

## Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>의 가수분해로 부터 얻어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 겔의 특성에 관한 연구

이서우 · 문종수\* · 조성백  
부산대학교 공과대학 무기재료공학과  
\*경남대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1986년 12월 1일 접수)

---

### Characterization of Alumina Gel Prepared by Hydrolysis of Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>

Suh -Woo Lee, Chong -Soo Mun\* and Sung -Beag Cho

Dept. of Inorganic Materials Engineering Pusan Univ.

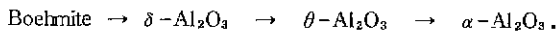
\*Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungnam Univ.

(Received December 1, 1986)

#### 요 약

알루미늄 이소프로폭시드를 가수분해하여 알루미늄 겔을 제조하였다. 시료들을 여러 온도 단계별로 각각 하소하였으며, 열적성질, 기공의 크기 및 분포 그리고 결정의 전이과정 등을 조사하기 위하여 적외선분광분석, 열분석, 입도분석, 기공률측정 그리고 전자현미경관찰 등을 행하였다.

투명알루미나 겔은 1200°C에서 투명성을 잃고 유백화되었으며, 110°C에서 열처리했을 때는 0.7 μm 이하의 기공들이 약 87% 존재했고, 1200°C에서는 55%였다. 겔들은 온도상승에 따라 다음과 같은 전이과정을 나타냈다.



#### ABSTRACT

Alumina gel was prepared by the hydrolysis of aluminum isopropoxide Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> at low temperature.

Sample were calcined at the various temperatures for 10 hours in the electric furnace, respectively. In order to investigate the various properties - thermal properties, pore size and distribution, and the transition of crystals, infrared spectroscopy, thermal analysis, particle size analysis, scanning electron microscopy, and porosimetry were employed.

Transparent alumina gel was opalized at 1200°C. Porosity was about 87% with pores below 0.7 μm and 55% at 1200°C. The gel was transformed along the rising of temperature as follows; Boehmite → 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>.

## 1. 서 론

세라믹은 대부분의 경우 분말성형체를 소성하여 제조하므로 원료분말의 특성이 제품에 현저한 영향을 미친다. 그러므로 원료분말의 조제는 세라믹의 제조공정에서 가장 중요한 공정중의 하나이다.<sup>1)</sup> 최근 전자재료 및 고기능성 세라믹스 분말을 얻기위한 제조방법에 관한 연구<sup>2)</sup>가 활발하게 진행되고 있다. 이들 분말제조방법중의 하나인 금속알콕시드의 가수분해법<sup>3)</sup>에 의하여 얻어진 분말은 조성의 균일성과 반응성이 풍부하며, 저온에서 원료를 용액상태로 반응시켜 제조함으로써 에너지절감과 고순도, 고균질 그리고 고반응성재료를 얻을 수 있어 고체상태의 분체 및 혼합원료로부터 제조하는 재래의 방법 보다 많은 잇점을 가지며, 특히 저온에서 투명성 다결정체를 합성할 수 있다.

그러나, 실제로  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  는 단결정상태에서는 투명하지만 다결정체 또는 다공질소재체에서는 일반적으로 미구조상의 불균일성에 기인하는 빛의 분산과 내부반사에 의하여 투명체가 되지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 세라믹이 불투명하다는 개념이 투광성알루미나의 개발에 의하여 무너졌으며, 그 후 수년 사이에 여러가지 세라믹의 투명화에 대한 연구<sup>5)</sup>가 계속되었다.  $Al_2O_3$ 에 의한 투광성세라믹은 R. L. Coble<sup>6)</sup>에 의한 이론밀도에 접근하려는 소재체의 연구에서 시작되어 미국의 G. E. 사<sup>7)</sup>에서  $Al_2O_3$  소결체인 Lucalox가 만들어졌으며, 또 Yoldas<sup>8,9)</sup>는  $Al(OC_4H_9)_3$ 로부터 투광성  $Al_2O_3$  를 얻었으며 그리고 얻어진 투광성 다공질  $Al_2O_3$  의 전기공율은 약 63% 이었고 1200°C 이상의 온도에서도 안전하고 비파괴적인  $\alpha-Al_2O_3$  를 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는  $Al(OC_4H_9)_3$  를 가수분해하여 얻어진 투명젤을 상온에서부터 1200°C 까지 여러가지 온도 단계로 하소하여 만들어진 시료들의 열적변화에 따른 특성들과 결정의 변태과정 그리고 투광성에 미치는 기공의 크기 및 분포등에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 사용원료

본 실험에서 사용한 시료는 일본의 동경화성공업(주)제의 알미닐 이소프로록시드  $Al(OC_4H_9)_3$  이고, 촉매는 염산을 사용했으며 모두 시약특급이었다. 또 분산매로는 물을 사용했으며 모든 실험에서의 물은 증류수를 이온교환시킨 다음 재증류하여 사용했다.

### 2-2. 가수분해

원시료로  $Al(OC_4H_9)_3$  를 사용하고 시료 1몰에 대하여 물을 100몰의 비로 첨가하여 혼합용액으로 만든 다음 90°C에서 3,000 rpm으로 교반시키면서 30분동안 가수분해하였다. 이때 사용한 물은 80°C 정도의 뜨거운 물을 사용했는데, 찬물을 사용할 경우 미정질이 생성되어 bayerite( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )가 되는데 가수분해의 단계에서 이것이 생성되면 해교에 의하여 투명한 sol이 얻어질 수 없기 때문이다.

### 2-3. 해 교

가수분해하여 생성된 monohydroxide( $AlOOH$ )에 염산을 가하여 해교시켰다. 해교에 적합한 염산의 양을 결정하기 위하여  $AlOOH$  1몰에 대하여 염산을 0.01~0.3 글까지 단계별로 첨가<sup>10)</sup>하여 각각의 시료를 건조기에서 95°C로 유지하면서 4일간 건조시켰다.

### 2-4. 겔화 및 열처리

해교에서 얻어진 투명한 sol을 테프론 용기에 넣어 정성용 여과지로 밀봉시키고 건조기에서 24, 30 그리고 40시간 각각 겔화하여, 전기로에서 400, 600, 800, 900, 1000, 1100 그리고 1200°C 온도별로 소성시켰다.

### 2-5. 물성조사

#### 2-5-1. 밀도측정

KS 3114의 방법으로 겔보기 비중 및 총기공율을 측정하였다.

#### 2-5-2. X-선회절분석

시료의 소성온도에 따른 결정전이 관계를 조사하기 위하여 각 온도단계로 열처리한 시료에 대하여 X-선 회절분석을 행하였다. 사용한 기기는 Rigaku제 D/max 이었고 측정조건은  $CuK\alpha(Ni-filter)$ , 40 kv, 20 mA, scanning speed  $8^\circ/min$ , slit 제는 0.6이었다.

#### 2-5-3. 열분석

시료들의 탈수저동과 결정전이 과정을 구명하기 위하여 Smadzu DT-30 H형을 사용하여 열분석을 하였다. 승온속도  $10^\circ C/min$ 로 실온에서 1300°C까지  $\alpha-Al_2O_3$ 를 표준물질로 하여 공기중에서 측정하였다.

#### 2-5-4. IR분광분석

각 온도단계로 열처리한 시료들의 탈수증합저동, 투광도 그리고 결정전이과정을 확인하기 위하여 IR 흡수스펙트라를 측정하였다.

#### 2-5-5. 입도분석

입도측정은 centrifugal particle size analyser SA-CP<sub>2</sub> (shimadzu제)를 사용 600 rpm의 회전속도와 물을 분산매로 하여 측정했다.

#### 2-5-6. 주사현미경 관찰

한국 ISI 사제 주사형 전자 현미경을 사용하여 입자의 미구조, 결정의 크기 및 성장 등을 관찰하였다.

2-5-7. 기공분석

수은압입법을 이용한 Micrometrics porosimeter (# 9300)로 기공의 크기와 분포를 측정 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가수분해시 물의 온도 및 산농도의 영향

원 시료를 가수분해할 때 상온의 물을 사용하면 초기에 형성되는 수산화물은 불안정하고 투명성에 상당히 방해가 되는 bayerite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O)가 생성된다.<sup>10,11</sup> 반면에 80 °C 이상의 물을 사용하면 안정하고 큰 변화가 일어나지 않으며 수산화물은 boehmite (AlOOH)로 변한다. 그리고 건조시의 온도를 95 °C 이상으로 유지하고 건조시간도 충분히 하여 겔화할때 잔류 OR기 가 투명도를 저하시키지 않도록 해야만 한다.

해고시킬 때 사용한 염산의 양과 생성된 겔의 상태와의 관계를 연구한 결과<sup>12</sup>에 의하면 투명한 겔을 얻기 위하여서는 염산이 AlOOH 1 물에 대하여 0.03 볼 이상이 필요하다는 것을 알 수 있다. 그러나 0.3 볼 이상은 투명한 겔이라기 보나 반투명하였다.

3-2. 가열시료의 적외선분광분석

전조겔을 1200 °C까지 몇가지 온도 단계로 열처리하여 적외선분광분석을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 그리고 Fig. 2에는 400 ~ 1000 cm<sup>-1</sup> 파수범위에 있어서의 흡수대를 별도로 나타내었다.

Fig. 1에 의한 적외선흡수대를 조사하여 보면, 열처리하지 않은 상온에서의 시료는 수화물이라는 것을 알 수 있다. 이는 3177 ~ 3550 cm<sup>-1</sup> 영역과 1630 cm<sup>-1</sup> 파수에서의 흡수대로 확인된다. 이들은 모두 시료내의 OH에 의한 것으로서 3177 ~ 3550 cm<sup>-1</sup>의 것은 OH의 신축진동을 나타내고, 1630 cm<sup>-1</sup>는 H-O-H 굽힘방식을 나타내고, 또 3091 cm<sup>-1</sup>, 3372 cm<sup>-1</sup> 그리고 3420 cm<sup>-1</sup>에서 유리 OH 기의 복사 신축 진동에 의한 흡수대가 확인되고, 1072 cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 Al-OH 굽힘에 의한 흡수대로 생각되며, 606 cm<sup>-1</sup>에서의 넓은 흡수대는 Al-O 신축 진동에 기인하고 그리고 741 cm<sup>-1</sup>의 흡수 피이크는 Al-O 신축진동과 분자수의 유리 mode 인 Al-O 요동에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>12</sup> 600°C 까지 하소한 시료의 IR 스펙트라에서는 3091 cm<sup>-1</sup>, 3372 cm<sup>-1</sup>, 그리고 3420 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수피이크가 없어지고 1630 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수피이크도 강도가 감소되었으며 1072 cm<sup>-1</sup>의 흡수피이크는 없어졌다. 이와 같은 결과는 물의 감소 즉 탈수반응에 기인되며 D TA에 의해서 420°C에서의 흡열피이크가 이를 뒷

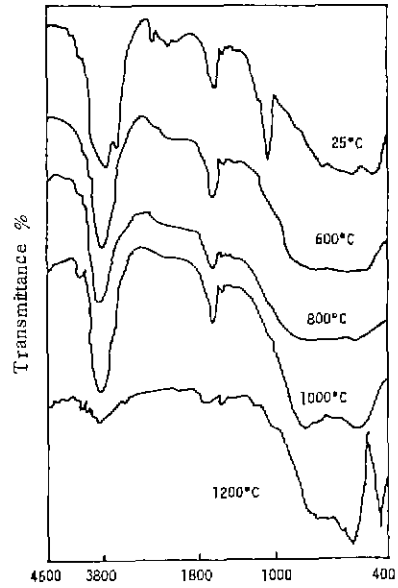


Fig. 1. Fourier transform infrared spectra for powder calcined up to temperature indicated

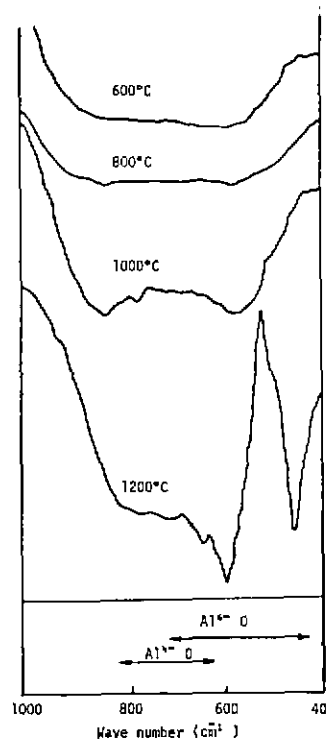


Fig. 2. IR spectra of alumina and related phases.

받침해준다. 또 550 ~ 800 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역에서 저 주파수 흡수가 관찰되는데 이는 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성에 기인한 Al-O 진동에 의한 것으로 생각되어지며 1000 °C 까지 하소한 시료의 IR 스펙트라의 564 cm<sup>-1</sup> 과 832 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 흡수피이크는 AlO<sub>6</sub> 8 면체와 AlO<sub>4</sub> 사면체 단위에서의 Al-O vibration 이라는 것이 Tarte의 결과<sup>13)</sup>로써 확인되어진다. 그리고 564cm<sup>-1</sup>의 흡수피이크는 규칙적인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 초기생성에 의한 것으로 생각된다. 또 1200 °C까지 하소시킨 시료의 IR 스펙트라에서 보면 448 cm<sup>-1</sup>와 600 cm<sup>-1</sup>에서 흡수가 일어났는데 이는 θ → α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 변태에 의한 것으로 448cm<sup>-1</sup>에서의 강한 피이크는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 알 수 있으며 3000 ~ 3500 cm<sup>-1</sup>의 OH 신축진동과 1630 cm<sup>-1</sup>의 H-O-H 굽힘형식은 거의 완전히 소멸되었다.

3-3. 겔의 가열변태와 열분석

시료 겔의 가열변태를 확인하기 위하여 행한 X-선 회절분석결과를 각 온도별로 하소처리한 시료에 대하여 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. 25 °C와 400 °C 까지 처리한 gel의 X-선회절도는 boehmite peak로 본 실험에서 얻어진 투명한 겔막판은 boehmite 상으로 고려되어지고, 600 °C, 800 °C 그리고 900 °C에서 하소한 겔에서는 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 나타났으며 900°C에서는 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 공존하는 것도 알 수 있다. 1000 °C에서는 일반적으로 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 안정된 상이라고 생각되며 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상도 존재하는 것으로 확인되며, 1200 °C로 하소한 gel은 완전히 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전환된 X-선회절 도를 나타냈다.<sup>14,15)</sup>

시료 겔이 연속가열될 때 일어나는 반응을 관찰하기 위하여 행한 DTA 및 TG 분석결과를 Fig. 4에 나타냈다. 그림에 나타난 바와같이 130 °C부근에서 크고 넓은 흡열 피이크가 관찰되는데 이는 탈수산기라고 보기 보다는 분자수의 탈수에기인하는 것이며,<sup>16)</sup> 또 430 °C ~ 510 °C 범위에서의 또 하나의 흡열피이크는 OH기에 의한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 TGA 곡선에서도 잘 나타나고 있는데 일차중량감소는 탈수다. 또한 1200°C근처에서 중량변화가 없는 발열피이크의 상을 나타낸다. 붕규산 소다 유리의 조성, 열처리 온도 및 시간에 따른 분상 미세구조 변화에 대한 연구

3-4. 밀도측정 및 면배경로

분말 X-선회절 도에 의한 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 식별은 매우 어렵지만 그 밀도는 δ상이 3.2 g/cm<sup>3</sup>, θ상이 3.56 g/cm<sup>3</sup>으로 차이가 큰 것으로 보고되어 있어<sup>10)</sup> 소결체의 밀도측정에 의하여 상의 확인을 시도했으며 밀도측정결과를 Table 1에 나타냈다.

밀도측정결과 800 °C까지의 하소한 gel은 밀도가 거

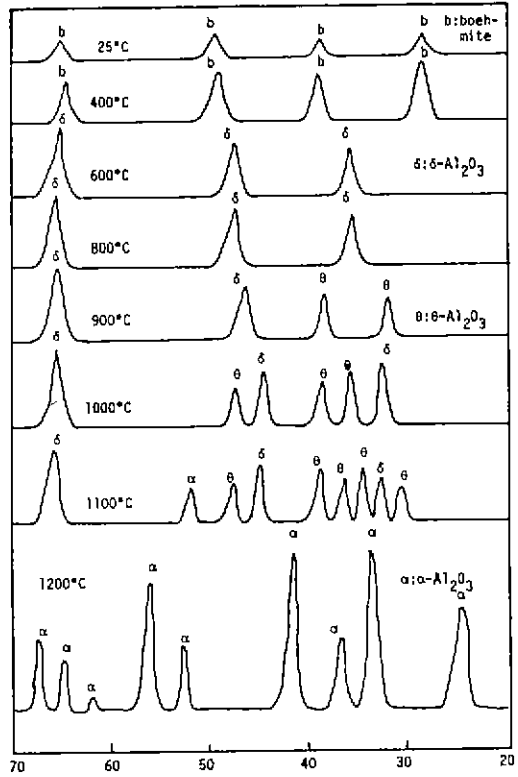


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of gels calcined at various temperature.

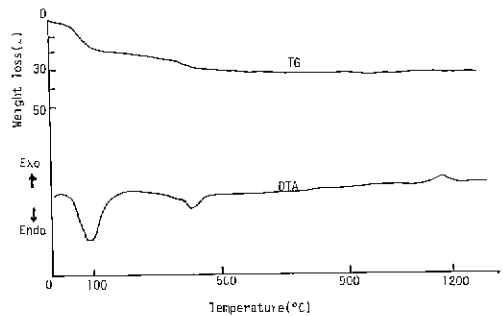


Fig. 4. DTA and TG curve of alumina gel.

Table 1. Temperature Dependence of Textual Properties of Gels.

Firing Temperature (°C)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Total pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
500	3.16	0.523
800	3.32	0.441
1000	3.48	0.442
1200	3.90	0.353

의 3.32 g/cm<sup>3</sup>인 것으로 보아 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하고 1000 °C에서는 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 생각된다. 이 결과와 앞에서의 X-선회절분석결과를 고려하여 Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>의 가수분해에 의하여 얻어진 겔의 변태경로를 Fig. 5(a)에 표시했다. 또 비교를 위하여 일반적으로 알려져 있는 boehmite의 변태경로를 Fig. 5(b)에 나타냈다.

종래의 boehmite의 가열변태에서는 360 °C~860 °C의 광범위한 온도영역에서 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하는 것으로 되어있지만, 본 실험의 결과는 고온도 미립의 boehmite는 γ-형을 거치지 않고 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 직접 전이하여 1000 °C까지의 광범위한 온도영역에서 존재하는 것이 확인되었다.

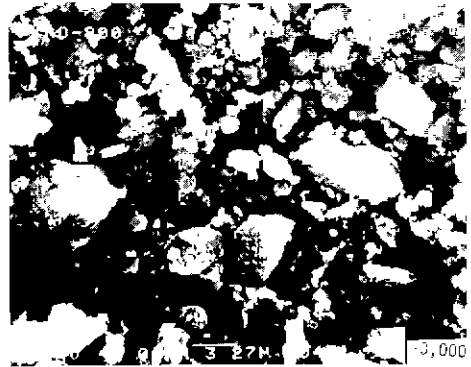
3 - 5. 미구조의 변화 및 기공의 분포

각 온도단계로 하소한 겔들의 주사현미경 사진을 Fig. 6에 나타냈고, 또 Fig. 7은 수은압입법으로 Micrometric Porosimeter로 측정된 기공의 분포와 크기와의 관계이다.

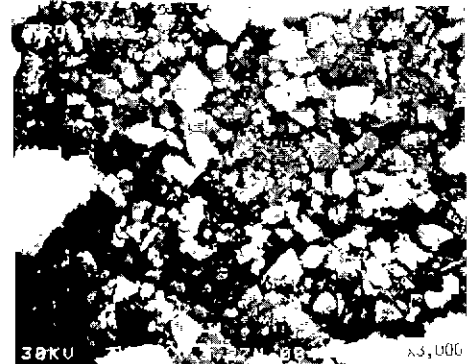
Fig. 6에서 800 °C까지 하소한 겔(Fig. 6-a)은 결정의 진행과정에서 AlO<sub>3</sub> 사면체로 변태되어 가는 과정이며 1000 °C의 시편(Fig. 6-b)은 거의 대부분이 AlO<sub>3</sub> 사면체로 바뀌어진 것을 볼 수 있으며 1200 °C까지 하소한 겔(Fig. 6-c)은 결정이 더욱 AlO<sub>3</sub> 판면체로 변태되어 감을 알 수 있는데 이 결과는 앞에서 고찰한 적외선분광분석 결과(Fig. 2)와 X-선회절분석 결과(Fig. 3)로 확인된다. 그리고 또 Fig. 7은 겔을 1000 °C와 1200 °C에서 각각 2시간 동안 하소한 후 기공분포를 측정된 결과인데 이것은 수은압입법에 의한 전개공량에 대한 기공크기분포를 비교한 것이다.

Fig. 7에서 보면 1000 °C와 1200 °C에서 하소처리한 겔의 기공의 크기와 분포는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 전자의 경우는 시료가 투명성을 나타냈는데 후자에서는 상당히 투명성을 잃고 불투명하게

되었다. 이는 겔에 존재하는 기공의 크기와 분포에 관계되는 것으로 생각되며 분석결과에 따르면 1000 °C에서 하소한 겔에서는 기공경이 0.7 μm 이하의 기공이 전기공의 87% 정도였고 1200 °C의 겔에서는 55%로 기공경이 큰 것이 많이 분포되어 있음을 알 수 있다.



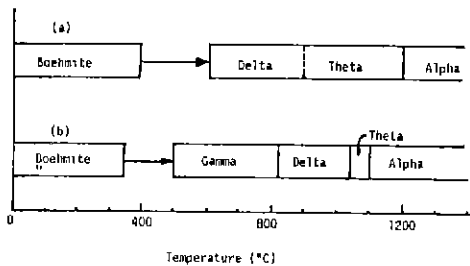
(a) 800 °C



(b) 1000 °C



(c) 1200 °C



(a) Present experiment. (b) after W. H. Gilzen(17).

Fig. 5. Dehydration sequence of boehmite in air.

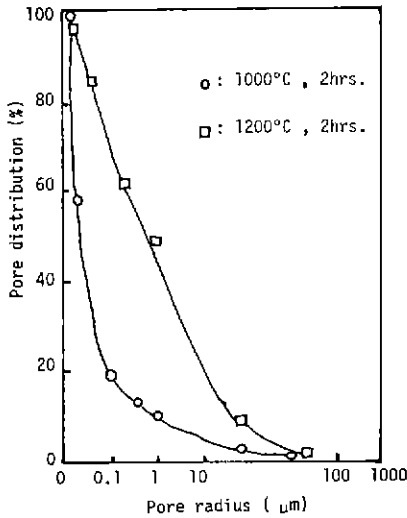


Fig. 7. Pore distribution of gel calcined at 1,000°C and 1,200°C.

4. 결론

Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>의 가수분해에 의하여 얻어진 투명한 졸로부터 얻어진 겔을 시료로 하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 투명알루미나 겔은 1200°C에서 투명성을 잃고 유백화 되었다.
2. 투명성에 상당한 영향을 미치는 기공의 크기는 1000°C 소결체에서는 0.7 μm 이하가 87%, 1200°C 소결체에서는 55%이었다.
3. Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>의 가수분해에 의하여 얻어진 boehmite의 가열변태는 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>의 경로에 따라 변태되어 진다.

REFERENCES

1. N. Mizutani, "Ceramic Processing before Firing - Introduction to Powder Preparation for Ceramics", *Ceramics*, **16**(5), 394(1981).
2. D. W. Johnson, JR., "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *Am. Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
3. Y. Ozaki and M. Hidejima, "Transparent Polycrystalline Alumina Produced by a Sol-Gel Method", *Materials*, **26**(288), 853-857 (1977).
4. Y. Hirata et al, "Property of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Powders Prepared from Metalalkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shu*, **93**(1), 46-54 (1985).
5. N. Ichinose and H. Yoshida, "Transparent Ceramics and Their Application", *Jpa. Ceram. Soc.*, **10**(5), 319-326 (1975).
6. R. L. Colbe: U. S. Pat. No 3,026,210, Mar. 20(1962).
7. M. Koizumi and M. Shimada, "Transparent Ceramics and Their Translucency", *Ceramics*, **8**(8), 571-577 (1973).
8. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", *Am. Ceram. Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
9. B. E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina", *Ibid.*, **54**(3), 286-288 (1975).
10. Y. Ozaki and M. Hidejima, "Transparent Polycrystalline Alumina Produced by a Sol-Gel Method", *Materials*, **26**(288), 41-45 (1977).
11. B. E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion", *Appl. Chem. Bioch.*, **23**, 803-809 (1973).
12. D. E. Clark and J. J. Lannutti, "Phase Transformation in Sol-Gel derived Aluminas, Ultrastructure Processings of Ceramics, Glasses and Composites", John & Willey 130-133 (1984).
13. P. Tarte, "Applications Nouveles de la Spectrometrie Infrarouge a des Problemes de Cristalochine", *Silicate Industries*, 345-354 (1962).
14. J. Bogosh and R. L. Brown, "A Novel Fine Alumina Powder Fiberfillar Boehmite", I & E Product Research and Development, **1**, 157-161 (1962).
15. H. P. Rooksby, "The preparation of Crystalline δ-Alumina", *App. Chem.*, **8**, 44-49 (1958).
16. M. D. Sacks, "Thermal Decoposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate", *Am. Ceram. Bull.*, **63**, 301-310 (1984).
17. W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", American Ceramic Society, p. 17 (1970).