

## 낮은 물/알루미나 비에서 비정질 알루미나 분말의 수화특성

박병기 · 서정권\* · 이정민\* · 서동수

충남대학교 공과대학 재료공학과  
\*한국화학연구소 화학공정연구센터  
(1998년 7월 27일 접수)

### The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio

Byung-Ki Park, Jeong-Kwon Suh\*, Jung-Min Lee\* and Dong Soo Suhr

Department of Mater. Eng., Chung-Nam Nat Univ.  
\*Center of Chem. Eng., Korea Res. Inst. of Chem. Tech.  
(Received July 27, 1998)

#### 요 약

수산화알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , gibbsite)을  $580^\circ\text{C}$ 에서 0.5초 이내에 급속 열분해하고 분쇄하여 비정질 알루미나 분말을 제조한 다음 이에 대한 수화특성을 조사하였다. 비정질 알루미나가 물과 수화될 때 온도, 시간, 물/알루미나 비 그리고 비정질 알루미나 분말의 입자크기에 따라서 의사베마이트와 베이어라이트의 상 조성은 변하게 되고, 의사베마이트 결정의 크기와 형태가 변하며, 각기 다른 비표면적과 기공부피 및 기공크기 분포를 나타내었다. XRD와 DTA로 상 조성을 조사했고, SEM 및 TEM을 통해 결정의 크기와 형태를 관찰했다. 또한 비표면적과 기공부피 및 기공크기 분포를 분석하여 비정질 알루미나 분말의 수화특성을 조사하였다.

#### ABSTRACT

Amorphous alumina powder, prepared by the fast calcination of aluminum trihydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , gibbsite) for 0.5 second at  $580^\circ\text{C}$ , was investigated rehydration properties. Phase composition, crystal size and morphology, surface area, pore volume and pore size distribution of pseudo-boehmite and bayerite crystals changed with temperature, time, water/alumina ratio and particle size when amorphous alumina rehydrated with water. Phase compositions were examined with XRD and DTA and crystal sizes and morphologies were investigated with SEM and TEM. Also, rehydration properties of amorphous alumina were investigated by measuring the surface area, pore volume and pore size distribution.

**Key words :** Amorphous alumina, Pseudo-boehmite, Active alumina, Desiccant, Pore size, Catalytic support

#### 1. 서 론

$\gamma$ -알루미나는 높은 비표면적( $150\text{--}300\text{ m}^2/\text{g}$ )과  $30\text{--}120\text{ \AA}$  정도의 수많은 기공을 포함하며 전체 기공부피가  $0.3\text{--}1.0\text{ ml/g}$  정도 되고, 또한 표면화학적 활성이 아주 우수하기 때문에 흡착제, 흡습제 및 촉매담체로 많이 이용된다.<sup>1,7)</sup>  $\gamma$ -알루미나는 의사베마이트(pseudo-boehmite)를  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ 로 소성하면 쉽게 얻을 수 있고,<sup>6,7)</sup> 의사베마이트는 비정질 알루미나를 물과 수화시켜 제조하는 방법이 가장 경제적이다.<sup>8)</sup>

일반적인 조성이  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0.2 < x < 1.0$ )인 집사이트(gibbsite)를  $360\text{--}800^\circ\text{C}$  온도범위에서 3초이내에

급속 열분해하면 대부분  $\rho$ -알루미나인 비정질 알루미나로 분해되고 소량의  $\chi$ -알루미나와  $\gamma$ -알루미나 및 베마이트(boehmite)가 생성된다.<sup>8-10)</sup> 이 비정질 알루미나는 높은 에너지 상태이기 때문에 열역학적으로 매우 불안정하여 물에는 쉽게 용해하여 수화 겔을 형성하게 된다.<sup>8)</sup> 그러나 물에 대한 용해도는 매우 낮아 곧바로 의사베마이트나 베이어라이트(bayerite)로 재결정되고 입자 형태와 상조성의 변화를 수반하며 수화반응이 진행된다.<sup>10,11)</sup> Wafer와 Bell(1972)은 비정질 알루미나가 물과 수화될 때 알루미나 내부에 소량으로 존재하는  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 알루미나 분말 표면에 흡착한 물의 pH를 증가시켜  $\text{OH}^-$  이온의 농도를 증가시키고,  $\text{OH}^-$  이온 농도

가 증가하면 표면의 영전하점(zero point of charge)이 증가하여 더욱 더 표면 전하를 음의 값이 되게 한다고 하였다.<sup>11)</sup> 그러므로 비정질 알루미늄이나 분말이 물과 접촉하여 수화반응을 진행하는 초기에는  $[Al(H_2O)OH]^{2+}$ 이 형성되는데, 이것이 바로 aquohydroxo complex gel 이라고 부르는 겔이다.<sup>11)</sup> 이 겔의 두께 또는 밀도는 시간에 따라 증가하며, 겔 그 자체를 통한 물의 확산속도에 의해 지배를 받는다.<sup>11)</sup> 또한 수화과정에서 aquohydroxo complex gel은 내부의 OH<sup>-</sup> 이온이 물분자와 대체되는 속도에 지배를 받으며 의사페마이트나 베이어라이트로 재결정된다.<sup>11)</sup> 따라서 비정질 알루미늄이나 물과 반응하여 수화할 때 반응온도, 시간, 물/알루미늄 비, 분말의 입자크기와 수용액의 pH 등은 수화특성에 상당한 영향을 주는 요인이 된다.

수화과정을 요약하여 나타내면 amorphous alumina+water → aluminum hydrate → aquohydroxo complex gel → pseudo-boehmite, aluminum hydroxide gel, crystalline boehmite → fibrous pseudo-boehmite, bayerite 등을 생성하며 반응이 진행된다고 하였다.<sup>11)</sup> 여기서 pseudo-boehmite 그리고 fibrous pseudo-boehmite는 촉매담체 및 흡착제로 사용되는  $\gamma$ -알루미늄의 전구물질이 되는데, 상 조성 및 형태에 따라서 비표면적, 기공부피, 기공크기분포 등과 같은 물리적 특성에 상당한 영향을 주며 구형 또는 실린더형의 성형체를 제조할 때 강도(strength)에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 이때 aquohydroxo complex gel은 수화조건에 따라서 일부는 결정형의 페마이트를 생성시키거나 또는 aluminum hydroxides gel로 바뀌어 베이어라이트(bayerite)로 재결정된다. 이는 성형체를 제조했을 때 강도를 저하시키는 원인이 되고 상조성에 따라서는 비표면적, 기공부피 및 기공크기와 같은 물리적 특성을 저하시키므로 이의 과도한 성장을 억제하는 것이 바람직하다. 일반적으로 비정질 알루미늄 분말은 fluidized bed에서 또는 wet pelletiza-

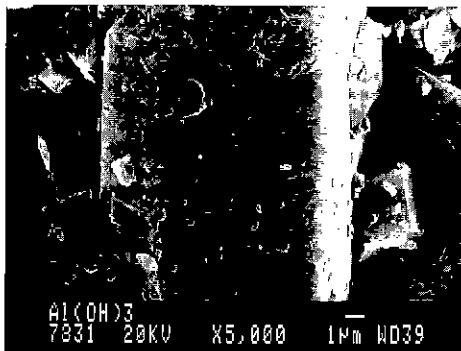
tion 방식으로 쉽게 구형 성형체를 제조할 수 있는데, 이때 비정질 알루미늄이나 분말은 액상가교(liquid bridge)를 통해 응집되어 구형의 형상을 유지하게 된다.<sup>11)</sup> 그 다음 이를 moisture chamber 내에서 40°C 이상으로 승온하여 수화시키면 성형체를 구성하는 비정질 알루미늄 분말에서 의사페마이트 결정이 생성되고, 계속해서 성장해 어느 시간 후에는 응집되어 서로 뒤엉키게 된다. 이로 인해 입자들은 solid bridge를 형성하여 서로 강하게 응집되고 물속에서도 풀리지 않는 높은 green strength를 갖는 성형체가 된다.<sup>10,11)</sup> 또한 이때의 수화반응은 moisture chamber내에서 진행되므로 물/알루미늄의 비는 대부분 1 이하에서 행하게 된다.

따라서 본 연구는 낮은 물/알루미늄 비 영역에서 비정질 알루미늄 분말의 수화특성을 규명하기 위해 온도, 시간, 물/알루미늄 비 및 분말의 입자크기가 비정질 알루미늄 분말의 수화에 어떤 영향을 미치는지를 상 분석, 입자 및 결정의 형태, 비표면적, 기공부피 및 기공크기분포 등을 조사하여 알아보았다.

## 2. 실험방법

**Table 1.** The Physical Properties of Gibbsite Powder

Physical properties	
Moisture(wt %)	0.1
Median particle size( $\mu$ m)	60
Whiteness(Hunter, L value)	85
Ignition loss(wt %)	34.5
pH	9.3
Chemical composition(wt %)	
Al(OH) <sub>3</sub>	99.7
Na <sub>2</sub> O	0.20
SiO <sub>2</sub>	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.012



(a)



(b)

**Fig. 1.** SEM micrographs of (a) gibbsite and (b) fast calcined alumina at 580°C.

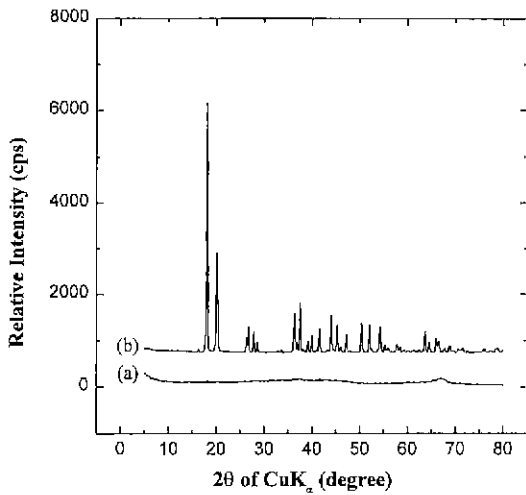


Fig. 2. XRD patterns of (a) gibbsite and (b) fast calcined alumina at 580°C.

2.1. 시료준비

베이어(Bayer)제법으로 제조한 Table 1과 같은 조성을 갖는 한국종합화학(주) 제품의 수산화알루미늄(gibbsite)을 출발물질로 하였으며, 이를 스테인레스 스틸 볼을 solid heat carrier로 하는 bed에서 580°C의 온도로 0.5초 이내에 급속 열분해하여 비정질 알루미나 분말을 제조하였다.<sup>8-10)</sup> 그 다음 XRD와 DTA로 상분석을, 주사현미경(SEM)을 이용하여 분말의 형상을 관찰하였다. 이때 비정질 알루미나 분말의 비표면적(BET)은 280 m<sup>2</sup>/g 이었고 800°C에서 2시간 가열하였을 때 강열감량은 11.70% 이었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 (001)면 사이로 수분이 급격하게 이탈함에 따라 (001)면과 평행하게 균열이 나타나는 것을 관찰할 수 있으며, 또한 Fig. 2의 XRD와 Fig. 7(a)의 시차열분석(DTA) 곡선으로부터 거의 비정질 알루미나로 분해되었음이 확인되었다.<sup>8)</sup>

급속 열분해하여 제조한 비정질 알루미나 분말을 ball mill에서 건식으로 1시간, 2시간, 3시간 분쇄하여 시료를 제조하였고, 더욱더 미분으로 제조하기 위하여 에틸알코올과 분말을 혼합한 용액을 만들어 9시간 습식분쇄하고 이를 여과 및 건조하여 수화반응에 이용하기 위한 시료를 제조하였다.

2.2. 실험

분쇄한 비정질 알루미나 분말과 25°C 이하의 물을 폴리에틸렌 재질의 시료 병에 넣고 잘 섞어 밀봉하였다. 그 다음 시료병을 온도조절이 가능한 water bath에 넣고 고정한 다음 수화온도까지 승온하여 반응을 진행하였다. 수화반응이 종료된 후 시료를 꺼내어 강제통풍식 건조기에서 150°C의 온도로 1시간 건조하고 이를 유발

에서 잘 갈아 상 조성 및 입자형태를 관찰하기 위한 시료를 제조하였다. 또한 건조한 분말을 전기로에서 10°C/mm의 승온속도로 500°C까지 승온하여 2시간 유지한 다음 꺼내어 비표면적, 기공부피 및 기공크기분포를 관찰하기 위한 시료를 제조하였다. 이때 수화반응에 사용한 비정질 알루미나 분말의 무게는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기준으로 5g(실제무게 : 5.585 g) 이었다. 비정질 알루미나 분말의 수화특성을 조사하기 위해 ball mill로 3시간 분쇄한 평균입자크기 4.43 μm인 분말에 대해 물/알루미나(W/A) 비를 0.5로 하여 40°C, 68°C, 88°C, 100°C의 온도에서 1시간, 3시간, 5시간, 7시간 수화시켜 시료를 제조하였다. 또한 동일한 분말을 물/알루미나 비가 0.33, 0.40, 0.50, 0.67, 1.0 되게 해서 100°C의 온도로 5시간 수화시켜 시료를 제조하였으며, 평균입자크기를 2.72 μm, 4.43 μm, 8.46 μm, 15.40 μm와 60 μm(미분쇄 시료)로 조절된 비정질 알루미나 분말을 사용하여 물/알루미나 비를 0.5로 해서 100°C의 온도로 5시간 수화하여 시료를 제조하였다.

2.3. 분석 및 관찰

수화온도, 시간, 물/알루미나 비 및 입자크기에 따라 제조한 시료에 대해 우선 각 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(XRD: D/MAX-III B, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였으며, 승온과정에서 결정상의 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA: TGA-2950, TA Instrument)을 행하였다.

입자외형 및 결정의 형태변화는 주사현미경(SEM: JSM-840A, JEOL)과 투과현미경(TEM: EM 912 Omega, Carl Zeiss, Germany)을 사용하여 관찰하였으며, TEM 시편은 유발에서 잘 간 분말을 에틸알코올에 분산시키고 이것을 탄소 막이 입혀있는 Cu mesh에 적신 후 건조하여 준비하였다.

500°C온도로 2시간 하소한 분말의 비표면적(BET)과 기공부피 및 기공크기의 변화 등과 같은 물리적 특성은 N<sub>2</sub> BET법(ASAP 2000, Micromeritics Instrument)의 흡/탈착곡선을 이용해 관찰할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상 조성 및 입자의 형태변화

Fig. 3에서 나타난 바와 같이 수화반응 온도가 높을수록 수화속도가 증가하여 의사페마이트의 형성이 촉진되고 베이어라이트의 생성이 억제됨을 알 수 있다. 수화온도가 100°C 정도로 높아지면 물에 대한 알루미나의 용해도가 증가하여 aquohydroxo complex 겔의 형성이 용이하게 되고 또한 겔내의 OH<sup>-</sup> 이온이 물분자로 대체되는

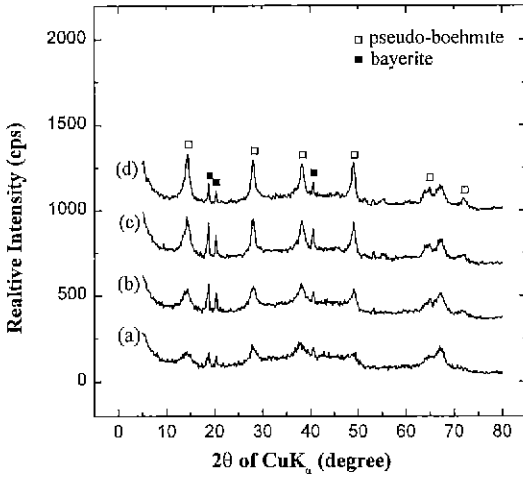


Fig. 3. XRD patterns of rehydrated alumina at different temperature in W/A ratio=0.5 for 5 h. (a) 40°C, (b) 68°C, (c) 88°C and (d) 100°C.

속도가 증가되어 겔은 대부분 의사베마이트로 빠르게 전환된다. 그리고 aging에 의해 베이어라이트로 변하는 aluminum hydroxides gel의 생성은 최대로 억제된다. 따라서 온도가 증가할수록 겔을 통한 물의 확산속도가 증가하여 aquohydroxo complex gel의 두께를 증가시키게 되고 이 겔은 곧바로 의사베마이트로 전환되어 수화반응을 종료하게 된다.<sup>11)</sup> 저온에서의 수화반응은 주로 물의 확산 통로인 분말내부 기공에 겔 및 의사베마이트가 형성되어 물의 확산을 방해하는 장벽(barrier)으로 작용하기 때문에 물의 확산저항을 증가시켜 aquohydroxo complex gel의 형성을 더디게 한다. 또한 형성된 aquohydroxo complex gel내의 OH<sup>-</sup>이온이 물과 대체되는 속도가 느려 의사베마이트를 형성하는데 많은 시간이 걸리게 된다. 또한 이 과정에서 aquohydroxo complex gel의 일부는 aluminum hydroxides gel로 변하고 시간이 증가함에 따라 베이어라이트로 재결정된다.

비정질 알루미나 분말을 수화할 때 수화시간에 따라 상 조성과 입자형태 및 결정의 외형이 변한다는 사실을 상 분석 및 전자현미경 사진으로 명확히 알 수 있다. 먼저 Fig. 4의 X-선 회절무늬를 보면 시간이 경과함에 따라 의사베마이트와 베이어라이트의 생성이 증가함을 알 수 있고, 더욱 더 시간이 경과되면 의사베마이트는 결정형의 베마이트로 상전이 된다. Fig. 5의 투과현미경(TEM)과 Fig. 6의 주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과로부터 솜털같은 침상의 의사베마이트 결정이 1시간부터 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 의사베마이트 결정은 수화반응 온도에 따라서 나타나는 시간이 다른데, 일반적으로 온도가 높을수록 일찍 나타나고 온도가 낮

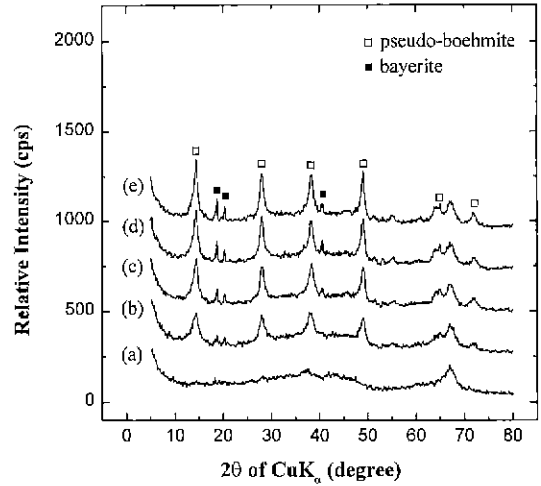


Fig. 4. XRD patterns of rehydrated alumina on rehydration time in W/A ratio=0.5 at 100°C. (a) 0 h(amorphous alumina), (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h and (e) 7 h.

을수록 늦게 나타난다. 3시간이 경과하면 침상의 결정크기가 증가하고 분말 전체에 걸쳐 의사베마이트 결정이 폭넓게 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 100°C의 온도로 수화반응을 시작하지 5시간이 지나면 결정의 크기는 더욱 증가하고 또한 결정간에 서로 응집이 일어나기 시작하며 7시간이 지나면 결정간에 많은 응집으로 인해 결정의 두께는 더욱 증가하지만 의사베마이트가 서서히 결정성의 베마이트로 상전이 되는 것을 알 수 있다. 100°C의 온도로 수화반응을 진행하면 1시간 이내에 대부분 의사베마이트의 생성이 완료되며 그 이후부터는 결정의 크기와 형태가 변화하였다. 또한 모든 시간에 걸쳐 의사베마이트의 생성 및 성장이 베이어라이트의 생성과 성장보다 우세함을 알 수 있다. 이는 Fig. 7의 시차열분석(DTA) 곡선이 나타내는 특성피크로도 잘 관찰할 수 있다. 그림에서 (a)는 비정질 알루미나 분말에 대한 DTA 곡선인데, 100°C 부근에서 수분의 증발로 인한 흡열피크와 830°C 부근에서 비정질 알루미나가 η-알루미나로의 상전이 하면서 나타내는 아주 약한 발열피크 이외에는 어떠한 분해 및 생성피크도 관찰되지 않았다. 따라서 DTA 곡선으로부터 깎사이트는 완전히 비정질 알루미나로 분해되었음을 알 수 있다. 그림의 (b)에서부터 (e)까지를 보면 290°C 부근과 460°C 부근에서 흡열피크가 관찰되는데, 이는 베이어라이트와 의사베마이트 및 베마이트가 흡열분해되면서 나타내는 피크로 보인다. 따라서 수화시간이 증가하면서 의사베마이트와 베마이트 그리고 베이어라이트가 많이 생성되며 이는 앞에서 언급한 Fig. 4의 XRD 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

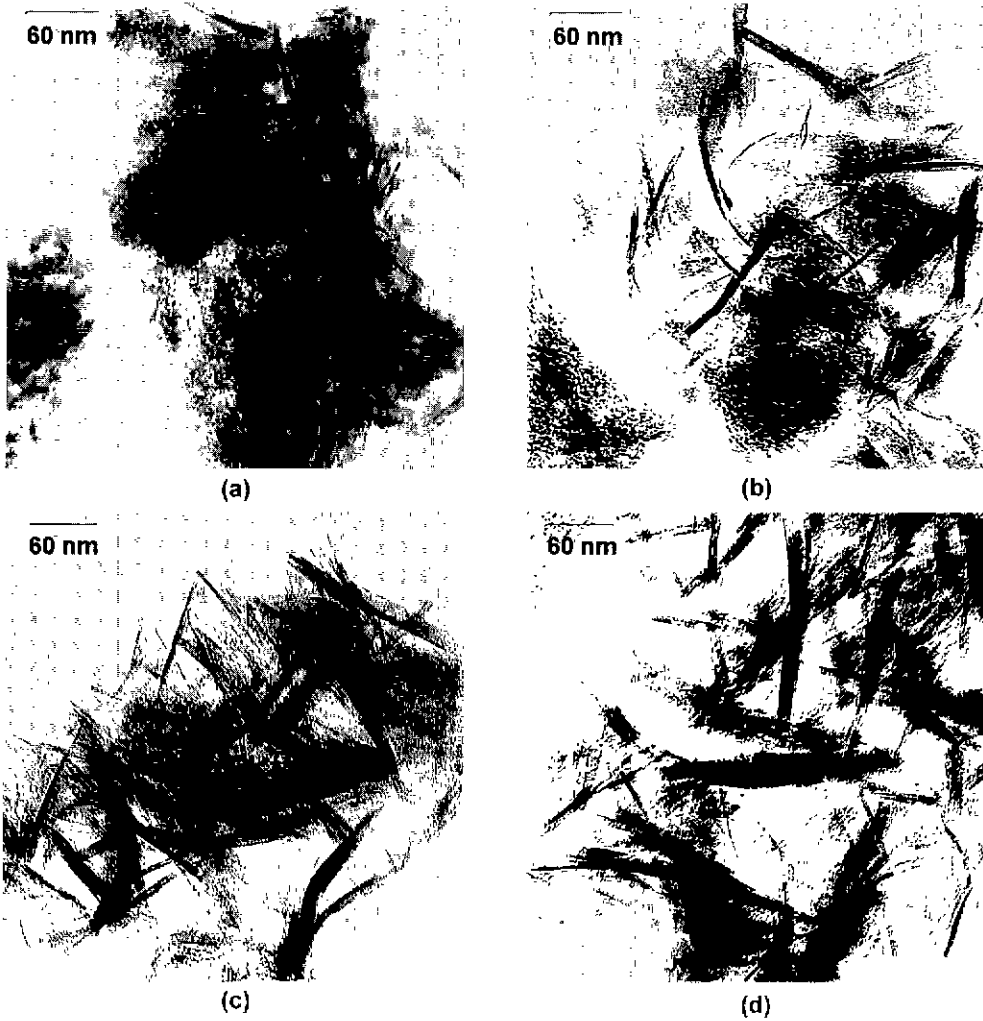


Fig. 5. TEM micrographs of rehydrated alumina on rehydration time in W/A ratio=0.5 at 100°C. (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h and (d) 7 h.

Fig. 8은 물/알루미나 비의 변화에 따른 상 조성의 변화를 나타낸 것이다. XRD 특성피크로 보아 물/알루미나 비가 증가할수록 베이어라이트의 성장속도가 증가하였고 의사베마이트는 성장속도가 둔화되었다. 반대의 경우에 있어서는 의사베마이트 및 베마이트의 성장속도가 베이어라이트의 성장속도보다 증가함을 알 수 있다. 물/알루미나 비가 증가할 때는 비정질 알루미나의 용해도가 증가해 aquohydroxo complex gel의 형성이 촉진되어 많은 양의 겔을 형성시키므로 aquohydroxo complex gel의 두께와 밀도는 증가하게 된다. 따라서 많은 양의 의사베마이트가 형성되지만 물이 이 겔층을 통해 확산하는데 시간이 걸리며, 이로 인해 입자 내부는 물이 불충분하게 되고 pH가 증가하게 된다. 결국 겔의 바깥부분은

OH<sup>-</sup>이온과 물이 대체되는 속도가 벨라 의사베마이트 결정이 성장할 수 있지만 겔의 안쪽으로 갈수록 OH<sup>-</sup>이온과 물이 대체되는 속도가 늦어 겔이 높은 온도 및 높은 pH 상태로 유지되는 시간이 늘어나기 때문에 aquohydroxo complex gel은 aluminum hydroxides gel로 변해 베이어라이트로 재결정된다.<sup>11)</sup> 대개 촉매담체 및 촉착제로 사용하기 위한  $\gamma$ -알루미나 성형체를 수화하여 제조할 때는 대부분 moisture chamber내의 수분 분위기에서 실시하므로 이때 물/알루미나 비는 대부분 1 이하가 된다. 실제 성형체를 제조하여 moisture chamber에서 수화시킬 때는 물/알루미나 비가 수화반응 온도에 따라 변하게 되므로 수화반응 온도와 물/알루미나 비는 서로 연관되어 작용한다고 볼 수 있다.

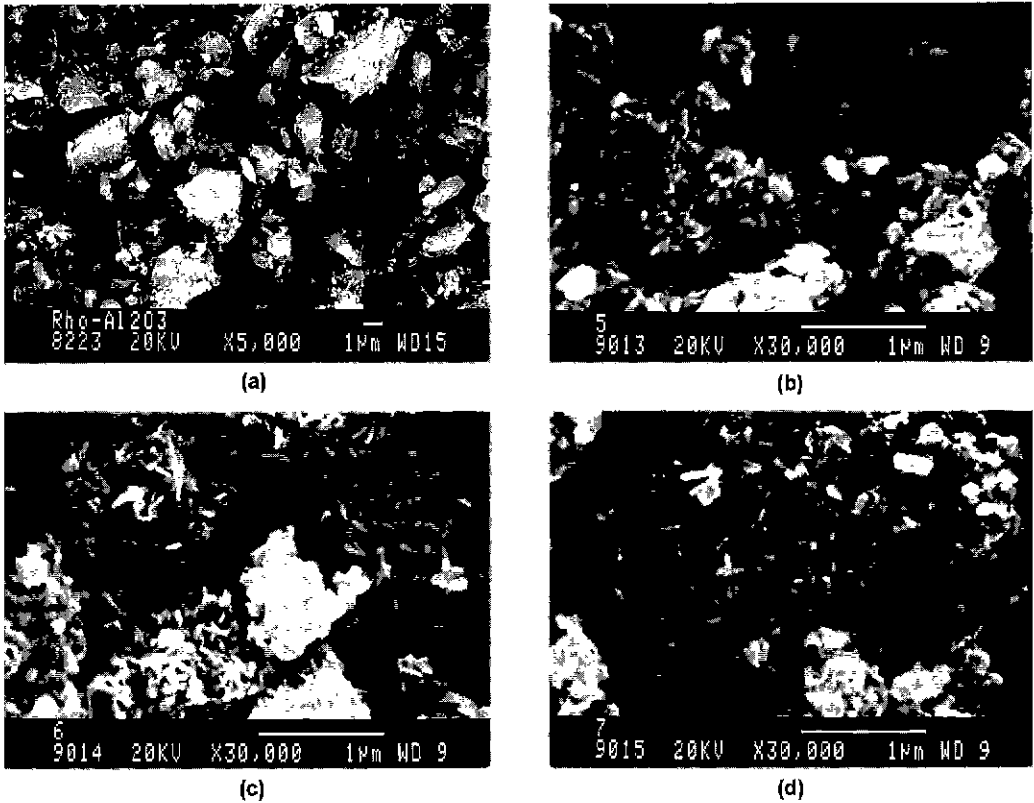


Fig. 6. SEM micrographs of rehydrated alumina on rehydration time in W/A ratio=0.5 at 100°C. (a) 0 h (amorphous alumina), (b) 1 h, (c) 3 h and (d) 5 h.

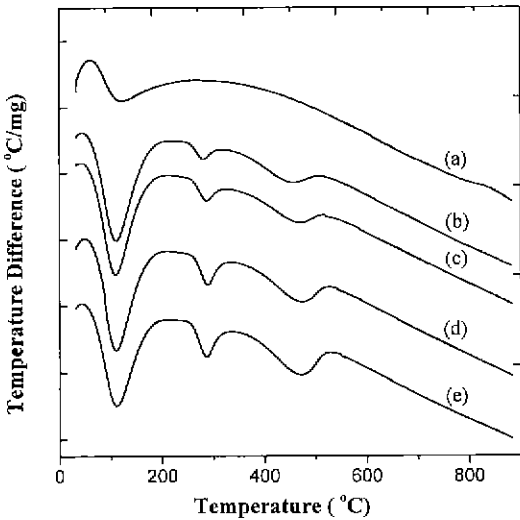


Fig. 7. DTA curves of rehydrated alumina on rehydration time in W/A ratio=0.5 at 100°C. (a) 0 h(amorphous alumina), (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 5 h and (e) 7 h.

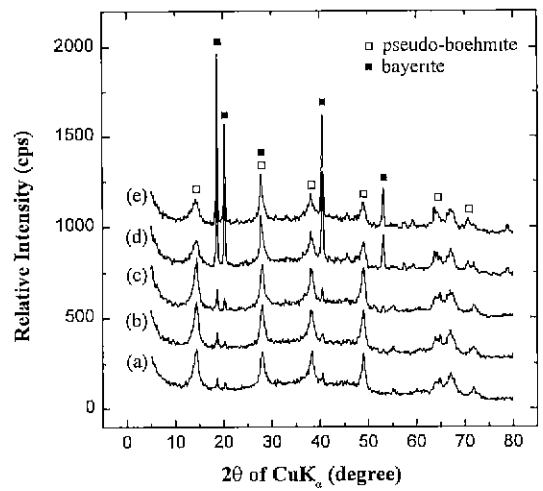
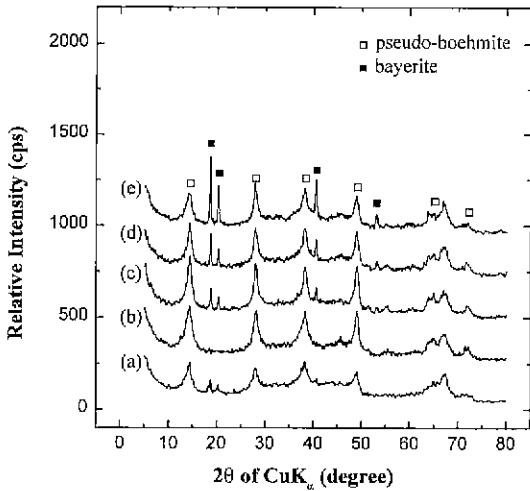


Fig. 8. XRD patterns of rehydrated alumina on W/A ratio at 100°C for 5 h. (a) W/A=0.33, (b) W/A=0.40, (c) W/A=0.50, (d) W/A=0.67 and (e) W/A=1.0.



**Fig. 9.** XRD patterns of rehydrated alumina on particle size in W/A ratio=0.5 at 100°C for 5 h. (a) 60 μm(unmilled powder), (b) 2.72 μm, (c) 4.43 μm, (d) 8.46 μm and (e) 15.40 μm.

비정질 알루미나 분말의 입자크기가 수화특성에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 비정질 알루미나의 입자크기가 증가할수록 베이어라이트의 생성이 증가함을 알 수 있다. 이는 기공을 통한 물의 확산이 기공 내부에 형성된 겔과 의사베마이트로 인해 느려지고 그로 인해 자유수(free water)가 불충분하게 되어 pH가 높게 증가하는데 기인한다고 생각된다. 즉, 입자의 크기가 증가할수록 기공의 수도 증가하므로 기공을 통한 물의 확산 저항은 더욱 증가하게 되고 앞에서 나타낸 바와 같은 수화 메커니즘을 따라 aquohydroxo complex gel은 aluminum hydroxides gel로 쉽게 전환되어 시간의 증가와 더불어 서서히 결정성 베이어라이트로 전환된다고 볼 수 있다. 한편 평균입도가 60 μm인 분쇄하지 않은 분말을 수화시켰을 때는 (001)면과 평행하게 나있는 slit의 입구에 겔 및 의사베마이트가 형성되어 분말 내부로 물이 확산해 들어가는 것을 방해하여 의사베마이트 및 베이어라이트의 생성이 억제된 것으로 생각된다. 반대로 분말의 입자크기가 작을수록 기공을 통한 물의 확산 저항은 감소하고 입자크기가 2.72 μm 정도로 감소하면 기공내의 겔 및 의사베마이트를 통한 물의 확산 저항은 무시될 정도로 감소하게 된다. 따라서 이때의 전체적인 수화반응은 온도가 충분히 높다면 aquohydroxo complex gel과 의사베마이트만 생성되며 이후는 의사베마이트가 섬유모양의 침상결정으로 성장하게 된다. 따라서 이때는 베이어라이트의 생성이 최대로 억제됨을 알 수 있다. Fig. 10은 평균입자크기가 2.72 μm인 비정질 알루미나 분말에 대해 물/알루미나 비를 0.5가 되게 하

여 100°C에서 5시간 수화시킨 시료의 TEM 사진이다. 동일한 실험조건에서 수화한 Fig. 5와 비교해보면 1시간 이내에 이미 의사베마이트가 형성되어 침상모양으로 결정이 성장하기 시작함을 알 수 있다. 그러나 시간이 증가해도 결정의 두께가 크게 증가하지 않는 것으로 보아 전체적으로는 수화반응을 종료하는데 필요한 물이 부족한 것으로 생각된다. 이는 분말의 크기가 작아지면 반응성이 증가하여 의사베마이트를 형성하기 위한 물의 수요는 증가하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 영역의 물/알루미나 비에서 물은 시간이 경과하면서 대부분 수화반응에 기여하기 때문에 미 반응 비정질 알루미나 분말 주위에는 자유수(free water)가 부족하게 된다. 따라서 물/알루미나 비를 더 증가시키거나 계속적인 수분 공급이 이루어진다면 결정의 성장 및 응집이 촉진되고 또한 두께가 증가하게 될 것으로 생각된다.

**3.2. 물리적 특성의 변화**

비정질 알루미나의 수화반응 과정에서 온도, 시간, 물/알루미나 비 그리고 분말의 입자크기의 변화에 따른 최종 시료의 비표면적, 기공부피 및 기공크기를 Table 2에서부터 Table 5에 나타내었다.

먼저 수화온도와 시간이 증가할수록 전체 기공부피와 평균 기공크기가 증가함을 알 수 있다. 이는 앞의 XRD 결과(Fig. 3)에서 언급한 바와 같이 수화온도가 높을수록 의사베마이트가 잘 형성되기 때문으로 볼 수 있다. 한편 100°C의 온도에서 3시간정도 수화했을 때 시료의 비표면적이 가장 높게 나타나는 것으로 보아 수화반응 후 3시간 이내에 의사베마이트의 생성 및 성장이 거의 완료되고 이후는 결정간 응집의 발생과 베마이트로 재결정이 진행됨을 알 수 있다. 따라서 시간이 증가하면서 의사베마이트 결정내 미세기공은 서로 합쳐져서 큰 기공을 형성하므로 3시간 이후부터 비표면적은 감소하고 5시간이 경과하면서 전체 기공부피와 평균 기공크기가 최대에 도달하게 된다. 그러나 수화온도가 낮을 경우에 전체적인 수화시간은 증가하게 되고 미세기공이 많이 형성된다. 이러한 사실로 미루어 낮은 물/알루미나 비에서의 수화시간은 5시간이 적절한 것으로 보이며, 수화온도를 높게 하는 것이 바람직하다.

물/알루미나 비가 높을 때는 비표면적과 기공부피가 증가하고 평균 기공크기가 감소한다. 이는 물에 대한 알루미나의 용해도가 증가하므로써 겔의 형성이 촉진되어 많은 양의 의사베마이트가 생성된 것으로 보인다. 그러나 이때는 베이어라이트의 생성도 증가하기 때문에 이의 생성을 억제시키는 수화방법이 강구되어야 한다. 물/알루미나 비가 0.5 이하에서는 기공부피와 평균 기공크기는 감소하지만 베이어라이트의 생성이 억제되기 때문

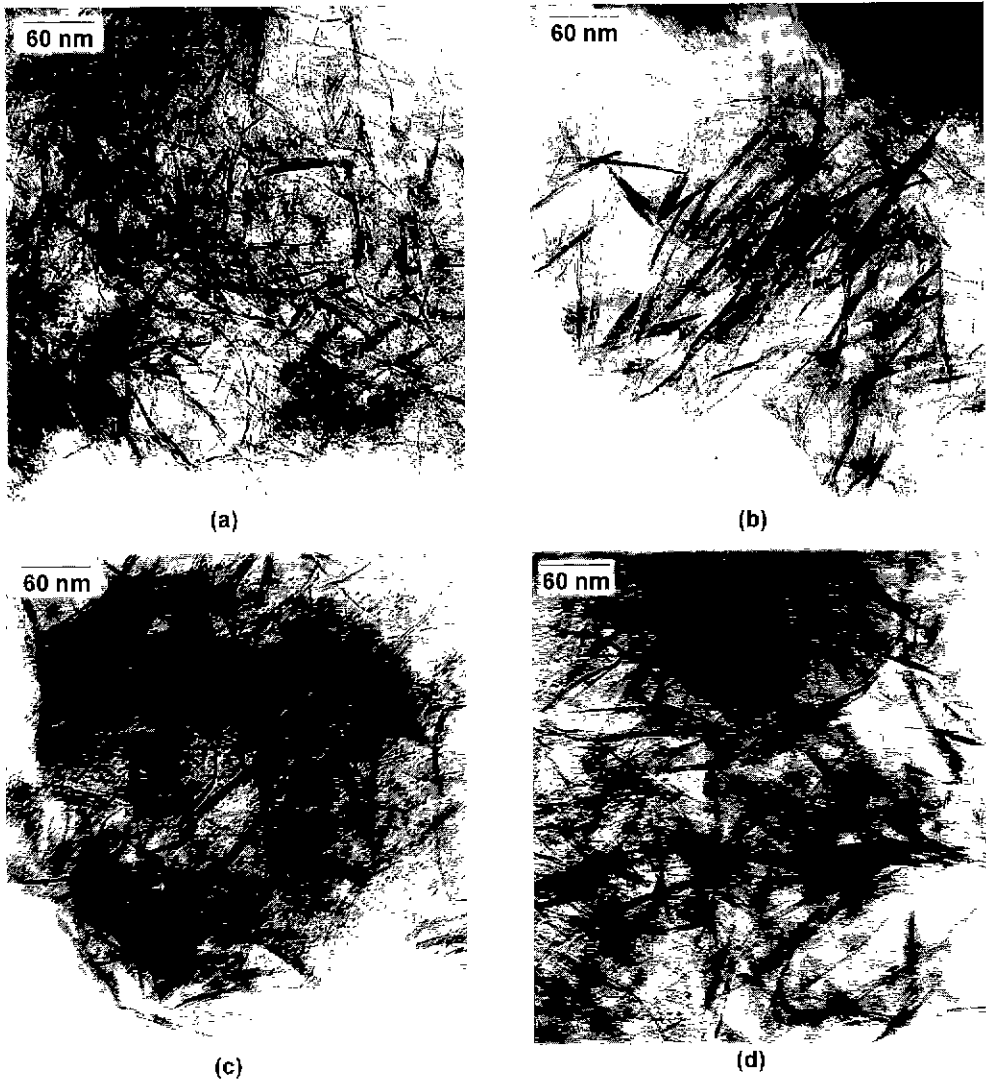


Fig. 10. TEM micrographs of rehydration time in W/A ratio=0.5 at 100°C. (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h and (d) 7 h.

Table 2. Physical Properties of Rehydrated Alumina on Rehydration Temperature in W/A Ratio=0.5 at 5 h

Rehydration temp. (°C)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (ml/g)	Average pore diameter (Å)
40	265	0.450	68.01
68	281	0.497	70.92
88	276	0.502	72.90
100	261	0.514	78.69

Table 3. Physical Properties of Rehydrated Alumina on Rehydration Time in W/A=0.5 at 100°C

Rehydration time (h)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (ml/g)	Average pore diameter (Å)
1	274	0.485	70.79
3	273	0.500	73.10
5	261	0.514	78.69
7	265	0.515	77.64

에 성형체 제조시 강도(strength)는 증가할 것이다. 또한 이때는 전체적인 수화반응이 완료되는데 필요한 수

분의 양이 부족한 것으로 보이는데, 실제 성형체를 수화할 때는 moisture chamber내의 수분 분위기에서 실시하므로 지속적인 수분공급이 이루어진다.



**Table 4.** Physical Properties of Rehydrated Alumina on Water/Alumina Ratio at 100°C for 5 h

W/A ratio	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (ml/g)	Average pore diameter (Å)
1.00	320	0.549	68.77
0.67	311	0.541	69.65
0.50	261	0.514	78.69
0.40	269	0.487	72.45
0.33	277	0.448	64.64

**Table 5.** Physical Properties of Rehydrated Alumina on Particle Size in W/A Ratio=0.5 at 100°C for 5 h

Particle size (µm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (ml/g)	Average pore diameter (Å)
60	277	0.313	45.17
15.40	297	0.415	55.84
8.46	281	0.445	63.27
4.43	261	0.514	78.69
2.72	271	0.560	82.40

끝으로 비정질 알루미나 분말의 입자크기가 작을수록 기공부피와 평균 기공크기가 증가함을 알 수 있다. 이는 분말의 크기가 작으면 aquohydroxo complex gel의 두께도 감소하여 내부로 물이 확산하여 들어가는 데 저항이 작게 되고 이로 인해 aquohydroxo complex gel이 의사페마이트로 곧바로 재결정되기 때문이다. 따라서 적당한 수화변수 즉, 온도, 시간, 물/알루미나 비와 입자크기를 선정하므로써 여러 가지 상 조성과 입자 및 결정의 형태 그리고 자기 다른 물리적 특성을 나타내는 알루미늄 산화물을 만들 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

급속 열분해로 제조한 비정질 알루미나 분말의 수화특성은 수화온도와 시간 그리고 물/알루미나 비와 분말의 입자크기 등에 크게 의존함을 알 수 있다. 온도가 높고 물/알루미나 비가 증가할수록 그리고 분말의 크기가 작을수록 우수한 수화특성을 나타내었다. 따라서 작은 입자크기의 분말을 88°C 이상의 온도로 moisture chamber 내에서 수화하면 높은 수율의 의사페마이트를 얻을 수 있

며, 또한 기공부피와 기공크기를 증가시켜 촉매담체나 흡착제로 사용할 때 물성의 향상을 기할 수 있다. 따라서 3 µm 이하의 미세한 비정질 알루미나 분말을 먼저 낮은 물/알루미나 비에서 수화하여 높은 수율의 aquohydroxo complex gel과 의사페마이트를 생성시키고 계속하여 물/알루미나 비와 온도를 증가시켜 의사페마이트를 성장시키는 수화기구(rehydration mechanism)를 적용하여 수화하는 방법이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-Their Preparation and Properties." *Applied Industrial Catalysis*, **3**, 63-102 (1984).
2. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control." *Catalysis and Automotive Pollution Control*, ed. by Cruq and A. Frenet, Elsevier Sci. Pub. 275-300 (1987).
3. R.B. Bagwell and G.L. Messing, "Critical Factors in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina," *Key Engineering Materials*, **115**, 45-64 (1996).
4. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)," *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., **2**, 317-330 (1992).
5. L.K. Hudson, C. Misra and K. Wefers, "Aluminum Oxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., **A1**, 557-594 (1985).
6. B.C. Lippens and J.J. Steggerda, "Active Alumina," *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4**, 171-211 (1970).
7. R. Dale Woosley, "Activated Alumina Desiccants," *Alumina Chemicals*, 2nd ed., *Am. Ceram. Soc.*, 241-250 (1990).
8. 김성연, 김연식, "깁사이트를 원료로 한 고온촉매용 담체의 제조(I)," *요업학회지*, **32**(9), 1065-1075 (1995).
9. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic and A. Terlecki-Baricevic, "Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite," *J. Coll. Interface. Sci.*, **150**(1), 36-41 (1992).
10. Z.J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczyk and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas during Their Rehydration," *J. Mat. Sci.*, **28**, 2075-2078 (1993).
11. C.C. Huang and H.O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 910-919 (1989).