

졸-겔법에 의한 지르콘($ZrSiO_4$) 분말 합성 —재분쇄(Milling)에 대한 효과—

신용철 · 신대용 · 한상목 · 남인탁
강원대학교 재료공학과
(1995년 3월 22일 접수)

Synthesis of $ZrSiO_4$ Powders by the Sol-Gel Process —Effect of the Milling—

Yong-Churl Shin, Dae-Yong Shin, Sang-Mok Han and In-Tak Nam

Dept. of Mater. Eng., Kangwon Nat. Univ.

(Received March 22, 1995)

요 약

졸-겔법에 의하여 부분가수분해된 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 용액으로부터 고순도의 지르콘 분말을 제조하고 지르콘 생성량에 영향을 미치는 반응인자에 관하여 조사하였다. 균질한 전구체겔을 제조하기 위하여는 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 부분가수분해시 물의 첨가량을 2 mol, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 용액의 pH는 4, $Si(OC_2H_5)_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 혼합용액의 교반시간은 2시간이 적당하였다. 전구체겔 분말의 재분쇄(milling)에 의하여 지르콘의 생성온도는 $150^\circ C$ 정도 감소하였으며 $1300 \sim 1350^\circ C$ 에서 SiO_2 의 결정화에 따른 hedvall 효과에 의하여 지르콘의 생성률이 증가하였다.

ABSTRACT

$ZrSiO_4$ powders were prepared from partially hydrolyzed solution of $Si(OC_2H_5)_4$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solution by the sol-gel method and formation rate of $ZrSiO_4$ on the reaction parameter was investigated. In order to prepare homogeneous $ZrSiO_4$ precursor gels, the $H_2O/Si(OC_2H_5)_4$ molar ratio of about 2, the pH of the $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solution of about 4 and stirring time of the mixed solutions of about 2 hrs were appropriate. Formation of temperature of $ZrSiO_4$ reduced about $150^\circ C$ by milling and formation of $ZrSiO_4$ at $1300 \sim 1350^\circ C$ showed an accelerative increase through the hedvall effect by silica.

Key words: Zircon, $Si(OC_2H_5)_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Sol-gel method, Milling

1. 서 론

지르콘은 열팽창계수가 작고 내열충격성이 강하여 예로부터 내열재료로 주로 이용되어 왔다¹⁾. 또한 그 소결체는 기계적 강도, 전기·자기적 절연성 및 내식성이 우수하여 고압 고주파용 절연체, 열교환기, 고급내화물 및 각종 화학기기에 응용되고 있다. 그러나, 천연 지르콘의 경우 여러 가지 불순물을 함유하고 있어 지르콘의 우수한 성질을 충분히 발휘할 수 없기 때문에 고순도의 지르콘분말의 합성이 필요하다.

지르콘분말의 합성법에는 고상법²⁾, 수열합성법³⁾ 및 졸-겔법^{4,5)} 등이 있는데, 졸-겔법은 특별한 장치 없이 저온에서 고순도의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

졸-겔법에 의한 지르콘분말 합성법에 관한 연구로는 Vilmm⁶⁾과 Kanno⁷⁾ 등이 있으나, 이들은 저온에서 고순도의 지르콘을 합성하기 위하여 요구되는 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 가수분해 조건 및 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 에 의한 물의 강제적인 헤리저동에 대하여 연구하지 않았으며 지르콘 분말의 재분쇄(milling)에 관한 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 출발물질로 하여 저온에서 고순도의 지르콘 분말을 합성하기 위하여 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 가수분해시 물의 첨가량, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 수용액의 pH 및 혼합용액의 교반시간 등의 반응인자에 따른 지르콘 전구체겔의 제조조건과 제조된 지르콘 전구체겔 분말의 재분쇄에 따른 지르콘 생성량에 관하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 전구체겔 분말의 제조

Fig. 1에 지르콘 분말의 제조공정을 보인다. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Fluka Co, 이하 TEOS라 함)와 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chem. Co., 이하 ZOC라 함)를 출발원료로 하였으며 가수분해를 위한 물은 2차증류수를 이용하였다. 용액의 균질화를 위한 용매로는 에탄올(Midwest Grain Product Co., 99.95%), 촉매는 HCl(Junsei Chem. Co., 35%)을 사용하였다. 실험방법은 다음(a~c)과 같이 행하였다.

(a) TEOS의 부분가수분해시 물의 첨가량이 지르콘 전구체겔에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1 mol의 TEOS에 대하여 물의 첨가량을 2~10 mol로 변화시켜 TEOS를 부분가수분해한 후, 물에 용해시킨 ZOC(pH 3)를 SiO_2 와 ZrO_2 의 몰비가 1:1이 되도록 TEOS 용액에 첨가하고 각각 2 mole의 에탄올과 물의 혼합용액을 적하하여 1시간 동안 교반하여 2차 가수분해를 행하였다. 얻어진 혼합용액을 상온에서 방치하여 겔화시켰으며 생성된 겔을 마노유발에서 분쇄한 후 200°C에서 건조하여 전구체 겔분말을 합성하였다.

(b) ZOC 수용액의 가수분해시 pH에 따른 영향을 조사하기 위하여 ZOC 수용액의 pH를 1~5로 조정하고 2 mol의 물에 첨가하여 부분가수분해시킨 TEOS 용액과 혼합하여 (a)와 같은 방법으로 전구체겔 분말을 제조하였다.

(c) TEOS와 ZOC 혼합용액의 가수분해시 교반시간에 따른 영향을 조사하기 위하여 혼합용액의 교반시간을 0.5~10시간으로 변화시켜 전구체겔 분말을 제조하였다.

(a~c)의 실험에서 얻어진 최적의 조건으로 지르콘 전구체겔 분말을 제조하였으며 재분쇄에 대한 영향을 조사하기 위하여 볼밀(ball mill)을 이용하여 재분쇄를 행하였다.

2.2. 전구체겔 분말의 열처리 및 분석

합성된 지르콘 전구체겔 분말을 5°C/min의 승온속도로 600°C에서 1시간 유지하여 유기물을 제거하고 각각의 온도로 열처리한 후 로딩하였다. 또한, 전구체겔 분말과 합성한 지르콘분말의 Zr-O-Si 결합을 확인하기 위해 FT-IR(Bomen Co., Michelson 100)을 이용하여 구조분석을 행하였으며 합성된 분말의 결정상과 지르콘 생성물의 측정을 위하여 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter 조건으로 X-선 회절 분석장치(Philips Co., PW1710)를 사용하였다. 지르콘의 생성물은 각 온도에서 열처리한 시료분말의 X선 회절 패턴 중 2θ가 26~32° 범위에서 나타나는 $\text{ZrSiO}_4(200)$,

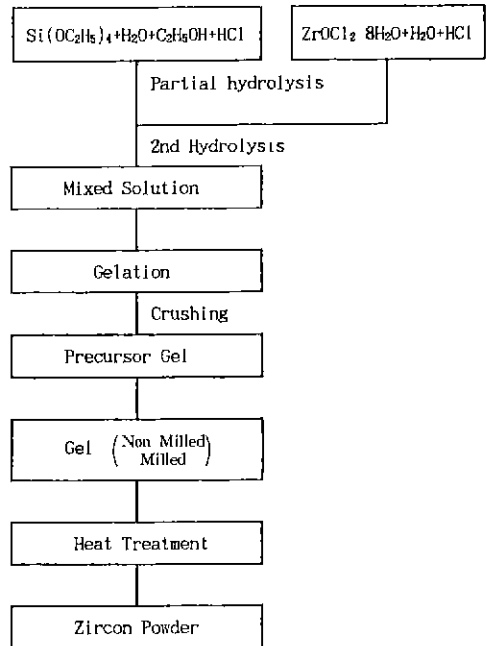


Fig. 1. Procedure for the preparation of zircon powder.

단사정(monoclinic) $\text{ZrO}_2(11\bar{1}, 111)$ 및 정방정(tetragonal) $\text{ZrO}_2(111)$ 의 4개 피크 면적으로부터 상대강도를 구하여 지르콘의 생성물, $\alpha_{\text{ZrSiO}_4} = I_{\text{ZrSiO}_4(200)} / (I_{\text{ZrSiO}_4(200)} + I_{\text{M}(11\bar{1})} + I_{\text{M}(111)} + I_{\text{T}(111)})$ 을 구하였다⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체겔의 제조시 반응인자의 영향

TEOS 1 mole에 물의 양을 2~4 mole 첨가하여 부분 가수분해시킨 용액과 ZOC 용액을 혼합하여 얻어진 전구체겔 분말을 5°C/min의 승온속도로 1400°C에서 2시간 열처리한 경우의 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 몰비와 지르콘 생성량의 관계를 Fig. 2에 보인다. 물의 첨가량이 소량(2 mol 이하)인 경우에는 용액 중에 선상의 중합체가 형성되어 섬유상으로 변화하며 물의 첨가량이 다량(4 mol 이상)인 경우에는 용액 중에 Si-O 의 가교결합이 증가하여 3차원 망목구조를 갖는 중합체가 형성된다⁶⁾. 그러나, 본 실험에서는 TEOS의 부분가수분해 용액과 ZOC 수용액의 혼합과정에서 TEOS에 대한 물의 양이 과량(TEOS의 부분가수분해시 2~10 mol과 혼합용액의 가수분해시 2 mol) 첨가되어 용액 중에 Zr-O-Si 결합으로 이루어진 3차원 망목구조의 중합체가 형성되어 TEOS의 부분가수분해시 물의 첨가량은 지르콘 생성물에 큰 영향을

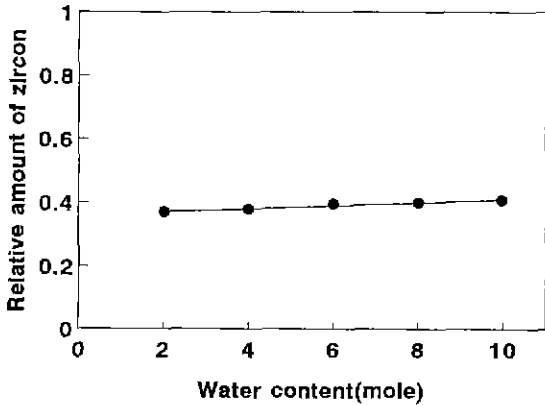


Fig. 2. Dependence of the formation rate of zircon ($\alpha\text{-ZrSiO}_4$) on water content after heating raw material gel contents, the gel was heated at 1400°C for 2 h.

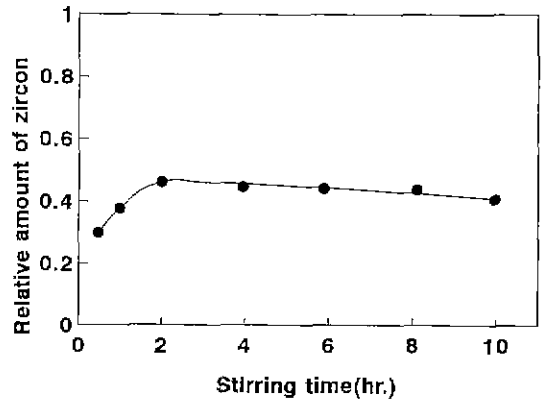


Fig. 4. Dependence of the formation rate of zircon ($\alpha\text{-ZrSiO}_4$) on the various stirring time at 25°C of the mixed solution ($\text{pH}=4$), the gel was heated at 1400°C for 2 hrs. °

rpm: 180, partial hydrolysis: the molar ratios of $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=2$

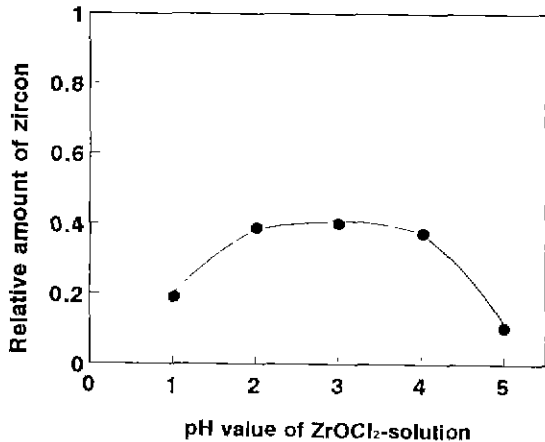


Fig. 3. Dependence of the formation of zircon ($\alpha\text{-ZrSiO}_4$) on the various pH for $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solution, the gels were heated at 1400°C for 2 hrs.

미치지 않았다.

ZOC는 물에 용해되면 강제적으로 해리되어 HCl을 부산물로 생성하여 수용액은 산성으로 변화하기 때문에 ZOC에 대한 에탄올 수용액의 가수분해조건을 검토하여야 한다⁶⁾. 따라서, 본 실험에서는 ZOC 수용액의 pH가 1~5인 ZOC 수용액을 부분가수분해된 TEOS 용액에 첨가하고 1시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 얻어진 전구체겔 분말을 1400°C 에서 2시간 열처리하였을 때 ZOC 수용액의 pH와 지르콘 생성량의 관계를 Fig. 3에 보인다. 지르콘의 생성량은 ZOC 수용액의 pH를 2~4의 범위로 조정할 경우에는 증가하였지만 pH가 1과 5인 경우에는 감소하였다. pH 1인 경우에 지르콘의 생성물이

감소하는 원인은 ZOC 수용액 내에 존재하는 H^+ 와 Cl^- 이온의 영향으로 용액 내에 H^+ 이온이 증가하여 ZrO_2 의 핵생성속도를 감소시키기 때문이다⁷⁾. 또한, ZOC 수용액의 pH가 5인 경우에는 $Zr(OH)_4$ 의 침전에 의해 지르콘의 생성량이 감소하였다.

일반적으로 TEOS와 ZOC를 이용하여 지르콘 전구체 겔을 합성할 경우에는 시간이 증가함에 따라 혼합용액의 가수분해 및 중축합반응이 진행하여 입성장 및 응집이 일어난다. 본 실험에서는 TEOS와 ZOC 혼합용액을 0.5~10시간 교반하여 전구체겔을 제조하였으며 1400°C 에서 2시간 열처리한 후 혼합용액의 교반시간이 지르콘의 생성물에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 4에 보인다. 지르콘의 생성률은 TEOS와 ZOC 혼합용액의 교반시간이 2시간일 때 최대이지만, 교반시간이 증가하면 지르콘의 생성률은 감소하였다. 즉, 2시간의 교반시간은 가수분해-중축합반응에 의한 지르콘 전구체겔의 형성에 충분하였다. 또한, 2시간 이상의 교반에서는 첨가된 다량의 물에 의한 용매와 응집체의 희석에 따른 혼합용액의 점성 감소에 의하여 전구체겔의 불균질화를 가져오는 원인이 되어 지르콘의 생성률이 감소되었다. 그러나 10시간의 교반을 행할 경우, 지르콘의 생성률은 다소 증가하여 기계적인 혼합에 의한 균질화 효과는 10시간 정도가 요구되었다. 따라서, 이후의 실험에서는 TEOS의 부분가수분해시 물의 양은 2 mol, ZOC 수용액의 pH는 4 및 혼합용액의 교반시간은 2시간으로 고정하여 지르콘 전구체겔을 제조하였다.

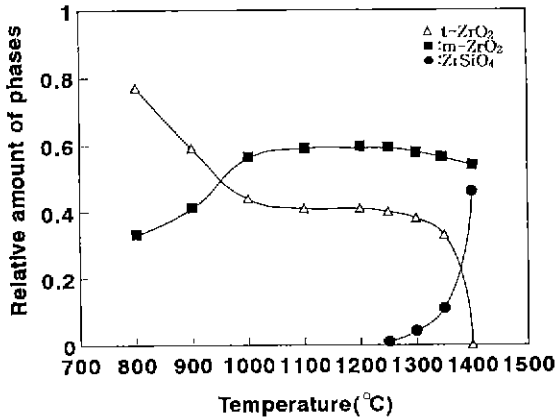


Fig. 5. Dependence of $I_P / (I_{ZS(200)} + I_{M(111)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ on the heat-treatment temperature for non-milled powders obtained from precursor gels.

3.2. 재분쇄에 따른 지르콘 생성물의 변화

결정상과 지르콘의 생성온도를 조사하기 위하여 전구체겔 분말을 800~1400°C에서 5°C/min의 승온속도로 열처리 한 후 XRD 측정을 행하여 각각의 결정상의 변화를 Fig. 5에 보인다. 지르콘의 생성은 1250°C에서 시작되어 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 단사정(monoclinic) ZrO₂와 정방정(tetragonal) ZrO₂는 800~1000°C의 범위에서 정방정 ZrO₂로부터 단사정 ZrO₂로 전이되었으나, 1000°C에서 비정질 SiO₂의 크리스토팔라이트로의 결정화에 의하여 준안정한 미결정인 정방정 ZrO₂의 자유도가 억제되어 정방정 ZrO₂로부터 단사정 ZrO₂의 상전이는 진행되지 않아 지르콘이 생성되는 1250°C까지 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂는 양적으로 평형관계를 유지하였다. 정방정 ZrO₂ 단이 1250°C 부근에서 SiO₂와 반응하여 지르콘의 생성에 기여하고 1400°C에서 정방정 ZrO₂ 상은 전부 SiO₂와의 반응에 소비되어 약 46%의 지르콘 생성량을 나타내었다. 정방정 ZrO₂가 단사정 ZrO₂보다 SiO₂와 반응성이 좋은 것은 준안정상인 정방정 ZrO₂의 과잉표면에너지가 SiO₂와의 계면반응에 기여하기 때문이다.

이상과 같이 재분쇄를 하지 않은 시료의 지르콘 생성량이 낮으므로 이를 개선하기 위하여는 전구체겔 분말을 재분쇄하여 지르콘의 순도를 높여야 한다. Fig. 6은 1000~1400°C에서 5°C/min의 승온속도로 열처리한 분말의 단사정 ZrO₂와 정방정 ZrO₂ 및 지르콘의 상대량을 XRD로 분석한 것이다. Fig. 6에서 지르콘의 생성은 1100°C 부근에서 시작하여 재분쇄를 행하지 않은 전구체겔 분말보다 지르콘의 생성온도가 150°C 감소하였다. 1100~1300°C에서는 지르콘의 생성반응이 느리

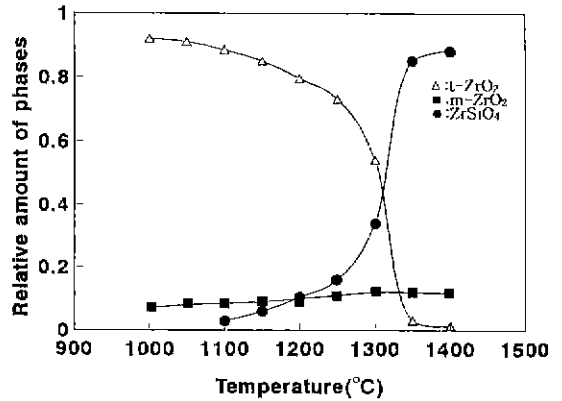


Fig. 6. Dependence of $I_P / (I_{ZS(200)} + I_{M(111)} + I_{M(111)} + I_{T(111)})$ on the heat-treatment temperatures for milled powders obtained from precursor gels.

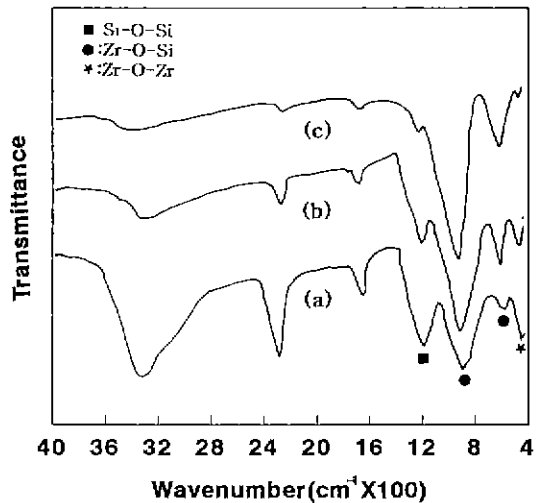


Fig. 7. FT-IR curves of (a) precursor gel at 200°C, (b) non-milled and (c) milled powders heated at 1400°C for 2 hrs.

나 1300~1350°C에서는 SiO₂의 결정화에 따른 hedvall 효과에 의하여 지르콘의 생성반응이 급격히 진행되어 1400°C에서 약 88%의 지르콘이 얻어졌다.

Fig. 7에 200°C에서 건조한 전구체겔 분말과 재분쇄를 행한 분말과 행하지 않은 분말의 FT-IR 스펙트라를 보인다. 2300 cm⁻¹의 C-O 결합에 의한 흡수대, 1680 cm⁻¹의 KBr 펠렛 제조시 흡착수에 의한 H-O-H 결합의 흡수대, 1200 cm⁻¹의 Si-O-Si 결합에 의한 흡수대, 910 cm⁻¹과 620 cm⁻¹의 Zr-O-Si 결합에 의한 흡수대 및 460 cm⁻¹의 Zr-O-Zr 결합에 의한 흡수대가 각각의 시료에서 관

찰되었다¹⁰⁾. 재분쇄한 분말의 경우 200°C에서 건조한 전구체겔 분말과 재분쇄를 행하지 않은 분말에 비하여 Zr-O-Si 결합의 흡수대는 더 강하게 나타났으며 상대적으로 Si-O-Si와 Zr-O-Zr 결합의 흡수대가 약하게 나타나 이로부터 본 실험에서 재분쇄한 지르콘 분말이 비교적 균질한 Zr-O-Si 결합을 하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

졸-겔법에 의하여 고순도의 지르콘 분말을 합성하기 위하여 출발용액으로 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용하여 지르콘 전구체겔 분말을 제조하였으며 전구체겔의 제조 및 열처리시 반응인자에 따른 지르콘 생성률을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 균질한 전구체 겔을 제조하기 위하여는 TEOS의 부분가수분해시 TEOS 1 mol에 대하여 물의 첨가량이 2 mol, ZOC 수용액의 pH는 4, TEOS와 ZOC 혼합용액의 교반시간은 2시간이 적당하였다.
2. 재분쇄를 행한 경우 재분쇄를 행하지 않은 시료에 비하여 지르콘 생성온도가 약 150°C 감소하였으며 지르콘의 생성량도 1400°C에서 약 42% 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 수행되었음.

REFERENCES

1. A. Inoue, "Recent Technological Development of the

Zircon Refractories and Its Raw Materials," pp. 243-255, in *Zircon-Science and Engineering*, Ed. by S. Somiya, Uchida Rokakuho, Tokyo (1988).

2. G. Clark and D. Reynolds, "Chemistry of Zirconium Dioxide; X-ray Diffraction Studies," *Ind Eng. Chem.*, **29**(6), 711-715 (1973).
3. F. Mumpton and R. Roy, "Hydrothermal Stability Studies of the Zircon-Thorite Group," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **21**, 217-238 (1961).
4. G. Vilmin, S. Komarneni and R. Roy, "Lowering Crystallization Temperature of Zircon by Nanoheterogeneous Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3556-3560 (1987).
5. Y. Kanno and T. Suzuki, "Preparation of Zircon Powders from $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $Si(OC_2H_5)_4$," *材料*, **37**, 378-384 (1987).
6. G. Scherer, "Structural Evolution of Sol-Gel Glasses," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(1), 21-54 (1987).
7. E. Kato, M. Ezo, M. Kondo, Y. Murase and K. Matoba, "Size Control of ZrO_2 Aggregated Particles by Chloride-Coexisted Hydrolysis and Sintering Then," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(10), 984-990 (1987).
8. Y. Kanno, "Thermodynamic and Crystallographic Discussion of the Formation and Dissociation of Zircon," *J. Mater. Sci.*, **24**, 2415-2420 (1989).
9. Y. Kanno, "Formation Mechanism of Zircon by Sol-Gel Method," pp. 35-41, in *Zircon -Science and Engineering*, Ed. by S. Somiya, Uchida Rokakuho, Tokyo (1988).
10. T. Mori, H. Hoshino, Y. Ishikawa, T. Yamaguchi, H. Yamamura, H. Kobayashi and T. Mitamura, "Preparation of $ZrSiO_4$ Powder Using Sol-Gel Process (part 4)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **99**(3), 227-232 (1991).