

규산 나트륨으로부터 Tetrahydrofuran으로 추출된 규산을 이용한 Mullite 전구체 제조

노재성 · 홍성수* · 이법재 · 이병기 · 박은희 · 정홍호

충남대학교 공과대학 정밀공업화학학과

*호서대학교 공과대학 재료화학공학과

(1996년 5월 14일 접수)

Preparation of Mullite Precursor Using Silicic Acid Extracted by Tetrahydrofuran from Sodium Silicate

Jae-Seong Rho, Seong-Su Hong, Beom-Jae Lee, Byoung-Ky Lee,
Eun-Hee Park and Hung-Ho Chung

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chem. College of Eng., Chungnam Nat. Univ., Taejon 305-764, Korea

*Dept. Chem. Eng., College of Eng., Hoseo Univ., Asan 336-795, Korea

(Received May 14, 1996)

요 약

콜로이드 졸-겔법에 의해 초미립자 mullite 분말을 제조하였다. Al_2O_3 의 출발 물질로 aluminum isopropoxide [$Al(i-OC_3H_7)_3$], SiO_2 출발 물질로 규산 나트륨으로부터 tetrahydrofuran(이후 THF로 약기함)으로 추출한 규산을 사용하였다. 규산 나트륨은 규산을 생성시키기 위하여 묽은 황산으로 산성화시킨 다음 THF로 추출하였다. Mullite 분말은 졸-겔법에 의해서 Si 추출율과 Na 제거율을 조사한 규산과 aluminum isopropoxide로부터 합성되었다. THF로 추출한 규산의 불순물 함량은 0.04% 이하이었다. 합성된 mullite 분말은 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 조성을 갖고 불순물의 함량은 0.0462% 이하의 직경 0.05 μm 정도의 결정상이었다. EDS, XRD, TG/DSC, SEM, FT-IR, ICP, TEM 등으로 mullite 분말의 특성을 조사하였다.

ABSTRACT

Fine mullite precursor was prepared by colloidal sol-gel processes. Aluminum isopropoxide [$Al(i-OC_3H_7)_3$] as a starting material of Al_2O_3 and silicic acid extracted by THF from sodium silicate as a starting material of SiO_2 were used. Sodium silicate was first acidified by dilute sulfuric acid to form silicic acid; followed by extraction using THF. Mullite precursor was synthesized by sol-gel processes from aluminum isopropoxide and silicic acid considering the degree of extraction of Si and the removal efficiency of Na. The impurity content of silicic acid extracted by THF was below 0.04%. Synthetic mullite precursor consisted of $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ and showed spherical particles of 0.05 μm diameter and below 0.0462% of impurities. The mullite precursor was characterized by EDS, XRD, TG/DSC, SEM, FT-IR spectroscopy, ICP and TEM.

Key words: Mullite precursor, Sol-gel method, Silicic acid, Sodium silicate

1. 서 론

Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 세라믹 소재로 고온에서 기계적 특성의 저하가 적고, 내화학적, 낮은 유전율 등 상압·고온에서 유일하게 안정한 중간상으로 우수한 고온 강도 및 내열충격성 등을 지니고 있기 때문에 고온 구조 재료, 전자기판 재료, 광학 재료로서 그 실용성이 광범

위한 결정상이다¹⁻³⁾.

Mullite의 특성은 Al_2O_3 와 SiO_2 의 비, 소성온도, 불순물 등에 의해 크게 좌우되며 고온도 mullite를 제조하기 위해서 가수분해 및 축합반응에 의한 졸-겔법, 공침법, 수열 합성법 등의 액상 합성법이 이용되어 왔다. 이러한 액상 합성법은 유리상과 불순물을 극소화시키고 소결 특성을 개선하여 다른 세라믹스 소재 및 기존 고상법에

의해서 제조된 mullite에 비해 우수한 특성을 나타내게 된다⁴⁾. 그러나 이러한 방법들은 SiO₂ 출발 물질이 고가인 TEOS(tetraethylorthosilicate)로 극히 제한되어 있는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하려는 노력으로 Okada와 Otsuka는 고령토(2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O)를 출발물질로 하여 mullite 결정을 합성한 바 있고⁵⁾, 국내에서도 증축합 에틸실리케이트(Condensed Ethyl Silicate)를 이용하여 mullite 전구체를 제조한 연구 보고가 있다⁶⁾. 또한 규산 나트륨으로부터 에틸진-가열석유증발법에 의해 수용성 실리카 성분의 대용 물질로 활용하여 millite를 합성한 바 있으나 mullite 분말 내에 잔존하는 Na 성분을 제거하지 못한 문제점을 갖고 있었다⁷⁾. 일반적으로 Na와 같은 금속 불순물이 선택적으로 입체면에 존재하면 유리상에 융합되어 연화 온도를 내리게 됨으로써 mullite가 가지는 특유의 고온 강도 특성을 저하시키게 된다. 따라서 Na의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁾.

이에 본 연구에서는 alcohol, acetyl chloride, chlorosilanes 등과의 반응에 의해 증축된 SA(silicic acid) ester, acetoxysilanes 그리고 polysiloxane⁸⁻¹¹⁾을 제조하는데 가능성이 있는 원료 물질인 규산을 규산 나트륨으로부터 유기용매추출법^{12,13)}에 의해 Na₂O 함량 0.034%의 고순도 규산을 제조한 후 SiO₂ 출발 물질로 사용하였으며, Al₂O₃ 출발 물질로는 aluminum isopropoxide[Al(i-OC₃H₇)₃]로 졸-겔법을 이용하여 고순도의 균일한 초미립자 mullite 전구체를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료

Mullite 전구체 제조시 사용된 SiO₂ 출발 물질로는 Table 1과 같은 조성을 갖는 규산 나트륨을 사용하였고, 규산 나트륨으로부터 규산을 추출하기 위한 유기 용매로 THF(Duksan Pharmaceutical CO. Ltd., 99% Korea)와 염석시 염화 나트륨(Duksan Pharmaceutical CO. Ltd., 99% Korea)을 사용하였다. Mullite 전구체 합성시 Al₂O₃ 원료로는 aluminum isopropoxide(Junsei Chemical CO. Ltd., 99% Japan)를 사용하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Sodium Silicate.

Compositions	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	Fe ₂ O ₃ and Micell.
wt %	28.49	9.75	60.0±1	<1

2.2. 규산 나트륨으로부터 고순도 규산의 추출

규산 나트륨으로부터 고순도 규산의 추출 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 즉 0.6M 황산 100 ml를 교반하면서 0.8M 규산나트륨수용액 50 ml를 1시간 동안 적하하여 규산나트륨수용액을 산성화시킨 후 규산추출용매로서 THF와 염석을 위한 염화 나트륨의 첨가량을 Table 2와 같이 변화시켜 3시간 동안 교반 후 1시간 정치시켜 규

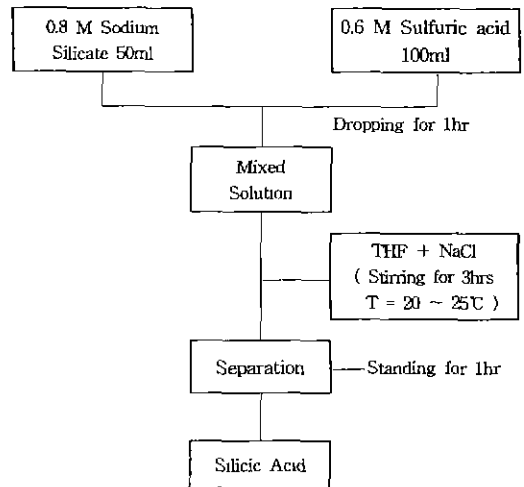


Fig. 1. Schematic diagram of extraction procedures.

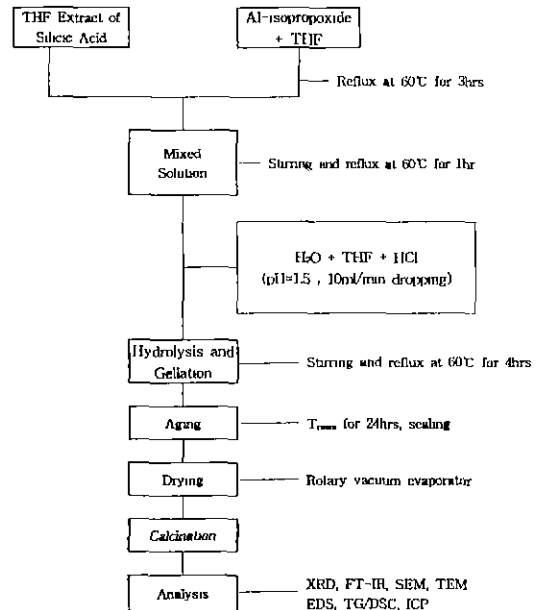


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedures.

산을 추출하였다.

2.3. 3Al₂O₃-2SiO₂ 계 겔 분말의 합성

Fig. 2에 겔 분말의 합성 조건 및 공정도를 나타내었다. 겔 분말을 합성하기 위하여 SiO₂ 출발 물질로 Table 2에서 Si 추출율과 Na 제거율이 우수한 A-2를 사용하였고, 그 불순물 함량을 Table 3에 나타내었다. Al₂O₃ : SiO₂ = 3 : 2몰이 되도록 THF에 60°C에서 3시간 용해시킨 aluminum isopropoxide 용액에 유기 용매 추출법으로 제조한 규산을 정량하여 혼합한 후 60°C에서 1시간 동안 격렬히 교반하면서 환류시켜 precomplexing시켰다.

그리고 과량의 물(H₂O/SiO₂=20)과 THF(THF/SiO₂=30) 혼합 용액을 산성 촉매인 염산으로 pH 1.5가 되도록 보정하였고, 반응물을 격렬히 교반하면서 10 ml/min 속도로 서서히 적하하였다. 반응물을 60°C에서 4시간 동안 계속 교반하였고, 미반응물의 완전한 가수분해를 위해 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 후 회전 진공 증발기에서 건조하여 분말을 제조하였다.

합성하여 얻은 건조 분말은 각각 150, 600, 800, 1000, 1200 및 1400°C에서 1시간 하소한 후 분말 특성을 조사하였다.

2.4. 분석 및 측정 방법

2.4.1. Si 추출율, Na 제거율 및 불순물 함량 분석

Table 2. Extraction Conditions, Extraction Degree of Si and Removal Efficiency of Na.

Items	Volume Ratio of Solvent SA	NaCl (g/10 ml SA)	Extraction Degree of Si (%)	Removal Efficiency of Na (%)	Sample Name
THF	2	2.5	88.7	99.87	A-1
	1	2.5	86.2	99.95	A-2
	0.5	2.5	76.1	99.97	A-3
	2	1.25	57.6	99.84	A-4
	1	1.25	56.5	99.89	A-5
	0.5	1.25	49.0	99.92	A-6
	1	0	53.8	98.09	A-7

*SA: silicic acid

Table 3. Analysis of Impurities for Extract (A-2).

Compositions	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Sum
wt%	0.0340	0.0031	0.0005	0.0002	0.0378

THF로 추출된 규산의 Si 추출율, Na 제거율과 불순물의 함량 및 합성된 mullite 전구체 분말의 불순물 함량을 조사하기 위하여 ICP/AES로 분석을 행하였다.

2.4.2. Mullite 분말의 합성과 소결

합성된 비정질 건조 분말의 온도 변화에 따른 열간 변화와 중량 감소를 조사하기 위하여 공기분위기하에서 1450°C까지 10°C/min의 속도로 승온시키면서 TG/DSC (Model STA 409, NETZSCH)장치를 사용하여 측정하였고, 하소 온도에 따른 생성 상의 구조 변화를 관찰하기 위해 800~1400°C에서 하소한 각각의 분말을 X-선 회절분석기(Model PW-1710, PHILIPS Co.)로 CuK_α, 40 kV-20 mA, scan speed 4 Å/min 조건하에 회절각(2θ) 10~60 Å 범위에서 분석하였다. 그리고 하소 온도에 따른 결합 상태 변화를 관찰하기 위하여 하소한 각각의 분말을 FT-IR spectroscopy(MIDAC Co., USA)를 사용하여 400~1300 cm⁻¹의 파수에서 KBr법으로 적외선 분광 분석을 행하였다. 또한 건조된 분말과 하소한 분말의 입자 크기, 형태와 미세구조 관찰을 위해 SEM (Akashi Co., Japan)/TEM을 사용하여 관찰하였으며, 1400°C에서 하소한 분말의 화학 조성을 EDS(Akashi Co., Japan)분석을 통해 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 규산 나트륨으로부터 규산 추출

산성화된 규산 수용액의 Si 추출율과 Na 제거율은 Table 2에 나타난 것과 같이 THF와 NaCl의 첨가량에 따라 차이가 있었다. Mullite 합성시 SiO₂ 출발 물질로 사용한 86.2% Si 추출율과 99.95% Na 제거율을 나타낸 A-2는 Table 3에서와 같이 Na₂O : 0.0340%, Fe₂O₃ : 0.0031%, TiO₂ : 0.0005%, K₂O : 0.0002%로 불순물 함량 0.0378%을 나타내었다.

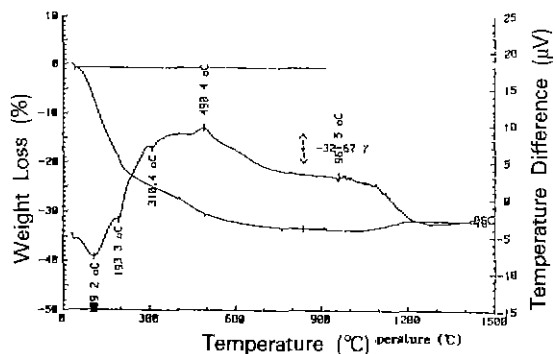


Fig. 3. TG/DSC curves of dried powders.

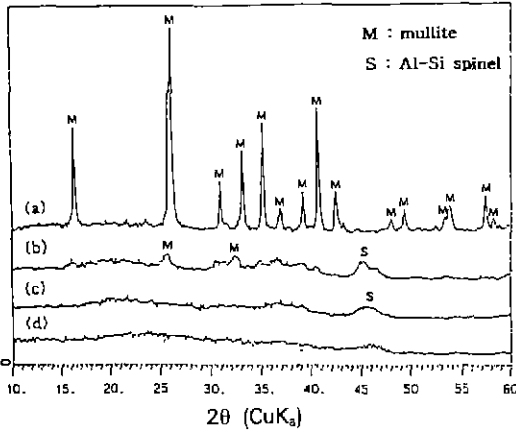


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcined powders at (a) 1400°C, (b) 1200°C, (c) 1000°C and (d) 800°C for 1 hr.

3.2. Al₂O₃-SiO₂계 분말의 특성

추출된 규산을 SiO₂ 출발 원료로 하여 합성한 건조 분말의 열간 변화와 결정 생성 온도 등을 알아보기 위하여 행한 TG/DSC 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

합성한 건조 분말의 DSC 측정 결과(Fig. 3) 110°C 부근에서 나타난 흡열피크는 흡착수 탈리에 의한 것이며 110~500°C 온도 범위에서 나타난 넓은 발열 피크는 잔류 유기물의 연소에 기인한 것으로 사료된다. 960°C 부근에서의 발열 피크는 비정질 상태의 건조 겔 분말이 Al-Si spinel상으로의 결정 전이에 의한 것으로 Fig. 4의 X-선 회절 분석에서도 확인할 수 있었다. TGA 측정 결과 600°C까지의 대부분의 중량 감소는 흡착수 및 유기물의 산화 분해에 기인한 것이며 800°C까지 전체 무게 감소는 32.6%이었다.

합성된 분말을 800~1400°C에서 1시간 동안 하소한 시료의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 겔 분말은 800°C까지 비정질 상태로 존재하였으며, 1000°C, 2θ=44~46 Å에서 Al-Si spinel상으로 판단되는 피크가 관찰되었다. 1200°C에서 하소한 분말의 경우 Al-Si spinel상을 함유한 mullite 결정상이 확인되었으며, 1400°C에서는 mullite 결정상의 발달로 피크가 예리해졌다. 본 실험에서 합성한 mullite는 하소 온도가 1000°C에서 1400°C로 증가함에 따라 Al-Si spinel상이 mullite상으로 전이됨을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 150~1400°C에서 1시간 동안 하소한 분말의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. Mackenzie¹⁴⁾의 연구 결과와 같이 150°C에서 1069 cm⁻¹에서의 흡수대는 약 1100 cm⁻¹에 해당하는 SiO₂ 흡수대가 Si-O-Al 결합에 의해

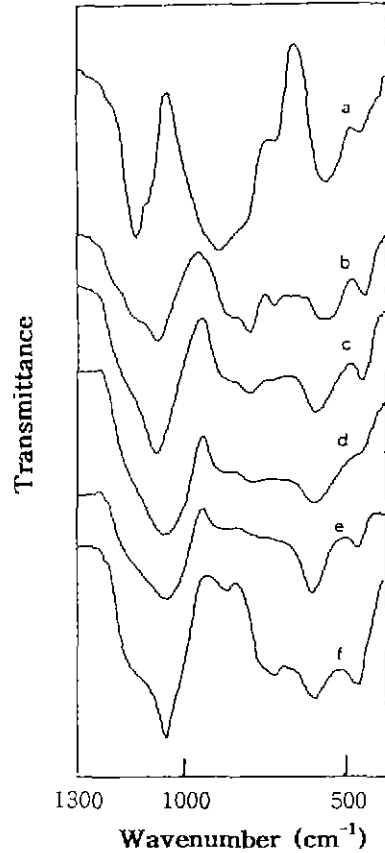
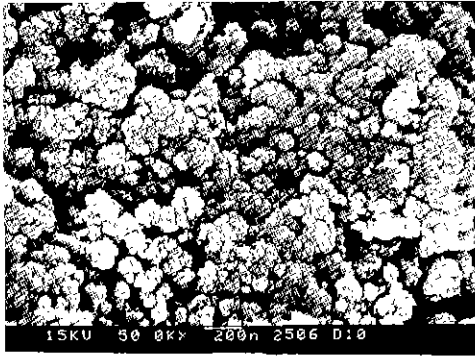


Fig. 5. FT-IR spectra of dried and calcined powders at (a) 1400°C, (b) 1200°C, (c) 1000°C, (d) 800°C, (e) 600°C and (f) 150°C for 1 hr.

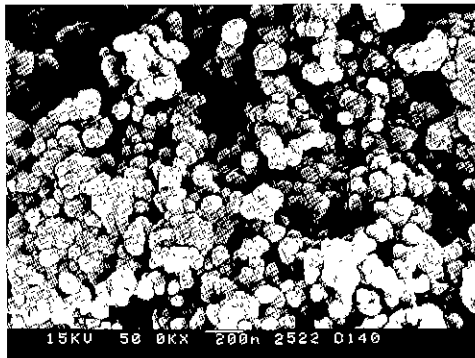
낮은 파수로 이동되었고, 온도가 증가함에 따라 mullite화 되어 1170 cm⁻¹ 부근으로 이동하여 강하게 나타남을 알 수 있다.

150°C에서의 884 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 Si-OH 결합에 의한 것으로 온도가 증가함에 따라 없어져 전형적인 비정질 SiO₂-Al₂O₃ 계의 IR 스펙트럼을 보여주고 있다¹⁴⁾. 합성한 건조 분말의 617 cm⁻¹ 부근 흡수 피크는 8 배위 Al-O 결합으로서 온도가 증가함에 따라 745 cm⁻¹ 부근의 4 배위 Al-O 결합으로 넓게 전이되었다. 즉 mullite로 전이하기 위해서는 8 배위 Al-O 결합이 4 배위 Al-O 결합으로의 전이가 필요하다는 보고¹³⁾와 일치하였다.

그리고 건조 분말에서의 486 cm⁻¹의 Si-O 변각 흡수 피크는 온도 증가에 따른 mullite 결정화에 기인하여 494 cm⁻¹ 부근으로 이동하였고, 1200°C 이후부터 Al-Si spinel 결정에서 mullite 결정으로 전이됨에 따라 전형적인 mullite 흡수대가 나타남을 알 수 있었으며, 이는 Macke-



(a)



(b)

Fig. 6. SEM of powders (a) dried at 100°C and (b) calcined at 1400°C for 1 hr.

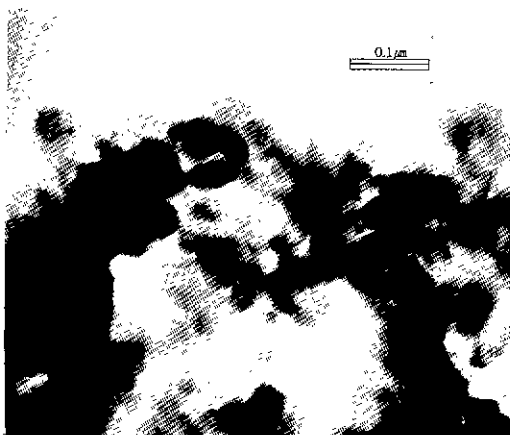


Fig. 7. TEM image of calcined powders at 1400°C for 1 hr.

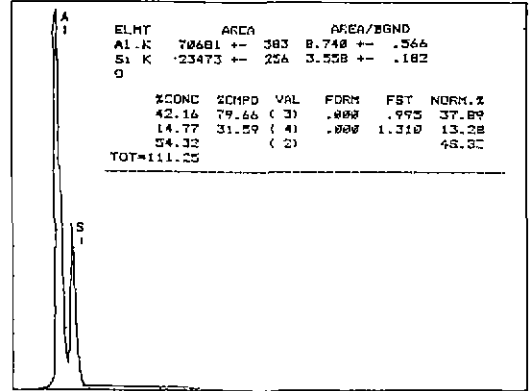


Fig. 8. EDS analysis of calcined powders at 1400°C for 1 hr.

nzie¹⁴⁾의 계산에 의한 mullite 흡수대와 잘 일치하였고, Fig. 4의 X-선 회절 분석 결과와도 일치하였다.

100°C에서 건조한 분말과 1400°C에서 하소한 분말의 형태를 Fig. 6(a)와 같이 SEM 사진을 통해 관찰하였으며, Fig. 6(b)의 Al₂O₃와 SiO₂의 조성 비율을 측정하기 위한 EDS 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 6에서 건조 분말(a)은 1차 입자들이 결집한 2차 응집체들로 구성되어 있었다. 1400°C에서 하소한 분말(b)은 매우 미세한 입자들의 응집체이며, Fig. 7에서의 TEM 사진 결과로부터 1400°C에서 하소한 시료는 0.05 μm 정도의 분말임을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 8의 EDS 분석 결과로부터 Al₂O₃SiO₂의 몰비가 1.5로 균일한 화학 양론적 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂) 조성임을 확인할 수 있다. 건조 분말은 Table 4에 나타낸 바와 같이 99.95% 이상의 고순도 mullite 전구체임을 알 수 있다.

4. 결 론

규산 나트륨으로부터 추출된 규산을 이용하여 졸-겔법에 의한 고순도 mullite 분말을 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 규산 나트륨으로부터 THF를 이용해 추출한 규산(A-2)은 86.2% Si 추출율과 99.95% Na 제거율을 나타내고 불순물 함량은 0.0378%로 고순도 규산을 제조할 수 있었다.

Table 4. Analysis of Impurities in the Mullite Powders.

Composition	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Sum
wt%	0.0336	0.0070	0.0025	<0.0003	<0.0028	<0.0462

2. 규산 나트륨으로부터 추출된 규산을 이용하여 합성한 건조 겔 분말은 1000°C에서 Al-Si spinel 상이 형성되었으며, 1200°C 이상의 열처리에 의해 mullite 결정상이 생성되기 시작하였고, 1400°C에서는 mullite 단일상만이 존재하였다.

3. 1400°C에서 1시간 하소한 분말은 입자 크기가 0.05 μm 정도로 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 균일한 화학 양론적인 조성을 가진 순도 99.95% 이상의 고순도 mullite임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. R.F. Davis and J.A. Pask, "Mullite" High Temperature Oxides, Part IV, Academic Press, New York (1971).
2. G.S. Perry, "Microwave Dielectric Properties of Mullite," *Trans. J. Brit. Cer. Soc.*, **72**(279), (1973).
3. P.C. Dokoko and Joseph A. Pask, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 153-155 (1977).
4. 김병훈, 나용환, "Fabrication of Porous Mullite Ceramics and Its Properties," *요업학회지*, **31**(3), 275-281 (1994).
5. A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 170-173 (1978).
6. 노재성, 이신영, 서신석, "A Study on the Sintering Characteristic of Mullite Prepared from Condensed Ethyl Silicate," *요업학회 추계총회 초록집*, 25 (1995).
7. 한상훈, 이희수, 송승룡, "Low-Temperature Synthesis of Mullite Powders by the Emulsion Technique," *요업학회지*, **26**(3), 361-370 (1989).
8. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. III," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 41-53 (1983).
9. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. VI," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 565-567 (1984).
10. Y. Abe, N. Shintani, and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. VIII," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3759-3769 (1984).
11. Y. Abe, A. Kajjou, N. Shintani, Y. Nagao, and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. IX," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1671-1679 (1987).
12. S. Kohama, H. Inoue, and T. Yasuda, "Silylation of Water Glass. I," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2357-2369 (1980).
13. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes by the Silylation of Silicic Acid Extracted with Tetrahydrofuran," *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 1152-1158 (1981).
14. K.J.D. Mackenzie, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 68-71 (1972).