

Effect of Water and Aluminum Sulfate Mole Ratio on Pore Characteristics in Synthesis of AlO(OH) Nano Gel by Homogeneous Precipitation

Dong-Uk Choe,[†] Byung-Ki Park, and Jung-Min Lee

Center of Chemical Process and Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea
(Received July 11, 2006; Accepted August 4, 2006)

균일침전에 의한 AlO(OH) 나노 겔 합성에서 물/황산알루미늄의 물 비가 세공특성에 미치는 영향

최동욱[†] · 박병기 · 이정민

한국화학연구원 화학공정연구센터
(2006년 7월 11일 접수; 2006년 8월 4일 승인)

ABSTRACT

AlO(OH) nano gel is used in precursor of ceramic material, coating material and catalyst. For use of these, not only physiochemical control for particle morphology, pore characteristic and peptization but also studies of synthetic method for preparation of advanced application products were required. In this study, AlO(OH) nano gel was prepared through the aging and drying process of aluminum hydroxides gel precipitated by the hydrolysis reaction of dilute NaOH solution and aluminum sulfate solution. In this process, optimum synthetic condition of AlO(OH) nano gel having excellent pore volume as studying the effect of water and aluminum sulfate mole ratio on gel precipitates has been studied. Water and aluminum sulfate mole ratio brought about numerous changes on crystal morphology, surface area, pore volume and pore size. Physiochemical properties were investigated as using XRD, TEM, TG/DTA, FT-IR, and N₂ BET method.

Key words: Porous material, Boehmite, γ -alumina, Catalyst, Alumina ceramic

1. 서 론

수산화알루미늄은 결정내부에 포함된 구조수의 양에 따라 gibbsite 및 bayerite와 같은 3수화물, boehmite 및 diaspore와 같은 1수화물 그리고 Al₂O₃ 1몰 당 1몰 이하의 물 분자를 포함하는 무수물이 있다. 이 중 1수화물 형태인 AlO(OH)는 γ -Al₂O₃의 전구체로 촉매 및 흡착제로 사용되고 있으며 구조용 세라믹, 기능성 세라믹 제품의 전구물질로 사용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 그 밖에 흡착제나 담체 또는 세라믹재료를 성형할 때 결합제로 사용된다. Farkas, Gado^{9,10)} 등에 따르면 이러한 AlO(OH)의 결정구조는 알루미늄이 온을 중심으로 하는 팔면체 모서리에 산소원자가 배위되어 단위격자를 이루고, 이러한 층과 층 사이는 수소결합을 형성한다. AlO(OH)는 체인으로 구성된 (AlOOH)₂층 사이에 Al₂O₃ 1몰 당 1.0~1.8몰의 물 분자를 포함하고 있다. 결정은 5~10 nm의 크기를 가지며 X-선 회절패턴은 반가폭이 넓고 매우 broad한 특성피크를 나타낸다. AlO(OH)

는 탈수 전 비표면적이 많게는 500 m²/g에 달할 정도로 매우 높고 탈수 후 기공부피가 최대 1.2 ml/g정도 되며, 400~600°C에서 하소하면 결정수와 표면에 흡착된 수분의 이탈로 인해 최대 30 wt%의 무게감소를 나타내면서 γ -Al₂O₃로 상전이 된다. 이러한 특성을 가지는 boehmite는 gibbsite나 bayerite를 수열반응 시켜 제조하기도 하지만, 대개는 gibbsite의 급속열분해를 통해 얻어진 비정질알루미나를 수화시켜 제조하는 급속열분해법과 이 연구에서와 같이 알루미늄염 수용액을 가수분해 시켜 제조하는 중화침전법, 그리고 알루미늄 유기금속을 가수분해 시켜 제조하는 알콕사이드법 등 주로 세 가지 방법으로 제조된다. 다공성 AlO(OH)의 촉매활성과 흡착특성을 높이기 위해서는 입자의 결정형태, 비표면적, 기공부피 그리고 기공크기 등과 같은 물리적 특성을 잘 조절해야 하는데, 중화침전법에 의해 다공성 AlO(OH)를 제조할 때는 물과 황산알루미늄의 물 비, 가수분해 pH, 숙성온도 그리고 숙성시간에 따라 물리적 특성에 많은 변화가 나타난다.

황산알루미늄 수용액은 주로 수처리용 응집제로 사용되고 있는 물질로써 농도는 Al₂(SO₄)₃ 무수물 기준으로 23.5%와 27.8% 용액 두 가지가 있으며, 국내에서도 쉽게 구할 수 있다. 이와 같은 황산알루미늄은 현재 응집제 이

[†]Corresponding author : Dong-Uk Choe
E-mail : donguk@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

외에는 다른 용도가 거의 없어 이를 이용한 고부가가치 세라믹제품 및 화학제품의 개발이 필요한 실정이다. 이 연구에서는 황산알루미늄 수용액을 수산화나트륨 용액으로 가수분해시켜 겔 침전물을 석출시킨 후, 숙성을 통하여 AlO(OH) 나노 겔을 합성할 때 물/황산알루미늄의 몰 비가 AlO(OH) 나노 겔의 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 XRD, TG/DTA, FTIR, TEM 및 N₂ BET법 등을 이용하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료물질 및 실험장치

다공성 AlO(OH) 나노 겔을 합성하기 위한 원료물질로 황산알루미늄수용액(23.5%, 수처리 응집제용)과 이를 가수분해 시키기 위한 알칼리 원료로 수산화나트륨(NaOH, Jin Chem., 99%)을 증류수에 희석한 3 몰 용액을 사용하였다. 반응장치는 heating mantle(MS-DM604)이 부착된 2 l 용량의 3구 플라스크를 사용하였고, 균일한 AlO(OH) 나노 겔 침전물을 얻기 위해 microprocessor peristaltic 펌프(model: 7014-10)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

최적의 기공특성을 나타내는 물/황산알루미늄의 몰 비 조건을 탐색하기 위해 23.5% 황산알루미늄수용액에 25 ml/min의 속도로 증류수를 넣고 교반하면서 물과 황산알루미늄과의 몰 비를 190, 285, 380, 그리고 475로 조절한 황산알루미늄수용액을 각각 제조하여 상온에서 microprocessor peristaltic 펌프로 3 몰의 NaOH 용액을 25 ml/min 속도로 pH가 10.5가 될 때까지 적하하였다. 이후 침전물의 온도를 90°C로 승온하여 24시간 동안 숙성한 다음 여과 및 수세한 후 110°C로 24시간 건조하여 AlO(OH) 나노 겔을 얻었다. 이때 물/황산알루미늄의 몰 비가 475 이상일 경우는 황산알루미늄의 농도가 너무 낮아 겔 석출물을 얻기가 곤란하였고, 190 이하일 경우는 석출되는 겔 침전물의 점도가 급격히 증가하여 가수분해 반응을 진행하기 어려운 문제가 발생하였다. 실험 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

2.3. 분석 장치

겔 침전물의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Denksa)를 사용하며, interval 0.02, scan speed 5°/min로 하여 5° ≤ 2θ ≤ 80° 범위에서 분석하였다. 겔 침전물의 O-H, Al-O, Al-OH 및 H-O-H 결합구조를 조사하기 위해 적외선분광분석기(FT-IR, MIDAC GRAMS/386)를 이용하여 400~4,000 cm⁻¹의 주파수범위대에서의 흡수스펙트럼을 분석하였다. 겔 침전물의 강열감량 및 상전이 온도를 조사하기 위하여 공기분위기에서 승온속도를 5°C/min로 1,200°C까지 가열하면서 시차열분석(TG/DTA,

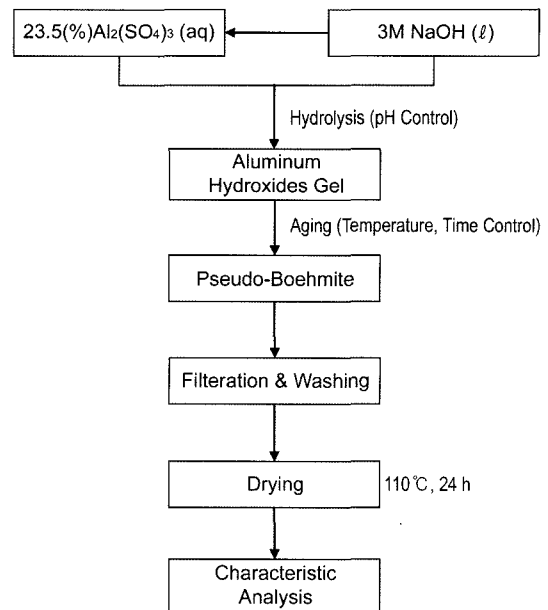


Fig. 1. Flow diagram for preparation of porous AlO(OH) nano gel.

Dupont 2,000)을 실시하였다. 결정입자의 형태변화는 투과현미경(TEM, TECNAI G²)으로 관찰하고, 비표면적, 기공부피 및 기공크기 변화는 N₂ BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 및 입자의 형태변화

Al₂O₃ 1몰당 1.0~1.8몰의 구조수를 포함하는 AlO(OH)는 (020), (120), (140), (031), (200), (051) 결정면에서 X-선 회절 각이 14.4°, 28.2°, 38.3°, 48.9°, 64.1° 그리고 72.0°에서 나타나는데, 구조수의 양에 따라 회절각도의 크기만 다르다. Fig. 2는 물/황산알루미늄의 몰 비의 변화에 따른 시료의 XRD 분석결과이다. (a)와 (b)는 결정이 잘 발달하지 않아 X-선 회절강도가 매우 낮은 AlO(OH) 결정이 생성되었고, (c)는 결정이 잘 발달한 AlO(OH) 침전물이 생성되었으며, (d)는 대부분 bayerite 결정이 석출된 것을 알 수 있다. Fig. 3의 TEM 사진에서도 (a)와 같이 물/황산알루미늄의 몰 비가 낮을 경우 침상의 결정은 크기가 작고 가느다란 형태를 나타내다가 물/황산알루미늄의 몰 비가 증가할수록 길이와 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 물의 양이 증가하면 용액의 최종 pH가 증가하게 되고 결정성장을 위한 활성화에너지가 증가하여 작은 크기의 가느다란 침상결정은 빠르게 성장하고, 시간이 경과함에 따라 입자간 응축이 발생하기 때문이다.^{11,14-18)} 또한 수용액 상태에서 생성된 겔 입자의 결정성장은 [AlO(OH)]₂층 사이에 존재하는

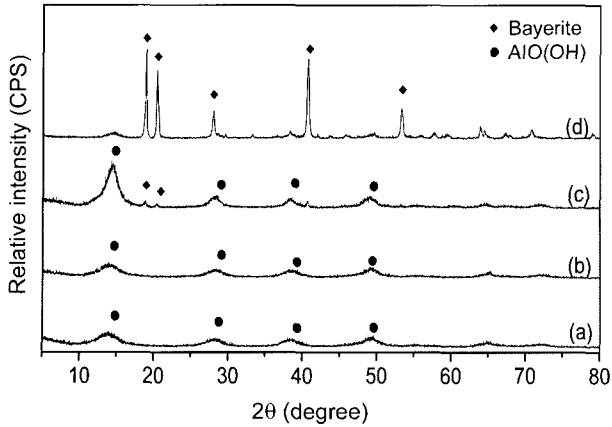


Fig. 2. XRD patterns of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio: (a) 190, (b) 285, (c) 380, and (d) 475.

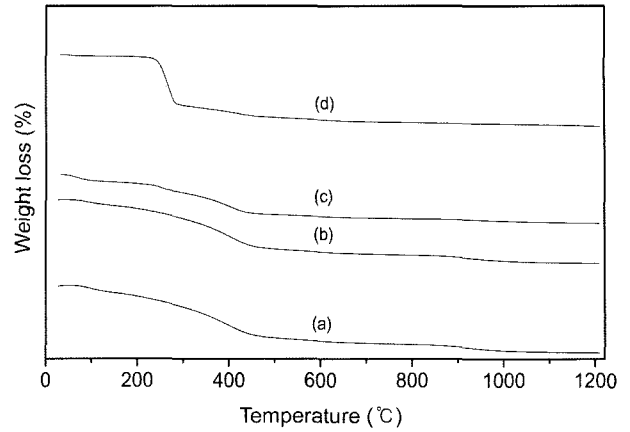


Fig. 4. TG curves of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio: (a) 190, (b) 285, (c) 380, and (d) 475.

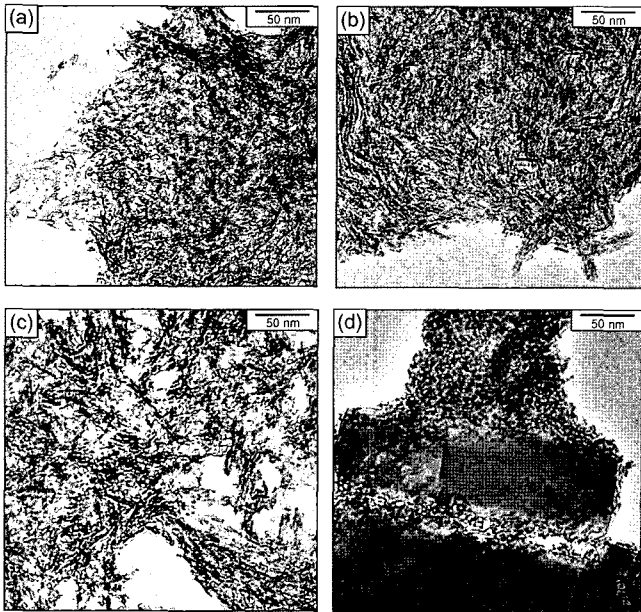


Fig. 3. TEM micrographs of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio: (a) 190, (b) 285, (c) 380, and (d) 475.

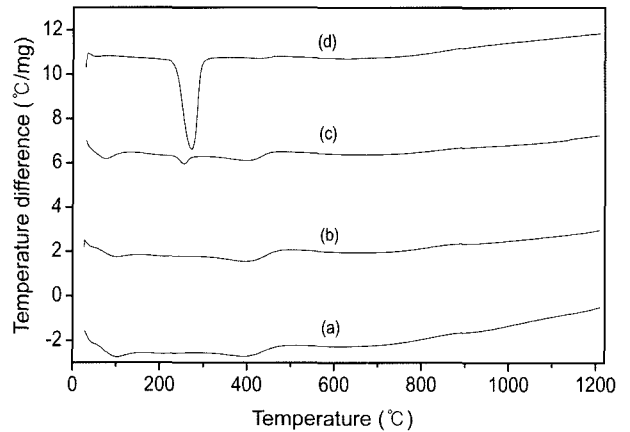


Fig. 5. DTA curves of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio: (a) 190, (b) 285, (c) 380, and (d) 475.

Table 1. Change of Final pH of AlO(OH) Nano Gel Prepared at Various Water and Aluminum Sulfate Mole Ratio

Water and aluminum sulfate mole ratio	Aging time (at 90°C)	Initial pH	Final pH
190	24 h	10.5	8.13
285	24 h	10.5	8.41
380	24 h	10.5	9.84
475	24 h	10.5	11.83

OH⁻에 의해서 결정되는데, 가수분해 초기 pH 및 최종 pH가 낮을수록, 그리고 물/황산알루미늄의 물 비가 낮을수록

[AlO(OH)]₂층 사이에 OH⁻가 많이 존재하게 되고, 층 사이의 거리가 증가하여 [AlO(OH)]₂층의 뒤뜰림현상이 초래되어 결정성장이 둔화되게 된다.¹²⁾ 이는 물/황산알루미늄의 물 비가 낮을수록 석출된 겔의 밀도가 증가하여 [AlO(OH)]₂층 사이에 존재하는 OH⁻들이 물로 응축되어 이탈되는 속도가 낮아져 결정성장이 억제되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 물/황산알루미늄의 물 비가 증가하여 가수분해 최종 pH가 11 이상일 경우에는 석출된 겔이 재용해되어 Fig. 2의 X-선 회절패턴과 Fig. 3(d)의 TEM 사진에서 보는 것처럼 3수화물인 Al(OH)₃ 구조의 bayerite로 재결정된다. 가열온도에 따른 중량감소 및 열 시차의 변화를 Figs. 4 및 5에 나타내었다. 그림에서 물/황산알루미늄의 물 비 190~380 범위에서 가수분해하고 숙성하여 얻어진 겔 침전물은 400°C 부근의 온도에서 흡열피크가 나타나는데, 이는 AlO(OH) 결정 내부의 OH가 응축되어 물로 이탈됨으로써 γ-Al₂O₃로 상전이 된 것이다. 물/황산알루미늄의 물

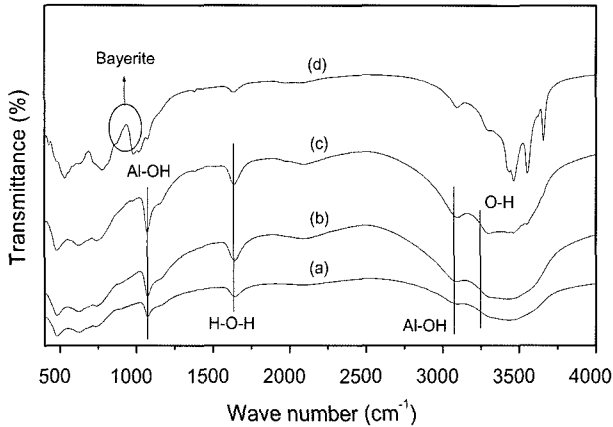


Fig. 6. FT-IR spectra of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio: (a) 190, (b) 285, (c) 380, and (d) 475.

비가 380일 경우는 260°C 부근에서 작은 흡열피크와 400°C 부근에서의 흡열피크가 동시에 나타나는 것을 볼 수 있다. 260°C 부근에서는 bayerite가 η-Al₂O₃로 상전이 되면서 나타나는 피크이고, 400°C 부근에서는 AlO(OH)가 γ-Al₂O₃로 상전이 되면서 나타나는 피크이다. 따라서 물/황산알루미늄의 몰 비가 380일 경우에는 대부분 AlO(OH)결정이 석출되지만 소량의 bayerite도 동시에 석출되는 것을 알 수 있다. 이로써 물/황산알루미늄의 몰 비가 380 이상부터는 bayerite로 서서히 재결정되는 것으로 볼 수 있다.

3.2. 적외선흡수스펙트럼의 변화

물/황산알루미늄의 몰 비에 따른 겔의 결정구조는 XRD 분석 이외에 적외선분광분석으로 확인할 수 있다. Fig. 6은 제조한 겔 시료를 110°C에서 24시간 건조시킨 적외선분광분석 결과이다. AlO(OH)의 흡수 띠는 대략 3,800~2,400 cm⁻¹에서 흡착수에 의한 것과, 1,630 cm⁻¹ 부근에서 기공에 존재하는 물이나 수화된 물에 의한 O-H 신축진동 영역, 1,300~1,000 cm⁻¹에서 O-H 굽힘진동영역 그리고 1,000~400 cm⁻¹에서 Al-O 진동영역으로 구분된다.¹⁵⁻¹⁸ 물/황산알루미늄의 몰 비가 190~380까지의 3,290 cm⁻¹ 흡수대는 흡착수(O-H)에 의한 것이며, 3,100 cm⁻¹과 1,071 cm⁻¹에서의 흡수대는 AlO(OH) 결정 내의 Al-OH 굽힘진동에 의한 것이다.¹² 1,635 cm⁻¹ 부근에서의 흡수대는 기공에 존재하는 물 또는 수화된 물인 H-O-H 구조의 자유수에 의한 것이며, 2,090 cm⁻¹의 흡수대는 약한 O-H 수소결합에 의해 나타난 스펙트럼이다.¹⁵ 그리고 800 cm⁻¹ 이하의 주파수대에서 나타난 3개의 흡수대는 AlO(OH)와 bayerite에서 모두 나타나는 흡수대이다.¹² 물/황산알루미늄의 몰 비가 475일 때 나타나는 879 cm⁻¹과 979 cm⁻¹의 흡수대는 bayerite의 생성에 의한 흡수대이다.¹² 결과적으로 물/황산알루미늄의 몰 비가 190~380 범위에서는 AlO(OH)가 형성

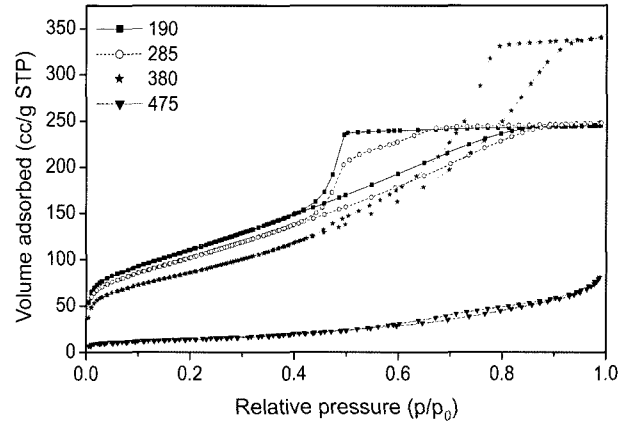


Fig. 7. N₂ ads./des. isotherm of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio.

되지만, 475 이상에서는 bayerite가 생성된다는 사실을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 2의 XRD 분석결과와 일치되며, Fig. 3의 TEM 분석결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

3.3. 비표면적 및 기공구조의 변화

Fig. 7은 물/황산알루미늄의 몰 비에 따른 겔 침전물의 비표면적을 액체질소온도에서 질소흡/탈착등온선을 이용하여 plotting한 그림이다. 등온선의 형태를 보면 물/황산알루미늄의 몰 비가 380 이하일 경우는 흡착부피가 낮고 낮은 상대압력에서 흡탈착곡선이 일치하지 않는 이력현상이 발생하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 물/황산알루미늄 몰 비가 낮을 경우 겔의 밀도가 증가하게 되고 겔의 최종 pH가 감소하여 AlO(OH) 결정이 성장할 수 있는 활성화에너지가 낮아지게 되어 결정이 발달하지 않아 미세기공이 많이 존재하기 때문이다. 따라서 Table 2에서 보는 바와 같이 미세기공에 의한 비표면적은 증가하지만 전체적으로 기공부피는 감소하는 경향을 나타낸다. 한편 물/황산알루미늄의 몰 비가 475 정도로 높을 경우는 겔의 밀도가 감소하고 겔의 최종 pH가 11 이상으로 증가함으로써 겔이 수용액 상태에서 재용해되어 기공이 거의 없는 조밀구조의 bayerite 결정으로 석출되기 때문에 나타나는 현상이다.

Table 2. Physical Properties of AlO(OH) Nano Gel Prepared at Various Water and Aluminum Sulfate Mole Ratio

Water and aluminum sulfate mole ratio	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (Å)
190	400.88	0.37	37.81
285	370.56	0.38	41.40
380	312.37	0.53	67.35
475	51.45	0.13	97.22

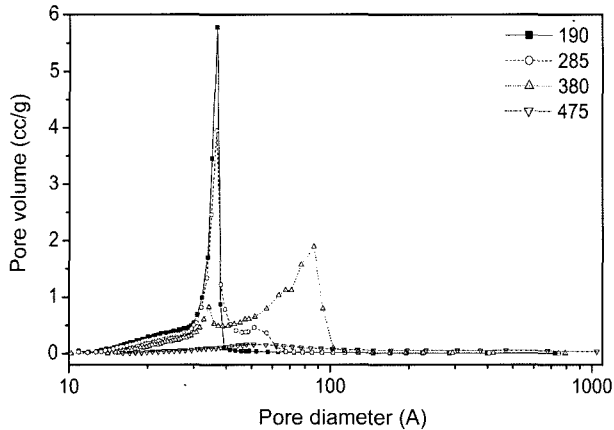


Fig. 8. Pore size distributions of gel precipitates as function of the water and aluminum sulfate mole ratio.

Fig. 8의 기공분포곡선과 Fig. 2의 X-선 회절패턴에서 보는 바와 같이 물/황산알루미늄의 몰 비가 380 이하에서는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정의 성장이 둔화되므로 30~40 Å 범위의 기공이 주로 분포하며 물/황산알루미늄의 몰 비가 380에서와 같이 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정이 잘 성장한 경우에는 30~40 Å 범위의 기공이 50~100 Å 범위의 기공으로 발달한다. 그러나 물/황산알루미늄의 몰 비가 475일 때에는 기공이 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

황산알루미늄수용액을 수산화나트륨 용액으로 가수분해 시키고 숙성하여 다공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 제조할 때, 겔 침전물은 물/황산알루미늄의 몰 비에 영향을 받았으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 물/황산알루미늄의 몰 비가 190~380 범위에서는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 화학조성을 갖는 다공성 boehmite가 석출되었으며, 물/황산알루미늄의 몰 비가 475 이상에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 구조의 기공이 거의 없는 bayerite가 석출되었다.

2. 물/황산알루미늄의 몰 비가 190~380으로 증가함에 따라 비표면적은 $401 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $312 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 감소하였으며, 평균기공크기는 37 Å에서 67 Å으로, 기공부피는 0.37 cc/g 에서 0.53 cc/g 으로 각각 증가하였다.

3. 물/황산알루미늄의 몰 비를 380으로 하고 90°C 온도로 24시간 숙성시켰을 때 기공부피가 최대 0.53 cc/g 인 다공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔을 제조할 수 있었다.

REFERENCES

1. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-Their Preparation and Properties," *Appl. Ind. Catalysis*, **3** 63-110 (1984).
2. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control," pp. 275-300, *Catalysis and Automotive Pollution Control*. Ed. by Crucq and A. Frennet, Elsevier Sci. Pub., 1987.
3. R. B. Bagwell and G. L. Messing, "Critical Factor in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina," *Key Eng. Mater.*, **115** 45-64 (1996).
4. C. Misra, "Aluminum Oxide(Hydrate)," *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 4th Ed., **2** 317-30 (1992).
5. L. K. Hudson, C. Misra, and K. Wefers, "Aluminum Oxide," *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.*, 5th Ed., A1 557-94, 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.*, 241-50, 1990.
8. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, "Rock Forming Minerals," Longmans, London, **5** 111-16 (1969).
9. L. Farkas, P. Gado, and P. E. Wermer, *Mat. Res. Bull.*, **12** 1213-18 (1977).
10. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
11. S. Ram, "Infrared Spectral Study of Molecular Vibrations in Amorphous, Nanocrystalline and $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ Bulk Crystals," *Infrared Physics & Technology*, **42** 547-60 (2001).
12. K. H. Lee and B. H. Ha, "Preparation and Characteristic for γ -Alumina," *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **34** [1] 28-35 (1996).
13. U.S Patent: 4,391,740 (1983).
14. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-Apacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
15. 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** 2075-78 (1993).
16. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003)
17. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Effect of CH_3COOH Concentration on Characteristics of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).
18. B. K. Park, J. K. Suh, and J. M. Lee, "Decomposition Characteristics of Aniline Treated in Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst and O_3 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [4] 237-44 (2005).