

졸겔법에 의한 알루미나의 제조(I)
-중합 알루미나 졸의 특성-

이해욱* · 김구대 · 정형진 · 김창은*

한국과학기술연구원 세라믹스부

*연세대학교 요업공학과

(1990년 10월 6일 접수)

Preparation of Alumina by the Sol-Gel Process(I)
-Characteristics of Polymeric Alumina Sol-

H.W. Lee*, G D. Kim, H J. Jung and C.E. Kim*

Div. of Ceramics, KIST

*Dept. of Ceramics, Yonsei Univ.

(Received October 6, 1990)

요 약

졸겔법에 의해 aluminum sec-butoxide를 아세틸아세톤과 반응시킨 후 부분가수분해시켜 중합 알루미나 졸을 합성하여 그 특성을 조사하였다. 합성한 졸의 특성을 알아보기 위해 졸에 미치는 알코올용매의 영향, 아세틸아세톤의 영향, 신농도의 영향, 일루미늄착체의 가수분해 및 중합반응을 조사하였고 FT-IR, Al^{27} -MASNMR 분석을 행하였다.

합성한 졸은 중합 알루미나 졸의 특성을 나타내었으며 침전이 발생하지 않고 투명졸을 생성시키는 최적의 아세틸아세톤의 양은 알콕사이드 당 0.4-0.6몰 이었다. 또한 H_2O 첨가량은 1.25몰 이하였고 알코올 용매량은 3-5 몰 이었다. Al^{27} -MASNMR 분석 결과 아세틸아세톤을 1몰 이상 첨가하면 6, 5 배위체의 Al이 주된 구조임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The polymeric alumina sol was prepared by partial hydrolysis of aluminum sec-butoxide reacted with acetylacetone and its characteristics was investigated. The effects of alcohol solvent, acetylacetone, and acid concentration to the sol were investigated. FT-IR and Al^{27} -MASNMR were used to study hydrolysis and polymerization reaction of aluminum complex.

Synthesized sol showed the characteristics of polymeric alumina sol. To make a clear polymeric alumina sol, the optimum contents of acetylacetone, H_2O and alcohol solvent were 0.4-0.6 mole, 0.25-1.25 mole, 3-5 mole per one mole alkoxide respectively. As a result of the Al^{27} -MASNMR analysis, it was noted that hexa-, penta-coordinated Al were main structure.

1. 서론

최근 알콕사이드를 출발물질로 하여 세라믹스 제조에 많은 응용을 하고 있다. 특히 알콕사이드를 부분가수분해시켜 얻어지는 점성용액(viscous solution)을 세라믹 섬유, 코팅 등의 제조에 널리 이용하고 있다¹⁾. 그러나 일반적으로 알콕사이드는 가수분해속도가 빠르므로 부분가수분해시킨 졸은 매우 불안정한 상태를 지니게 된다. 따라서 위의 응용을 위해서는 3차원적 망목구조를 가지기보다는 선형 사슬구조를 지니는 것이 바람직하므로 이런 구조를 가지기 위해 졸을 부분가수분해시킨 후 안정화시켜 장시간 보관 또는 유지시켜야 세라믹스 제조가 용이하다. 이러한 부분가수분해된 졸의 제조를 위하여 출발원료인 알콕사이드 자체에 붙어 있는 알킬기들을 다른 리간드(ligand)로 치환하여²⁻⁴⁾ 알콕사이드 유도체로 만들어 사용하기도 한다 이는 최근에 많은 연구를 행하고 있는 방법으로써 알콕사이드에 적당한 리간드를 선택하여 알콕사이드와 리간드와의 착화합물을 형성시켜 알콕사이드의 가수분해속도를 저하시킴으로써 안정한 졸을 얻고 있다²⁻⁴⁾

따라서 본 연구에서는 알콕사이드와 쉽게 반응하여 안정한 착화합물을 형성하는 아세틸아세톤²⁻⁴⁾을 선택하여 aluminum sec-butoxide와 반응시켜 생성된 졸의 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

출발물질로 aluminum sec-butoxide(Alfa Co.)와 이소프로필 알코올(Merk Co.), 아세틸아세톤(Kokusun Co.), 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 알루미늄 졸의 제조 및 특성 조사

알루미나 졸을 제조하기 위하여 상온에서 3구 플라스크에 이소프로판올을 넣은 다음 교반해 주면서 aluminum sec-butoxide를 첨가하여 혼합하였다. 아세틸아세톤을 천천히 떨어 뜨려 반응을 시켰다. 2시간 동안 반응을 시킨뒤 소량의 H₂O와 0.0015몰의 HCl을 천천히 첨가하였다. 이 졸의 제조에서 알코올, 아세틸아세톤, H₂O 그리고 HCl의 양을 달리하여 그 영향을 조사하였다. 이 반응에 대한 공정도가 Fig.1에 나타나 있다. 또 이 졸에 대

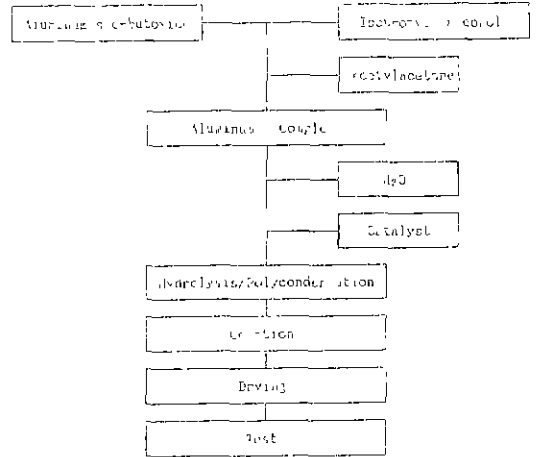


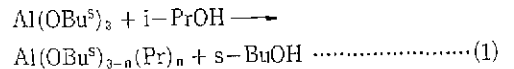
Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

한 pH의 영향 그리고 FT-IR, Al²⁷-MASNMR 등을 이용하여 용액상태에서의 반응 및 졸의 특성에 관하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

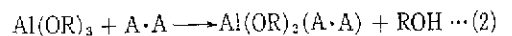
3.1. 졸에 미치는 알코올 용매의 영향

Aluminum sec-butoxide(ASB)를 4몰의 이소프로판올에 첨가하여 교반해주면 균일한 용액이 형성된다. 이때 용매로서 이소프로판올을 쓸 경우 이소프로필기와 sec-butyl 기와의 상호 일코올 교환반응이 일어나게 된다.



이러한 알코올 교환반응은 교환되는 알킬기의 특성을 이용하고자 할때 중요하다. 즉 알킬기의 탄소사슬의 길이로서 휘발성, 반응속도 및 입체효과(steric effect) 등에 영향을 준다⁵⁾. 따라서 이소프로판올은 sec-butyl기 보다 사슬이 짧으므로 겔화를 촉진시키는 효과를 나타내게 된다

aluminum sec-butoxide를 알코올에 충분히 용해시킨 후 아세틸아세톤(A·A)을 적당량 넣어 주면 아세틸아세톤은 알콕사이드와 발열반응을 하면서 A·A 기와 알킬기와의 치환반응이 진행된다.



(2)식에 있어서 알코올의 종류는 관계없이 착체형성반응이 일어나며 알코올의 양은 최종 가수분해시킨 이후의 졸 상태에 영향을 미침을 Table 1에서 알 수가 있다.

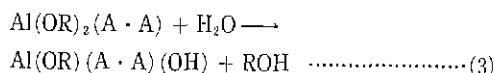
3.2. 알루미늄 착체 형성에 미치는 A·A의 영향

Aluminum sec-butoxide 1 몰에 대해 이소프로판올을 4몰로 고정시킨 후 A·A의 양을 변화시켰을 때의 졸상태를 관찰한 결과가 Table 2에 나타나 있다. 이 경우 0.4-0.6 몰 범위가 졸에 침전이 발생하지 않고 투명한 졸이 생성되는 최적의 범위임을 알 수 있다. 즉 A·A 양이 0.4몰 이하인 경우 치환되지 않은 OR기가 많이 존재하여 가수분해가 쉽게 일어나게 되므로 침전이 발생하게 되는 것으로 여겨지며 A·A가 0.6몰 이상인 경우 알콕사이드가 monomer일 때 Al(OR)₃의 OR기 3개 모두 치환될 수 있지만 보통 알콕사이드는 dimer, trimer, tetramer 등으로

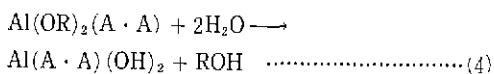
존재하는 것으로 보고 되고 있다³⁾. 이들은 alkyl group의 ramification으로 인한 steric effect가 강하게 작용하므로^{2,4)} A·A가 모두 치환되지 못하고 침전이 일어나는 것으로 생각된다.

3.3. 알루미늄 착체의 가수분해반응 및 중합반응

알루미늄 착체는 물과 반응하여 가수분해 및 중축합반응을 일으킨다.



이 과정에서는 물의 양에 따라 반응이 달라지며 A·A는 일단 알루미늄과 안정한 결합을 형성하기 때문에 첨가된 물은 알킬기와 반응하여 가수분해된다⁴⁾.



이 반응은 물의 양을 증가시켰을 때의 가수분해반응인데 이 경우 알루미늄에 결합된 OH기의 증가로 인해 중축합반응이 (3)식에 비해 훨씬 빠르게 진행되었으며 이는 졸에 침전물의 생성으로 확인할 수가 있었다. Table 3에 물의 양에 따른 용액의 상태를 나타내었다.

가수분해된 용액은 산의 첨가에 의해 고분자화반응이 진행된다.

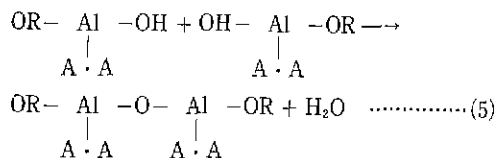


Table 1. The Variation of Isopropyl Alcohol Content (mole ratio).

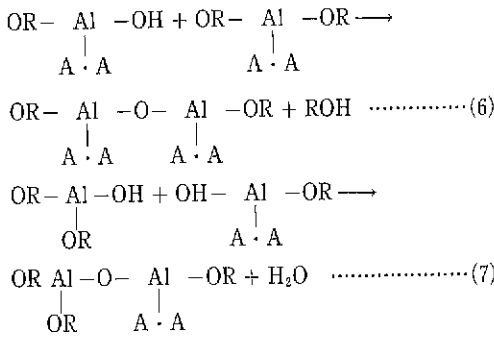
Aluminum sec-butoxide	isopropyl alcohol	A·A	H ₂ O	HCl	solution condition
1	1	0.5	1	0.0015	gelation
1	2	"	1	"	gelation
1	3	"	1	"	good (clear)
1	4	"	1	"	good (clear)
1	5	"	1	"	good (clear)
1	6	"	1	"	dilute
1	7	"	1	"	non-viscous
1	8	"	1	"	non-viscous

Table 2. The Variation of Acetylacetone Content (mole ratio).

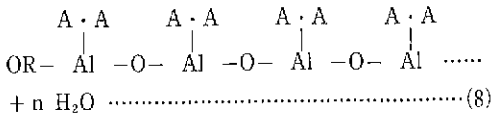
Aluminum sec-butoxide	isopropyl alcohol	A·A	H ₂ O	HCl	solution condition
1	4	0.1	1	0.0015	precipitation
1	4	0.2	1	"	"
1	4	0.3	1	"	"
1	4	0.4	1	"	clear sol
1	4	0.5	1	"	clear sol
1	4	0.6	1	"	clear sol
1	4	0.7	1	"	precipitation
1	4	0.8	1	"	"
1	4	0.9	1	"	"
1	4	1.0	1	"	"
1	4	2.0	1	"	"
1	4	3.0	1	"	"

Table 3. The Variation of H₂O Content (mole ratio).

Aluminum sec-butoxide	isopropyl alcohol	A·A	H ₂ O	HCl	solution condition
1	4	0.5	0.25	0.0015	viscous sol
1	4	"	0.40	"	"
1	4	"	0.50	"	"
1	4	"	0.60	"	"
1	4	"	0.75	"	"
1	4	"	0.90	"	"
1	4	"	1.00	"	"
1	4	"	1.25	"	"
1	4	"	1.40	"	gelation
1	4	"	1.50	"	"
1	4	"	2.00	"	"
1	4	"	3.00	"	"



(5)식은 선형고분자를 얻기 위한 이상적인 고분자화반응이며, (6)식은 가수분해가 된 것피 되지 않은 착체 사이의 반응으로서 알킬기가 빠지면서 중합이 일어나며 (7)식은 직체가 형성되지 않고 가수분해 되지 않은 것과 가수분해 된 착체와의 반응을 나타내고 있다. 위 반응들이 연속적으로 진행하여 중합되면 다음과 같은 연결의 증축합체를 이루게 된다.



이 반응을 검증하기 위하여 이론적으로 계산된 물의 양과 실제 Karl Fisher Titrimeter에서 구한 물의 양을 Table 4에 나타내었으며 Table 5에서는 반응 부산물인 부탄올의 양을 기체 크로마토그래피(gas chromatography)

Table 4. Comparison of Calculated and Measured Water Content.

	Calculated (wt%)	Measured (wt%)
Alcohol addition	0	0.07415
A · A reaction	0	0.20604
Hydrolysis	0	0.51053
Polymerization	3.2	3.0801

Table 5. Comparison of Calculated and Measured Butanol Content.

	Calculated (vol %)	Measured (vol %)
Alcohol addition	0	0
A · A reaction	6.4	5.4
Hydrolysis	18.7	14.7
Polymerization	18.7	16.9

로써 검증하였다.

이 실험 결과 실제 실험에서 물의 양이 조금 발견되는 것은 알콕사이드나 알코올에 존재하는 물의 양으로 나타났으며 중합반응에서 물의 양은 계산치와 근사한 값을 나타내고 있다. 부탄올의 양도 계산치와 비슷한 값을 나타내고 있으며 값이 약간 작게 나온 것은 미반응된 물질이 존재하는 것을 보여주고 있다.

3.4. 졸의 해교 및 겔의 체적에 미치는 산농도의 영향

Table 6은 0.00025몰에서 0.01몰 까지 산의 양을 변화시켜 95°C에서 2일간 열처리한 8개의 샘플의 슬러리조건과 4일간 열처리한 샘플의 겔부피를 나타내었다.

콜로이드 입자가 분산된 졸에서 나타나는 산의 해교효과와는 달리 A · A 졸은 산의 첨가량에 관계없이 슬러리의 해교효과가 나타나지 않으므로 중합졸(polymeric sol)의 특성을 나타내는 것으로 보인다. 또한 반경 1.5cm인 시험관에 든 졸을 겔화시킨 결과를 나타내고 있는데 콜로이드졸의 경우에 나타나는 산에 의한 분산효과가 관찰되지 않고 모두 동일한 겔부피를 나타내었다. 이러한 현상은 첨가된 산이 분산효과를 나타내지 않고 가수분해 및 중합반응에만 참여하는 것으로서 중합졸의 특성을 지니는 것으로 보인다.

3.5. 졸↔겔 전이의 가역성

과량의 물로 완전가수분해시킨 Yoldas 졸학을 농축시켜 겔화한 후 다시 용매인 물에 희석시키면 본래의 졸상태로 분산되었다. 그러나 본 실험에서 제조한 졸을 농축시켜 겔화시킨 후 알코올용매를 첨가하여 희석하였지만 재분산이 일어나지 않고 부서진 겔덩어리 상태로 존재하였다. 이것은 입자겔(particulate gel)이 반 데르 발스 힘(Van der

Table 6. Effect of Acid Concentration on the Sol Formation and Gel Volume.

sample No.	acid/alkoxide (mole)	condition of slurry after 2-day heat treatment at 95°C	gel volume after 4-day heat treatment at 95°C (cm ³)
1	0.00025	clear sol	49
2	0.0005	clear sol	49
3	0.0015	clear sol	49
4	0.0025	clear sol	49
5	0.0035	clear sol	49
6	0.005	clear sol	49
7	0.0075	clear sol	49
8	0.01	clear sol	49

Waals force)에 의해 결합하고 있는 반면 중합겔 (polymeric gel)은 공유결합형태로 존재하기 때문이다⁹⁾. 따라서 입자겔이 가역적인 반면 중합겔은 영구적인 것이다.

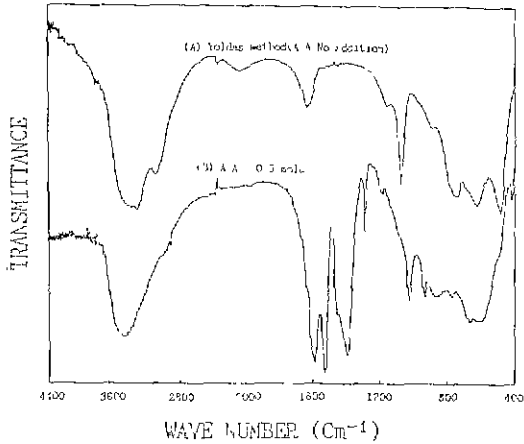


Fig.2. FT-IR spectra of Al₂O₃ precursor sol.

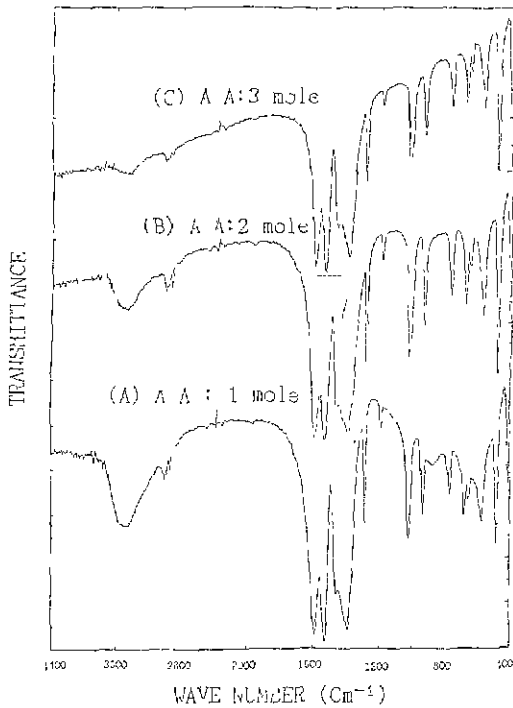


Fig.3. FT-IR spectra of Al₂O₃ precursor sol with various A:A amount.

3.6. FT-IR 분석

FT-IR 분석 결과를 Fig.2,3에 나타내고 있는데 Fig.2는 aluminum sec-butoxide를 과량의 물인 100몰로 완전가수분해 하여 90°C에서 건조한 후 측정된 것과 아세틸 아세톤을 0.5몰 첨가한 경우에서의 흡수대를 나타내고 있다. 그리고 Fig.3은 아세틸아세톤을 1, 2, 3 몰 첨가했을 때의 흡수대이다. 각각의 경우에 대해 3450cm⁻¹에서의 흡수대는 흡착수로 인한 것인데 H-O-H 신축진동 (stretching vibration)에 의해 나타나는 흡수대이다. Fig.2의 (A)에서 1072cm⁻¹, 622cm⁻¹, 482cm⁻¹ 피이크는 boehmite에서 나타나는 특성흡수대이다. 아세틸아세톤을 0.5몰비 첨가한 (B)의 경우 400-1100cm⁻¹ 범위에서 boehmite 특성흡수대와 유사하게 나타나고 있지만 1200-1600cm⁻¹ 범위에서는 아세틸아세톤과 관계되는 흡수대이며 1600cm⁻¹ 부근에서는 C=O 신축진동, 1520 cm⁻¹ 부근에서는 C=C 신축진동, 1380cm⁻¹과 1460cm⁻¹ 부근에서는 CH₃ 굽힘진동(bending vibration) 그리고 1280cm⁻¹에서 C-O 신축진동을 나타내고 있다. 이는 완전가수분해된 (A) 경우에는 전혀 나타나지 않았으며 열처리시 유기물의 분해에 따라 위의 흡수대는 소멸하였다. Fig.3에서 아세틸아세톤의 양을 증가시킬 경우 boehmite 특성흡수대 범위에서 유기물인 아세틸아세톤의 특성흡수대로 나타났으며 이는 아세틸아세톤의 양이 증가할 수록 더욱 강하게 나타났다. 아세틸아세톤이 2몰 이상 첨가된 경우 이들 흡수대는 aluminum acetyl acetonate 흡수대와 일치하였다¹⁰⁾.

3.7. ²⁷Al-MASNMR 분석

FT-IR 과 비교하여 magic angle spinning Al²⁷ NMR 을 사용하여 분석하였다. 표준물질은 Al(H₂O)₆³⁺을 사용하였으며 이는 Al이 거의 정확한 6배위체(hexa-coordinated Al)를 하고 있다. 일반적으로 피이크의 헤석시 Al에 의한 서로 다른 산소 배위수의 화학적 이동 (chemical shift)의 범위에 따라 배위수가 달라진다. 즉, 0-10ppm인 경우 6배위체, 30ppm일 때 5배위체 (penta-coordinated Al) 그리고 40-80ppm일 때 4배위체 (tetra-coordinated Al)로 분류하고 있다¹¹⁾. Fig.4에서 (B)의 과량의 물로써 완전가수분해시킨 Yoldas졸의 경우 0.48ppm으로 거의 정확한 6배위체가 주된 구조를 하고 있고 주위에 약간의 4배위체가 존재한다. 그리고 이들은 67.89ppm과 -69.98ppm으로 거의 대칭적인 안정된 구조를 보이고 있다. 그러나 0.5몰의 아세틸아세톤을

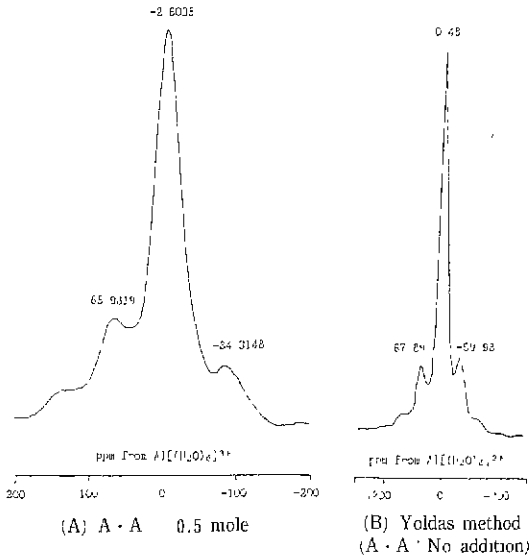


Fig. 4. ²⁷Al-MASNMR spectra of Al₂O₃ precursor sol.

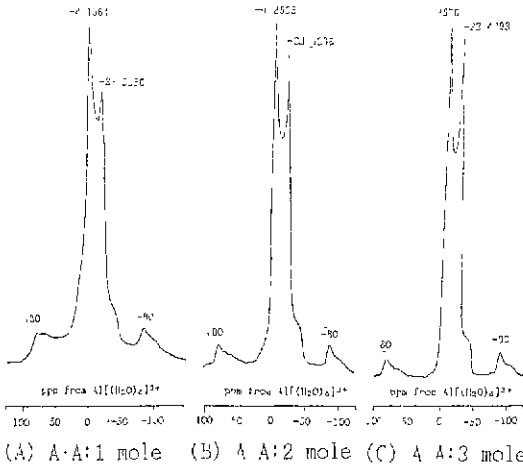


Fig. 5. ²⁷Al-MASNMR spectra of Al₂O₃ precursor sol with various A·A amount.

첨가하여 1몰의 H₂O로 부분가수분해시킨 (A)의 경우 -2.6035ppm 으로 중심이 약간 이동된 6배위체를 보이고 또한 65.9819ppm 그리고 -84.3148ppm으로써 비대칭을 나타내고 있으며 -84.3148ppm은 4배위체에서 많이 벗어나서 약한 피크를 나타내고 있는데 이는 아세틸아세톤에 의한 것으로 여겨진다. Fig.5에서는 아세틸아세톤

양을 증가시켜 측정한 결과이다. 모두 80, -80ppm에서 약하게 4배위체를 나타내고 있는데 이는 Al 주위에 아세틸아세톤기가 대칭적으로 안정하게 위치해 있는 것으로 여겨진다. 그리고 약 -4ppm 부근에서 6배위체를 나타내고 있고 아세톤아세틸기가 증가함에 따라 -22ppm 부근에서의 5배위체 구조가 강하게 나타나며 아세틸아세톤이 2,3몰인 경우 6배위의 5배위가 비슷하게 존재함을 알 수 있다.

4. 결론

Aluminum sec-butoxide 로 부터 제조한 졸의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 졸의 레코 및 겔의 체적에 미치는 산농도의 영향 그리고 졸 ↔ 겔 전이의 가역성을 조사한 결과 본 실험에서 제조한 졸은 중합 알루미늄 졸의 특성을 나타내었다.
- 2) 침전이 발생하지 않고 투명한 졸을 생성시키는 최적의 아세틸아세톤의 양은 알쿠사이드 1몰당 0.4-0.6몰 범위였고, 겔화를 일으키지 않는 최적의 H₂O 첨가량은 1.25몰 이하였다 또한 최적의 알코올 용매량은 3-5몰 이었다.
- 3) ²⁷Al-MASNMR 분석 결과 아세틸아세톤을 1몰 이상 첨가하면 6, 5배위체의 Al이 주된 구조임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. L.C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes," 50-225, Noyes Publications, New Jersey (1988).
2. J. Livage, "Sol-Gel Science and Technology," M.A. Aegerter, M. Jafel icci Jr., D.F. Souza, E.D. Zanotto, 103-152. World Scientific Publication, Singapore, (1989).
3. M. Guglielmi and G. Carturan, "Precursors for Sol-Gel Preparations," *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 16-30 (1988).
4. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Crystalline Solids*, 100,

- 65-76 (1988).
5. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, "Metal Alkoxides," 27-36, Academic Press, New York, (1978).
 6. R.C. Mehrotra, "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 1-15 (1988).
 7. B.E. Yoldas, "Alumina Gels that Form Porous Transparent Al_2O_3 ," *J. Mat. Sci.*, **10**, 1856-1860 (1975).
 8. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides." *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 289-290 (1975).
 9. C J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science," p.8 Academic Press, NY (1989).
 10. Aldrich Co. IR Data Book, A 3690-5.
 11. L.F. Nazar and L.C. Klein, "Early Stages of Alumina Sol-Gel Formation in Acidic Media : An ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Investigation," *J. Am Ceram. Soc.* **71** (2) C-85-C-87 (1988).