

졸겔법에 의한 알루미나의 제조(II) : 중합졸로부터 제조한 분말의 특성

이해옥 · 김창은 · 김구대* · 정형진*

연세대학교 요업공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1991년 2월 6일 접수)

Preparation of Alumina by the Sol-Gel Process (II) Characteristics of Powders Obtained by Polymeric Alumina Sol

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

Dept. of Ceramic, Yonsei Univ.

*Div. of Ceramic, KIST

(Received February 6, 1991)

요 약

$Al(OC_4H_9)_3$ 를 알코올용매하에 아세틸아세톤과 반응시킨 다음 부분가수분해하여 alumina precursor sol을 얻은 후 점도 및 pH의 영향을 조사하였다. 이 졸로부터 얻어진 분말을 각 온도별로 열처리하여 결정의 전이과정 및 각 온도에서의 결정상태 등을 조사하였다. $90^\circ C$ 에서 건조한 분말은 비정질을 나타내었으며, $900^\circ C$ 에서 $\gamma-Al_2O_3$, $1050^\circ C$ 에서 $\alpha-Al_2O_3$ 의 단일상이 관찰되었다. 또 Al^{27} -MASNMR 분석결과 비정질분말과 $\alpha-Al_2O_3$ 에서는 6배위한 Al을, 그리고 $\gamma-Al_2O_3$ 에서는 4배위한 Al을 각각 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Alumina precursor sol was obtained by the reaction of $Al(OC_4H_9)_3$ and acetylacetone in the alcohol solvent followed by the partial hydrolysis. This sol was measured by viscosity and the effect of pH. The powders obtained from this sol were calcined at the various temperatures. The transition of crystals and crystal state were investigated at the various temperatures. The powders dried at $90^\circ C$ showed amorphous and $\gamma-Al_2O_3$ at $900^\circ C$, $\alpha-Al_2O_3$ mono-phase at $1050^\circ C$ respectively. As a result of Al^{27} -MASNMR analysis, amorphous and $\alpha-Al_2O_3$ powders showed 6-coordinated Al, $\gamma-Al_2O_3$ 4-coordinated Al respectively.

1. 서 론

세라믹스나 유리를 제조하는 졸겔법은 고전적인 제조 공정에 비하여 그 고유한 장점 때문에 매우 흥미있는 연구분야이다¹⁾. 즉, 졸겔법으로 제조한 건조겔은 높은 비표면적을 지니게 되므로 반응성이 매우 좋고 저온에서의 소결이 가능하다. 또한 용액이나 졸 상태에서 잘 혼합하면 분자단위의 균질성을 얻을 수 있다. 이러한 고균질성은 전통요업에서의 분쇄과정을 거치지 않기 때문에 고순도를 요구할 수 있다.

알콕사이드졸겔법에 의한 졸의 제조시 여러가지 용매와 착체 형성제를 사용함으로써 새로운 특성을 지니는 졸의 제조가 가능하다. 이는 알콕사이드에 과량의 물로서

완전가수분해시켜 분말을 얻는 수용매에서의 반응과는 달리 알코올을 용매로하여 소량의 물을 첨가하여 부분가수분해시켜 새로운 특성을 지니는 졸을 제조할 수가 있다. 이 방법은 졸겔 막의 제조를 위해 많은 연구가 진행되고 있으며^{2,3)} 세라믹 섬유의 제조에도 응용되고 있다⁴⁾. 또한 다성분계 세라믹스의 제조시 알콕사이드 졸겔법은 알콕사이드들간의 가수분해 속도차이로 인한 불균일한 반응때문에 그 고유한 장점인 졸의 균질도를 상실하게 된다. 따라서 반응속도 차이를 조절하기 위해 착체 형성제를 알콕사이드와 반응시킴으로써 반응속도 조절 및 균질한 졸을 제조하고자 많은 시도가 이루어지고 있다.

착체 형성제 중 Acetylacetone(AcAc)은 β -diketone의

enolic form)으로서 reactive hydroxyl group를 포함하고 있기 때문에 강한 착체 형성제로서 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 안정한 화합물을 형성하여 반응속도를 저하시킨다. 아세틸아세톤을 이용하여 $W(OEt)_6$, $Zr(OPr)_4$, $Ti(OPr)_3$, $Ti(OBu)_4$ 또는 $Al(OBu)_3$ 등에 적용되었고 또한 다성분계 졸의 제조⁽¹⁰⁾에 이용되어 왔다.

실리콘 알콕사이드의 경우 수용매에서는 입자졸(particulate sol)이 형성되고 알코올 용매에서는 중합졸(polymeric sol)이 형성되지만, 실리콘 이외의 경우는 대부분 입자졸이 형성된다⁽¹¹⁾. 따라서 알콕사이드로 제조하는 알루미늄의 경우도 마찬가지인데 일반적으로 Yoldas가 보고한 방법⁽¹²⁾에 따라 입자졸을 얻고 있다. 즉 용매인 과량의 물로써 알콕사이드를 완전가수분해한 후 적당량의 산으로 해교시킨다. 이 방법으로 제조한 알루미늄 졸은 콜로이드상태를 지니게 되는데 단일 졸의 제조조건을 변화시켜 준다면 다른 새로운 특성을 지닌 졸을 제조할 수가 있다. 즉, 착체 형성체를 사용하고 소량의 물을 사용하게 되면 실리카 중합졸과 같은 알루미늄 중합졸을 얻을 수가 있게 된다. 그러나 이를 이용하여 분말의 제조 및 특성화에 관해서는 자세히 연구된 바가 없다. Naβ와 Schmidt의 최근 연구^(13,14)에 따르면 코팅을 위한 알루미늄 전구체의 제조시 용액상에서 미세한 입자 및 좁은 입자크기분포 그리고 보다 낮은 $\alpha-Al_2O_3$ 상전이 온도를 나타내었다. 그러나 이 분말의 특성에 대해서는 상세한 연구가 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 아세틸아세톤을 사용하여 알콕사이드의 착체 형성에 의해 얻어진 중합졸(polymeric sol)의 시간에 따른 pH 및 점도변화를 조사하였다. 또, 이 중합졸로부터 분말을 제조하여 상전이 및 열분해특성을 XRD, DT/TGA, Al^{27} -MASNMR로 확인하였고 BET, SEM, TEM 등으로 분말특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

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

2.2. 알루미늄 졸의 제조 및 분말의 특성화

알루미늄 졸을 제조하기 위하여 상온에서 3구 플라스크에 이소프로판올을 넣은 다음 교반해 주면서 aluminum sec-butoxide를 첨가하여 혼합하였다. 충분한 교반

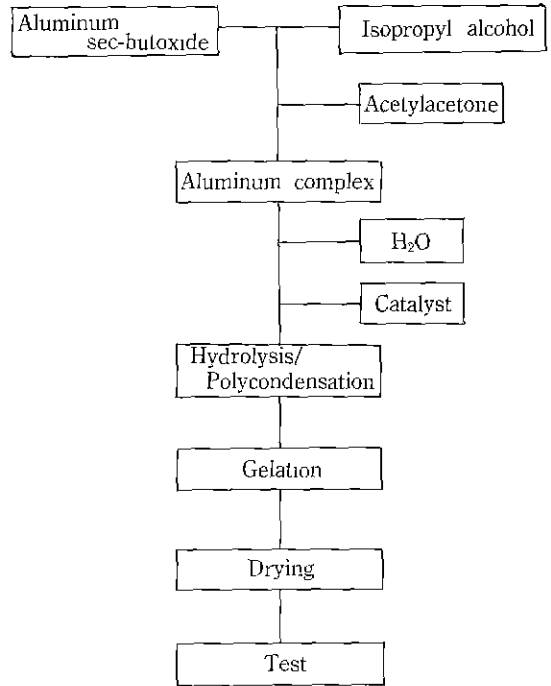


Fig. 1. Flow chart of the forming alumina powder.

을 해준 뒤 0.5몰의 아세틸아세톤을 천천히 떨어뜨려 반응을 시켰다. 2시간 동안 충분히 반응을 시킨 뒤 1몰의 H_2O 와 0.0015몰의 HCl을 천천히 첨가하였다. 그리고 졸에 미치는 pH 및 점도의 변화를 관찰하였다. 제조된 졸을 회전진공증발기(rotary vacuum evaporator)에서 용매를 증발시킨 다음 건조오븐에 넣어 $100^{\circ}C$ 에서 건조분말을 각 온도별로 열처리한 후 X-선 회절분석, FT-IR 분석, 시차열 분석, BET 측정, SEM/TEM 관찰을 행하였다. 반응공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 관찰

3.1. 졸에 미치는 pH 및 점도의 영향

Fig. 2는 물의 양을 달리 첨가했을 때 시간에 따른 졸의 pH 변화를 나타내고 있다. 물의 양이 2몰 이상인 경우 급격한 겔화 반응이 일어나며 pH 역시 급격히 증가하고 있다. 이 경우에는 가수분해반응에 의하여 모든 알킬기가 가수분해되어 ROH를 형성하고 pH 14로 안정화하여 고분자 중합체가 형성되기 때문이다. 물이 과소인 0.5몰 이하인 경우에는 가수분해에 필요한 충분한 물의 양이 공급되지 못하여 중합반응이 충분히 일어나지 않은 결

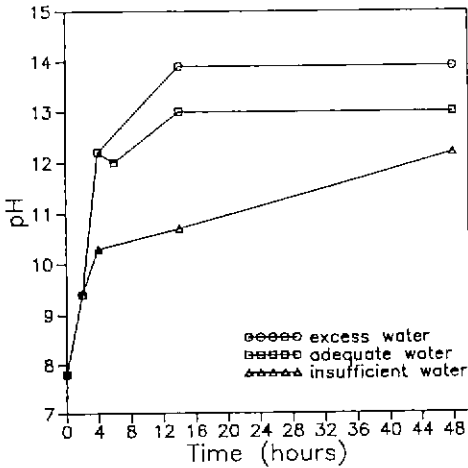


Fig. 2. pH of the alumina sol with different amount of water content.

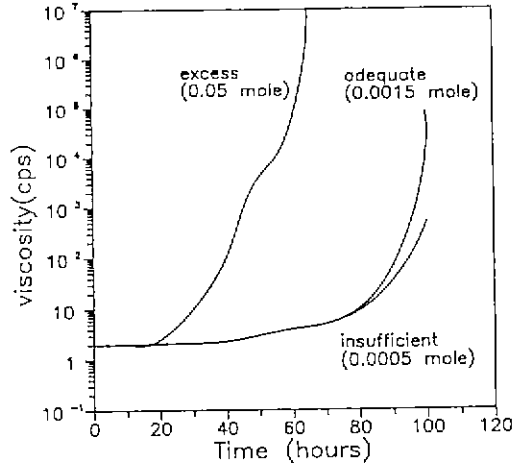


Fig. 4. Viscosity of the alumina sol with different amount of acid content.

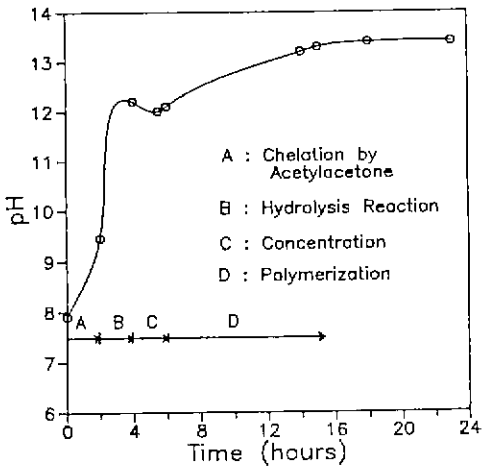


Fig. 3. Variation on the pH of the alumina sol with time.

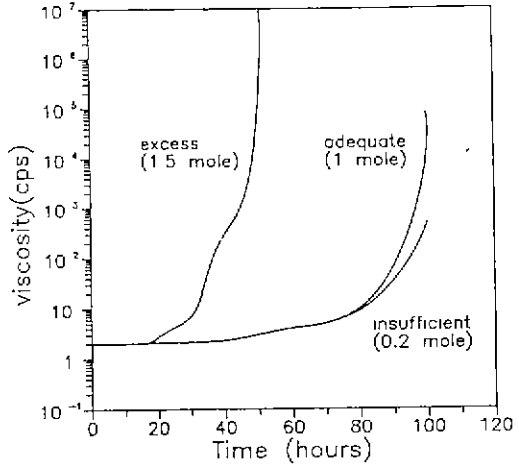


Fig. 5. Viscosity of the alumina sol with different amount of water content.

과로 계속적으로 pH가 증가하고 있다. 투명졸을 얻기 위한 적당량의 물인 0.5~2 몰 범위의 경우 약 14시간이 지나면 pH 13을 유지하였다. Fig.3은 1몰의 물을 첨가했을 때 시간에 따른 졸의 pH 변화를 반응 과정에 따라 개략적으로 가정할 것을 나타내고 있다. 시간이 지남에 따라 pH가 증가하고 있는데 이것은 아세틸아세톤의 착체 형성반응과 가수분해 반응에서 ROH의 생성으로 인하여 OH⁻기의 증가와 일치함을 보여주고 있다. 그러나 고분자화 반응에서는 염산의 영향과 함께 물의 생성으로 인하여 pH가 다시 감소하나 농축과정에서는 다시 pH가 증가하여 겔화가 될 경우에는 약 13.5까지 증가하는 경

향을 보여주고 있다.

Fig.4는 산의 양에 따른 점도의 변화로서 산의 양이 과량인 0.05몰의 경우에는 급속한 가수분해 및 중축합 반응의 진행으로 인하여 급격한 겔화가 발생해 순간적으로 점도가 증가하며, 산의 양이 소량인 0.0005몰의 경우에도 겔화가 일어나지만 오랜 시간동안 안정한 점도를 유지한다. Fig.5는 물의 양에 따른 점도의 변화로서 산의 양에 따른 점도의 변화와 마찬가지로 물의 양이 과량인 1.5몰의 경우 빠른 겔화시간을 나타낸다. 반면에 소량인 0.2몰의 경우에는 적당량의 물인 1몰과 비슷한 점도증가를 나타내고 있다. 결국 과량의 산과 물이 첨

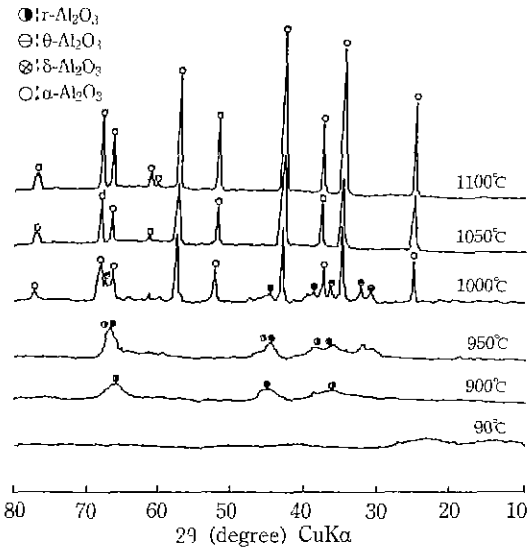


Fig. 6. XRD patterns of Al₂O₃ precursor sol calcined at various temperature for 2 hours.

가되면 빠른 겔화시간을 나타내지만 적당량 이하의 소량이 첨가되면 겔화시간에 크게 영향을 주지 않는다. 이는 알루미늄 알콕사이드가 아세틸아세톤으로 안정화되어 가수분해 속도가 저하되었음을 보여주는 것이다.

3.2. 분말의 특성

일반적으로 boehmit는 열처리온도가 높아짐에 따라 다음과 같이 상전이 과정을 거치게 된다¹⁵⁾.

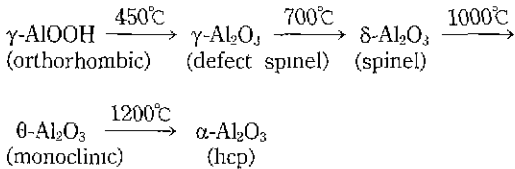


Fig. 6은 위의 방법으로 제조한 졸을 건조한 후 각 온도별로 열처리하여 측정된 X-선 회절분석 데이터이다. 90°C 건조분말은 800°C까지 비정질상을 나타내며 900°C가 되어야 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 되고 950°C에서 γ 와 δ 상이 공존하며 1000°C에서는 θ 와 α 상이 공존하다가 1050°C에서 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 하였다. 이는 일반적인 boehmite의 결정구조 전이와는 다르다. 이것은 아세틸아세톤의 존재로 인해 비정질상으로 존재하다가 거의 모두가 타서 날아가 버리는 900°C가 되어야 비로소 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이한다. 하지만 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일상의 생성온도는 약간 더 낮았다.

Fig. 7은 열처리온도에 따른 Al²⁷-MASNMR 피이크를

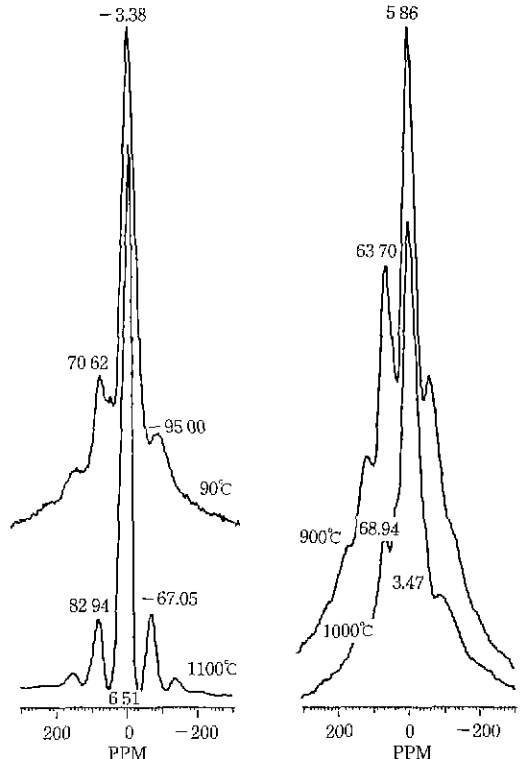


Fig. 7. Al²⁷-MASNMR spectra of Al₂O₃ precursor sol calcined at various temperature (PPM from Al (H₂O)₆⁺).

나타내었다. External standard로 선택한 Al(H₂O)₆³⁺은 거의 정확한 6배위체구조를 하고 있다. 즉 이 구조를 0 ppm으로 하였을 때 측정분말의 Al의 chemical shift 정도에 따라 보통 0±10 ppm에서는 Al이 6배위를 하고 있고 50±20 ppm 혹은 60~80 ppm에서는 4배위를 하고 있다고 보고되고 있다¹⁶⁾.

Fig. 7의 90°C에서는 6배위체의 Al이 주된 구조를 이루고 있고 아주 적은 양의 4배위체가 존재함을 보여준다. 900°C에서는 6배위체가 상당히 줄어든 반면 4배위체가 많이 증가하여 4배위체 : 6배위체의 비가 대략 1 : 2 정도를 나타내고 있다. 이것은 Komarneni 등이 보고한¹⁷⁾ 0.49 : 1 혹은 0.63 : 1과 거의 비슷한 값을 보여준다. 또 앞서 X-선 회절분석에서는 900°C에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 나타내었는데 이것은 일반적으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 spinel구조를 하고 있다는¹⁶⁾ 사실로 볼 때 그 구조가 정확히 일치하고 있다. 1000°C에서는 4배위체가 상당히 줄어든 것을 볼 수 있고 결국 1000°C에서의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 Al이 6배위를 하는 구조를 지니게 된다.

Fig. 8은 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 3500 cm⁻¹에

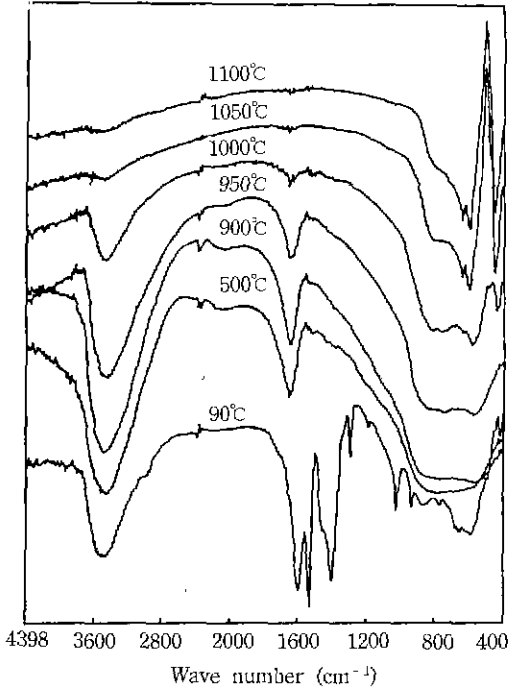


Fig. 8. FT-IR spectra of alumina precursor sol calcined at various temperatures.

서의 피이크는 분자수의 흡착에 기인한 것으로 H-O-H 굽힘진동(bending vibration)에 의한 것이다. 1000 cm^{-1} 에서 1600 cm^{-1} 사이는 아세틸아세톤의 특성피이크로서 1600 cm^{-1} 부근에서는 C=O 신축진동(stretching vibration), 1520 cm^{-1} 부근에서는 C=C 신축진동, 1380 cm^{-1} 과 1460 cm^{-1} 부근에서는 CH_3 굽힘진동 그리고 1280 cm^{-1} 에서 C-O 신축진동을 나타내어 AcAc기가 결합해 있음을 알 수 있다. 열처리온도가 높아짐에 따라 OH 피이크는 점차 줄어들며 600 cm^{-1} 부근의 Al_2O_3 특성 피이크로 전이해감을 나타내고 있다.

Fig. 9는 건조시킨 분말을 1200°C까지 측정된 DTA/TG 곡선이다. 100°C와 200°C 부근의 약한 흡열피이크는 부 착수의 증발에 의한 것이며 400°C 부근에서의 강한 발 열피이크는 유기물이 연소되면서 나타나는 피이크이다. 약 870°C 부근에서의 발열피이크는 잔존 유기물이 날아 가면서 생기는 것으로 이것은 900°C에서의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상 전이와 관계가 되어 있다. 그리고 1100°C 부근에서의 발 열피이크는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에로의 상전이에 의한 것이다. 중량 열분석 데이터 상에서의 중량감소는 전체 중 50.4%를 나타내고 있는데 이는 유기물인 아세틸아세톤으로 인해 많은 양을 나타내는 것으로 여겨진다.

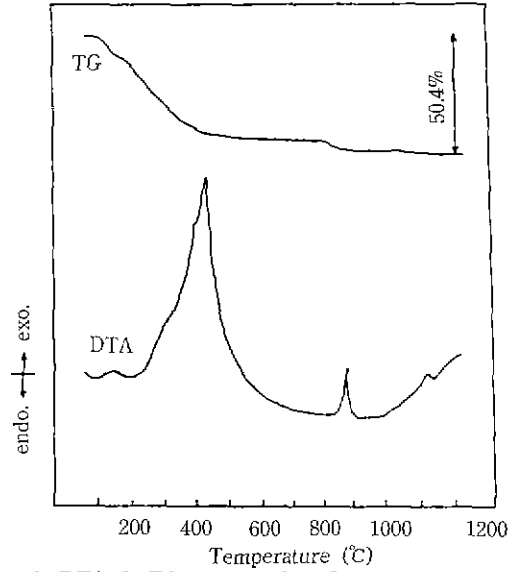


Fig. 9. DTA & TG curves of Al_2O_3 precursor sol.

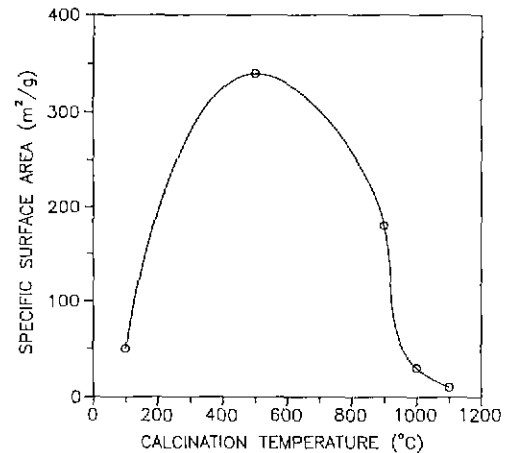


Fig. 10. Change of the specific surface area with temperature.

Fig. 10은 각 온도별로 열처리한 분말의 비표면적값을 나타낸 곡선이다. 90°C에서 약 50 m^2/g 정도의 값을 나타내다가 500°C에서는 350 m^2/g 정도의 높은 값을 나타낸다. 이는 유기물인 아세틸아세톤의 존재로 인하여 90°C에서는 낮은 값을 나타내지만 DTA 데이터에서 확인 하였듯이 400°C 부근에서 아세틸아세톤의 산화에 의해 500°C에서는 매우 다공성인 구조로 변했음을 알 수 있다. 이러한 사실은 뒤의 TEM 관찰에서도 확인되었다.

Fig. 11은 90°C 건조분말과 1150°C에서 열처리한 분말의 SEM 사진을 나타내고 있다. 90°C에서는 아주 미세한

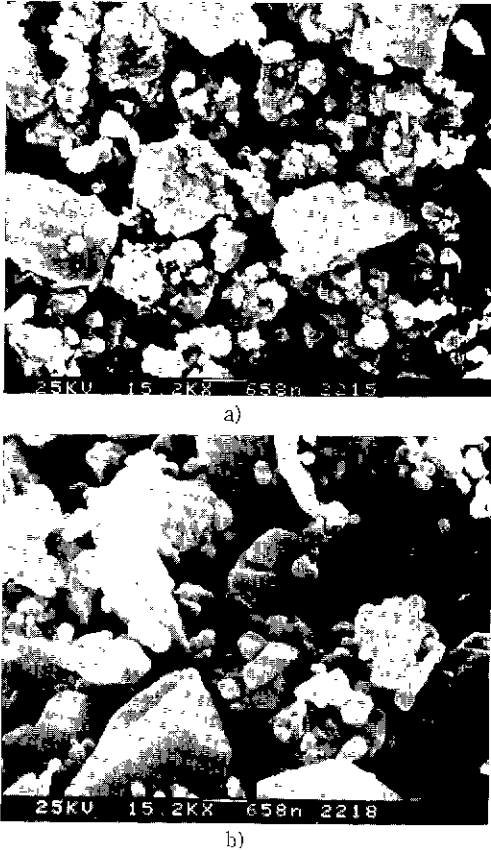


Fig. 11. SEM photographs of prepared powders.
 (A) dried at 90°C
 (B) calcined at 1150°C for 2 hours

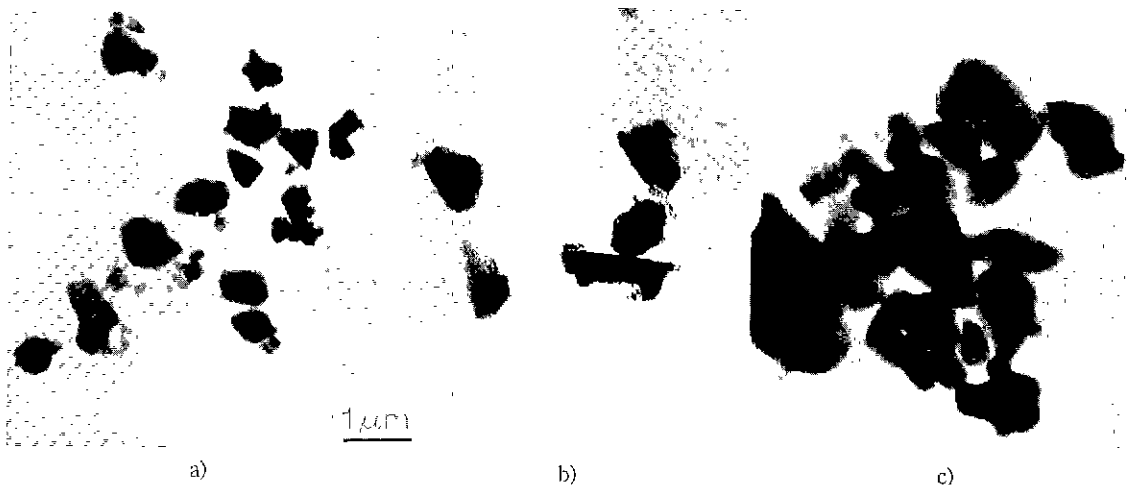


Fig. 12. TEM photographs of prepared powders.
 (A) dried at 90°C (B) calcined at 500°C for 2 hours (C) calcined at 1150°C for 2 hours

입자와 함께 응집체가 산재해 있으며 매끈한 분말 표면을 나타낸다. 이것은 점액질의 유기물인 아세틸아세톤의 존재 때문인 것으로 여겨진다. 1150°C에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일상을 나타내며 미세한 입자와 자체소결이 일어난 응집체가 존재한다. 이들 응집체들은 졸겔 알루미나에서 흔히 관찰되는 벌레형 구조(vermicular structure)를 보여주고 있다.

Fig. 12는 90°C에서 건조한 것과 1150°C에서 열처리한 뒤에 분쇄하지 않은 분말의 TEM 사진을 나타내었다. 아주 미세한 입자와 응집체들이 열처리온도의 상승에 따른 선소결효과(presintering effect)로 인하여 자체 소결된 응집체가 형성되었음을 보여주고 있다. 특히 900°C에서 열처리한 분말은 매우 다공성인 구조가 관찰되는데 이것은 90°C 건조분말에서 아세틸아세톤의 존재로 인해 점성질로 점착되어 있다가 이들이 산화되어 날아가면서 생긴것으로 앞에서 X-선 회절분석, DTA 분석, BET 측정 등에서 확인된 것과 일치하고 있다. 분말제조시 90°C에서 건조한 후 바로 $\alpha\text{-알루미나}$ 를 얻게되면 점성질의 아세틸아세톤이 미분말을 서로 점착시킴으로써 최종 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말은 선소결된 응집체가 형성되었다.

4. 결 론

알콕사이드졸겔법에 의한 알루미나분말의 제조시 일반적으로 Yoldas 방법에 의한 과량의 물로서 완전가수분해방법을 사용하지만 본 연구에서는 $\beta\text{-diketonate}$ 인 아세틸아세톤을 사용하여 안정한 알루미눔착체를 형성

시켜 부분가수분해시킨 졸을 얻은 후 이 졸로부터 제조한 분말의 특성을 고찰하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 90°C 건조분말은 비정질을 나타내었고 900°C에서 비로소 γ - Al_2O_3 상이 나타났으며 1050°C에서 α - Al_2O_3 단 일상이 관찰되었다.

2. 비표면적 측정결과 90°C 건조분말은 약 50 m²/g 정도의 적은 값을 나타내는 반면 500°C에서 약 350 m²/g 정도의 높은 비표면적값을 나타내었다.

3. ²⁷Al-MASNMR 분석결과 90°C 건조분말과 α - Al_2O_3 에서는 6배위체, γ - Al_2O_3 에서는 4배위체의 Al을 확인하였다.

4. 90°C에서 졸을 건조한 후 열처리하여 바로 α - Al_2O_3 를 얻게 되면 점성질의 아세틸아세톤이 미분말을 접촉시킴으로써 최종 α - Al_2O_3 분말이 선소결된 응집체가 형성되었다.

REFERENCES

1. D.W. Johnson, Jr. "Sol-Gel Processing of Ceramic and Glass," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **12**, 159-1602 (1985).
2. Y. Takahashi and K. Yamaguchi, "Dip-coating and Modifications of Lead Titanate and Lead Zirconate Titanate Films," *J. Materials Science*, **25**, 3950-3955 (1990).
3. N. Tohge, S. Takahashi and T. Minami. "Preparation of PbZrO₃-PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Process," *Am. Ceram Soc.*, **74**(1), 67-71 (1991).
4. S.I. Aoki, S.C. Choi, D.A. Payne and H. Yanagida, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃ Fibers," *Better Ceramics Through Chemistry iv* 485-490 (1990).
5. H. Unuma, K. Tokoda, Y. Suzuki, T. Furusaki, K. Kodaira and T. Matsushida, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 1248 (1986).
6. J.C. Debsikdar, *J. Non-cryst Solids*, **86**, 231 (1986).
7. C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leautic, in: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 77-87 (1988).
8. M. Emill, L. Incoccia, S. Mobilho, G. Fagherazzi and M. Gughemi, *J. Non-cryst Solids*, **74**, 11 (1985).
9. J.C. Debsikdar, *J. Mater Sci.*, **20**, 44 (1985).
10. J.C. Debsikdar, "Preparation of Transparent non-crystalline Stoichiometric Magnesium Aluminate Gel Monolith by the sol-gel Process," *J. Mat. Sci.*, **20**, 4454-4458 (1985).
11. C.J. Brnker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science," p. 6, Academic Precess, San Diego (1990).
12. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
13. R. Naß and H. Schmidt, "Ceramic Powder Processing Science," Proceedings of the Second International Conference, H. Hausner, G.L. Messing and S. Hirano, 69-76 *Deutsche Keramische Gesellschaft* (1989).
14. R. Naß and H. Schmidt. "Synthesis of an Alumina Coating from Chelated Aluminum Alkoxides," *J. Non-cryst Solids*, **121**, 329-333 (1990).
15. S.J. Wilson, "The Dehydration of Boehmite," *J. Sol. Stat. Chem.*, **30**, 247-255 (1976).
16. C.A. Fyle, G.C. Gobbe and J.S. Hartman, "Solid-State Magic-Angle Spinning Aluminum-29 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites Using a 400-MHz High-Resolution Spectrometer," *J Phys. Chem.*, **86**, 1247-1250 (1982).
17. S. Komarneni and Rustum Roy, "Preliminary Characterization of Gel Precursors and Their High Temperature Products by ²⁷Al Magic-Angle Spinning NMR," *J. Am. Ceram Soc.*, **68**(9), C-243 (1985).