

합성한 Aluminum Sec - Butoxide 로 부터 알콕사이드졸겔법에 의한 알루미나 미분말의 제조

김창은 · 이해욱 · 정형진* · 김구대* · 박노경*

연세대학교 공과대학 요업공학과

*한국과학기술원 무기재료연구소

(1988년 5월 9일 접수)

Preparation of the Fine Alumina Powder from the Synthesized Aluminum Sec - Butoxide by the Alkoxide Sol - Gel Process

Chang - Eun Kim, Hae - Wook Lee, Hyung - Jin Juung*, Goo - Dae Kim* and No - Gyung Park*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.

*Inorganic Materials Laboratory, KAIST

(Received May 9, 1988)

요 약

Aluminum foil 과 알코올로 부터 금속알콕사이드의 일종인 Aluminum sec - butoxide 를 합성하였고 이를 사용하여 Yoldas 법에 의하여 제조한 알루미나 분말의 특성에 대해 연구하였다

합성한 Aluminum sec - butoxide 는 GC 분석 결과 상업용 알콕사이드를 기준으로할 때 98.7%의 고순도를 나타내었고 수율은 78.5%이었다.

Al^{27} -MASNMR 분석 결과 90°C 건조분말과 α - Al_2O_3 에서는 6 배위체, γ - Al_2O_3 에서는 4 배위체 구조가 확인되었다.

합성한 알콕사이드로 부터 제조한 알루미나 분말의 특성은 상업용 알콕사이드로 부터 제조한 것과 동일한 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Aluminum sec - butoxide was synthesized from aluminum foil and alcohol. The characteristics of the alumina powder prepared from the synthesized alkoxide by the Yoldas method were studied.

As a result of measuring the synthesized aluminum sec - butoxide by GC, the purity of the synthesized alkoxide was 98.7% on the basis of commercial alkoxide and the yield was 78.5%.

Al^{27} -MASNMR analysis shows that powders dried at 90°C and α - Al_2O_3 have 6-coordinated structure and γ - Al_2O_3 has 4-coordinated structure.

The characteristics of alumina powder prepared from the synthesized alkoxide showed the same characteristics with the alumina powder prepared from the commercial alkoxide.

1. 서 론

최근 광범위한 연구가 진행되고 있는 졸겔법은 세라믹스 제조에 대한 새로운 방법으로서 많은 장점을 지니고 있다. 졸겔법을 이용한 재료합성의 역사는 1800년대 부터 시작되었지만, 실질적으로는 Dislich가 졸겔법에 의해 유리를 제조한 후부터¹⁾ 본격적으로 연구되어 왔다. 그리하여 지금은 졸겔법에 의한 유리화 그 밖의 여러 세라믹스의 합성이 매우 보편화 되어 있다.²⁾

졸겔법은 크게 알콕사이드졸겔법과 콜로이드졸겔법으로 나눌 수 있는데²⁾ 알콕사이드졸겔법에서는 출발물질로 유기금속화합물 즉, 금속알콕사이드를 사용한다. 고순도의 알콕사이드로부터 고순도의 세라믹스를 제조할 수 있기 때문에 일차적으로 알콕사이드의 품질이 중요하다. 하지만 알콕사이드졸겔법의 단점중의 하나는 알콕사이드의 가격이 비싸다는 것이다.

따라서 본 연구에서는 Aluminum foil과 알코올을 반응시켜 금속알콕사이드의 일종인 Aluminum sec-butoxide를 실험적으로 제조하여 국산화할 수 있는지를 알아 보았다. 또한 합성한 알콕사이드로부터 Yoldas가 보고한 가수분해 방법에 따라 알루미늄 미분말을 제조한 후 그 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1 Aluminum sec-butoxide의 제조

2-1-1 사용원료

실험에 사용한 aluminum foil은 순도 99.9%의 국산(롯데 호일)을 사용하였으며 sec-butyl alcohol(Hayashi Co.)은 시약급을 사용하였다.

2-1-2 합성반응

과량(10 mole)의 알코올을 반응용기에 넣고 Aluminum foil(1 mole)의 반응성을 증가시키기 위해 박편상으로 하여 반응용기에 넣고 교반을 해주면서 온도를 높여 주었다. 반응용기내의 알코올 색깔이 약간 흐려졌을때 촉매인 $HgCl_2$ 를 소량(금속알루미늄 1 mole에 대해 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mole) 넣어 주었다. 충분히(24 시간) 반응시켜준 뒤 $100^\circ C$ 에서 알코올을 증류하여 받아낸 후 온도를 $160^\circ C$ 정도로 승온하여 반응물을 $10^{-3} mm Hg$ 로 감압증류하여 알콕사이드를 얻었다. 반응용기내의 반응물의 물비는 Table 1과 같고 실험과정에 대한 공정도는 Fig.1과 같다.

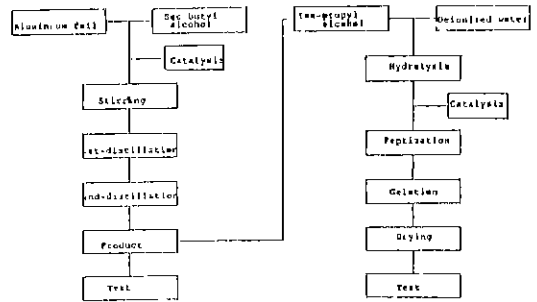


Fig.1. Schematic diagram of reaction process for alkoxide synthesis and forming alumina powder.

2-1-3 반응 생성물의 분석 및 관찰

Aluminum sec-butoxide의 합성을 알아보기 위해 제조한 시료를 $600 \sim 4000 cm^{-1}$ 의 범위로 IR 측정용 하여 문헌에 보고된 데이터와 비교하였다. 그리고 external standard를 각각 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 과 TMS로 하여 Al^{27} NMR, H^1 -NMR를 사용하여 external standard를 Aluminum sec-butoxide로 하여 제조한 샘플과 비교 분석하였다.

2-2 알루미늄 미분말의 제조

2-2-1 사용원료

출발물질로 사용한 알콕사이드는 앞에서 합성한 Aluminum sec-butoxide이며 isopropyl alcohol(Merk. Co)과 D.I.water를 사용하였다.

2-2-2 알콕사이드의 가수분해

1몰의 Aluminum sec-butoxide를 isopropyl alcohol 2몰과 혼합하여 100몰의 물이 든 $90^\circ C$ 반응용기에 천천히 첨가하여 가수분해시켰다. 약 30분쯤 경과한 후 0.07몰의 HCl을 첨가해준 뒤 충분히 교반하여 투명한 졸을 생성시켰다. 투명한 졸을 교반해 주면서 증발 응축시킨 다음, $90^\circ C$ 에서 건조하고 500° , 1000° , 1050° , 1100° , 1150° 에서 120분간 열처리하여 분석하였다.

Table 1. Mole Ratio and Type of Each Reactant.

Reactant		Catalysis
Metal aluminum (aluminum foil)	Sec-butyl alcohol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	$HgCl_2$
1 mole	10 mole	$10^{-3} \sim 10^{-4}$ mole

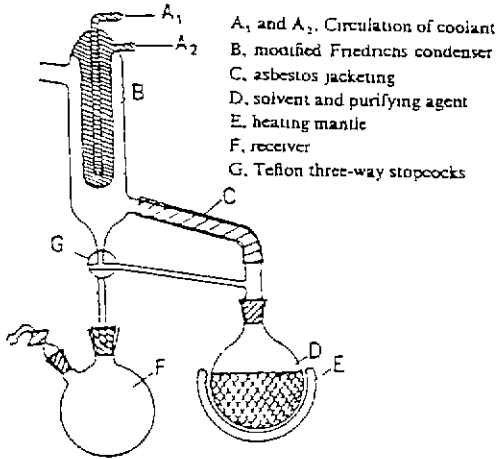


Fig.2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2-2-3 반응 생성물의 분석 및 관찰

충분히 건조된 시료를 사용하여 X선 회절분석, Al²⁷-MASNMR 분석, FT-IR 분석, 시차열분석, BET 측정, SEM/TEM 관찰을 하였다.

2-3 반응장치

Aluminum sec-butoxide 및 가수분해에 사용한 반응 장치는 Fig.2와 같다.

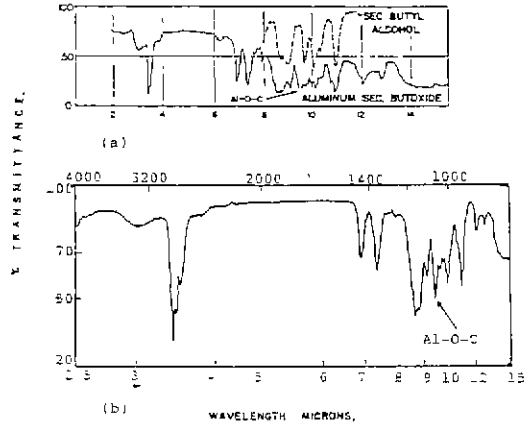


Fig.3. IR-spectra of standard and synthesized aluminum sec-butoxide.

3. 결과 및 고찰

3-1 Aluminum sec-butoxide의 합성

Fig.3의 (a)는 문헌에 보고된 Aluminum sec-butoxide의 IR 데이터이다.¹⁾ 여기서 파장이 9.4 μm 즉, 주파수 1060 cm⁻¹에서 Al-O-C bond의 흡수 피크가 존재하고 이것이 sec-butyl alcohol과 다른, 알콕사이드의 특성 피크이다. 그리고 3.0 μm(3350 cm⁻¹)에서 H-bonded

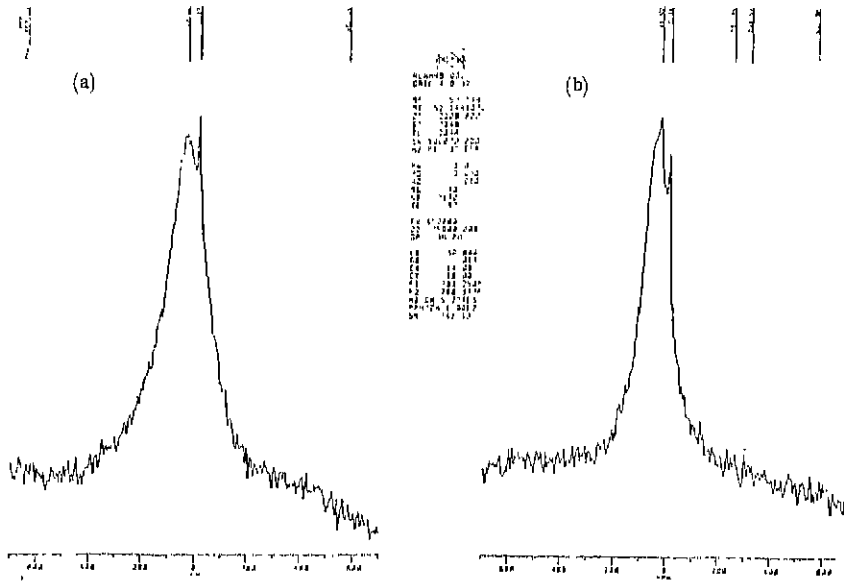


Fig.4. Al²⁷-NMR spectra of aluminum alkoxide. (ppm from Al(H₂O)₆³⁺)
 (a) commercial aluminum sec-butoxide. (b) synthesized aluminum sec-butoxide.

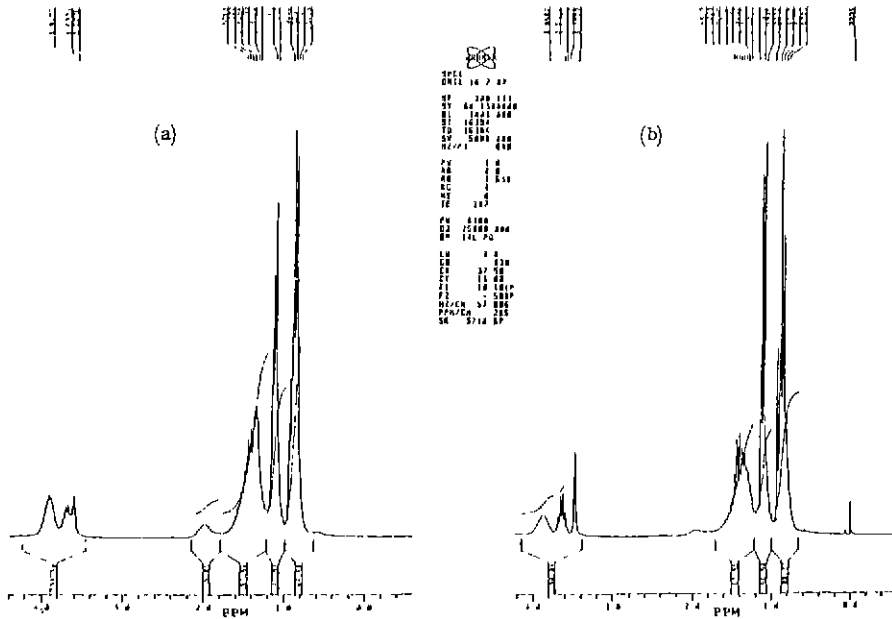


Fig. 5. H^1 -NMR spectra of aluminum alkoxide.
 (a) commercial aluminum sec-butoxide. (b) synthesized aluminum sec-butoxide.

OH, $3.4 \mu m (2950 \text{ cm}^{-1})$ 에서 CH aliphatic, $6.8 \mu m (1450 \text{ cm}^{-1})$ 에서 CH_2 , $7.4 \mu m (1380 \text{ cm}^{-1})$ 에서 CH_3 의 흡수 피이크가 나타난다. (b)는 제조한 시료의 IR 데이터인데 역시 $9.4 \mu m (1060 \text{ cm}^{-1})$ 에서 Al-O-C 피이크가 있고 나머지 흡수 피이크도 문헌에 보고된 값과 거의 일치한다. 따라서 본 실험에서 제조한 알콕사이드는 Aluminum sec-butoxide임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4의 Al^{27} -NMR 데이터에서 (a)는 상업용 Aluminum sec-butoxide 이고 (b)는 제조한 시료의 피이크를 나타낸다. 각 42.33 과 41.52 에 위치한 왼쪽 피이크는 tetrahedral aluminum 에 의한 것이고 오른쪽의 2.12 와 5.30 은 central octahedral aluminum 에 의한 피이크이다. 이들 두 피이크의 위치가 거의 일치하는 것으로 보아 동일구조를 하고 있는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5의 H^1 -NMR 데이터에서 (a)는 상업용 Aluminum sec-butoxide 이고 (b)는 제조한 시료이다. Aluminum sec-butoxide 의 분자구조를 살펴 보면 아래와 같다.

즉, Aluminum sec-butoxide 는 Al-O- CH_2 와 CH, CH_3 등의 환경이 다른 Proton 이 존재한다.

그림의 각각의 피이크를 살펴보면 0 ppm 에서는 표준물

질로 사용한 TMS 의 피이크이고 3.0~4.0 ppm 은 Al-O- CH_2 피이크, 2.0 ppm 은 CH, 1.4 ppm 은 CH_2 피이크, 0.8~1.2 ppm 에서의 커다란 두개의 피이크는 CH_3 의 존재를 나타내고 있다. 따라서 이들은 Fig. 5의 (a)와 (b)가 거의 일치하고 있어 동일물질임을 확인할 수 있다.

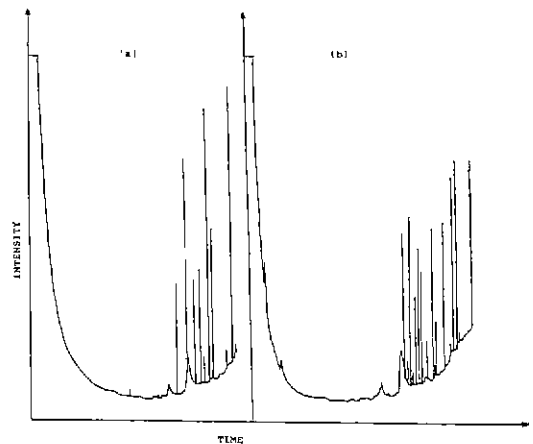
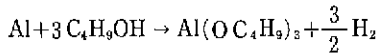


Fig. 6. Gas Chromatography of aluminum alkoxide.
 (a) commercial aluminum sec-butoxide.
 (b) synthesized aluminum sec-butoxide.

Fig. 6 의 (a)는 상업용 Aluminum sec-butoxide 이고 (b)는 제조한 시료의 Gas Chromatography 의 분석 결과이다.

GC 분석 결과 제조한 Aluminum sec-butoxide 는 상업용 알콕사이드를 기준으로 하여 순도가 98.7% 가 나와 상업용과 거의 비슷한 순도를 얻었다. 제조한 시료에 함유된 알코올의 양은 그래프상의 제일 왼쪽의 큰 피이크내에 묻혀 그 함량을 알 수가 없었다. 하지만 각 피이크의 위치가 동일한 것으로 보아 동일 물질임을 알 수 있으며 특히 상업용 알콕사이드의 98.7% 의 순도를 나타낸다는 사실은 측정을 위한 시료 준비상의 불순물 개입과 미증유된 알코올 함유등을 감안해 볼때 상당히 순수한 알콕사이드임을 알 수가 있다.

금속 알루미늄 1몰(27g)을 반응시켜 최종적으로 Aluminum sec-butoxide 200 ml(193.4 g)을 얻었다.



$$\frac{Al \quad 1 \text{ mole} = 27 \text{ g}}{Al(OC_4H_9)_3 \quad 1 \text{ mole} = 246.3 \text{ g}} \cdot \frac{193.4}{246.3} \times 100 = 78.5(\%)$$

실험결과 수율은 78.5%이었다.

3-2. 제조한 알루미나 분말의 특성화

3-2. 1 열처리 온도에 따른 분말의 결정구조 변화

일반적으로 Boehmite 는 열처리온도가 증가함에 따라 다음과 같이 전이된다.⁴⁾

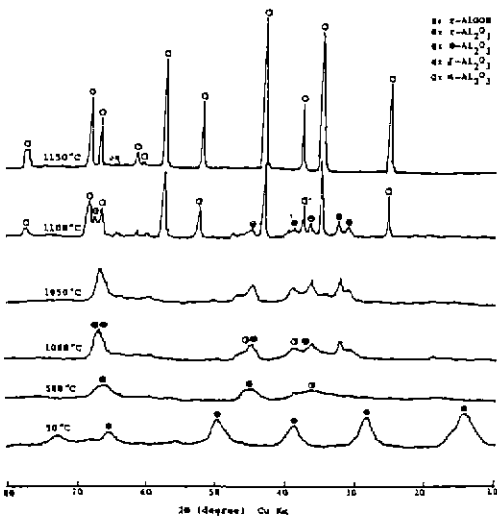


Fig.7. XRD patterns of Al₂O₃ precursor sol calcined at various temperature.

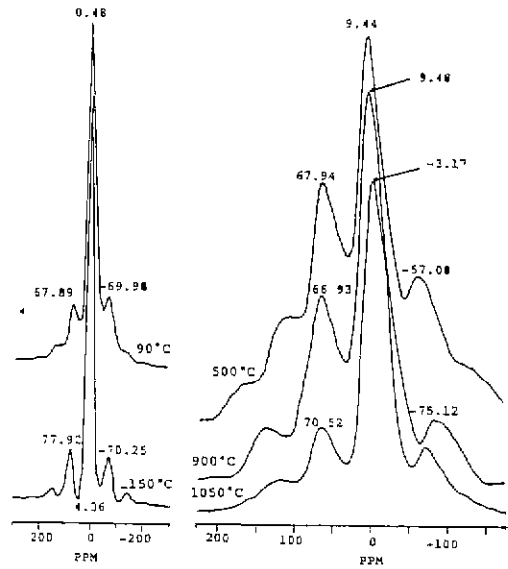


Fig. 8. Al²⁷-MASNMR spectra of Al₂O₃ precursor sol calcined at various temperature. (PPM from Al(H₂O)₆³⁺).

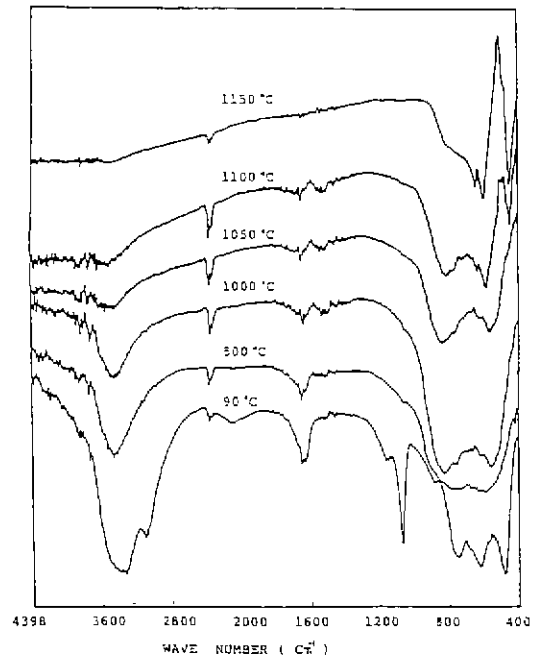


Fig.9. IR-spectra of Al₂O₃ precursor sol calcined at various temperature.

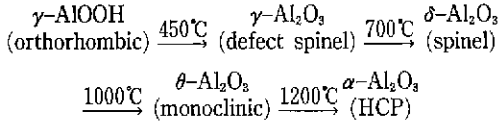


Fig.7은 Yoldas가 제시한 가수분해방법에 따라 제조한 분말의 X-선회절분석 결과이다. 90°C에서는 boehmite를 나타내며 500°C에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하고 1000°C에서 γ 와 δ 상이 공존하며 1100°C에서 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일상으로 전이하여 일반적인 boehmite의 결정구조 전이와 비슷하게 상전이한다.

Fig.8은 열처리온도에 따른 $\text{Al}^{27}\text{-MASNMR}$ ($\text{Al}^{27}\text{-Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance}$) 피크를 나타내고 있다. external standard로 선택한 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 은 거의 정확한 6 배위체구조를 하고 있다. 즉, 이 구조를 0 ppm으로 하여 측정분말의 chemical shift 정도에 따라 구조를 결정할 수 있다. 알루미늄 화합물의 경우 보통 0 ± 10 ppm에서는 6 배위체로 볼 수 있고, 50 ± 20 ppm 혹은 $60 \sim 80$ ppm에서는 4 배위체로 보고 되고 있다⁵⁾.

90°C에서는 0.48 ppm으로 6 배위체가 주된 구조를 이루고 있고 작은 양의 4 배위체가 존재함을 보여준다. 500°C에서는 6 배위체가 상당히 줄어든 반면 4 배위체가 많이 증가하여 4 배위체 : 6 배위체의 비가 대략 1 : 2 정도를 나타내고 있다. 이것은 문헌에 보고된 0.49 : 1 혹은 0.63 : 1과 거의 비슷한 값을 보여준다⁶⁾. 또 앞서 X-선회절분석에서는 500°C에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 나타내고 있는데 이것은 일반적으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 spinel 구조를 하고 있다는⁵⁾ 사실로 볼때 그 구조가 정확히 일치하고 있다. 1050°C

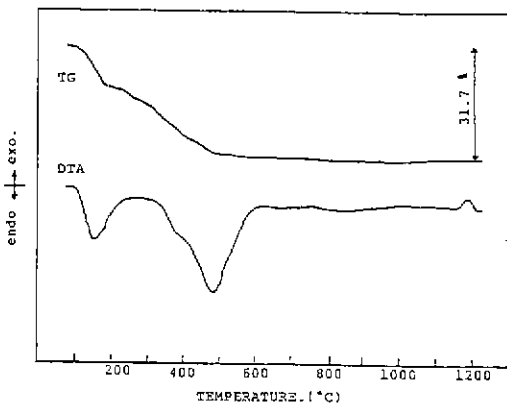


Fig.10. DTA and TG curves of Al_2O_3 precursor sol.

에서의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 6 배위체구조를 지니게 된다.

Fig.9는 FT-IR 분석 결과를 나타내고 있다. 1072 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 482 cm^{-1} , 피크는 boehmite에서 나타나

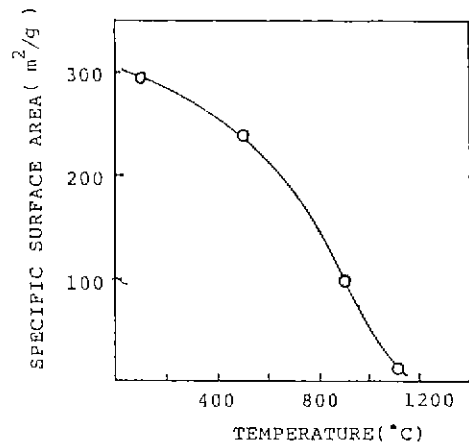


Fig.11. Change of the specific surface area with calcination temperature.

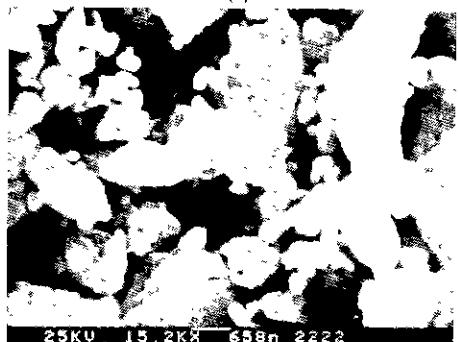
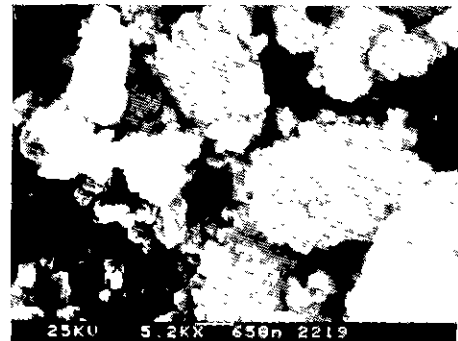


Fig.12. SEM photographs of prepared powders.
a) dried at 90°C
b) calcined at 1150°C

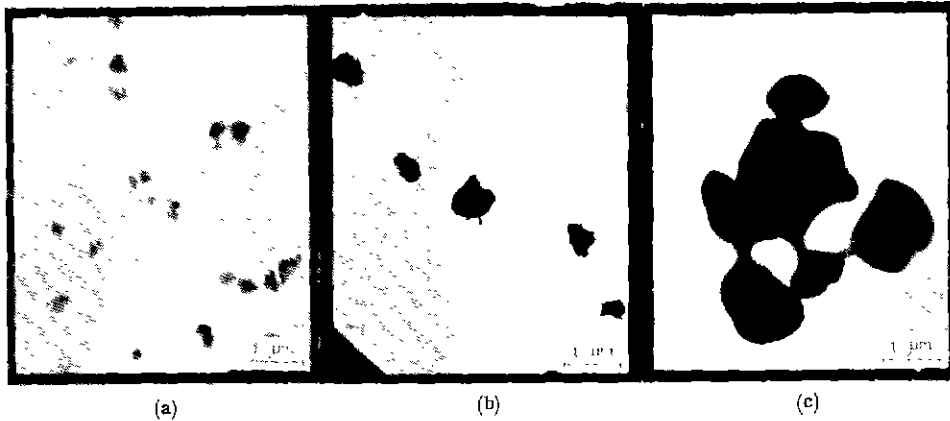


Fig. 13. TEM photographs of prepared powders.
 a) dried at 90°C b) calcined at 500°C
 c) calcined at 1150°C

는 특성피이크이다. 1072 cm^{-1} 피이크는 AlOH bending vibration 과 관계되는 피이크인데 겔내에서의 구조수와 관계가 있다. 3315 cm^{-1} 와 1653 cm^{-1} 은 분자수의 흡착에 기인한 것으로 3315 cm^{-1} 은 H-O-H bending vibration, 1653 cm^{-1} 은 O-H stretching vibration 에 의한 것이다.

Fig. 10 은 90°C 에서 건조시킨 분말을 1200°C 까지 측정 한 DTA/TG 곡선이다. 150°C 부근에서 부착수의 증발에 의한 흡열피이크가, 480°C 부근에서 OH 기의 탈수에 의한 흡열 피이크가 나타난다. 1170°C 부근에서의 발열 피이크 는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에로의 전이에 의한 것이다. 이때 1200°C 까 지의 중량감소는 31.7% 를 나타내고 있다.

3-2. 2 분말의 비표면적 변화 및 미세구조 관찰

Fig. 11 은 각 온도별로 열처리한 분말의 비표면적 값을 나타낸 곡선이다. 90°C 에서의 Boehmite 는 약 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 높은 비표면적값을 나타내는데 하소온도가 증가함에 따라 비표면적값이 감소하고 있다.

Fig. 12 는 90°C 건조분말과 1150°C 에서 열처리한 분말 의 SEM 사진을 나타내고 있다. 90°C 에서는 아주 미세한 입자와 함께 응집체가 산재해 있고 거칠은 표면을 나타내 고 있다. 1150°C 에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일상으로 미세한 입 자와 자체소결이 일어난 응집체가 존재한다. 이들 응집체 들은 졸겔알루미나에서 흔히 관찰되는 vermicular structure 를 보여주고 있다.

Fig. 13 은 TEM 사진을 나타내는데 이들 모두는 아주 미세한 입자와 응집체들이 일처리온도에 따른 소결효과로 인한 자체소결된 응집체를 나타내고 있다.

이들 SEM, TEM 에 나타난 입자의 형태는 불규칙한 모양을 가진 jagged particle 을 보여준다.

4. 결 론

극산 시판 Aluminum foil 과 알코올로부터 Aluminum sec-butoxide 를 제조하여 가수 분해시켜 다음과 같은 결 과를 얻었다.

1. HgCl_2 를 촉매로 하여 극산 Aluminum foil 로부터 고순도의 Aluminum sec-butoxide 를 합성할 수 있었 다.
2. 합성된 Alkoxide 를 가수분해하여 얻은 분말은 90°C 건조분말과 Al_2O_3 에서 Aluminum 의 6 배위체가, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서는 4 배위체가 형성되어 있음을 알 수 있었다.

REFERENCE

1. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363~370 (1971).
2. W. Johnson, J. R., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **64** (12), 1597~1602 (1985).
3. D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer and J. Goldenson, *Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1018~1019 (1956).

4. S. J. Wilson, "The Dehydration of Boehmite", *J. Sol. Stat. Chem.*, **30**, 247~255 (1976).
5. C. A. Fyfe, G. C. Gobbl and J. S. Hartman, "Solid-State Magic-Angle Spinning Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Using a 400-MHz High-Resolution Spectrometer", *J. Phys. Chem.*, **86**, 1247~1250 (1982).
6. S. Komarneni and Rustm Roy, "Preliminary Characterization of Gel Precursors and Their High-Temperature Products by ²⁷Al Magic-Angle Spinning NMR", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (9), C-243~C-245 (1985).