Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 34, No. 9 pp.986~992, 1997.

수증기처리공정에 의한 다공성 코디어라이트의 제조

문교태 · 서신석* · 노재성 · 조득희** · 김동표
충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
*한일시멘트 중앙연구소
**한국화학연구소 촉매연구팀
(1997년 6월 24일 접수)

Preparation of Porous Cordierite by Using Water-Vapour Treatment

Kyo-Tae Moon, Shin-Seok Seo*, Jae-Seong Rho, Deug-Hee Cho and Dong-Pyo Kim**
Dept. of Fine Chemicals Eng. & Chem., Chungnam. Nat'l Univ.
*Central Research Center, Hanil Cement MFG. Co., LTD.
**Catalyst research team, Korea Research Institute of Chemical Technolgy.
(Received June 24, 1997)

요 약

코디어라이트 세라믹은 졸-겔법을 이용하여 제조되었는데 적외선분광분석과 X-선 회절분석 결과 제조된 겔은 분자수준에서 화학적으로 균일하게 혼합되었음을 나타내었고 1250℃에서 α-코디어라이트 세라믹으로 전이됨을 확인했다. 또한 수증기 처리 공정에 의해 제조된 고온 안정성 코디어라이트는 평균세공경이 40 Å인 mesoporous 기공구조를 가지고 표면적은 220~410 m^2/g의 xerogel 임을 확인하였다. 특히 자연 건조한 세라믹보다 열안정성이 우수하여 700℃까지 표면적의 감소가 매우 적었다. 또한 얻어진 다공체는 주사전자전미경을 이용하여 표면을 관찰하였다.

ABSTRACT

Cordierite ceramic was prepared by sol-gel method. It was analyzed by Infrared spectroscopy and X-ray diffraction patterns that the ceramic was chemically mixed in molecular level and transformed to α-cordierite at 1250℃. Water vapour treatments for aging and drying process were conducted to get porous cordierite with thermally stable pore structure. It resulted in 220-410 m^2/g BET surface area and mesoporous structure with mean pore diameter, 40 Å. Compared to naturally dried ceramic, the ceramic showed superior thermal stability of surface area up to 700℃ Surfaces of porous cordierite ceramics were observed by SEM

Key words : Porous cordierite, Sol-gel method, Water-vapour treatment

1. 서 론

코디어라이트는 $2MgO\ \ 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$의 조성을 가진 세라믹스로 반도체의 적층기판, micro electronics 등의 전자 재료[1-3]로의 응용성을 갖는다. 또한 코디어라이트 세라믹 다공체[4-6]는 자동차 배기가스 정화용 촉매담체, 증기기관의 열교환기, 그리고 공업용 로(furnace) 등의 응용성을 가진다. 이러한 응용성은 낮은 유전상수와 열팽창 계수, 내열충격성, 그리고 내화학성 등의 우수한 물성을 소유하기 때문이다. 일반적으로 고온 촉매담체는 높은 비표면적과 온도의 증감에 대한 세라믹 다공체의 내열충격성과 낮은 열팽창 계수 등의 물성[7]을 지녀야 한다. 따라서 코디어라이트 세라믹 다공체가 적합한 소재임을 알 수 있다.

일반적으로 높은 비표면적(specific surface area)의 에어로겔(aerogel)은 초임계건조(super-critical drying)[5,8,9]공정에 의해 제조되는데 고압반응기(autoclave)와 같은 복잡하며 고가의 장치를 필요로 한다. 또한 실리카 에어로겔은 온도 증가에 따라 망상구조가 느슨해지고, 수축이 진행되어, 700℃이상에서는 가공구조의 대부분이 파괴되는 등 표면 물성이 불안정한 문제점을 가지고 있다. 따라서 SO_x와 NO_x의 제거를 위한 고온 촉매

담체로 사용하기에 부적합하다고 알려져 있다.

따라서 본 연구실에서는 열안정성 코디어라이트 세라믹 다공체를 제조하기 위하여 수증기 처리공정(water vapour treatment)을 행하였다. 수증기 처리 공정은 졸에 과량의 물을 가해 줌으로서 겔화를 시킨 다음 150℃의 수증기를 이용하여 겔 망상구조내의 -OR 또는 -OH기를 수화/중축합을 촉진함으로써 겔의 숙성(aging)과 건조가 동시에 이루어지게 되고 겔의 망상구조를 강하게 한다. 따라서 열처리 과정 중에 유기물의 탄화와 연소로부터 얻어진 표면 -OH기의 축합반응에 의하여 발생되는 부피의 수축을 최소화함은 물론 튼튼한 망상구조를 가짐으로써 모세관압에 의한 기공구조의 파괴를 줄여줄것으로 기대된다. 따라서 고온에서도 기공구조의 수축만이 소량 발생하고 초기의 표면적을 유지함으로써 초임계건조공정에의해 얻어진 에어로겔 보다는 비표면적이 낮지만 단순한 수증기법으로 열안정성이 우수한 기공구조의 코디어라이트를 제조할 수 있다고 예상된다.

본 연구를 수행함으로써 가격이 싼 비초임계공정을 통하여 열적으로 안정한 기공구조를 가진 고온촉매담체용 다공성 코디어라이트를 제조하려 한다.

2. 실 험

2.1 시약 및 실험 절차

졸-겔 반응에 이용된 Si의 원료는 Tetraethylorthosilicate; TEOS(순도 98%, ACROS)를 $Si/H_2O/C_2H_5OH$(덕산 화학 Co. 순도 99%)/HCl을 1/1.2/5.8/0.01의 몰비로 상온에서 30분간 부분가수분해[10,11]하여 사용하였고, Al 원료는 Aluminium isopropoxide($Al(OC_3H_7^i)_3$; ACROS 98%)/C_2H_5OH를 1/6.8의 몰비로 상온에서 30분간 알콕시 치환반응[10,11] 후에 사용하였다. Mg의 원료는 마그네슘 금속(Kanto Chemical Co. 순도 98%)과 Magnesium acetate tetrahydrate(아세테이트 사수화물; $(C_4H_6O_4)Mg \cdot 4H_2O$ ACROS 순도 99.5%))를 사용하였다.

전구체에 따른 반응의 종류를 Table 1에 나타내었다. PM과 PMa는 각각 마그네슘의 원료로 Mg금속과 Mg 아세테이트 사수화물을 사용한 경우로 정의한다. 실험절차는 산촉매에서 부분가수분해한 TEOS (Partiallyhyrolyzed TEOS; PHT)와 알콕시 치환반응으로부터 얻어진 $Al(OC_2H_5)_3$를 냉각기와 온도계가 설치되어 있는 3구 플라스크에서 혼합하여 자석교반 하면서 85℃에서 투명한 졸이 형성될 때까지 환류한다. 투명한 졸이 얻어지면 Mg 금속 또는 Mg 아세테이트 사수화물을 가한 후 투명한 졸이 얻어질 때까지 12-15시간 환류한다.

2.2 열안정성 기공구조를 가진 세라믹 다공체 제조를 위한 처리 공정

위 과정에 의해 제조된 투명한 졸은 산/염기 촉매하에서 다음과 같은 두 가지 방법을 사용하여 코디어라이트를 제조하였다. 1) 상온에서 자연 겔화 · 건조공정을 거쳐 제조하거나, 또는 2) 겔화 · 건조공정이 연속적으로 일어나는 수증기 처리 공정을 거쳐 제조하였다. 이때 실험 절차를 Fig. 1에 나타내었다.

수증기 처리 공정은 다음과 같이 수행하였다. 250 cc의 1구 플라스크에 코디어라이트 졸 50cc를 넣은 후 에 과량의 물을 가하면 흰색의 겔로 변하고, 플라스크의 입구를 고무 septum으로 단단히 막고 얻어진 겔을 상온으로부터 150℃까지 10℃/hr으로 승온시킨다. 승온 중 알코올(b.p. 78.5oC)은 90℃에서 플라스틱 주사기를 이용하여 서서히 응축 방출된다. 그리고 120℃부터는 다시 주사기 압력에 의해 응축 방출된다. 액체를 관찰 할 수 없는 130℃이상에서는 주사기를 제거하고 남아있는 수증기에 의해 표면의 -OR 또는 -OH의 수화/중축합 반응이 촉진된다. 150℃에서 1시간 지속 후 나머지 잔존 수증기는 주사기를 이용하여 방출시킨다. 이때 마그네슘의 전구체로서 마그네슘 금속을 사용한 경우를 WPM, 마그네슘 아세테이트 사수화물을 사용한 경우를 WPMa로 정의한다.

2.3 분석 방법

얻어진 코디어라이트 겔의 구조분석을 위하여 KBr펠렛을 제조하여 적외선 분광분석(Bio-Rad DigiLab FTS-20/80 infrared spectroscopy)을 행하였다. 공기 분위기하에서 10℃/min의 승온속도로 시차열분석(NETZSCH

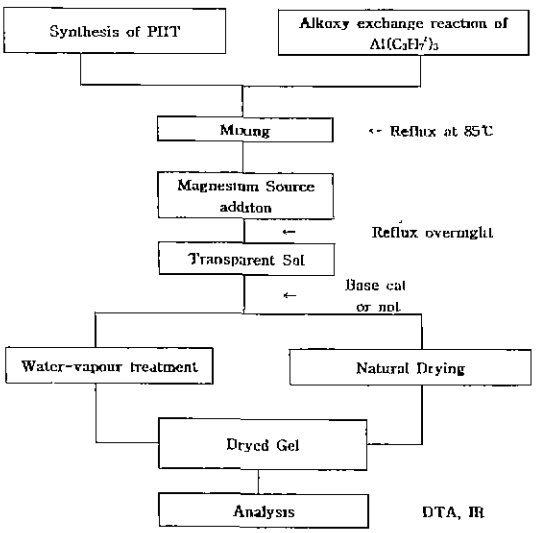

Fig. 1. Schematic diagram for experimental procedure.

STA 409 C)기를 이용하여 시료의 열적 물성을 측정하였다. 대기중에서 10℃/min의 승온속도로 700℃, 900℃, 1000℃, 1050℃, 1150℃ 그리고 1250℃에서 각각 1시간 열처리하여 분말 X-선 회절(Rigaku D/Max X-ray Diffraction)분석후 JCPDS 대조표와 비교 분석함으로서 구조변화를 분석하였다. 또한 400℃, 700℃와 1000℃에서 열처리한 코디어라이트의 표면적은 300℃ 진공하에서 24시간 전처리하여 BET(ASAP 2400 V3.00)법으로 측정하였다. 그리고 얻어진 코디어라이트의 표면을 백금 코팅하여 SEM으로 관찰하였다.

3 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석

각각의 반응으로부터 얻어진 코디어라이트 겔의 적외선분광분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 자연 건조한 PM 및 PMa 코디어라이트 겔은 공통적으로 1050-1070 cm^{-1}에서 Si-O-Si의 비대칭 신축진동과 Al-O-Si에 의한 흡수밴드, 680 cm^{-1}과 450 cm^{-1}에서의 Al(Mg)-O의 신축진동에 의한 흡수밴드, 그리고 1600 cm^{-1}에서는 물리 흡착된 H_2O에 의한 흡수밴드를 관찰 할 수 있었다. PMa 건조겔에서는 1469 cm^{-1}, 1426 cm^{-1}에서 아직 가수 분해되지 않는 알콕사이트와 아세테이트로부터 나타날 수 있는 CH_3의 C-H 굽힘진동을 관찰 할 수 있었고, 1343 cm^{-1}에서는 -CH_2-의 C-H 굽힘진동을 관찰 할 수 있었다.[10,12] IR결과에서 PM 건조겔의 CH_3의 C-H의 굽힘진동에 대한 흡수밴드의 세기가 PMa보다 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서 PM 건조겔의 PMa 건조겔에 비하여 많은 부분이 수화/중축합하였음을 알 수 있는데, 이것은 Mg 아세테이트의 가수분해속도가 아세테이트의 킬레이트(chelate) 안정화로 인하여 느려진 것에 기인한 것으로 볼 수 있다.

열안정성 기공구조를 얻기위한 WPMa와 WPM 건조겔은 1600 cm^{-1}에서 관찰 할 수 있는 물리 흡착된 H_2O의 흡수밴드 세기가 자연건조한 PM과 PMa에 비하여 감소하고 1400 cm^{-1}에서 관찰 할 수 있었던 CH_3의 C-H의 굽힘진동에의한 흡수밴드를 WPM에서는 거의 관찰 할 수 없었고, WPMa의 경우에는 CH_3의 C-H의 굽힘진동에의한 흡수밴드가 자연건조 PMa에 보다 작은 것을 관찰할 수 있다. 따라서 수증기 처리 공정을 거친 건조겔이 자연건조 겔보다 많은 수화 중축합을 하였음을 확인하였다.

Fig. 3은 시차열분석을 통하여 PM, PMa, WPM과

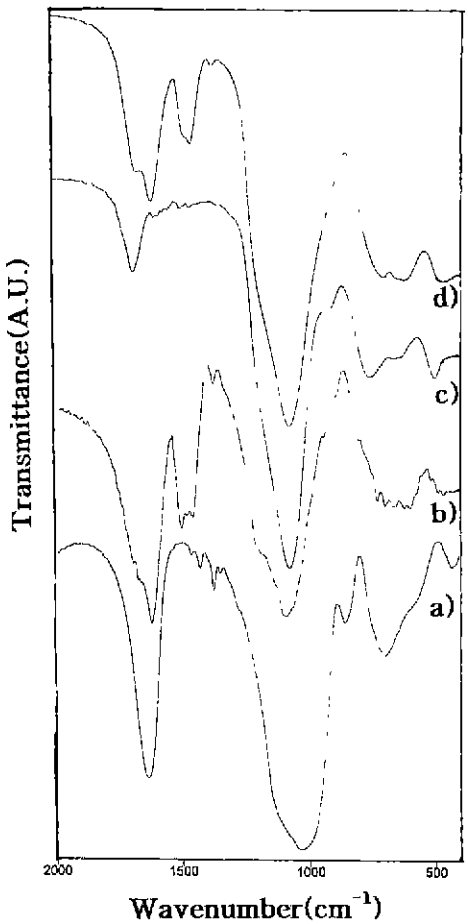

Fig. 2. FT-IR spectra for various treated cordierite gels: (a) PM, (b) PMa, (c) WPM and (d) WPMa

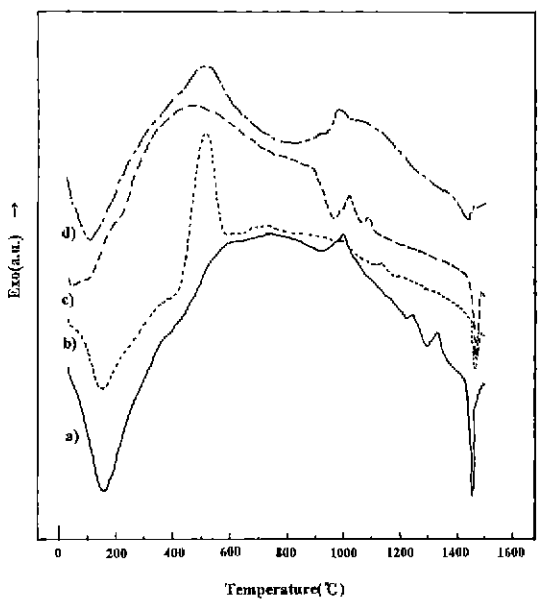

Fig. 3. DTA(Differential Thermal Analysis) curve for cordierite gels: (a) PM, (b) PMa, (c) WPM and (d) WPMa

WPMa 건조겔의 열적인 물성 및 결정화의 진행을 고찰한 것이다. PM과 PMa 건조겔은 공통적으로 용매와 물 등의 증발에 의해 150℃에서 강한 흡열 피크가 관찰된다. 그리고 PM의 경우에는 400℃~600℃ 발열 피크는 -OR 그룹의 탄화와 산화에 의한 것으로 보인다. 그리고 PMa의 경우에는 킬레이트 효과에 의해 안정화된 아세테이트가 수화/중축합이 되지 않아 탄화 및 산화됨에 따라서 500℃에서 강한 발열 반응을 나타낸다. PM은 계속적으로 탄화 및 산화가 진행되어 600℃에서 평탄화(level off)가 일어나고 PMa도 탄화와 산화가 500℃에서 강하게 일어나고 600℃에서 평탄화를 이루게 된다. 또한 900℃에서 흡열 피크는 결정화의 시작에 의한 것으로 보이고 또한 1050℃에서 발열 피크는 μ-코디어라이트에서 α-코디어라이트로의 상전이가 시작됨을 나타낸다.[13,14] 또한 1460℃에서 흡열 피크는 합성된 코디어라이트의 녹는점으로 사료된다.

열안정성 기공구조의 코디어라트를 얻기위한 WPM과 WPMa의 경우에는 150℃에서 수증기를 비롯한 잉여의 용매를 방출시켰기 때문에 용매의 증발에의한 흡열이 각각 거의 없거나 약간만이 측정되었다. 이 결과는 적외선 분광분석결과 -OH기에 의한 흡수밴드가 감소한 것과 일치함을 알 수 있다. 그리고 WPM과 WPMa는 400℃~600℃에서 아직 축합하지 못한 알콕시 그룹의 산화에 의한 발열을 확인하였으나 PM 및 PMa에 비해 발열 피이크 면적이 적은 것으로 보아 수증기 처리공정에의해 수화/중축합 반응이 진전되었음을 나타냄을 확인하였고, 결정의 형성은 1000℃부터 이루어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과는 자연건조겔과 유사한 경향을 나타내는 것으로 확인할 수 있다. 따라서 수증기처리 공정을 실행함에 따라서 세라믹의 조성에는 어떠한 영향이 없는 것으로 보이고, 단지 겔의 망상구조가 안정하기 때문에 점성 소결에의한 결정화를 지연시키는 작용을 하고 있음을 알 수 있다.[15] 또한 모든 시료에 있어서 마그네슘의 원료로서 마그네슘 금속을 사용하였을 때 결정화가 빠른 것을 확인할 수 있다. 이것은 전구체의 안정화를 위해 사용했던 아세테이트가 탄소화 및 연소 되면서 기공을 형성하여 결정화를 막기 때문인 것으로 예측된다.

졸-겔법에 의해 제조된 코디어라이트 겔(PM)을 대기중에서 700℃, 900℃, 1050℃, 1150℃, 1250℃에서 각각 1시간의 열처리 후 분말 X-선 회절분석을 행하였다. 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 900℃에서 준안정상태인 μ-코디어라이트로의 결정화가 시작되었고, α-코디어라이트상은 1050℃에서 열처리 후 나타나기 시작하여 1250℃에서 상전이가 완료됨을 알 수 있었다. α-코디어라이트로의 상전이의

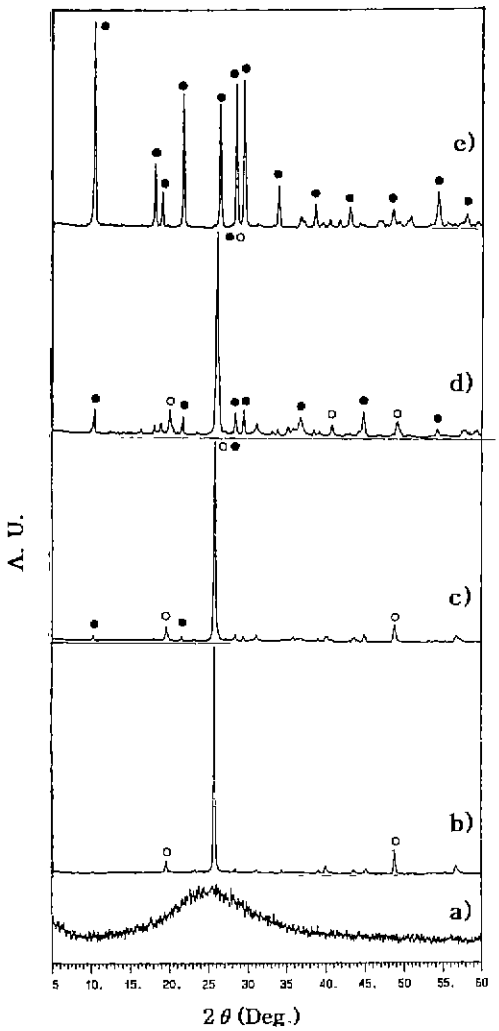

Fig. 4. Powder XRD patterns for cordierite gels heat-treated at (a) 700℃, (b) 900℃, (c) 1050℃, (d) 1150℃ and (e) 1250℃; ○ : μ-cordierite, ● : α-cordierite

완료온도가 일반적인 졸-겔반응으로부터 얻어진 결과보다 높은 온도에서 완결되는 이유는 승온속도와 열처리 공정의 차이에 기인하는 것으로 보인다.[14,15] PM과 PMa의 결정화 진행에서는 PM의 결정화 속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 시차열분석 결과와 일치함을 보인다.

3.2. 기공구조의 열안정성

산/염기 촉매하에서 졸-겔법으로 제조된 코디어라이트 졸을 자연건조와 수증기 처리 공정을 행한 경우에 따른 BET 표면적의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

산촉매를 사용한 자연 건조 겔은 400℃에서 열처리

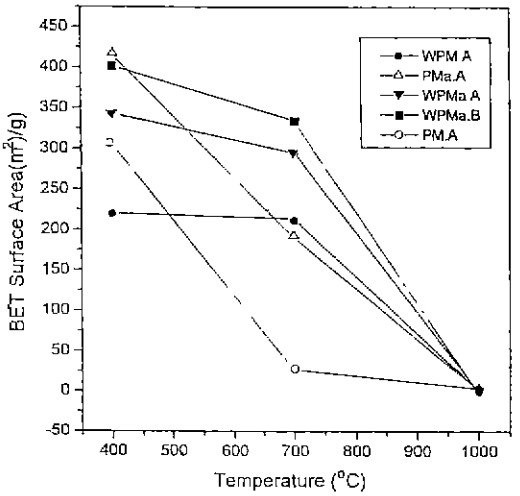

Fig. 5. BET surface area for various precusors and treatment conditions.

후 PM과 PMa의 BET 표면적이 각각 308 m^2/g과 419 m^2/g를 나타내었다. 그러나 열처리 온도를 700℃로 승온함으로써 축합반응이 활성화되어 기공 구조의 파괴에 의하여 PM과 MPa의 표면적이 각각 28 m^2/g(91%감소)와 195 m^2/g(55%감소)로 급격히 감소하였다. 그러나 산촉매를 사용한 수증기 처리 공정을 거친 건조겔은 400℃에서 열처리 후 BET 표면적이 PM과 PMa의 BET 표면적이 220 m^2/g과 342 m^2/g로 자연건조 겔보다는 약간 작은 값을 나타내었으나 700℃로 승온하였을때는 각각 표면적이 213 m^2/g(4%감소)과 334 m^2/g(17%감소)로 약간 감소하였다. 따라서 수증기가 겔 망상구조 표면의 -OR과 -OH기의 축합 반응을 촉진 시켜 기공구조를 강화시킴으로서 고온 열처리 중에 소량의 수축만 발생하고, 열처리 유기성분이 연소되면서 발생하는 말단 -OH기의 축합에의한 수축은 최소화되는 것으로 보인다. 또한 일반적으로 염기 촉매를 사용하였을 때 높은 가교도를 보여 표면적이 증가하게 된다.[16] 그러나 수증기 처리 공정을 거친 경우에는 표면적의 차이를 관찰 할 수 없었다. 이것은 수증기에 의하여 표면에 있는 -OH말단 그룹의 반응을 촉진시켜 산촉매의 경우도 염기촉매와 같이 높은 가교도를 갖게 된는 것으로 보여진다. 자연건조하여 400℃에서 열처리한 코디어라이트의 BET 표면적이 더 큰 것으로 나타나는데, 이는 유기성분이 연소하면서 기공을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 수증기 처리 공정을 거친 코디어라이트는 수화/중축합 반응이 촉진되면서 망상구조와 수축이 미리 진행되어 자연건조겔보다 400℃에서 열처리후 BET 표면적이 작은 것으로 보인다. 그러나 700℃에서는 튼튼한 망상구조에서 연

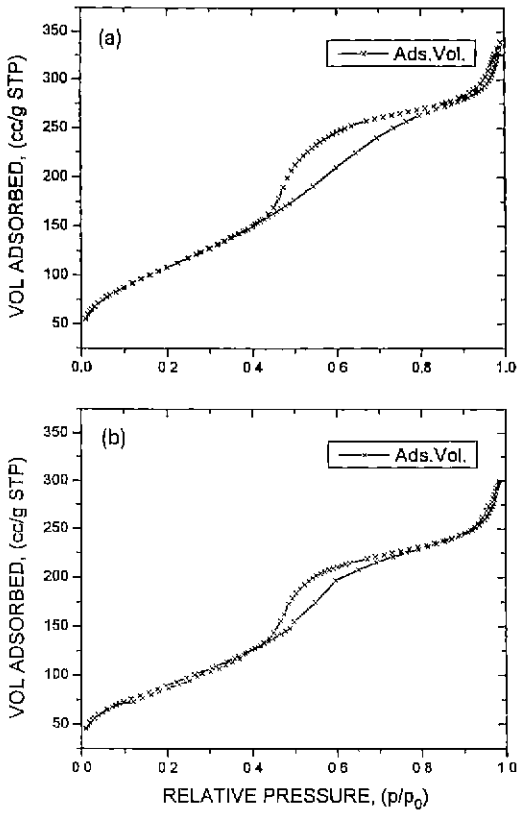

Fig. 6. N_2 adsoption/desoption isotherm of water vapour treated cordierite gels heat-treated at (a) 400℃ and (b) 700℃

유되는 우수한 열적안정성을 가진 기공구조로 인해 자연건조겔보다 부피 수축이 월등히 적다. 1000℃까지 열처리한 겔의 BET 표면적은 5 m^2/g이하로 다공성 구조가 없어진 것으로 나타나는데 이는 소결공정에의한 결정화가 시작되면서 망상구조가 느슨해지고, 고밀도화가 이루어지기 때문인 것으로 보인다.

수증기 처리 공정을 거친 코디어라이트 겔의 경우 400℃와 700℃에서 열처리를 행한 N_2 흡착/탈착 등온선 (Fig. 6)에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 기공 구조가 약간 수축하여 micropore에서의 흡착량이 증가로부터 micropore의 비율이 약간 증가하였고 대부분의 기공은 mesopore를 가진다. 또한 흡착 속도와 탈착 속도의 차이에 기인한 이력곡선으로부터 기공형태가 잉크병 또는 실린더 모양으로 여겨진다.[17] 또한 Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 탈착곡선으로부터 얻어진 세공경의 분포는 약 40 Å정도에 밀집되어있고 가공 크기는 거의 단분산 분포로서 균일한 mesopore 기공 구조를 가진 xerogel임을 알 수 있다.

Fig. 8의 SEM 사진은 수증기 처리 공정 및 자연 건조

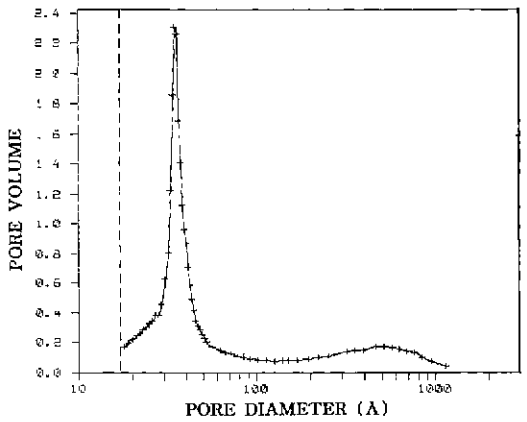

Fig. 7. Distribution of mean pore diameter of water vapour treated cordierite gel heat-treated at 700℃.

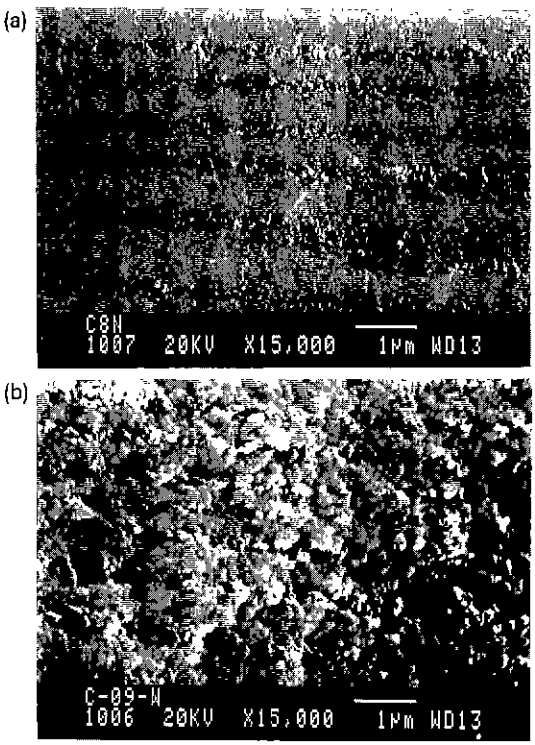

Fig. 8. SEM photograph for (a) natural drying and (b) water vapour treated cordierite gels.

한 코디어라이트의 표면을 보여준다. 수증기 처리 공정을 행한 겔은 자연 건조한 겔보다 망상구조를 구성하는 단위 입자들의 크기가 증가하였는데 이는 수화/중축합 반응에 따라 입자들의 숙성(ripenig) 단계가 더욱 진행되어 나타나는 현상이다.

4. 결 론

본 연구로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

적외선분광분석과 X-선 회절분석으로부터 분자수준에서 균일하게 혼합된 코디어라이트 세라믹의 구조변화를 확인하였다. 또한 수증기 처리에 의하여 튼튼한 망상구조를 형성함으로서 모세관압 및 고온에서도 비교적 안정한 코디어라이트 다공체를 제조할 수 있었다. 또한 얻어진 다공체의 기공구조는 평균 세공경이 약 40 Å인 mesopore 분포를 나타내었고 700℃까지 우수한 열적 안정성을 보여주었다. 따라서 고온촉매 담체 등으로 활용성이 기대된다.

REFERENCES

1 K. Kondo, M. Okyyama and Y. Shibata, "Low Firing Temperature Ceramic Materials for Multilayer Ceramic Substrates," 77. in Adances in Ceramics, Vol. 19, Multilayer Ceramic Devices. Edited by J.B. Blum and W.R. Cannon. American Ceramic Society, Weterville, OH (1986).
2. D.R. Bridge, D Holland and P.W. McMillan, "Development of the Alpha-Cordierite Phase in Glass Ceramics for Use in Electronic Devices," *Glass Technol.*, **26**(6). 286 (1985).
3. S C Ryu and H. C. Park, "Influence of Porosity on Dielectric Constant of Cordierite Ceramic," *Kor J. Mat Res*, **6**, 182 (1996).
4. H Suzuki, K. Ota and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1); Preparation and Characterization of the Powder," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 163 (1987).
5. P N. Kumta, R.E. Hackenberg, P. McMichael and W. W. Johnson, "Solution Sol-Gel Synthesis and Phase Evolution Studies of Cordierite Xerogels, Aerogels and Thin Films," *Mat. Lett.*, **20**, 355 (1994).
6 P. Scardi and N. Sartori, "Thermal Stability of Cordierite Catalyst Supports Contaminated by Fe_2O_3, ZnO and V_2O_5," *J. Europ. Ceram. Soc.* **13**, 275 (1994).
7. D. W. Schaefer, "Engineered Porous Materials," *MRS Bulletin*, **14** (1994).
8 J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels," *Adv. Mater.* **3**(10), 504 (1991).
9. H. D. Gesser and P. C. Goswami, "Aerogels and Related Porous Materials," *Chem. Rev.*, **89**, 765 (1989).
10 T. Fukui, C. Sakurai and M Okuyama, "Effect of Prehydrolysis on the Structure of a Complex Alkoxide as a Cordierite Precusor and Their Crystallization Behavior," *J. Non-Crystal. Sol*, **162**, 178 (1993).
11. M. Okuyama, T. Fukui and C. Skurai, "Effects of Complex Precusors on Alkoxide-Derived Cordierite Powder," *J Am. Ceram. Soc.*, **75**, 153-60 (1992).
12. M. Nogami, S. Ogawa and K. Ngasaka, "Preparation

of Cordicritc Glass by the Sol-Gel Process," *J. Mat. Sci.*, **29**, 4339 (1989)

13. M Okuma, T. Fukui and C. Skurai, "Phase transformation and mechanical properties of B_2O_3-doped cordierite derived from complex-alkoxide," *J. Mat. Sci.*, **28**, 4465 (1993).
14. Yong-Wan Park and Buh-Sung Hyun, "Studies on the Sintering of the Cordiente Glass-ceramics," *J. Korean Ceram. Soc*, **29**(10), 779-784, (1992).
15. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science," ed. H. B. Jovanovich, 676, Academic Press, New York (1990).
16. C J. Brinker and G W. Scherer, "Sol-Gel Science," ed. H. B. Jovanovich, 518-521, Academic Press, New York (1990).
17. C. J. Brinker and G. W Scherer, "Sol-Gel Science," ed. H. B. Jovanovich, 521, Academic Press, New York (1990)