

## 수화한 무정형 알루미나로부터 제조된 $\gamma$ -Alumina의 특성

김윤섭<sup>†</sup> · 고희신\* · 서정권\*\* · 이정민\*\* · 하백현\*

여수대학교 화학공학과

\*한양대학교 화학공학과

\*\*한국화학연구소 화학공정연구센터

### Characteristics of $\gamma$ -Alumina Prepared from Rehydrated Amorphous Alumina

Youn-Sop Kim<sup>†</sup>, Hyoung-Shin Ko\*, Jeong-Kwon Suh\*\*, Jung-Min Lee\*\* and Baik-Hyon Ha\*

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\*\*Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusung P. O. Box 107, Taejeon 305-600

(2001년 7월 6일 받음, 2001년 11월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** The amorphous alumina was obtained by flash calcination of Bayer gibbsite[Al(OH)<sub>3</sub>, aluminum trihydroxide]. Rehydration and pore characteristics of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from rehydrated amorphous alumina were investigated. Crystal phases of *pseudo-boehmite* and *bayerite* were changed when amorphous alumina was hydrated at various conditions such as time, the ratio of water/alumina and pH. Specific surface areas and pore volumes of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were influenced by the reaction time, water/alumina and pH of rehydration. The total pore volume of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increases with increasing the reaction time and ratio of water/alumina. Especially, the pure *pseudo-boehmite* of single phase could be prepared, when amorphous alumina was hydrated in the range of pH 6.5-8.0 in water/alumina=10 at 90°C for 7hr. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtained by calcination of the prepared *pseudo-boehmite* at 500°C for 2hrs, is characterized by the specific surface area of 265m<sup>2</sup>/g, total pore volume of 0.75cm<sup>3</sup>/g.

**Key words** : gibbsite, pseudo-boehmite, flash calcination, hydration,  $\gamma$ -Alumina

### 1. 서 론

배기가스 정화, 석유화학 및 화학공업에서 흡착소재, 흡수제 및 촉매담체로 많이 사용되는 활성알루미나의 전구물질인 베마이트(*boehmite*)나 의사베마이트와 같은 aluminum monohydrate는 알콕사이드법, 중화법, 급속 열 분해법 등으로 제조한다.<sup>1~11)</sup> 알콕사이드법은 수산화 알루미늄으로부터 제조된 알루미늄 금속을 이용하는 방법으로 Ziegler process로 알려져 있다. 즉, 고순도 알루미늄 금속과 에틸렌을 원료로 알루미늄 알콕사이드를 제조하고, 이를 가수분해하여 의사베마이트를 얻는 방법이다.<sup>7)</sup> 중화법은 수산화 알루미늄을 산이나 알칼리용액에 녹인 후 이를 중화하거나 또는 알루미늄염 용액을 중화하여 의사베마이트를 제조하는 방법이다.<sup>8)</sup> 급속 열 분해법은 수산화 알루미늄을 공정적으로 830°C 이상의 유동상 로(fluidized bed) 또는 함열매체(solid heat carrier)를 포함하고 있는 500-600°C 온도 범위의 유동상 로에서 0.5초 이내로 급속하게 열 분해하여 무정형 알루미나를 얻고, 이를 수화(hydration)하여 의사베마이트를 제조하는 방법이다.<sup>9~11)</sup> 이 세 가지 방법 모두 결정내에 수증기압을 낮게 하여 수증기의 촉매작용에 의해

생성되는  $\alpha$ -알루미나의 생성을 억제하고 높은 수율의 무정형 알루미나를 얻기 때문이다. 급속 열 분해법은 앞의 두 가지 방법보다 단순하고 저렴한 공정이지만 형성성이 떨어지고 수산화 알루미늄에 포함된 미량의 Na이 처리과정 중에 제거되지 않는다는 단점이 있다.<sup>8)</sup>

위의 방법들로 제조된 베마이트나 의사베마이트를 450-750°C 소성하여 제조된 활성 알루미나는 비 표면적 및 기공크기 분포는 150-350m<sup>2</sup>/g과 30-500Å 정도의 비교적 작은 비 표면적과 넓은 기공크기 분포를 나타낸 반면, 0.7cm<sup>3</sup>/g 이상의 기공부피를 가짐으로써 수분 흡착제로 널리 사용된다.<sup>12~14)</sup> Misra는 무정형 알루미나가 물과 수화할 때 알루미나 내부에 소량으로 존재하는 Na<sub>2</sub>O가 알루미나 분말 표면에 흡착된 물과 반응하여 OH-이온 농도가 증가함에 따라 표면의 영 전하점(zero point of charge)이 증가하여 더욱 더 표면 전하를 음의 값을 갖는다고 하였다.<sup>15)</sup> 한편 Jaworska-Galas와 그의 공동 연구자들은 무정형 알루미나가 물과 반응하여 시간이 경과에 따른 결정상의 변화에 대하여 발표하였다. 수화반응 시간이 0.5시간 경과됨에 따라 무정형 알루미나 표면에 수화 겔의 형성되었고, 반응 시간이 1시간 경과 후 겔이 의사베마이트로 전환되며 반응

<sup>†</sup> E-mail: yskim1@yosu.ac.kr

시간이 3시간 경과 후 침상 및 판상의 의사베마이트가 형성되었다. 계속해서 반응시간이 5시간 후에 침상 및 판상의 의사베마이트가 가교가 형성되었으며, 10시간 경과 후 베마이트와 베이어라이트 결정이 형성되고, 수화반응 20시간 경과 후 베이어라이트로 재결정되는 형태학적 변화기구를 TEM을 사용하여 관찰하였다.<sup>9)</sup> 따라서 무정형 알루미늄 분말이 물과 접촉하여 수화반응이 진행되는 초기에  $[Al(H_2O)OH]^{2+}$  이 형성되는데, 이를 아쿠아수산화 복합체 겔이라고 칭한다. 겔의 두께 또는 밀도는 시간이 경과함에 따라 증가하며 물의 확산속도는 아쿠아수산화 복합체 겔에 의해 지배를 받는다. 또한 수화과정에서 아쿠아수산화 복합체 겔은 겔 내부의  $OH^-$  이온이 물 분자와 대체되는 속도에 지배를 받으며 의사베마이트나 베이어라이트로 재결정된다.<sup>12)</sup> 베이어라이트는 상 조성에 따라 비 표면적, 기공부피, 기공크기 및 성형체를 제조할 때 기계적 강도를 저하시키는 원인이 되는 반면 의사베마이트의 성장은  $\gamma$ -알루미나를 제조하는데 있어서 물리적 특성의 향상에 기여하므로 베이어라이트의 과도한 성장을 억제하는 것이 바람직하다. 따라서 무정형 알루미늄과 물과의 수화반응에 의한 의사베마이트나 베이어라이트로의 결정성장은 수화반응 조건에 영향을 받기 때문에 이에 따른 수화반응 메커니즘에 대한 체계적인 연구의 필요성이 요구된다.

본 연구에서는 알루미늄 산업의 기초 원료인 깃사이트를 출발물질로 하여 급속 열 분해시켜 얻은 무정형 알루미늄을 수화반응 변수인 시간, 물/무정형 알루미늄의 비 및 질산을 적정한 용액의 pH와 같은 수화조건의 변화에 따라 합성된 의사베마이트와 베이어라이트를 하소하여  $\gamma$ -알루미나를 제조하였고 이들의 물리적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 출발물질

본 연구에 출발물질로 사용된 수산화 알루미늄은 Bayer법으로 제조된 한국종합화학(주) 제품을 사용하였다. 출발물질의

평균 입도 크기는  $67\mu m$ 이고, 불순물로는 0.2wt%  $Na_2O$ , 0.01wt%  $SiO_2$ , 0.01wt%  $Fe_2O_3$ 가 함유하고 있으며, 질소 분위기에서 900°C에서 2시간 동안 하소하여 계산된 강열감량(loss on ignition)은 34.5wt%로 나타났다.

### 2.2 무정형 알루미늄 제조

2.7kw 용량의 전기저항로(Lindberg/Blue)에 스크린 메시가 고정된 내경이 25mm, 길이가 940mm인 스테인레스 강 파이프를 고정하고 전열매체로 사용하기 위한 bed는 5.5mm의 스테인레스 강구를 스크린 메시로부터 150mm 높이까지 충전하였다. 수직로의 온도는 10°C/min의 승온속도로 700°C까지 승온한 다음 온도를 유지시키고 원료 분말이 불 사이 및 파이프 벽에 정제되지 않도록 하기 위하여 전기 진동기를 설치하여 60Hz의 진동을 가하면서 원료를 10.6g/min으로 투입하였다. 이 때 분말이 파이프를 통과하는 시간을 20회 측정하여 평균한 결과 2.9초가 소요되었다. 이는 분말이 Stokes 법칙에 따라 자유낙하 한다고 가정하면 3m/sec의 낙하속도이며 150mm 높이의 불 층을 통과하는 시간은 0.46초가 된다. 급속 열 분해된 무정형 알루미늄의 입도를 제어하기 위하여 제트 밀(Sturtevant Inc., U.S.A.)을 사용하였다.

### 2.3 $\gamma$ -알루미늄 제조

제트 밀을 사용하여 분쇄된 무정형 알루미늄 시료를 초자반응기를 사용하여 Table 1의 수화반응 변수인 시간, 물/무정형 알루미늄의 비 및 질산을 적하여 용액의 pH를 변화시켜 수화반응을 진행하였다. 반응 생성물을 여과하여 150°C로 유지된 환류 건조기에서 1시간 동안 건조 후 냉각시켜 그 특성을 분석하였다. 또한 제조된 각각의 시료들을 500°C에서 2시간 동안 전기로에서 하소하여 최종 생성물들의 특성을 분석하였다.

### 2.4 특성 분석

출발물질인 깃사이트를 열 분해시켜 제트 밀로 분쇄된 시료의 입도 분포를 분석하기 위하여 메탄올에 분산시킨 시료를 입도 분석기(Particle Size Analyzer, Mastersizer-X,

Table 1. preparation conditions of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sample Name		Reaction Time (hr)	Water/Alumina (wt/wt)	pH
As-made	Calcined			
AA-1	C-AA-1	1	10	10.1
AA-2	C-AA-2	3	10	10.1
AA-3	C-AA-3	5	10	10.1
AA-4	C-AA-4	7	10	10.1
AA-5	C-AA-5	9	10	10.1
AA-6	C-AA-6	7	0.5	10.1
AA-7	C-AA-7	7	1	10.1
AA-8	C-AA-8	7	5	10.1
AA-9	C-AA-9	7	10	10.1
AA-10	C-AA-10	7	10	5.0
AA-11	C-AA-11	7	10	6.5
AA-12	C-AA-12	7	10	8.0
AA-13	C-AA-13	7	10	10.1

Malvern instrument Ltd., U.K.)를 사용하여 10mW He-Ne laser, wavelength 633nm, 0.1-1000m 크기 영역 분석조건으로 입도 분포를 측정하였다. 수화반응 시간에 따른 결정형상의 변화는 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, CM 20, Philips)을 사용하여 분석하였으며, 시편은 유발에서 잘 분쇄하여 초음파를 사용하여 에틸알콜에 분산시켜 탄소가 입혀진 Cu mesh에 적하하고 건조하여 제조하였다. 출발물질, 열 분해된 시료 및 수화반응으로 제조된 각각의 시료 및 하소하여 활성화시킨 시료의 결정도 변화는 X-선 회절분석기(XRD, X-ray Diffraction Analyzer, D/MAX-III B, Rigaku, CuK Filter)를 사용하여 주사속도를 4°/min, 35kV, 15mA,  $10 \leq 2\theta \leq 80$  주사영역에서 분석하였다. 시료의 미세구조는 주사전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JSM-5200, Jeol, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 수화반응 시간 및 pH 변화에 따른 상 조성변화는 열 분석기(DSC, Differential Scanning Calorimeter, DSC-2010, TA instruments, U.S.A.)를 사용하여 20°C/min 승온속도로 250°C에서부터 600°C까지의 열량변화를 조사하였다. 수화반응으로 생성된 각각의 수화 겔을 500°C에서 2시간 동안 하소하여 얻어진  $\gamma$ -알루미나의 비 표면적 및 기공 특성은 질소 흡/탈착 분석기(N<sub>2</sub> adsorption/desorption Analyzer, Micromeritics, ASAP 2400)을 이용하여 조사하였다. 이 때 시료의 전처리 300°C의 진공 조건에서 4시간 이상 탈기시킨 후 액체질소 온도에서 정용적법(constant-volume method)에 의하여 흡/탈착 등온선을 구하였으며, 이 등온선으로부터 BET식을 적용하여 비 표면적을 계산하였고, BJH식에 의해 기공 크기분포 및 기공부피를 구하였다.<sup>16)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 깁사이트 및 열 분해된 깁사이트의 특성 분석

출발물질 및 급속 열 분해된 깁사이트의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 출발물질의 X선 회절분석 결과로서 매우 잘 발달된 깁사이트 결정상을 나타내고 있다.<sup>15)</sup> 반면 (b)는 깁사이트를 급속 열분해하여 얻은 생성물의 X선 회절패턴으로서 깁사이트 결정격자가 파괴된 무정형 알루미나로 상 전이되었음을 알 수 있다. 깁사이트 및 열 분해된 시료의 DSC 분석결과를 그림 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)는 깁사이트의 열 분석 결과로서 225-275°C에서 나타난 약간의 흡열피크는 베마이트가 생성되는 과정에서 나타난 피크이며, 300-360°C의 범위에서 큰 흡열피크는  $\alpha$ -알루미나로 전이되는 과정에서 나타난 피크이다. 또한 500-575°C 영역의 약한 흡열피크는 베마이트 결정이  $\gamma$ -알루미나로 상 전이되는 과정에서 나타난 결과이다. 이로서 500°C 이하에서 열처리된 깁사이트는 대부분이  $\alpha$ -알루미나로 상 전이되었음을 알 수 있다. Fig. 2의 (b)는 급속 열 분해된 시료의 열 분석곡선으로서 (a)에서 나타났던 흡/발열 변화가 나타나지 않았다. Fig. 2의 결과는 Fig. 1의 X선 회절결과와 더불어 깁사이트가 600°C의 급속 열

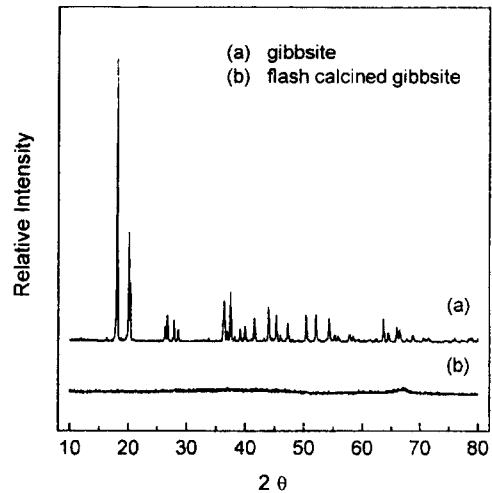


Fig. 1. XRD patterns of (a) *gibbsite* (b) flash calcined *gibbsite*.

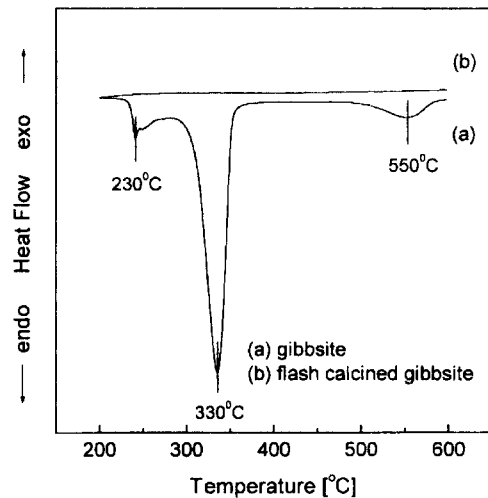


Fig. 2. DSC curves of *gibbsite* and flash calcined *gibbsite*.

분해 로에서 전형적인 무정형 알루미나로 열 분해되었음을 잘 나타내고 있다. TGA 분석결과 900°C까지 강열감량을 산출한 결과는 34.5wt%였으며, 열 분해된 깁사이트 시료의 열 분석결과로부터 강열감량의 산출 결과는 11.5wt%였다. 이는 수분 양을 양론적으로 aluminum oxide hydroxide ( $\gamma$ -AlOOH)에 대하여 비교한 결과보다 적은 양을 포함하고 있음을 알 수 있다. 또한 두 시료의 질소 흡/탈착 분석결과 상대압력(P/P<sub>0</sub>) 0.02-0.12 사이에서 BET식에 의해 계산된 비 표면적이 <5m<sup>2</sup>/g과 210m<sup>2</sup>/g이었고, 상대압력이 0.995에서 계산된 열분해 시료의 기공부피는 0.204cm<sup>3</sup>/g이었다. 깁사이트와 열 분해된 깁사이트를 주사 전자 현미경으로 10,000 배율로 관찰한 결과를 Fig. 3의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. (a)는 잘 발달된 깁사이트 결정을 나타낸 반면, (b)는 전체 외각은 깁사이트 결정형태를 유지하고 있으나 내부에는 면 사이의 결합력이 작은 벽면(001)을 따라 많은 슬릿이 형성되었음을 관찰할 수 있다. 이러한 슬릿은 깁사이트의 결정구조에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.<sup>13)</sup> 깁사이트는 두 OH면(AB)

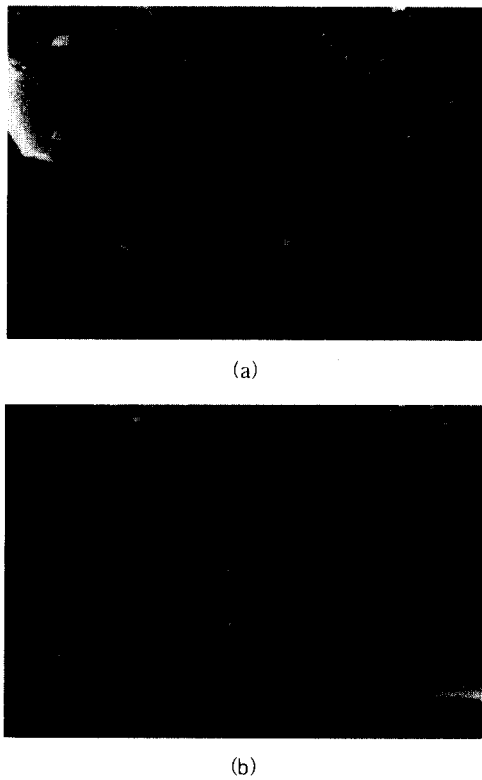


Fig. 3. SEM images of (a) gibbsite (b) flash calcined gibbsite.

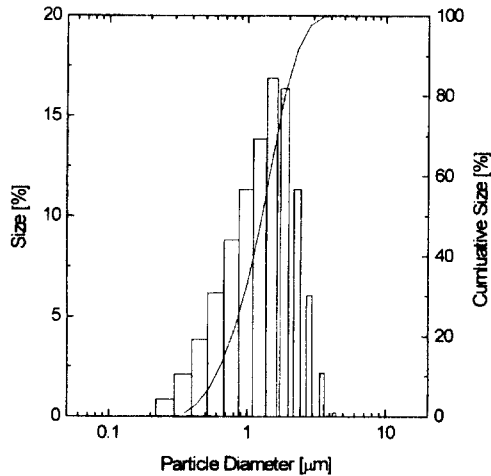


Fig. 4. Particle size distribution of amorphous alumina.

이 한 층을 이루며, 층 사이는 수소결합으로 연결되어 AB-BA-AB-BA의 적층 구조를 이루고 있다. 또한 Al은 AB 두 면 사이에서 육각형을 이루고 있으며, 그 중심에는 수산기만으로 구성된 직경 3.8Å의 structural channel이 있다. 겹사이트를 열 분해시키면 수산기들이 응축되어 수증기가 생성되며 structural channel을 통해서 배출된다. 따라서 (001)면에 수직방향으로 수 많은 미세기공이 생성되며, 이 때 응력변형이 증가하면 여러 개가 병합되어 동일 방향의 거대기공으로 성장된다. 그리고 분해속도가 빠른 경우 면간 거리가 크고 결합력이 약한 (001)면 사이로 배출되면서 슬릿 모양의 균열이 생성된다. Fig. 4는 급속 열 분

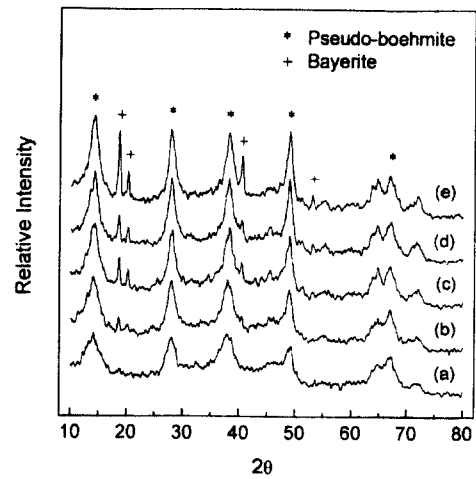


Fig. 5. XRD patterns of hydrated alumina at various reaction times: (a) 1hr, (b) 3hr, (c) 5hr, (d) 7hr, (e) 9hr.

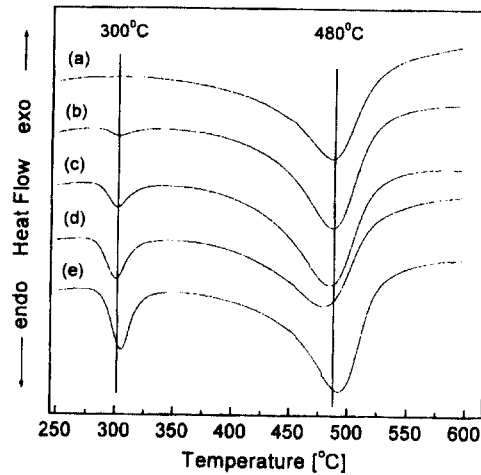


Fig. 6. DSC curves of hydrated alumina at various reaction times: (a) 1hr, (b) 3hr, (c) 5hr, (d) 7hr, (e) 9hr.

해된 무정형 알루미늄을 제트 밀을 사용하여 분쇄한 그 입도분석의 결과로서 0.2~3 $\mu\text{m}$ 의 좁은 영역의 입도 크기분포를 나타내었고, 그 평균 크기는 1.2 $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

### 3.2 수화 겹의 특성 분석

#### 3.2.1 수화반응 시간의 영향

Fig. 5는 수화반응 온도를 90 $^{\circ}\text{C}$ , 용액의 pH를 10.1 및 물/알루미늄의 비를 10으로 고정하고 수화 반응시간을 1, 3, 5, 7, 9시간으로 변화에 따라 얻은 시료의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 수화반응 시간이 3시간까지 베이어나이트 결정이 나타나지 않으나 3시간 경과 이후부터 베이어나이트 결정이 나타나기 시작하였으며 결정성장이 지속적으로 진행되는 경향이 나타났다. 이 결과는 Wefers 등<sup>12)</sup>이 연구한  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 계에서 대표적으로 의사 베마이트, 베마이트, 베이어나이트 및 겹사이트 등이 생성된다고 제시된 내용을 뒷받침하고 있다. 즉 수화반응 초기에 무정형 알루미늄과 물과 반응하여 무정형 알루미늄 기공 및 표면에서 생성되는 아쿠아수산화 복합체 겹의 두께 또는

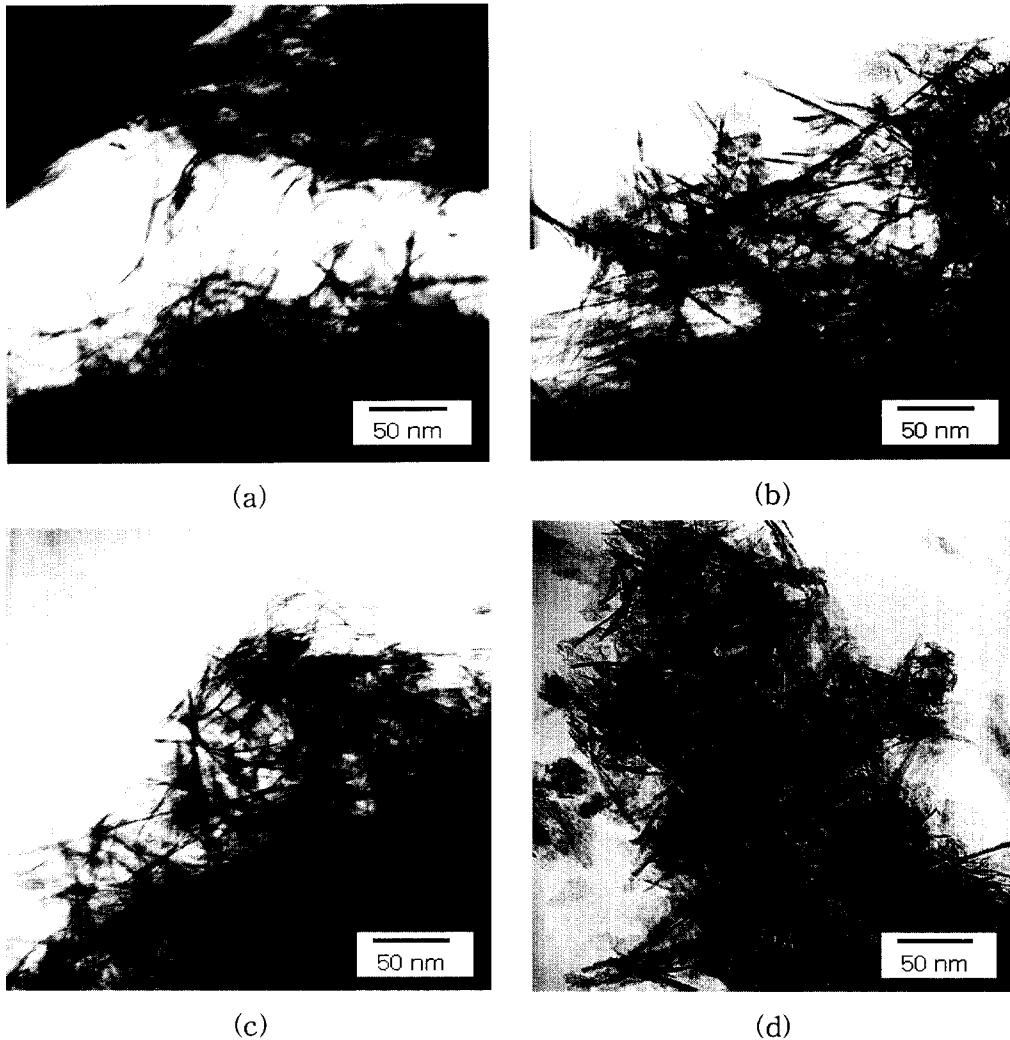


Fig. 7. TEM images of hydrated alumina at various reaction times: (a) 1hr, (b) 5hr, (c) 7hr, (d) 9hr.

밀도가 시간이 경과함에 따라 증가하여 겔 내부의 OH-이온 농도가 증가하여 베이어라이트로 재결정되기 때문이다.

Fig. 6은 수화반응 시간변화에 따라 제조된 시료들의 DSC 분석결과로서 300℃와 480℃부근에서 반응시간이 경과함에 따라 생성된 흡열피크가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 300℃에서 발생된 피크는 베이어라이트가  $\gamma$ -알루미나로 상전이 되면서 나타난 열량변화를 나타내고 있으며, 480℃부근의 흡열피크는 의사베마이트가  $\gamma$ -알루미나로 상전이되면서 나타난 열량변화로서 시간의 경과에 따라 피크면적이 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 5의 X선 회절분석 결과와 일치하며 수화반응에 있어서 의사베마이트 및 베이어라이트 결정은 시간의 경과에 따라 성장함을 알 수 있다.

Fig. 7은 수화반응 시간의 경과에 따른 결정상의 변화를 투과전자현미경으로 확인한 결과이다. 수화반응을 시작하여 1시간이 경과하였을 때 입자 가장자리로부터 아쿠아수산화 복합체 겔 층이 형성되어 침상의 의사베마이트 결정이 성장하기 시작하는 초기상태를 관찰할 수 있으며, 반응시간이 5시간 경과함에 따라 침상의 의사베마이트 결정이 상당히 많이 성장한 것을 관찰할 수 있는데, X선 회절분석 및

Table 2. BET surface area and pore properties of  $\gamma$ -alumina prepared by hydrated alumina at different reaction time: C-AA-1(1hr), C-AA-2(3hr), C-AA-3(5hr), C-AA-4(7hr), C-AA-5(9hr)

Sample Name	BET Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Total Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]
C-AA-1	245	0.533
C-AA-2	272	0.558
C-AA-3	291	0.631
C-AA-4	300	0.788
C-AA-5	297	0.761

DSC 열 분석결과에 의하면 이 과정에서 약간의 베이어라이트가 생성됨을 알 수 있었다. 7시간 경과 후 의사베마이트가 가교하는 단계에 이르렀으며, 9시간 경과 후 의사베마이트와 베이어라이트의 응집체가 형성되었다.

Table 2는 수화반응시간의 경과에 따라 제조된 시료들을 500℃에서 2시간 하소한 시료들의 질소흡착분석 결과로부터 조사된 비 표면적 및 기공특성을 나타내었다. 반응시간이 7시간까지 경과함에 따라 비 표면적 및 총 기공부피가 각각 300m<sup>2</sup>/g, 0.788cm<sup>3</sup>/g으로 증가하였으나, 반응시간

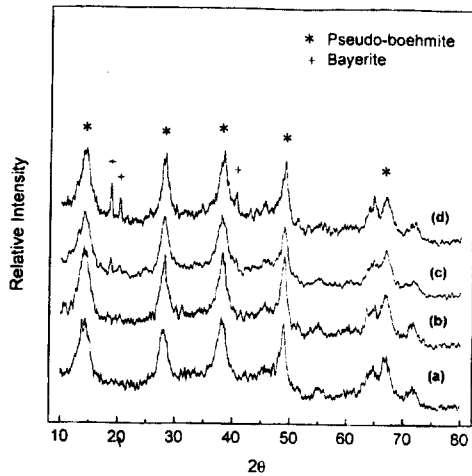


Fig. 8. XRD patterns of hydrated alumina at various water/alumina ratios: (a) 0.5, (b) 1, (c) 5, (d) 10.

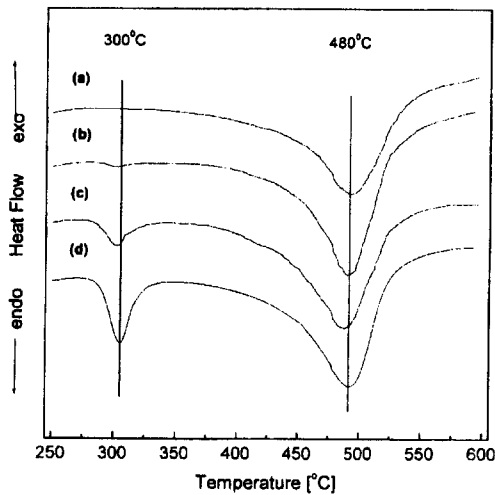


Fig. 9. DSC curves of hydrated alumina at various water/alumina ratios: (a) 0.5, (b) 1, (c) 5, (d) 10.

9시간에서는 비 표면적 및 총 기공부피의 큰 변화가 나타나지 않았다. 이는 미세기공 발달에 영향을 미치는 베이어라이트가 과도하게 성장하여 나타난 결과이다.

3.2.2 물/알루미나 비의 영향

1.2 $\mu$ m로 조절된 무정형 알루미나 시료에 반응온도, 반응시간 및 pH를 90 $^{\circ}$ C, 7시간 및 10.1로 고정하고 물/알루미나의 중량 비를 0.5, 1, 5 및 10으로 하여 90 $^{\circ}$ C에서 7시간 반응시킨 시료들의 X선 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 물/알루미나의 비가 0.5와 1에서 반응된 시료들의 X선 회절 분석결과에서는 베이어라이트 결정이 나타나지 않았으나, 물/알루미나의 비가 5와 10으로 증가할수록 베이어라이트 및 의사베마이트 결정이 동시에 성장하는 경향이 나타났다. 이런 결과는 물/알루미나의 비가 증가할수록 무정형 알루미나의 용해 양이 증가하고, 아쿠아수산화 복합체 겔의 생성이 촉진되었기 때문이다. 그러나 수화 겔의 두께와 밀도가 증가하면 많은 양의 의사베마이트가 생성되지만 겔 층이 두꺼워져 물이 겔 층을 통해 원활하게 확산되지

Table 3. BET surface area and pore properties of  $\gamma$ -alumina prepared by hydrated alumina at different water/alumina ratio: C-AA-6(0.5), C-AA-7(1), C-AA-8(5), C-AA-9(10)

Sample Name	BET Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Total Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]
C-AA-6	271	0.587
C-AA-7	275	0.675
C-AA-8	285	0.713
C-AA-9	300	0.788

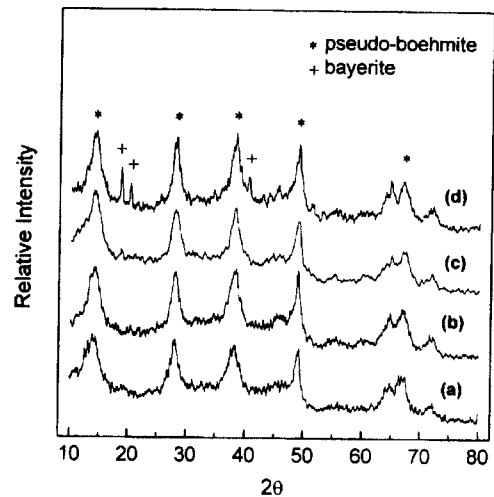


Fig. 10. XRD patterns of hydrated alumina at various pHs: (a) 5.0, (b) 6.5, (c) 8.0, (d) 10.1.

못해서 입자 내부의 pH는 증가하게 된다. 따라서 아쿠아수산화 복합체 겔은 시간의 증가에 따라 베이어라이트로 재결정되므로 베이어라이트 결정은 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 물/알루미나의 비의 증가에 따라 제조된 시료들의 열 분석결과로서 300 $^{\circ}$ C 부근의 베이어라이트가  $\eta$ -알루미나로 상 전이되어 나타난 열량변화는 물/알루미나의 비가 0.5와 1에서 제조된 시료들의 열량변화는 나타나지 않았으나 물/알루미나의 비가 5와 10에서 제조된 시료들은 흡열 반응이 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 Fig. 6의 X선 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있었다.

Table 3은 물/알루미나 비의 증가에 따라 제조된 시료들을 500 $^{\circ}$ C에서 2시간 하소한 시료들의 질소흡착분석 결과로서 물/알루미나의 비가 증가함에 따라 비 표면적 및 총 기공부피가 증가하는 경향을 보였다. 물의 양이 증가함에 따라 베이어라이트 결정이 성장하였으나 상대적으로 의사베마이트도 역시 물의 증가에 따라 발달되어 나타난 결과로 판단된다.

3.2.3 pH의 영향

무정형 알루미나를 온도, 시간 및 물/무정형 알루미나의 비를 각각 90 $^{\circ}$ C, 7시간, 10으로 고정하고, 질산을 적하하여 용액의 pH를 5.0, 6.5, 8.0, 10.1로 조절하여 수화 반응시켜 생성된 시료의 X선 회절분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 수화반응 초기에 무정형 알루미나와 물이 반응하여

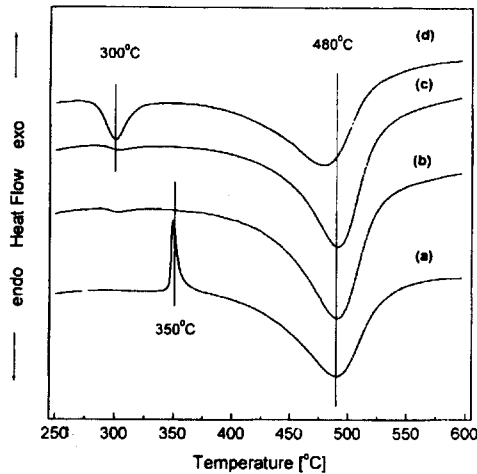


Fig. 11. DSC curves of hydrated alumina at various pHs: (a) 5.0, (b) 6.5, (c) 8.0, (d) 10.1.

Table 4. BET surface area and pore properties of  $\gamma$ -alumina prepared by hydrated alumina at different water/alumina C-AA-11(6.5), C-AA-12(8.0), C-AA-13(10.1)

Sample Name	BET Surface Area [m <sup>2</sup> /g]	Total Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]
C-AA-10	278	0.789
C-AA-11	263	0.737
C-AA-12	265	0.750
C-AA-13	300	0.788

생성된 겔에 의하여 입자들이 엉기게 되며 속성이 진행됨에 따라 겔 내부의 OH<sup>-</sup> 이온 농도가 증가하여 쉽게 베이어라이트를 생성하게 된다. 의사베마이트 입자의 등 전이점은 pH가 9.25 (90°C)에서 나타남에 따라 산 전해질을 첨가함으로써 용액내의 H<sub>2</sub>O 분자에 가해진 산 전해질의 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온에 의해 치환되어 입자간의 전하 반발효과가 발생하여 해교 현상이 나타나게 된다.<sup>15)</sup> 해교현상에 의해 입자와 물의 접촉이 많아짐으로서 아쿠아수산화 복합체 겔이 형성되어 의사베마이트로 성장되는 반면 베이어라이트의 결정성장을 억제하게 된다. 그러나 산 전해질을 과량 첨가함으로써 의사베마이트에 더 이상 전환될 물 분자가 존재하지 않음으로서 오히려 입자간 표면전하 반발효과를 감소시키거나 의사베마이트를 용해시킬 수 있게 된다. 따라서 pH가 산성으로 낮아짐에 따라 베이어라이트의 성장이 억제되는 경향이 나타났다.

Fig. 11은 용액의 pH를 변화시켜 제조된 시료들의 열 분석결과로서 pH 5.0에서 처리된 시료의 350°C 부근에서 나타난 발열피크는 깁사이트가  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상 전이되면서 발생한 열량을 나타내고 있는데<sup>12,13)</sup>, 이는 미량의 깁사이트 결정이 성장되어 나타난 결과로서 Fig. 10의 X-선 회절분석만으로는 알 수 없었던 결과였다. Hart<sup>13)</sup>의 연구에 의하면 아쿠아수산화 복합체 겔을 pH 4.4-4.6 영역에서 하루 정도 속성시킬 경우 깁사이트 결정이 생성된다고 발표하였다. 이 결과는 위에서 언급하였듯이 산 전해질의 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온

이 과량으로 첨가되어 무정형 알루미나 표면을 용해시켜 속성에 의해 재결정된 결과이며, 본 연구에서도 이와 일치되는 결과를 확인할 수 있었다. 한편 pH 6.5와 8에서 처리된 시료의 경우에는 480°C 부근에서 의사베마이트가  $\gamma$ -알루미나로 전이되면서 나타난 단일 흡열피크만 나타났으나, pH 10.1에서 처리된 시료의 경우 300°C 부근에서 베이어라이트가  $\eta$ -알루미나로 전이되면서 수반되는 열량변화가 나타났다. Wefers<sup>12)</sup>는 수화과정에서 의사베마이트는 pH 10 이상에서 베이어라이트로 쉽게 전이된다고 발표하였는데, X-선 회절분석 및 열 분석결과로부터 이를 확인할 수 있었다.

Table 4는 각각의 입도와 pH 변화에 따라 처리된 시료들을 하소하여 제조한 시료들의 비 표면적과 기공부피 분석 결과로서 산성과 알칼리성 분위기에서 수화반응 시켰을 때 중성에서 보다 비 표면적과 총 기공부피는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이 경향은 의사베마이트 입자의 등 전이점을 중심으로 전하 반발력이 증가함으로써 해교현상이 발생하여 응집되는 현상이 발생하지 않을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

수산화 알루미늄 [Al(OH)<sub>3</sub>, gibbsite]을 급속 열분해하여 무정형 알루미나를 제조하고, 이를 수화시켜 제조한  $\gamma$ -알루미나의 수화 및 기공특성을 조사하였다.

무정형 알루미나는 수화 반응시간, 물/알루미나의 비, pH의 변화에 따라 의사베마이트와 베이어라이트의 결정상으로 변화되었다. 또한  $\gamma$ -알루미나의 비 표면적과 기공부피는 수화시간, 물/알루미나의 비, pH에 영향을 받는 것으로 나타났으며, 물/알루미나의 비가 증가할수록 총 기공부피가 증가하였다. 물/알루미나의 비가 10, pH 6.5~8 영역에서 90°C, 7시간 수화 반응시킨 경우 단일상의 의사베마이트를 제조할 수 있었으며, 500°C에서 2시간 동안 하소 처리하여 제조된  $\gamma$ -알루미나의 비 표면적은 265m<sup>2</sup>/g이며, 총 기공부피는 0.750cm<sup>3</sup>/g로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- H. Yanagida, G. Yamaguchi, and J. Kubota, *J. Ceram. Assoc. Jap.*, **74**, 371 (1966).
- G. Patermarakis and C. Pavlidou, *J. Catal.*, **147**, 140 (1994).
- Z. Chem, M.C. Jin, C. Zhen, and G.H. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1325 (1991).
- B. Cormack, J. Freeman, and S. Sing, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 367 (180).
- B. Baker and R. Pearson, *J. Catalysis*, **33**, 265 (1974).
- M.R. Harris and K.S. Sing, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **8**, 386 (1958).
- R.B. Bagwell and G.L. Messing, *Key Engineering Materials*, **115**, 45 (1996).
- N. Jovanovic, T. novakovvic, and J. Janackovic, A. TerleckiBaricevic, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **150**, 36 (1991).

9. Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc, and M. Zawadzki, *J. Mat. Sci*, **28**, 2075 (1993).
10. S.Y. Kim and Y.S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 1055 (1995).
11. S.Y. Kim and Y.S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**, 92 (1995).
12. K. Wefers and C. Misra, "Oxide and Hydroxides of Aluminum", ALCOA Research Laboratories, Technical Paper 19, rev., Pittsburgh, USA (1987).
13. D.L. Hart, *Alumina Science and Technology Handbook* Chemicals, The American Ceramic Society Inc, USA (1990).
14. R.K. Oberlander, *Aluminas for Catalysts*, Applied Industrial Catalysis, vol. 3, Chapter 4, Academy Press, Inc., USA (1990).
15. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)", 4th ed., **2**, 317 (1992).
16. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).