

비수용액에서의 다결정 알루미나 섬유질의 개발에 관한 연구

정형진 · 김구대

한국과학 기술원 무기재료 연구실

(1988년 3월 22일 접수)

A Study on the Development of Polycrystalline Alumina Fibers in the Non-aqueous System

Hyung-Jin Jung and Goo-Dae Kim

KAIST Inorganic Materials Lab.

(Received March 22, 1988)

요 약

Aluminum sec-butoxide, aluminum iso-propoxide 를 출발물질로 하여 sec-butanol, iso-propanol 등의 알코올에 혼합하여 Acetyl Acetone 과 반응시켜 Acetyl Acetone 결합을 만든 다음 물에 의하여 수화반응을 시킨 다음 염산등 강산에 의하여 촉매반응을 일으켜 알루미나 polymeric 졸을 제조한다. 이 제조된 졸을 80°C ~ 90°C 사이에서 건조하여 방사하기에 적당한 점도의 졸을 만든다음 방사기에서 방사한 후 소성하여 알루미나 다결정질 섬유를 제조한다.

ABSTRACT

In this study, aluminum sec-butoxide, aluminum iso-propoxide were mixed with alcohol such as, sec-butanol, iso-propanol. And then Acetyl Acetone, water were added to make Acetyl Acetone bond and OH bond. After that, Polymeric alumina sol was synthesized from catalysis reaction with strong acid typically HCl. These alumina sol was dried at 80°C ~ 90°C to have a optimum viscosity for spinning, spinned at spinner, and then sintered to make polycrystalline alumina fiber.

1. 서 론

Aluminum 금속유기물 예를들면 aluminum sec-butoxide aluminum iso-propoxide 등은 순수 aluminum 금속으로부터 직접적으로 쉽게 합성할 수 있으며¹⁾ alumina sol-gel process 까지 Bulent E. Yoldas 방법인 수용액에서 가수분해 반응에 의하여 alumina sol 을 합성하는 것을 주로 사용하였으므로²⁾ 비수용액에서의 alumina

sol 합성은 시도되어지지 않았다. 또한 Yoldas 에 의한 alumina sol 은 colloidal sol 로서 분체물 만들기에는 좋으나, polymeric sol 이 형성되지 않음으로³⁾ viscosity 가 낮고 fiber 를 제조하기에는 polyethylene oxide 등의 점성이 높은 수용성 고분자의 첨가없이⁴⁾는 부적당 함으로⁵⁻⁷⁾ 본 실험에서는 alumina sol 을 polymeric sol 로 합성하여 알루미나 단섬유를 제조하였으며 그에 따른 물성 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1 Sol의 합성

본 실험에서 출발원료로 사용된 aluminum sec-butoxide와 aluminum iso-porpoxide는 Alfa 제품의 Al(OC₄H₉)₃와 Al(OC₃H₇)₃를 사용하였으며 용매인 알콜은 James Burrough사와 Jansei 화학의 특급시약용 Iso Propyl alcohol과 sec-butanol을 사용하였으며 Acetyl Acetone은 Kokusan 화학의 CH₃COCH₂COCH₃를 사용하였다. 알루미나 졸은 3구 flask에 상온에서 알코올을 넣은 다음 aluminum alkoxide를 천천히 6~7분 동안 떨어뜨린 후 3구 flask에 내에서 합성하였다. Acetyl Acetone을 적정량 pipette을 통하여 떨어뜨렸는데 용액은 투명한 졸을 형성하기 위하여는 2시간 이상 교반하여야 하며 적절한 교반이 끝난후에 가수분해에 필요한 물을 첨가하였다. 충분한 가수분해를 위하여 1시간동안 교반하였으며 가수분해가 끝난뒤 산을 촉매로서 첨가하였다. 용액은 다시 건조기에서 83℃로 건조하였다.

2. 2 섬유화

섬유화를 위하여 원심분리 방법의 장치를 실험적으로 제작하였다. 고속으로 회전하는 몸체에 주사기를 사용해서 용액을 떨어뜨리면 몸체에 부착시킨 screen을 통해서 원판의 원심력에 의해 용액이 방사되어 섬유상태로 나오게 된다. 회전하는 원판 아래쪽에는 burner를 사용해서 몸체를 가열하였는데 이때 온도는 대략 450℃ 정도이며 원판의 회전수는 tachometer로서 측정된 결과 약 3000 rpm 정도였다. 회전수는 변압기를 이용하여 조절하였는데 회전수가 적으면 미처 섬유가 형성이 안되고 벽면에 달라붙는 현상이 일어난다.

2. 3 특성측정 및 관찰

가. pH 측정

산의 첨가량, 그리고 각 공정에서의 pH 변화를 Fisher Co., Moder 825 MP pH meter를 사용해서 측정하였으며 이때 측정조건은 25℃로 유지하였다.

나. 점도측정

시간의 경과에 따른 용액의 점도를 낮은 점도(100 centipoise)에는 cannon fensky viscometer, 높은 점도(100 centipoise 이상)에서는 Brookfield Model LVTD Digital Viscometer를 사용해 25℃로 유지된 수조내에서 측정하였다. Digital Viscometer를 사용해서 측정하는 경우 용액의 양 및 용기의 크기에 따라 값의 차이를 보이며

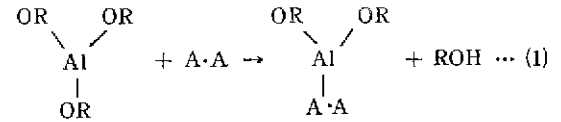
로 본 실험에서는 600 cc용기에서 거의 일정량의 용액을 넣고 측정하였으며 이때 축의 회전속도는 0.3, 0.6 그리고 1.5 rpm으로 하였다.

다. DTA/TGA

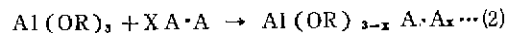
제조된 시편의 온도에 따른 반응상태와 감량을 측정하기 위하여 Tokyo Ind Co의 Gravitrionic III DTA/TGA를 사용하였으며 1,100℃까지 10℃/min의 속도로 가열하면서 측정하였다

3. 결과 및 고찰

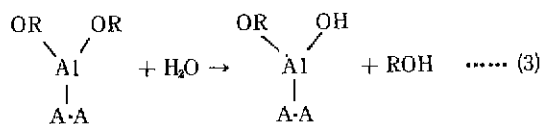
Aluminum alkoxide를 알코올에 용해시켜 Acetyl Acetone과 반응하면 다음과 같은 반응이 일어나 안정한 A·A와의 bond를 형성한다.



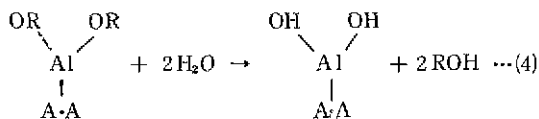
여기서 aluminum alkoxide가 aluminum sec-butoxide이든지 aluminum iso-porpoxide이든지 관계없이 다 Acetyl Acetone(A·A)화 반응이 일어나며 알코올을 용매로 사용할시 알코올의 종류와 양에 따라 반응이 달라지는데 반응이 가능한 알코올은 iso-propanol, sec-butanol 등이 있으며, 알코올의 양은 많으면 관계가 없으나 건조시 문제가 되고 아주 작은 경우 일극사이드가 용해되지 않아 적절한 양의 알코올이 요구된다 Acetyl Acetone의 양도 중요한 인자의 하나로 다음과 같은 반응에서



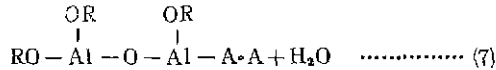
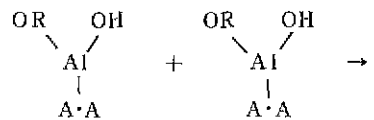
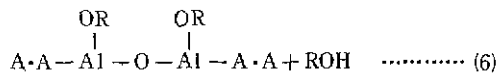
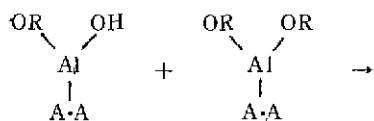
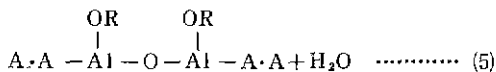
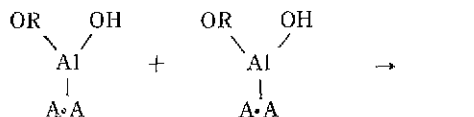
X에 따라 반응이 다르게 일어나며 X가 과다할 경우 침전물이 형성되며, 졸화가 일어나지 않으며 과다의 AA를 용해시켜서 만든 시료를 분석한 결과 Aluminum Acetyl Acetate(C₁₃H₂₁AlO₆)가 분석되었다. 따라서 Acetyl Acetone의 양은 전체 반응에서 중요한 인자의 하나이다 Acetyl Acetone화가 일어난 투명한 졸에다 물을 첨가하면 가수분해 반응이 일어나며 그 반응은 다음과 같다.



식 (3)의 반응의에도 다음과 같은 반응이 일어날 확률이 있으나, Yoldas의 가수분해 반응식 및 물의 첨가량을 고려해 본 결과 식 (3)의 반응이 일어날 확률이 가장 높은 것으로 생각되며, 이 때까지 층의 분자구조에 대한 연구가 확실하게 규명되어 있지는 않으나 앞으로 화학분석기기를 사용하여 분석할 예정이다.



가수분해된 용액은 산을 첨가하여 고분자 형태의 졸을 형성시키는데 이때 고려되는 반응은 다음과 같다.



식 (5)의 반응은 이산적인 고분자화 반응이며, 식 (6)은 가수분해가 일어나지 않은 미 반응물이 고분자화 되는 반응식이며, 식 (7)의 Acetyl Acetone 화가 되지않은 미 반응물이 고분자가 되는 식이다 이때 촉매로서 첨가되는 신의 종류는 Yoldas가 기술한 강산 즉 염산, 질산등이 적합하며 이 실험에서는 염산을 사용하였으며, 질산을 사

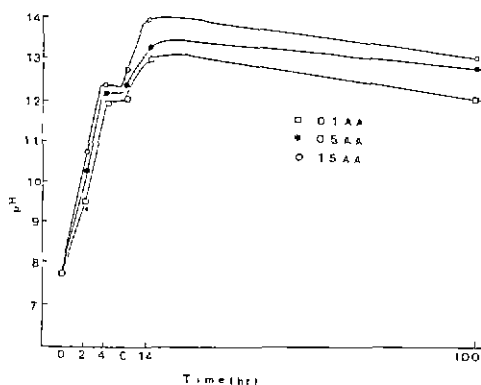


Fig.1. pH of the alumina sol with different amount of Acetyl Acetone content (mole).

용하여도 같은 결과를 나타내었다. Table 1은 알콜양, Acetyl Acetone 양, 물의 양에 따른 변화를 Aluminum sec-butoxide와 Aluminum iso-propoxide에 대하여 나타내었으며 Al-sec-butoxide인 경우에는 alkoxide 1mole에 대하여 알콜을 4mole, Acetyl Acetone 0.5mole, 물 1mole, 염산 0.0015mole이 투명한 졸을 얻기에 적합한 조성이었으며 Al-iso-propoxide인 경우에는 alkoxide 1mole에 대하여 알콜 8mole, Acetyl Acetone 1mole, 물

Table 1 The Variation of Alcohol, Acetyl Acetone, Water Content in the Alkoxide

Al-sec-butoxide	isopropanol	A. A	H ₂ O	HCl	Condition
1	2	0.5	1	0.0015	×
1	4	0.5	1	0.0015	○
1	8	0.5	1	0.0015	×
1	4	0.1	1	0.0015	×
1	4	0.8	1	0.0015	×
1	4	0.5	0.25	0.0015	△
1	4	0.5	1.5	0.0015	×
Al-iso-propoxide					
1	4	1	1	1.31	×
1	8	1	1	1.31	○
1	10	1	1	1.31	△
1	8	0.5	1	1.31	×
1	8	1.5	1	1.31	△
1	8	1	0.25	1.31	△
1	8	1	1.5	1.31	×

× ; bad ○ , good △ ; poor

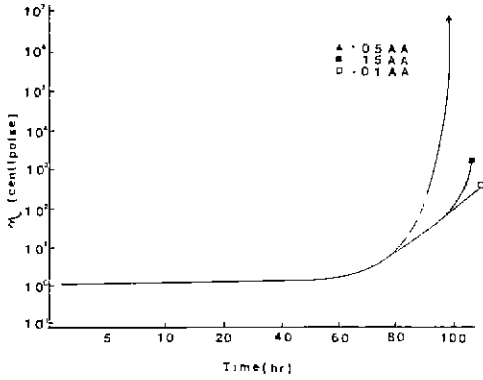


Fig 2 Viscosity of the alumina sol with different amount of Acetyl Acetone content (mole).

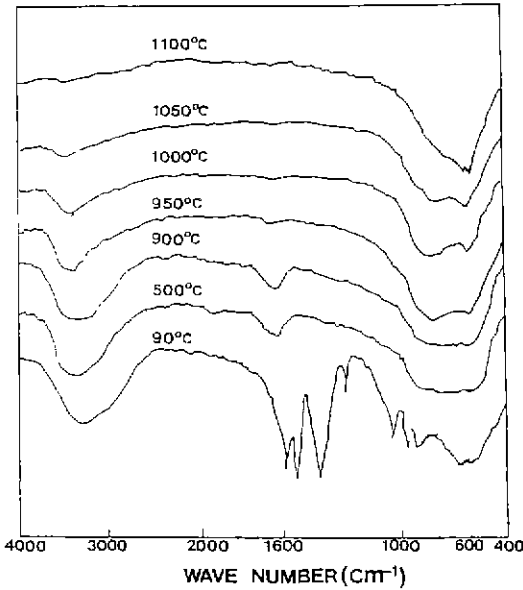


Fig.3. FT-IR spectra of the alumina gel calcined at various temperature.

1 mole, 염산 1.31 mole 이 적합하였다.

Fig.1은 Al-sec-butoxide 에서 Acetyl Acetone 의 첨가량에 따라 졸의 pH 변화를 나타내고 있다 시간이 지남에 따라 pH 가 증가하고 있는데 이것은 Acetyl Acetone 화 반응 및 가수분해 반응에서 ROH 의 생성으로 인하여 OH⁻기가 증가함과 일치함을 보여주고 있으며 또한 aluminum complex 에서 OH⁻기의 증가와 관계가 있다고

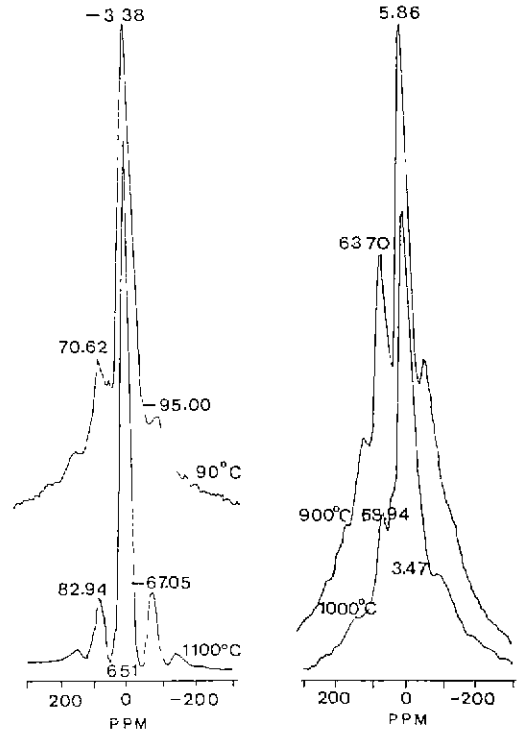


Fig.4. Al²⁷-NMR spectra of the alumina gel calcined at various temperature.

보여진다. 그러나 고분자화 반응에서는 염산의 영향과 함께 물의 생성으로 인하여 pH 가 다소 감소하나 농축과정에서는 다시 pH 가 증가하여 겔화가 될 경우에는 약 13.5 까지 증가하는 경향을 보여주고 있다. Acetyl Acetone 이 과량 첨기되었을 경우, ROH 의 증가로 인하여 pH 가 증가하고 소량 첨기되었을 경우 ROH 의 감소로 인하여 pH 가 약간 감소하였으나, 경향은 거의 비슷하며 pH 의 변화도 급격한 변화는 일어나지 않았다. 물의 양이 과량인 경우 급격한 겔화반응이 일어나며, 또한 pH 역시 급격히 증가하고 있으며 이 경우에는 가수분해 반응에 의하여 모든 Alkyl 기가 가수분해되어 ROH 를 형성하는 것으로 생각되어진다. Fig 2 는 알루미늄나졸의 시간에 따른 점성의 변화를 나타내었으며 일정한 시간이 지난 후 점성이 급격히 증가하여 겔화가 일어났으며 방사하기에 적당한 점도는 약 7000 poise 가 되었다. 수용액에서 합성한 알루미늄나졸은 Ultrasonic Vibration 에 의하여 증가된 점성이 감소하거나 혹은 용매의 첨가에 의하여 다시 해교가 되어 colloidal sol로 판명되었으나, 본 실험에서의 졸은

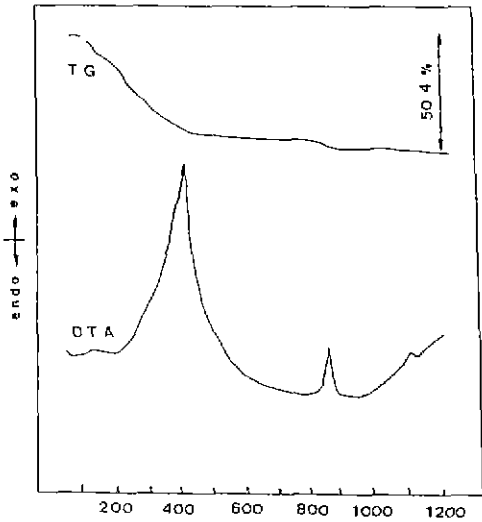


Fig.5. DTA/TGA of the alumina gel.

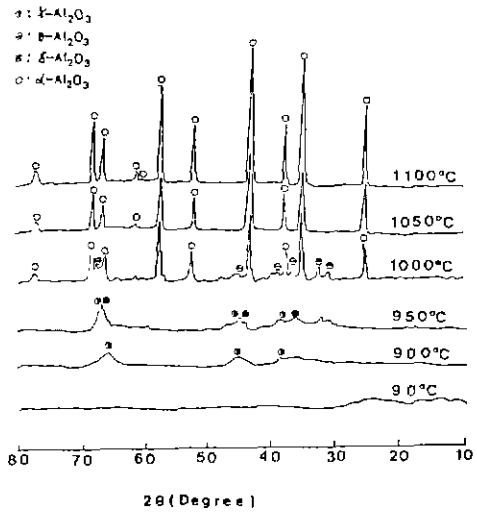


Fig.6. XRD patterns of the alumina gel calcined at various temperature.

Ultrasonic Vibration에도 점성이 감소되지 않으며, 또한 용매의 첨가에도 해교가 되지 않는 그 상태로 남아있어 colloidal sol이 아닌 polymeric sol로 생각 되어진다. Acetyl Acetone의 양이 과량이거나, 부족한 경우에는 졸-겔 변화가 적절히 일어나지 않아 점성의 증가가 보이지 않는다. FT-IR의 분석결과를 온도에 따라 표시한 그림이 Fig.3에 보여진다. 3450 cm^{-1} 와 1600 cm^{-1} 의 피이크는 H-O-H stretching과 O-H bending에 의해 나타나는 피이크인데 얼커리에 의하여 분자수는 거의 소멸되고 약간의 구조수 피이크는 나타나 구조수는 완전히 해리되지 않고 남아있음을 알 수 있다. 90°C 의 피이크는 Acetyl Acetone이 과량 포함된 Aluminum Acetyl Acetate의 피이크와 완전히 구분되며 또한 수용액에서 합성한 피이크와 비교하여 보인 1600 cm^{-1} 와 800 cm^{-1} 사이에 나타나는 Acetyl Acetone과 관계되는 피이크가 다르며 얼커리 후에는 유기물의 분해에 따라 위의 피이크들은 소멸되어 같은 결과를 나타낸다. Fig.4는 Magic angle spinning ^{27}Al NMR을 사용하여 온도에 따른 NMR의 영향을 나타낸 것으로 표준물질은 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 를 사용하였다. 0 ppm 부근에서 나타나는 피이크는 octahedral aluminum을 나타내며 -70 ppm 과 80 ppm 부근에서 나타나는 피이크는 tetrahedral-coordinated aluminum을 나타낸다. 90°C 에서는 octahedral peak가 주종을 이루다가 900°C 에서

tetrahedral이 상당히 증가하는 것을 보여주고 있는데 이것은 γ -alumina가 900°C 근처에서 전이됨에 따라 나타나며 1100°C 에서는 다시 octahedral이 주종을 이루고 있는데 이것은 α -alumina인 것으로 판명되었다 Fig.5는 DTA/TGA 분석 결과이며 약 90°C 에서 흡열 피이크를 관찰할 수 있는데 이 피이크는 잔류의 물이 증발되면서 나타나는 피이크이며 400°C 부근에서 나타나는 아주 큰 발열 피이크는 유기물이 연소되면서 나타나는 피이크이다. 870°C 부근에서는 나타나는 발열 피이크는 잔여유기물의 연소에 나타나는 피이크이며 1100°C 부근의 발열 피이크는 α - Al_2O_3 의 전이에 의하여 나타나는 피이크이다. TGA에서는 물의 증발과 유기물의 연소가 각각 100°C , 400°C 까지 나타나며 약 870°C 에서 잔여 유기물의 연소에 의한 감량이 나타나며 전체 중량감소는 $50.4\text{ wt}\%$ 의 감소가 나타났다 Fig.6은 X-ray 회절분석의 결과이며 처음에는 Amorphous 상태였으며 900°C 부근에서 γ - Al_2O_3 가 처음 나타났으며 950°C 부근에서 δ - Al_2O_3 가 부분적으로 전이하였으며 1000°C 에서는 α - Al_2O_3 와 θ - Al_2O_3 상이 나타났다 1050°C 이상에서는 α - Al_2O_3 가 주된 상으로 나타났다. Fig.7은 방사한 후의 알루미늄 함유의 미세구조를 관찰한 사진이다 섬유는 평균직경은 약 $70\text{ }\mu\text{m}$ 이며 alumina crystal의 성장을 fiber 내에서 볼 수 있으므로 다결정질 알루미늄 함유가 SEM 사진에서 확인되었다.

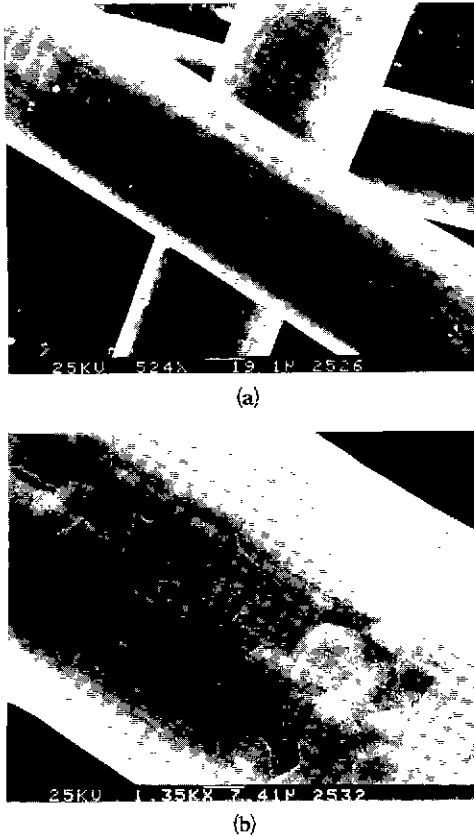


Fig. 7. SEM photographs of alumina fiber.
a) 524 X, b) 1350 X

4. 결 론

Aluminum alkoxide를 출발물질로 하여 sol-gel process를 이용하여 alumina fiber precursor sol을 만든 다음 섬유 방사장치를 실험실적으로 제조하여 다결정 알루미늄 섬유를 개발하였으며 본 실험을 통하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. Aluminum alkoxide를 알콜 용매를 이용하여 acetyl Acetone과 반응시키면 alkoxide 중의 alkyl기와 Acetyl Acetone과의 치환반응이 일어나 안정한 Acetyl Acetone 결합을 갖는 aluminum complex를 형성하며, Acetyl Acetone의 양이 과량 첨가되면 aluminum acetyl acetone의 침전물이 형성되어 Clear sol을 생성시킬 수 없으므로 Acetyl Acetone의 첨가량이 중요한 영향을 끼

치며 Al-sec-butoxide인 경우에는 alkoxide 1 mole에 0.5 mole이 적합하며 Al-iso-propoxide인 경우에는 1 mole이 적합한 양으로 나타났다.

2. 가스분해반응 및 중합반응에 필요한 물과 산의 양이 과량 첨가되면 급격한 겔화 반응이 일어나며, 적당한 물과 산의 양은 Al-sec-butoxide인 경우에는 1 mole과 0.0015 mole, Al-iso-propoxide인 경우에는 1 mole과 1.31 mole으로 나타났다.

3. 여기서 얻은 알루미늄나 졸은 수용액에 의한 colloidal 졸과 비교하여 Polymeric로 생각되며 알루미늄나 섬유를 제조하기 위하여는 colloidal sol보다는 Polymeric sol의 합성이 필요하므로 본 실험에서 alumina polymeric sol을 합성하는데 성공하였다

4. FT-IR, NMR, DTA 등의 분석결과 90°C 건조시의 졸은 중래의 졸과 다른 특성 피크를 나타내었으나 고온 열처리 후에는 α -Al₂O₃로의 전이과정이 유사함을 나타내었다. 제조된 알루미늄나 섬유는 알루미늄나 입자들이 응집된 다결정체이다.

REFERENCES

1. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaus, "Metal Alkoxides", 12-41 Academic Press (1978).
2. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** (3) 289-290 (1975).
3. B. E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxide and Bayerite Conversion", *J. Appl. Chem. Biotech.* **23** 803-809 (1973).
4. B. E. Yoldas, "Alumina Gels that Form Porous Transparent Al₂O₃", *J. Mater. Sci.*, **10** 1856-1860 (1975).
5. D. P. Partlow, B. E. Yoldas, "Colloidal Versus Polymer Gels and Manolithic Transformation in Glass-forming Systems", *J. of Non-Cryst. Solids* **46** 153-161 (1981).
6. M. J. Morton et al, "Fibers", Brit. Patent. 1360197 (1974).
7. J. S. Kanworthy et al, "Production of Fibers", Birt. Patent 1470292 (1977).