

## 졸-겔법에 의해 합성된 단분산 구형 Mullite 미분체의 결정화와 구조특성에 관한 연구

황운연, 이남진, 박형상, 윤호성\*  
서강 대학교 화학공학과, 한국자원연구소\*

### A study on the crystallization and structural characterization of monodispersed and spherical Mullite powders synthesized by Sol-Gel Method

Un-Yeon Hwang, Nam-Jin Lee, Hyung-Sang Park, Ho-Sung Yoon\*  
Dept. of Chemical Engineering, Sogang University  
Korea Institute of Geology, Mining & Materials\*

#### 서론

지각을 구성하는 화학성분중 가장 많은 양을 차지하는 것이 실리카( $\text{SiO}_2$ )이고, 그 다음이 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로서 이 두성분이 전체의 2/3 이상을 차지하고 있다. Mullite는 이 두 성분( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )계중 상압에서 유일하게 안정한 상태로 존재하는 화합물이다. 화학양론조성은  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 으로 대표되지만  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  까지 폭넓은 범위를 갖는다.

Mullite는 용점이 비교적 높고, 열팽창율과 열전도율 그리고 유전율은 낮은 특성을 갖고 있다. 화학적 성질로서는 약한 산성 산화물로서 HF나 알칼리성 용액에 의해서 침식을 받지만 용융 glass나 slag에 대한 내식성이 크다. 이와 같은 성질을 이용하여 Mullite 세라믹스는 내화물, 이화학용기기, 열전대 보호관 등에 이용되고 있고, 최근에는 고온구조재료, 광학재료, 전자기기용 재료로서도 주목되고 있다[1].

#### 이론

지금까지 Mullite 미분체를 제조하는 방법으로 금속 알콕시드의 가수 분해와 축합중합 반응을 이용하는 Sol-Gel법, 실리카졸과 알루미나졸과의 혼합에 의한 졸 혼합법, 공침법, 수열법, 분무 열분해법이 이용되었지만, 혼합의 불균일에 기인한 유리상의 생성으로 고순도의 mullite 합성은 힘들었다. 특히, 금속 알콕시드로부터 화학양론조성에 맞는 Mullite 미분체를 합성하는 경우 알루미늄과 규소 알콕시드의 가수분해 속도 차이 때문에 원하는 조성의 Mullite 분체를 합성하기가 어려웠다.

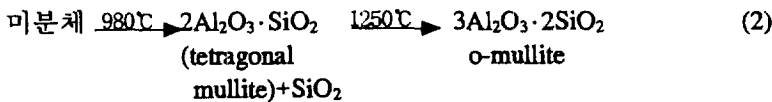
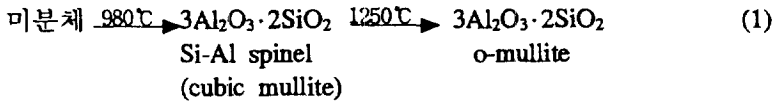
일반적으로 규소 알콕시드를 질산이나 염산 혹은 암모니아를 촉매로 사용하여 미리 부분 가수분해를 하고, 알루미늄 알콕시드와 반응시켜, Al-O-Si 결합을 갖는 복합 알콕시드를 합성함으로써 두 알콕시드의 가수분해 속도차이 문제를 해결하여[2] 원하는 화학양론조성의 mullite 미분체를 합성 할 수 있으나, 부분 가수분해법 만으로는 Mullite 분체의 입자 형태, 입도 분포, 입경 및 응집 상태등의 조절은 어렵다.

따라서 본 연구는 복합 용매(Octanol, Acetonitrile)와 부분 가수분해법을 통하여 가수분해 속도가 서로 다른 두 알콕시드(Al, Si Alkoxide)를 전구체로 사용하여 단분산 구형 mullite 미분체를 합성하였으며, 합성된 미분체를 소성 온도에 대한 열시차 분석(DTA), X선 회절분석(XRD), 적외선 분광법(FTIR)을 통하여 mullite 미분체의 결정화 과정과 결정성 변화에 대하여 고찰하였다.

1. 단분산 구형 미분체의 합성

복합 용매내에서의 단분산 미분체의 합성은 용매에 대한 알콕시드와 물의 용해도와 친화성의 차이를 이용한 것이다. 즉, 복합알콕시드를 용해한 n-Octanol 용액에 물을 용해한 Acetonitrile 용액을 첨가하면, 물분자는 친수성 용매인 Acetonitrile에 용매화되고, 복합 알콕시드는 Octanol에 용해되어 있는 부분과 droplets 형태를 취하는 부분으로 나뉜다. 그러므로 물 분자와 복합 알콕시드와의 접촉에 어려움이 있어 가수분해 속도가 감소하게 된다. 따라서 위의 공정에 의해 가수분해 속도가 빠른 금속 알콕시드로부터 단분산 미분체를 얻을 수 있다.

2. Mullite 생성공정



**실험방법**

1. 합성

상온에서 Tetraethylorthosilicate(이하 TEOS)를 Octanol에 첨가한 후, 희석된 질산 수용액을 첨가하고, 50°C에서 24시간 동안 TEOS에 대한 부분 가수분해 반응을 행하였다. 그리고 Aluminium sec-butoxide(이하 ASBD)를 첨가하고 80°C에서 24시간 동안 환류하면서 Al-Si 복합 알콕시드를 제조하였으며, Al과 Si의 몰비는 3:1로 하였다. 복합 알콕시드 제조 후, 용액을 40°C로 냉각하고 HPC가 용해된 Octanol을 첨가하였다. 이 용액에 물, Octanol, Acetonitrile 혼합 용액을 첨가하고, 1분간 교반 시킨 후 1시간 동안 항온을 유지하면서 반응시켰다. 반응 종료후 입자는 filtering에 의하여 분리하였다. 분리된 입자는 에탄올로 수회세척한 후 100°C에서 24시간 건조하였다.

HW1S ([H<sub>2</sub>O]/[TEOS] = 0.67, ASBD:천천히 첨가)

HA3S ([H<sub>2</sub>O]/[TEOS] = 2, ASBD:천천히 첨가.)

2. 분석

1. X선 회절 분석

미분체의 상전이를 확인하기 위하여 조성과 소성 온도 변화에 대한 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku, Cuk α, 30KV, 20mA)를 이용하여 상분석을 행하였다. 격자상수는 소성분말에 대한 X선 회절 분석에 의해서 구한 2θ 값을 d값으로 환산하여 측정하였다.

2. FTIR 분석

미분체의 결합 상태와 온도에 따른 결합 상태의 변화를 알아보기 위하여 각 온도별로 열처리한 미분체를 KBr pellet 법으로 FT-IR분광기를 사용하여 분석하였으며 측정 범위는 400~4000cm<sup>-1</sup>의 파수였다.

3. DTA(열시차 분석)

합성된 분말의 열분해 특성을 관찰하기 위하여 DTA(DuPhon 2000 Differential Thermal Analysis, 승온속도 5°C/min, 분위기:Ar) 실험을 하였다.

## 결과 및 고찰

Fig.1은 TEOS의 부분 가수분해 반응에 사용된 물의 양과 복합 알콕시드를 생성하기 위하여 사용된 ASBD의 첨가 속도에 대한 열시차 분석(XRD)곡선을 나타내고 있다. 일반적으로 980°C 부근에서의 발열 Peak는 Cubic-mullite(이하 C-mullite), Al-Si spinel 구조, SiO<sub>2</sub>가 공존하고 있음을 의미하고 peak의 크기는 Al과 Si 성분의 균일한 혼합에 비례한다고 알려져있다[3]. (Al-O-Si의 균일도가 높을수록 peak가 높아진다.) 1250°C에서의 발열 peak는 spinel 상이 Orthorhombic mullite(이하 O-mullite)로 전환됨을 나타낸다. 그리고 Kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O)에 대한 연구에 의하면 1150°C 부근에서의 발열 peak는 Aluminosilicate 상(Amorphous)의 O-mullite로의 상전이를 나타낸다고 알려져 있다. Fig.1에 의하면 TEOS의 부분 가수분해에 적은 양의 물이 사용되고, 또한 ASBD를 천천히 첨가할수록 980°C 부근에서의 발열 peak가 높은 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 물의 양이 적으면 TEOS끼리의 축중합에 의한 결합을 방지할 수 있으며, ASBD를 천천히 첨가하면 -Al-O-Al-O-Al-의 결합을 방지하여 균일한 복합 알콕시드를 생성할 수 있기 때문이라고 사료된다. Fig.1에 의하면 본 연구에서 생성된 입자는 공정 (1)에 의하여 mullite화 하며 균일한 복합 알콕시드가 생성될 수록 좀 더 낮은 온도에서 O-mullite가 생성됨을 알 수 있다.

Fig.2는 비정질 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 미분체(71.8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 열처리에 따른 상변화를 나타내고 있다. HA3S는 1100°C에서 O-mullite와 spinel상이 같이 나타났으나, HA3의 경우는 spinel상만 나타났다. 일반적으로 Cubic-mullite나 tetragonal-mullite가 결정성이 우수한 O-mullite로의 상전이는 (1 2 0)과 (2 1 0)면에 해당하는 XRD peak (2θ = 25.96, 26.26)의 분리로 확인할 수 있는데, HA3S에 의해서 생성된 미분체는 1100°C에서 O-mullite가 생성됨을 보였으나 HA3는 1300°C 이상에서 O-mullite가 생성됨을 알 수 있다. 따라서 DTA실험에서도 확인하였듯이 HA3S에 의해서 생성된 미분체가 HA3에 의해서 생성된 미분체 보다 좀 더 균일한 Al-O-Si 결합을 갖고 있을 것으로 사료된다. 그리고 HA3S 나 HA3에 의해서 생성된 미분체는 소성 온도가 상승함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있다.

Table 1은 Mackenzie[4]에 의해서 분석된 이상적인 mullite에 대한 이론적 흡수대이며, Fig.3은 본 연구에서 생성된 미분체의 소성 온도에 따른 FTIR 곡선이다. 건조한 Al-Si계 비정질 분체의 스펙트럼은 비정질 SiO<sub>2</sub> 분말이나 Boehmite gel의 스펙트럼과는 차이를 나타내고 1100°C에서 열처리한 Al-Si계 비정질 미분체의 스펙트럼과 유사함을 보이고 있다. 이러한 결과는 Al-Si계 비정질 미분체는 단산히 SiO<sub>2</sub>와 알루미늄 수산화물의 혼합물이 아니라 구조내에 -Al-O-Si- 형태의 화학 결합을 형성하고 있음을 나타내는 것이다. 1300°C 이상에서 소성한 미분체의 경우는 이론적으로 계산한 주파수와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig.4는 mullite 분말을 1200°C 이상에서 소성하였을 경우 분체의 격자 상수의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 mullite는 결정성이 우수한 O-mullite의 생성량이 증가할수록 a<sub>0</sub>와 c<sub>0</sub>의 값은 감소하며 b<sub>0</sub>의 값은 증가하게 되며, 특히 a<sub>0</sub>의 변화 폭이 가장 크다. 본 연구에서 합성된 미분체도 b<sub>0</sub>와 c<sub>0</sub>의 변화는 크지 않으나 a<sub>0</sub>의 값은 소성 온도 증가에 따라 감소함을 보였으며 1600°C에서의 값은 (a<sub>0</sub> = 7.5561 Å, b<sub>0</sub> = 7.7012 Å, c<sub>0</sub> = 2.8873 Å)은 이론값(a<sub>0</sub> = 7.545 Å, b<sub>0</sub> = 7.689 Å, c<sub>0</sub> = 2.8842 Å)[5]에 근사함을 알 수 있다.

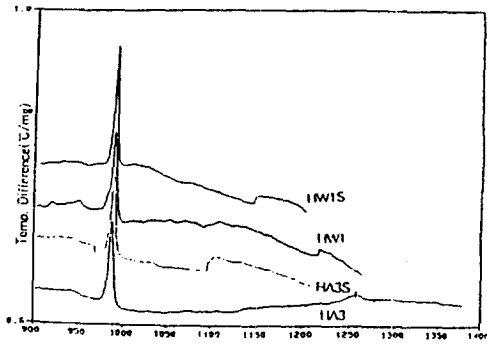


Fig. 1 DTA curve of monodispersed mullite precursor powder

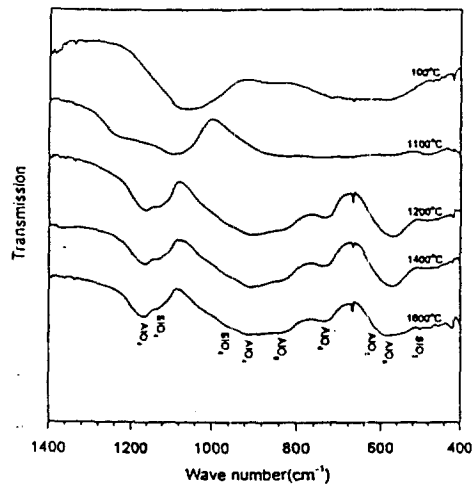


Fig. 3 Change of IR spectra for HA3 Mullite powders at temperature indicated

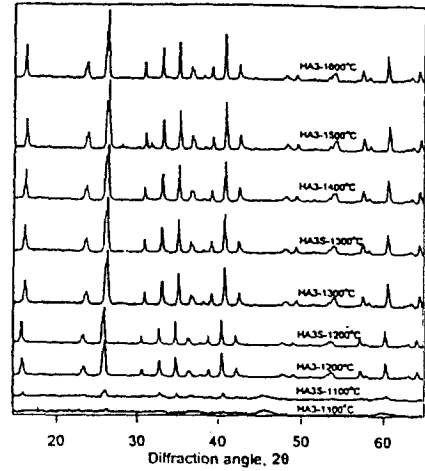


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of mullite powders at Temperature indicated

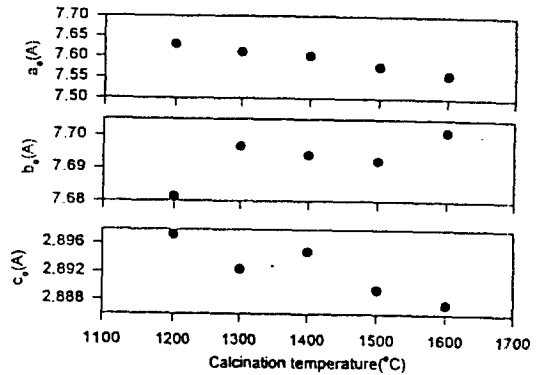


Fig. 4 Change of the lattice parameter of HA3S mullite powders

Table I Observed and Calculated Infrared Frequencies of Mullite

$\bar{\nu}_{obs}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_{calc}$ (cm <sup>-1</sup> )	Species	Assignment
1165	1175	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\nu_2$ (AlO)
1125	1110	F <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	$\nu_2$ (SiO)
950	932	A <sub>1</sub> (SiO <sub>4</sub> )	$\nu_2$ (SiO)
850 (broad)	860	A <sub>1</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\nu_2$ (AlO)
	814	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\delta_2$ (OAlO)
730	725	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\delta_2$ (OAlO)
598	597	E <sub>g</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\nu$ (OAlO)
548	550	F <sub>2</sub> (AlO <sub>4</sub> )	$\nu$ (AlO)
498	485	F <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	$\delta_2$ (OSiO)

**참고문헌**

1. Aksay, I. A., Dabbs, D. M. and Sarikaya, M. : J. Am. Ceram. Soc., 74, [10], 2343 ~ 58 (1991)
2. Hirata: Yogyo-Kyokai-Shi, 93, [1] (1985)
3. Chakravorty, A.K., and Ghosh, D.K., J. Am. Ceram. Soc. 71, 978 (1988)
4. Mackenzie, K.J.D. J. Am. Ceram. Soc. 55, 68 (1972)
5. Cameron, W.E., Am. Ceram. Soc. Bull., 56 (11) 1003 (1977)