

졸-겔법에 의한 다공성 알루미나 미분체 제조에 관한 연구

I. 물과 알콕시드의 비가 알루미나 미분체의 물리적 특성에 미치는 영향

황운연[†] · 이성원 · 이정운 · 박형상 · 구기갑 · 김용렬* · 윤호성** · 유승준***

서강대학교 화학공학과
*대진대학교 화학공학과
**한국자원연구소 자원활용 소재연구부
***서남대학교 환경화학공학과
(2000년 9월 7일 접수, 2001년 2월 13일 채택)

Synthesis of Porous Al₂O₃ Particles by Sol-Gel Method

I. The Effect of [H₂O]/[Al-alkoxide] Ratios on the Physical Property of Alumina Particles

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

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea
**Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea
***Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University, Namwon 590-711, Korea
(Received 7 September 2000; accepted 13 February 2001)

요 약

본 연구에서는 물에 대한 알루미늄 알콕시드의 빠른 반응속도와 제조된 입자의 형태를 조절하기 위하여 혼합용매법을 이용하여 다공성 알루미나 입자를 제조하였다. 공정변수로 선정된 알루미늄 알콕시드에 대한 물의 비가 2-8의 반응조건에서는 구형의 입자가 제조되었으나, 물과 알콕시드의 비가 15이상에서는 불규칙한 형태의 침전물이 제조되었다. 알콕시드에 대한 물의 비가 증가함에 따라 제조된 미분체의 결정형태는 비정질의 Al(OH)₃로부터 화학조성이 AlO(OH)인 의사보헤마이트로 변화하였으며, 600 °C에서 하소한 시료의 기공구조는 잉크병모양에서 열린 실린더 형으로 변화되었다. 그리고 600 °C에서 하소한 시료의 경우 521-865 m²/g 정도의 비교적 넓은 비표면적과 6.6-14 nm 정도의 기공경을 나타냈으며, 1,100 °C에서 하소한 시료는 35-120 m²/g의 비표면적을 나타냈다.

Abstract – Porous alumina particles were prepared using a mixed solvent to control the reaction rate of Al-alkoxide and the particle shape. Monodispersed alumina particles with submicron size were obtained in the condition of [H₂O]/[Al-alkoxide] ratio of 2-8 in the mixed solvent. In contrast, precipitation of agglomerates and large powders were obtained in the condition of [H₂O]/[Al-alkoxide] ≥ 15. As the increase of the [H₂O]/[Al-alkoxide] ratio, the crystal structure of as-prepared particles was continuously varied from amorphous Al(OH)₃ to pseudo-boehmite with chemical composition of AlO(OH). From BET analysis, the pore structure of the particles calcined at 600 °C had been changed from ink-bottle to open cylinder shape with increasing of the [H₂O]/[Al-alkoxide] ratio. The specific surface area and pore diameter of samples calcined at 600 °C were 521-865 m²/g and 6.6-14 nm respectively. The specific surface area of samples calcined at 1,100 °C was 35-120 m²/g respectively.

Key words: Sol-Gel Process, Metal Alkoxide, Al₂O₃, Porous Material, Mixed Solvent

1. 서 론

제올라이트는 대표적인 분자체 물질로서 현대 화학에서 대단히 중요한 촉매로 이용되고 있다. 그러나 기공 직경이 1.3 nm 이하로 매우 작기 때문에 증질유와 같이 기공의 직경보다 더 큰 분자에 대한 응용이

어려웠다. 1980년대 이후에 많은 연구자들이 기존의 제올라이트보다 큰 기공을 갖는 물질을 합성하고자 노력하였다. 그러한 노력의 결과로 AlPO₄-8[1], VPI-5[2]로 명명된 분자체 물질들이 출현하였으나, 이러한 제올라이트 유사 물질들도 기공 직경이 1.5 nm를 넘지 못하였다. 점토나 실리카를 비롯한 층상 물질(layered material)의 층 사이에 기둥을 세우거나 기타 여러 가지 방법으로 층 사이를 확장시키면서 동시에 층 사이를 연결시킴으로써 기공의 크기가 큰 물질을 합성하려는 연구도 수

[†]E-mail: huy1012@channeli.net

행되어 왔으나 이렇게 합성된 물질들은 기공 직경의 분포가 불균일하다는 단점이 있었다.

알루미늄은 화학식으로 Al_2O_3 로 간단히 표기되지만 화학적으로 안정하고 용점이 높고 전기 절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질이 우수하여 내화물, 연마재, 촉매 담체 및 고속 절삭공구 등 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 다공성 알루미늄은 주로 수소화반응, 개질반응 및 수소첨가 분해반응 등의 정류촉매, 배기가스정화용 촉매와 같은 공해 방지 촉매, 에틸렌 산화물 제조 촉매 등 화학촉매 및 흡착제로 이용되고 있다[3]. 또한 알루미늄은 넓은 비표면적을 이용하는 다른 세라믹스와 달리 촉매 활성을 갖고 있기 때문에 고체산 촉매로 널리 이용되고 있다. 다공성 알루미늄 입자 제조 방법으로는 Al-알루미늄시드를 벤젠, 프로판올[4] 또는 부탄올[5] 등의 유기용매에 용해시킨 후 가수분해시켜 겔을 얻는 방법이 보고되어 있으며, 이와 같이 제조된 시료의 경우 500 °C에서의 하소에 의하여 약 135 m²/g의 비표면적을 나타낸다. 그리고 80 °C 이상의 물에 Al-알루미늄시드를 첨가하여 bohemite($AlOOH$)를 제조하고 여기에 약간의 산을 첨가하여 해교반응을 거쳐 미세 입자를 제조하는 Yoldas법이 알려져 있으며[6], 이와 같이 제조된 시료의 경우 500 °C에서의 하소에 의하여 약 264 m²/g의 비표면적을 나타내며, 1,000 °C에서 하소하더라도 50 m²/g 이상의 비교적 높은 비표면적을 갖는다. 그러나 하소 온도를 1,200 °C로 증가시키면 급격한 소결 현상이 나타나며, 비표면적은 5 m²/g 이하로 급격히 감소하며, 결정구조도 $\alpha-Al_2O_3$ 로 변한다. 그리고 Al-알루미늄시드의 경우 물과의 반응속도가 매우 빨라 입자의 형태 조절이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 이와 같이 물과의 반응속도가 빠른 Al-, Zr- 및 Ti-알루미늄시드의 반응속도를 조절하여 입자형태를 제어할 수 있는 방법으로 제시된 것이 혼합용매법이다. 혼합용매법에 의한 구형 산화물 제조에 관하여는 다수의 연구 결과가 발표되었으나[7-10], 지금까지는 주로 반응성이 빠른 알루미늄시드로부터 구형 입자가 제조된다는 입자의 형태조절에 관한 연구가 대부분이었다. 그러나 본 연구진의 이전 연구 결과에 의하면 혼합용매법이 새로운 고비표면적의 다공성 분자체를 제조 할 수 있다는 가능성을 확인하였다[11, 12]. 따라서 본 논문에서는 혼합용매법을 이용하여 세공경과 비표면적이 제어된 산업적으로 매우 유용한 다공성 구형 Al_2O_3 입자를 제조하였으며 공정변수가 제조된 시료의 물리적 특성(입자 형태, 비표면적, 기공구조 등)에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 혼합용매법의 원리와 발전 동향

물과의 반응속도가 매우 빠른 Al-, Zr-, 및 Ti-알루미늄시드 등으로부터 혼합용매법과 계면 활성제를 이용하여 구형 산화물을 합성하는 공정은 혼합용매에 대한 알루미늄시드와 물의 용해도와 친화성의 차이를 이용한 것이다. 알루미늄시드와 octanol 용액에 octanol과 물, acetonitrile 그리고 HPC 혼합용액을 첨가하면, 물분자는 친수성 용매인 acetonitrile에 수화되고, 알루미늄시드는 혼합용매에 대한 용해도의 감소로 용매화 되어 있는 부분과 구형의 액적 형태로 상분리되어 HPC에 의해 안정한 상으로 존재한다. 따라서 물분자와 알루미늄시드와의 접촉이 어려워 반응속도가 감소하게 되므로, 물과의 반응속도가 빠른 금속 알루미늄시드를 출발 물질로 하여 구형 산화물 미분체를 얻을 수 있다. Jean과 Ring[9]은 안정화제로 HPC를 이용한 TiO_2 미분체 제조에 관한 연구를 통하여 안정화제로 사용된 HPC는 성장과정에 있는 입자의 표면에 물리적으로 결합하고 있으며, 흡-탈착을 반복하면서 생성과정의 입자들의 응집을 방지한다고 발표하였다. Hwang[11]은 Mie 이론과 반응시간에 따른 탁도 변화, 입자의 크기 및 입자의 수밀도 변화 측정을 통하여 혼합용매법에 의한 단분산 구형 mullite 전미분체의 합성기구에 관한 연구를 통하여 일반적으로 반응 초기에 혼합용매 첨가에 의하여 상분리된 액적이 가수분해 및 축합중합 반응이 진행되면서 고체 입자로 상분리되고(액체와 고체의 밀도차

이에 의하여 입자 크기는 감소함), 용매화되어 있던 미반응 복합 알루미늄시드의 축중합 반응에 의하여 새로운 미세 입자가 생성되기 때문에 반응 초기에 평균 입자 크기는 감소하고, 일정 시간이 경과한 후 액적 형태를 통하여 고체화된 입자와 용매화되어 있던 미반응 알루미늄시드의 반응에 의하여 생성된 미세 입자의 응집에 의하여 입자의 수밀도는 감소하고 입자크기는 증가하면서 최종입자가 제조되는 성장 기구를 제시하였다.

3. 미분체 제조 및 기기 분석 방법

3-1. 미분체 제조

본 연구에서는 aluminum sec butoxide($Al(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$, Fluka, 이하 ASB로 표기)를 알루미늄의 출발물질로 사용하였으며, 공정변수로는 반응속도가 매우 빠른 ASB의 반응속도에 가장 영향을 많이 미치는 $[H_2O]/[ASB]$ 의 비(이하 R로 표기)를 공정변수로 하여 알루미늄 미분체를 제조하였으며, 실험 방법은 다음과 같다. 80 °C에서 ASB를 몰 비로 5배의 n-Octanol($CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, 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)가 용해된 n-Octanol을 반응 조건에 따라 첨가한 다음 30분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. 이 용액에 2회 증류하여 이온 교환된 증류수, n-octanol 및 acetonitrile(CH_3CN , Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%) 혼합 용액을 첨가하고 3시간 동안 항온을 유지하면서 반응시켜 알루미늄 미분체를 제조하였다($2 \leq R \leq 20$, 이하 시료는 R=2, R=4, 및 R=20 등으로 표기). 미분체 제조 단계에서 반응 온도는 일정하게 80 °C로 유지하였으나, ASB의 반응속도가 매우 빠르기 때문에 균일한 반응을 위하여 교반 속도는 200 rpm으로 증가시켰다. 반응이 종료된 후 입자는 원심분리공정을 통하여 분리하고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다.

3-2. 기기 분석 방법

하소 공정은 5 °C/min의 승온 속도로 수행하였다. 비표면적과 기공경 분포의 변화를 고찰하기 위하여 질소를 분석 가스로 하여 BET 분석(Micromeritics, ASAP, 2020, V3.01)을 하였다. 알루미늄 미분체의 형태와 크기는 Scanning Electron Microscope(SEM, JSM 840-A model, 25 kV) 및 Transmission Electron Microscope(TEM, JEM 2000 EXII, 200 kV)를 이용하여 분석하였다. X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Intervals 0.02, Scanning speed 0.5°/min, Target=CuK α , Power=30 kV, 20 mA, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$)를 통하여 결정구조를 고찰하였다. 알루미늄 미분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 열처리한 분체를 KBr pellet 법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS/386) 분광기를 사용하여 400-4,000 cm⁻¹의 주파수 범위에서 분석하였으며, 미분체와 KBr의 무게비는 1:200으로 고정하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $[H_2O]/[ASB]$ 의 비를 2.0부터 20.0까지 변화시켜 제조된 시료를 5 °C/min의 승온 속도로 600 °C까지 하소한 후 1시간 동안 유지시킨 시료에 대한 SEM 관찰 결과로서, R=2-8의 조건에서는 모두 구형의 미분체가 제조되었으며, R 값이 증가함에 따라 평균 입자의 크기는 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 R 값이 증가함에 따라 반응 초기에 미세입자가 많이 생성되고, 수율이 증가하며, 따라서 용매화되어 있는 미반응 알루미늄시드의 양은 적다. 따라서 미반응 알루미늄시드의 축중합에 의하여 생성되는 입자의 수가 감소하므로 액적으로부터 성장하는

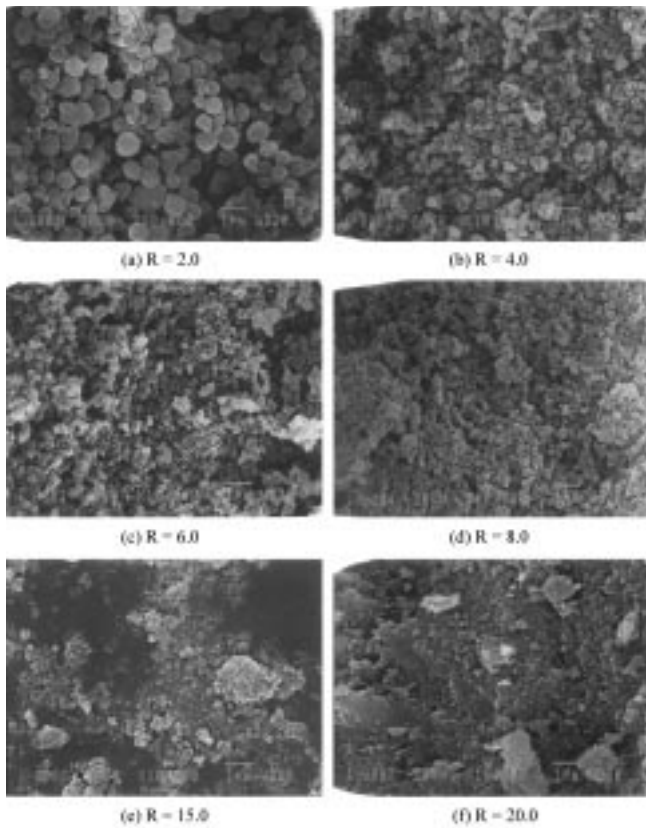


Fig. 1. The SEM image of particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and calcined at 600 °C for 1 hour(heating rate=5 °C/min).

입자와의 응집에 의한 입자 크기의 증가 현상이 줄어들기 때문이라고 사료된다. 그리고 Fig. 1의 (e)와 (f)와 같이 $R \geq 15$ 의 조건에서 구형이 아닌 매우 미세한 입자들이 응집된 침전물이 제조되었는데 이와 같은 결과는 Hwang이 제시한 일반적인 혼합용매법에 의한 입자 성장 기구와 달리, 물이 매우 많이 첨가되면 알콕시드의 반응 속도가 매우 빨라 반응 초기에 알콕시드가 액적 형태로 상분리되기 이전에 축중합 반응에 의하여 매우 많은 수의 미세 입자가 생성되고 이들의 불규칙한 응집에 의한 결과라고 사료된다.

Fig. 2은 $R=4.0$ 조건에서 제조된 시료를 5 °C/min의 승온 속도로 600-1,200 °C까지 하소한 후, 각각의 온도에서 1시간 유지시킨 시료에 대한 SEM 관찰 결과로, 1,000 °C까지는 입자의 형태나 분산 정도가 거의 변하지 않고 있으나, 1,200 °C에서 하소한 시료의 경우, 소결 현상에 의해 주위 입자들과의 neck이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 R 값을 변화시켜 제조된 시료를 5 °C/min의 승온속도로 600 °C까지 하소한 후 1시간 유지시킨 시료에 대한 질소 흡탈착 등온선으로, R 값에 관계없이 BDDT[13]가 분류한 5가지의 대표적인 흡착 등온선 중 mezopore(2 nm < diameter < 50 nm) 특성을 나타내는 Type IV의 흡착 등온선이 나타났음을 알 수 있다. 그리고 $R \leq 8$ 의 조건에서 생성된 미분체의 경우 de Boer[14]가 분류한 대표적인 5가지의 hysteresis의 형태 중 Type E로 작은 입자들의 치밀한 충전에 의한 공간이나 타원체의 곡면에 의해서 생성되는 잉크병 모양의 기공을 나타낸다. 이와 같은 결과는 액적의 상태로 상분리되어 성장하는 큰 입자에 용매화되어 있던 알콕시드의 축중합 반응에 의해서 생성된 미세 입자가 응집되어 최종입자가 생성되었기 때문이라고 사료된다. 특히 $R=2.0$ 인 경우, 탈착선이 가파르게 나타난 것은 목 부분의 직경이 균일하게 분포하고 있음을 나타낸다. $R=20$ 시료에서 나타난 hysteresis는 Type A로 큰 입자들

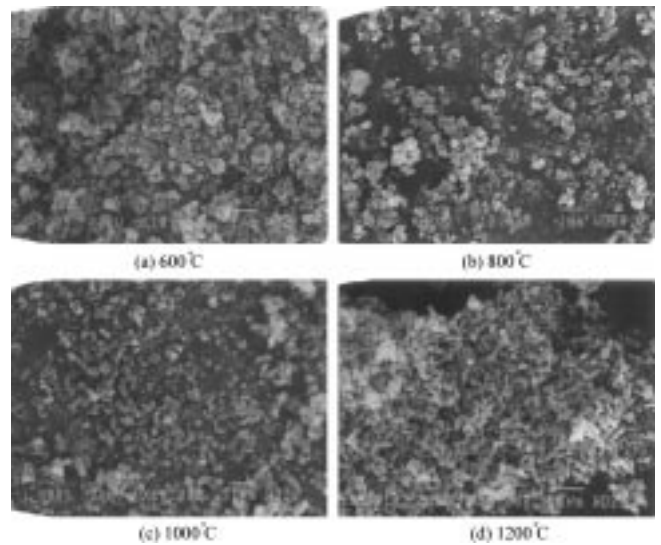


Fig. 2. The SEM image of particles produced by $[H_2O]/[Al-alkoxide]=4$ condition and calcined at indicated temperature(heating rate=5 °C/min).

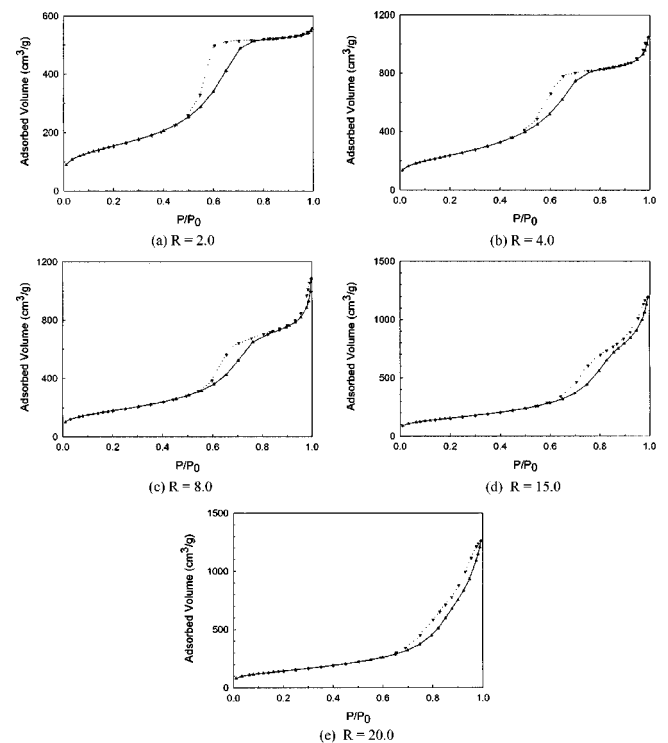


Fig. 3. Adsorption isotherm for particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and calcined at 600 °C for 1 hour(heating rate=5 °C/min).

의 응집과 관형 침전물에 의해서 생기는 열린 실린더 모양의 기공이 생성되었음을 나타낸다. 그리고 $R=15$ 조건에서 생성된 시료의 경우 잉크병 모양의 기공과 열린 실린더형 기공이 공존하고 있음을 알 수 있다. 따라서 물이 과량으로 첨가된 $R \geq 15$ 의 조건에서 열린 실린더형 기공이 생성된 것은 반응초기에 많은 입자가 생성되고 이들의 불규칙한 응집에 의하여 관형구조의 침전물이 제조되었기 때문이라고 사료된다. 따라서 R 값이 증가할수록 최종 입자의 응집에 의하여 생성된 공간이 기공형성에 중요한 영향을 미치고, R 값이 작을수록 용매화되어 있던 미반

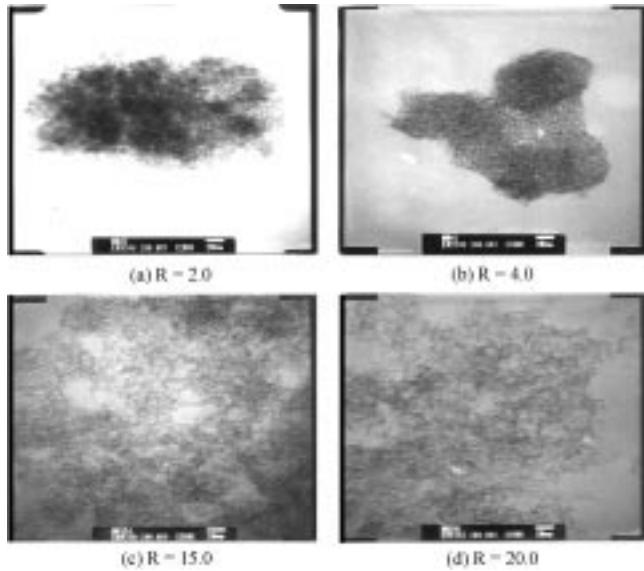


Fig. 4. The TEM image of particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour(heating rate= $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

응 알콕시드에 의하여 생성되는 미세 입자의 액적형태로 성장하는 입자 표면으로의 응집이 기공 형성에 중요한 역할을 한다고 사료된다.

Fig. 4는 R=2, 4, 15, 20인 조건에서 제조된 시료를 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소한 시료에 대한 TEM 분석 결과로 SEM 및 기공구조에 대한 분석 결과에서도 언급되었듯이 R=2, 4인 시료는 용매화 되어있던 미반응 알콕시드의 축중합 반응에 의하여 생성된 1-2 nm 정도의 미소 입자가 응집하여 최종 입자가 생성되었으며, R=15, 20과 같이 물이 많이 첨가된 조건에서 제조된 시료의 경우는 반응초기에 액적형태로 상분리된 구형 입자와 매우 빠른 반응속도에 기인하여 용매화된 미반응 알콕시드로부터 생성된 침형에 가까운 불규칙한 모양의 입자가 응집된 판형의 입자가 제조되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 R=4.0인 시료를 $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 하소한 미분체에 대한 흡탈착 등온선으로, $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 하소 온도의 증가에 따라 기공 구조의 변화는 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 하소 온도가 증가함에 따라 상대 압력이 0.9이하에서 나타나는 잉크병 모양의 hysteresis는 감소하고, 0.9이상에서 나타나는 열린 실린더 형의 hysteresis는 증가함을 알 수 있다. $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 하소한 시료에서는 세공이 거의 없는 미분체에서 나타나는 BDDT분류의 Type II 형으로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 R 값을 변화시켜 제조된 시료를 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 하소한 후 1시간 유지시킨 미분체에 대한 기공 크기 분포를 나타낸 것으로, R 값 증가에 따라 기공 크기가 약 3.5에서 14 nm 정도로 증가하고 있음을 알 수 있고, $R < 20.0$ 조건에서 제조된 시료에서는 단일정점이 나타났으나, R=20.0인 시료에서는 bimodal type의 기공 분포가 나타났으며, 이와 같이 결과는 구형 입자와 침형 입자의 불규칙한 응집에 의한 결과라고 사료된다.

Fig. 7은 R=20.0 조건에서 제조된 시료를 $600\text{ }^\circ\text{C}$ - $1,100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도까지 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 하소한 후 1시간 유지시킨 미분체에 대한 기공 크기 분포를 나타낸 것으로, 하소 온도가 증가할수록 bimodal type의 기공 구조 가운데 작은 기공 입자 지름 분포는 감소하면서 큰 기공 분포는 증가하고 있으며, 평균 기공 크기는 14 nm에서 22 nm로 증가하고 있다.

Fig. 8은 R=4.0인 조건에서 제조된 시료의 하소 온도 변화에 따른 평 화학공학 제39권 제2호 2001년 4월

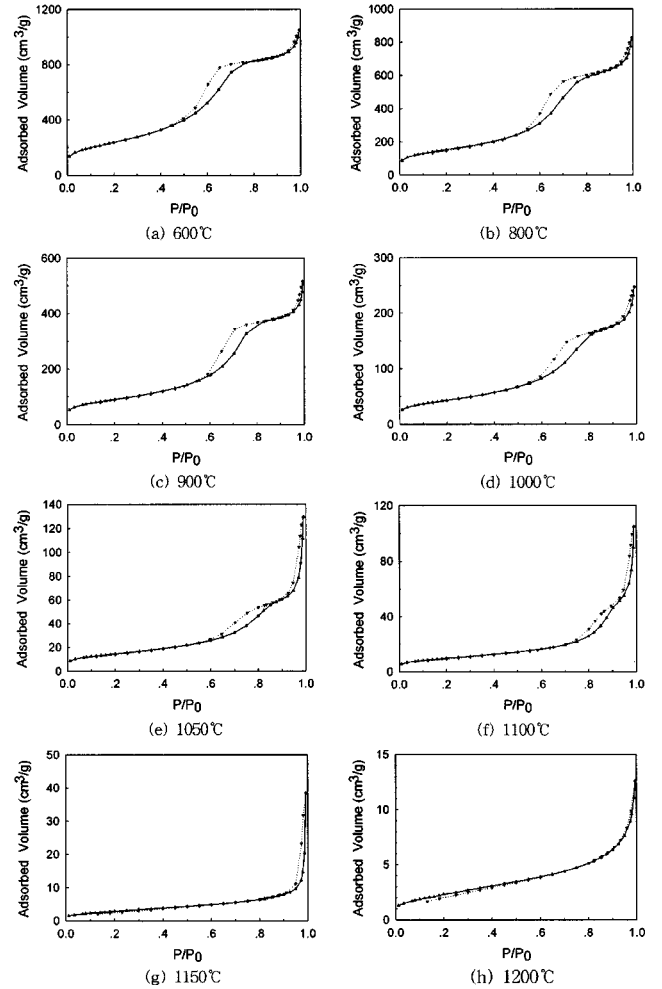


Fig. 5. Adsorption isotherm for particles produced by $[H_2O]/[Al-alkoxide]=4$ condition and calcined at indicated temperatures for 1 hour(heating rate= $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

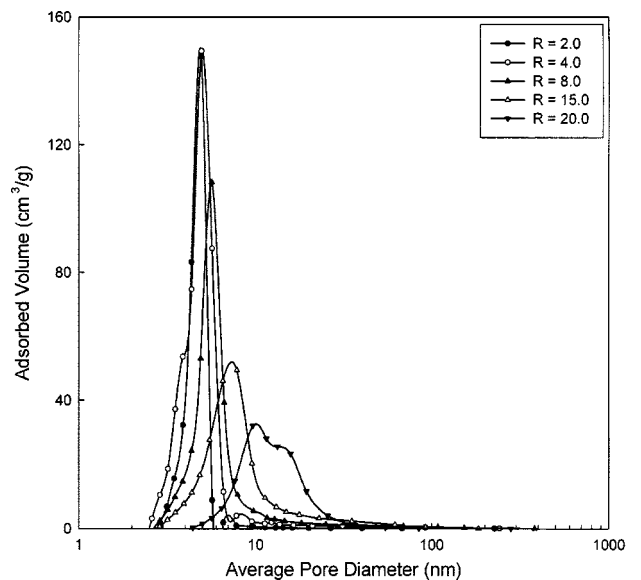


Fig. 6. Pore size distribution curves for particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour(heating rate= $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

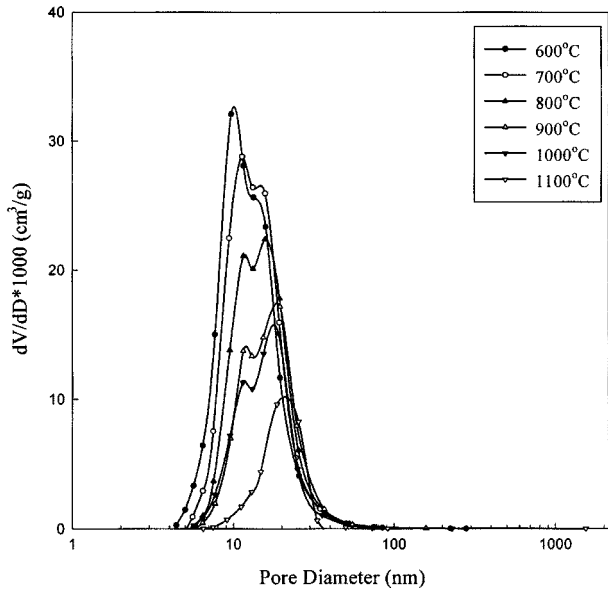


Fig. 7. Pore size distribution curves for particles produced by $[H_2O]/[Al-alkoxide]=20$ and calcined at indicated temperature for 1 hour (heating rate=5 °C/min).

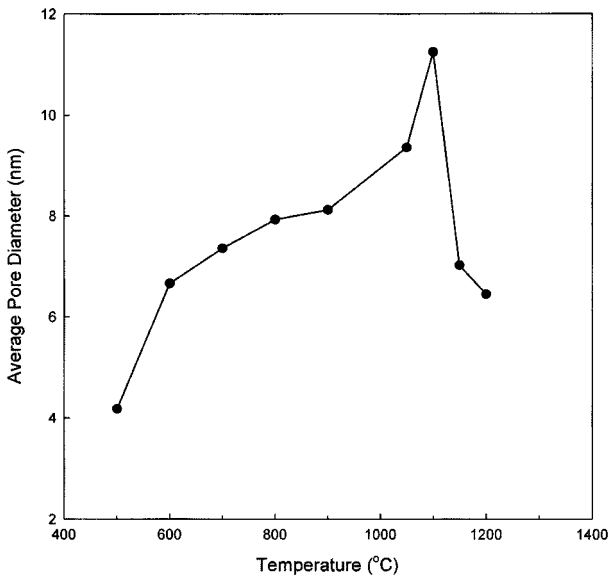


Fig. 8. The average pore diameter of particles produced by $[H_2O]/[Al-alkoxide]=4$ and calcined at a various temperature for 1 hour (heating rate=5 °C/min).

균 기공 크기 변화를 나타낸 것으로 하소 온도 증가에 따라 1,100 °C까지는 4.18에서 11.25 nm로 증가하였으나, 소결 현상이 일어나는 1,100 °C 이상에서는 감소하였다.

Fig. 9는 $[H_2O]/[ASB]$ 의 비를 변화시켜 제조된 시료를 100 °C에서 24 시간동안 건조시킨 후의 XRD 분석 결과로서, $R=2.0$ 인 조건에서 생성된 시료는 비정질 $Al(OH)_3$ (미약한 bayerite, Gibbsite 및 pseudo-boehmite 결정이 존재함)라고 사료되며, R 값이 증가함에 따라 bayerite나 gibbsite의 주 peak에 해당하는 $2\theta=20^\circ$ 에서의 강도는 감소하면서 boehmite 결정에 의한 peak의 강도는 증가함을 알 수 있다. Fig. 10은 R 값을 변화시켜 제조된 미분체를 100 °C에서 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

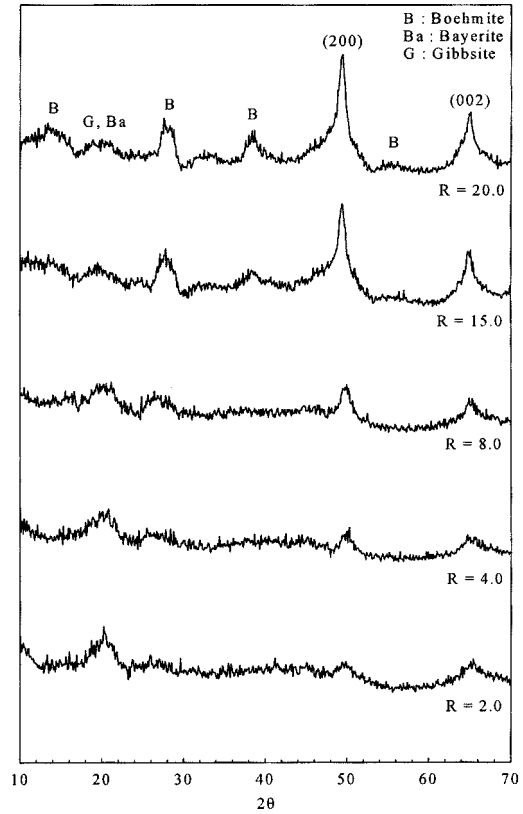


Fig. 9. The X-ray diffraction patterns of particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and dried at 100 °C for 24 hours.

의한 것이다[15, 16]. 그리고, $3,090$ 과 $1,072\text{ cm}^{-1}$ 주파수 대에서 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[17]. 그리고, 800 cm^{-1} 이하의 주파수대에서 나타난 3개의 흡수대는 boehmite, bayerite 및 gibbsite 모두에서 나타나는 흡수대이다[15]. 그리고 879 cm^{-1} 주파수에서 나타나는 흡수대는 bayerite에 의한 흡수대이다[18]. Fig. 10에 의하면, R 값이 증가함에 따라 boehmite의 결정 내의 Al-OH 굽힘 진동에 의한 $3,089$ 와 $1,072\text{ cm}^{-1}$ 주파수 대에서 흡수대는 증가하고, bayerite 구조에 의한 879 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. 9의 XRD 분석 결과와 동일한 현상이다. Fig. 11은 R 값을 변화시켜 제조된 시료에 대해 900 °C까지의 하소 온도에 따른 비표면적의 변화를 나타낸 것이다. 600 °C에서 하소한 시료의 경우 약 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 상당히 높은 비표면적을 갖고 있음을 알 수 있고, 특히 $R=4$ 조건에서 제조된 시료는 $850\text{ m}^2/\text{g}$ 의 매우 높은 비표면적을 갖고 있음을 알 수 있다. 그리고 900 °C에서 하소한 시료의 경우에도 $250\text{-}350\text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 비교적 높은 비표면적을 유지하고 있음을 알 수 있다. 그리고 R 값이 감소할수록 비표면적이 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로, 활성 알루미나의 경우 저온에서 생성되는 $Al(OH)_3$ 나 $AlO(OH)$ 가 하소 공정을 거치면서 낮은 온도에서 생성된 결정 구조 속의 미반응 alkoxy기나 hydroxyl기가 계속적인 축중합 반응에 의하여 alcohol이나 물이 생성되고, 이들이 증발되면서 생성되는 기공이 비표면적의 변화에 영향을 미친다. 앞에서 고찰한 XRD와 FT-IR 분석 결과에 의하면, R 값이 증가할수록 $AlO(OH)$ 의 화학 조성을 갖는 pseudo-boehmite 구조가 나타나며, R 값이 감소할수록 $Al(OH)_3$ 형태의 비정질 알루미나 수산화물이 제조되었다. 따라서,

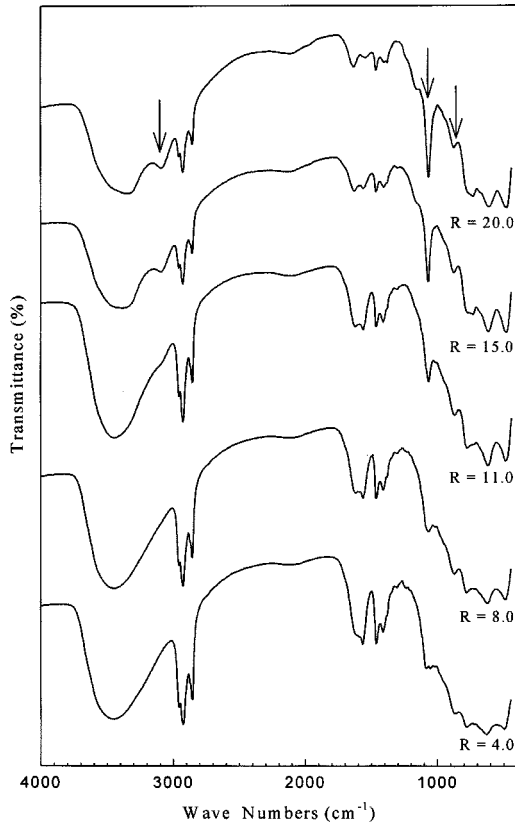


Fig. 10. FT-IR spectra of particles produced by different $[H_2O]/[Al-alkoxide]$ condition and dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours(The arrows represent the characteristics of boehmite).

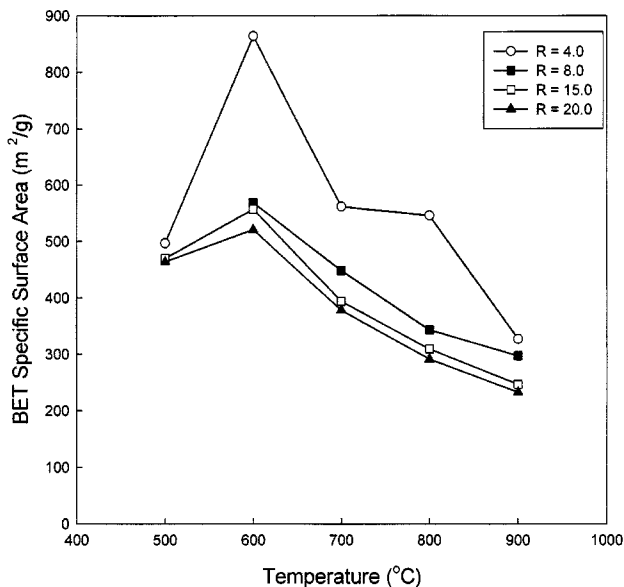


Fig. 11. The specific surface area of various samples calcined at various temperatures for 1 hour(heating rate= $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

Fig. 11과 같이 R 값이 감소할수록 비표면적이 증가한 것은 입자내부에 존재하는 OH기의 양이 증가하고 따라서 하소 공정에 의하여 이들이 유리되면서 미세 세공이 많이 생성되기 때문이라고 사료된다.

Fig. 12는 R 값을 변화시킨 시료에 대해 $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 하소한 미분체에 대한 비표면적 변화를 나타내고 있다. Fig. 11에 의하면, $900\text{ }^\circ\text{C}$

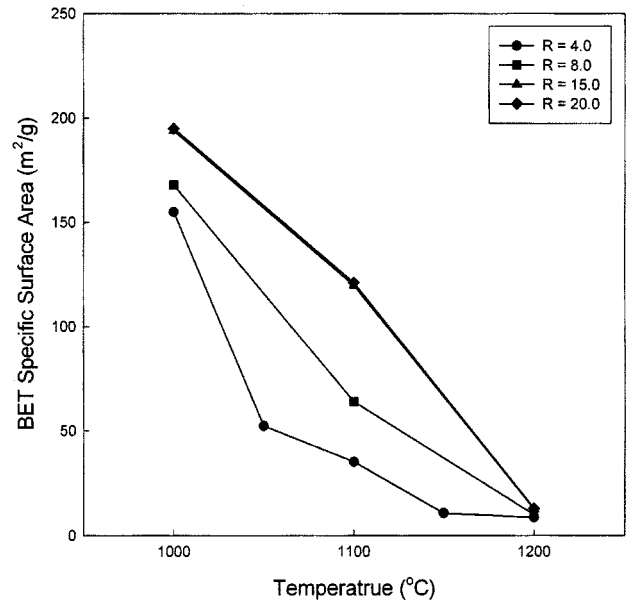


Fig. 12. The specific surface area of various samples calcined at various temperatures for 1 hour(heating rate= $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

의 하소 온도까지는 R 값이 증가함에 따라 비표면적이 감소하였다. 그러나, Fig. 12에 의하면, R 값이 감소할수록 비표면적이 감소하고 있다. 이와 같은 결과는 R 값이 감소할수록 미세세공이 많이 존재하고 따라서 $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서의 하소에 의하여 급격한 소결 현상이 일어나기 때문이라고 사료된다.

5. 결 론

본 연구는 졸-겔법의 일종인 혼합 용매법을 이용하여 순수한 다공성 구형 알루미늄 미분체 제조 공정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 반응 변수로 선정 한 $[H_2O]/[ASB]$ 의 비가 8.0 이하에서는 구형입자가 제조되었으며, R 값이 증가할수록 입자의 크기는 감소하였으며 응집현상이 많이 일어났다. 그리고 R 값이 15이상에서는 구형 입자가 제조되지 못하고, 미세 입자가 매우 많이 응집된 침전물이 제조되었다. R 값이 증가함에 따라 기공 구조는 잉크병 모양에서 열린 실린더 형으로 점진적으로 변화하였다. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 하소한 시료의 경우, $865\text{-}521\text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 비표면적, $6.6\text{-}14\text{ nm}$ 정도의 기공 크기 분포를 나타내었다. 그리고 R 값이 증가할수록 비표면적은 감소하였으며, 기공 크기는 증가하였다. $1,100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 하소한 시료의 경우, $35\text{-}120\text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 상당히 큰 비표면적을 나타내었다.

참고문헌

- Dessau, R. M., Schlenker, J. L. and Higgins, J. B.: *zeolites*, **10**, 522 (1990).
- Davis, M. E., McCusker, L. B., Baerlocher, C., Merrouche, A. and Kessler, H.: *Nature*, **352**, 320(1991).
- Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill(1980).
- 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).
- Takai, Y., Ueno, A. and Kotera.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2941(1983).

6. Yoldas, B. E.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286(1975).
7. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Koo, K. K., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355(1999).
8. Song, K. C. and Kang, Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 805(1997).
9. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1574(1986).
10. Ogihara, T., Yanagawa, T., Ogage, N. and Yoshida, K.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 315(1993).
11. Hwang, U. Y.: Ph.D. Dissertation, Sogang Univer., Seoul, Korea(1998).
12. Hwang, U.-Y., Seo, J.-S., Lee, J.-W., Choi, J.-H., Park, H.-S., Kim, Y.-R., Yoo, S.-J. and Yoon, H.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, accepted.
13. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723(1940).
14. de Boer, J. H.: "The Structure and properties of Porous Materials;" ed. Everett, D. H. and Stone, F. S., Butterworths, London(1958).
15. Gadsden, J. A.: "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds," Batterworths, Reading, Mass.(1975).
16. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," Wiley, New York(1978).
17. Chane-Ching, J. Y. and Klein, L. C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 86(1988).
18. Leonard, A. J., Cawelaert, F. V. and Fripiat, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 695(1967).