

카올린나이트로부터 중기공성 γ - Al_2O_3 의 제조 및 특성

이광현 · 고희신* · 김윤섭

여수대학교 화학공학과

*한양대학교 화학공학과

Preparation and Characterization of Mesoporous γ - Al_2O_3 Prepared from Kaolinite

Kwang-Hyun Lee, Hyung-Shin Ko* and Youn-Sop Kim

Department of Chemical Engineering, Yosu National Univ., Yosu 550-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(2000년 8월 24일 받음, 2000년 11월 14일 최종수정본 받음)

초 록 국내산 kaolinite를 소성한 다음 실리카를 선택적으로 추출하여 중기공성 γ - Al_2O_3 를 제조하였다. 1000°C에서 24시간 소성된 kaolinite는 소량의 무정형 실리카와 γ - Al_2O_3 으로 이루어진 스피넬 상의 미세구조로 전이되었음을 확인하였다. 다공성 γ - Al_2O_3 는 25~90°C의 반응온도, 0.5~4h의 추출시간 및 1~8M의 KOH 농도범위에서 무정형 실리카를 선택적으로 용해하여 제조할 수 있었다. 90°C, 1시간 및 4M의 KOH 농도조건에서 얻어진 γ - Al_2O_3 는 약 40~80Å 정도의 매우 좁은 하나의 기공크기 분포를 가지고 있었으며, mesopore의 기공이 많이 생성되었다. 비표면적은 250m²/g이고, 총 기공부피는 0.654cm³/g로 나타났다.

Abstract Mesoporous γ - Al_2O_3 has been prepared by selective leaching of silica from calcined domestic kaolinite. From XRD and TG-DTA data, it was found that the microstructure of a spinel phase, consisting of γ - Al_2O_3 containing a small amount of amorphous silica, was obtained by calcining kaolinite samples at around 1000°C for 24h. Porous γ - Al_2O_3 was prepared by selectively dissolving the amorphous silica in KOH solutions of 1~4M at temperatures of 25~90°C for leaching time of 0.5~4h. In the case of the γ - Al_2O_3 obtained upon KOH treatment of 4M at 90°C for 1h, it showed a very narrow unimodal pore size distribution, and also formed much mesopore at a diameter of around 40~80Å. The specific surface area was 250m²/g and the total pore volume was 0.654 cm³/g.

Key words : Kaolinite, Mesoporous γ - Al_2O_3 , Leaching, Amorphous silica

1. 서 론

γ - Al_2O_3 는 배기가스 정화, 석유화학 및 화학공업 등에서 흡착소재, 흡습제 및 촉매담체로 많이 사용되고 있다. 이는 γ - Al_2O_3 가 표면화학적 활성이 우수하며, 150~500m²/g의 넓은 비표면적과 30~500Å 정도의 기공이 잘 발달되어 있기 때문이다.^{1~3), 16~18)} 일반적으로 γ - Al_2O_3 는 boehmite 또는 pseudo-boehmite (aluminum oxide hydroxide; $\text{AlO}(\text{OH})$)를 450~650°C의 온도범위에서 하소하여 제조한다. γ - Al_2O_3 의 전구물질인 boehmite나 pseudo-boehmite는 알록사이드법, 중화법, 급속탈수법으로 제조된다. 알록사이드법은 수산화 알루미늄으로부터 제조된 알루미늄 금속을 이용하는 방법으로 Ziegler Process로 알려져 있다. 즉, 고순도 알루미늄 금속과 에틸렌을 원료로 알루미늄 알록사이드를 제조하고, 이를 가수분해하여 pseudo-boehmite를 얻는 방법이며⁹⁾, 중화법은 수산화 알루미늄을 산이나 알칼리용액에 녹인 후 이를 중화하거나 또는 알루미늄염 용액을 중화하여 pseudo-boehmite를 제조하는 방법이고⁴⁾, 급속탈수법은 수산화 알루미늄을 공업적으로 830°C 이상의 유동상 로 (fluidized bed) 또는 함열매

체 (solid heat carrier)를 포함하고 있는 500~600°C 온도범위의 유동상 로에서 0.5초 이내로 급속하게 열분해하여 무정형 알루미늄을 얻고, 이를 수화 (rehydration)하여 pseudo-boehmite를 제조하는 방법이다.^{5~8)} 이들 세 가지 방법 모두 공업적으로 가장 경제적인 Bayer법에 의해 제조된 수산화 알루미늄을 출발 물질로 사용하고 있으나 수산화 알루미늄의 제조원료로 이용되고 있는 bauxite는 국내에서는 산출되지 않으며, 세계적으로 극히 제한된 지역에서 편재되어 있어 그 수급상황이 날로 어려워지고 있다. 따라서 국내에 풍부하게 매장되어 있는 알루미늄 함유 광물인 kaolinite로부터 γ - Al_2O_3 의 제조방법에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

백 등⁹⁾은 하동에서 산출되는 halloysite의 열처리 온도에 따른 구조적 변화에 의한 Al-ion의 산에 대한 용해성을 이용하여 Al_2O_3 의 제조 가능성을 검토하였으며, 박 등¹⁰⁾은 소성된 halloysite를 원료로 하여 황산 처리법을 이용하여 황산알루미늄염을 석출시키고 이 황산알루미늄염을 하소하여 고순도 알루미늄 분말을 제조하고, 알루미늄분말 제조과정에서 부산물로 분리된 실리카로부터 알칼리 처리법을 이용하여 규산나트륨 용액을 제조하고, 이 규산나트륨 용액에

황산을 처리하여 비정질 실리카를 제조하였다. Okada 등¹¹⁾은 kaolinite를 소성하여 meta-kaolinite로 전이시킨 후 황산용액을 사용하여 알루미늄을 추출함으로써 얻어지는 microporous 실리카 제조방법에 대하여 보고한 바 있다.

실리카와 알루미늄의 적층구조인 kaolinite를 1000°C로 소성함에 따라 물라이트로 전환되는 과정에서 무정형 실리카와 γ - Al_2O_3 의 스피넬상이 형성된다. 즉, 스피넬상은 무정형 실리카 매트릭스 내에서 수 μm 의 γ - Al_2O_3 가 균일하게 분산된 나노복합체이다. 중기공성 γ - Al_2O_3 는 이 스피넬상을 알칼리 용액으로 무정형 실리카를 선택적으로 추출함으로써 미세구조가 유지된 γ - Al_2O_3 와 잔류 실리카 성분이 서로 결합되어 형성된다. 선택적 추출방법에 의해 제조된 γ - Al_2O_3 는 기존의 합성된 γ - Al_2O_3 와 달리 독특한 미세구조에 의해 고온에서도 높은 비표면적과 열 안정성이 우수한 특성을 나타낸다.^{12,13)}

본 연구에서는 경남 하동지방 일대에 대량 매장되어 있는 알루미늄 함유 광물인 kaolinite를 출발 물질로 사용하여 다공성 γ - Al_2O_3 를 제조하기 위한 최적 제조조건을 찾고자 kaolinite의 구조내의 알루미늄 층간에 존재하는 실리카를 고온에서 소성하고 이 소성된 kaolinite를 반응온도, 반응시간 및 알칼리 농도의 변화에 따라 γ - Al_2O_3 를 제조하고, 이 제조된 시료들의 기공특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 물질

본 연구의 출발 물질로 사용된 kaolinite는 경상남도 하동산을 볼 밀(ball mill)을 사용하여 24시간 습식으로 분쇄하여 평균 입도분포가 15 μm 인 분말을 사용하였다. 출발 물질로 사용된 kaolinite를 EDX 분석을 한 결과, 그 화학적 조성은 $\text{SiO}_2=44.18$, $\text{Al}_2\text{O}_3=37.87$ 및 $\text{H}_2\text{O}=13.95$ wt%로 구성되었으며, 불순물로는 Fe_2O_3 , CaO, K_2O , MgO 등의 금속 산화물들이 소량 존재하였다.

2.2. 실험 방법

출발 물질을 전기로를 사용하여 10°C/min 승온속도로 1000°C에서 24시간 소성 후 10°C/min 냉각속도로 상온까지 냉각시켰다. 이 소성된 kaolinite 5g과 250ml KOH 수용액을 냉각기, 교반기 및 온도계가 부착된 500ml 삼구 반응기에 넣고 반응온도, 반응시간 및 KOH 농도를 변화하여 실리카를 추출하고, 이를 여과 후 0.5M KOH 수용액 500ml로 세척한 다음 다시 2l 증류수를 사용하여 잔류 이온을 제거하였다. 여과된 시료들을 110°C의 대류 건조기에 넣고 24시간 건조하여 각각의 시료를 제조하였다.

2.3. 특성 분석

볼 밀로 분쇄한 kaolinite의 입도분포를 분석하기 위하여 물에 분산시킨 시료를 입도 분석기(Particle Size Analyzer, Mastersizer-X, Malvern Instrument Ltd., U.K.)를 사용하여 10mW He-Ne laser, wavelength 633nm, 0.1~1000 μm size range의 분석조건으로 입도분포를 측정하였다. 출발 물질의 열적 특성은 TG-DTA (Rheometric Co., SPA 1500)를 사용하여 승온속도를 10°C/min로 하

여 1100°C까지 측정하였다. 출발 물질, 소성된 kaolinite 및 제조된 각 시료의 결정화도의 변화는 X-선 회절 분석장치(X-ray Diffraction Analyzer, Rigaku, CuK filter)를 사용하여 Scanning Speed 4°/min, 40kV, 40mA, $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ scanning range에서 조사하였고, 화학조성 변화를 조사하기 위하여 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Jeol-JSM-6300 LV)를 사용하였다. 각 반응조건에서 제조된 시료의 비표면적 및 기공 특성은 질소 흡/탈착 분석기(N_2 adsorption/desorption Analyzer, Micromeritics, ASAP 2400)을 사용하여 조사하였다. 이때 시료의 전처리 300°C 진공 조건에서 4시간 이상 탈기시킨 후 액체질소 온도(77K)에서 정용적법(constant-volume method)에 의하여 흡/탈착 등온선을 구하였으며, 이 등온선으로부터 BET식에 의해 비표면적을 계산하였고, BJH식에 의해 기공크기 분포 및 기공부피를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al-Si 스피넬 상(spinel phase) 전이

Kaolinite ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)는 규소-산소의 사면체층과 알루미늄-수산기(-OH)로 이루어진 팔면체층으로 구성된 수화알루미늄 규산염이다. 이러한 1:1 단위들은 사면체 층 저면의 산소들과 팔면체층 상부의 수산기가 수소결합에 의해 결합함으로써 형성되며, 전기적으로 중성의 특성을 나타낸다.¹⁴⁾

Taylor¹⁵⁾의 kaolinite의 열에 의한 구조변화 연구에 의하면 500-600°C에서 규소산화물인 사면체층과 알루미늄 수산화물인 팔면체층 사이의 수산기가 물로 응축되어 탈수되기 때문에 급속한 중량감소가 나타나며 이때 Si^{4+} 와 Al^{3+} 이온들이 이동하여 metakaolin으로 상전이가 일어난다고 하였고, 950°C 부근에서 산소의 packing이 바뀌면서 무정형의 실리카와 γ - Al_2O_3 가 nanocomposite의 microstructure가 형성된 무정형 입자로 전이되는 것으로 보고하였다. 이와 같은 구조가 Al-Si 스피넬 상이며, 이 구조내부의 무정형 실리카는 알칼리 용액에 의하여 추출되는 특성이 있는 것으로 알려져 있다.

출발 물질인 kaolinite의 TG-DTA에 의한 열 분석결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 500-600°C 부근의 급격한 중량감소 및 흡열반응은 알루미늄층과 실리카층 사

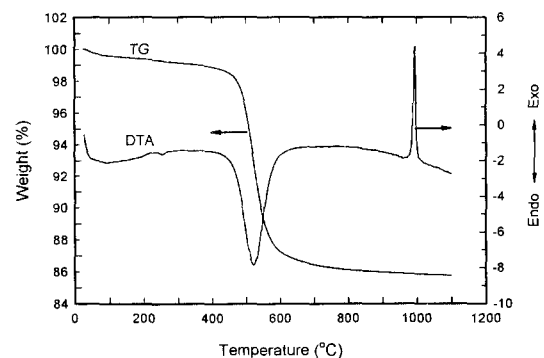


Fig. 1. TG-DTA thermograms of kaolinite.

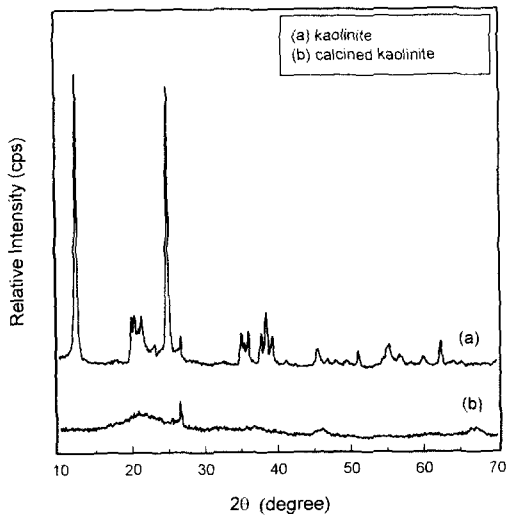


Fig. 2. XRD patterns of (a) kaolinite and (b) calcined kaolinite.

이의 수산기가 물로 응축되어 급격하게 탈수되어 나타난 결과이며 또한 990°C 부근에서 관찰되는 발열피크로 보아 이 kaolinite가 Al-Si 스피넬 상으로 전이되었음을 알 수 있었다.

그림 2는 X-선 회절 결과로서 (a)는 출발 물질인 kaolinite의 결정 패턴으로 매우 잘 발달된 특성피크를 나타내고 있다. 반면 (b)는 kaolinite를 1000°C에서 24시간 소성된 시료의 X-선 회절 패턴으로 $2\theta = 17 \sim 25^\circ$ 부근에서 kaolinite 층 사이 사면체의 규소산화물이 무정형으로 변화되었음을 알 수 있었다. 그리고 27°에서 나타난 피크는 무정형으로 변하지 않은 결정성 실리카가 잔존함을 알 수 있었고, 37°, 46° 및 67°에서 나타난 피크들은 γ - Al_2O_3 의 특성피크로서 팔면체의 수산화 알루미늄층이 γ - Al_2O_3 로 전이되었음을 알 수 있었다. 따라서 그림 1과 2의 결과로부터 소성된 kaolinite는 Al-Si 스피넬 상으로 전이되었음을 확인하였다.

3.2. γ - Al_2O_3 의 제조 및 특성

3.2.1. 온도에 따른 영향

소성된 kaolinite로부터 γ - Al_2O_3 제조 시 반응온도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응시간과 KOH 농도를 90°C와 4M로 고정하고, 반응온도를 25, 50, 70 및 90°C로 변화하여 각각의 시료를 제조하였다.

그림 3은 반응온도의 변화에 따라 제조된 시료들의 X-선 회절 결과이다. 그림에서 $2\theta = 17 \sim 25^\circ$ 영역의 회절곡선을 관찰하면 25 및 50°C에서 제조된 시료들은 넓고 높은 크기의 회절 패턴을 보이고 있다. 이는 무정형 실리카의 특성을 나타내는 피크로서 50°C 이하의 낮은 온도영역에서 효과적으로 추출되지 않았음을 알 수 있다. 그러나 70°C 및 90°C에서 제조된 시료는 같은 2θ 에서 넓은 영역의 피크는 사라지고 예리하고 낮은 크기의 X-선 패턴이 나타났다. 이 결과는 무정형 실리카가 효과적으로 추출됨에 따라 무정형 실리카로 전이되지 않은 결정성 실리카의 함량이 상대적으로 증가하기 때문에 나타나는 현상이며 또한 27°의

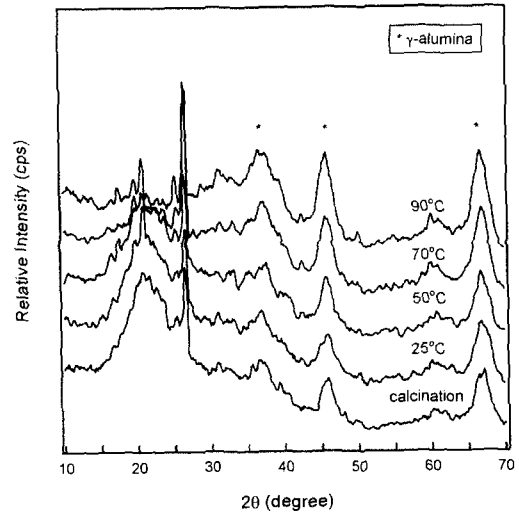


Fig. 3. XRD patterns of the alkali-treated samples at various temperatures.

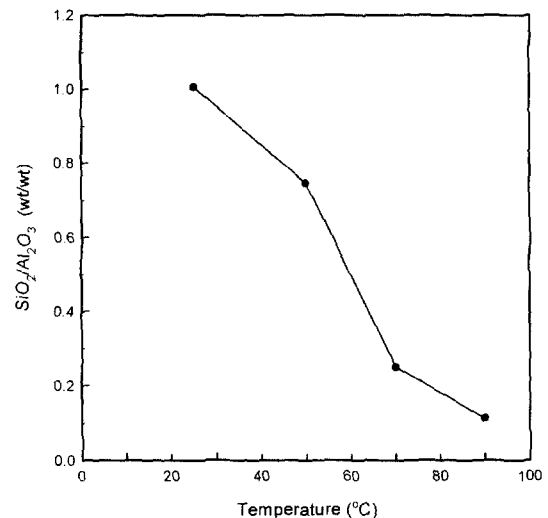


Fig. 4. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the chemical compositions obtained from EDX data of the alkali-treated samples at various temperatures.

예리한 피크들이 반응온도의 증가에 따라 상대적인 피크 크기가 높아지는 것도 위에서 설명한 바와 같다. 또한 그림에서 46과 67°의 피크들은 γ - Al_2O_3 의 특성피크로서 반응온도가 상승함에 따라 상대적인 피크 높이가 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

그림 4는 반응온도의 변화에 따라 제조된 시료들의 EDX 결과로부터 얻어진 화학조성을 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 무게비로 나타내었다. 그림에서 반응온도의 증가에 따라 KOH 용액과 Al_2O_3 층간의 무정형 실리카가 선택적으로 반응하여 추출되었음을 알 수 있었다. 즉 25~50°C에서 제조된 시료들의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 값의 변화가 0.26, 50~70°C에서 0.496, 70~90°C에서는 0.137로 나타났다. 50~70°C에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 값의 변화가 큰 것은 온도의 증가에 따라 KOH에 대한 무정형 실리카의 용해도가 증가하여 나타난 현상이며, 70~90°C에서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 값의 변화가 다시 감소한 것은

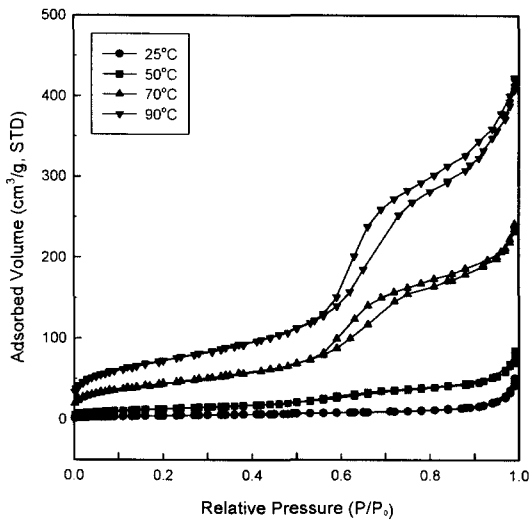


Fig. 5. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the alkali-treated samples at various temperatures.

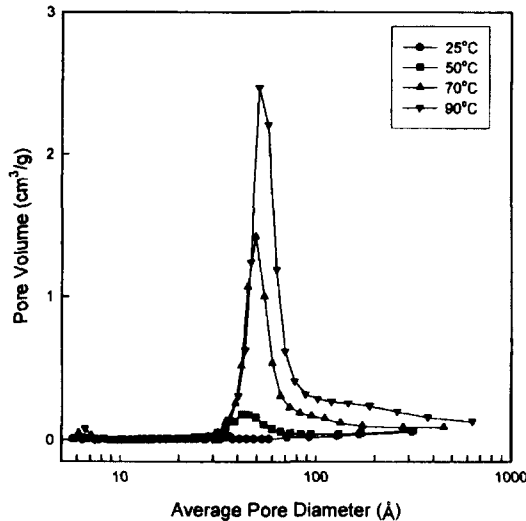


Fig. 6. Pore size distributions of the alkali-treated samples at various temperatures.

무정형 실리카의 농도가 낮아짐에 따라 반응속도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 반응온도의 변화에 따라 제조된 시료들의 질소

흡/탈착 등온선을 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 모든 시료들의 질소 흡착량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 그림 3과 그림 4에서 설명한 바와 같이 Al₂O₃ 층 사이의 무정형 실리카가 선택적으로 추출됨에 따라 기공 형성이 증가되었기 때문이다. 그림에서 70°C와 90°C에서 제조된 시료들의 흡착등온선을 살펴 보면 비가역적이고 히스테리시스 현상이 나타났으며, 상대압력이 0.6~0.8 사이에서 급격한 흡착량의 증가가 일어났다. Cohan¹⁶⁾의 연구발표에 의하면 양 끝이 열린 통형기공에서 질소기체 압력을 높여가면서 얻은 흡착등온선과 질소기체 압력을 감소시키면서 얻어진 탈착등온선이 일치하지 않는 히스테리시스 현상은 모세관 응축으로 생성된 메니스커스의 반지름과 모양이 흡착될 때와 탈착될 때가 서로 다르기 때문인 것으로 설명하였다. 따라서 Al-Si 스피넬 구조에서 선택적으로 실리카가 용해되어 추출됨에 따라 일정한 직경의 양 끝이 열린 통형의 중기공이 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 25°C와 50°C에서 제조된 시료들은 Al₂O₃ 층 사이의 추출이 효과적으로 되지 않아서 기공의 형성이 상대적으로 적게 되어 질소 흡/탈착 등온선에서 위의 현상들이 나타나지 않았음을 알 수 있었다.

그림 6과 표 1에는 반응온도의 변화에 따라 제조된 시료들의 질소 흡/탈착 결과로부터 계산된 기공크기 분포 및 물성의 결과를 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 약 40~80 Å 기공크기 분포를 갖는 균일한 mesopore의 생성이 현저하게 증가함을 알 수 있다. 표 1에 나타난 물성의 결과에서도 반응온도가 25~90°C 범위로 증가함에 따라 비표면적은 16~250m²/g, 총기공 부피는 0.0793~0.654cm³/g으로 증가하였으나, 평균기공 크기는 60.9~65.5 Å로 큰 변화를 보이지 않았다. 표 1에 나타난 비표면적과 온도와의 관계를 더 자세히 조사하여 보면 50°C 이하의 낮은 온도에서는 비표면적이 44m²/g 이하로 추출속도가 낮았으나, 90°C의 높은 온도에서는 추출속도의 증가로 인하여 비표면적은 250m²/g로 약 5배 이상의 증가를 보였다. 그러나 본 실험에서 수행한 90°C까지의 알카리 처리 온도범위에서는 반응온도에 따라 비표면적이 계속 증가하는 경향을 보여 실험실적 최적 추출온도의 규명을 할 수 없었다. 이러한 실험결과로 볼 때 적절한 반응온도에

Table 1. Physical properties of the alkali-treated samples at various temperatures

Physical Properties	Temperature(°C)			
	25	50	70	90
Specific surface area (m ² /g)	16	44	154	250
Micropore area (m ² /g)	15.2	33.9	108.9	206.2
Total pore volume (cm ³ /g)	0.0793	0.1312	0.3741	0.654
Average pore diameter (Å)	82.1	61.8	61.0	65.5

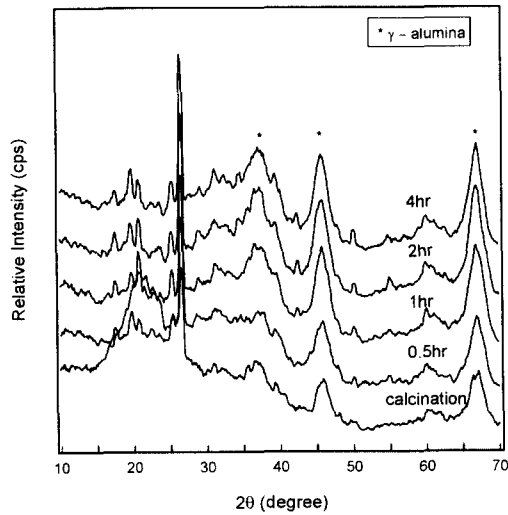


Fig. 7. XRD patterns of the alkali-treated samples for various leaching times.

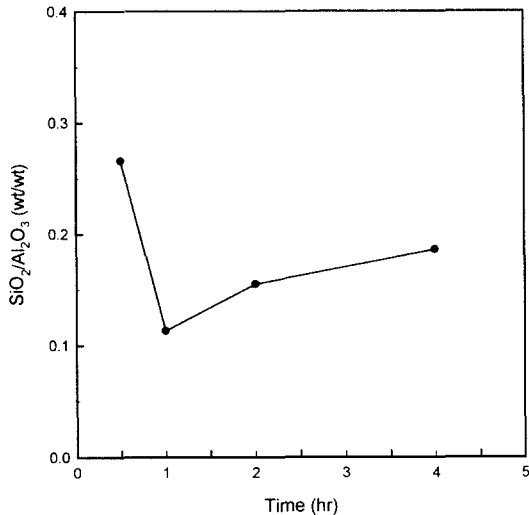


Fig. 8. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the chemical compositions obtained from EDX data of the alkali-treated samples for various leaching times.

서 mesopore가 잘 발달된 γ - Al_2O_3 의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

3.2.2. 시간에 따른 영향

소성된 kaolinite로부터 γ - Al_2O_3 의 제조 시 반응시간에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도와 KOH 용액의 농도를 90°C와 4M 농도로 고정하고 반응시간을 0.5, 1, 2 및 4시간으로 변화하여 각각의 시료를 제조하였다.

그림 7은 반응시간에 따라 제조된 시료들의 X-선 회절 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 37°, 46° 및 67°에서 나타나는 γ - Al_2O_3 특성피크의 패턴을 보면 0.5시간을 제외한 나머지 시료들의 결정상 변화는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과로서 0.5시간에 제조된 시료는 무정형 실리카가 소량으로 잔존함을 알 수 있었다.

그림 8은 반응시간의 변화에 따라 제조된 시료들의 EDX 결과로부터 얻어진 화학조성을 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 무게

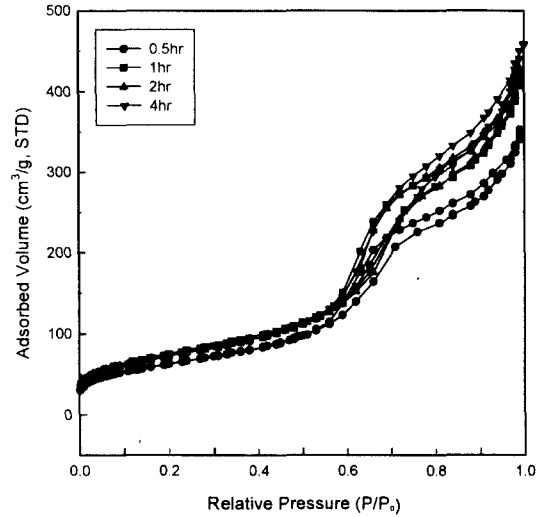


Fig. 9. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the alkali-treated samples for various leaching times.

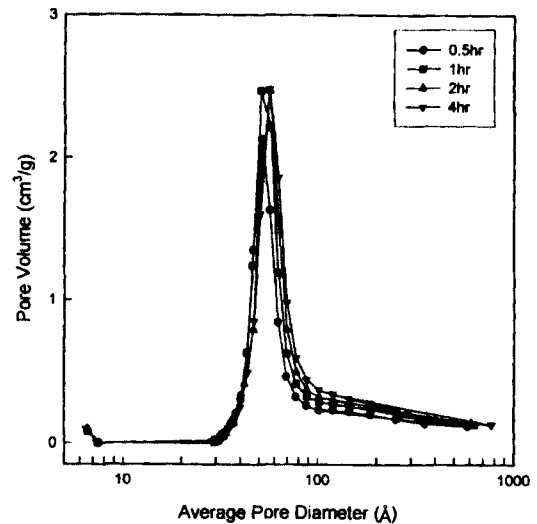


Fig. 10. Pore size distributions of the alkali-treated samples for various leaching times.

비로 나타났다. 그림에서 반응시간이 0.5시간에서 1시간까지는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 무게 비가 감소하였으나, 1시간 이상 4시간까지는 완만하게 증가하는 경향이 나타났다.

그림 9는 반응시간의 변화에 따라 제조된 시료들의 질소 흡/탈착 등온선으로서 0.5시간을 제외한 모든 시료들의 흡착량은 반응시간의 증가에 따라 극히 미세한 증가를 보였다. 따라서 반응시간이 1시간 이후에 제조된 시료들은 무정형 실리카가 효과적으로 추출되었음을 알 수 있었다.

반응시간에 따라 제조된 시료의 기공크기 분포를 그림 10에 나타내었다. 그림 10에서와 같이 반응시간에 따라 약 40-80Å 정도의 기공 크기를 갖는 기공크기 분포를 나타내었으며, 균일한 mesopore가 생성하였다. 특히 1시간 이상 반응시간의 경우 반응시간에 따른 기공크기 분포와 기공크기는 미세한 증가가 나타났다. 이는 표 2에 나타난 시료들의 물성의 결과에서도 구체적으로 확인할 수 있었다. 즉 1시간 이상 추출반응 시간의 경우 반응시간의 증가에 따라

Table 2. Physical properties of the alkali-treated samples for various leaching times

Physical Properties	Time(hr)			
	0.5	1	2	4
Specific surface area (m ² /g)	217	250	254	263
Micropore area (m ² /g)	168.9	206.2	220.5	246.7
Total pore volume (cm ³ /g)	0.5338	0.654	0.664	0.7103
Average pore diameter (Å)	65.5	65.5	66.3	69.4

비표면적, 미세세공 면적, 총기공 부피가 모두 미세한 증가를 보였고, 평균기공 크기는 65.5~69.4 Å로 큰 차이가 나타나지 않았다.

이러한 실험결과로 볼 때 1시간의 추출반응으로 소성된 kaolinite 구조 내부의 대부분의 무정형 실리카가 추출되지만, 2시간 이상에서는 소성 과정에서 무정형 실리카로 전이되지 못한 결정성 실리카 보다 KOH 용액에 대한 상대적 용해도가 큰 기공의 벽을 구성하는 Al₂O₃가 일부 용해되므로 SiO₂/Al₂O₃, 질소 흡착량, 비표면적, 미세세공 면적 및 총기공 부피 등의 기공특성이 반응시간에 따라 약간 증가한 것으로 생각된다. 따라서 과도한 반응시간은 매트릭스내의 무정형 실리카와 함께 Al₂O₃가 일부 용해되기 때문에 알칼리 용액으로 kaolinite 추출하는데 있어서 알맞은 반응시간이 필요함을 알 수 있었다.

3.2.3. KOH 농도에 따른 영향

소성된 kaolinite로부터 γ-Al₂O₃를 제조할 때 농도변화에 대한 영향을 조사하기 위하여 반응온도와 반응시간을 90℃와 1시간으로 고정하고, KOH 농도를 1, 2, 4, 8M로 변화하여 각각의 시료를 제조하였다.

그림 11은 KOH의 농도에 따라 제조된 시료들의 X-선 회절 결과로서 전반적으로 농도가 증가함에 따라 무정형 실리카의 특성피크는 제거되는 반면 37°, 46° 및 67°에서 나타나는 γ-Al₂O₃의 특성피크가 점진적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 4M과 8M에서 제조된 시료들의 특성피크 변화는 XRD에 나타난 결과로서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 Al-Si 스피넬 상의 kaolinite 내부의 무정형 실리카 제거에 있어서 적당한 알칼리 농도가 필요함을 알 수 있었다.

그림 12는 KOH 농도변화에 따라 제조된 시료들의 EDX 결과로부터 얻어진 화학조성을 SiO₂/Al₂O₃의 무게 비로 나타냈다. 그림 12에서 보는 바와 같이 KOH 농도가 1M에서 4M까지 증가함에 따라 SiO₂/Al₂O₃의 값은 점차적으로 감소한 반면 4M에서 8M로 증가하는 경우에는 약간의 증가만이 나타났다. 이것은 적정 추출농도 이상에서 KOH 용액은 무정형 실리카와 더불어 일부 Al₂O₃를 용해하기 때문이며, 본 실험에서 적정 농도라고 볼 수 있는 4M 보다 고농도인 8M을 사용한 경우 일부 Al₂O₃가 추출되어

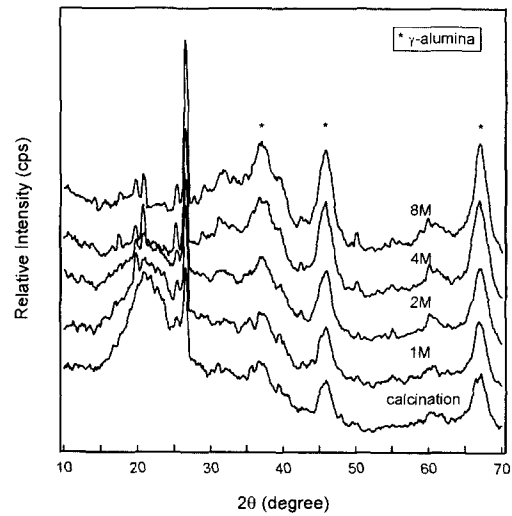


Fig. 11. XRD patterns of the alkali-treated samples with various concentrations.

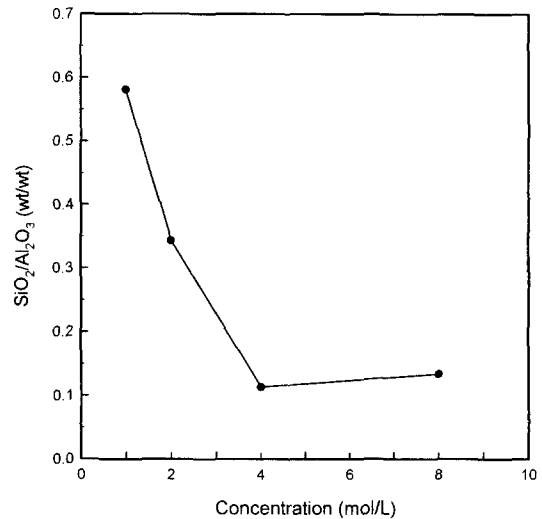


Fig. 12. SiO₂/Al₂O₃ ratio on the chemical compositions obtained from EDX data of the alkali-treated samples with various concentrations.

서 8M에서 SiO₂/Al₂O₃ 값이 미세하게 증가되었다고 판단된다. KOH 농도변화에 따라 제조된 시료들의 질소 흡/탈

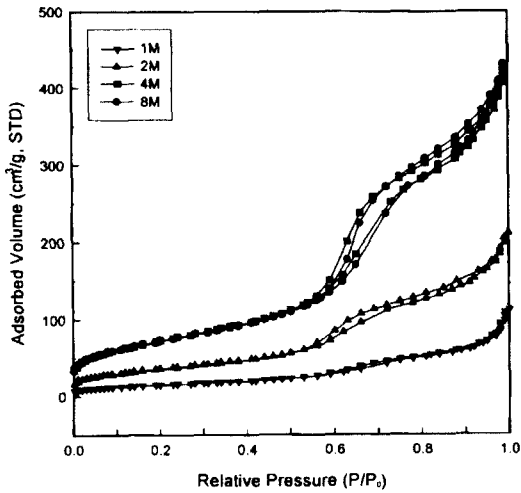


Fig. 13. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the alkali-treated samples with various concentrations.

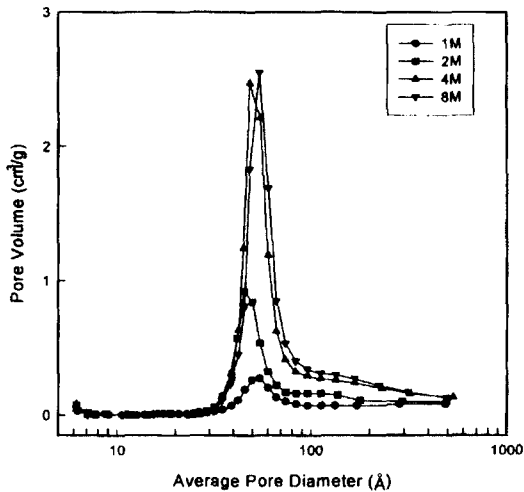


Fig. 14. Pore size distributions of the alkali-treated samples at various concentrations.

착 등온선과 기공크기 분포의 결과는 그림 13과 14에 각각 나타내었다. 그림 13에서와 같이 KOH 농도를 1~4M 범위에서 변화하여 제조된 시료들의 질소 흡착량은 점차적으로 증가하였으나, 4M과 8M에서는 비슷하게 나타났다. 이는 4M 이상의 KOH 농도에서 무정형 실리카가 효과적으로

추출되어 mesopore를 갖는 기공이 많이 형성되었기 때문이다. 이와 같은 결과는 그림 14의 기공크기 분포에서도 비슷한 경향을 보여 주고 있다. 그림 14에서 보는 바와 같이 KOH의 농도가 1~4M 범위로 증가함에 따라 약 40~80 Å 정도의 매우 좁은 기공크기 분포를 갖는 mesopore의 생성이 증가하였으며, 4M과 8M의 경우는 비슷한 경향을 보였다. 이와 같은 좁은 기공크기 분포는 추출에 의한 제조방법에서 나타나는 독특한 기공형성 메커니즘으로 생각된다.

이것은 표 3의 물성의 결과에서 구체적으로 확인할 수 있었다. 즉 KOH 농도가 1M에서 4M까지 증가하는 경우 비표면적은 53m²/g에서 250m²/g로 약 5배 정도까지 증가하였고, 미세세공 면적과 총기공 부피도 함께 증가함을 알 수 있었다. 그러나 KOH 4M과 8M 농도의 경우 비표면적은 변화가 없었고, 총 기공 부피, 미세세공 면적과 평균기공 크기는 약간 증가된 값을 보였다. 이러한 결과로부터 KOH 농도를 1~4M 범위로 증가한 경우 SiO₂/Al₂O₃의 무게 비, 질소 흡착량 및 기공 생성이 증가되고, 그 기공특성이 향상된 것은 매트릭스내의 염기(OH⁻)의 농도가 증가하여 무정형 실리카를 효과적으로 추출됨으로서 mesopore의 기공형성이 증가되었기 때문이다. 또한 KOH의 농도가 4M에서 8M로 증가한 경우 비표면적이 일정하고 기공특성이 미세한 증가를 보인 것은 반응시간에 따른 영향(3.2.2절)에서도 언급한 바와 같이 고농도 KOH의 용액은 결정성 실리카보다는 Al₂O₃에 대해서 상대적 용해도가 크기 때문에 Al₂O₃의 일부가 용해되어 나타난 결과로 판단된다.

따라서 KOH 농도변화에 따른 kaolinite로부터 중기공성 γ -Al₂O₃를 제조하기 위한 연구결과를 종합하여 보면 반응 온도와 반응시간을 각각 90°C와 1시간으로 하였을 때 KOH 농도는 4M 정도이면 충분한 추출 농도임을 알 수 있었고, 이 조건에서 얻어진 시료의 비표면적은 250m²/g이고, 총 기공부피는 0.654cm³/g로 나타났다.

또한 본 연구에서 제조한 γ -Al₂O₃는 다른 방법¹⁷⁻¹⁹⁾에 의하여 제조한 γ -Al₂O₃에 비해서 더 작은 기공 크기와 큰 기공부피 및 균일한 중기공성 기공 크기분포를 가지고 있음을 확인하였으며 이러한 특징적인 기공크기는 분자크기가 큰 중질유와 같은 탄화수소의 분해반응을 위한 촉매담체에 새로운 응용 가능성이 예상된다.

Table 3. Physical properties of the alkali-treated samples with various concentrations

Physical Properties	KOH Concentration(mol/L)			
	1	2	4	8
Specific surface area (m ² /g)	53	128	250	250
Micropore area (m ² /g)	52.4	114.8	206.2	228.2
Total pore volume (cm ³ /g)	0.1742	0.3274	0.654	0.6671
Average pore diameter (Å)	73.5	65.2	65.5	67.8

4. 결 론

소성된 kaolinite로부터 무정형 실리카를 선택적으로 추출하여 중기공성 γ - Al_2O_3 를 제조하였다. Kaolinite의 추출에 영향을 미치는 반응온도, 반응시간 및 KOH 농도의 변화에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 1000°C에서 24시간 소성된 kaolinite는 XRD와 열분석의 결과로부터 Al-Si 스피넬 상으로 전이되었음을 확인하였다.

2) 25~90°C의 온도범위에서 제조한 γ - Al_2O_3 는 온도가 증가함에 따라 비표면적은 16~250m²/g, 총 기공 부피는 0.0793~0.654cm³/g으로 증가하였으나, 평균기공 크기는 60.9~65.5Å로 큰 변화를 보이지 않았다.

3) 소성된 kaolinite 구조 내부의 대부분의 무정형 실리카는 1시간 반응으로 효과적으로 추출되었음을 알 수 있었다. 그러나 2~4시간으로 반응시간의 증가에 따라 SiO₂/Al₂O₃ 질소흡착량, 비표면적, 미세세공 면적 및 총기공 부피 등 기공특성이 반응시간에 따라 약간 증가한 것은 무정형 실리카와 함께 큰 기공의 벽을 구성하는 Al₂O₃가 일부 용해되어 나타난 결과로 생각된다.

4) 다공성 γ -Al₂O₃는 90°C, 1시간 및 4M의 KOH 농도에서 무정형 실리카를 선택적으로 용해하여 제조할 수 있었고, 이 조건에서 얻어진 시료의 비표면적은 250m²/g이고, 총 기공부피는 0.654cm³/g로 나타났으며 또한 약 40~80Å 정도의 매우 좁은 하나의 기공크기 분포를 갖는 mesopore의 기공이 많이 생성되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 여수대학교 자동화 및 정보시스템 연구개발센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Wefers and C. Misra, "Oxide and Hydroxides of Aluminum", ALCOA Research Laboratories, Technical Paper 19, rev., Pittsburgh, USA (1987).
2. D.L. Hart, "Alumina Science and Technology Handbook Chemicals", The American Ceramic Society Inc, USA (1990).
3. R.K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts, Applied Industrial Catalysis", vol. 3, Chapter 4, Academic Press, Inc., USA (1984).
4. R.B. Bagwell, G.L. Messing, *Key Engineering Materials*, 115, 45 (1996).
5. N. Jovanovic, T. novakovvic, J. Janackovic, and A. Terlecki-Baricevic, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 150, 36 (1991).
6. Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc, and M. Zawadzki, *J. Mat. Sci*, 28, 2075 (1993).
7. S.Y. Kim and Y.S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 32, 1055 (1995).
8. S.Y. Kim and Y.S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 33, 92 (1995).
9. Y.H. Paik and C.K. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 19(2), 157 (1982).
10. H.C. Park, W.J. Cho, H. K. Kang, and M. M. Son, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 26(1), 81 (1989).
11. K. Okata, A. Shimai, T. Takei, S. hayashi, A. Yasumori, and K.J.D. MacKenzie, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 289 (1998).
12. S. Saito, S. Hayashi, A. Yasumori, and K. Okada, *J. Porous Mater.*, 3, 233 (1996).
13. S. Saito, T. Motohashi, S. Hayashi, A. Yasumori and K. Okada, *J. Mater. Chem.*, 7, 1615 (1997).
14. R.E. Grim, "Clay Mineralogy : Structure of the Clay Minerals", 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1968).
15. H.W.F. Taylor, *Clay Minerals Bull.*, 5(28), 45 (1962).
16. L.H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 433 (1938).
17. N.G. Papayannakos, A.M. Thanos, and V.E. Kaloidas, *Microporous Mater.*, 1, 413 (1993).
18. K. Onuma, H. Kobayashi, and M. Suzuki, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 27, 420 (1884).
19. D.L. Trimm and A. Stainistaus, *Appl. Catal.*, 21, 215 (1986).