

Effect of metal alkoxide ratio and TiO₂ composition on the synthesis of crystalline LAS glass by Sol-Gel method

Kwang-Seok Seo and Kyung-Soo Chun*

Department of Environmental & Energy Engineering, Department of Chemistry, Gachon University,
Bokjeung-dong, Sujeong-gu, Sungnam-si, Gyeonggi-do 461-701, Korea

(Received December 14, 2012; Revised May 15, 2013; Accepted June 4, 2013)

졸-겔법에 의한 LAS계 결정화 유리합성에 미치는 금속 알콕사이드와 TiO₂ 조성비의 영향

서광석 · 전경수*

가천대학교 환경에너지공학과, 나노화학과

(2012. 12. 14. 접수, 2013. 5. 15. 수정, 2013. 6. 4. 승인)

Abstract: For the synthesis of crystalline LAS glass by sol-gel method, the effect of operation conditions including metal alkoxide ratio, nucleating agent composition and heat treatment on the crystalline properties was experimentally investigated. The gelation time and crystallization temperature were proportionally affected by the mole ratio of TEOS in metal alkoxides solution. The addition of TiO₂ had an influence on the increasing of the gelation time, but the crystallization temperature was rarely dependent on the adding of nucleating agent. The crystallinity of LAS glass was improved by the nucleating agent under same heat treatment conditions.

요 약: 졸-겔법에 의한 LAS계 결정화 유리합성공정에서 출발물질로 사용된 금속 알콕사이드의 조성비, 조핵제의 첨가량 및 열처리조건이 생성된 유리의 결정화 특성에 미치는 영향을 조사하였다. LAS 유리전구체의 겔화시간은 TiO₂의 첨가량이 늘어남에 비례하였고, 금속 알콕사이드 중의 TEOS의 몰비가 증가함에 따라서 폭발적으로 증가하였다. 또한 TEOS의 조성비가 커지면 LAS계 유리의 결정화 온도는 증가하였지만, TiO₂ 첨가량의 영향은 미미하였다. 그리고 TiO₂의 첨가량이 늘어나면 낮은 온도에서도 결정성이 증가하는 것으로 나타나 이는 조핵제가 LAS계 결정화 유리의 결정성을 향상시키는 것으로 판단되었다.

Key words: sol-gel method, LAS glass, nucleating agent, heat treatment, crystalline structure

1. 서 론

졸-겔법으로 합성되는 결정화 유리는 1500~1600 °C

에서 원료분말을 용융하여 생산하는 용융법에 비해 낮은 온도에서 제조가 가능하다는 장점으로 인하여 산업현장에서 많이 사용되고 있다.¹ 또한 졸-겔법에

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-750-5405 Fax : +82-(0)31-750-5389

E-mail : chunks@gachon.ac.kr

의하여 제조된 유리는 제조과정에서 기계적 강도를 높이기 위하여 결정입자 크기를 0.02~1 μm 정도의 미결정 집합체로 제어가 가능하고, 유리의 조성을 변화시키면 여러 종류의 열팽창계수를 갖는 균질한 결정 유리를 생산할 수 있고, 같은 조성을 가진 비정질에 비하여 연화온도가 높아 내열성이 우수한 특징을 가지고 있다.^{2,3}

졸-겔법으로 생산되는 결정화 유리는 결정의 크기를 가시광의 파장보다 0.1 μm 이하로 제어하거나, 결정내의 이방성인 굴절율의 차이를 아주 작게 하여 결정과 잔존유리상의 굴절율이나 반사율과 같은 광학적 특성을 보유한 기능성 유리로 이용하는 연구들이 진행 중에 있다. 그 중에서도 실용화되고 있는 주된 조성계는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 등이다.^{4,7}

특히, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2$ (이하 LAS)계 결정화 유리는 주성분으로서 열팽창계수가 매우 작은 β -spodumene ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) 결정이나 열팽창성이 음의 값을 갖는 β -eucryptite ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) 결정이 유리 중에 포함되어 있기 때문에 조성에 따라 $-5\sim-10\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 정도의 매우 작은 열팽창성을 갖고 있으며, 장시간 가열해도 성질의 기능성변화가 작은 장점을 가지고 있다.⁸ 이 때문에 LAS계 결정화 유리 조성을 보면 β -quartz 결정상을 갖는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계의 기본조성에 TiO_2 , ZrO_2 및 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 의 핵형성제를 갖는 조성이고, spinel 결정상을 갖는 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ 계 및 mullite 결정상을 갖는 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 결정화 유리 조성이다. 이중 β -quartz 고용체 결정상을 갖는 LAS계 결정화 유리는 열팽창계수가 거의 0에 가깝고 기계적 강도 및 열충격에 매우 강한 특성을 갖고 있다.⁷

하지만, 졸-겔법에 의한 LAS계 결정화 유리제조시 1600 $^\circ\text{C}$ 의 고온제조인 용융법보다 훨씬 낮은 700~1000 $^\circ\text{C}$ 사이에서 β -quartz, β -eucryptite, β -spodumene 및 β -quartz 고용체의 결정을 얻을 수 있음에도 불구하고, 졸-겔법으로 건조겔체 및 유리를 합성할 때 함유한 습윤 겔체를 열처리하면 균열이 일어나기 쉬운 문제점은 해결해야하는 과제이다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하는 방안으로서 조핵제로서 TiO_2 를 선정하여, 졸-겔법으로 균열이 발생하지 않는 LAS계 겔체와 피상체로 된 결정화 유리를 제조함에 있어 졸-겔법에서 기본이 되는 일정조성에 해당하는 금속 alkoxide의 알코올 혼합용액의 조제조건, 조핵제의 첨가량 및 열처리조건이 가

수분해 및 증축합에 의해 겔체의 생성에 미치는 영향을 조사하여, LAS계 결정유리를 제조하는데 필요한 최적 제조조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 졸-겔법에 의한 피상의 LAS계 결정화 유리를 합성하기 위한 출발물질로서 TEOS, aluminum isopropoxide, lithium methoxide 및 tetra butyl titanate 등을 선택하였고,⁹ 합성되는 LAS계 유리의 산화물의 조성비는 Beall과 Duke¹⁰와 Yang⁹이 사용한 몰조성비를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 금속알콕사이드의 몰조성비(a Li_2O : b Al_2O_3 : c SiO_2)는 1:1:2 (LA2S), 1:1:4 (LA4S), 1:1:6 (LA6S)가 되도록 취하였고 여기에 조핵제로 첨가된 TiO_2 의 양을 0, 2.5, 5.0, 6.5, 7.5 및 10.0의 중량 %비로 변량 첨가하여 혼합한 후, 용액의 가수분해와 증축합반응을 위해 물을 첨가하였다. 본 연구에서는 Chun등¹²이 사용한 실험장치와 같은 시스템을 사용하였으며, Fig. 1은 산화물의 조성비가 1:1:2인 경우에 있어서의 실험 흐름도를 보여준다.

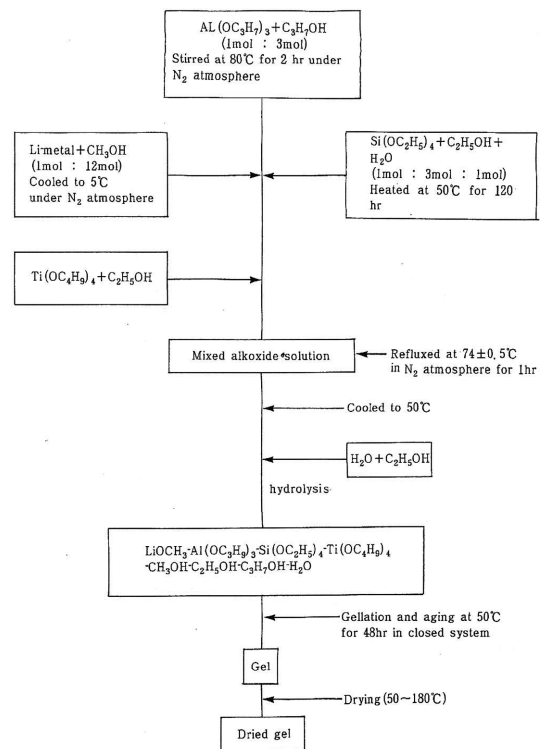


Fig. 1. Flow chart for preparation of LA2S glass by Sol-Gel method.

졸-겔법으로 합성된 LAS계 겔체 및 유리시료는 시차열분석기(DTA)를 활용하여 겔의 유리화 및 결정화 온도를 예측하였고, 또 상전이 특성을 조사하였다. 이때 상변화에 대한 결정화 유리 시차열분석의 승온속도는 10 °C/min, ΔT gain은 300 MV로 조절하였고, 표준 물질은 α-Al₂O₃을 사용하였으며, 15~900 °C 온도범위에서 측정하였다. 그리고 겔의 유리화와 소결겔 및 결정화 유리의 생성결정상은 X-선 회절 분석기기(Target: CuKα, 전압: 30KV, 전류: 20 mA, Scanning speed: 5°/min)로 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 첨가량이 겔화시간에 미치는 영향

졸-겔법으로 결정화 유리를 제조하기 위해서는 먼저 유리의 전구체로 사용되는 금속알콕사이드 용액을 주성분으로 하는 졸에 물을 첨가해서 물의 가수분해 반응으로 생성된 겔을 합성하고, 이렇게 합성된 겔체를 다시 열처리하는 공정이 필요하다. Table 1에는 LA2S, LA4S, LA6S계 유리를 제조하는데 있어서, 조핵제로 사용된 TiO₂의 첨가량이 LAS계 유리의 겔화시간에 미치는 영향을 나타내고 있다. 본 연구에서는 LA2S, LA4S, LA6S계 졸에 포함된 모든 금속 알콕사이드의 가수분해에 필요한 이론량의 4 배에 달하는 물을 첨가하여 가수분해반응을 유도하였으며, 이때 건조 온도는 50 °C로 하였다.¹¹

본 연구에서 합성된 LAS계 유리겔체는 금속알콕사이드의 몰비와 관계없이 모두 유백색 또는 반투명하였으며, LA6S계에서 TiO₂가 첨가되지 않은 경우에만 무색투명하였다. 그리고 Table 1에서 보는 바와 같이, LAS계 유리전구체의 겔화시간은 금속알콕사이드의 몰비에 관계없이 TiO₂의 첨가량에 비례하였고, 금속알콕사이드의 몰비가 LA2S 계에서는 겔화시간이 TiO₂의 첨가량에 따라 1분 55초에서 6분 55초로 소폭 증가하였지만, LA6S 계에서는 698분에서 1,042분으로 매우크게 증가하였다. 이와 같이, Si의 전구체로 사용된 TEOS의 조성비가 커질수록 겔화시간이 크게 증가한 이유는 부분적으로 가수분해 된 TEOS 성분이 가

수 분해 될 때 반응속도가 느리기 때문에 겔화에서 TEOS성분이 증가 할수록 시간이 길게 나타난 것으로 추정되었다.

3.2. TiO₂ 첨가량이 결정화 온도에 미치는 영향

LA2S, LA4S, LA6S계 유리제조에 조핵제로 첨가된 TiO₂의 변화가 결정화 온도에 미치는 영향을 Fig. 2~4에 나타내었다. 이때 TiO₂는 5, 6.5, 7.5%를 첨가하였으며, 시편으로 사용된 유리전구체 겔은 합성 후, 100 °C, 120 °C, 150 °C에서 각각 20 시간씩 건조시킨 후 180 °C로 승온시켜 100 시간을 유지한 후, 시차열분석(DTA)을 위한 분석시료로 이용하였다. 그리고 Table 2에는 DTA 발열피크에서 얻어진 LAS계 유리의 결정화온도를 TiO₂ 첨가량에 대하여 정리하였다.

Fig. 2~4에서 보면 100 °C 부근에서 물의 흡수피크가 공통적으로 나타나는데, 이는 물의 증발작용에 의한 것으로 추정되며, TiO₂의 첨가량은 금속알콕사이드의 몰비에 관계없이 결정화온도에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다. 그러나 금속알콕사이드 중

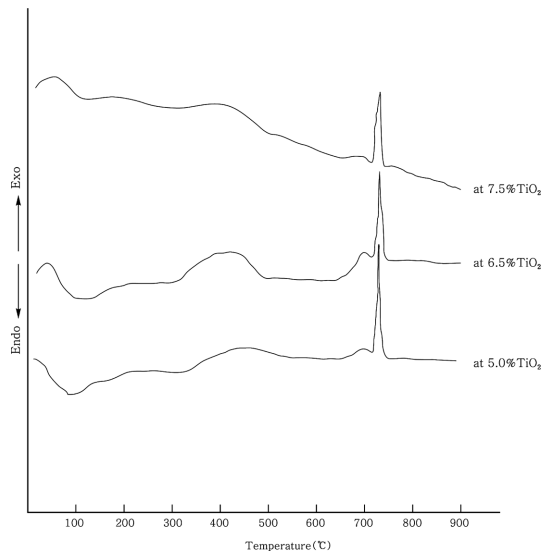


Fig. 2. DTA curves of dried gels for LA2S glass with various TiO₂ composition.

Table 1. Effect of metal alkoxide ratio and TiO₂ composition on the gelation time of LAS glass

TiO ₂	0%	2.5%	5%	6.5%	7.5%	10%
LA2S	1 min 55 sec	2 min 45 sec	3 min 50 sec	4 min 50 sec	5 min 30 sec	6 min 55 sec
LA4S	13 min 40 sec	24 min 30 sec	38 min 50 sec	50 min 10 sec	60 min 50 sec	28 min 15 sec
LA6S	698 min	765 min	836 min	895 min	943 min	1042 min

TEOS의 몰비 증가는 LAS계 유리의 결정화 온도에 직접적으로 영향을 주었는데, LA2S계인 경우에는 약 725 °C이었던 것이 LA4S계에서는 약 780 °C로 증가

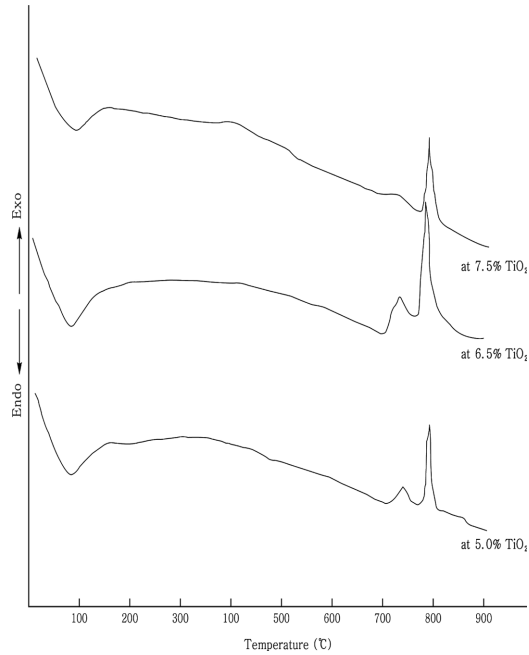


Fig. 3. DTA curves of dried gels for LA4S glass with various TiO₂ composition.

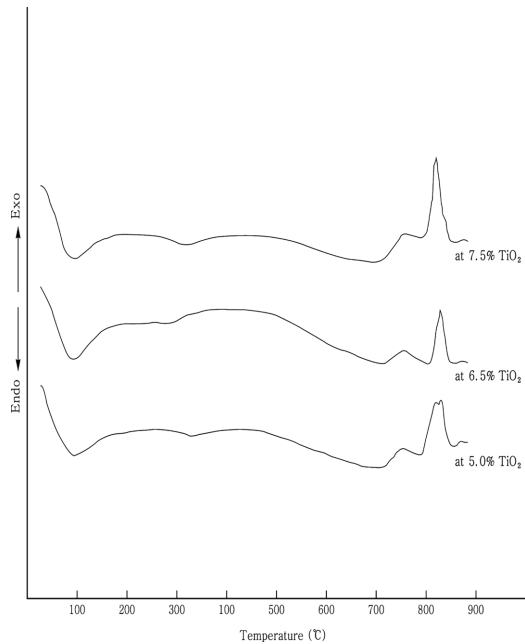


Fig. 4. DTA curves of dried gels for LA6S glass with various TiO₂ composition.

Table 2. Effect of metal alkoxide ratio and TiO₂ composition on the crystallization temperature of LAS glass

TiO ₂	5.0%	6.5%	7.5%
LA2S	723.7 °C	725.3 °C	725.3 °C
LA4S	784.9 °C	771.8 °C	784.9 °C
LA6S	848.0 °C	842.8 °C	832.4 °C

하였으며, LA6S계에서는 약 840 °C로 증가하여서, 조핵제로 TiO₂가 첨가된 경우, TEOS의 첨가량이 작은 경우에 상대적으로 낮은 온도에서 결정성장이 시작됨을 확인할 수 있었다. 이와 같이 강한 발열피크가 LA2S, LA4S, LA6S의 순서로 결정화 온도가 달라지는 것은 TEOS의 첨가량의 변화에 따라서 LAS계 유리의 결정구조가 β-quartz, β-spodumene, β-quartz eucryptite 등으로 달라진 것을 알 수 있었다.

3.3. 열처리 온도가 결정구조에 미치는 영향

Fig. 5-7은 시차열분석 결과를 토대로 LA2S계의 결정화 유리를 제조하는 과정에서 열처리 온도가 LA2S계 결정화 유리의 결정구조에 미치는 영향을 550 °C,

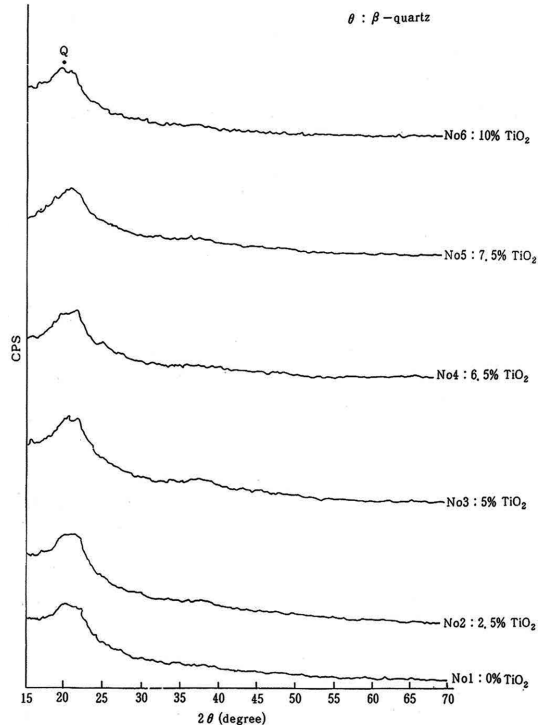


Fig. 5. XRD patterns of LA2S glass with various TiO₂ composition after heat treatment at 550 °C for 10 hours.

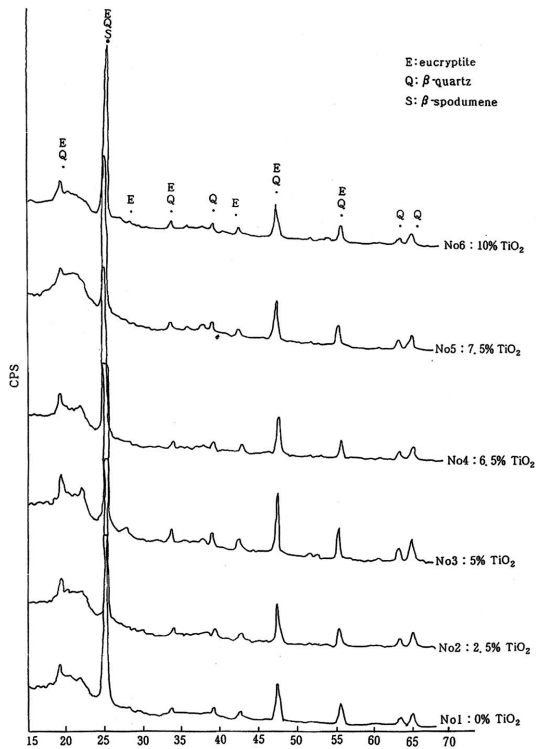


Fig. 6. XRD patterns of LA2S glass with various TiO₂ composition after heat treatment at 700 °C for 10 hours.

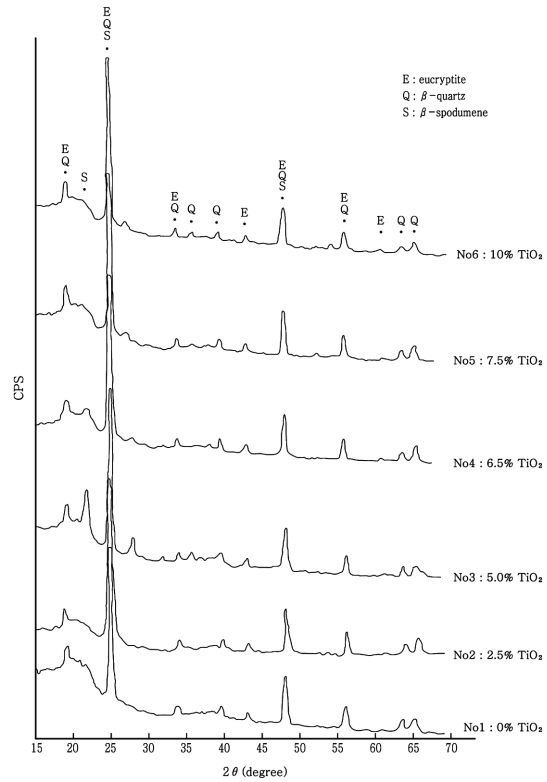


Fig. 7. XRD patterns of LA2S glass with various TiO₂ composition after heat treatment at 750 °C for 10 hours.

700 °C, 750 °C의 열처리 온도 및 TiO₂ 첨가량별로 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 것처럼, 550 °C에서 열처리한 경우에는 조핵제의 첨가량과는 무관하게 X-선 회절분석 피크가 완만한 산 모양을 나타내고 있었으며, 이는 550 °C에서 소결된 LA2S계의 유리는 결정으로 성장하지 못하고 비정질 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 하지만 조핵제의 첨가량이 증가함에 따라 낮은 열처리온도에서도 결정성이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 열처리 온도를 높이면 더욱 확연하게 나타났는데, Fig. 6과 7에 나타난 것처럼, 열처리 온도가 높아지면, 결정성이 증가할 뿐만 아니라 LA2S계 결정화 유리의 결정구조에도 영향을 끼침을 확인하였다.

Fig. 6에서 보는 것처럼, 열처리 조건이 700 °C인 경우에는 열처리 조건이 550 °C인 경우와 비교해 볼 때, 조핵제가 첨가되지 않는 상태에서는 2θ값이 25°부근과 47°부근에서 결정피크가 발달됨을 알 수 있는데, d-값 확인으로는 eucryptite와 β-quartz 및 β-spodumene 결정 피크임을 확인할 수 있었다.¹² 그리고 조핵제의

첨가량이 5% 이상으로 늘어나는 경우에는 결정성이 더욱 증가하여 결정피크가 발달할 수 있었음을 알 수 있었다. 또한, 2θ값이 20°, 25°, 35°, 37°, 47°, 56°, 63° 및 66°부근에서는 X-선 회절결정 d-값은 4.26Å, 3.44 Å 및 1.82Å 등으로서 β-quartz임을 확인할 수 있었다.^{4,5,11}

하지만 700 °C 이상의 열처리 온도에서, 2θ값이 20°, 35°, 47°, 56°부근에서는 결정피크가 겹쳐져 eucryptite와 β-quartz형태의 고용체 결정피크가 나타난 것으로 나타났다. 또한 2θ값이 25°부근에서는 eucryptite와 β-quartz 및 β-spodumene 결정 피크가 겹쳐서 생성되며 다른 어떠한 결정화 피크보다도 결정피크가 크게 증가하는 것으로 미루어 보아 LA2S계에서 단일체 결정화인 virgillite (Li_xAl_xSi_x-XO₆)임을 관찰 할 수 있었다.¹³

4. 결 론

금속 알콕사이드를 출발물질로 사용하여 졸-겔법으로 LAS계 결정화유리를 제조하는 과정에서 조핵제로

사용된 TiO₂의 첨가량의 영향을 살펴보았다. 금속 알콕사이드 중의 TEOS의 물비가 증가하고, 조핵제의 첨가하면 가수분해 및 축중합 반응속도가 늦어져서 LAS 유리전구체의 겔화시간이 길어졌다. 시차열분석 결과에 의하면, TEOS의 첨가량이 늘어나면 LAS계 유리의 결정화 온도는 증가하였지만, TiO₂ 첨가량의 영향은 미미하였다. 그리고 TiO₂의 첨가량이 늘어나면 낮은 온도에서도 결정성이 증가하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. K. S. Chun, *Anal. Sci. Technol.*, **25**, 3-6 (2012).
2. K. S. Chun and Y. H. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **21**(2), 123-128 (2008).
3. M. A. Aegeter, *Sol-Gel Science and Technology*, World Sci., 137-139 (1989).
4. J. S. Yang, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1773-1778 (1990).
5. Y. W. Park, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(6), 431-440 (1992).
6. H. Dislish and P. Hinz, *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 11-16 (1982).
7. T. Lopez, M. Asomoza, L. Razo and R. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids*, **108**, 45-48 (1989).
8. R. Roy and M. Della, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(5), 152-159 (1950).
9. J. S. Yang, *Science and Technology of New Glasses*, p263-268 (1991).
10. G. H. Beall and D. A. Duke, *J. Mat. Sci.*, **4**, 340-345 (1969).
11. J. M. Lee, Ph. D. Thesis, Yeonsei Univ., Seoul, Korea (1981).
12. W. F. McClune, International Centre for Diffraction Data, JCPDS, (Pennsylvania), 1981.
13. J. S. Yang and S. Sakka, *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**, 541-551 (1988).
14. W. T. Minehan, G. L. Messing and C. G. Pantanoet, *J. Non-Crystal. Solids*, **108**, 163-168 (1989).