

## Al 알콕사이드의 가수분해법으로 제조한 알루미나 특성에 대한 연구

김유환 · 배성렬\*

한국원자력연구소

\*한양대학교 화학공학과

(1995년 12월 14일 접수)

### Characteristics of Alumina Prepared by Hydrolysis of Al-Alkoxide

Yu-Hwan Kim and Seong-Youl Bae\*

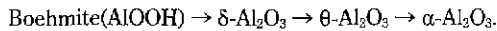
Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Daejeon 305-606

\*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791

(Received December 14, 1995)

#### 요 약

본 연구는 aluminum alkoxide의 가수분해법으로 알루미나 겔을 제조하였다. 제조한 알루미나 분말을 여러 온도 단계로 하소한 후, 결정의 전이과정, 열적 성질등을 알아보기 위하여 X선 회절법, 전자현미경관찰, BET 방법, FT-IR, 열중량 및 열시차 분석법등을 행하였다. 투명한 알루미나 겔은 1200°C에서 투명성을 잃고 유백화 되었다. 알루미나 겔은 온도상승에 따라 다음과 같은 전이과정을 나타냈다.



#### ABSTRACT

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel was prepared by hydrolysis of aluminum alkoxide. The prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel powder was calcined at the various temperatures in the electric furnace. To investigate the transition of crystals thermal properties, X-ray diffractometry, SEM, specific surface area by BET nitrogen adsorption, FT-IR and TG-DTA technique were employed. Transparent alumina gel was opalized at 1200°C. The alumina gel was transformed along the rising of temperature as follows; Boehmite (AlOOH) → δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** Aluminum alkoxide, Boehmite, δ-alumina, θ-alumina, α-alumina

#### 1. 서 론

알루미나는 공업재료로서 중요한 위치를 차지하고 있는데 그 이유는 용점이 높고, 열적으로 안정하고 경도, 전기절연성이 높고, 산, 알칼리에 대해 안정하므로 내화물, 연마제, 공구, 전자재료, 기계부품등 여러분야에 이용되고 있다. 나트륨 함량이 0.1% 이하의 저소다 알루미나는 전기절연성이 높기 때문에 spark-plug, IC 기판, package용으로 사용되며, 특히 알루미나 순도가 99.99% 이상의 고순도 알루미나는 공구, 투광성 알루미나, 생체 및 생화학 재료등의 고기능성 소결체 또는 단결정 원료로서 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 알루미나 분말 제조방법으로 침전법<sup>3)</sup>, 졸-겔법<sup>4-7)</sup>, 금속알콕사이드 가수분해법<sup>8)</sup> 등이 있지만, 금속알콕사이드의 가수분해법에 의하여 얻어진 분말은 조성의 균일성과 반응성이 풍부하며 저온에서

원료를 용액상태로 반응시켜 제조함으로써 에너지 절감과 고균일성 그리고 고 반응성 재료를 얻을 수 있어 고체 상태의 분쇄 및 혼합 원료로부터 제조하는 재래식 방법 보다 많은 잇점을 가지며, 특히 저온에서 투명성 다결정체를 합성할 수 있다. 금속알콕사이드의 가수분해 반응시, 반응생성물의 내부구조에 영향을 미치는 주요인자는 출발원료의 종류, 용매의 종류, 촉매의 종류(알칼리 혹은 산)<sup>9)</sup>, 반응시간, 반응온도, pH, 특히 가수분해 과정에서 촉합물의 유형에 증대한 영향을 미치는 물의 함량비등이 있다. 특히 Al 알콕사이드의 경우 가수분해 반응에 의해 생성되는 산물은 boehmite(AlOOH)와 bay-erite [Al(OH)<sub>3</sub>]가 있는데 이들의 형성조건은 물의 양, 수용액의 pH, 반응온도에 크게 좌우된다.

본 연구에서는 aluminum alkoxide의 가수분해법으로 고순도의 알루미나를 제조하고, 제조한 알루미나를 110°C

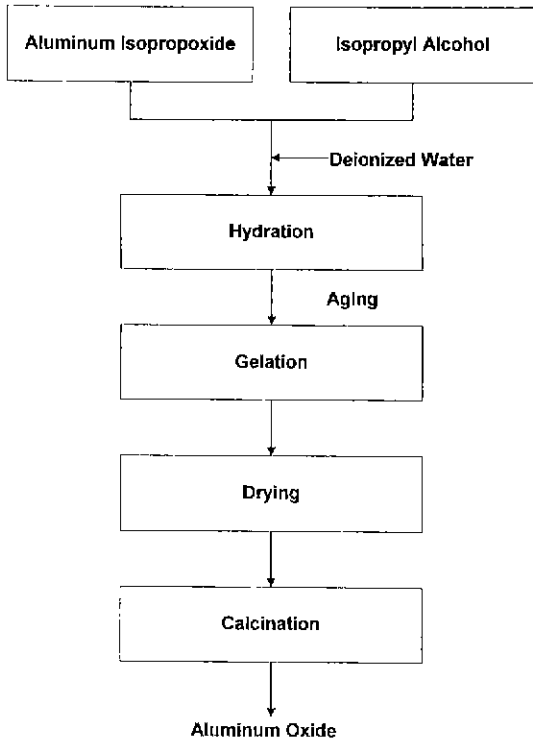


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

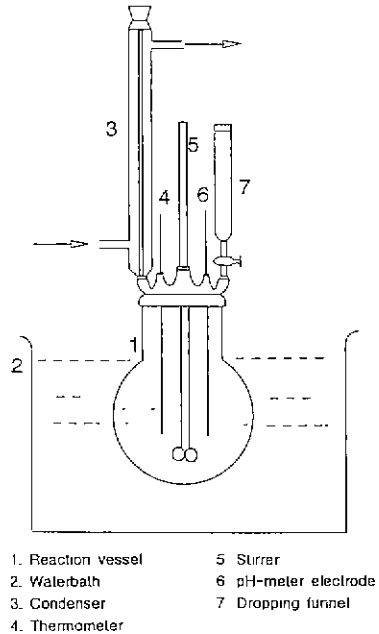


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus.

에서 1400°C까지 여러가지 온도 단계로 하소하여 만들어진 시료들의 열적 변화에 따른 특성들과 결정의 변태 과정등에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

본 실험에 사용한 출발원료는 Aldrich Chemical Co. 사로부터 구입한 aluminum isopropoxide  $[Al(OC_3H_7)_3]$  로 순도 98% 이상의 시약이며, 촉매는 암모니아수를 사용했으며, 용매인 isopropyl alcohol은 시판용 특급 시약을 사용하였다. 또 분산매로는 물을 사용했으며, 모든 실험에서의 물은 증류수를 이온교환시킨 다음 재증류하여 사용했다.

### 2.2. 가수분해

알루미나의 합성장치는 항온용 수조에서 온도를 일정하게 유지하도록 하였으며, 온도계, pH meter, 교반기를 이용하여 합성조건을 조절하였다. 또한 휘발물질의 손실을 방지하기 위해 반응용기에 condenser를 부착하였

다. 본 연구에서 사용한 제조공정도는 Fig. 1과 같고, 반응장치도는 Fig. 2와 같다. 즉, aluminum isopropoxide  $[Al(OC_3H_7)_3]$ 에 isopropyl alcohol을 용매로 하여 반응조에서 용해시킨 뒤, 상온에서 부터 80°C까지 온도를 상승시켜 회전속도를 500 rpm으로 교반시킨 후, 이 용액에 출발원료 1몰에 대하여 물을 200몰의 비로 첨가하고 암모니아수를 촉매개시제로 1몰 첨가하여 혼합용액으로 만든 다음, pH를 10으로 조절한 다음, 80°C에서 3시간 동안 가수분해하였다. 이때 사용한 물은 80°C 정도의 뜨거운 물을 사용하였는데, 찬물(20°C)을 사용할 경우 비정질이 생성되어 bayerite  $[Al(OH)_3]$ 가 되는데 가수분해의 단계에서 이것이 생성되면 투명한 졸이 얻어질 수 없기 때문이다.

### 2.3. 열처리

이와같이 얻어진 wet-gel을 건조, 경화시키기 위하여 약 110°C의 oven 속에서 24시간 건조하여 agglomerate된 조각들을 다시 전기로(Nabertherm HT 12/17)에서 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 및 1400°C 온도별로 승온속도 10°C/분, 4시간 하소하였다. 이들 하소산물은 유발에서 분쇄후 sieve에 의해 100~140 mesh에 해당하는 입자만을 취하여 특성을 조사하였다.

2.4. 물성조사

2.4.1. 열중량 및 열시차 분석

제조된 알루미늄의 열분해 특성 및 상변화과정을 관찰하기 위하여 Dupont TA instruments 2000을 사용하여 열중량 및 열시차 분석을 하였다. 이때 승온온도는 10°C/min로 아르곤분위기하에서 1400°C까지 가열하여 온도변화에 따른 중량과 열량 변화를 관찰하였다.

2.4.2. X선 회절분석

졸-겔법에 의하여 얻어진 분말의 하소온도에 따른 하소산물의 상을 분석하기 위하여 각 온도단계로 열처리한 시료에 대하여 20~70°의 2θ 범위에서 X선 회절분석을 행하였다. 사용한 기기는 Simens Diffraktometer D5000 이었고, CuKα(Ni-filter), 40 KV, 30mA, scanning 2°/min, Tube Max. 3 KW의 분석조건으로 하였다.

2.4.3. 비표면적 측정

액체질소 물리흡착장치(Liquid nitrogen physisorption method, Micromeritics ASAP 2400)를 이용하여 제조된 알루미늄 분말에 대한 하소온도변화에 따른 BET 비표면적(Specific surface area), 총세공부피(Total pore volume), 그리고 평균세공경(Average pore diameter)을 측정하였다. 분석시 분석시료를 200°C에서 4시간 동안 degassing시켜 충분히 수분을 제거한 후 분석장치(Sampling tube)에 담는다. 그리고 computer system에 연결하여 자동으로 valve가 조절되는 manifold 내에서 흡착된 질소가스량 대 압력변화를 연속적으로 측정하였다.

2.4.4. Fourier transform 적외선 분광분석(FT-IR)

각 온도별로 열처리한 시료들의 탈수 중합거동, 투광도 그리고 결정 전이과정을 확인하기 위하여 FT-IR 흡수 스펙트라를 측정하였다. 알루미늄 겔 및 600~1400°C로 하소된 분말 시료와 KBr의 혼합비를 2 : 250으로 하여, 유발에서 혼합한 후, 펠렛을 제조한 후 측정하였다. 사용한 기기는 Perkin Elmer 1725X이며, number of scan은 30이며, resolution은 16이며, 400~4000 cm<sup>-1</sup> 파수범위에서 적외선 분광 분석을 실시하였다.

2.4.5. 주사현미경 관찰(SEM)

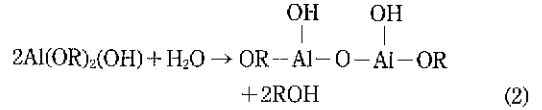
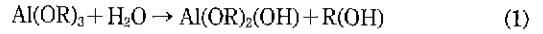
제조된 알루미늄의 하소온도에 따른 입자 및 결정상의 크기변화를 파악하고 하소후의 치밀성을 관찰하기 위하여 SEM(Akashi ISI-DS130C)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해

본 실험에 사용된 알루미늄산화물의 탈수 및 축합반응은 금속 알루미늄산화물이 물과 반응할 때 일어나는 가수분해

(Hydrolysis) 및 중합반응(Polymerization)을 이용하였다. Yoldas<sup>8)</sup>는 Al 알루미늄산화물이 물과 반응할 때 (1)식과 같은 가수분해 반응과 (2)식과 같은 중합반응이 거의 동시에 일어난다고 보고하였다.



Al 알루미늄산화물의 alkoxy기들이 hydroxyl기로 치환되면 관능기로서 작용하는 OH기로 말미암아 단량체 분자들은 화학반응을 일으켜 고분자 물질로 변한다. 이때 용액속에 sol 입자들이 생성되고 이것이 성장을 계속하여 망목구조를 갖는 open structure의 gel이 형성된다. 혼합용액을 가수분해할 때 상온(20°C)의 물을 사용하면 초기에 형성되는 수산화물은 투명성에 상당히 방해가 되는 bayerite [Al(OH)<sub>3</sub>]가 생성된다<sup>8,10)</sup>. 반면에 80°C 이상의 물을 사용하면 안정하고 큰 변화가 일어나지 않으며 수산화물은 boehmite(AlOOH)로 변한다. 그리고 건조시의 온도를 100°C 이상으로 유지하고 건조시간도 충분히 하여 겔화할 때 잔류 OR기가 투명도를 저하시키지 않도록 해야만 한다.

3.2. 열중량 및 열시차분석

알루미늄 분말의 열중량 분석 및 열시차 분석 결과를 다음 Fig. 3에 도시하였다. 건조 겔의 열시차 분석 결과, 150°C 전후에서의 크고 넓은 흡열피크가 관찰되는데 이는 흡착수 및 유리물분자의 탈수에 기인한 것이며, 또 450°C 범위에서의 흡열피크는 OH기의 탈수에 의한

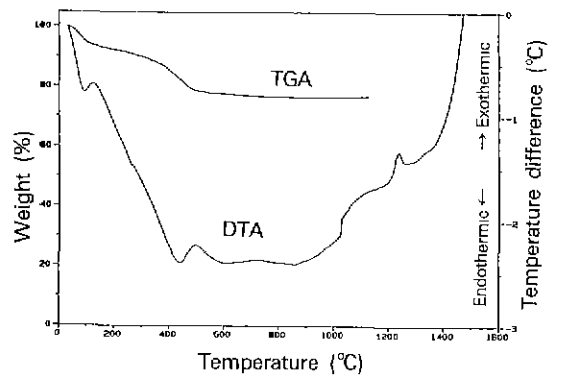


Fig. 3. DTA and TGA curves of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dried gel (in argon, heating rate 10°C/min).

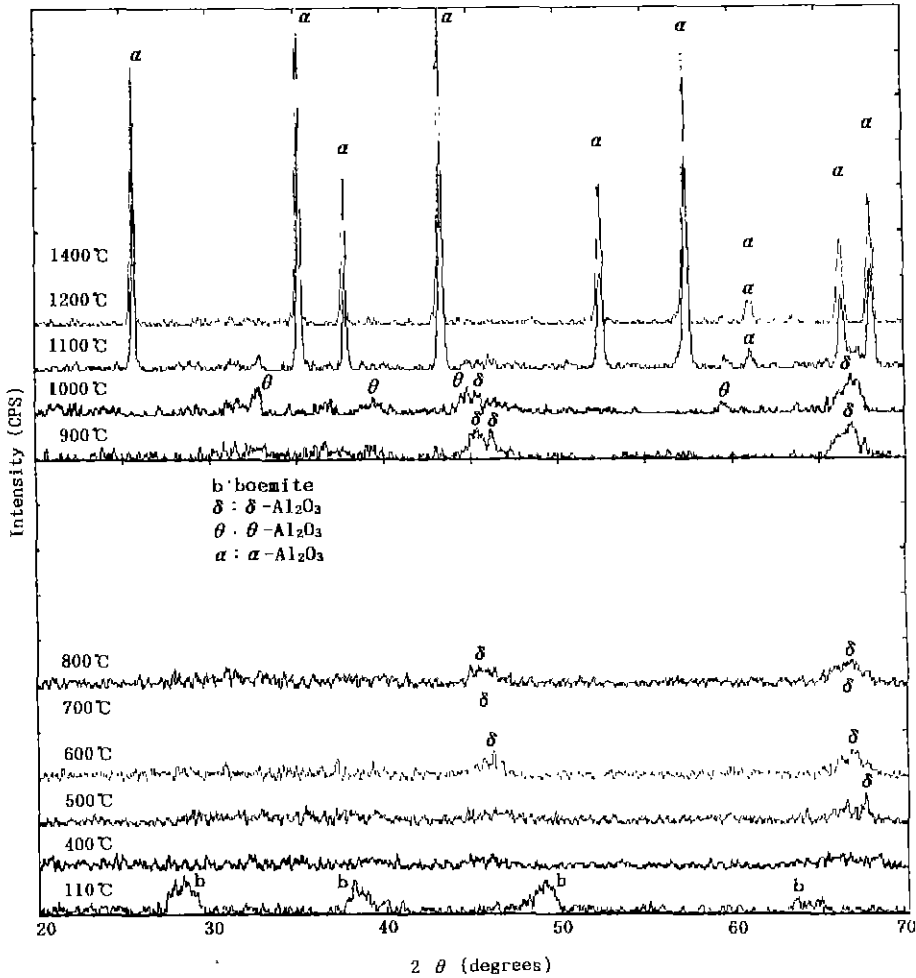


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $Al_2O_3$  powder calcined at various temperature.

것으로 생각된다. 또한, 1200°C 온도부근에서 미소한 발열 피크가 관찰되는데 이는  $\alpha$  알루미나로 결정화 하는 것에 기인한다고 고려된다. TGA 곡선에서도 일차중량 감소는 탈수에 의한 것이다.

### 3.3. X-선 회절분석과 가열변태

Fig. 4는 하소온도에 따른 알루미나 건조겔의 X선 회절분석 결과이다. 110°C에서 24시간 건조한 겔은 X선 회절분석 결과로 보아 boehmite 상으로 생각되고, 600°C, 800°C로 하소한 시료에서는  $\delta$  알루미나상이 나타났으며, 1000°C에서는  $\theta$  알루미나 상이 새로이 나타나고 있으며,  $\delta$  알루미나상과 같이 존재하였고, 1100°C, 1200°C 및 1400°C로 하소한 시료는 순수한  $\alpha$  알루미나상만으로 됨을 알 수 있으며, 일반적으로 하소온도가 증가함에 따라 회

절선이 예리하게 발달함으로 결정성장으로 인한 결정면의 발달이 이루어짐을 알 수 있다. Fig. 4의 X선 회절분석결과로 볼 때 Al 알루미나이드의 가수분해법으로 제조한 알루미나 겔의 가열변태 경로를 Fig. 5(b) 표시했다. 또한, 일반적으로 알려진 boehmite( $AlOOH$ )의 변태경로를 Fig. 5(a)에 나타냈다. 종래의 boehmite( $AlOOH$ )의 가열변태에서는 450~760°C의 광범위한 온도영역에서  $\gamma$  알루미나가 존재하는 것으로 되어 있지만, 본 실험의 결과는 Al 알루미나이드의 가수분해법으로 제조한 고순도 Boehmite( $AlOOH$ )는  $\gamma$  알루미나를 거치지 않고  $\delta$  알루미나로 직접 전이하여 1000°C까지의 광범위한 영역에서 존재하는 것이 확인되었으며, 1100°C에서  $\alpha$  알루미나로 생성됨을 알 수 있었다.

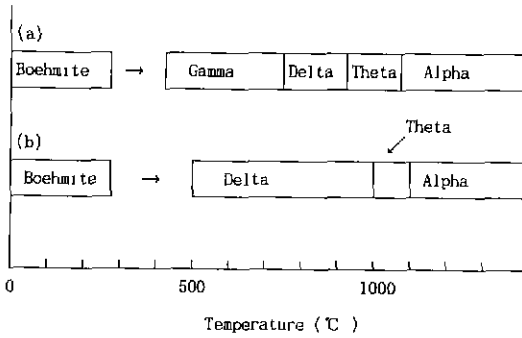


Fig. 5. Dehydration sequence of Boehmite in air. (a) after L.D. Hart<sup>13)</sup>. (b) present experiment

3.4. Fourier transform 적외선 분광분석

전조한 알루미늄겔을 600~1400°C까지 여러 단계로 열처리한 후, Fourier transform 적외선 분광분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 의하면 110°C에서 열처리한 시료 (k)의 경우 3000~3800 cm<sup>-1</sup> 파수 범위에서 비교적 넓은 흡수대는 OH기의 신축진동(Stretching vibration)을 나타내며, 또 3088 cm<sup>-1</sup>, 3372 cm<sup>-1</sup> 그리고 3420 cm<sup>-1</sup> 파수에서 유리 OH기의 복사 신축진동에 의한 흡수피이크가 나타나며, 이 흡수피이크는 열처리온도가 상승함에 따라 탈수되어 소멸됨을 관찰할 수 있고, 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 H-O-H 굽힘방식(Bending mode)에 의한 것이고, 1470 cm<sup>-1</sup>는 Na-OH 굽힘에 의한 흡수대이고, 1070 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 Al-OH 굽힘에 의한 흡수대이며, 607 cm<sup>-1</sup>에서의 넓은 흡수대는 Al-O 신축진동(Stretching vibration)에 기인하고 그리고 737 cm<sup>-1</sup>의 흡수피이크는 Al-O 신축진동과 Al-O 요동에 의한 흡수대이다<sup>11,12)</sup>. 600°C, 800°C, 1000°C로 하소한 시료(h), (f), (d)의 스펙트라에서는 3088 cm<sup>-1</sup>, 3372 cm<sup>-1</sup>, 그리고 3420 cm<sup>-1</sup> 파수에서의 흡수피이크가 없어지고 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수피이크도 강도가 감소되었으며, 1070 cm<sup>-1</sup>의 흡수피이크는 없어졌다. 또 550~800 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역에서 저주파수 흡수가 관찰되는데 이는 δ 알루미늄 생성에 기인한 Al-O 진동에 의한 것으로 생각된다. 또 1100°C, 1200°C, 1400°C로 하소시킨 시료(c), (b), (a)의 스펙트라에서 보면 450 cm<sup>-1</sup>와 606 cm<sup>-1</sup>에서 흡수가 일어났는데, 이는 Al-O의 흡수대로서 α 알루미늄의 생성에 의한 것이다.

3.5. 미세구조의 변화 및 기공분포

각 온도단계로 하소한 겔들의 주사현미경사진을 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 1200°C 및 1400°C까지 하소한

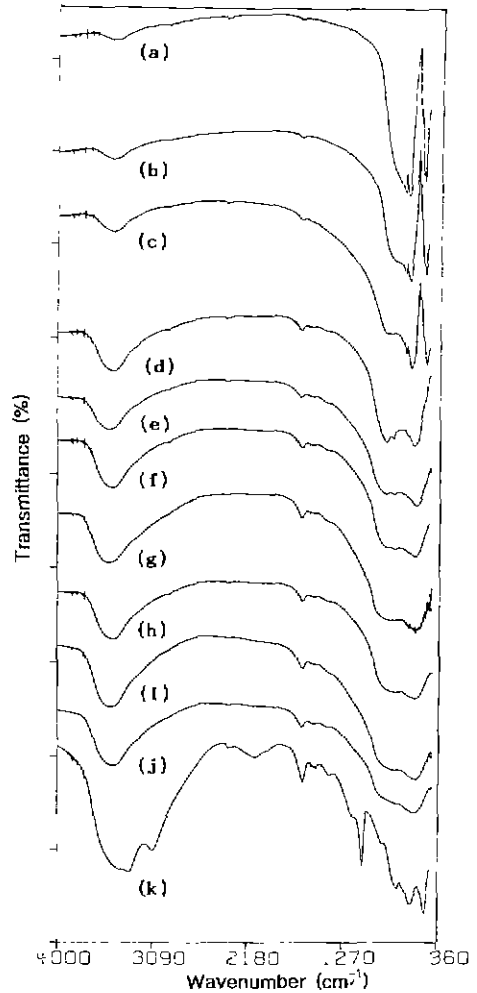


Fig. 6. FT-IR spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder calcined at a) 1400°C, b) 1200°C, c) 1100°C, d) 1000°C, e) 900°C, f) 800°C, g) 700°C, h) 600°C, i) 500°C, j) 400°C and k) boehmite gel.

Table 1. Effects of Calcination Temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Characterization

Calcination temperature (°C)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
110	289.1171
600	175.3367
800	143.6699
1000	90.7549
1200	6.3000
1400	2.7978

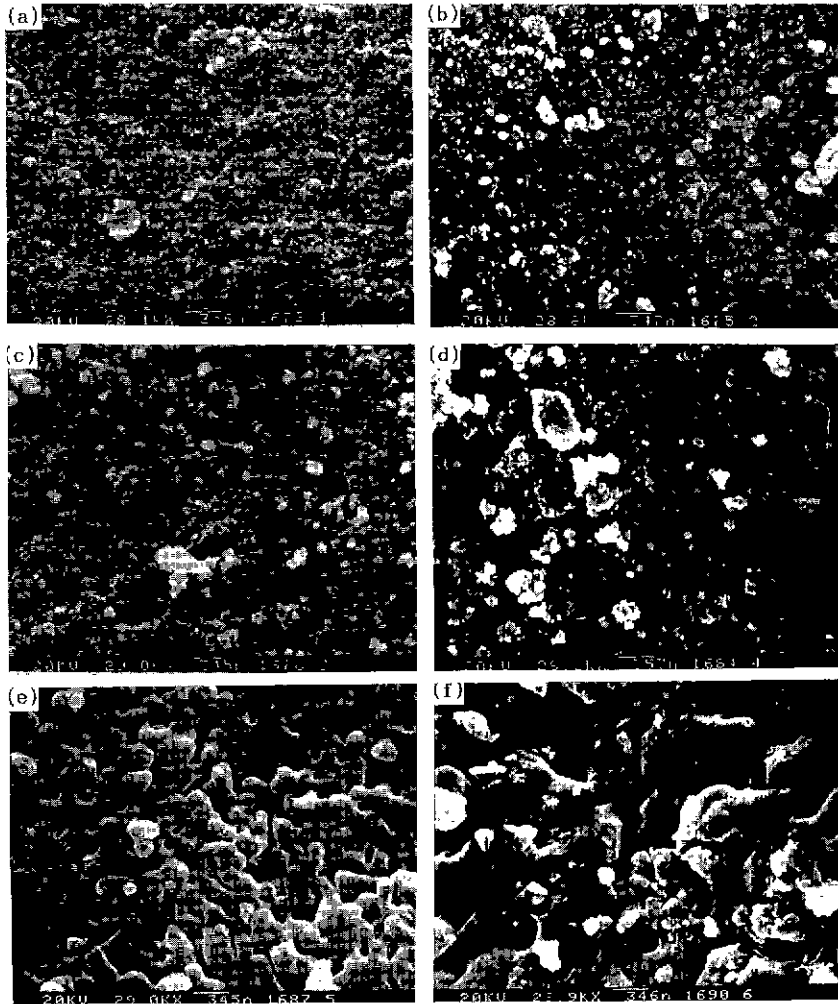


Fig. 7. Scanning electron micrographs of  $Al_2O_3$  powder calcined for 4 hrs at (a) 110°C, (b) 600°C, (c) 800°C, (d) 1000°C, (e) 1200°C and (f) 1400°C.

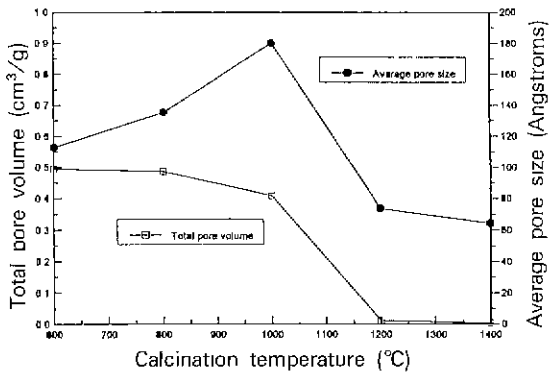


Fig. 8. Effect of calcination temperature on the total pore volume and average pore size.

알루미나 겔(e), (f)은  $\alpha$  알루미나상으로 변태되었음을 알 수 있다. Table 1과 Fig. 9에서 보는 바와 같이 boehmite( $AlO(OH)$ )의 경우는 매우 큰 비표면적을 가지나, 600~1400°C로 하소한 알루미나 겔은 입자의 성장으로 인하여 비표면적이 감소하였다. 하소온도가 1000°C의 경우는 시료가 투명성을 나타냈는데 1200°C에서는 투명성을 잃고 불투명하게 되었다. Table 2에서와 같이 하소온도가 증가함에 따라 총 세공 부피(Total pore volume)는 감소하고 있지만 투명화에 영향을 미치는 80 Å 이상의 기공을 가지는 평균세공경은 하소온도가 1000°C까지는 증가하나, 1200°C에서는 급격히 감소함을 알 수 있다. 육안으로 보았을 때, 하소온도 1000°C에서  $\theta$  알루

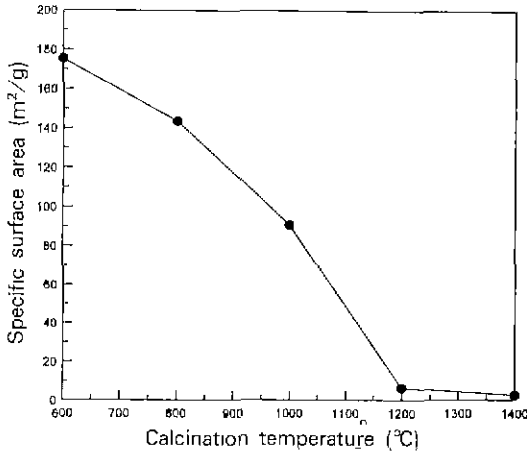


Fig. 9. Effect of calcination temperature on specific surface area.

Table 2. Temperature Dependence of Textural Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder

Calcination temperature (°C)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (Å)
600	0.4946	112.83
800	0.4862	135.37
1000	0.4087	180.14
1200	0.0116	73.64
1400	0.0045	64.40

미나상이 석출이 시작할 때까지는 거의 변화없이 투명하지만 α 알루미나 상이 석출함과 동시에 투명 알루미나 부분이 완전 유백색으로 변화가 일어났고 X선 회절분 석결과에서 α 알루미나상으로 확인된 1200°C에서는 완전히 유백색으로 되어 불투명하였다.

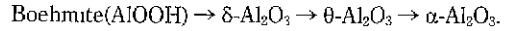
#### 4. 결 론

Al 일록사이드의 가수분해법으로 제조한 알루미나 겔의 분말 및 하소특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 하소온도 1200°C 및 1400°C에서 제조된 α 알루미나 분말의 비표면적은 각각 6.3 m<sup>2</sup>/g, 2.8 m<sup>2</sup>/g이었다.
2. 하소온도가 증가함에 따라 알루미나 분말의 미세 기공의 총 세공 부피(Total pore volume)는 감소하였고, 입자의 성장으로 인하여 비표면적은 감소하였다.

3. 투명한 알루미나는 하소온도가 1000°C까지는 투명하였으나, 1200°C에서는 α 알루미나상의 석출로 투명성을 잃고 유백색으로 변했다.

4. 알루미나 겔은 온도상승에 따라 다음과 같은 전기 과정을 나타냈다.



#### REFERENCES

1. 山田興一, "セラミックス原料としてのアルミナ," *セラミックス*, **17**(10), 810-816 (1982).
2. D.W Johnson, "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Am. Ceramic Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
3. 홍기곤, 이홍림, "침전법으로 제조한 Alumina 분말의 특성(I): 알루미늄 수산화물," *요업학회지*, **25**(2), 111-116 (1988).
4. S.H. Hyun, "Preparation of ceramic Fine Powders by the Solution Technique and Their Characteristics," Private Communication (1987).
5. S. Sakka and K. Kamiya, "Preparation of Shaped Glasses through Sol-Gel Method," *Mater. Sci. Res.*, **17**, 83-94 (1984).
6. S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future," *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **64**(11), 1463-1466 (1985).
7. D.W., Johnson, Jr. "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).
8. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion," *Appl. Chem. Bioch.*, **23**, 803-809 (1973).
9. T. Mizuno, J. Phalippou and J. Zarzyki, "Evolution of the Viscosity of Solutions Containing Metal Alkoxides," *Glass Technology*, **26**, 1 (1985).
10. Y. Ozaki and M. Hidejima, "Transparent Polycrystalline Alumina Produced by a Sol-Gel Method," *Materials*, **26**(288), 41-45 (1977).
11. C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," 4ed. Aldrich Chem. Co. (1984).
12. B.A. Morrow and A. Cody, "Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces. Active and Sites on Dehydrolyated Silica for the Chemisorption Ammonia and Water," *J. Physic. Chem.*, **80**(18), 1988-2004 (1976).
13. L.D. Hart, "Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook," the American Ceramic Society, Inc. (1990).