

## 카올린으로부터 알루미나 졸의 형성에 미치는 반응인자의 영향

강 효 경 · 박 흥 채 · 박 희 찬

부산대학교 무기재료공학과  
(1997년 6월 14일 접수, 1997년 7월 26일 채택)

### Influence of Reaction Factors on Formation of Alumina Sol from Kaolin

Hyo-Kyoung Kang, Hong-Chae Park, and Hee-Chan Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received June 14, 1997, Accepted July 26, 1997)

요 약 : 카올린에서 추출된 황산알루미늄 용액을 이용하여 정밀화학 분야에서 많은 이용이 기대되고 있는 알루미나 졸의 제조에 대하여 연구하였다. 교반을 하면서 황산알루미늄용액에 암모니아수를 첨가하여 비정질의 일수산화알루미늄( $\text{AlO}(\text{OH})$ )을 제조하고, 제조된 입자의 표면에 전기이중층을 형성하기 위해서 초산( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )을 투입하여 안정한 알루미나 졸을 제조하였다. 안정한 알루미나 졸의 제조에 미치는 반응온도, 반응시간, 초산의 농도 등의 영향을 조사하였다. 반응온도  $50\sim 90^\circ\text{C}$ , A/C(건조된 알루미나 량/첨가된 초산의 량) 1.6 (몰비)에서 안정한 졸의 합성이 가능하였으며, 반응시간에는 거의 영향을 받지않았다. 또한, 알루미나의 함량이 1~5 vol %까지의 범위에서 안정한 졸이 제조되었고, 이때 졸의 입자크기는 약 5~10 nm 정도이었다.

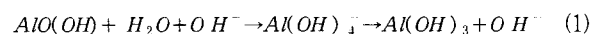
**Abstract :** The preparation of alumina sol for fine chemical field from kaolin-derived aluminum sulfate solution is performed. Noncrystalline  $\text{AlO}(\text{OH})$  was prepared by dropping ammonia water into aluminum sulfate solution with stirring. Acetic acid was added to form the electrical double layers on the particle surface of the slurry, which resulted in a stable sol. The influence of the reaction temperature, reaction time, acetic acid concentration on the preparation of alumina sol were investigated. Dispersed colloid particles of  $\text{AlO}(\text{OH})$  were prepared at the reaction temperature of  $50\sim 90^\circ\text{C}$  and 1.6 A/C=1.6 (molar ratio), regardless of the reaction time. Stable alumina sol having a particle size of about 5~10 nm was prepared in the range 1~5 vol % alumina content.

### 1. 서 론

알루미나 분말을 출발물질로하여 상업적으로 다양한 응용제품이 개발되고 있다. 그러나 콜로이드 알루미나 또는 알루미나 졸[1-4]을 원료로 사용한다면, 균질한 미립자로 인해서 저온소결이 가능하며, 아울러 치밀한 고순도의 제품을 제조할 수 있을 것이다. 어떤 물질중에 다른 물질의 입자가 분산되어 있는 것을 분산계라 하며, 분산되어 있는 입자의 지름이 약 1~100 nm 정도의 크기일 때 이것을 콜로이드라 하고, 액체상태의 콜로이드를 졸(sol)이라 부른다. 분산매가 액체이고 분산질이 고체인 유동성이 거의 없는 반고체 상태의 콜로이드를 겔(gel)이라 한다. 현재 상용화 되어 있는 알루미나 졸의 제품은 무기바인더, 유화제, 안정제, 접착성향상제, 담체, 화장품, 내화물, 종이, 의약품, 섬유, 흡착제, 촉매, 도료 등에 사용되고 있다.

알루미나 졸의 제조법은 가수분해법과 무기염류를 이용한 침전법으로 대별[5]된다. 가수분해법[6]은 aluminum sec-butoxide

와 aluminum iso-propoxide와 같은 알루미늄 금속 알콕사이드를 물과 반응시켜 알콕사이드를 구성하고 있는 금속 양이온을 수화물, 수산화물로 침전생성시키는 방법으로, 금속알콕사이드와 반응하는 것이 물 뿐임으로 다른 금속의 불순물이 도입될 가능성이 적어서 고순도의 세라믹 분말을 얻을 수 있다. 일반적으로 알루미늄 알콕사이드는 물과 가수분해반응을 하여 수화물을 형성한다. 수화물 형성시 반응온도, 반응시간 및 용액의 pH가 중요한 역할을 한다. 알루미늄 알콕사이드의 가수분해시 먼저 생성되는 것이 beohmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ 이고, 이것이  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 변화가 일어난다. 그 변화속도는 용액의 pH에 크게 의존하고 있다. 알루미늄 알콕사이드의 가수분해의 메카니즘은 다음과 같다.



그러나 알콕사이드를 이용한 가수분해법은 원료의 고가 및

반응의 재현성 등의 어려움이 있다.

다음은 무기염류를 이용한 침전법으로 이 방법은 용액내의 금속양이온 성분을 침전시킨 후 여과하고 세척을 통해서 알루미늄 졸을 제조하는 방법이다. 비교적 장치설비가 간단한 반면에 침전공정상의 많은 인자들로 인해서 알루미늄 졸의 특성, 즉 입자의 크기, 비표면적, 기공크기 및 분포, 응집의 정도 등에 민감하게 작용한다. 즉, 침전법을 간단히 설명하면, 용액으로부터 금속양이온의 침전형성을 중화반응에 의해서 침전시키는 방법이다. 침전물에 포함되어 있는 음이온의 완전한 제거를 위해서 여과과정이 반드시 필요하다. 세척된 침전물에 산을 첨가하여 해교시킨다. 산의 첨가로 인해서 침전입자의 표면에 전하를 형성시킴으로써 입자의 응집을 저지시켜서 안정한 졸을 형성한다.

본 연구의 목적은 카올린으로부터 정밀화확분야에 많은 응용이 기대되고 있는 알루미늄 졸의 제조방법을 확립하는데 있다. 1차적으로 안정한 졸의 생성에 미치는 주요 반응인자의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료제조

본 실험에서는 경남 하동산의 halloysite질 백색 카올린을 원료로 사용하였다. 이 원료를 건식분쇄하여 200 mesh 통과분을 건조시킨 후 산처리에 따른 Al이온의 용출을 높이기 위하여 800℃에서 3시간 하소시켰다. 18g의 하소물을 황산농도 1M의 600 ml 용액속에 투입하여 80℃에서 3시간 동안 삼구플라스크에서 산처리하였다. 따라서 산처리된 용액을 여과하여 여과액과 불용성 잔사인 실리카(SiO<sub>2</sub>)를 분리하였다. 카올린의 산처리방법은 이전의 문헌[7]에서 구체적으로 설명 하였다.

산처리 반응을 통해서 얻은 200 ml 여과액을 침전제인 900 ml에 탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)을 투입하여 침전반응시켰다. 황산이온을 제거하기 위하여 수차례에 걸쳐서 에탄올로 세척하였다. 세척된 침전물을 60℃에서 3일 동안 건조시켰다. 건조된 침전물은 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O의 결정상으로 존재하였으며, 원자흡광분석결과 미량의 불순물로서 0.7 ppm Fe, 7.3 ppm Na, 1.8 ppm K, 0.5 ppm Mg, 1.2 ppm Ca가 존재하였다. 건조된 35g의 수화황산알루미늄을 증류수 2000 ml에 용해시켰다. 이때의 알루미늄의 농도는 0.03 M이었다. 수화황산알루미늄이 용해된 용액 600 ml에 NH<sub>4</sub>OH를 35, 30, 25, 20, 15, 10 ml 씩 그 양을 감소시키면서 투입하여 pH 변화에 따른 침전물의 상태를 관찰하였다. 이때 격렬하게 교반하면서 침전반응시켰다. 여러번의 세척을 통해서 함수율이 약 90 wt %인 슬러리를 얻었다.

제조된 슬러리를 다시 증류수에 투입하고 형성된 핵의 입자 표면에 전기이중층을 형성시키기 위해서 초산(CH<sub>3</sub>COOH)을 투입하고, 반응온도, 반응시간, 초산의 농도를 변화시키면서 알루미늄 졸의 상태를 조사하였다.

### 2.2. 측정장비

제조된 슬러리의 상분석을 위해서 X-선 회절장치(D/MAX-2400, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 미량성분분석은 원자흡수분광광도계(AA SCAN1, Thermo Jarrell Ash, USA)알루미늄 졸의 열분해와 이에 따른 중량감소를 측정하기 위해서 DTA-

TG(SPS-7700, Seiko, Japan)를 사용하였다. FT-IR (Spectrometer, Mattson Polaris, USA)을 사용하여 적외선 흡수스펙트럼 측정하였고, 또한 졸의 점도(Brookfield Synchro-lectric viscometer, USA)를 측정하였다. 알루미늄 졸의 입자크기를 투과전자현미경(TEM-200CX, Jeol, Japan)을 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 슬러리의 제조

600 ml 여과액에 NH<sub>4</sub>OH를 투입하여 pH를 8.0에서 9.4까지 변화 시키면서 관찰한 슬러리의 상태를 Table 1에 나타내었다. 이때 제조된 슬러리의 pH는 9.4, 9.2, 9.0, 8.7, 8.5, 8.0이었다. pH가 9.4, 9.2, 9.0, 8.0에서는 불투명한 슬러리가 얻어졌으나, pH 8.5와 8.7에서는 반투명 하였다. 따라서 이하의 실험에서는 반투명한 슬러리가 제조되는 pH 8.5로 고정하였다. Wiese와 Healy[8]는 pH와 KNO<sub>3</sub>염의 농도가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 현탁액의 제타포텐셜과 콜로이드 안정화에 미치는 영향에 관한 연구결과, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 등전점(pH~8.9)으로부터 멀어질수록 콜로이드적으로 안정하며, 또한 염의 농도가 증가할 때 제타포텐셜 및 콜로이드 안정화는 감소한다고 하였다. XRD분석결과 pH 8.5에서 생성된 침전물은 비정질 상태로 존재하였다.

Fig. 1에 pH 8.5에서 90 wt %의 함수율을 가지는 케이크상태

Table 1. Amount of NH<sub>4</sub>OH Added into Leach Liquor(600 ml)

NH <sub>4</sub> OH(ml)	pH value	Condition of slurry
35	9.4	no translucent
30	9.2	no translucent
25	9.0	no translucent
20	8.7	translucent
10	8.5	translucent
5	8.0	no translucent

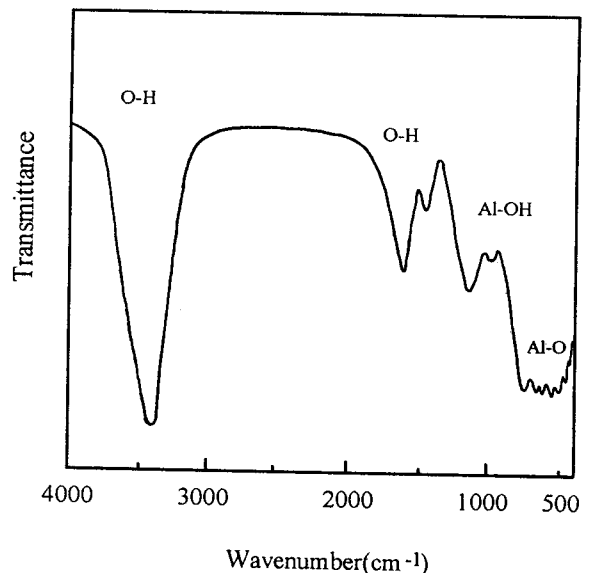


Fig. 1. IR spectra of slurry.

Table 2. Effect of Reaction Temperature on Alumina Sol Formation with 2hr Reaction Time

Reaction temp.(°C)	A/C*	Condition of solution
25	1.6	unpeptized
50	1.6	peptized
70	1.6	peptized
90	1.6	peptized
100	1.6	unpeptized

\*A/C represents the molar ratio of dried alumina vs  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Table 3. Effect of A/C value on Alumina Sol Formation at 50°C for 2h

A/C*	Condition of solution
3.2	unpeptized
1.6	peptized
0.4	unpeptized
0.2	unpeptized

\*A/C represents the molar ratio of dried alumina sol vs  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

의 슬러리의 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. 3500와 1635  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 O-H 밴드(band), 950  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 Al-OH 밴드, 800~400  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 Al-O 밴드를 나타내었다. 따라서 이 슬러리는 전형적인 일수산화알루미늄( $\text{AlO}(\text{OH})$ )임을 알 수 있었다.

### 3.2. 안정한 알루미늄 졸의 제조

A/C (몰비)비를 1.6, 반응시간을 2시간으로 고정시키고 반응온도에 따른 알루미늄 졸의 상태를 관찰하여 Table 2에 나타내었다.

$$A/C(\text{몰비}) = \frac{110^\circ\text{C에서 건조된 Alumina 량}}{\text{투입된 } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ 량}} \quad (2)$$

반응온도가 50~90°C에서는 peptized되었지만, 실온에서는 그렇지 못하였다. 반응온도가 100°C에서는 겔의 현상이 일어나 부분적으로 침전이 일어났다. 따라서, 안정한 알루미늄 졸의 제조를 위한 반응온도는 50~90°C가 적당하였다.

반응온도 50°C에서 반응시간을 2시간으로 고정하고, A/C (몰비)를 3.2, 1.6, 0.4, 0.2로 변화시켜서 알루미늄 졸의 상태를 관찰하여 Table 3에 나타내었다. A/C(몰비)가 1.6에서만 peptized되었고, A/C(몰비)가 3.2, 0.4, 0.2에서는 peptized되지 못하였다. 따라서 안정한 알루미늄 졸의 제조를 위하여 첨가되어지는 초산의 농도가 매우 중요하였다.

반응온도 50°C에서 A/C(몰비)를 1.6으로 고정하고, 반응시간에 따른 알루미늄 졸의 상태를 관찰하여 Table 4에 나타내었다. 50°C에서 반응시간을 30분에서 12시간까지 변화시키면서 반응시킨결과 반응시간은 안정한 알루미늄 졸의 생성에는 큰 영향을 주지 못하였다.

A/C(몰비)를 1.6으로 조절하고 50°C, 2시간 반응시, 알루미늄의 함량에 따른 졸의 상태를 관찰하여 Table 5에 나타내었다. 알루미늄의 함량이 1에서 5vol%까지는 peptized가 되어지만, 그 이상(7vol%)에서는 peptized되지 못했다. 따라서, 졸의 함량

Table 4. Effect of Reaction Time on Alumina Sol Formation at 50°C

Reaction time (h)	A/C*	Condition of solution
0.5	1.6	peptized
1.0	1.6	peptized
2.0	1.6	peptized
3.0	1.6	peptized
4.0	1.6	peptized
12.0	1.6	peptized

\*A/C represents the molar ratio of dried alumina vs  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Table 5. Effect of Alumina Particle Content in Alumina Sol Prepared at 50°C for 2h

Alumina content (vol%)	A/C*	Condition of solution
1.0	1.6	peptized
3.0	1.6	peptized
5.0	1.6	peptized
7.0	1.6	unpeptized

\*A/C represents the molar ratio of dried alumina vs  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

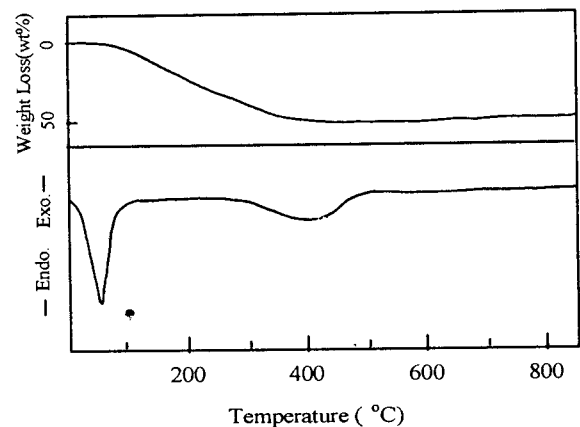


Fig. 2. DTA and TG curves for alumina sol.

이 5 vol% 이하에서 안정한 알루미늄 졸의 제조가 침전법으로 가능하였다.

A/C(몰비)를 1.6, 알루미늄 함량을 3 vol%로 50°C, 2시간 반응하여 얻은 알루미늄 졸에 대한 열분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 흡착수의 증발에 의한 50°C 부근의 흡열피크와 결정수의 탈리에 기인한 350~470°C 범위에서의 완만한 흡열피크가 확인되었다. 이에 따른 중량감소는 약 50 wt%이었다.

또한, A/C(몰비)를 1.6으로 고정하고, 50°C에서 2시간 동안 반응시킨 졸의 30일 경과후의 점도의 값은 170~250 cps를 나타내었다. 그 이후에도 점도의 값에는 큰변화는 없었다.

A/C (몰비)를 1.6, 알루미늄 함량 3 vol%의 조건으로 반응온도 50°C에서 2시간 반응시켜 얻은 알루미늄 졸의 미세구조를 TEM으로 관찰하였다(Fig. 3). 알루미늄 입자의 크기는 약 5~10 nm이었다. 이 입자크기는 Axelos 등[9]이 NaOH에 의한  $\text{AlCl}_3$ 의 부분가수분해에 의하여 만든  $\text{Al}(\text{OH})_{2.5}$ 의 1차입자 크

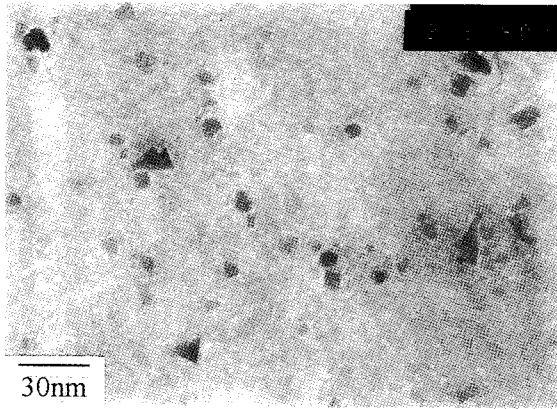


Fig. 3. Transmission electron micrograph showing the size of alumina sol prepared from kaolin.

기(~2 nm) 보다는 다소 컸다.

#### 4. 결 론

카올린을 출발원료로하여 공침법으로 알루미나 졸의 제조를 시도하고, 이에 미치는 반응인자의 영향을 검토하였다.

여과액에 NH<sub>4</sub>OH를 투입하여 pH 9.4, 9.2, 9.0, 8.0에서 제조된 슬러리는 불투명한 상태였고, pH 8.5와 8.7에서는 반투명하였다. NH<sub>4</sub>OH를 투입하여 pH 8.5에서 완전한 비정질 상태의 슬러리를 얻을 수 있었다. pH 8.5에서 90wt%의 함수율을 가지는 케이크상태의 슬러리는 일수산화알루미늄(AlO(OH))이었

다. A/C(몰비) 1.6, 반응시간을 2시간으로 고정시킨 경우, 50~90°C에서 peptized되어졌지만, 실온에서는 peptized되지 않았고, 100°C서는 겔화됨을 확인하였다. 50°C, 2시간 반응시킨 경우 A/C(몰비)가 1.6에서는 peptized된 반면에 A/C(몰비)가 3.2, 0.4, 0.2에서는 peptized되지 못하였다. 반응온도 50°C에서 안정한 알루미나 졸의 생성에 미치는 반응시간의 영향은 미미하였다. 알루미나 함량이 1~5 vol% 범위내에서 안정한 졸이 제조되었다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Matijevic, *Progress in colloid and polymer Sci.*, **61**, 24-35(1976).
2. R. Brace and E. Matijevic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3691-3705(1973).
3. E. Pouthieu, and J. Grimblot, *J. Non-crystallite Solids*, **147/148**, 598-605(1992).
4. D. L. Catone and E. Matijevic, *J. Collid and Intraface Sci.*, **48**, 291-301(1974).
5. 권상혁, *요업회보*, **16**, 13-21(1991).
6. B. E. Yoldas, *Am. Cream. Soc. Bull.*, **54**, 289-290(1975).
7. H. K. Kang, K. H. Kim, and H. C. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 425-427(1995).
8. G. R. Wiese and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 427(1975).
9. M. V. A. Axelos, D. Tchoubar, and R. Jullien, *J. Physique*, **47**, 1843-1847(1986).