

**Sol-Gel 법에 의한  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  계 다공성 결정화 유리의 제조:**  
**(II) Sol-Gel 법에 의해 제조된  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  계 괴상겔의 결정화**

조훈성 · 양중식\*

마산전문대 환경관리과

\*경희대학교 화학과

(1995년 1월 11일 접수)

**Preparation of Glass-Ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  System  
by Sol-Gel Technique:**  
**(II) Crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  Monolithic Gel  
Prepared by Sol-Gel Method**

H. S. Cho and J. S. Yang\*

Masan Junior College

\*Kyung Hee University

(Received January 11, 1995)

**요 약**

금속알콕시드를 사용한 sol-gel 법으로 저열팽창성의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  계 결정화 유리를 제조하기 위하여 균열이 없는 다공성의 괴상겔을 만들고 이를 열처리하여 결정화를 시켰다. 시차열분석에 의하면  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  조성에 6.05%의  $\text{TiO}_2$ 를 함유시킨 겔체가 결정화에 가장 적합한 것으로 나타났으며 이 시료의 결정화를 위한 활성화 에너지는 101.14 kcal/mol이었다. X-선 회절분석결과 850~1000°C에서 열처리한 시료의 생성결정상은  $\beta$ -eucryptite와 quartz의 solid solutions 및  $\beta$ -spodumene과 quartz의 solid solution 임이 확인되었다. 건조겔을 850°C에서 열처리한 경우 비표면적, 기공부피 및 평균기공 반지름이 185 m<sup>2</sup>/g, 0.19 cc/g 및 20.8 Å으로 미세기공을 가진 다공성의 괴상 소결체를 제조할 수가 있었다. 건조겔을 850°C에서 1시간 동안 열처리한 결정화 유리의 열팽창 계수는 조해제가 첨가되지 않은 경우는  $67 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로서 비교적 큰 값을 나타내었으나, 조해제가 첨가된 시료의 열팽창 계수는  $6.7 \sim 22 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 로 저열팽창성을 가진 LAS 계 결정화 유리임이 판명되었다.

**ABSTRACT**

The monolithic dry gels of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  system were prepared by the sol-gel technique using metal alkoxides as starting materials to obtain monolithic glass-ceramics at low temperature without melting. Activation energy for the crystal growth of the gel with 6.05%  $\text{TiO}_2$ , nucleating agent, for the preparation of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  system glass-ceramic was 101.14 kcal/mol. As a result of the analysis of DTA & XRD, it was confirmed that the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  system glass-ceramic was the most efficient when 6.05%  $\text{TiO}_2$ , nucleating agent, was added.  $\beta$ -eucryptite solid solution crystals and  $\beta$ -spodumene solid solution crystals were detected in the sample heat treated above 850°C. The sintered gel heat treated at 850°C had the specific surface area of 185 m<sup>2</sup>/g, the pore volume of 0.19 cc/g and the average pore radius of 20.8 Å. This shows that the sintered gel is also comparatively porous material. In temperature range of 25~850°C thermal expansion coefficient of the specimen which was crystallized for 10 hrs at 850°C was  $6.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , which indicated that the crystallized specimen was turned out to be the glass-ceramic with low thermal expansion.

**Key words:** Sol-gel method, Lithium aluminosilicate glass-ceramics, Crystallization, Porous material, Low thermal expansion

## 1. 서 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  계(이하 LAS 계라 함) 결정화유리는 열팽창계수가 매우 작고 열충격에 강할 뿐 아니라 내열성이 우수하여 가스나 석유스토브의 열선투과부품, 방화창, 내열고급식기, 내열조리기, 전자렌지용 접시, 그리고 반사망원경의 기체 및 지지봉 등에 많이 사용되고 있다. LAS 계 결정화유리는 주성분으로서 열팽창계수가 매우 작은  $\beta$ -spodumene( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) 결정이나 열팽창성이 음의 계수를 갖는  $\beta$ -eucryptite( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) 결정이 유리 중에 포함되어 있기 때문에 조성에 따라  $-5\sim 10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  정도의 매우 작은 열팽창계수를 가지게 된다<sup>1)</sup>. 한편 열팽창계수가  $5.0\sim 8.0\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  로서 저팽창성을 가진 대표적인 재료인 용융석영유리는  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  에서 장시간 가열하면 표면실투에 의해 취화되기 쉬운 단점을 가지고 있는데 반하여 LAS 계 결정화유리는  $1000\sim 1100^\circ\text{C}$  에서 장시간 가열해도 성질의 변화가 작은 장점을 가지고 있다<sup>2,3)</sup>.

LAS 계 결정화유리의 용융법에 의한 제조는 원료를 혼합하여 용점 이상의 높은 온도인  $1500\sim 1600^\circ\text{C}$  에서 용융시켜 급냉, 고화한 후 재가열하여 결정화시키는 방법으로서 조해제의 첨가에 의해 결정화를 촉진시킬 수 있다. 그러나 용융법에 의한 LAS 계 유리의 제조는  $1500\sim 1600^\circ\text{C}$  의 고온을 필요로 하며 용융시 온도가 상승할수록 lithium 산화물이 휘발하여 조성의 변화를 가져오고 냉각할 동안에 실투현상이 잘 일어난다는 문제점을 가지고 있다<sup>4)</sup>. 그런데 금속의 유기 또는 무기화합물의 균일용액을 가수분해시켜 겔을 합성하고 이를 저온에서 소결하여 유리나 세라믹스를 제조하는 방법인<sup>5)</sup> 졸-겔법에 의하여 LAS 계 겔체를 합성하고 이를 열처리하여 결정화유리를 제조할 경우에는 용융법보다 훨씬 낮은 온도인  $700\sim 1000^\circ\text{C}$  사이에서 제조할 수 있어 조성의 변화와 실투가 일어나는 문제점을 피할 수 있다. 그러나 졸-겔법으로 겔체 및 결정화유리의 합성을 할 경우 용매를 함유한 겔을 건조하고 열처리하는 과정에서 겔체의 균열이 일어나기 쉬운 문제점이 있다. 또한 졸-겔법으로 합성한 LAS 계 겔체를 열처리하여 LAS 계 결정화유리를 제조함에 있어 조해제의 첨가가 결정화 및 저열팽창성에 미치는 영향과 졸-겔법으로 제조된 LAS 계 겔체의 열처리온도에 따른 기공특성의 변화에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 먼저 균열이 없는 피상의 LAS 계 건조겔체를 전보<sup>6)</sup>에서 연구한 결과에 의해 합성하고, 건조겔을 열처리하여 결정화유리가 형성될 때 조해제가

결정화온도 및 생성결정상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시차열 분석과 X-선 회절분석 및 적외선 분광 분석을 시행하였으며 또한 열팽창 측정장치를 사용하여 제조된 결정화 유리의 열팽창계수를 측정하였다. 그리고 건조겔의 열처리로 얻어진 소결겔의 열처리온도에 따른 비표면적, 기공분포도 및 기공부피 등의 기공특성의 변화를 살펴보아 졸-겔법으로 새로운 기능성 재료로서 저열팽창성과 열충격에 강한 촉매용 담체 및 다공성 재료로서 이용될 수 있는 LAS 계 건조겔 및 기능성 LAS 계 결정화유리를 공업적으로 제조하는데 필요한 기초자료를 얻는데 그 목적을 두었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발용액의 조제와 건조겔의 제조

졸-겔 법에 의하여 LAS계 결정화유리를 합성하기 위한 출발물질로서는 일반적으로 사용되는 금속알콕시드 즉 tetraethylorthosilicate(이하 TEOS라 함)과 aluminum sec-butoxide, lithium methoxide를 사용하여 기본 산화물 조성은 spodumene의 mole 조성과 동일한  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$  가 되게 하고, 조해제인  $\text{TiO}_2$ 는 titanium isopropoxide(이하 TIP라 함)를 사용하여 기본조성에서 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 그리고 0.5 mole로 변화시켜 첨가하였다. 이러한 조성의 LAS 계 겔체 및 결정화유리의 제조를 위한 금속알콕시드 출발용액의 조성은 Table 1과 같고, 이때 LAS 계 결정화유리의 산화물 중량비를 나타낸 것이 Table 2이다.

TIP의 첨가량을 변화시킨 Table 1의 출발용액의 겔화 반응을 위한 물의 첨가량은 혼합 금속알콕시드 용액의 가수분해시 필요한 이론량의 4배로 하여 전보<sup>6)</sup>와 동일한 방법으로 가수분해와 중축합반응을 진행시키고 균열이 발생하지 않게 건조하였다.

### 2.2. 겔의 열처리와 결정화

$180\sim 550^\circ\text{C}$  사이에서  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여  $550^\circ\text{C}$  에서 10시간 유지한 후,  $550\sim 700^\circ\text{C}$  까지  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하고  $700^\circ\text{C}$  에서 10시간 유지한다. 그리고 열분석결과를 참고하여  $750, 800, 850, 900$  및  $1000^\circ\text{C}$  에서 1, 3, 5, 10시간 동안 열처리를 실시하였는데 각 온도까지의 승온속도는  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 이와 같은 열처리과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.3. 분석과 측정

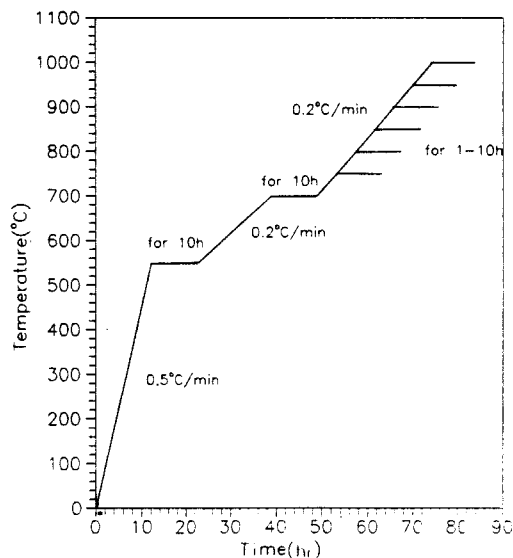
#### 2.3.1. 시차열분석

**Table 1.** Compositions of the Starting Metal Alkoxide Solution with Various Titanium Iso-propoxide Contents in  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$  System.

Sample No.	Starting Material (mol)						
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	Li-metal	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
T0	0.1	0.05	0.05	0.0000	0.6	2	0.15
T1	0.1	0.05	0.05	0.0025	0.6	2	0.15
T2	0.1	0.05	0.05	0.0050	0.6	2	0.15
T3	0.1	0.05	0.05	0.0075	0.6	2	0.15
T4	0.1	0.05	0.05	0.0100	0.6	2	0.15
T5	0.1	0.05	0.05	0.0125	0.6	2	0.15

**Table 2.** The Oxide Composition in the Starting Metal Alkoxide Solution.

Sample No. Component	Calculated oxide composition (%)					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
$\text{SiO}_2$	64.58	63.22	61.92	60.67	59.47	58.32
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27.37	26.81	26.26	25.73	25.22	24.73
$\text{Li}_2\text{O}$	8.03	7.89	7.70	7.54	7.39	7.25
$\text{TiO}_2$	0.00	2.10	4.12	6.05	7.91	9.69



**Fig. 1.** Heating schedule of the sintering process for conversion of the gel into glass-ceramics.

시차열분석은 지름 5 mm, 높이 2 mm의 원통형 과상 시료를 백금홀더에 넣어 rate of recording : 150 mm/hr, range of heating rate : 2~20°C/min, pressure : 760 mmHg의 공기분위기에서 15~1000°C 에 이르는 온도범위까지 열분석장치(Model TAS-100, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다.

### 2.3.2. X-선 회절분석

소결겔 및 결정화유리의 생성결정상을 확인하기 위해 약 325 mesh의 시료에 대해 X-선 회절분석장치(Model D/max IIA, Rigaku, Japan)로 target은 Cu, filter는 Ni를 사용하여 tube voltage는 30 kV, current는 20 mA로 하여 측정하였다.

### 2.3.3. 적외선분광분석

겔의 열처리온도에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위하여 적외선 분광분석기(Model IFS 66, Bruker, England)를 사용하여 KBr pellet 법으로 500~4000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 흡수스펙트럼을 조사하였다.

### 2.3.4. 비표면적 및 세공분포측정

LAS 계 겔체 및 소결체의 비표면적 및 세공분포를 측정하기 위하여 질소흡탈착장치(제작)를 사용하여 질소 가스 흡착법으로  $10^{-4}$  Torr의 압력에서 출발하여 질소의 흡탈착 후 5분 동안 1 Torr 미만의 압력변화가 있을 때를 평형상태로 간주하여 그 때의 온도와 압력을 측정하여 비표면적 및 세공분포를 BET 식<sup>7)</sup> 및 Kelvin 식<sup>8)</sup>에 의하여 계산하였다. 시료는 200 mesh 이하의 크기로 분쇄하여 사용하였으며, 시료중의 수분 및 불순물 제거를 위해 시료의 건조온도인 180°C 에서  $10^{-2}$  Torr의 압력으로 6시간 동안 유지하였다.

### 2.3.5. 선열팽창측정

선열팽창성은 소정의 조건에서 결정화를 진행시킨 유

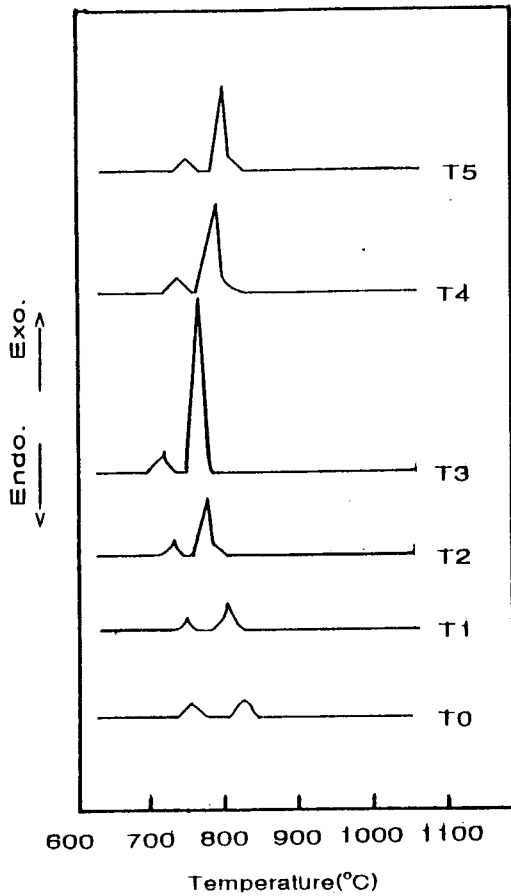


Fig. 2. DTA curves of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  system dried gels.

리시편을  $5 \times 5 \times 15 \sim 20$  mm의 장방형으로 가공하여 열 팽창 측정기(Model TAS-100, Rigaku, Japan)에 넣어 reference material로서는 quartz  $20 \times 5$  mm 봉을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 건조겔의 결정화

Fig. 2는 LAS 계 결정화유리의 제조에 있어 조핵제인  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 결정화 온도의 변화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Table 1의 조성에 따라 TIP를 변량 가입하고 물을 가수분해에 필요한 이론량의 4배로 가하여 합성한 건조겔체를  $10^\circ\text{C}$ 의 승온속도로 시차열분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2를 보면 T0는  $750^\circ\text{C}$ 와  $830^\circ\text{C}$ , T1는  $740^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ , T2는  $732^\circ\text{C}$ 와  $785^\circ\text{C}$ , T3는  $715^\circ\text{C}$ 와  $770^\circ\text{C}$ , T4는  $735^\circ\text{C}$ 와  $781^\circ\text{C}$  그리고 T5는  $738^\circ\text{C}$

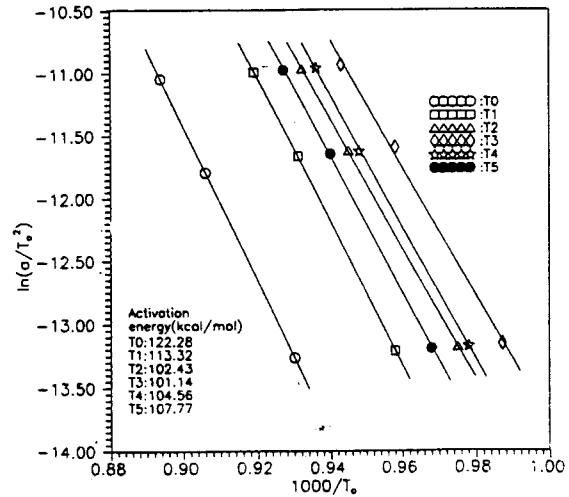


Fig. 3. Kissinger plot for conversion of a dried gel to glass-ceramics on  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  systems.

$^\circ\text{C}$ 와  $791^\circ\text{C}$ 에서 LAS 계 겔체의 결정화와 관련된 두개의 발열피크를 나타낸다. 저온부의 발열피크는 핵형성에 의한 것이고, 고온부의 강한 발열피크는  $\beta$ -eucryptite의 결정성장기에 기인한 것으로 추정된다. 그런데  $\text{TiO}_2$ 의 함유량이 0, 2.10, 4.12 및 6.05%로 많아질수록 결정화에 따른 발열피크가 저온부로 이동하였으나,  $\text{TiO}_2$ 의 양이 6.05%보다 많은 경우에는 LAS 계 조성에서는  $\text{TiO}_2$ 의 양이 증가할수록 발열피크는 다시 고온부로 이동함을 나타내고 있다. 이것은 조핵제인  $\text{TiO}_2$ 의 양이 2~6% 정도까지는 핵형성 작용을 도울 뿐만 아니라 용제로서 작용되는 것으로 생각된다<sup>9)</sup>. 따라서  $\text{TiO}_2$ 가 6.05% 첨가가 되는 T3 조성의 LAS 계 겔체가 결정화에 가장 효과적인 것으로 생각된다.

LAS 계 겔체의 결정화에 있어서 조핵제의 첨가가 활성화 에너지의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1의 조성에 따라 TIP를 변량 가입하고 물을 가수분해에 필요한 이론량의 4배가 되게 첨가하여 합성한 LAS 계 건조겔체를 승온속도( $\alpha$ ) 5, 10,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로서 시차열분석한 결과에서 결정성장기에 따른 두번째 발열피크의 온도변화를 측정하여  $\ln(\alpha/T_c^2)$  대  $1/T_c$ 를 plot 하여 얻어진 직선을 Fig. 3에 도시하였으며 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구하였다. 조핵제를 첨가하지 않은 T0 조성의 LAS 계 겔체의 결정화를 위한 활성화 에너지는 122.28 kcal/mol이고, 조핵제를 첨가한 T1~T5 조성의 LAS 계 건조겔체의 결정화를 위한 활성화 에너지는 각각 113.22, 102.43, 101.14, 104.56 및 107.77 kcal/mol이다.  $\text{TiO}_2$ 의 함유량이 0, 2.10, 4.12 및 6.05%의

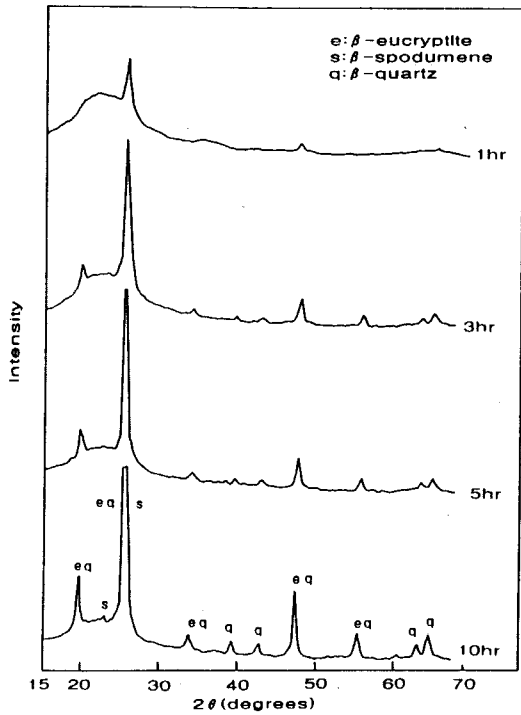


Fig. 4. XRD patterns of T3 dried gel at 800°C and various heating time.

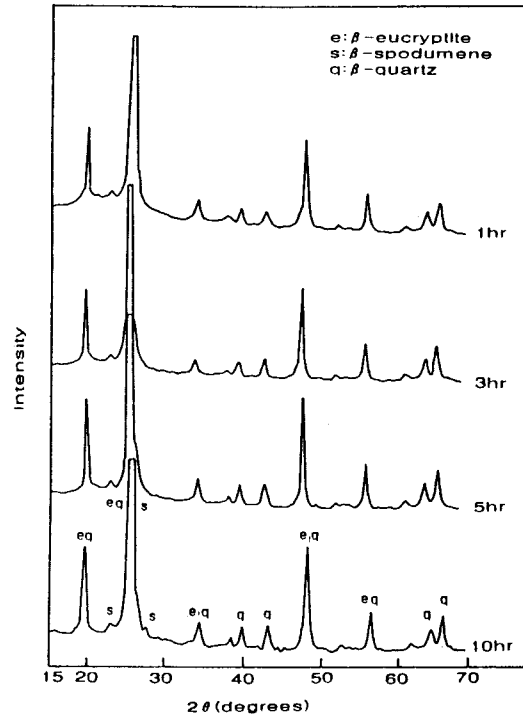


Fig. 5. XRD patterns of T3 dried gel at 850°C and various heating time.

조성을 가진 LAS계에서는  $\text{TiO}_2$ 의 양이 많아질 수록 결정화에 따른 활성화 에너지가 적어졌으나,  $\text{TiO}_2$ 의 양이 6.05%보다 많은 LAS 계 조성에서는  $\text{TiO}_2$ 의 양이 증가할수록 활성화 에너지는 다시 커지는 것을 나타내고 있었다. 따라서  $\text{TiO}_2$ 가 6.05% 첨가가 되는 T3의 조성으로 제조한 LAS 계 겔체가 결정화에 가장 적합할 것으로 생각된다.

LAS 계 결정화유리의 제조에 있어 열처리온도와 열처리 시간에 따른 LAS 계 겔체의 결정상의 변화를 살펴보기 위하여 결정화에 적합한 것으로 나타난 조핵제인  $\text{TiO}_2$ 가 6.05% 첨가된 T3의 조성으로 제조한 건조겔을 800, 850, 900, 950 및 1000°C의 온도에서 1, 3, 5, 10시간 동안 열처리한 다음 X-선 회절분석한 결과가 Fig. 4~8이다. Fig. 4를 보면 800°C에서 1시간 열처리하였을 때 β-eucryptite와 quartz의 solid solution(이하 β-eucryptite/quartz s.s.라 함)을 나타내는 주피크의 하나인 2θ 값이 25° 부근의 피크가 나타나기 시작하여 β-eucryptite/quartz s.s.의 결정상 생성이 시작되고 열처리시간이 길어질수록 β-eucryptite/quartz s.s.의 결정상이 증가되며, 10시간 동안 열처리한 경우에 2θ 값이 22° 부근의 피크가 나타나 β-spodumene의 solid solution(이하 β-

spodumene s.s.라 함)의 결정상이 생성된다는 것을 알 수 있었다. 850~950°C의 열처리온도에서 시간별로 열처리하여 나타난 X-선 회절분석결과인 Fig. 5, 6 그리고 7을 보면 850°C 이상에서 열처리한 경우 열처리시간이 증가함에 따라 β-eucryptite s.s.의 결정상의 변화는 별로 없고 β-spodumene s.s.의 피크인 2θ 값이 48°와 52° 부근의 피크가 생기고 22° 부근의 피크강도가 커지는 점으로 보아 β-spodumene s.s.의 결정상은 증가되는 것으로 보여진다. 그런데 Fig. 8을 보면 1000°C에서는 열처리시간이 길어질수록 β-eucryptite/quartz s.s.의 결정상은 감소하지만 β-spodumene s.s.의 결정상은 증가됨을 알 수 있었다.

### 3.2. 적외선 분광분석

Fig. 9는 T3 조성의 건조겔을 180, 400, 600, 800 및 900°C에서 열처리하여 각각의 시편들을 적외선 분광분석을 실시한 결과이다. Fig. 9에서  $3400\text{ cm}^{-1}$ 과  $1640\text{ cm}^{-1}$  부근의 적외선 흡수 band는 OH기 및 물분자의 stretching과 deformation modes 즉 고립되어 있거나 수소 결합을 이루고 있는 SiOH의 stretching vibration과 수소 결합된 물을 나타내고 있고,  $1080\text{ cm}^{-1}$  부근의 적외선

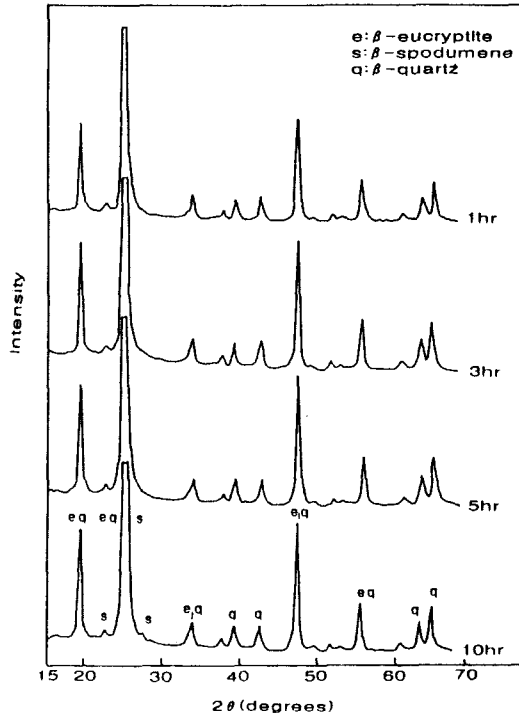


Fig. 6. XRD patterns of T3 dried gel at 900°C and various heating time.

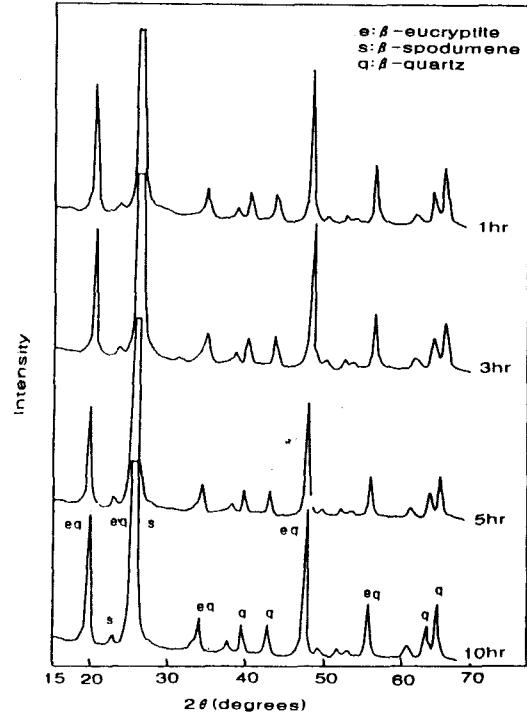


Fig. 7. XRD patterns of T3 dried gel at 950°C and various heating time.

흡수 band는 Si-O-Si asymmetric stretching mode를 나타낸다<sup>10)</sup>. 180, 400 및 600°C 에서 3400 cm<sup>-1</sup>과 1640 cm<sup>-1</sup> 부근의 적외선 흡수 band는 열처리 온도가 높아 질수록 band의 강도가 증가함을 볼 수 있었는데 그 이유는 이 온도범위에서 수소결합된 ≡Si-OH(≡Si-OH...OH<sub>2</sub>) 기의 형성과 그것들이 자유 Si-OH 기로의 전환 때문인 것으로 생각되나<sup>11)</sup> 이에 대한 명확한 고찰을 위해서는 더 자세한 연구가 필요하다. 800°C와 900°C에서 열처리한 겔은 3400 cm<sup>-1</sup>과 1640 cm<sup>-1</sup> 부근의 적외선 흡수 band가 거의 없는데 이는 실라놀(SiOH)의 농도와 흡착된 물의 감소에 기인한다. 그리고 열처리 온도가 높아질수록 1080 cm<sup>-1</sup> 부근의 적외선 흡수 band의 선단이 뚜렷해지고 band의 강도가 커지는 현상을 볼 수 있는데 이것은 열처리 동안에 Si-O 결합이 증가하기 때문으로 생각된다<sup>12)</sup>.

### 3.3. 건조겔의 열처리온도에 따른 물리적 특성

Fig. 10~11은 T3 조성의 건조겔을 180, 500 및 850°C에서 열처리하여 측정된 질소흡탈착등온선과 기공분포도를 나타내었다. 또한 Table 3에는 이 건조겔체를 180,

500 및 850°C에서 열처리하여 측정된 비표면적, 기공부피, 평균기공반지름을 나타내었다.

Fig. 10을 보면 180°C에서 건조한 겔과 500°C에서 열처리한 겔의 흡탈착등온선은 BDDT<sup>13)</sup>가 분류한 5가지의 대표적인 흡탈착등온선 중에서 iv형의 등온선과 비슷하여 hysteresis loop의 형태에서 겔체 내의 기공이 목이 좁은 잉크병의 모양을 한 비교적 큰 기공분포(mesopore: 반지름 1.5~50 nm)를 가지고 있는 것으로 생각된다. 또 탈착등온선의 가파름은 목의 직경이 균일성을 가지고 있다는 것을 나타낸다<sup>14)</sup>. 이러한 흡탈착등온선의 형태는 S.J. Gregg 등<sup>15)</sup>에 의해 무기질산화물겔이나 다공성고체에서 많이 발견되는 것으로 알려져 있다. 그런데 850°C에서 열처리한 겔의 흡탈착등온선의 hysteresis loop는 180°C와 500°C에서 열처리한 겔의 것과 비해 많이 수축되어 있어 기공의 형태가 smooth하고 cylindrical한 형태로 변화한 것으로 보여진다. Fig. 11과 Table 3을 보면 180°C에서 건조한 겔의 기공분포는 평균기공반지름이 32.1 Å 정도의 bimodal 형태로 되어 있었고 비표면적이 348 m<sup>2</sup>/g, 기공부피는 0.55 cc/g이었고, 500°C에서 열처리한 겔의 기공분포는 평균기공반지름이 24.9

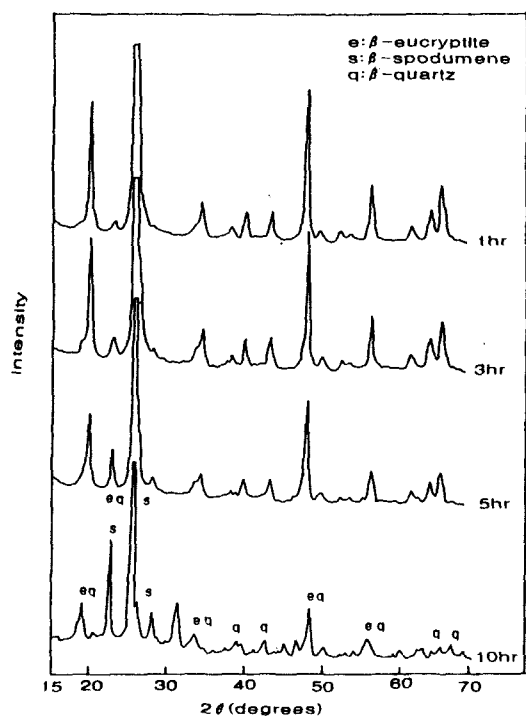


Fig. 8. XRD patterns of T3 dried gel at 1000°C and various heating time.

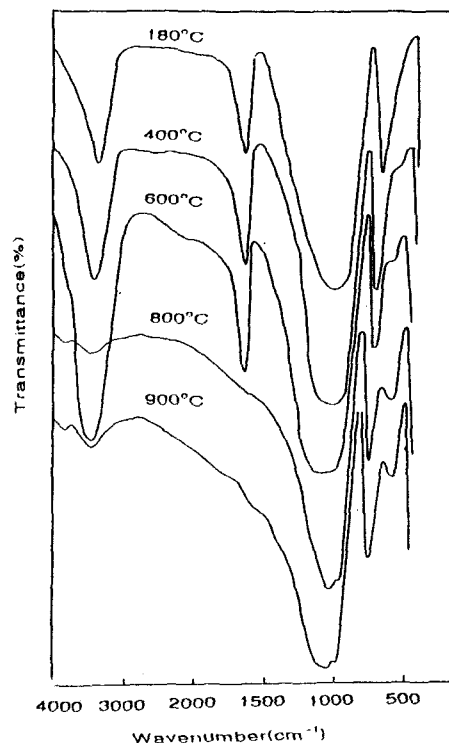


Fig. 9. IR spectra of T3 dried gel at various heating temperatures.

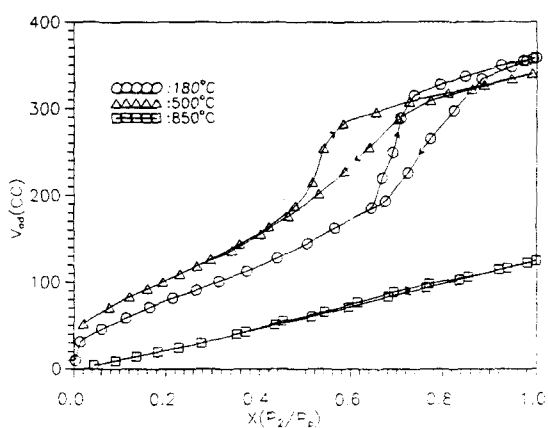


Fig. 10. Adsorption and desorption isotherms of nitrogen at 77 K for T3 heat-treated gel at various temperature.

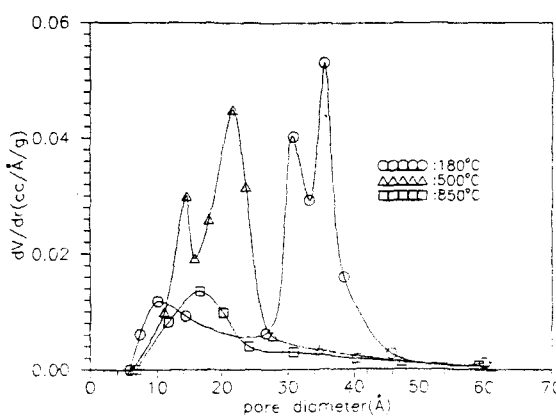


Fig. 11. Pore size distribution curve of T3 heat-treated gel at various temperature.

Å 정도인 unimodal 형태로, 비표면적이  $426 \text{ m}^2/\text{g}$ , 기공 부피는  $0.53 \text{ cc/g}$ 이었으며 그리고  $850^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 셀의 기공분포는 평균기공반지름이  $20.8 \text{ Å}$  정도인 unimodal 형태로 되어 있었고 비표면적은  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ , 기공

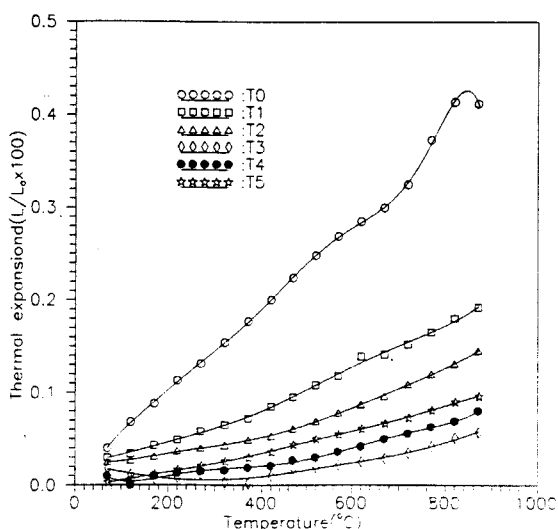
부피는  $0.19 \text{ cc/g}$ 였다.

### 3.4. 선열팽창성

Fig. 12는 조해제인  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 결정화유리의 열 팽창 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Table 1의

**Table 3.** Heat Treatment Temperature of the Dried Gel and Porosities in T3 System.

Item sample code No.	Temp. (°C)	surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore volume (cc/g)	average pore radius (Å)
T3	180	348	0.55	32.1
	500	426	0.53	24.9
	850	185	0.19	20.8



**Fig. 12.** Thermal expansion curves of the specimens sintered at 850°C for 10 hr.

조성에 따라 TIP를 변량 가입하고 물을 가수분해에 필요한 이론량의 4배 가입하여 합성한 건조겔체를 Fig. 1의 열처리과정에 따라 850°C에서 10시간 열처리하여 결정화시킨 봉상시편의 열팽창결과를 백분율로 나타낸 것이다.

Fig. 12를 보면 조해제가 첨가되지 않은 T0 조성의 건조겔체를 열처리한 시편의 열팽창계수는 실온에서 850°C까지는  $67 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 비교적 큰 값을 가지나 조해제가 첨가된 T1, T2, T3, T4 및 T5의 건조겔체를 열처리한 시편의 열팽창계수는 실온에서 850°C까지  $22 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,  $17 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,  $6.7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,  $9.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  및  $6.7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 저열팽창성을 나타낸다. T0의 건조겔체를 열처리하여 제작한 시편의 열팽창계수가 큰 이유는 결정화가 완전히 진행되지 않아 유리상이 남아 있기 때문인 것으로 보여진다. 또한 850°C 부근에서 갑자기 수축을 일으키는

것을 보아도 아직은 유리상이 많이 잔류하고 있고, 또한 기공이 많아 미세구조의 재배열이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 열팽창에서도 확인된 바와 같이 조해제를 첨가한 시료의 결정화가 많이 진행된 것을 알 수 있었고, 또한 T1~T5가 거의 같은 저열팽창 특성을 나타내고 있어 TiO<sub>2</sub>의 첨가량은 6% 이상이 되어야 겔의 결정화가 용이한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

금속알콕시드를 원료로 한 졸-겔 법을 사용하여 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 계 과상겔체 및 결정화유리를 제조하고 특성을 살펴 본 결과를 보면 다음과 같다.

1. LAS 계 겔체의 시차열분석과 겔체의 열처리에 따른 X-선 회절분석결과에 의하면 Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub> 조성에 6.05%의 TiO<sub>2</sub>를 함유시킨 겔체가 결정화에 가장 적합한 것으로 나타났으며, X-선 회절분석 결과 850°C 이상 열처리한 시료의 생성 결정상은 β-eucryptite와 quartz의 solid solutions 및 β-spodumene과 quartz의 solid solution 임이 확인되었다.

2. 180°C에서 건조한 겔은 비표면적, 기공부피 및 평균기공반지름이 348 m<sup>2</sup>/g, 0.55 cc/g 및 32.1 Å으로 다공체였으며, 건조겔을 850°C에서 열처리한 경우에도 비표면적, 기공부피 및 평균기공 반지름이 185 m<sup>2</sup>/g, 0.19 cc/g 및 20.8 Å인 비교적 다공성인 과상의 소겔체를 제조할 수가 있었다.

3. 실온에서 850°C까지의 조해제가 첨가되지 않은 시료의 열팽창계수는  $67 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로서 LAS 계 유리와의 거의 같은 값을 가지나 조해제가 첨가된 시료의 열팽창계수는  $6.7 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 저열팽창성을 가진 LAS 계 결정화유리임이 판명되었다.

#### REFERENCES

1. 作花濟夫, 境野照雄, 高橋克明編, "ガラスハンドブック", 204, 朝倉書店, 東京 (1975).
2. Ibid, 202 (1975).
3. 作花濟夫 編, "ガラスの事典," 朝倉書店, 94 (1988).
4. P. Anderson and L.C. Klein, "Shrinkage of Lithium Aluminosilicate Gels during Dring," *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 415-422 (1987).
5. S. Sakka, "Glasses and Glass-Ceramics from Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 651-660 (1985).
6. H.S. Cho, J.S. Yang, C.O. Kweon and H.H. Lee, "Preparation of Glass-Ceramics in Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System by Sol-Gel Technique: (I) Preparation of Po-



- rous Monolithic Gel in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  System by Sol-Gel Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **20**, 536-537 (1993).
7. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
  8. S. Lowell and J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," 2nd ed., Ed. by B. Scarlett, pp. 54, Chapman and Hall, London, 1984.
  9. U. Schiffner and W. Pannhorst, "Nucleation in a Precursor Glass for a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  Glass Ceramic, Part 2. Variation of the Nucleating Agent Concentrations," *Glastech. Ber.*, **60**(7), 239-247 (1987).
  10. A. Chen and P.F. James, "Amorphous Phase Separation and Crystallization in a Lithium Silicate Glass Prepared by the Sol-Gel method," *J. of Non-Cryst. Solids*, **100**, 353-358 (1988).
  11. L. Hou and H. Scholze, "Characterization and Chemical Durability of  $70\text{Ph}_2\text{SiO}\cdot 30\text{TiO}_2$  Coating Prepared by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 418-423 (1988).
  12. M.A. Villegas and J.M. Fernandez Navarro, "Hydrolytic Resistance of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Gels Prepared by the Sol-Gel Process," *J. of Non-Cryst. Solids*, **100**, 453-460 (1988).
  13. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
  14. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science," pp. 521-524, Academic Press, New York, 1990.
  15. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," p. 111, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.