[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 4 (2003)

수용성 매체에서 뮬라이트의 합성거동 및 입자형상에 미치는 염 및 전구체 pH의 영향

정연길† · 이재언 · 신영일 · 김재원 · 조창용*
창원대학교 재료공학과
*한국기계연구원 내열재료그룹

Effects of Salt and Precursor pH on Synthesizing Behavior and Grain Morphology of Mullite in Aqueous System

Yeon-Gil Jung†, Jae-Ean Lee, Young-Ill Shin, Jae-Won Kim and Chang-Yong Jo*
Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University
#9, Sarim-dong, Changwon, Kyungnam 641-773, KOREA
*High Temperature Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials
#66, Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, KOREA

(2003년 3월 7일 받음, 2003년 4월 14일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of the salt and the precursor pH on the synthesizing behavior and the morphology of mullite have been studied. Two kinds of mullite precursor sols were prepared by the dissolution of two kinds of salt (aluminum nitrate enneahydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; type I and aluminum sulfate 14~18 water, $Al(SO_4)_3 \cdot 14\sim18H_2O$; type II) into the mixture of colloidal silica sol, respectively. Precursor pH of the sols was controlled to the acidic (pH≈1.5~2) and basic (pH≈8.5~9) conditions. The co-products with nitrate and sulfate were completely eliminated at 500°C and 850°C, respectively, which was confirmed by TG/DTA results. The synthesizing temperature of mullite phase was found to be above 1200°C for pH≈1.5~2 and above 1300°C for pH≈8.5~9 in type I. However, in type II, the synthesizing temperature of mullite was decreased to 850°C for pH≈1.5~2 and 1100°C for pH≈8.5~9. The grain size of the mullite synthesized at pH≈8.5~9 was larger than that at pH≈1.5~2 in overall heat-treated temperatures, showing smaller grain size in type II. Aspect ratio of the mullite grains was more increased at pH≈1.5~2 than pH≈8.5~9 in type I, showing similar aspect ratio at both pH conditions in type II. It was found that the synthesizing temperature and grain size were predominantly governed by the initial precursor pH and decomposition of the salt, with minor effect on the grain morphology.

Key words Mullite, precursor ph, salt, synthesizing temperature, grain morphology, grain size

1. 서 론

뮬라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 알루미노-실리케이트(alumino-silicate)계의 화합물로서 고온 강도와 크리프(creep) 저항성, 열적·화학적 안정성과 우수한 유전특성 및 전기절연성 등과 같은 우수한 물성을 가지므로 내화재, 구조재료로 사용될 뿐만 아니라 반도체 기판재료로 활용되고 있다.[1-7] 이러한 뮬라이트는 실리마나이트(silimanite) 광물이나 카올린(kaoline) 계열 광물을 열분해 또는 산화 혼합법을 이용하여 제조되어 왔으나 많은 불순물의 함유로 인한 물성 저하 및 높은 온도에서의 반응이 요구되어 진다. 고순도의 뮬라이트(mullite)를 제조하는 방법으로는 금속 알콕사이드(alkoxide) 혼합물의 가수분해 및 중합 반응에 의한 졸-겔(sol-gel)법, 공침법(co-precipitation method), 분무 열분해법, 기상 증착법, 수열 합성법 등이 알려져 있다.[8-12] 이들 중 sol-gel법은 증류나 재결정과 같은 종래의 정재(purifying) 기술이 액체나 알콕사이드에서 가능하므로 매우 고순도의 세라믹을 제조할 수 있을 뿐 아니라, 출발 원료가 분자 단위로 혼합되어 있으므로 비교적 낮은 소결온도(980~1250°C)에서 매우 균질한 다성분 세라믹스를 제조할 수 있다. 특히 최근에는 금속-알콕사이드로부터 졸-겔법에 의한 고순도 알루미노실리케이트 겔을 제조하는 공정이 많이 이용되어 왔으며 pH에 따른 가수분해 및 축합반응 속도에 의해 전구체의 화학적, 결정학적 구조가 제어되어진다.[13,14]

이러한 졸-겔법의 알루미늄 염으로는 Al-isopropoxide ($Al(i\text{-}OC_3H_7)_3$), Al-secbutoxide($Al(OC_4H_9)_3$), Boehmite(AlO(OH)), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$가 널리 사용되어지고 있으며, 실리콘 염으로는 TMOS($Si(OCH_3)_4$)와 TEOS($Si(OC_2H_5)_4$)가 출발 원료로 이용되고 있다.[13-17] 제조된 알루미노실

†E-Mail : jungyg@sarim.changwon.ac.kr

리케이트 졸은 혼합 균질성에 따라 단상(monophase)과 이상(diphase)의 서로 다른 전구체로 합성되어질 수 있으며, 단상의 경우 980°C부근에서 뮬라이트 결정화가 일어나며, 이상의 경우 1250°C의 높은 온도에서 결정화가 이루어진다.[18-21] 현재 비수계 매체에서는 pH조절에 따른 뮬라이트의 합성거동 및 그 결과가 널리 알려져 있으나,[18,30] 수용성 매체에서는 pH조절에 따른 뮬라이트의 합성 및 입자형상에 관한 연구가 상세히 보고되고 있지 않고 있다. 또한, 비수계 매체에서는 출발 물질인 금속 알콕사이드와 물이 서로 혼합되지 않아 매우 긴 제조공정 시간이 필요하기 때문에 공통용매(common solvent)를 주로 알콜류(CH_3OH, C_2H_5OH, etc.)를 사용함으로써 용매의 휘발에 따른 용액의 불균질성 및 제어가 어렵다는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 두 가지 종류의 알루미늄 염(aluminum nitrate enneahydate와 aluminum sulfate 14~18 water)를 사용하여 콜로이달 실리카(colloidal silica)로부터 졸-겔법에 의하여 화학양론적인 조성의 알루미노-실리케이트 전구체 졸을 수용성 매체에서 제조하였다. 이때 전구체 졸의 pH 및 염의 종류에 따른 뮬라이트 합성거동에서 전구체 졸의 pH와 염이 뮬라이트 입자형상 및 입자크기에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질 및 제조

본 연구에서는 뮬라이트 합성을 위해 두 가지 종류의 알루미늄 염(aluminum nitrate enneahydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, Junsei Chemical Co., Japan), (aluminum sulfate 14~18water, $Al(SO_4)_3 \cdot 14\sim18H_2O$, 51.0~57.5%, Junsei Chemical Co., Japan)과 콜로이달 실리카(Nalcoag 1130, 30%, U.S.A)를 출발원료로 사용하였다. 알루미노-실리케이트 졸의 pH 조절을 위해 암모늄 하이드록사이드(ammonium hydroxide, NH_4OH, 25~28%, Daejung Chemical & Metals, Korea) 용액을 사용하였다.

상온에서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$와 $Al(SO_4)_3 \cdot 14\sim18H_2O$를 각각 초정수(deionized water)에 희석시킨 뒤 콜로이달 실리카 수용액에 혼합하여 70°C에서 2시간동안 충분히 교반시켜 화학 양론적인 뮬라이트 조성($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)인 두 종류의 알루미노-실리케이트 졸을 합성하였다. 초기 알루미노-실리케이트 졸의 pH는 산성(pH≈1.5~2) 이었으며, 알루미노-실리케이트 졸에 NH_4OH를 적가하여 염기성(pH≈8.5~9)으로 조절하였다. 염의 종류에 따라 pH를 조절한 졸은 약 150°C에서 24시간동안 건조기에서 건조하여 type I(aluminum nitrate - 사용)과 type II(aluminum sulfate-사용)의 알루미노-실리케이트 전구체 겔을 제조하였으며, 본 실험에서 사용한 출발 물질 및 pH제어는 Table 1과 같다.

Table 1. Types of *mullite precursor sols and starting materials.*

	pH	Components
Type I	(pH≈1.5~2)	$Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ +
	(pH≈8.5~9)	Colloidal silica
Type II	(pH≈1.5~2)	$Al(SO_4)_3 \cdot 14\sim18H_2O$ +
	(pH≈8.5~9)	Colloidal silica

2.2. 특성평가

pH 조절에 의해 제조한 산성 및 염기성 알루미노-실리케이트 겔의 건조 분말은 알루미나 유발에서 미세하게 분쇄한 후, TGA/DTA(TG/DTA, SDT2960, TA Instrument, U.S.A)를 이용하여 승온속도 5°C/min로 1400°C까지 열분석을 실시하였다. 건조된 분말들은 850~1600°C 범위의 온도에서 3시간동안 열처리한 후 X선 회절(XRD, Philips, X-pert MPD, PW 3040, Netherlands) 분석을 실시하였으며, 1100~1600°C의 온도 범위에서 열처리된 분말을 FT/IR(NICOLET IMPACT 410 DSP, U.S.A)를 통하여 온도에 따른 뮬라이트 결정상의 형성거동을 관찰하였다. 산성 및 염기성 건조 분말은 직경 12 mm인 금속 몰드에서 20 MPa의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형체는 1100~1600°C의 온도범위에서 100°C의 간격으로 3시간동안 소결한 뒤 40%-HF 용액으로 에칭(etching)한 후, 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM, S2400, Hitachi, Japan)로 미세구조 및 입자형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적거동

알루미노-실리케이트 졸 제조에 있어 pH에 따른 초기 졸의 상태 및 균질성에 대해서는 기존 연구에서 확인한

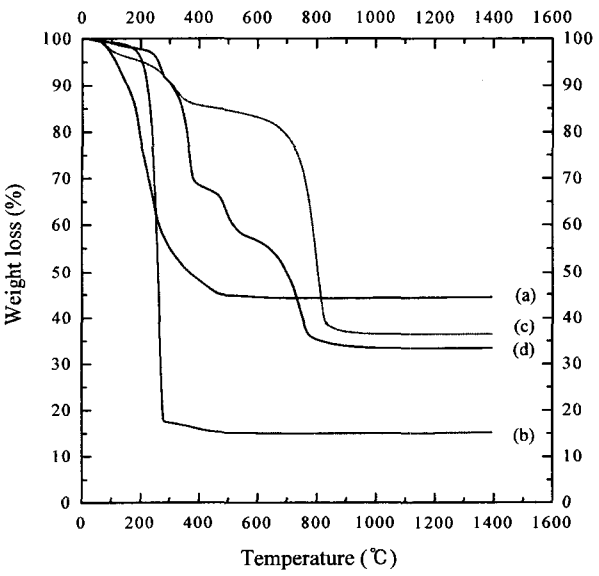

Fig. 1. TGA curves of mullite precursor sols: (a) acidic (pH≈1.5~2) and (b) basic (pH≈8.5~9) conditions in type I, and (c) acidic (pH≈1.5~2) and (d) basic (pH≈8.5~9) conditions in type II.

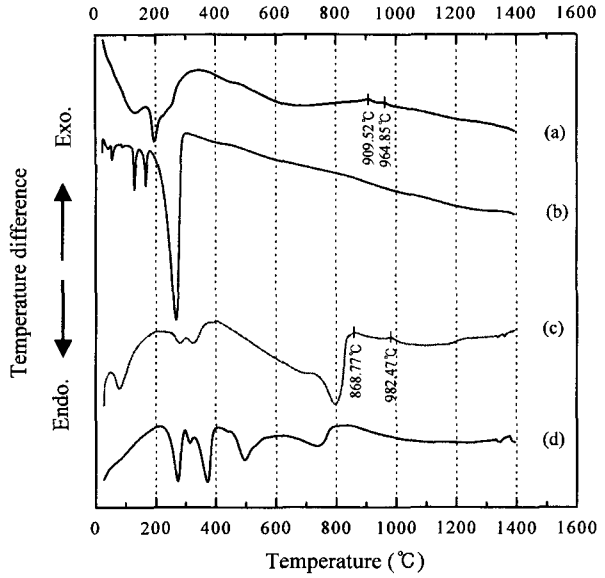

Fig. 2. DTA curves of mullite precursor sols: (a) acidic (pH≈1.5~2) and (b) basic (pH≈8.5~9) conditions in type I, and (c) acidic (pH≈1.5~2) and (d) basic (pH≈8.5~9) conditions in type II.

바 있다.[13,22,23] 뮬라이트의 화학양론적인 조성에 대한 type I과 type II의 건조 겔의 TGA와 DTA 분석 결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1의 TGA 측정 결과, type I(Fig. 1(a) 및 1(b)) 및 type II(Fig. 1(c) 및 1(d))는 각각 500°C 및 850°C에서 중량감소가 완료되었다. 이러한 중량 감소는 흡착수, 결정수 및 유기물의 산화 분해에 기인한 것으로 특히, 염기 영역(Fig. 2 (b))에서 270°C부근의 날카로운 흡열 피크는 pH 조절 첨가제인 NH_4OH와 알루미늄 염과의 반응 후에 생성된 부산물인 NH_4NO_3의 열분해에 따른 것이다. 전체 열중량 손실은 산 영역에 비해서 염기 영역에서 보다 높은 무게 감량이 나타났다. 한편, Fig. 2의 DTA 분석 결과 400~450°C 영역에서의 작은 흡열 피크들은 알루미늄 하이드레이트(aluminum hydrate)의 분해와 저온상 알루미나(η-Al_2O_3)로의 상전이에 따른 것으로 사료되어진다.[24] Type II의 경우, 산 영역(Fig. 2(c))에서는 800°C부근에서 날카로운 흡열 피크를 나타났으며, 이는 삼산화황(SO_3)의 열분해에 의한 것이다. 이에 반해 염기 영역(Fig. 2(d)에서는 여러 차례에 걸쳐 흡열 피크가 나타나고 있는데, 이것은 알루미늄 황산염과 NH_4OH의 화학반응에 의해 생성된 부산물(H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$)들의 열분해에 기인한 것이다. Type I의 산성 겔(Fig. 2(a))에서는 910°C와 965°C 부근에서, type II의 산성 겔(Fig. 2(c))에서는 870°C와 980°C 부근에서, 작은 발열 피크들이 나타났으며, 이러한 피크들은 η-Al_2O_3에서 θ-Al_2O_3로의 상전이 및 뮬라이트 형성에 연관되어 나타나는 것으로 사료된다.[21,24-26] 이러한 발열 피크들은 단상(monophase)의 뮬라이트 전구체가 형성되었음을 나타내고 있으며 뮬라이트 전구체 초기 졸의 균질성(Al-O-Si)을 보여주고 있다. 또한, 발열 피크들은 염기 영역에서 비해 산 영역에서 우선적인 상전이 (transformation)를 나타내고 있으며, type I에 비해 type II에서 뮬라이트 결정화가 먼저 생성될 것으로 예측되어진다.

3.2. 상분석 및 합성거동

Fig. 3과 Fig. 4는 각 소성온도에서 열처리된 알루미노-실리케이트 겔 분말의 XRD 결과들이다. Fig. 3의 경우 기존 연구에서 확인된 바 있으며,[13] Fig. 3(A)의 산성 시료인 경우 1100°C까지, Fig. 3(B)의 염기성 시료의 경우는 1200°C까지 알루미나 준 안정상인 θ-Al_2O_3와 비정질 실리카 상이 동시에 혼재하고 있다. Fig. 4(A)의 산성 시료인 경우, 850°C에서 낮은 뮬라이트 피크와 θ-Al_2O_3 및 비정질 실리카 상을 동시에 보여주고 있으며 이는 이전에 보고된 바 있는 수계에서의 알루미늄 황산염과 전용 실리카(fumed silica)를 이용한 뮬라이트 합성

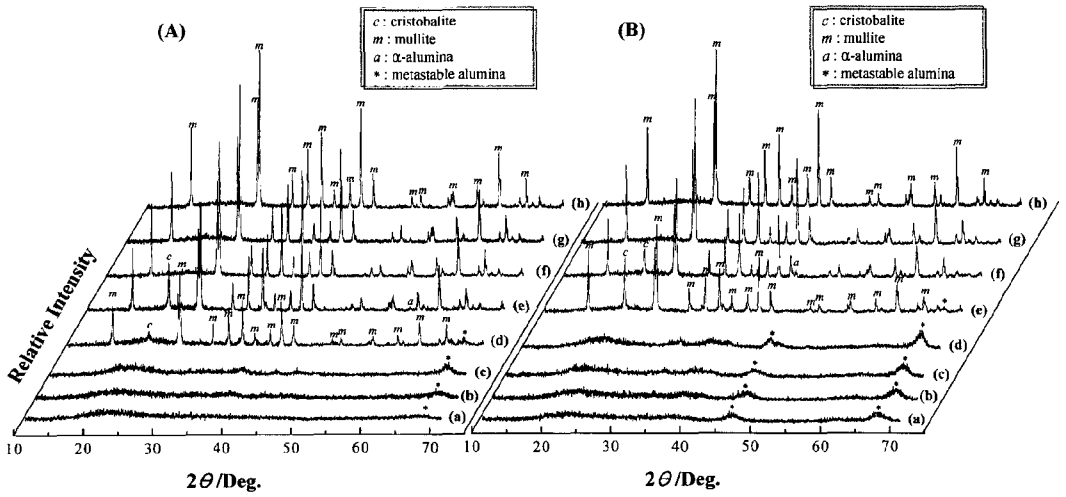

Fig. 3. XRD analysis of gels transformed at (A) acidic condition (pH≈1.5~2) and (B) basic condition (pH≈8.5~9) at various heat treatment temperatures in type I: (a) 850°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C, and (h) 1600°C.

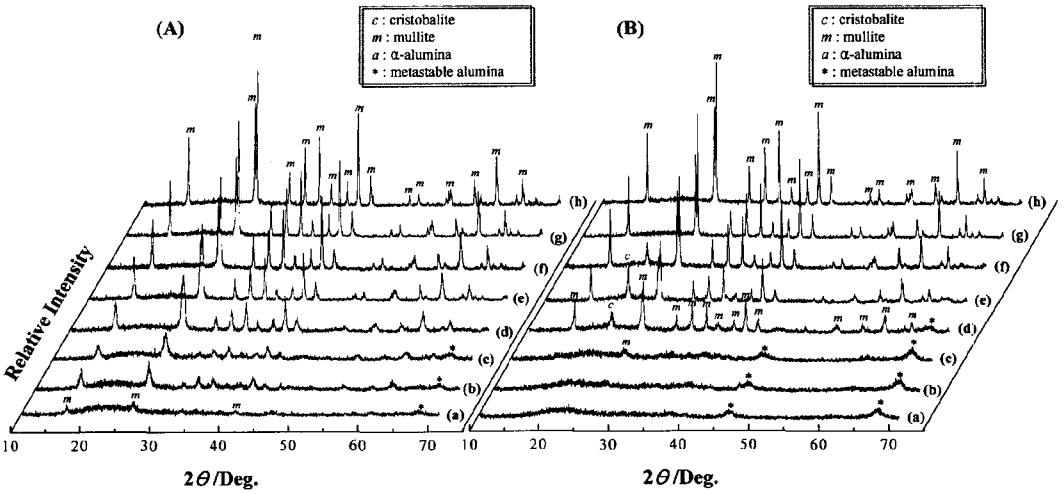

Fig. 4. XRD analysis of gels transformed at (A) acidic condition (pH≈1.5~2) and (B) basic condition (pH≈8.5~9) at various heat treatment temperatures in type II: (a) 850°C, (b) 1000°C, (c)1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C, and (h) 1600°C.

온도인 950°C와는 큰 온도 차이를 보여주고 있다.[27] 따라서, DTA 분석 결과에서의 870°C의 발열 피크는 뮬라이트 형성과 매우 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 반면에 염기성 시료의 경우 상대적으로 높은 온도인 1100°C(Fig. 4(B)-(d))에서 뮬라이트와 준안정 알루미나 및 크리스토발라이트(cristobalite) 피크를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 준안정 알루미나와 크리스토발라이트 상들은 고온에서 반응하여 뮬라이트가 생성됨을 알 수가 있다. 산성 시료의 경우 단상(monophase)의 양상을 보여주고 있으며 염기성 시료의 경우 전형적인 이상(diphase)의 양상을 보여주고 있다. 이는 초기 졸의 균질성(homogeneous)이 뮬라이트의 합성거동과 매우 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다. 전반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 전체적인 뮬라이트 피크의 세기는 1600°C까지 증가함을 관찰할 수 있다. 본 연구의 합성법으로 제조된 type I의 산성 시료의 경우 1200°C, 염기성 시료의 경우 1300°C에서 뮬라이트 결정화를 나타내고 있으며, type II의 산성 시료의 경우 850°C, 염기성 시료의 경우 1100°C에서부터 뮬라이트 결정화가 나타났다. 이러한 결과는 pH에 따른 초기 졸의 가수분해(hydrolysis) 및 축합(condensation) 속도에 따른 화학적 내부 확산 경로 길이에 영향을 미쳤으며, 알루미늄 염에 따라서 염의 열분해(thermal decomposition) 온도(type I ≤500°C, type II≤850°C)에 기인하는 것으로 사료된다.

산성 및 염기성 알루미노-실리케이트 겔 분말을 1100~1600°C 온도 범위에서 열처리한 후 type I과 type II의 FT/IR 분석 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 알루미노-실리케이트 계 세라믹스의 Al^{3+}이온의

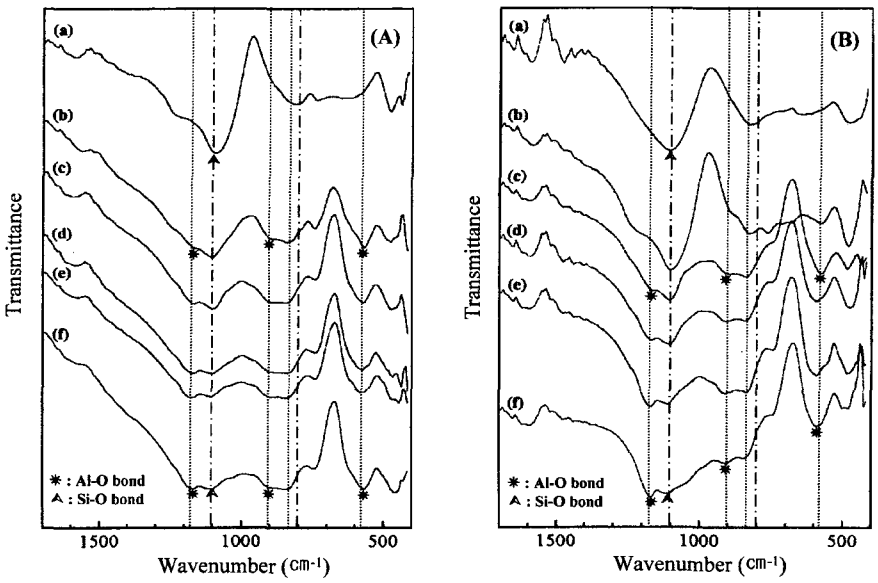

Fig. 5. FT/IR spectra of (A) acidic sample (pH≈1.5~2) and (B) basic sample (pH≈8.5~9) at various heat treatment temperatures in type I: (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C, and (f) 1600°C.

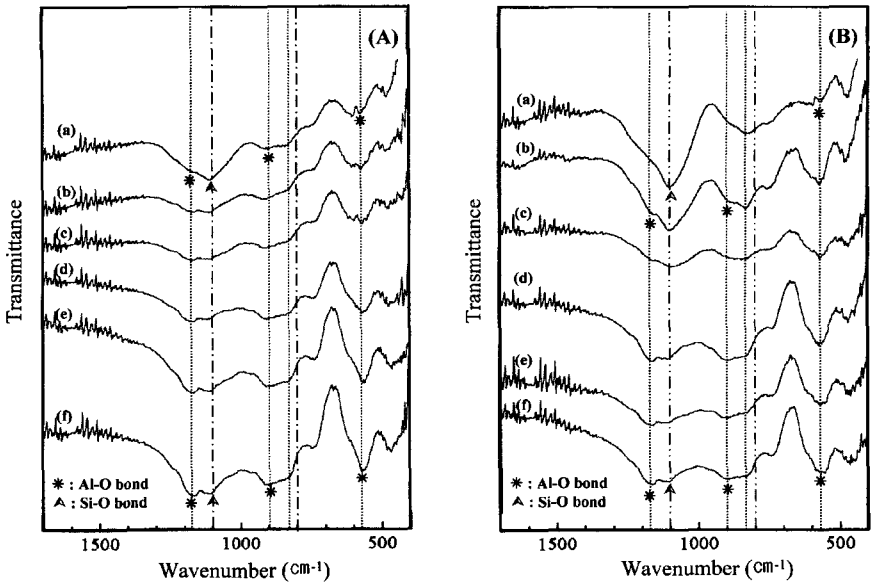

Fig. 6. FT/IR spectra of (A) acidic sample (pH≈1.5~2) and (B) basic sample (pH≈8.5~9) at various heat treatment temperature in type II: (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, (d) 1400°C, (e) 1500°C, and (f) 1600°C.

배위수(coordination number)는 4배위(Al^{IV}-O) 또는 6배위수(Al^{VI}-O)를 가지면서 산소 이온을 사이에 두고 Si^{4+}이온과 결합하고 있는 것으로 알려져 있다.[11,28]

Fig. 5의 경우, 1100°C에서 열처리 된 시료에서는 1100 cm^{-1}영역에서 실리카가 갖는 Si-O 결합의 신축 진동(stretching vibration) 흡수대가 관찰되었으며, 이는 XRD 분석 결과와 같이 알루미나 준안정상인 θ-Al_2O_3 및 비정질 실리카 상이 혼재하고 있음을 확인하였다. type I의 1200°C에서 열처리된 염기성 겔(Fig. 5(B)-(b))의 경우, 비정질상을 보여주고 있으며 뮬라이트 흡수대는 나타나지 않았다. 한편, type I의 1200°C에서 열처리된 산성 겔(Fig. 5(A)-(b))의 경우, 뮬라이트 형성과 연관되는 4배위의 Al^{IV}-O 결합의 1180, 900, 830 cm^{-1} 및 6배위의 Al^{VI}-O 결합의 570 cm^{-1} 흡수대가 관찰되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 뮬라이트 흡수대가 증가함을 알 수 있었다. Leonard 등은 Al 성분함량이 적을 때에는 4배위의 Al^{3+} 이온만이 존재하며, 그 함량이 증가할수록 6배위의 Al^{3+} 이온이 점차 증가하는 현상과 4배위와 6배위를 갖는 Al^{3+}이온이 공존할 때에는 순수 SiO_2에서 관찰되는 800 cm^{-1} 영역의 SiO_2 고리신축진동(ring structure vibration) 흡수대가 소멸되는 현상을 보고한 바 있다.[29]

본 연구에서 합성된 알루미노-실리케이트 겔에서는 800 cm^{-1} 영역의 SiO_2 고리신축진동 흡수대가 관찰되지 않았으며, 이는 4배위 및 6배위의 결합을 가지는 Al^{3+} 이온이 공존함을 나타낸다. 또한, 뮬라이트 결정상의 생성 온도가 증가함에 따라 Al^{3+}이온의 생성이 증가되어 6배위의 Al^{VI}-O 결합의 흡수대가 증가한 것으로 사료된다. Type I의 경우, 1300°C에서 열처리된 산성(Fig. 5(A)-(c)) 및 염기성 겔(Fig. 5(B)-(c))에서도 1100^{-1}cm에서 강한 Si-O 흡수대를 관찰 할 수 있는데, 이는 뮬라이트 결정상과 실리카의 결정상인 크리스토발라이트 상이 함께 증가했기 때문에 나타나는 것으로 Fig. 3의 XRD 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 한편, type II의 1100°C에서 열처리된 산성 겔(Fig. 6(A)-(a))에서는 이미 뮬라이트 형성과 관련되는 Al-O 결합의 1180, 900, 830, 570 cm^{-1} 영역을 보여주고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 흡수대의 크기는 증가하였다. 반면, type II의 1100°C에서 열처리된 염기성 겔 (Fig. 6(B)-(a))에서는 1100 cm^{-1}영역에서의 큰 Si-O 신축진동 흡수대와 함께 570 cm^{-1}에서의 Al^{VI}-O 결합의 흡수대가 함께 관찰되는 것으로 보아 이 온도에서부터 뮬라이트 결정상이 형성됨을 나타낸다. 1200°C에서 열처리된 염기성 겔(Fig. 6(B)-(b))에서부터 각 파수에 걸쳐 뮬라이트 결합(Al-O-Si)과 연관되는 흡수대가 나타나고 있으며, XRD 분석 결과와 일치함을 보여주고 있다. 결과적으로, 졸의 pH 및 출발물질에 따른 뮬라이트 생성 거동의 차이는 뮬라이트 전구체 졸의 제조 시 Al-Si 간의 균질한 혼합성과 염의 열분해(thermal decomposition)에 의한 무기 단량체의 크기와 직접적으로 깊은 관계가 있을 것으로 사료된다.

3.3. 입자크기 및 형상 분석

Type II의 산성 및 염기성 겔의 성형체를 1100~1600°C 범위의 온도에서 소결한 후 주사전자현미경을 이용하여 미세구조 및 입자형상을 관찰한 결과를 Fig. 7과 8에서 나타내었다. 기존 연구에서는 type I의 산성 및 염기성 겔의 다양한 온도에서 소결한 미세구조 및 입자형상에 대한 연구를 보고한 바 있다.[13] Fig. 4와 6에서 type II의 XRD 및 FT/IR 분석 결과, 1100°C에서 열처리된 알루미노-실리케이트 겔은 뮬라이트상이 형성되었음을 알 수 있었으며, 1100°C에서 소결된 type II의 미세구조 사진(Fig. 7(A))에서는 수 nm 크기의 입자를 가진 뮬라이트 상들을 보여주고 있다. type I의 산성 겔에서는 1200°C

에서 뮬라이트 결정상이 나타났으며, 길이가 약 0.5 μm 이하의 막대형(rod type) 또는 구형 (granule type)의 결정상을 확인 할 수 있었다.[13] 반면에 type II의 산성 겔에서는 1500°C까지 구형의 초미립의 입자크기를 가지므로 SEM을 이용한 입자크기는 확인 할 수 없었다. 소결온도가 1600°C로 증가함에 따라 구형의 뮬라이트 결정상은 1 μm 이하의 길이를 가지는 막대형의 결정상으로 성장하였다. 1200~1600°C의 소결온도 범위에서 type I 및 type II의 산성 겔의 뮬라이트 결정상은 type I에 비해 type II의 결정상 크기가 상대적으로 작음을 알 수 있었다. Fig. 8에서는 type II의 염기성 겔의 소결된 미세구조를 보여주고 있으며, Fig. 7의 산성 겔에서와 같이 초미립의 입자크기를 보여 주고 있다. 특히, 1100~1300°C에서는 침상형(needle type)의 입자형상을 보

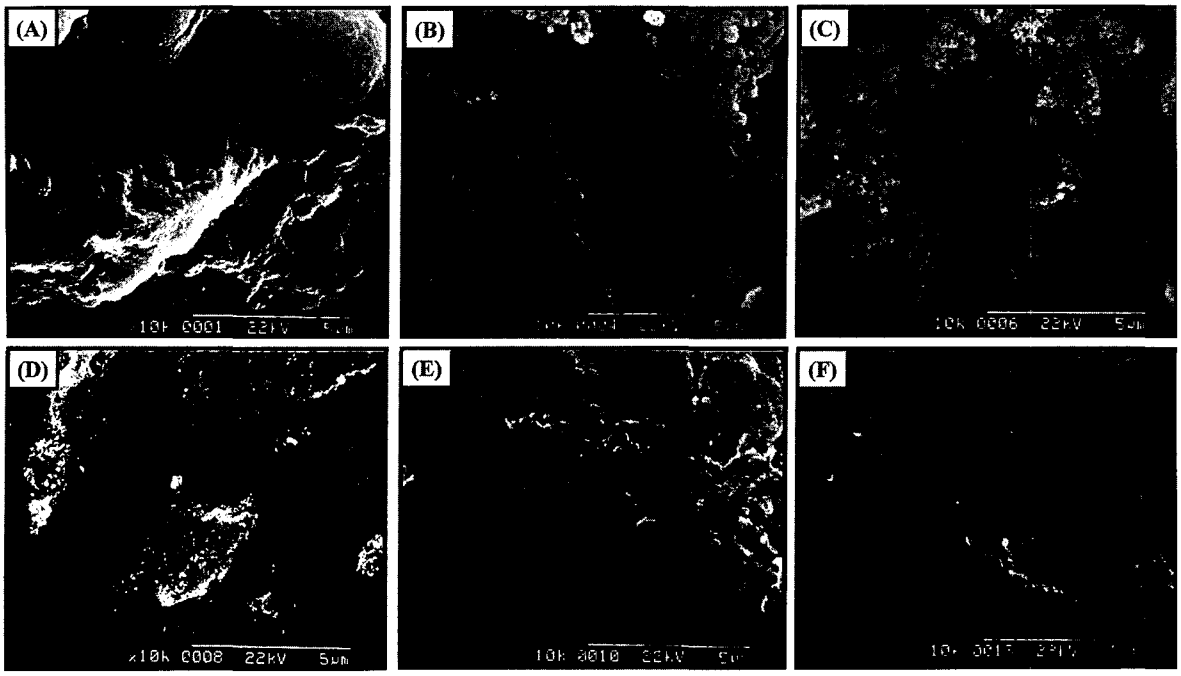

Fig. 7. SEM micrographs of acidic sample (pH≈1.5~2) in type II sintered at 1100~1600°C for 3hours and then etched with 40%-HF solution: (A) 1100°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C, (E) 1500°C, and (F) 1600°C.

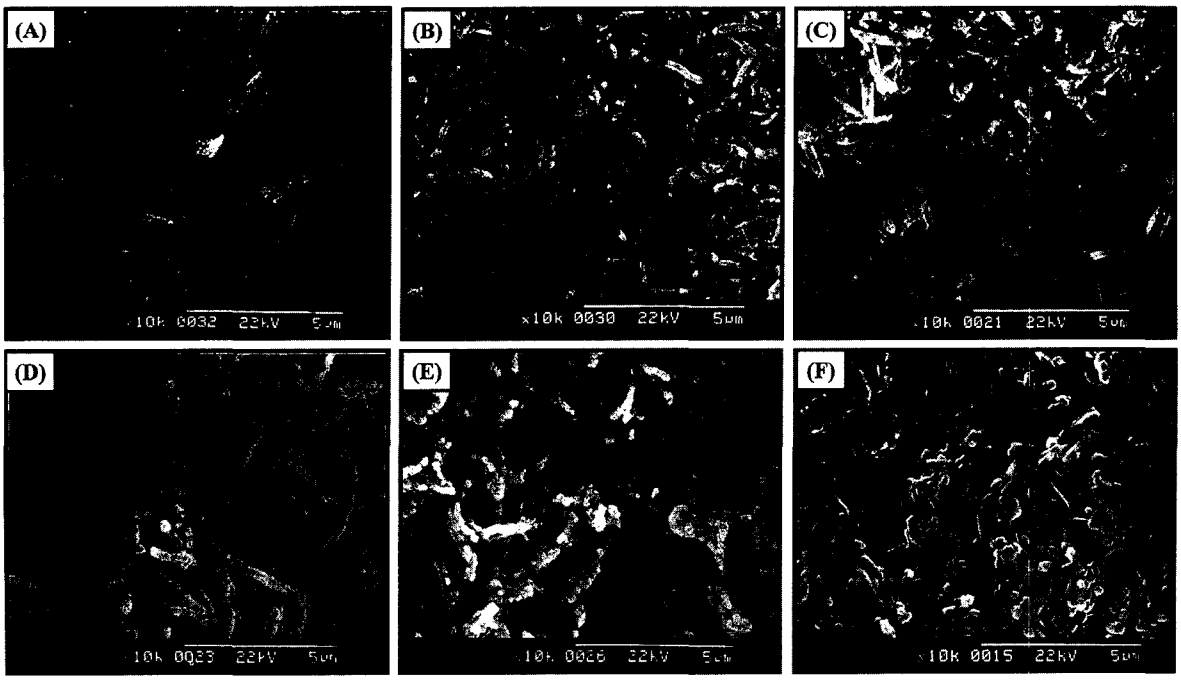

Fig. 8. SEM micrographs of basic sample (pH≈8.5~9) in type II sintered at 1100~1600°C for 3hours and then etched with 40%-HF solution: (A) 1100°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C, (E) 1500°C, and (F) 1600°C.

여주고 있으나 1400°C에서는 구형의 입자들이 긴 neck을 형성하고 있음을 알 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 입자들의 성장에 따라 1500°C에서는(Fig. 8(E)) 직경이 약 0.5 μm이하인 구형의 입자를 관찰할 수 있었으며, Fig. 8(F)의 1600°C에서 너비 0.5 μm이하, 길이 2 μm이하인 막대형의 뮬라이트 결정상으로 성장하였다. 산성 및 염기에서 출발한 겔의 미세구조는 산성에 비해 염기성의 출발 겔에서 소결된 시편에서 보다 많은 기공을 형성하였으며, type I에 비해 type II에서 더욱 작은 입자성장을 나타내고 있다.

이와 같은 결과로부터 초기 전구체 졸의 pH는 뮬라이트 합성에 있어서 입자형상에는 영향을 미치지 않으며, 뮬라이트의 합성온도 및 입자크기에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, pH가 증가함에 따라 알루미노-실리케이트 초기 졸의 응집(agglomeration)에 의한 불균질성(heterogeneity)이 증가하게 된다. 또한, pH의 증가는 가수분해(hydrolysis)와 축합(condensation) 속도에 지대한 영향을 미치며, hydroxyl ion(OH^-)의 증가는 축합 반응을 가속화시키므로 낮은 pH에 비해 보다 많은 망목형상으로 중합화(polymerization)된다.[30] 이러한 pH에 따른 전구체 졸의 화학적 거동에 대한 연구는 기존연구에서 이미 확인한 바 있지만, 수용성 매체에서의 메커니즘은 아직 명확히 규명되어 있지 않다.[13,22,23] 본 연구에서는 pH뿐만 아니라 초기 출발물질에 의해서도 뮬라이트의 합성온도 및 입자크기가 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 이는 초기 졸의 열분해 거동에 있어서 type I의 경우 ≤500°C, type II의 경우 ≤850°C의 온도에서 일어나는 완전한 부산물의 제거에 기인하는 것으로 부산물의 완전한 열분해 온도는 합성된 뮬라이트의 입자크기에 영향을 미치게 되며, 뮬라이트 결정상의 합성온도를 최소화시킬 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수용성 매체에서 두 가지 종류의 알루미늄 염과 콜로이달 실리카로부터 졸-겔법을 이용하여 화학양론적인 뮬라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 전구체 졸을 제조하였으며, pH와 출발물질인 염의 종류에 따라서 뮬라이트의 합성온도 및 입자형상 그리고 입자 크기에 미치는 영향을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) type I과 type II의 두 가지 형태의 졸을 제조하였으며, pH가 증가함에 따라 hydroxyl ion(OH^-)의 증가에 의해 졸의 상태는 응집이 나타났다.

2) 열분석 결과, 산성 겔에서 보다 염기성 겔에서 높은 열중량 손실을 나타내었으며, 이는 염기성 촉매 및 pH 조절제로 첨가되었던 NH_4OH에 의한 부산물의 생성에 기인한 것이다. 또한, type I과 type II의 산성 겔에서 뮬라이트 형성과 연관되는 발열 피크들을 각각 910, 965°C와 870, 980°C에서 확인할 수 있었다.

3) XRD분석을 통해 type I의 열처리된 산성 겔에서는 1200°C, 염기성 겔에서는 1300°C에서 뮬라이트 결정상이 나타났으며, type II의 산성 겔에서는 850°C, 염기성 겔에서는 1100°C에서 뮬라이트 결정상을 확인하였다.

4) FT/IR 분석에서도 XRD 결과와 같이 열처리된 산성 겔에서 염기성 겔보다 우선적인 뮬라이트 형성을 관찰 할 수 있었으며, 4배위(Al^{IV}-O) 및 6배위(Al^{VI}-O)결합을 가지는 Al^{3+} 이온의 흡수대를 관찰 할 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 4배위 및 6배위의 결합 모두 가지는 뮬라이트 상으로 발전하였다.

5) 소결온도가 증가함에 따라 뮬라이트 입자형상은 구형에서 막대형으로의 입자형상 변화를 관찰할 수 있었으며, 입자크기는 산성 겔에서 보다 염기성 겔에서 소결된 경우 크게 나타났다. 또한, type I에 비해 type II에서 초미립의 뮬라이트 입자를 관찰할 수 있었다.

결론적으로 초기 전구체 pH 및 염의 열분해 온도는 뮬라이트 입자형상에는 영향을 미치지 않았으며, 뮬라이트 결정상의 생성온도 및 입자크기에 직접적으로 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 초기 전구체 졸의 pH 및 염의 종류에 따라서 다양한 입자크기를 가지는 뮬라이트의 제조가 가능하였으며, 뮬라이트의 결정상의 생성 온도를 낮출 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-003-E00380)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Nazdiyasni, J. Am. Ceram. Soc., **60**(3-4), 150 (1997).
2. R. R. Tummala, J. Am. Ceram. Soc., **74**(5), 99 (1983).
3. I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., **74**(10), 2343 (1991).
4. J. Klug and S. Prochaka, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 750 (1987).
5. K. Okada et al., Am, Ceram. Soc. Bull., **70**, 1633 (1991).
6. T. I. Mah and K. S. Mazdiyashi, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 699 (1983).
7. Y. G. Choi, J. Kor. Ceram. Soc., **36**(7), 773 (1999).
8. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, ibid., **96**(1), 67-73 (1988).
9. J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomsia and B. E. Yoldas, J. Am. Ceram. Soc., **70**(10), 704-707 (1987).
10. O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi, **96**(6), 639-645 (1998).
11. A. K. Chakravorty and D. K. Ghosh, ibid., **71**(11), 978-987 (1998).
12. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, Yogyo-Kyokai-Shi, **93**(9), 577-580 (1985).
13. J. E. Lee, J. W. Kim, Y. G. Jung, J. C. Chang and C. Y. Jo, Kor. J. Mater. Res., **12**(7), 573-579 (2002).
14. T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing

and Synthesis", 340, Academic Press (1996).
15. H. L. Lim and J. K. Ham, J. Kor. Ceram. Soc., **26**(6), 763-770 (1989).
16. K. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kim, K. O. Oh and Y. H. Baik, J. Kor. Ceram. Soc., **28**(7), 503-508 (1991).
17. K. Y. Kim, Y. H. Kim, B. H. Kim and D. J. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **26**(5), 682-690 (1989).
18. G. M. Anikumar, P. Mukundan, A. D. Damodaran and K. G. W. Warrier, Mater. Lett., **33**, 117 (1997).
19. K. Okada and N. Otuska, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2414 (1991).
20. J. S. Hong, X. X. Huang and J. K. Guo, Mater. Lett., **24**, 327 (1995).
21. K. C. Song, Mater. Lett., **35**, 290 (1998).
22. J. W. Kim, D. H. Kim, S. M. Seo, C. Y. Jo, S. J. Cheo, J. C. Kim and Y. K. Park, Kor. J. Mater. Res., **9**(12), 1188 (1999).
23. J. W. Kim, H. C. Kim, D. H. Kim, S. M. Seo, C. Y. Jo, S. J. Choe and J. C. Kim, Kor. J. Mater. Res., **10**(3), 233 (2000).
24. C. G. Ha, Y. G. Jung, J. W. Kim, C. Y. Jo and U. Paik, Mater. Sci. & Eng. A., **337**, 212-221 (2002).
25. J. Temunjin, K. Okada and K. J. D. Mackenzie, Ceram. Inter., **25**, 85 (1999).
26. H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask, "Mullite and Mullite Ceramics", John Wiley & Sons, (1994).
27. S. Satoshi, C. Contreras, H. Juarez, A. Aguilera and J. Serrato, Inter. J. Inorg. Mater., **3**, 625-632 (2001).
28. K. Okada and N. Tsuka, J. Am. Ceram. Soc., **69**(9), 652-656 (1986).
29. A. Leonard, S. Suzuki, J. J. Fripiat and C. De Kimpe, J. Phys. Chem., **68**(9), 2608-2617 (1964).
30. T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis", 340-355, Academic Press, 1996.