Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 21, No. 2, 123-128, 2008

졸-겔법에 의한 코디어라이트 제조와 분석에 관한 연구

전경수★ · 이영환
경원대학교 자연과학대학 화학과
(2007. 11. 19. 접수. 2008. 4. 3. 승인)

A study on the preparation and analysis of cordierite by sol-gel method

Chun Kyung Soo★ and Lee Young Hwan
Department of Chemistry, Kyungwon University Bokjeung-dong, Sujeong-gu, Songnam-si, Gyonggi-do, 461-701, Korea
(Received November 19, 2007; Accepted April 3, 2008)

요 약: 졸-겔법에 의한 코디어라이트계 전구체(precursor) 제조 시 마그네슘 에톡사이드를 사용하면 황금색을 띠는 불투명한 전구체 용액이 되고, 조핵제인 5%-$Zr(OC_3H_7)_4$ 첨가 시에는 투명한 코디어라이트를 얻을 수 있다. 적외선 흡수 분광 분석에서 SiO_2 성분은 1045 cm^{-1}에서 흡수 피크를 확인 할 수 있었으며, 동시에 1140 cm^{-1}과 940 cm^{-1}의 두 개 피크 분리는 열처리 한 겔체인 SiO_4 신축 진동이고, Al_2O_3 성분은 580 cm^{-1}과 680 cm^{-1}의 흡수 피크로 보아 Al_2O_6 망목 구조이고, MgO 성분은 575 cm^{-1}에서 MgO 신축 진동 임을 알 수 있었다. X-선 회절 분석에서 코디어라이트계 전구체 : 물 몰비 1:5의 경우 반응 소결 온도 1000°C 이상에서는 μ-cordierite 결정상이 나타남을 알 수 있었고, 코디어라이트계 전구체 : 암모니아 몰비 1:5 건조 겔체의 경우 1050°C에서는 μ-cordierite와 α-cordierite가 공존 하다가 1100°C에서는 α-cordierite만이 존재함을 알 수 있었다.

Abstract: The golden turbid solution of cordierite precursor was obtained by using magnesium ethoxide in sol-gel method, while the clear solution of cordierite precursor was obtained when 5%-$Zr(OC_3H_7)_4$ solution was used in the sol-gel reaction. SiO_2 component was confirmed by infrared spectra showing 1045 cm^{-1} and the stretching vibration of gelish SiO_4 showed 1140 cm^{-1} and 940 cm^{-1}. The component of Al_2O_3 showed at 580 cm^{-1} and network structure of Al_2O_6 showed at 680 cm^{-1}. The component of MgO was confirmed at 575 cm^{-1} as the stretching vibration. X-ray diffraction analysis showed μ-cordierite crystal was showed up at temperature above 1000°C at the mole ratio of cordierite precursor and water (1:5). μ-Cordierite and α-cordierite were coexisted at 1050°C for the mole ratio of cordierite precursor and ammonia (1:5) while α-cordierite was only existed at 1100°C for the same mole ratio as mentioned above.

Key words : sol-gel method, cordierite, precursor, hydrolysis rates, metal alkoxide

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)31-750-5405 Fax : +82-(0)31-750-5389
E-mail : chunks@kyungwon.ac.kr

1. 서 론

유리의 역사는 약 5000년 전에 중동 지방에서 시작되었다는 연구 보고가 있듯이 다른 산업에 비하여 오랜 역사를 갖고 있으며 현재에 이르기 까지 모든 유리 제조 방법은 광물을 이용하여 일정 성분비로 원료를 배합하여 용융법으로 제조 한 후 성형하여 사용 목적에 따라서 열처리 한 후 이용 되고 있는 실정이다.[1-4]

한편, 졸-겔법에 의하여 제조된 유리는 용융법에 비해 저온에서 유리를 제조하기 때문에 가공성이 특히 우수하고 결정질 유리와 세라믹스의 결정 크기를 제어 할 수 있을 뿐만 아니라, 기계적 강도가 큰 미세한 결정 집합체를 얻을 수 있다. 또한, 비정질 유리에 비하여 유리 경화점 온도가 높아 내열성이 우수한 유리를 제조할 수 있다는 연구 보고가 있다.[5-11]

코디어라이트는 특히 저 열팽창성 및 다공성 결정화 유리를 제조 할 수가 있으며, 조성은 화학적으로 균질한 겔이 성장 하면서 결정화 온도를 낮추고 농도를 농후하게 하여 요업 공정은 낮은 온도에서 제조할 수 있다. 한편, tetraethoxy silane(이하 TEOS라 함)은 금속 양이온인 가수분해 속도 차이로 인하여 출발물질인 TEOS 희석으로 인하여 겔 반응이 이루어 진다.

따라서, 본 연구에서는 코디어라이트의 전구체를 제조하기 위해 TEOS, $Al(OC_3H_7)_3$및 금속 마그네슘을 출발물질로 하여 침전이 없고 투명하게 제조함과 동시에 물의 가수분해는 Okuyama[12]가 한 0.3 mL/min 속도로 물 첨가량을 조절하여 균열이 없고, 투명하고 젖은 겔을 제조 한 후, 숙성 건조시켜 균열이 없고 투명한 건조 겔을 제조하여 각각 소정 온도로 열처리하여 결정상 유리인 코디어라이트를 제조 하였다. 이때 건조 겔체의 열처리 온도 변화에 따른 결정체 변화를 확인하기 위해서 적외선 흡수 분광 분석을 하였고, 가열 열처리 시 반응 소결 온도와 가수분해제 변화에 따른 결정상 구조 변화를 X-선 회절 분석으로 결정상 변화를 확인 하였으며, 코디어라이트의 제조에 필요한 최적상태의 반응 조건을 구하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

코디어라이트 제조에 사용된 금속 알콕사이드인 $Si(OC_2H_5)_4$, $Al(OC_3H_7)_3$, $Mg(OC_3H_7)_4$와 그 밖의 모든 시약은 미국 Ardrich사 제품을 사용하였다. 가수분해에 사용된 증류수는 증류기및 ELGA사 UHG-PS를 사용하여 3차 증류하여 비전기 저항 값이 $1.8\times10^6\ \Omega cm^{-1}$ 이상인 것을 사용 하였다.

2.2. 장치

코디어라이트를 제조하기 위하여 250 mL 3-neck round flask를 반응기로 사용 하였고, 접촉온도 조절 장치가 부착된 항온조에서 실리콘 오일로 중탕하여 78°C로 유지 하였다. 반응기 내부는 질소 가스로 충진하였으며 용매 증발을 억제하기 위하여 환류 냉각기를 사용 하였다.

2.3. 제조 방법

졸-겔법으로 코디어라이트를 제조하기 위한 반응경로는 *Fig.* 1에 나타내었다. 금속 알콕사이드들은 반응성이 매우 높아 공기 중에 있는 수분과 접촉하여 쉽게 가수분해 하거나 이산화탄소와 반응하기 때문에 질소 분위기 상태에서 실험 하였다. 한편, 균질한 Mg-Al-Si계 전구체 용액을 얻기 위해 1몰의 TEOS에 에탄올을 혼합하고 촉매로써 HCl을 넣은 후 부분 가수분해를 하기 위해서는 물을 3-neck round flask에 넣고 실온에서 30분간 교반하여 부분 가수분해 하였다. 그리고, $Al(OBu)_3$의 에탄올에 의한 알콜리시스로 얻어

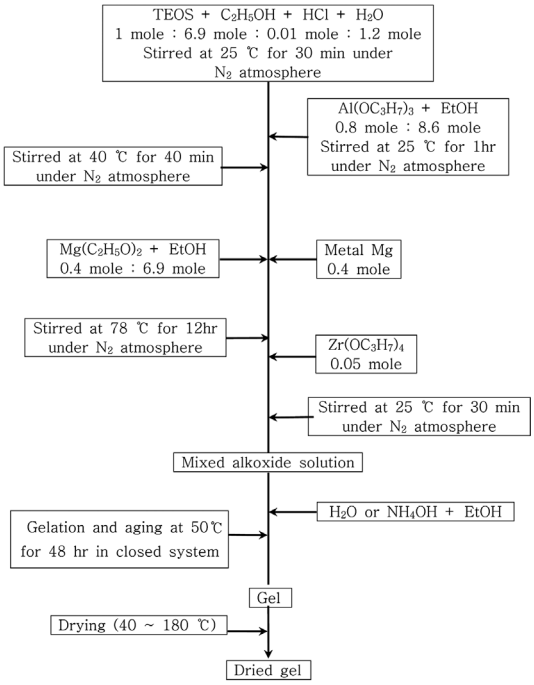

Fig. 1. Flow sheet for preparation monolithic gel of the oxide composition of cordierite system.

Table 1. The basic components of precursor of the starting alkoxide solution base on the oxide compositions

Reagent	Exp-1 (mole)	Exp-2 (mole)	Exp-3 (mole)
$Si(OC_2H_5)_4$	1	1	1
$Al(OC_3H_7)_3$	0.8	0.8	0.8
Metal Mg	0.4	-	0.4
$Mg(OC_2H_5)_2$	-	0.4	-
$Zr(OC_3H_7)_4$	-	-	0.05
C_2H_5OH	15.5	22.4	15.5
H_2O	1.2	1.2	1.2

진 $Al(OEt)_3$ 분산액을 부분 가수분해 된 TEOS에 혼합시켜 1시간 교반하여 Al-Si계 형태인 투명한 전구체 용액을 얻었다. 여기에 금속 마그네슘을 넣고 반응온도 78°C에서 12시간 교반하면 금속 마그네슘이 용해하여 Mg-Al-Si계 형태인 복합 알콕사이드 전구체 용액을 얻는데 이를 Exp-1 이라 하였다.

한편, Al-Si계 형태인 전구체 용액에 $Mg(OC_2H_5)_2$를 가하여 반응온도 78°C에서 8시간 교반하여 생성된 Mg-Al-Si계 복합 알콕사이드 전구체 용액을 Exp-2라 하였다. 이때, 조핵제의 영향을 확인하기 위해서 Exp-1에 $Zr(OC_2H_7)_4$를 첨가 하여 얻어진 전구체 용액을 Exp-3 이라 하였으며, 각각의 물질 화학 양론적 몰비는 *Table* 1과 같다.

2.4. 건조 방법

졸-겔법에 의한 코디어라이트 전구체의 합성시 가수분해 조건에 영향을 주는 물을 사용하여 조절 하였다. 그 때 빠른 가수분해를 억제하기 위해 TEOS를 기준으로 에탄올을 0.2몰배를 혼합하여 적하 분리기에 넣고 적하속도 0.3 mL/min의 일정속도로 적하 하여 서서히 교반하면서 Mg-Al-Si계 전구체 용액을 제조하였다.

이때, 제조된 전구체 용액 30 mL를 지름 20 mm, 길이 180 mm인 pyrex 시험관에 넣은 후 알루미늄 호일로 밀봉하고 실온에서 24시간 동안 1차 숙성 시킨 후 건조 시켰다. 그리고 건조기를 사용하여 50°C에서 48시간 동안 2차로 숙성 시킨 후, 알루미늄 호일로 밀봉된 단면적을 3%정도 구멍을 낸 후 3차 숙성하여 100°C로 일정하게 1주일 동안 건조시킨 다음 최종적으로 150°C에서 5일간 숙성 건조 시켜 겔체를 얻었으며, 전구체는 겔체의 균열이 발생되므로 건조 속도를 0.1~0.3%/h로 조절하였다.

2.5. 열처리 방법

일정온도 150°C에서 결정체를 건조시켜도 미량 상태의 수분과 휘발되지 않는 용매 및 기타 잔류 유기물질 등은 결정체에 함유 되어 있다. 그러므로 휘발되지 않은 잔류물을 결정체에서 완전히 제거하고 순수한 중합체를 얻기 위해 소정 온도인 500, 700, 900, 1000, 1050 및 1100°C에서 각각 소결 반응 시켰다.

2.6. 기기분석

반응 소결된 코디어라이트의 결정질 상 전이와 변화 상태를 확인하기 위하여 Rigaku 사 D/max-2C X-선 회절 분석기를 사용하였으며, 결합 구조 변화를 보기 위하여 Shimadzu 사 FT-IR 8700 적외선 분광기를 사용하여 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코디어라이트 전구체의 합성

코디어라이트 전구체의 합성은 기본 골격인 Al-O-Si 구조인 복합 알콕사이드를 열처리 하면 Mg-Al-Si계인 스페넬 구조 생성을 억제 하며 화학 반응식은 다음과 같다.

$$Si(OEt)_4 + H_2O \rightarrow (EtO)_3SiOH + EtOH \quad (1)$$

$$(EtO)_3SiOH + Al(OEt)_3 \rightarrow (EtO)_3SiOAl(OEt)_2 + EtOH \quad (2)$$

$$2Al(OR)_3 + Mg(OEt)_2 \rightarrow Mg[Al(OR)_4]_2 \quad (3)$$

또한, R은 알킬기로 $(EtO)_3Si$로 표현되고 겔체인 Al-O-Si의 결합 형성은 Yoldas[5] 법에 의해서 TEOS 부분 가수분해를 하였다. (1)과 (2)의 화학반응식은 TEOS를 부분 가수분해 반응 시 촉매로써 염산을 이용하였으며, TEOS 중합을 피하기 위해 물 양을 TEOS 몰비 1.2로 하여 알루미늄 알콕사이드와 에탄올 분산 액을 반응 시켰다.

3.2. 코디어라이트 전구체 및 코디어라이트의 적외선 흡수 분광 분석

Fig. 2은 전구체로써 TEOS, TEOS+H_2O와 $Al(OEt)_3$로 Al-Si와 Mg-Al-Si계의 복합 알콕사이드의 적외선 흡수 분광 분석이며, 각각의 결합 구조를 분석한 결과는 *Table* 2에 나타내었다.

한편, 각각의 전구체에서 CH_3의 rocking이며, 그 밖의 C-O, Si-O 및 Al-O의 신축 진동의 적외선 흡수 피

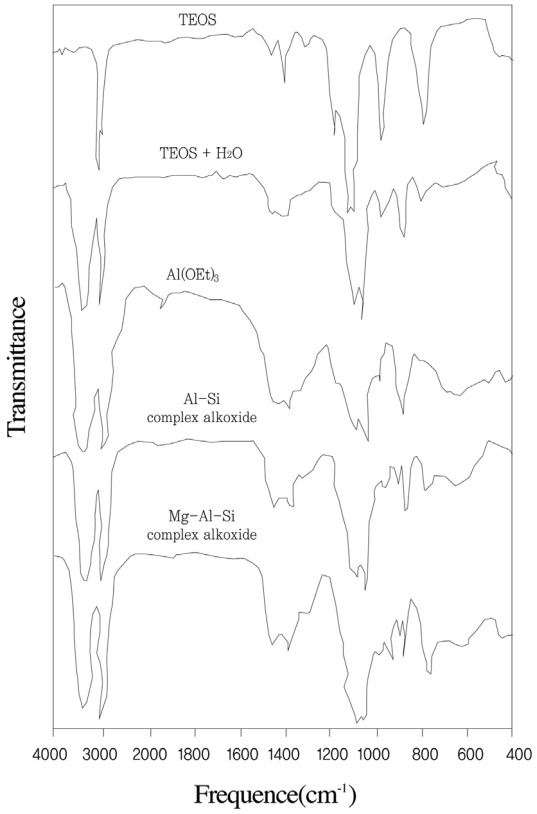

Fig. 2. The infrared spectra of Mg-Al-Si, Al-Si, Al $(OEt)_3$, TEOS/H_2O and TEOS.

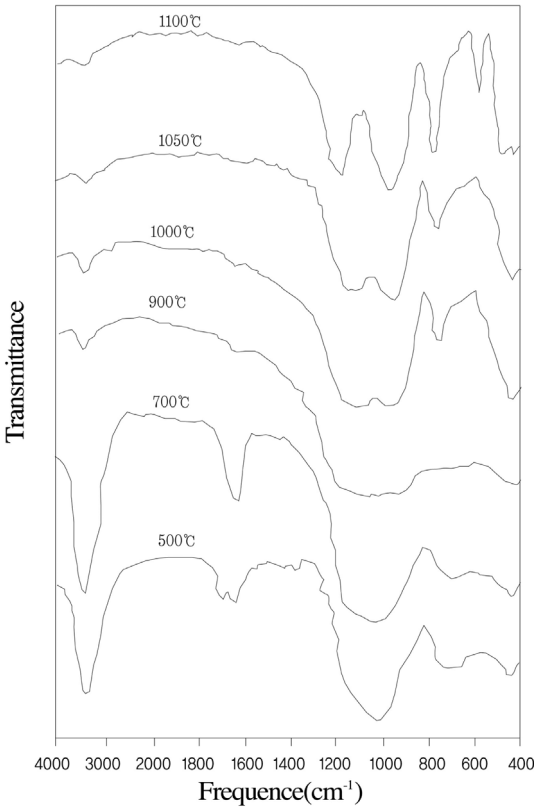

Fig. 3. The infrared spectra of heated (for 1 hr) cordierite gels system with various temperatures, obtained by hydrolysis (5 moL ratio).

Table 2. The infrared absorption bands of the complex alkoxides synthesized from the various alkoxides

Precursor	TEOS	$Al(OEt)_3$	Al-Si	Mg-Al-Si
CH_3 rocking	1169	1173	1169	1167
	965		961	957
C-O stretching	1105	1100	1107	1110
	1082	1076	1083	1079
		1053	911	905
		930		
Si-O stretching	793		789	787
Al-O stretching		704	689	648
		640		
		515	490	476
		461		

크를 확인 할 수 있었다.[13]

또한, *Table* 1의 Exp-1 제조방법으로 제조된 전구체는 침전이 없고 투명한 Mg-Al-Si계로써 출발물질인 TEOS, 알콜리시스및 복합 알콕사이드의 물 성분 적외선 흡수 피크는 860 cm^{-1}이고, SiOH에서는 1390 cm^{-1}이며, AlOH의 적외선 흡수 피크는 1460 cm^{-1}에서 확인 할 수 있었다. Al_2O_3 적외선 흡수 피크는 580 cm^{-1}에서, Al_2O_6의 형태는 680 cm^{-1}에서 각각 확인 할 수가 있었는데, 이는 코디어라이트 전구체에서 Al-Si계에서 Mg-Al-Si계인 전구체로 변화 할 때 Al_2O_3가 Al_2O_6로 변화 됨 을 알 수 있었다.

따라서, Exp-2 전구체에서는 $Mg(OEt)_2$가 에탄올에 불용성이기 때문에 황금색을 띤 불투명한 코디어라이트 전구체를 제조 할 수 있었고, 조핵제 첨가가 미치는 영향을 알기 위한 Exp-3 방법으로 $Zr(OC_3H_7)_4$가 5% 첨가시 투명한 코디어라이트를 제조 할 수 있었다.

그러나, 가수분해에 사용되는 물 양과 암모니아 농도 및 적하 속도에 의해서 겔화 속도, 균열의 생성, 균질성, 침전물 및 투명도에 많은 영향을 끼친다고 한 연구 보고와도 일치함을 알 수 있었다.[5]

Fig. 3는 가수분해 시 물몰비 5배로 하여 겔체를 제

조하고, 이때 소정 온도인 500, 700, 900, 1000, 1050 및 1100°C로 1시간 동안 반응을 소결하여 얻은 적외선 흡수 스펙트라 이다. 반응 소결 겔체에서 3400 cm^{-1} 부근에서 나타난 흡수 피크는 –OH기 신축 운동이며, 1600 cm^{-1}부근에서는 H-O-H의 변각 진동에 의한 것을 확인 할 수 있다. 또한, 전체적으로 3400 cm^{-1} 부근의 흡수 피크는 온도가 증가 할수록 감소하고 겔체의 온도가 1100°C부근에서는 흡수 피크가 급격히 감소하고 있다.

한편, 1600 cm^{-1}인 흡수 피크는 500°C와 700°C에서 흡수 피크를 나타내는데 900°C이상에서는 흡수 피크는 현저히 줄어들고 있는 실정이다.

그러나, 500°C에서 파수 1045 cm^{-1}의 SiO_4 흡수 피크는 온도가 상승함에 따라 흡수대 폭이 증가 하였고 900°C로 열처리한 겔체는 SiO_4에 기인한 신축 진동으로써 1140 cm^{-1}과 940 cm^{-1}의 두 개 흡수 피크로 분리 되었다. 이는 SiO_4와 Al_2O_4의 신축 진동에 의한 것으로 생각 되어지며, 1080 cm^{-1}과 800 cm^{-1}의 흡수 피크는 SiO_4 구조 신축 진동이고, 455 cm^{-1}에서 흡수 피크는 SiO_4 구조인 4개 변각에 기인하는 것으로 생각 되어진다.

3.3. 코디어라이트의 X-선 회절분석

Fig. 4는 코디어라이트 전구체로써 가수분해 시 물 몰비를 5배로 하여 건조겔을 제조하여 500, 700, 900, 1000, 1050°C 및 1100°C에서 1시간 동안 반응을 소결하여 얻어진 X-선 회절 분석 결과이다. 겔체 열처리 온도가 500~900°C까지는 X-선 회절 피크가 완만한 산봉우리 형태로 나타내고 있는 것으로 보아 900°C까지는 Mg-Al-Si계인 코디어라이트 결정상으로 성장하지 못하고 비정질 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 한편, 1000°C와 1050°C에서 나타난 X-선 회절 피크는 α-cordierite결정 피크임을 확인 할 수가 있었

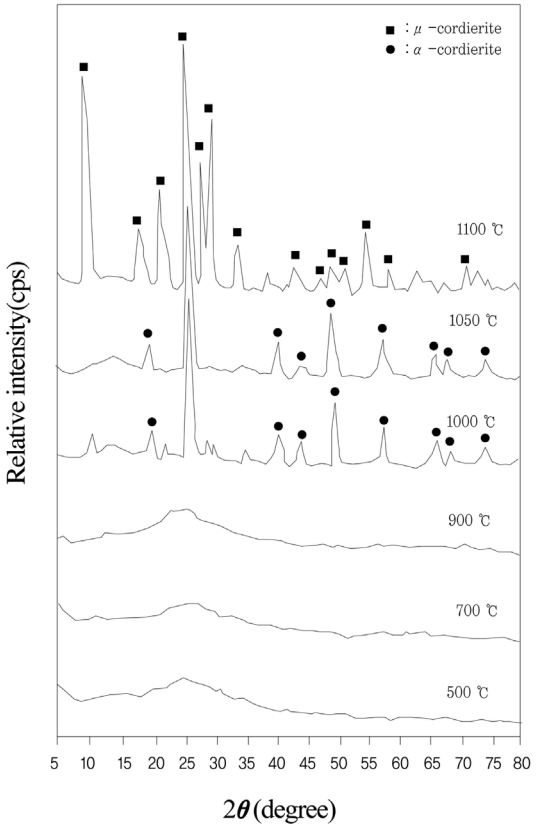

Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of heated (for 1 hr) cordierite gel system with various temperatures, obtained by hydrolysis with water solution (5 moL ratio).

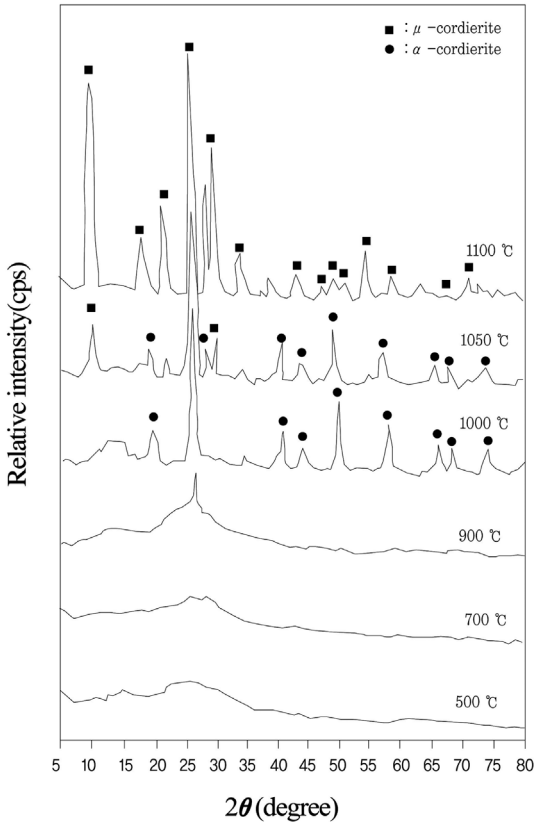

Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of heated (1hr) cordierite gel system with various temperatures, obtained by hydrolysis with NH_4OH solution (5 moL ratio).

다.[14] *Fig.* 5는 코디어라이트계인 전구체에 암모니아를 5몰배로 가수 분해하여 얻은 건조겔을 제조하여 500, 900, 1000, 1050°C 및 1100°C에서 1시간 동안 열처리한 소결체를 X-선 회절 분석한 결과로써 *Fig.* 4와 비슷한 형태를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 1050°C에서는 μ-cordierite와 α-cordierite가 동시에 공존함을 확인 하였고, 1100°C에서 α-cordierite만이 존재함을 확인 할 수가 있었다.[14, 15]

4. 결 론

금속 알콕사이드를 출발물질로 하여 졸-겔법에 의한 코디어라이트 결정화 유리를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코디어라이트계 전구체 제조 시 MgO 성분의 원료로서 마그네슘 에톡사이드를 사용하면 황금색을 띠는 불투명한 전구체 용액이 되고, 조핵제인 $Zr(OC_3H_7)_4$가 5% 첨가 시에는 투명한 코디어라이트를 얻을 수 있다.

2. 적외선 흡수 분광 분석결과 SiO_2 성분은 1045 cm^{-1}에서 흡수 피크를 확인 할 수 있었으며, 동시에 1140 cm^{-1}과 940 cm^{-1}의 두 개 피크 분리는 열처리한 겔체인 SiO_4 신축 진동이고, Al_2O_3 성분은 580 cm^{-1}과 680 cm^{-1}에서의 흡수 피크가 나타나므로 Al_2O_6의 망목 구조이고, MgO 성분은 575 cm^{-1}에서 Mg-O 신축 진동 임을 알 수 있었다.

3. X-선 회절 분석에서는 코디어라이트계 전구체에 물 몰비 5배로 하여 건조겔 체를 소결 반응 온도 900°C까지는 비정질 형태로 존재하다가 1000°C와 1050°C에서는 μ-cordierite 결정상이 나타남을 확인 할 수 있었고, 전구체에 암모니아 5몰배로 하여 건조겔 체인 1050°C에서는 μ-cordierite와 α-cordierite가 동시에 공존하다가 1100°C에서 α-cordierite만이 존재하였다.

참고문헌

1. 김봉걸, 편무실, 노재성, 임병오, “무기공업화학”, pp. 365-377, 청문각, 한국, 1991.
2. K. H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.* **28**, 503-508(1991).
3. 박정현, “결정화학”, pp. 240-249, 반도출판사, 한국, 1990.
4. 이홍림, “기계구조용 화인세라믹스”, pp. 2-3, 반도출판사, 한국, 1990.
5. B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.* **12**, 1203-1208(1977).
6. H. Dislich, *J. Non-cry. Solids*. **73**, 599-612(1985).
7. S. Sakka, *J. Non-cry. Solids*. **73**, 651-660(1985).
8. H. De Lambilly, L. C. Klein, *J. Non-cry. Solids*. **102**, 269-274(1988).
9. L. C. Klein, Ann. Rev. *Mater. Sci*. **15**, 227-248(1985).
10. M. Yamane, S. Aso, T. Sakaino, *J. Mat. Sci*. **13**, 865-890(1978).
11. J. D. Mackenzie, *J. Non-cry. Solids*. **100**, 162-168 (1988).
12. M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, *J. Mat. Sci*. **28**, 4465-4470(1993).
13. M. I. Baraton, T. Merle-Mejean, P. Quintard, *J. Phys. Chem*. **94**, 5930-5934(1990).
14. A. S. T. M. X-ray diffraction Index card No. 13-293 (1991).
15. A. S. T. M. X-ray diffraction Index card No. 13-294 (1991).