

Al 금속으로부터 알루미나 졸 합성과 숙성이 졸 입자 특성에 미치는 영향

박한진, 이세일, 유승준, 김선기*, 이정운*,
황운연*, 박형상*, 김성돈**, 윤호성**
서남대학교 공과대학 환경화학공학과
서강대학교 공과대학 화학공학과*
한국지질자원연구원 자원활용 소재연구부**

Synthesis Alumina Sol from Al Metal and Effect of Surface Characterization by Aging in Alumina Sol.

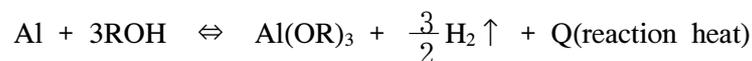
Han-Jin Park, Se-Il Lee, Seung-Joon Yoo, Sun-Gi Kim*, Jung-Woon Lee*,
Un-Yeon Hwang*, Hyung-Sang Park*, Sung-Don Kim**, Ho-Sung Yoon**
Faculty of Env. and Chem.Eng., Seonam University
*Dept. of Chem. Eng., Sogang University
**Div. of Min. Util. & Mat., KIGAM

서론

본 연구는 합성한 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum Isopropoxide, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)로부터 알루미나 졸(γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, boehmite)을 제조하고 이에 따른 알루미나 졸의 표면특성을 조절하기 위한 목적으로 숙성의 변화를 가장 중요한 공정 변수로 다루었다. 알루미나 졸을 제조하기 위한 출발 물질로 알루미늄 이소프로폭사이드를 제조하였으며 이는 다양한 촉매 조건하에서 제조하였다. 제조된 알루미늄 이소프로폭사이드는 탈 이온화된 증류수와 가수분해 및 축중합반응 그리고 연속공정인 숙성 및 해교반응 과정을 통해 알루미나 졸 용액을 제조하였다[1-3].

이론

Al 금속으로부터 합성되는 알루미늄 알콕사이드는 고기능성 파인세라믹스를 제조하기 위한 출발물질 또는 중간체로서 사용되고 있으며 특히 액상법(Sol-Gel method)에서 고순도, 초미립 분말 알루미나를 제조하기 위한 출발물질로 취급되고 있다.



알루미늄 알콕사이드를 합성하기 위해서는 Al 금속과 알코올과의 직접적인 반응이 있어야 한다. 그러나 알루미늄 알콕사이드를 합성하기 위한 Al 금속은 일반적으로 무촉매 조건하에서도 합성이 가능하나 알코올과의 낮은 반응성 때문에 반응속도가 느리고 수율이 낮아 다양한 촉매조건하에서 반응이 이루어져야 한다. 또한 촉매조건하에서 반응시 발생하는 반응열(Q, reaction heat) 및 H_2 가스의 발생, 반응물에 대한 수분 완전 제거 등 여러 공정 변수 요인이 고려되어야 한다. 알루미늄 알콕사이드는 Al 금속과 결합하는 알킬기(R, alkyl group, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)의 종류에 따라 알루미늄 부톡사이드($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$), 알루미늄 에톡사이드($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), 알루미늄 이소프로폭사이드($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 등에 이르기까지 다양하며 이는 점성 액체상과 분말 고체상으로 다양한 성상을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 분말 고체상태로 비교적 취급이 용이하고 가장 널리 광범위하게 이용되고있는 알루미늄

이소프로폭사이드를 알루미늄 졸의 출발물질로 선정하고 이를 제조하고자 하였다.

출발물질인 알루미늄 이소프로폭사이드는 물과의 가수분해 및 축중합반응 그리고 연속 공정인 숙성과 해교반응에 의해서 알루미늄 졸이 얻어진다. 액상법에 의해 생성되는 알루미늄 졸은 소성 및 소결 처리에 의해서 무기막, 지지체 등의 고순도 알루미늄 분말을 제조할 수 있다. 또한 졸 용액 자체로도 접착력이 좋고 입자가 매우 작아 투명하기 때문에 그 자체로도 코팅액으로 사용이 가능하다. 그러므로 본 연구에서는 알루미늄 졸 합성시 가수분해 및 축중합반응 그리고 숙성과 해교반응 과정을 통해서 조절 가능한 공정변수 중의 하나인 숙성의 변화를 통해 입자의 미세구조 및 표면특성 등을 조절하고자 하였다.

실험

순환 항온조를 이용해서 반응기 내의 온도를 이소프로판올(Iso-propanol, SHOWA)의 비등점 이상으로 가열한 후, 알루미늄(Aluminum needles, Riedel-de Haën)과 이소프로판올 그리고 촉매를 반응기에 넣고 일정한 속력으로 교반시키면서 반응을 진행 시켰다. 반응기에는 이소프로판올의 비등점 이상으로 가열시 용매인 이소프로판올의 증발을 방지하기 위해 냉각기가 부착되어있으며, 냉각기 상부에는 반응시 발생하는 H₂ 가스를 배출하기 위한 벤트와 이 벤트로 들어오는 공기중의 수분을 차단하기 위해서 실리카겔이 담겨진 트랩을 설치하였다. 본 실험에서 합성시 촉매로는 염화수은(HgCl₂), 요오드(I₂), 요오드화수은(HgI₂), 염화제이철(FeCl₃)을 사용하였다. 촉매는 일정량(금속 Al 1mol에 대해 10⁻³ mol)을 첨가하였으며 촉매에 따른 반응시간, 합성 수율 그리고 순도 등의 영향을 고려하고자 하였다. 반응이 끝난 후, 합성된 합성물은 알루미늄 이소프로폭사이드 비등점 이상의 온도(150~170°C)에서 감압 증류하여 회수하였다.

알루미늄 졸은 출발물질로 알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하였으며, 반응에 사용되는 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 반응기내에 적정량의 물을 넣고, 순환 항온조를 이용하여 반응기내의 온도를 적정 온도로 유지 시킨 후, 반응물인 알루미늄 이소프로폭사이드를 첨가하여 고속으로 교반시키면서 반응을 진행 시켰다. 반응시 가수분해과정 및 축중합반응 그리고 숙성과정을 거쳐 해교반응과정을 행하였으며, 숙성과정은 온도범위 96°C에서 0, 24, 72시간 변화시키면서 수행하였고 해교반응은 적정 산농도 HCl/Al의 몰비를 0.07mol로 고정시켜 가하였고 해교반응을 통해 입자가 분산 안정된 알루미늄 졸을 최종적으로 합성하였다. 제조된 알루미늄 이소프로폭사이드의 입자는 결정구조와 결정도를 분석하기 위하여 X선 회절분석(X-ray Diffractometer, Rigaku, CuK α Filter, Scannig speed 2°/min, 30kV, 20mA, 3° \leq θ \leq 90°scannig range)을 수행하였고 알루미늄 졸의 표면특성을 분석하기 위해서는 light scattering을 이용한 제타포텐셜 측정 장치(Zetasizer 3,000, Malvern instrument ltd., U.K., 10mW 단색광원의 He-Ne laser, Wavelength 633nm, Zetapotential measurment size range 5~3,000nm)를 이용하였으며, 표면특성 분석은 0.1N KCl 수용액에 0.1g 가량 γ -AlO(OH) 시료를 분산시킨 후 KOH와 HCl 전해질을 첨가하여 pH를 변화시키면서 pH에 따른 제타전위를 분석하였다.

결과 및 토론

Al 금속과 이소프로판올과의 합성은 본 실험 장치 조건 내에서 합성이 완료되었으며 다양한 촉매를 이용하여 합성한 반응시간은 사용한 촉매의 종류에 따라 3~48시간에 걸쳐 반응이 진행되었다. 알루미늄 금속과 이소프로판올의 합성 조건은 공기중의 수분이 차단된 반응조건에서 진행하였고 합성된 반응물인 혼합 용액을 순도가 높은 알루미늄 이소프로폭사이드만으로 분리하기 위하여 감압 증류 조건에 의해 분리하였다. Fig. 1은 상용화된 알루미늄 이소프로폭사이드와 다양한 촉매에 따라 합성된 알루미늄 이소프로폭사이드의 XRD 분석 결과로 상용화된 알루미늄 이소프로폭사이드와 같은 결정구조가 이루어졌

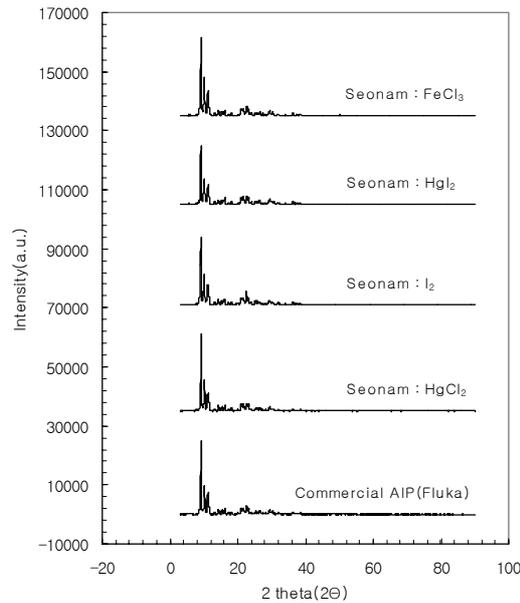


Fig. 1 XRD patterns comparison of synthetic $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ and commercial $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

음을 알 수 있다.

이렇게 제조된 알루미늄 이소프로폭사이드로부터 가수분해 및 축중합반응 그리고 숙성 과정 후 연속공정인 해교반응을 거쳐서 보헤마이트 졸을 제조하였으며, 이 반응과정 가운데 숙성이 보헤마이트 입자의 결정도 및 표면특성을 조절 할 수 있다는 사실을 알았다.

또한 제조된 알루미늄 졸에 대한 표면특성 분석 결과, Fig. 2에서와 같이 알루미늄 졸의 등전위점이 숙성 시간이 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다.

Table 1은 숙성 변화에 의해 제조된 알루미늄 용액에 일정량의 해교제를 첨가한 후 알루미늄 졸의 pH 변화를 측정된 것으로 숙성이 진행됨에 따라 pH가 감소되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 알루미늄 졸 합성은 졸 용액내 입자간의 가수분해과정과 축중합과정에 의해서 물분자가 제거되고 알킬기(R, alkyl group)와 수산기(OH, hydroxyl)가 합쳐져서 알코올(ROH, alcohol)을 생성하여 제거한다. 또한 숙성의 영향에 의해서 입자간에 서로 응집이 되고 이는 반발력의 저하를 가져와 숙성이 진됨에 따라 졸 용액 특유의 안정성을 잃어버리는 것으로 판단되며, 이 후 이어지는 해교제 첨가에 의한 해교반응 과정에서 입자 성장을 억제하는 효과를 가져오는 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서는 다양한 촉매조건 하에서 제조된 알루미늄 이소프로폭사이드로부터 알루미늄 졸 제조시 상용화된 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum Isopropoxide, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, Fluka co.)로부터 제조된 알루미늄 졸과 표면특성을 조사해 본 결과 동일한 경향성을 보인다는 사실을 알았다.

감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단 2000년 자원학술진흥사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 유승준, 이정운, 황운연, 윤호성, 박형상, γ - Al_2O_3 막의 미세구조 조절을 위한 γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ 졸 제조시 숙성의 영향, HWAHAK KONGHAK, 35, 6, 832(1997).
2. 유승준, 이정운, 황운연, 윤호성, 박형상, 졸-겔법에 의한 γ - Al_2O_3 입자 제조시 수반된 해교반응에 관한 연구, HWAHAK KONGHAK, 36, 5, 695(1998).
3. 유승준, 백원섭, 박한진, 이정운, 김선기, 황운연, 박형상, 윤호성, Al 금속으로부터 알루미늄나 졸 합성과 졸 합성시 숙성이 표면특성에 미치는 영향, HWAHAK KONGHAK, 40, 3, 371(2002).

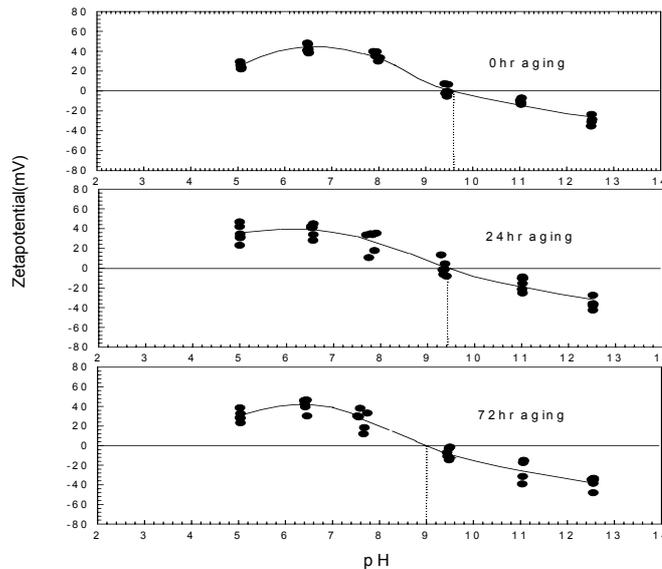


Fig. 2 Zetapotential curves of γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol particle with various aging time at 96°C .

Table 1 IEP charges and pH charges γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol particles with various aging time at 96°C aging temperature

Samples	Aging time(hr)	pH at 25°C after peptization	IEP
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol by Fluka AIP	0	4.06	9.55
	24	3.62	9.21
	72	3.46	9.00
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol by Seonam(HgCl_2) AIP	0	3.98	9.55
	24	3.68	9.38
	72	3.64	9.31
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol by Seonam(I_2) AIP	0	3.95	9.65
	24	3.64	9.50
	72	3.43	9.45
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol by Seonam(HgI_2) AIP	0	4.11	9.95
	24	3.74	9.48
	72	3.60	9.11
γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ sol by Seonam(FeCl_3) AIP	0	4.06	9.32
	24	3.80	9.20
	72	3.59	9.11