

HCl을 촉매로한 Alkoxide로부터 α -cordierite 합성

류수착, 박희찬

부산대학교 무기재료 공학과

α -Cordierite Synthesis from Alkoxide with HCl catalyst

Su-Chak Ryu, Hi-Chan Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

초 록 알콕사이드를 원료로 하고 용매로는 에탄올과 증류수를 사용하여 cordierite 분말을 제조하였다. 촉매로는 HCl을 사용하였다. 촉매의 양은 HCl/TEOS 몰비를 0.1, 0.3, 0.5mol/mol비로 각각 반응시켜 촉매의 양에 따른 합성된 분말의 특성을 조사하였다. 0.1mol/mol비로 제조된 분말의 α -cordierite의 결정화 온도가 1050°C인 반면 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말의 α -cordierite 결정화 온도는 950°C였다. 또한 0.1mol/mol비로 제조된 분말의 경우에는 $MgAl_2O_4$ 상이 1300°C까지 존재하였다. 그러나 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말의 경우에는 1300°C에서 α -cordierite 상만이 존재하였다.

Abstract Cordierite powders were prepared by a controlled hydrolysis of metal alkoxides with ethanol and distilled water. HCl was used as a catalyst. The amount of HCl catalyst used was in range of 0.1-0.5mol per 1mol of TEOS. Effects of HCl catalyst on the characteristics of cordierite powder were examined. α -Cordierite powder prepared with HCl/TEOS mol ratio of 0.1mol/mol was crystallized at 1050°C. On the other hand, α -cordierite powders prepared with HCl/TEOS mol ratio of 0.3 and 0.5mol/mol were crystallized at 950°C. Spinel($MgAl_2O_4$) phase remained up to 1300°C in the cordierite powder prepared with HCl/TEOS mol ratio of 0.1mol/mol. On the contrary, spinel phase was absent, and α -cordierite was the only phase remained at 1300°C in the cordierite powder prepared with HCl/TEOS mol ratio of 0.3 and 0.5mol/mol.

1. 서 론

Cordierite는 알루미나 혹은 mullite보다 낮은 비유전 상수와 저열팽창 계수로 인하여 전기적 적층재료로서 주목받고 있다.¹⁾²⁾ 또한 cordierite는 자동차 배기가스 정화용 촉매담체인 honeycomb 물질로 사용되고 있다. 특히 cordierite는 낮은 유전상수를 가지고 있기 때문에 고속 집적회로의 마이크로 전자 package에 적합한 재료로 알려져 있다.

이러한 제품을 위한 출발 원료인 cordierite 분말의 특성은 고순도이며 균질해야 한다. 이러한 측면에서 볼때 cordierite 분말의 합성방법 중 sol-gel법은 매우 우수한 분말 합성법으로 기대된다. 특히 alkoxide를 출발 원료로 하며 고순도이고 균질한 원료 분말들이 제조되

어질 수 있다.¹⁾²⁾ 또한 alkoxide를 원료로 한 분말 제조는 통상의 습식 혼합법보다 결정화 온도 및 소결온도를 낮출 수 있기 때문에 알콕사이드 방법은 현재 cordierite 분말제조에 적용되어지나, 다성분계 분말 제조시 각 성분의 가수분해 속도 차이가 있고 각 성분의 제인자 조절이 용이하지 못하다는 어려운 문제점을 가지고 있다.

근간에는 알콕사이드를 원료로 미세하고 균질한 cordierite원료 분말을 제조하는 공정이 연구되었는데³⁾ 그방법은 TEOS의 부분 가수분해와 이중 alkoxide법이다. 즉, 부분적으로 가수분해된 TEOS를 알루미늄-마그네슘 이중 alkoxide와 반응시켜 균질한 원료 용액을 제조하는 것이다. 또한 이공정에서 cordierite 분말합성에 미치는 인자들은 용매의 종류와 양,

촉매의 종류와 양 및 반응온도등 여러가지가 존재한다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 화학적으로 균질하며 고순도인 cordierite 분말을 제조하기 위해 부분 가수분해법과 이중 alkoxide를 원료로 하고 용매로 사용되어진 물과 에탄올의 양은 고정하였으며 HCl을 촉매로 하여 HCl/TEOS mol비를 0.1, 0.3, 0.5mol/mol로 변화시켜 분말을 제조한 후 촉매의 변화량에 따라 제조된 분말의 특성들을 비교 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발 물질로 사용한 alkoxide는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Jusei제 95%) $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (Jusei제 98%) 및 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (Aldrich제 98%)이며 용매로는 증류수와 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (James Burrough제 99.9%)를 사용하였고 촉매로 HCl(Yoriki제 35%)을 사용하였다.

Cordierite 조성의 겔분말 합성은 Fig. 1에

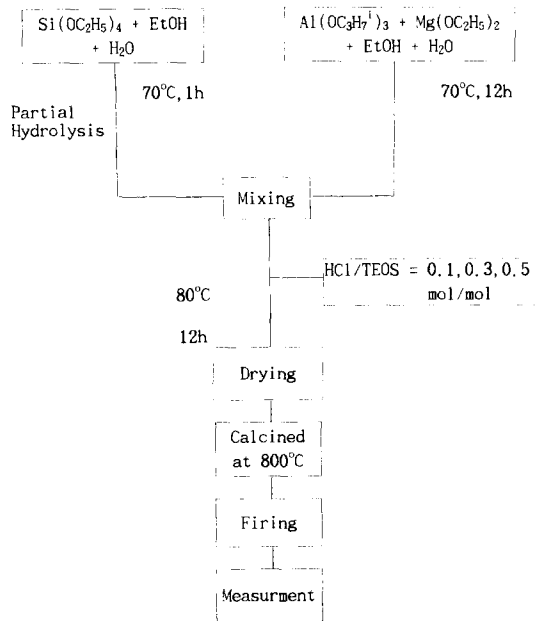


Fig. 1 Schematic diagram of cordierite powder preparation from alkoxide

나타낸 바와 같이 sol-gel법을 이용하였다. Cordierite의 화학양론적 비로 계산된 alkoxide 중 가수분해속도가 느린 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 20.8 g을 에탄올 16.6ml과 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=10\text{mol/mol}$ 비의 증류수와 함께 70°C 항온조에서 교반하여 1시

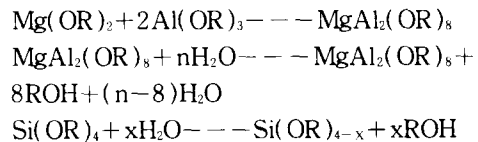
간 동안 부분 가수분해 시켰고¹⁾⁶⁾⁸⁾ 가수분해 속도가 빠른 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 14.72 g과 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 4.56 g을 에탄올 15.42ml과 $\text{H}_2\text{O}/\text{precursor}=10\text{mol/mol}$ 비의 증류수와 함께 70°C 항온조에서 12시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였고 이 혼합용액에 부분 가수 분해된 TEOS를 적하하여 80°C 항온조에서 12시간 동안 반응하였다. 이때 촉매의 양은 HCl/TEOS비로 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol 비로 조절하여 적하하였다. 반응이 끝난 졸은 건조오븐에서 100°C로 24시간동안 건조시킨 후 유기물의 잔여 카본을 제거하기 위하여 건조 분말을 alumina boat를 사용하여 전기로에서 800°C의 온도로 4시간동안 유지시키면서 하소하였다.³⁾ 하소된 분말을 alumina boat에 넣어 전기로를 이용하여 5°C/mim 승온속도로 850°C, 950°C, 1050°C, 1200°C, 1300°C까지 올린 후 주어진 온도에서 4시간 유지하여 로냉시켰다.

건조 및 하소분말의 열분해과정을 관찰하기 위해 DTA (Rigaku제, 승온속도 10°C/min)에 의해 열분석을 행하였으며, 열처리 온도에 따른 분말의 결정상 형성을 알아보기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku제)를 이용하여 XRD분석을 행하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(ISI-DSI제)을 이용하였으며, 화학결합 형태를 분석하기 위하여 FT-IR (Nicolet제)을 이용하여 적외선 분광 분석을 행하였다. 분말의 미세 화학적 특성을 파악하기 위해 EDS(ISI-DSI제)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성분말

알콕사이드를 원료로 하여 가수분해된 졸은 다음과 같은 반응이 이루어진 것이라 생각된다.³⁾⁹⁾



R = C_3H_7 , C_2H_5 , etc.

이상과 같은 졸을 건조하면 흰색 건조분말이 얻어지고 위의 반응에서 사용한 HCl은 산성촉매로서 가수분해와 축합속도 및 축합생성물의 구조에 영향을 줄 수 있다. 즉 산성촉매인 HCl은 음전하의 alkoxide groups을 양자화시키고 양호한 leaving groups을 만들므로 해서 reaction kinetics를 촉진시키며 가수분해는 충분한 물이 첨가될때 완전해진다.⁴⁾¹⁰⁾ 또한 건조된 겔의 결합구조는 FT-IR의 측정결과로 cordierite의 결합구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

3.2 시차열분석

Fig. 2는 HCl을 촉매로 사용하고 촉매량을

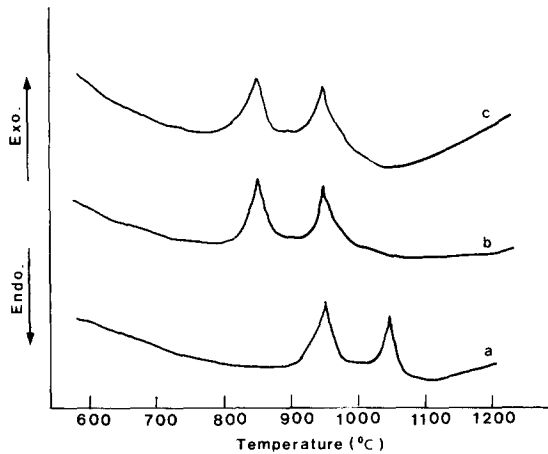


Fig. 2 DTA curves of powders : (a) HCl/TEOS : 0.1mol/mol (b) HCl/TEOS : 0.3mol/mol (c) HCl/TEOS : 0.5mol/mol

HCl/TEOS로 0.1, 0.3, 0.5mol/mol비로 조절하여 제조한 cordierite분말의 시차 열분석 결과이다.

0.1mol/mol비로 제조된 분말은 950°C 부근에서 μ -cordierite 결정상의 생성에 기인한 발열 peak가 나타났으며, 1050°C 부근에서 α -cordierite 결정상의 생성에 의한 발열 peak가 나타났다. 그리고 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말은 850°C 부근에서 μ -cordierite 결정상의 생성에 기인한 발열 peak가 나타났으며, 950°C 부근에서 α -cordierite 결정상의 생성에 의한 발열 peak가 나타났다. 이 결과는 X-ray 회절 측정결과로 부터 확인되었다(Fig.

3). 이상과 같은 결과에서 HCl/TEOS의 양이 0.1mol/mol비로 제조된 분말은 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말보다 μ -cordierite 결정화 온도가 100°C 가량 더 높으며, α -cordierite 결정상으로서의 전이 온도 역시 100°C 가량 더 높음을 알 수 있다. 이러한 결과는 촉매의 양이 가수분해와 축합속도의 변화에 영향을 미친 것이라 생각된다.⁴⁾

3.3 X-선 회절분석

Fig. 3은 HCl을 촉매로 하여 HCl/TEOS비를 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol비로 변화시켜 제조한 cordierite분말의 X-선 회절 분석 결과이다. 각 분말들은 alumina boat에 넣어 전기로

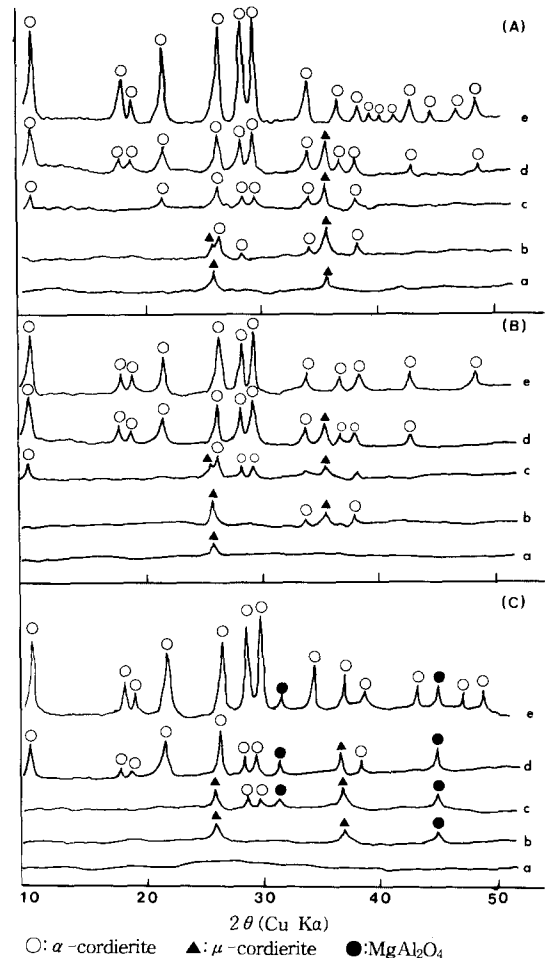


Fig. 3 XRD patterns of powders heat-treated at various temperatures : (A) HCl/TEOS : 0.5mol/mol (B) HCl/TEOS : 0.3mol/mol (C) HCl/TEOS : 0.1mol/mol a : 850°C b : 950°C c : 1050°C d : 1200°C e : 1300°C

를 이용하여 5°C/min 승온속도로 850°C, 950°C, 1050°C, 1200°C, 1300°C까지 올린 후 주어진 온도에서 4시간 유지하여 로냉시켰다.

0.1mol/mol비로 제조된 분말인 경우는 950°C에서 μ -cordierite 결정상을 확인하였고 1050°C에서 α -cordierite 결정상이 확인되었으며 소결온도가 증가함에 따라 α -cordierite 결정상이 성장함을 알 수 있다. 그리고 950°C에서 2θ 가 44.8° 및 1050°C에서 2θ 가 31°인 위치에서 spinel($MgAl_2O_4$) 결정상이 나타나서 1300°C까지 존재함을 알 수 있다.

0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말의 경우는 850°C에서 μ -cordierite 결정상을 확인하였고 950°C에서 α -cordierite 결정상이 확인되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 α -cordierite 결정상이 성장하여 1300°C에서는 α -cordierite 결정상으로 완전한 변화가 확인되었다. 이와 같은 결과에서 0.1mol/mol비로 제조된 분말보다는 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말이 1300°C에서 미세화학적으로 더 균일한 α -cordierite를 형성함을 알 수 있다.

3.4 적외선 분광 분석

Fig. 4는 HCl/TEOS 몰비를 0.1, 0.3, 0.5mol/mol로 하여 제조된 분말을 건조 오븐으로 100°C에서 24시간 동안 건조한 분말의 FT-IR 측정결과이다.

100°C에서 건조한 분말은 공통적으로 1640 cm^{-1} 부근의 H_2O 에 따른 흡수대와 460 cm^{-1} 부근의 Si-O 변각에 따른 흡수대, 그리고 700 cm^{-1} 부근의 Si-O-M(M: Al, Mg) 결합에 의한 흡수대가 나타나고 있다.²⁾ 그러나 0.3, 0.5mol/mol로 제조된 분말들은 Si-O-Si 신축진동에 따른 1100 cm^{-1} 흡수대가 1050 cm^{-1} 에서 나타나는 반면, 0.1mol/mol로 제조된 분말들은 1100 cm^{-1} 흡수대가 1000 cm^{-1} 에서 나타나고 있으며 0.3, 0.5mol/mol로 제조된 분말들보다 저주파 쪽으로 쏠리고 있다. 이렇게 저주파 쪽으로 쏠릴수록 Si가 Al의 치환 또는 배위로 Si-O-Al 결합을 형성하였음을 의미한다.²⁾ 이러한 결과에서 1100 cm^{-1} 흡수대의 존재는 건조결이 cordierite의 결합구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5, 6, 7은 HCl/TEOS비가 0.1, 0.3, 0.5mol/mol로 제조된 분말을 alumina boat에 넣

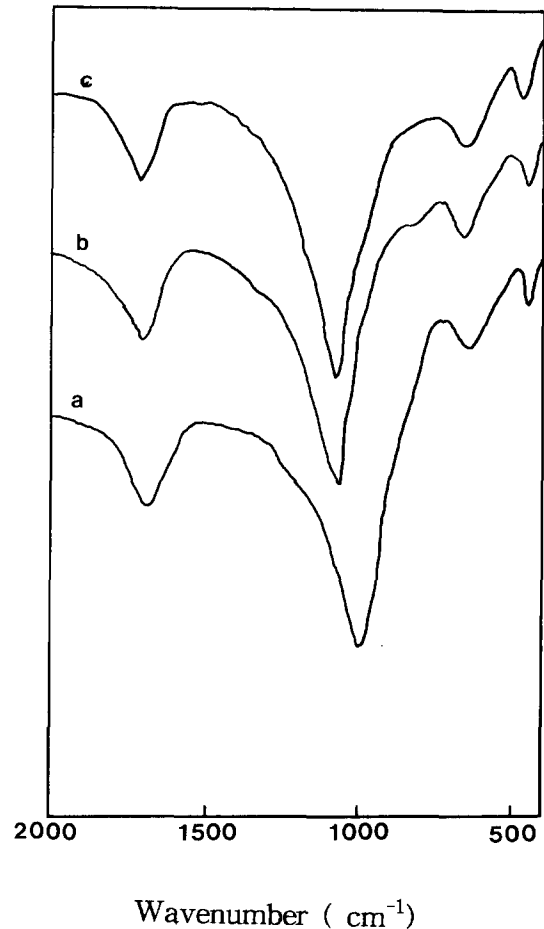


Fig. 4 FT-IR spectra of powders dried at 100°C.
(a) HCl/TEOS : 0.1mol/mol (b) HCl/TEOS : 0.3mol/mol
(c) HCl/TEOS : 0.5mol/mol

어 전기로를 이용하여 5°C/min 승온속도로 850°C, 950°C, 1050°C, 1200°C까지 올린 후 주어진 온도에서 4시간 동안 유지하여 로냉시킨 후 측정된 FT-IR 결과이다.

열처리한 분말은 다같이 470 cm^{-1} 부근의 Si-O 변각에 따른 흡수대가 나타나며, 580 cm^{-1} 부근의 흡수대¹¹⁾는 α -cordierite내 octahedral site형성에 기인된 흡수대로서 0.1mol/mol로 제조된 분말에서는 1200°C에서 나타나고 0.3mol/mol로 제조된 분말에서는 1050°C에서 나타나며 0.5mol/mol로 제조된 분말에서는 950°C에서 나타나며 가열온도가 증가함에 따라 성장한다. 700 cm^{-1} 부근의 magnesium-aluminum spinel에 따른 흡수대가 나타나며, 가열온도가 증가함에 따라 사라지고 770 cm^{-1}

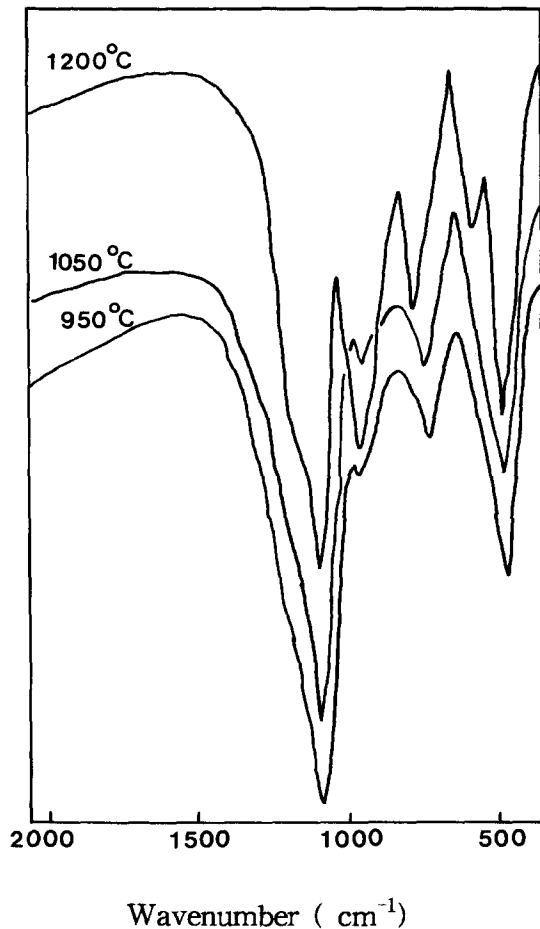


Fig. 5 FT-IR spectra of powders(HCl/TEOS : 0.1mol/mol) heat-treated at various temperatures.

부근에서 α -cordierite의 전형적인 흡수대가 나타나고 있다. 890cm^{-1} 부근의 Mg-O 흡수대는 가열온도가 증가함에 따라 감소되고 950cm^{-1} 부근의 Si-O 결합에 따른 흡수대는 가열온도가 증가함에 따라 성장한다. 1100cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 신축 진동에 따른 흡수대는 0.1, 0.3mol/mol로 제조된 분말에서 나타나며, 1170cm^{-1} 부근의 α -cordierite 특성 흡수대는 0.3, 0.5mol/mol로 제조된 분말에서 나타나며, 가열온도가 증가함에 따라 성장한다.³⁾⁵⁾⁶⁾

이상과 같은 결과에서 HCl의 양이 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol로 증가할수록 1170cm^{-1} 에서의 α -cordierite의 특성흡수대가 950°C 에서 강하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 700cm^{-1} 에서의 흡수대가 소멸되고 770cm^{-1} 에서의 α -cordierite의 특성흡수대가 나타나며, 가열온도

가 증가함에 따라 성장한다³⁾⁵⁾⁶⁾. 이와 같은 결과에서 HCl의 양이 0.1mol/mol보다는 0.3, 0.5mol/mol로 증가함에 따라 α -cordierite분말 제조가 미세화학적으로 양호함을 알 수 있다.

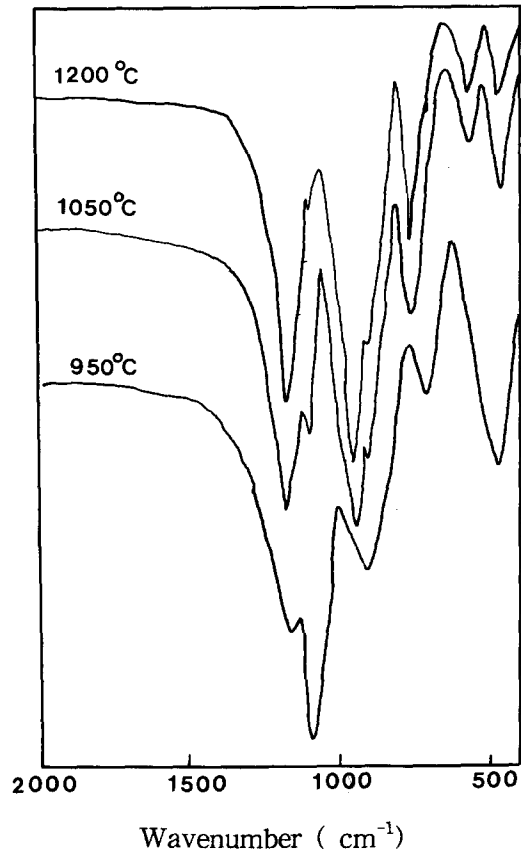


Fig. 6 FT-IR spectra of powders(HCl/TEOS : 0.3mol/mol) heat-treated at various temperatures.

3. 5 EDS 측정

Table 1은 HCl/TEOS를 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol로 조절하여 제조된 분말을 alumina boat에 넣어 전기로를 이용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 1050°C , 1200°C 까지 올린 후 주어진 온도에서 4시간 동안 유지하여 로냉시킨 후 측정된 EDS결과이다. HCl양이 증가할수록 SiO_2 및 MgO함량은 증가하고 Al_2O_3 함량은 감소하는 경향이 있다.

또한 화학 양론적 양에 비해 MgO의 함량이 다소 작은 경향을 나타내며 소결온도가 변화함에 따라 약간의 조성 변화가 발생하는 이유는 가열 변화로부터 일어나는 결정화와 입

자 크기의 차이에 의한 Si, Al, 및 Mg의 respective absorption coefficient의 차이에 의한 것으로 생각된다.³⁾

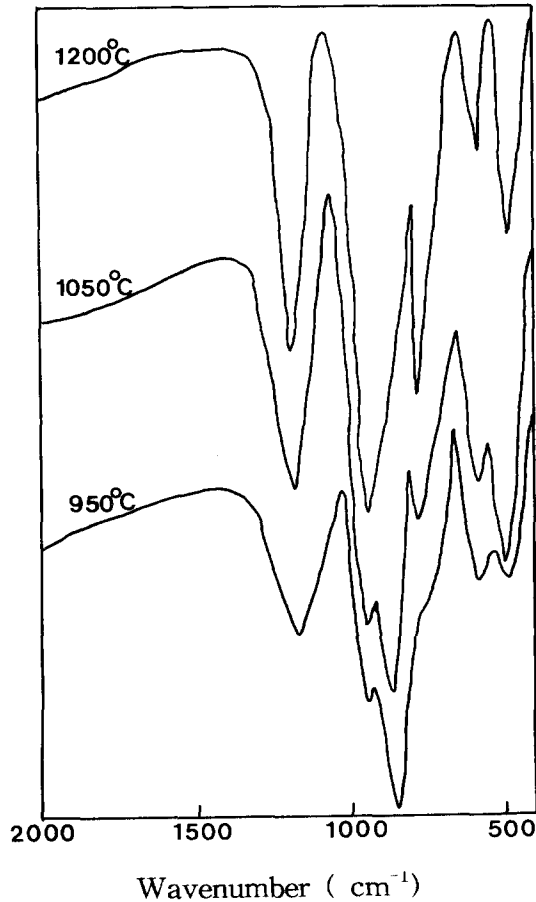


Fig. 7 FT-IR spectra of powders(HCl/TEOS : 0.5mol/mol) heat-treated at various temperatures.

3. 6 SEM 관찰

Fig. 8은 alkoxide를 원료로 하여 HCl을 촉매로 사용하고 제조된 졸을 건조 오븐에서 24시간 동안 100°C로 건조하여 생긴 겔을 에탄올에 1시간 분산시킨 후 얻은 SEM 사진이다. 구형의 미세분말이 응집되어 있는 것으로 나타났다. Fig. 9는 HCl/TEOS비를 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol로 조절하여 제조된 분말을 250kg/cm²으로 가압 성형한 후 1200°C로 열처리하여 얻은 SEM사진이다. SEM 측정 전 성형체를 연마한 후 HF 1%와 NH₃ 20% 수용액에 2분동안 화학에칭한 후 측정하였다. 에칭된 입계가 hexagonal과 유사한 구조를 가진 부분이 발견되었고 이것은 α -cordierite로 생각되며 그외 입계를 형성하는 상들은 μ -cordierite 및 cordierite 결정상이라 생각되며 표면 기공도 그 크기 및 양은 적은 것으로 나타났다.

4. 결 론

Alkoxide를 원료로하여 에탄올과 물을 용매로 사용하고 HCl을 촉매로 사용하여 cordierite분말을 제조한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

HCl/TEOS mol비가 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말이 0.1mol/mol비로 제조된 분말보다 낮은 온도인 950°C에서 α -cordierite 결정화가 이루어지고 1300°C에서는 α -cordierite를 얻었다. 또한 0.1mol/mol비로 제조된 분말에서는 spinel(MgAl₂O₄) 상이 950°C부터 나타나며 1300°C까지도 존재하였다.

또한 HCl의 양이 0.1, 0.3 및 0.5mol/mol로 증가할수록 1170cm⁻¹에서의 α -cordierite의 특성흡수대가 950°C에서 강하게 나타나고 700cm⁻¹에서의 흡수대가 소멸되고 770cm⁻¹에서의

Table 1. Results of the EDS of analysis of powders fired at 1050°C and 1200°C

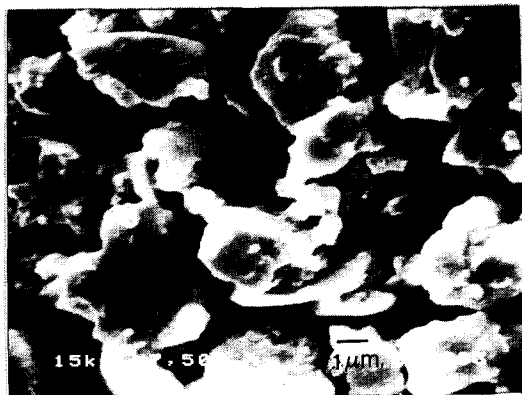
Samples (HCl/TEOS)	Firing Temp. (°C)	MgO (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)
0.5mol/mol	1200	13.74	31.98	54.28
	1050	10.31	37.55	52.14
0.3mol/mol	1200	7.89	39.63	52.48
	1050	9.64	35.00	55.36
0.1mol/mol	1200	9.15	39.67	51.19
	1050	8.72	40.08	51.19
Stoichiometrical contents		13.78	34.86	51.36



a



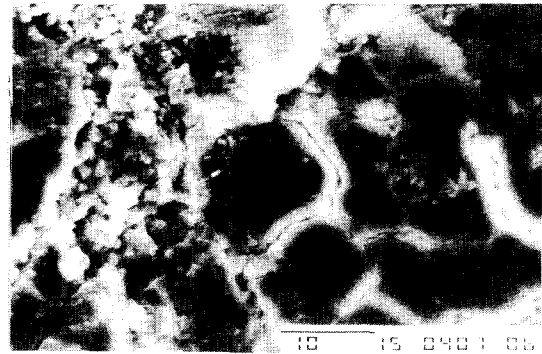
b



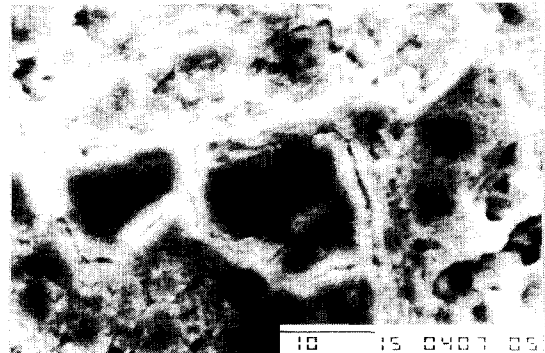
c

Fig. 8. SEM micrographs of dried at 100°C.
(a) HCl/TEOS : 0.1mol/mol (b) HCl/TEOS : 0.3mol/mol
(c) HCl/TEOS : 0.5mol/mol

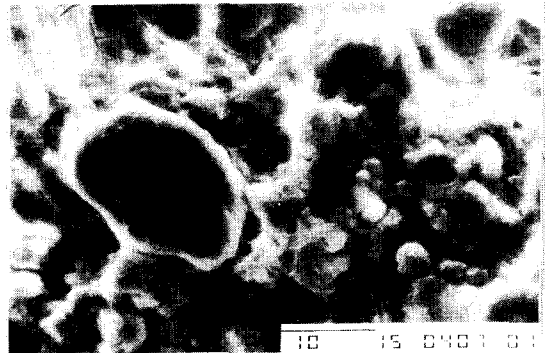
α -cordierite의 특성흡수대가 나타나며, 가열온도가 증가함에 따라 성장한다. 따라서 HCl/



(a)



(b)



(c)

Fig. 9 SEM micrographs of surfaces of samples fired at 1200°C.

(a) HCl/TEOS : 0.1mol/mol (b) HCl/TEOS : 0.3mol/mol
(c) HCl/TEOS : 0.5mol/mol

TEOS mol비가 0.1mol/mol비로 제조된 분말보다는 0.3 및 0.5mol/mol비로 제조된 분말이 미세화학적으로 균질한 α -cordierite를 제조하기에 적합하였다.

참고문헌

1. U. Selvaraj, S. Komarneni, and R. Roy, J.

- Am. Ceram. Soc., 73 (12), 3663 (1990).
2. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama, and H. Saito, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi., 96 (1), 67 (1988).
 3. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, J. Ceram. Soc., Jpn., (Yogyo-Kyokai-shi) 95 (2), 163 (1987).
 4. C.J. Binker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science., p. 47, Academic Press, N.Y (1990).
 5. M. Nogami, S. Ogawa, and K. Magasaka, J. Mater. Sci., 24 (12), 4339 (1989)
 6. H. Han, and K.C. Park, J. Kor. Ceram. Soc., 27 (5), 625 (1990).
 7. M. Sugiura and O. Kamigaito, J. Ceram. Soc., Jpn., (Yogyo-Kyokai-shi) 92 (11), 605 (1984).
 8. P. Thomas, J. Mater. Sci. lett., 8(1), 53 (1989).
 9. M.H. Han, K.C. Park, J. Kor. Ceram. Soc., 27(6), 777 (1990).
 10. D.R. Uhlmann, B.J.J. Zelinski, and G.E. Wnek, Better Ceramics Through Chemistry, p. 59, Elsevier, N.Y(1984).
 11. B.C. Lim and H.M. Jang, J. Mater. Res., 6 (11), 2427(1991).