

Synthesis of Mullite Powders by the Geopolymer Technique

Se Gu Son[†], Ji Hyeon Lee, Jeong Mi Lee, and Young Do Kim

GEOWhA E.S.R Research Center, Chuncheon 200-944, Korea

(Received May 15, 2008; Accepted May 21, 2008)

Geopolymer Technique에 의한 Mullite 분말의 합성

손세구[†] · 이지현 · 이정미 · 김영도

거화이에스알 기술연구소

(2008년 5월 15일 접수; 2008년 5월 21일 승인)

ABSTRACT

Mullite precursors were synthesized with aluminosilicate gels from mixture of aluminum nitrate and sodium orthosilicate by the geopolymer technique at ambient temperature. Then, the gel was heat-treated in air up to 1200°C at intervals of 100°C. Raw and heat-treated gels were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, ²⁹Si MAS-NMR, TEM. The result to examine the crystallization of behavior though DTA, the synthesized precursors were crystallized in the temperature range from 950°C to 1050°C. The XRD results showed that the gel compositions were begun to crystallize at various temperature. Also, it was found that the precursors of M-4 begun to crystallize at about 950°C. The M-4 XRD peaks were characterized better than M-1~M-3 at 1000°C. The formation temperature of mullite in this study is much lower than that of previous sol-gel methods, which crystallized at up of 1200°C. TEM investigations revealed that the sample with 10 nm particle size was obtained via heat-treated at 1000°C for M-4.

Key words : Mullite, Aluminosilicate gel, Geopolymer technique, Crystallization behavior, Nano size

1. 서 론

Mullite는 높은 저항성, 고온에서 기계적 안정성 등과 같은 우수한 기계적 성질로 넓은 응용범위를 가지고 있는 Al₂O₃-SiO₂계 세라믹 소재로써 상압 고온에서 유일하게 안정한 중간상으로 존재하여 많은 연구가 이루어지고 있는 결정질상이다.¹⁾

기존의 mullite의 제조방법은 연소합성법,²⁾ 공침법,³⁻⁵⁾ 졸-겔법,⁵⁻⁸⁾ 고상법⁹⁾ 등이 있으며, 이 중에서 졸-겔법은 다른 합성방법에 비하여 화학양론비가 정확하고 일반적인 건식법보다 고순도의 미세분말제조가 가능하고, 무기중합에 관계된 화학반응을 조절함으로써 치밀한 구조의 다결정 세라믹스와 순도가 균질한 물질을 용이하게 얻을 수 있다는 장점으로 널리 이용되고 있는 방법이다. 하지만 일반적으로 장시간 반응과 1200~1300°C 정도의 높은 결정화 온도를 요구하며, 출발물질이 대부분 알콕사이드를 사용하기 때문에 제조비용 면에서 비싸다는 단점이 있다.

Geopolymer는 3차원의 silico-aluminate inorganic polymer로서 1978년 Davidovits에 의해서 처음 소개되었다.^{10,11)}

그 이후, geopolymer에 대한 많은 그룹에서 연구를 진행하고 있다. 초기 geopolymer는 80°C에서 KOH와 같은 강알칼리분위기에서 metakaolin과 반응성 silica로 구성된 원료를 사용하여 제조하였다. 최근에는 geopolymer를 구성하는 기존 조성에 물유리를 적용하여 상온에서도 geopolymerization 반응이 일어나도록 하였다.^{12,13)} 이 geopolymer 기술은 무기바인더로서 활용이 가능하며, 산업부산물 등에 존재하는 유해성 물질을 고정화 할 수 있다. 또한 sol-gel 법과 유사하게, 낮은 온도에서 나노미터 크기의 silicate 결정을 합성할 수 있다.^{14,15)} SiO₂의 출발원료로 고가의 알콕시드를 사용하는 sol-gel 법과는 달리, geopolymer technique은 SiO₂의 출발원료로 경제적인 sodium silicate이나 potassium silicate를 이용한다.

Geopolymer technique을 이용한 mullite 합성은 저가의 원료를 이용하여 상온에서 짧은 반응시간으로 precursor를 합성하고 상대적으로 낮은 온도에서 결정화가 가능하기 때문에 기존의 sol-gel 법 등에 비하여 제조비용이 저렴한 장점이 있다.

본 연구에서는 제조된 여러 가지 silicate 용액에 aluminum nitrate 용액을 주입하여 aluminosilicate gel을 합성하고 이를 열처리하여 mullite로의 결정전이 거동 등을 조사하였다.

[†]Corresponding author : Se Gu Son

E-mail : sgson@hanmail.net

Tel : +82-33-264-0980 Fax : +82-33-264-0970

Table 1. Experimental Conditions on the Preparation of Precursors

Sample	Start Materials		Injection method	Si/Al	Reaction temp.(°C)	Stirring	
	Si-source						Al-source
	[Si ⁴⁺]	pH					[Al ³⁺]
M-1	Sodium silicate solution	12.7	[Si] → [Al]	0.5	25	Magnetic stirrer	
M-2							
M-3	Sodium silicate solution + Sodium hydroxide	13.5	Aluminium nitrate	[Al] → [Si]			
M-4	Sodium orthosilicate	>14					

Table 2. Identified Crystalline Phase as a Function of Heating Temperature

No.	Heating temperature(°C)					
	900	950	1000	1050	1100	1200
M-1	C	C	C	C	C	C
M-2	Am	Am	Am	Am	M	M
M-3	Am	Am	M	M	M	M
M-4	Am	M	M	M	M	M

C: Cristobalite, Am: Amorphous, M: Mullite

2. 실험 방법

출발물질은 Si 공급원으로 sodium orthosilicate(2Na₂OSiO₂·1.1H₂O, Wako)와 sodium silicate solution을 사용하여 mullite 전구체 합성시의 출발원료의 차이를 검토하였다. Al 공급원으로는 aluminium nitrate(Al(NO₃)₃·9H₂O, 특급, Wako)를 사용하였다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 특히 Si 공급원의 차이에 따른 mullite 전구체의 합성은 반응용액의 pH를 변화하고 주입방법을 달리하는 것으로 진행하였다. Si 공급원의 pH는 12.7, 3.5, >14으로 조절하여 사용하였으며, pH 12.7은 sodium silicate solution을 이용하여 제조하였으며, pH 13.5는 sodium silicate solution에 sodium hydroxide를 첨가하여 조정하였다. pH >14는 sodium orthosilicate를 사용하여 제조하였다. 주입방법은 Al → Si와 Si → Al로 하였다. 실험조건으로 얻어진 비정질 aluminosilicate gel은 여과, 수세 과정을 거친 후 일반건조기에서 50°C로 24시간 건조시켰다. 건조된 gel 상의 전구체는 TGA/DTA(STD 2960, DSC 2910)를 이용하여 상온에서 1300°C까지 승온하여 열적 거동을 조사하였다. 얻어진 결과를 통해서 전구체를 각각 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1200°C 온도로 열처리하여 결정화 거동을 조사하였다. 또한 열처리 된 분말은 XRD 회절분석기(PHILIPS, XPERT-PRO)를 이용하여 결정상을 확인하였으며, mullite의 결정화에 따른 결합구조 변화는 ²⁹Si MAS-NMR(Unity INOVA600, Varian)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Geopolymer technique에 의해서 상온에서 합성된 mullite 전구체를 결정화 온도 및 열적거동을 확인하기 위하여 TGA/DTA를 이용하여, 상온에서 5°C/min의 승온 속도로 1300°C까지 열처리하였다. 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 DTA 그래프에서 모든 조건에서 100~200°C 온도 구간에서의 흡열 피크가 나타남을 알 수가 있고, M-4 조건은 950°C~1050°C 온도범위에서 흡열피크를 확인할 수가 있다. 또한 TGA 그래프는 DTA 곡선과 마찬가지로 100°C~200°C 온도구간에서 급격한 무게감소를 보였으며, 600°C부근에서 완료되는 것을 알 수가 있다. DTA 곡선에서의 100°C~200°C에서의 흡열피크는 mullite 전구체의 표면수 탈리에 의한 것으로 생각되며, 950°C~1050°C 온도범위의 약한 흡열피크는 전구체의 결정전에 의한 mullite 생성에 기인한 것이라 판단된다. 대부분의 시료가 20~30%의 중량감소를 보였으며, 그 중 M-4가 30% 이상으로 가장 큰 중량감소를 나타냈다.

주입방법 및 Si 공급원에 따라 제조된 전구체를 900°C~1200°C의 온도범위로 승온속도 5°C/min하에 열처리한 시료의 XRD 분석결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. Si 공급원의 종류에 따라 다소 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 특히 Al 공급원에 Si 공급원을 주입하는 M-1 실험조건 시료는 900°C~1200°C 온도범위에서 모두 cristobalite만 확인되었다. 그러나 이와 반대로 Si 공급원에 Al 공급원을 주입하는 조건 즉, 알칼리성 분위기하에서 반응

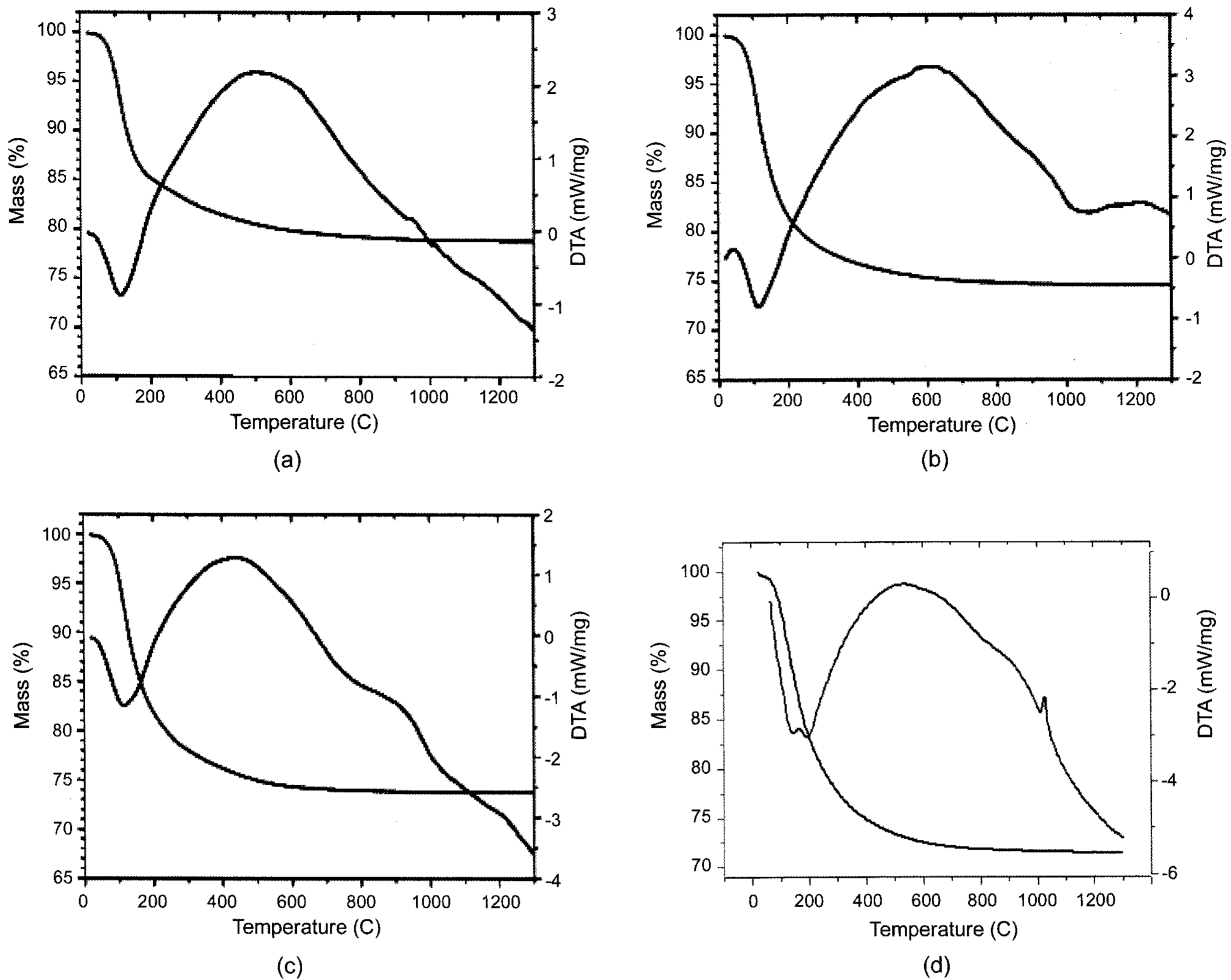


Fig. 1. Typical TGA/DTA curves of mullite precursor gels; (a) M-1, (b) M-2, (c) M-3, and (d) M-4.

이 진행되는 M-2~M-4 실험조건의 경우에는 초기 결정상이 모두 mullite임을 알 수가 있었다. Mullite의 결정화 온도는 pH 조건 및 출발원료에 따라 다른 결과를 나타내었다. M-2는 1100°C, M-3은 1000°C부터 mullite 상이 관찰되었고, 계속해서 온도를 1200°C까지 열처리하여도 mullite 상만이 검출되었다. 또한 pH >14인 M-4 실험조건하에 제조된 전구체의 결정화 시작온도는 950°C임을 JCPDS 카드(00-015-0776)와 비교하여 확인할 수 있었다. 이러한 결정전의 차이가 geopolymerisation 반응 유무에 있다고 생각된다. Geopolymerisation은 고알칼리 영역의 조건을 만족해야한다.¹⁶⁾ 특히 geopolymer matrix를 이루는 SiO₂와 Al₂O₃성분의 Si 이온과 Al 이온의 용해성은 고알칼리 영역에서 보다 높기 때문에 반응속도는 빨라지게 된다. 따라서 높은 pH 영역에서 분리 생성되는 SiO₂는 줄어들고 화학양론적으로 균일한 mullite 조성의 전구체가 얻어지기 때문에 보다 낮은 온도에서 mullite로의 결정전이 일어나는 것이라 생각된다. K. Ikeda 등은 낮은 pH

영역에서 합성되는 gel은 함수 silica와 alumina의 혼합에 의한 입자조합에 기인한 것이며, pH가 높은 영역에서 합성되는 전구체 gel은 플라이 애쉬나 메타카올린의 alkali activation에 의해 얻어지는 gel과 유사하게 축중합된 aluminosilicate라고 보고하고 있다.¹⁵⁾ 전자는 수화물 형태의 Si와 Al이 입자간 조합으로 존재하다가 온도가 상승하면서 반응소결에 의한 spinel 상을 생성하고 다시 mullite로 상전이 과정을 거치면서 반응이 진행된다, 후자는 고온에서도 aluminosilicate gel의 구조를 유지하다가 spinel 상과 같은 2차 중간상을 거치지 않고 바로 mullite로 결정화되기 때문에 낮은 온도에서의 결정화가 가능한 것이라 생각된다. 또한 이 geopolymer technique를 이용하여 제조한 mullite의 결정화 온도는 기존의 방법으로 제조된 전구체를 열처리하여 얻어지는 온도보다 150~250°C 정도 낮은 결과이다.^{9,17,18)}

Fig. 3은 합성한 mullite의 구조해석을 위해 ²⁹Si MAS-NMR 분석한 결과이다. 고체 ²⁹Si-NMR은 고체상태 물질

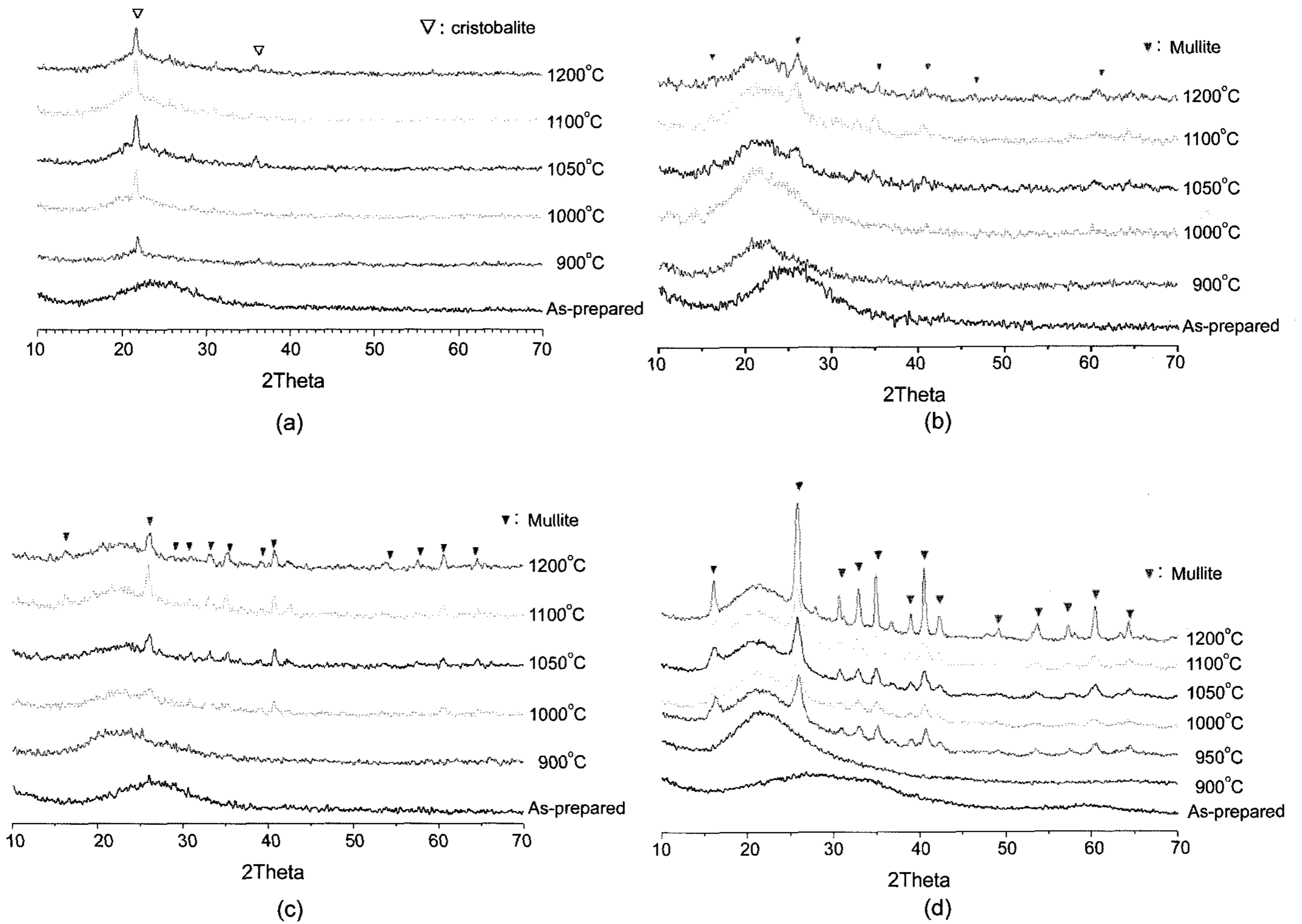


Fig. 2. X-ray diffraction results of heat-treated samples prepared in various reaction conditions; (a) M-1, (b) M-2, (c) M-3, and (d) M-4.

의 구조분석 및 동력학 연구에 용이하다. Q0(-66~-73 ppm)는 isolated tetrahedra, Q1(-74~-78 ppm)은 chain end

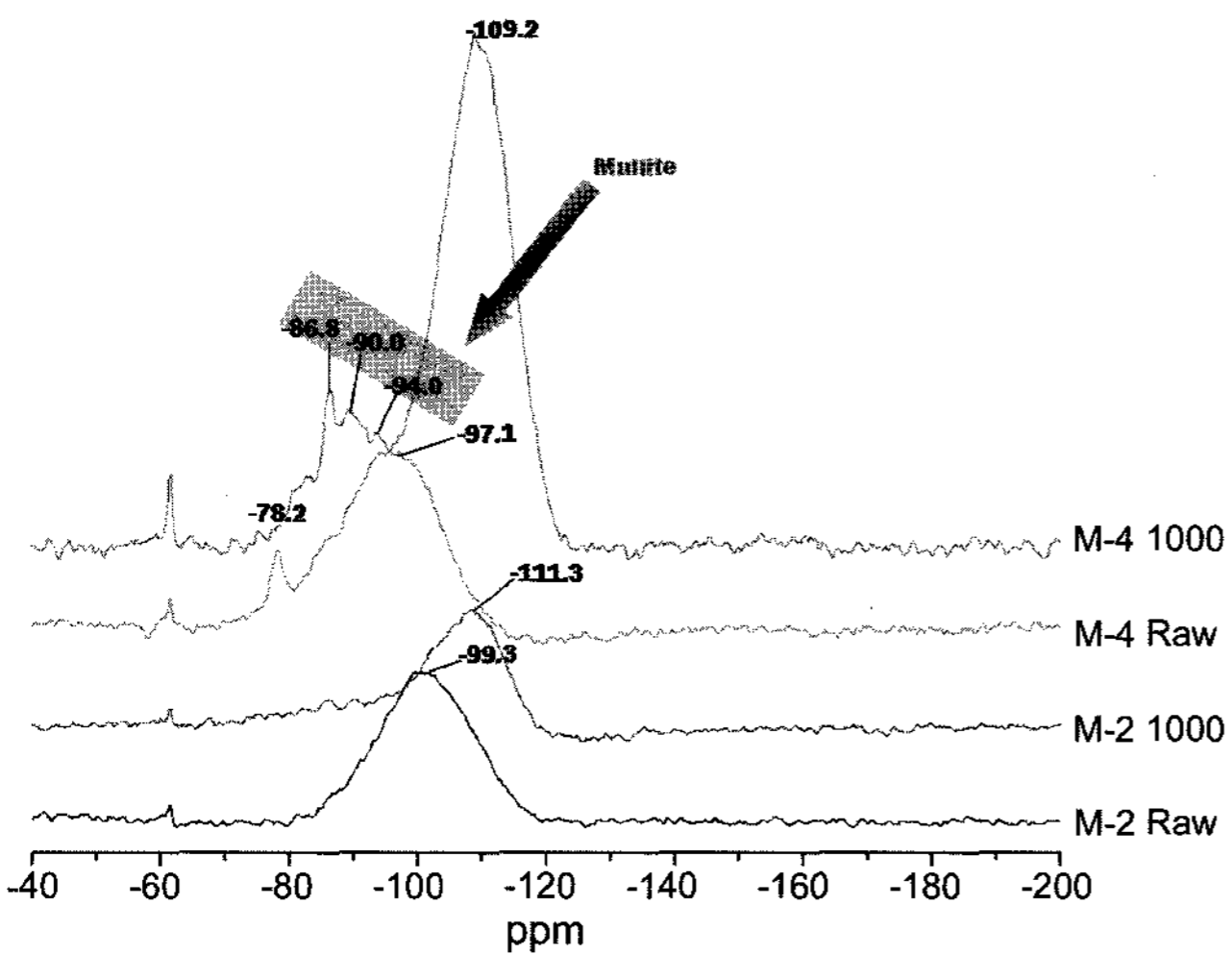


Fig. 3. ²⁹Si MAS-NMR spectra of the precursor gels(Raw) and calcined at 1000°C.

troupe tetrahedra, Q2(-83~-88 ppm)는 middle groups, Q3(-95~-103 ppm)은 branching sites, Q4(-103~115 ppm)는 cross-linking sites를 나타낸다. ²⁹Si MAS-NMR 분석은 M-2와 M-4 시료의 as-prepared 시료(M-2 Raw, M-4 Raw)와 1000°C(M-2 1000, M-4 1000)에서 하소한 시료에 한하여 진행하였다. Fig. 3에서 M-2의 경우, M-2 as-prepared 와 M-2 1000의 시료를 비교해 볼 때, Fig. 2.의 M-2에서와 같이 1000°C의 비정질상 pattern과 마찬가지로 mullite를 나타내는 스펙트라는 확인되지 않았다. 또한 M-2 as-prepared와 1000°C에서 열처리된 시편의 ²⁹Si MAS-NMR 스펙트라 변화는 -99.3 ppm의 피크가 -110 ppm으로 피크의 위치가 이동된 것을 관찰할 수가 있었다.

M-4의 ²⁹Si MAS-NMR 스펙트라는 XRD pattern의 변화와 잘 일치하는 것을 확인할 수가 있다. M-4 as-prepared 시료는 M-2 시료의 경우와 달리 -78.2 ppm과 -97.1 ppm에서 피크가 관찰되었다. M-4 1000 시료는 M-4 as-prepared의 -78.2 ppm과 97.1 ppm 피크는 남아있지 않았다. 또한 ²⁹Si MAS-NMR 스펙트라는 -86.8 ppm, -90.0

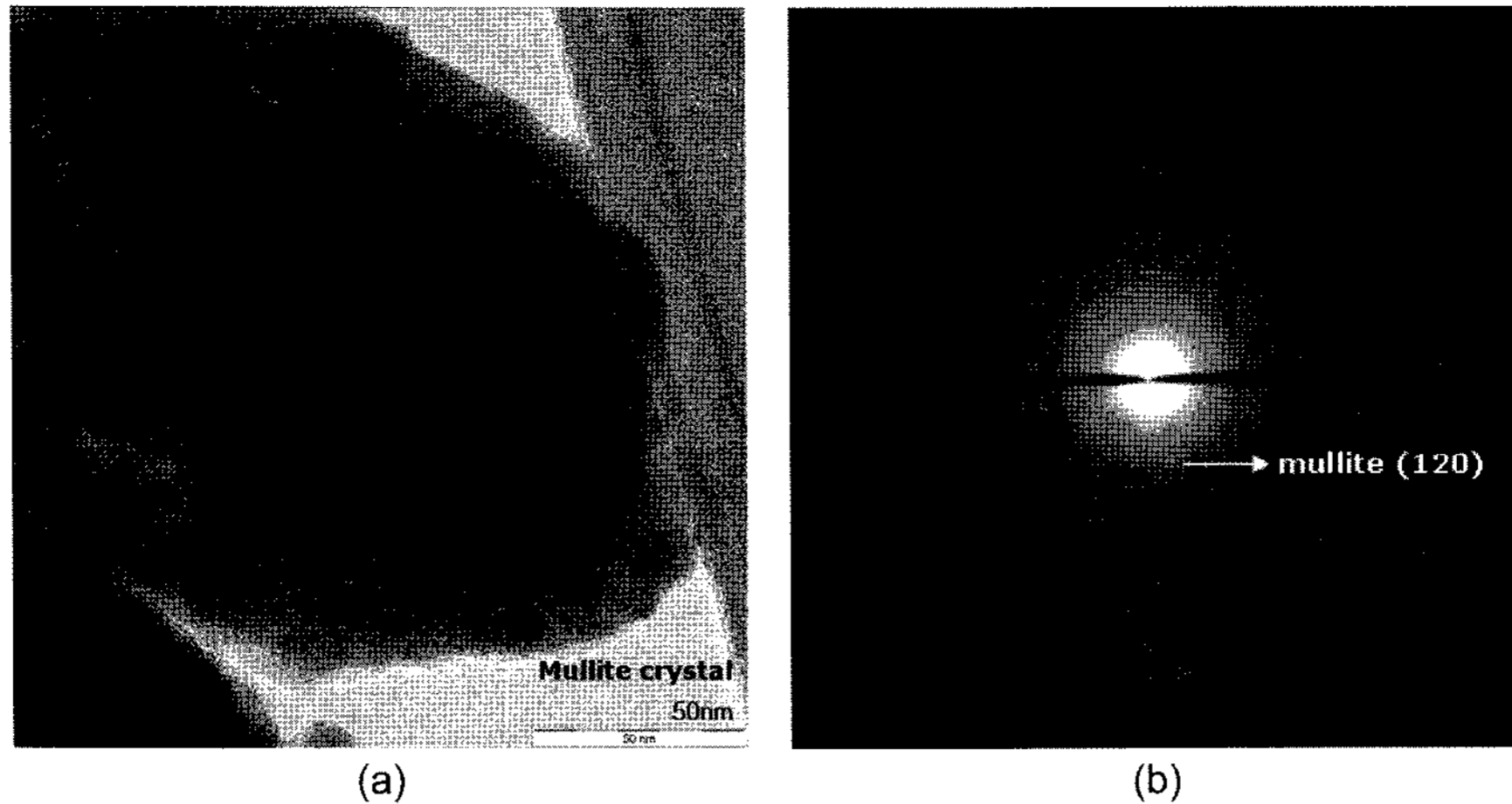


Fig. 4. The electron diffraction pattern(a) and the bright-field image(b) of the heat-treated aluminosilicate gel at 1000°C.

ppm, -94.0 ppm, -109.2 ppm에서 확인되었다. 여기에서 앞의 -86.8 ppm, -90.0 ppm, -94.0 ppm이 세 피크는 mullite의 전형적인 피크이며,¹⁷⁾ -109. ppm은 Q4(1Al)를 나타내는 aluminosilicate 상의 ²⁹Si MAS-NMR 피크이다. M-4 as-prepared의 -78.6 ppm와 -99.3 ppm 피크는 모두 mullite와 aluminosilicate 상으로 전이되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4.는 합성된 mullite 전구체(M-4)를 1000°C로 열처리한 시료의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 사진에서와 같이 결정성 mullite 입자의 크기는 약 10 nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수가 있으며, 결정입자가 구형임을 알 수가 있었다. 또한 전자회절패턴(a)의 이미지는 1000°C에서 열처리된 시료가 120면의 결정성의 mullite임을 나타내고 있다.

4. 결 론

Geopolymer technique에 의한 상온에서 mullite 전구체 합성과 저온형 mullite의 합성이 가능하였다. DTA를 통한 전구체의 결정성 거동 조사에서, 합성된 전구체는 950°C에서 1050°C의 온도범위에서 결정화되었다. XRD 분석결과 전구체는 다양한 온도에서 결정화 되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 M-4의 경우에는 950°C부터 mullite 결정화가 진행됨을 알 수가 있었다. 또한 1000°C에서의 M-4의 결정성은 M-1~M-3보다 우수한 것을 알 수가 있었다. 이러한 결과는 기존의 sol-gel 법 등에 의해서 합성된 gel의 결정화 온도보다 150~250°C정도 낮은 결과이었다. TEM 분석을 통하여 1000°C에서 열처리된 M-4의 mullite 입자는 결정성의 10 nm의 크기임을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업

(No.2006-R-RU11-P-23-0-000- 2006)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, "Structure and Properties of Mullite-A Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** 329-44 (2008).
2. O. Byrgis-Montes, R. Moreno, Maria T. Colomer, and J. C. Farinas, "Synthesis of Mullite Powders Through a Suspension Combustion Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [2] 484-89 (2006).
3. G. P. Thim, C. A. Bertran, V. E. Barlette, M. I. F. Macedo, and M. A. S. Oliverira, "Experimental and Monte Carlo Simulation: the Role of Urea in Mullite Synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 759-63 (2001).
4. S. S. Sueyoshi and C. A. Contreras Soto, "Fine Pure Mullite Powder by Homogeneous Precipitation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 1145-52 (1998).
5. S. Satoshi, C. Contreras, H. Juarez, A. Aguilera, and J. Ser-rato, "Homogeneous Precipitation and Thermal Phase Transformation of Mullite Ceramic Precursor," *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** 625-32 (2001).
6. D. Amutharani and F. D. Gnanam, "Low Temperature Pressureless Sintering of Sol-gel Derived Mullite," *Mater. Sci. Eng.*, **A264** 254-61 (1999).
7. G. M. Anilkumar, U. S. Hareesh, A. D. Damodaran, and K. G. K. Warriar, "Effect of Seeds on the Formation of Sol-gel Mullite," *Ceram. Intern.*, **23** 537-43 (1997).
8. J. Parmentier and S. Vilminot, "Influence of Transition Metal Oxides on Sol-gel Mullite Crystallization," *J. Alloy. Compd.*, **264** 136-41 (1998).
9. L. B. Kong, T. S. Zhang, Y. Z. Chen, J. Ma, F. Boey, and H. Huang, "Microstructural Composite Mullite Derived from Oxides Via a High-energy Ball Milling Process," *Ceram. Intern.*, **30** 1313-17 (2004).
10. J. Davidovits, "Geopolymers and Geopolymeric Materials," *J. Therm. Anal.*, **35** 429-41 (1989).
11. J. Davidovits, "Inorganic Polymeric New Materials," *J.*

- Therm. Anal.*, **37** 1633-56 (1991).
12. K. Ikeda, "Preparation of Fly Ash Monoliths Consolidated with a Sodium Silicate Binder at Ambient Temperature," *Cem. Concr. Res.*, **27** [5] 657-63 (1997).
 13. K. Ikeda, "Consolidation of Mineral Powders by the Geopolymer Binder Technique for Materials Use," *Shigen-to-Sozai*, **114** 497-500 (1998).
 14. K. Ikeda, K. Onikura, Y. Nakamura, and S. Vedanand, "Optical Spectra of Nickel-bearing Silicate Gels Prepared by the Geopolymer Technique, with Special Reference to the Low-temperature Formation of Lievenbergite (Ni_2SiO_4)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [8] 1717-20 (2001).
 15. T. Iwahiro, Y. Nakamura, R. Komatsu, and K. Ikeda, "Crystallization Behavior and Characteristics of Mullites Formed from Alumina-silica Gels Prepared by the Geopolymer Technique in Acidic Conditions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2515-19 (2001).
 16. R. Vallepu, A. M. Fernandez Jimenez, T. Terai, A. Mikuni, A. Palomo, K. J. D. Mackenzie, and K. Ikeda, "Effect of Synthesis pH on the Preparation and Properties of K-Al-Bearing Silicate Gels from Solution," *J. Ceram. Soc. Japan*, **114** [7] 624-29 (2006).
 17. H. Zhao, K. Hiragushi, and Y. Mizota, " ^{27}Al and ^{29}Si MAS-NMR Studies of Structural Changes in Hybrid Alumino-silicate Gels," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 1483-91 (2002).
 18. Z. Chen, L. Zhang, L. Cheng, P. Xiao, and G. Duo, "Novel Method of Adding Seeds for Preparation of Mullite," *J. Materials Processing Technology*, **166** 183-87 (2005).