

## 알루미늄 알콕사이드의 합성

정재식 · 박원규

배재대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1998년 3월 21일 접수)

## The Synthesis of Aluminum Alkoxides

Jae-Shik Chung and Won-Kyu Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pai Chai University  
(Received March 21, 1998)

### 요 약

본 연구는 aluminum alkoxides 를 합성함에 있어 촉매의 종류 및 반응조건이 합성에 미치는 영향을 조사하고 그 반응에 대하여 고찰하였다. 사용촉매는 무촉매,  $HgCl_2$ ,  $I_2$ 이였으며, IR 분석결과 Al-O-C 결합의 신축진동에 따른 흡수피크가 aluminum isopropoxide의 경우  $1030\text{ cm}^{-1}$ 에서, aluminum sec-butoxide의 경우  $1060\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰됨으로서 촉매의 종류에 관계없이 aluminum alkoxides 가 합성되었음을 알 수 있었다. Aluminum isopropoxide의 합성수율은 무촉매의 경우 90%이며,  $HgCl_2$ 와  $I_2$ 를 촉매로 이용한 경우는 최대 수율이 모두 95%이였으며, aluminum sec-butoxide의 경우는  $I_2$  촉매의 경우 95%이였다.

### ABSTRACT

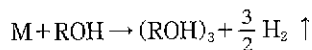
The effects of catalysts and reactive conditions on the synthesis of aluminum alkoxides are investigated.  $HgCl_2$  and  $I_2$  as catalysts are used in the synthesis reaction for comparing to no addition. The absorption peak in IR spectra according to Al-O-C bond of aluminum isopropoxide and aluminum sec-butoxide appear at near  $1030\text{ cm}^{-1}$  and  $1060\text{ cm}^{-1}$ , respectively, regardless of kinds of catalysts. The synthesis yield of aluminum-isopropoxide was 90% in case of no catalyst addition and increased to all of 95% by addition of  $HgCl_2$  and  $I_2$ . The synthesis yield of aluminum sec-butoxide is increased to 95% by addition of  $I_2$  catalyst comparing to no addition.

**Key words :** Aluminum alkoxide, Catalyst, Mercuric chloride, Iodine, No addition catalyst

### 1. 서 론

금속알콕사이드 원료는 고순도 및 균질성이 뛰어나므로 고기능성 세라믹스를 제조하기 위한 새로운 출발원료로서 최근 주목을 받고 있으며,<sup>1)</sup> 금속알콕사이드 원료를 출발물질로 줄-겔 공정을 이용하면 초미립 세라믹 분말 등 다양한 기능 및 형상을 가진 세라믹을 얻을 수 있다.<sup>2)</sup> 금속 알콕사이드 원료는 주기율표상의 원소에 따라 합성법 및 합성에 사용하는 촉매의 종류도 다양하다.<sup>3)</sup> 그 합성방법의 한 예로서 금속과 알칼피의 직접 반응이 있으며 이는 주로 1가와 2가의 금속원소의 경우에 적용되고 있다.<sup>4)</sup> 이 방법은 알루미늄과 같은 3가 이상의 금속의 경우에는 다음과 같은 반응식에서 알 수 있듯이  $CCl_4$ ,  $HgCl_2$ , Ti,  $FeCl_2$  등과 같은 촉매를 사용함으로써

합성이 촉진되는 것으로 보고되어 있다.<sup>5-8)</sup>



여기서 M은 3가 금속원소인 Al 등이며, R은 Alkyl Group이다.

그러나, 사용되는 촉매로서  $HgCl_2$ ,  $CCl_4$ 의 경우 전자는 중금속 오염, 후자는 미분해 잔류함으로써 환경오염을 일으키는 문제점을 지니고 있다. 또한 촉매를 이용할 경우 합성 후 불순물이 잔류하여 초순수 알루미늄 및 기타 최종 세라믹스 제품의 전구체로서 알루미늄 알콕사이드의 사용을 제한시키는 문제점이 있다.<sup>9)</sup>

따라서 본 연구에서는 합성을 촉진시키며 반응 후 잔류하더라도 후 공정에 영향을 끼치지 않을 것으로 생각

되어지는 촉매 I<sub>2</sub>를 이용하여 알루미늄 알콕사이드 합성에 대한 무촉매의 경우와 촉매 HgCl<sub>2</sub>와의 반응여부 및 반응 수율을 비교하여 보았으며 반응조건에 따른 영향을 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 실험의 합성과정과 조성 그리고 촉매의 변화량을 Table 1, 2와 Fig. 1에 나타내었다.

출발원료는 aluminum foil(대한 쿠깅 호일). Isopropyl alcohol(德山化學, First grade)과 sec-butyl alcohol(德山化學, First grade)을 이용하였으며, Isopropyl alcohol 및 sec-butyl alcohol은 수분 제거를 위하여 molecular sieve(德山化學 3A)에 24시간 이상 침적시킨 후 사용하였다. 반응촉매로서는 HgCl<sub>2</sub>(Mercuric Chloride)(先進化學)와 I<sub>2</sub>(Iodine)(Junsei Chemical)를 사용하였으며, 이의 비교를 위하여 무촉매의 반응여부를 실험하여 보았다.

합성반응은 건조 N<sub>2</sub> 가스를 흘려보내 반응용기내의 수분을 제거시킨 후 밀폐분위기 하에서 이루어졌으며, 반응조건은 합성하고자 하는 알콕사이드의 종류에 따라 80~95°C 온도에서 6~24시간이었다. 반응 후 1 atm, 160~180°C에서 1~2시간 감압증류를 통하여 점성이 있는 무색의 투명한 액체를 얻었다. 얻어진 용액에 대해 IR(Perkin Elmer社 No. 1310), FT-IR분석을 통해 합성여부를 판단하였다. 수율의 측정은 aluminum foil과

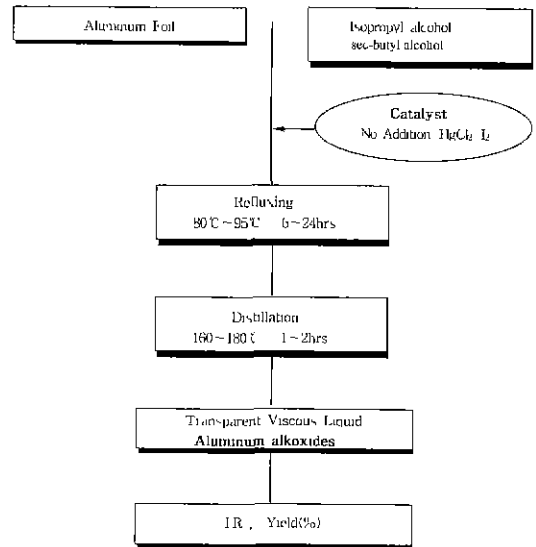


Fig. 1. Flow chart for the preparation of aluminum alkoxides.

alcohol reagent의 반응시 생성되는 aluminum alkoxides의 양을 wt%로 비교하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. IR 및 FT-IR 측정

합성된 aluminum isopropoxide 및 aluminum sec-butoxide의 합성 여부를 확인하기 위하여 감압증류 후 얻어진 무색의 점성용액시료에 대하여 IR 및 FT-IR로서 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. 또한 비교를 위하여 반응용매인 isopropyl alcohol과 sec-butyl alcohol에 대하여 측정된 결과도

Table 1. Mole Ratio for Synthesis of Aluminum Isopropoxide

Aluminum foil	Mercuric chloride	Iodine	Isopropyl alcohol
0.1482 mol	No Addition of catalyst		0.45 mol
0.1482 mol	HgCl <sub>2</sub> /Al 1.85 × 10 <sup>-4</sup>	I <sub>2</sub> /Al 3.71 × 10 <sup>-4</sup>	0.45 mol
0.1482 mol	HgCl <sub>2</sub> /Al 2.47 × 10 <sup>-4</sup>	I <sub>2</sub> /Al 7.42 × 10 <sup>-4</sup>	0.45 mol
0.1482 mol	HgCl <sub>2</sub> /Al 3.71 × 10 <sup>-4</sup>	I <sub>2</sub> /Al 14.84 × 10 <sup>-4</sup>	0.45 mol

Table 2. Mole Ratio for Synthesis of Aluminum Sec-butoxide

Aluminum foil	Iodine	Secbutyl alcohol
0.1482 mol	No Addition of catalyst	0.45 mol
0.1482 mol	I <sub>2</sub> /Al 14.82 × 10 <sup>-5</sup>	0.45 mol
0.1482 mol	I <sub>2</sub> /Al 14.82 × 10 <sup>-6</sup>	0.45 mol

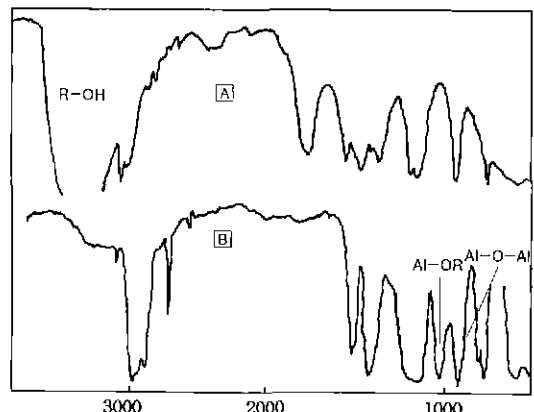


Fig. 2. Infrared spectra of a) dry isopropyl alcohol and b) synthesized aluminum isopropoxide.

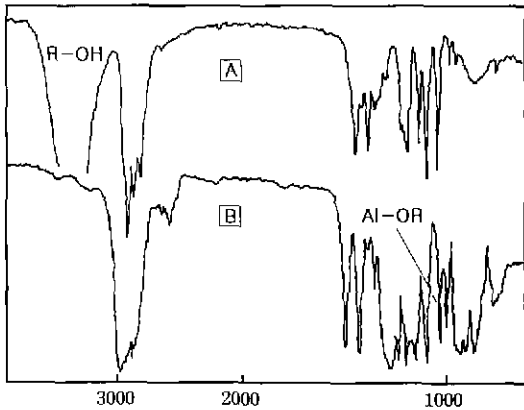


Fig. 3. Infrared spectra of a) dry sec-butyl alcohol, b) synthesized aluminum sec-butoxide.

Fig. 2와 3에 나타내었다. Alcohol과 합성 alkoxides의 측정결과를 비교해 보면 3100에서 3800  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 보여지는 R-OH의 Silanol의 신축진동에 의한 흡수피크는 합성된 aluminum alkoxides에서는 관찰되어지지 않는다. 이 흡수피크 이외에 1170, 1150, 950, 920, 그리고, 850~750  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수피크들은 isopropyl alcohol의 알킬기에 의한 흡수피크들이다.

한편 Fig. 2와 3의 aluminum alkoxides의 흡수피크를 살펴보면 aluminum isopropoxide의 경우는 1030  $\text{cm}^{-1}$ 에서, sec-butoxide의 경우는 1060  $\text{cm}^{-1}$ 에서, alcohol의 흡수피크와는 다른 흡수피크가 관찰되어지고 있다. 이는 aluminum alkoxides( $\text{Al}(\text{OR})_3$ ) (여기서 OR은 alkyl group)의 Al-OR에 의한 특성피크로서 OR의 종류에 따라 즉 결합하고 있는 alkyl group의 분자량이 커짐에 따라서 1028  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1070  $\text{cm}^{-1}$ 로 변화하는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 이를 Table 3에 정리하여 나타낸다.

표에 나타낸 것처럼 문헌상<sup>11)</sup>  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 의 Al-O-C 결합은 1033  $\text{cm}^{-1}$  근처에서,  $\text{Al}(\text{OBu})_3$ 의 경우는 1058  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 흡수피크가 나타나고 있다. 한편 Al-O 결합에 의한 흡수피크도 990  $\text{cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나는데, 이는 Al이 3배위보다는 4배위가 안정하며 경우에 따라 6배위를 취하려는 경향이 있다.<sup>11)</sup> 따라서 이 피크는 aluminum alkoxides끼리의 회합이 일어남으로서 생겨나는 것으로 생각되어진다. 이 회합도는 aluminum alkoxides에 결합하고 있는 alkyl group의 분자량이 클수

Table 3. Absorption Peaks of Al-O-C Bond

Alkoxides	Measured	Paper <sup>8)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Al}(\text{OiPr})_3$	1030	1033
$\text{Al}(\text{OBu})_3$	1060	1058



Fig. 4. Product of synthesized aluminum isopropoxide and aluminum sec-butoxide.

록 즉 입체장애효과가 커짐에 따라서 감소하는 것으로<sup>12)</sup> sec-butoxide의 경우는 그 흡수피크가 거의 나타나고 있지 않다. 이상의 적외선 흡광분석결과 감압증류 후 얻어진 무색투명의 점성용액은 aluminum alkoxides임을 알 수 있었다. 얻어진 aluminum isopropoxide는 백색의 고상분말로, aluminum sec-butoxide는 무색투명의 액체로 얻어졌다(Fig. 4).

3.2. 합성 수율

Aluminum isopropoxide의 반응조건은 80°C이고, aluminum sec-butoxide의 경우는 95°C이었으며, 이때 조건에 따른 합성수율을 비교하여 그 결과를 Fig. 5~7에 나타내었다.

Fig. 5~7에서 알 수 있듯이 무촉매의 경우에도 aluminum isopropoxide와 sec-butoxide 모두 합성이 이루어짐을 알 수 있으며, 24시간 반응 후에는 90% 이상의 합성수율을 나타내었다.

Fig. 5는 aluminum isopropoxide의 합성시 촉매의 종류에 따른 수율의 변화를 나타낸 것이다. 이때의 반응온도는 80°C로 하고, 촉매  $\text{HgCl}_2$ 와  $\text{I}_2$ 의 양을  $14.82 \times 10^{-5}$  mole ratio로 고정된 다음, 시간에 따른 수율의 변화를

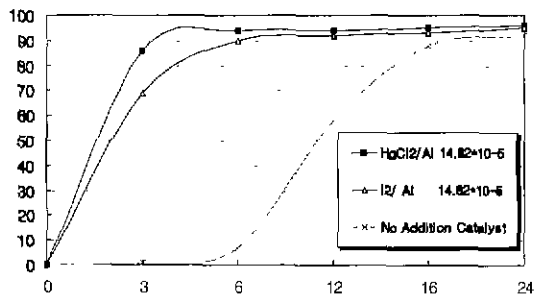


Fig. 5. Yield of  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  according to catalysts.

비교하여 보았다. 그림에서 알 수 있듯이 반응 초기인 3시간의 경우 촉매  $HgCl_2$ 가  $I_2$ 보다 더 효과적이며, 반응 시간이 6시간 이후로 길어짐에 따라 수율의 차이는 점차 감소하고 있음을 알 수 있다.

합성반응에 있어서 촉매의 역할은 aluminum의 표면을 세정하여 주고 Al-M(여기서 M=Hg, I)과 같은 중간 화합물을 생성함으로써 후 반응을 용이하게 만드는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>  $HgCl_2$ 의 경우는 중간화합물로서 금속 이갈말(Al-Hg 합금)을 형성한 후, 이것이 다시 Cl과 반응하여 Al-Cl의 chloride 중간화합물을 생성한다. 이와 같은 반응에 이어서 alcohol의 alkyl group와 치환반응이 이루어진다.  $I_2$ 의 경우도 중간화합물로서 Al-I (Iodide)가 생성될 것으로 여겨지나 본 실험에서는 확인할 수 없었다.  $HgCl_2$ 를 사용한 것이  $I_2$ 보다 반응조건(환류온도 및 농도)이 같은 경우 반응 수율이 더 높은 것은 전기음성도의 차이 때문이라 여겨진다. 즉 Al의 전기음성도(Pauling의 전기음성도)는 1.61이며, I와 Cl의 전기음성도는 각각 2.66과 3.16이다. 전기음성도가 크다는 것은 반응물사이의 전기음성도 차이가 커지고 반응물사이의 큰 전하구배가 형성되어 반응의 구동력이 커졌음을 의미한다. 따라서 일정조건하에서  $I_2$ 의 경우보다  $HgCl_2$ 의 경우가 중간화합물을 생성하기 용이하여 반응 수율이 높아졌다고 생각되어진다.

Fig. 6은 aluminum isopropoxide 합성시 무촉매반응과 촉매  $I_2$ 를  $14.82 \times 10^{-6}$ 과  $14.82 \times 10^{-5}$  mole ratio( $I_2/Al$ )로 변화시켰을 때 촉매의 농도에 따른 반응수율을 나타낸 것이다. 반응시간이 긴 24시간 반응 후에는 최대 수율은 무촉매 반응과 촉매를 사용한 경우 모두 90% 이상을 보이고 있지만, 12시간 반응 후의 반응수율은 무촉매의 경우 50%,  $I_2/Al$   $14.82 \times 10^{-6}$ 과  $14.82 \times 10^{-5}$ 의 반응수율은 각각 91%, 93%를 나타내는 것으로 보아 촉매의 양보다는 반응시간에 따라 수율의 차이를 보이는 것으로 촉매의 농도가 증가함으로써 반응수율이 증가함을 알 수 있다. 이 조건이상의 농도에 대한 수율변화는 없었으며, 반응 후 색의 변화로 보아 상당량의  $I_2$ 가 잔존하

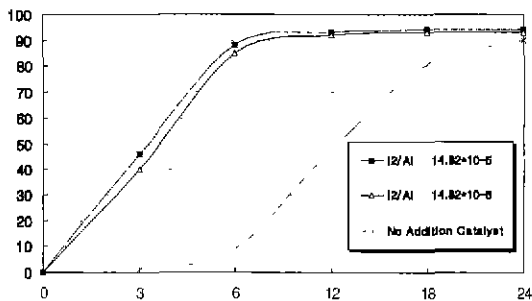


Fig. 6. Yield of Al(OiPr)<sub>3</sub> according to reaction time.

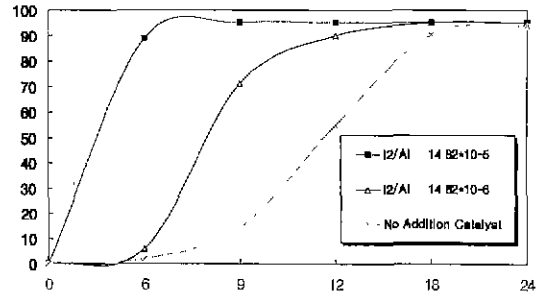


Fig. 7. Yield of Al(OBus)<sub>3</sub> according to reaction time.

는 것이 육안으로도 판명되었다.

Fig. 7은 aluminum sec-butoxide에 대해 Fig. 6의 조건과 같이 변화시켰을 때의 반응수율을 나타낸 것이다. Aluminum isopropoxide와 달리 촉매 농도차이에 따라서 같은 반응조건 하에서 합성수율은 큰 차이를 보이지 않고, 24시간 반응 후 90% 이상을 나타내었으며, 무촉매와 비교할 경우 12시간의 경우는 각각 48%와 91%, 93%의 차이를 보였다. 이것으로 보아 합성수율은 촉매의 첨가량에 크게 의존하지 않고 반응시간에 주로 의존하는 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. IR 분석결과, 각각  $1030\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  근처에서 Al-O-C 신축진동에 의한 흡수 peak가 관찰되었으며, 따라서 aluminum isopropoxide 및 aluminum sec-butoxide가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

2. Aluminum isopropoxide는 24시간 반응후 무촉매의 경우 수율은 90%이며,  $I_2$ 의 양을  $14.82 \times 10^{-6}$ 에서  $14.82 \times 10^{-5}$  mole ratio로 하였을 때 각각 92%와 95%로 첨가량에 크게 의존하지 않았으며,  $HgCl_2$ 의 경우도 마찬가지로 촉매의 첨가량에 크게 의존하지 않고 반응시간에 따른 수율이 증가하는 경향을 나타내었다. Aluminum sec-butoxide도 촉매를 첨가함으로써 반응 수율이 높아졌으며, 첨가량의 변화에 따른 변화는 크지 않고 95°C, 24시간에서 최대 95%의 수율을 나타내었다.

3. 촉매의 역할은 Al-M(여기서 M=Hg, I)과 같은 중간 화합물을 생성함으로써 반응을 용이하게 만드는 것으로 생각되어진다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제중 일부

로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M. Yamane, "Today's Trends and Prospects of Sol-Gel Process", pp.21-24, in Press ATIS Japan (1992).
2. S. Sakka, "Sol-Gel Science," 8-10, in Press Agne Press, Japan (1988).
3. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal Alkoxides," pp. 11-13 in Press Academic Press (1978).
4. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", pp. 80-81 in Press Academic Press (1978).
5. Fawzy G. Sherif *et al.*, "Aluminum Alkoxide Synthesis with Titanium as a Catalyst," U.S. Pat. Nos, 5,142,078.
6. "Aluminum Alkoxide Synthesis with Titanium as a Catalyst", U.S. Pat. Nos, 2,125,961.
7. "Aluminum Alkoxide Synthesis with Titanium as a Catalyst," U.S. Pat. Nos, 2,666,076.
8. G. C. Whitaker, "Metal Organic Compound," Advan. Chem. Series 3, No 23. 184 (1959).
9. Donald L. Guertin, Stephen E. Wiberley *et al.*, "The Infrared Spectra of Three Aluminum Alkoxides," Institute, Troy, N. Y., **60**, pp 1018 (1956).
10. Am. Petroleum Inst., Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, "Catalog of Infrared Spectral Data," 1950: Spectrograms 428, 431 and 436.
11. V. J. Shiner, JR., D. Whittaker and V. P. Fernandez, "The Structures of Some Aluminum Alkoxides," *Advan. Chem.*, **85**, 2318 (1963).
12. R. C. Mehrotra, "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides," *J. Non-Crys. Sol.*, **100**, 1-15 (1988).