응이 잘 일어나고 등전점에서 떨어질수록 입자간 전하 반발력에 의해 분산된 입자 상태를 얻을 수 있다. 본 실험에서 합성한 알루미늄 졸 용액은 약 pH 9 이하의 조건에서 대부분 (+) 표면전하를 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 입자의 표면특성은 알루미늄 졸 입자가 지지체나 촉매 등으로 활용되는 경우, 활성물질이나 첨가제의 선택에 필수적인 정보로 제조한 알루미늄 졸 입자의 경우 약 pH 9 이하의 조건에서 항상 (+)의 전하를 가지므로 음이온의 형태의 활성물질이나 첨가제가 첨가되어야 효과적인 분산 담지 효과를 이룰 수 있을 것이다.

Table 5는 숙성시간의 변화에 따른 알루미늄 졸 용액의 pH를 25 °C 조건에서 측정된 결과, 숙성의 진행에 따라 졸 용액의 pH가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 초기에 형성된 기본 입자 수준의 알루미늄[γ -AlO(OH)] 입자가 숙성이 진행됨에 따라 Al-OH기가 Al-O-Al기로의 축중합반응이 진행되어 응집입자 표면의 OH기가 감소되기 때문으로 판단된다. 특히 해교제로 가한 일정량의 염산에서 이온화한 수소이온이 OH 이온과 결합하게 되는 데, 숙성에 따라 입자 표면의 OH기가 감소하므로 결합하는 수소이온의 농도는 감소하게 된다. 따라서 용액내 잔류하는 수소이온의 농도가 점차로 증가하므로 용액의 pH 감소로 나타나는 것으로 판단된다.

5. 결 론

고기능성 코팅용 알루미늄 졸(γ -AlO(OH))의 제조를 목적으로 다양한 촉매조건하에서 저가의 Al 금속으로부터 고가의 알루미늄 이소프로폭사이드[aluminum isopropoxide(AIP), Al(OC₃H₇)₃]를 합성하였으며, 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드를 이용하여 숙성 조절에 의해 여러 입자 특성과 표면특성이 조절된 코팅용 알루미늄 졸을 합성하였다.

(1) 염화수은, 요오드, 요오드화수은, 염화제이칠 촉매를 이용하여 Al 금속과 이소프로필알코올과의 용해반응과 감압 증류 공정을 거쳐 투명한 점성 용액상의 알루미늄 이소프로폭사이드로부터 느린 결정화 과정을 거쳐 백색의 고체 분말인 알루미늄 이소프로폭사이드를 합성하였다. 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드의 순도는 1차 분리정제 후, 97% 수준의 순도를 갖는 알루미늄 이소프로폭사이드 합성이 가능하였다. Al 금속의 이소프로필알코올과의 용해반응 시간은 이용 촉매에 따라 I₂<HgI₂<HgCl₂<FeCl₃ 순으로 나타났다. 합성수율은 본 실험 조건에서 I₂<HgI₂<HgCl₂<FeCl₃ 촉매 순으로 약 90% 전후로 88.8-91.5% 범위에서 서서히 증가하였다. 또한 본 실험에서 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드의

원료비용은 상용 알루미늄 이소프로폭사이드 가격에 약 1/5 수준 이하로 소요되었다. 이와 같이 알루미늄 알콕사이드 합성 기술의 확보는 원료비용의 감소뿐만 아니라 알루미늄 제품의 활용을 촉진시키는 계기가 될 것이고, 관련 파생 제품들의 가격 경쟁력을 확보하는 데 큰 기여를 할 것으로 기대한다.

(2) 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드를 통해 알루미늄[γ -AlO(OH)] 졸을 합성하였고, 졸 합성시 숙성과정에서 알루미늄 졸 입자의 표면특성에 미치는 영향을 고찰한 결과, 숙성에 따라 알루미늄 졸 용액의 pH와 등전점의 감소를 알 수 있었다. 합성한 알루미늄 졸 입자는 pH 9.00-9.95 범위의 등전점을 가지고 있었으며 등전점 이하의 조건에서 (+) 표면전하를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 표면특성의 결과는 합성된 알루미늄 졸 입자가 지지체, 촉매, 박막, 분리막 그리고 센서 등과 같이 다양한 분야로 적용되기 위해서 필수적인 정보로 활용될 것이다. 본 실험에서 합성한 알루미늄 졸의 경우, 등전점 이하의 조건에서 입자의 표면전하가 (+) 전하를 가지므로 다양한 고기능성 부재를 위해 첨가되는 활성물질이나 첨가제의 형태는 음이온으로 이온화되는 물질이 적합할 것이고, 등전점 이상의 조건에서는 양이온의 상태로 이온화되는 물질이 효과적인 담지 능을 발휘할 것이다.

감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 2000년 자원학술진흥사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Mehrotra, R. C.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 1(1988).
- Mori, H.: "Production of Aluminium Alkoxide," Jpn. Patent 1994-72236A2 (1994).
- Wislicenus, H. and Kaufmann, L.: *Chem. Ber.*, **28**, 1223(1893).
- Gladstone, J. H. and Tribe, A.: *J. Chem. Soc.*, **39**, 4(1881).
- Buzas, A. J. and Schenck, R. T. E.: "Process for Making Aluminum Alkoxides and Separation of Impurities Therefrom," U.S. Patent 3,446,828 (1969).
- Robert, W. L. Russel, S. T. and John, R. F.: "Stable Aluminum Alkoxide Solution," U.S. Patent 4,052,428(1977).
- Carlson, G. J. and Gaertner, G. W.: "Production of Aluminum Alcohols," U.S. Patent 2,845,447(1958).
- Sherif, F. G. and Burk, J. H.: "Aluminium Alkoxide Synthesis with Titanium as a Catalyst," U.S. Patent 5,142,078(1992).
- Weber, W. W. and Hill, R. F.: "Process for Preparing Aluminum Alkoxides," U.S. Patent 4,242,271(1980).
- Yoo, S. J., Lee, J. W., Hwang, W. -Y., Yoon, H. -S. and Park, H. -S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 832(1997).
- Yoo, S. J., Lee, J. W., Hwang, W. -Y., Yoon, H. -S. and Park, H. -S.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 695(1998).
- Yoo, S. J. and Park, H. -S.: Korean Patent 0267722(2000).
- Yoo, S. J., Lee, J. W., Hwang, U. Y., Park, H. S., Park, D. R., Jang, H. D. and Yoon, H. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 438(2000).
- Learner, R. W. and Towers, R. S.: "Stable Aluminum Alkoxide Solutions," U.S. Patent 4,052,428(1977).
- Yoldas, B. E.: *American Ceramic Society Bulletin*, **54**, 289(1975).
- Yoldas, B. E.: *J. Met. Sci.*, **10**, 1856(1975).
- Mehrotra, R. C.: *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 85(1954).
- Bradley, D. C.: *Nature*, **182**, 1211(1958).