

## Ethyl Silicate의加水分解에 의한單分散 Silica 微粒子의合成 (1)

吳一煥\* · 朴金喆

漢陽大學校 工科大学 無機材料工學科

\*大邱工業專門大學 窯業科

(1987年 7月 22日 接受)

### Synthesis of Monodispersed Silica Fine Particle by Hydrolysis of Ethyl Silicate(1)

Il-Hwan O\* and Keum-Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.

\*Dept. of Ceramic Dae Ku Technical Junior College

(Received July 22, 1987)

#### 요 약

單分散球狀 실리카粒자를 얻기 위하여 0.05 ~ 0.40 mole  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - 0.01 ~ 7.60 mole  $\text{NH}_3$  - 0.24 ~ 38.40 mole  $\text{H}_2\text{O}$  - 2.62 ~ 16.88 mole  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  系の反應을 조사하였다.

球狀粒子가生成되는溶液의組成범위는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 농도가 커짐에 따라서 넓어졌다. 粒자의 크기는 大體로  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비가 클수록 反應溫度가 낮을수록 컸다.

#### ABSTRACT

In order to synthesize monodispersed spherical silica fine particles, we investigated the reaction of hydrolysis of 0.05 ~ 4.0 mole  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  - 0.01 ~ 7.60 mole  $\text{NH}_3$  - 0.24 ~ 38.40 mole  $\text{H}_2\text{O}$  - 2.62 ~ 16.88 mole  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  systems.

The range of the composition of solution which spherical silica particles were formed was enlarged according to an increase in concentration of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Larger particles were obtained at higher molar ratios of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  and at a lower reaction temperature.

#### 1. 結 論

ethyl silicate를 암모니아를 蝕媒로 하여 加水分解시켜 球狀의 微粒 실리카를 合成하는 연구는 1956년 Kolbe<sup>1)</sup>가 tetra ethyl silicate를 알칼용액 중에서 알칼리

성의 물과 반응시킴으로서 실리카 粒자를 생성시킨 후 여러 연구자에 의해 많이 이루어지고 있으나<sup>2)~6)</sup> 加水分解溶液의 組成은 거의 비슷한 좁은 범위에 국한되고 있다.

本 研究에서는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4成分系의反應溶液에서  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  3成分의組成은 1~17 mole  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -3~19 mole  $\text{NH}_3$ -80~96 mole  $\text{H}_2\text{O}$ 系內로 하고 여기에 에틸알콜을加하여  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의初期濃度を 0.05~0.4 mole/l로變化시켰을 때溶液의組成과生成된실리카의物性과의關係를 검토하였다

2. 實驗

2-1 使用試料 및 反應溶液의組成

실험에 사용한試料중 ethyl silicate는 Wako 사의 특급시약이고 암모니아水는 Junsei 사의 1급(28%)에 에틸알콜은 J.B의 99.7% 규이며, 反應溶液에서의  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 의 물비는 Fig.1의 점 1~15에 해당되고 여기에 각각 에틸알콜을 가하여  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의濃도가 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mole/l가 되게 하였다. 이들 반응용액의 조성은 Table 1에 나타나 있다.

2-2 反應

반응용액은 항온조 내에 놓인 三角플라스크에서 ma-

Table 1. Compositions of Sample Solutions.

| Sample No. | Concentration of Constituent(mole)   |               |                      |                                 | Sample No. | Concentrations of Constituents(mole) |               |                      |                                 |
|------------|--------------------------------------|---------------|----------------------|---------------------------------|------------|--------------------------------------|---------------|----------------------|---------------------------------|
|            | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | $\text{NH}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |            | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | $\text{NH}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
| 0.05-1     | 0.05                                 | 0.95          | 4.00                 | 15.33                           | 0.2-9      | 0.20                                 | 0.12          | 3.68                 | 15.19                           |
| 0.05-2     | 0.05                                 | 0.75          | 4.20                 | 15.35                           | 0.2-10     | 0.20                                 | 0.24          | 1.78                 | 15.73                           |
| 0.05-3     | "                                    | 0.55          | 4.40                 | 15.37                           | 0.2-11     | "                                    | 0.16          | 1.87                 | 15.74                           |
| 0.05-4     | "                                    | 0.35          | 4.60                 | 15.39                           | 0.2-12     | "                                    | 0.07          | 1.96                 | 15.75                           |
| 0.05-5     | "                                    | 0.15          | 4.80                 | 15.49                           | 0.2-13     | "                                    | 0.11          | 1.23                 | 15.96                           |
| 0.05-6     | "                                    | 0.15          | 0.80                 | 16.65                           | 0.2-14     | "                                    | 0.05          | 1.29                 | 15.96                           |
| 0.05-7     | "                                    | 0.11          | 0.84                 | 16.65                           | 0.2-15     | "                                    | 0.04          | 0.94                 | 16.08                           |
| 0.05-8     | "                                    | 0.07          | 0.88                 | 16.66                           | 0.3-1      | 0.30                                 | 5.70          | 24.00                | 6.25                            |
| 0.05-9     | "                                    | 0.03          | 0.92                 | 16.66                           | 0.3-2      | 0.30                                 | 4.50          | 25.20                | 6.37                            |
| 0.05-10    | "                                    | 0.06          | 0.44                 | 16.79                           | 0.3-3      | "                                    | 3.30          | 26.40                | 6.49                            |
| 0.05-11    | "                                    | 0.04          | 0.47                 | 16.80                           | 0.3-4      | "                                    | 2.10          | 27.60                | 6.60                            |
| 0.05-12    | "                                    | 0.02          | 0.49                 | 16.80                           | 0.3-5      | "                                    | 0.90          | 28.80                | 6.70                            |
| 0.05-13    | "                                    | 0.03          | 0.31                 | 16.85                           | 0.3-6      | "                                    | 0.90          | 4.80                 | 14.15                           |
| 0.05-14    | "                                    | 0.01          | 0.32                 | 16.85                           | 0.3-7      | "                                    | 0.66          | 5.04                 | 14.17                           |
| 0.05-15    | "                                    | 0.01          | 0.24                 | 16.88                           | 0.3-8      | "                                    | 0.42          | 5.28                 | 14.19                           |
| 0.1-1      | 0.10                                 | 1.90          | 8.00                 | 13.52                           | 0.3-9      | "                                    | 0.18          | 5.52                 | 14.22                           |
| 0.1-2      | 0.10                                 | 1.50          | 8.40                 | 13.56                           | 0.3-10     | "                                    | 0.37          | 2.67                 | 15.02                           |
| 0.1-3      | "                                    | 1.10          | 8.80                 | 13.59                           | 0.3-11     | "                                    | 0.23          | 2.80                 | 15.04                           |
| 0.1-4      | "                                    | 0.70          | 9.20                 | 13.63                           | 0.3-12     | "                                    | 0.10          | 2.93                 | 15.05                           |
| 0.1-5      | "                                    | 0.30          | 9.60                 | 13.67                           | 0.3-13     | "                                    | 0.16          | 1.85                 | 15.36                           |
| 0.1-6      | "                                    | 0.30          | 1.60                 | 16.15                           | 0.3-14     | "                                    | 0.07          | 1.94                 | 15.37                           |
| 0.1-7      | "                                    | 0.22          | 1.68                 | 16.15                           | 0.3-15     | "                                    | 0.05          | 1.41                 | 15.54                           |
| 0.1-8      | "                                    | 0.14          | 1.76                 | 16.16                           | 0.4-1      | 0.40                                 | 7.60          | 32.00                | 2.62                            |
| 0.1-9      | "                                    | 0.06          | 1.84                 | 16.17                           | 0.4-2      | 0.40                                 | 6.00          | 33.60                | 2.78                            |
| 0.1-10     | "                                    | 0.12          | 0.89                 | 16.44                           | 0.4-3      | "                                    | 4.40          | 35.20                | 2.93                            |
| 0.1-11     | "                                    | 0.08          | 0.93                 | 16.44                           | 0.4-4      | "                                    | 2.80          | 36.80                | 3.09                            |
| 0.1-12     | "                                    | 0.03          | 0.98                 | 16.45                           | 0.4-5      | "                                    | 1.20          | 38.40                | 3.24                            |
| 0.1-13     | "                                    | 0.05          | 0.62                 | 16.55                           | 0.4-6      | "                                    | 1.20          | 6.40                 | 13.15                           |
| 0.1-14     | "                                    | 0.02          | 0.65                 | 16.55                           | 0.4-7      | "                                    | 0.88          | 6.72                 | 13.18                           |
| 0.1-15     | "                                    | 0.02          | 0.47                 | 16.61                           | 0.4-8      | "                                    | 0.56          | 7.04                 | 13.21                           |
| 0.2-1      | 0.20                                 | 3.80          | 16.00                | 9.89                            | 0.4-9      | "                                    | 0.24          | 7.36                 | 13.24                           |
| 0.2-2      | 0.20                                 | 3.00          | 16.80                | 9.96                            | 0.4-10     | "                                    | 0.49          | 3.56                 | 14.32                           |
| 0.2-3      | "                                    | 2.20          | 17.60                | 10.04                           | 0.4-11     | "                                    | 0.31          | 3.73                 | 14.33                           |
| 0.2-4      | "                                    | 1.40          | 18.40                | 10.12                           | 0.4-12     | "                                    | 0.13          | 3.91                 | 14.35                           |
| 0.2-5      | "                                    | 0.60          | 19.20                | 10.19                           | 0.4-13     | "                                    | 0.22          | 2.46                 | 14.77                           |
| 0.2-6      | "                                    | 0.60          | 3.20                 | 15.15                           | 0.4-14     | "                                    | 0.09          | 2.59                 | 14.78                           |
| 0.2-7      | "                                    | 0.44          | 3.36                 | 15.16                           | 0.4-15     | "                                    | 0.07          | 1.88                 | 15.00                           |
| 0.2-8      | "                                    | 0.28          | 3.52                 | 15.18                           |            |                                      |               |                      |                                 |

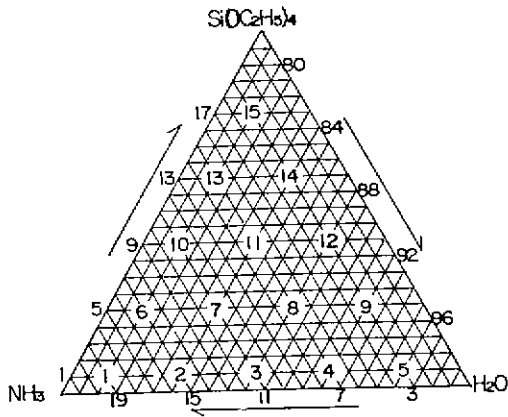


Fig. 1. Molar ratio of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  three component in sample solution.

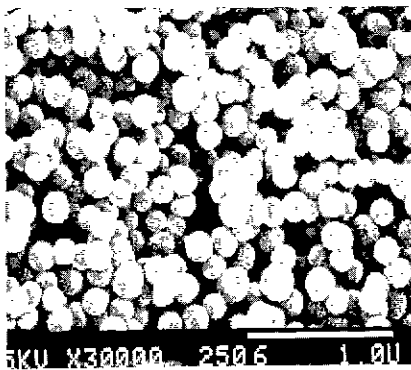
gnetic stirrer 로 교반되면서 反應이 進行되도록 하였다. 먼저 三角클라스크에 증류수, 암모니아수 및 전소요량의 1/2 량의 에틸알콜을 넣은 다음 남아있는 1/2 량의 알콜에 용해시킨 에틸실리케이트를 가하고 일정한 온도에서 90 분간 반응시켰다. 반응물은 원심분리기로 固液分離한 다음 에틸알콜로 세척하고 진공 데시케이터 내에서 건조하였다.

2-3 粒子的 形狀 및 크기

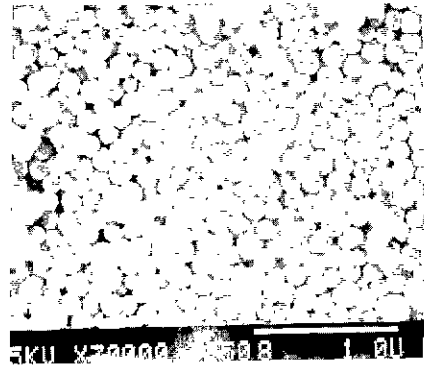
反應으로 生成된 粒子的 形狀은 SEM으로 관찰하였으며 이때 입자들의 定方向徑 (green徑)도 측정하였다. 한편 반응이 완료된 溶液一部 (약 30 ml)를 固液分離작전에 위하여 光透過沈降法에 의한 粒度分析도 병행하여 median徑을 측정하였다.

2-4 粒子的 加熱特狀

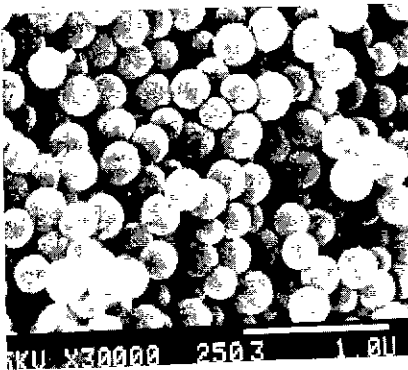
乾燥된 生成粒子和 360°C, 1000°C로 加熱한 것에 對하여 DTA-TG, XRD 및 IR 측정을 하였다.



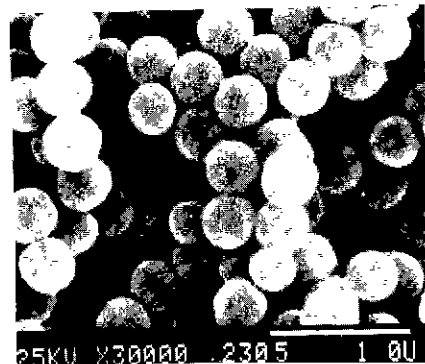
0.05-1



0.05-3



0.1-3



0.4-3

Fig. 2. SEM photographs of the silica spheres.

## 3. 結果 및 考察

反應溶液의 組成과 이를 25°C에서 90분간 反應시킨 結果는 Table 2에 나타낸 것과 같다.

3-1 粒子가 生成되는 溶液에서는  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  의 몰비가 크고  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 몰비가 큰 組成에서 粒子가 生成되고 있으며,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃도가 커짐( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  濃도는 감소)에 따라서  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비와  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 몰비 범위가 넓어지고 있다. 즉  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃도가 0.05mole/l( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  /

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비 3.07 ~ 3.38) 일 경우  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  및  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비가 각각 0.08 ~ 0.24, 80 ~ 92 및 3.07 ~ 3.38에서 粒子가 生成되나  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃도가 0.4 mole/l( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 몰비 6.55 ~ 3.75) 일 때는  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  및  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비가 각각 0.03 ~ 0.24, 8.8 ~ 96.0 및 6.55 ~ 35.83 인 組成에서 입자가 生成된다.  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃度 증가는 에틸알콕의 減量으로 이루어졌으므로  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 는 稀釋作用으로  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Table 2. Result of Reaction

| Sample No. | Final pH | Reaction product | Particle size $\mu\text{m}$ (Green) | Particle size $\mu\text{m}$ (Median) | Sample No. | Final pH | Reaction product | Particle size $\mu\text{m}$ (Green) | Particle size $\mu\text{m}$ (Median) |
|------------|----------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|----------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.05-1     | 11.9     | sphere           | 0.20                                |                                      | 0.2-9      |          | ↑                |                                     |                                      |
| 0.05-2     | 11.9     | sphere           | 0.20                                |                                      | 0.2-10     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.05-3     | 11.8     | sphere           | 0.17                                |                                      | 0.2-11     |          | not observed     |                                     |                                      |
| 0.05-4     | 11.3     | observed         |                                     |                                      | 0.2-12     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.05-5     |          | ↑                |                                     |                                      | 0.2-13     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.05-6     |          |                  |                                     |                                      | 0.2-14     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.05-7     |          |                  |                                     |                                      | 0.2-15     |          | ↓                |                                     |                                      |
| 0.05-8     |          | not observed     |                                     |                                      | 0.3-1      | 12.5     | sphere           | 0.52                                | 0.74                                 |
| 0.05-9     |          |                  |                                     |                                      | 0.3-2      | 12.4     | sphere           | 0.56                                | 0.76                                 |
| 0.05-10    |          |                  |                                     |                                      | 0.3-3      | 12.2     | sphere           | 0.53                                | 0.64                                 |
| 0.05-11    |          |                  |                                     |                                      | 0.3-4      | 11.9     | sphere           | 0.51                                | 0.32                                 |
| 0.05-12    |          |                  |                                     |                                      | 0.3-5      | 11.5     | sphere           | 0.45                                | 0.22                                 |
| 0.05-13    |          |                  |                                     |                                      | 0.3-6      | 11.5     | sphere           | 0.33                                | 0.18                                 |
| 0.05-14    |          |                  |                                     |                                      | 0.3-7      | 11.3     | sphere           | 0.34                                | 0.16                                 |
| 0.05-15    |          | ↓                |                                     |                                      | 0.3-8      | 11.1     | sphere           | 0.32                                | 0.15                                 |
| 0.1-1      | 12.2     | sphere           | 0.39                                | 0.17                                 | 0.3-9      | 10.7     | observed         |                                     |                                      |
| 0.1-2      | 12.0     | sphere           | 0.41                                | 0.16                                 | 0.3-10     |          | ↑                |                                     |                                      |
| 0.1-3      | 11.8     | sphere           | 0.28                                | 0.16                                 | 0.3-11     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.1-4      | 11.6     | sphere           | 0.28                                | 0.15                                 | 0.3-12     |          | not observed     |                                     |                                      |
| 0.1-5      | 11.3     | sphere           | 0.20                                | 0.13                                 | 0.3-13     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.1-6      |          | ↑                |                                     |                                      | 0.3-14     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.1-7      |          |                  |                                     |                                      | 0.3-15     |          | ↓                |                                     |                                      |
| 0.1-8      |          |                  |                                     |                                      | 0.4-1      | 12.6     | sphere           | 0.54                                | 0.75                                 |
| 0.1-9      |          | not observed     |                                     |                                      | 0.4-2      | 12.5     | sphere           | 0.48                                | 0.73                                 |
| 0.1-10     |          |                  |                                     |                                      | 0.4-3      | 12.3     | sphere           | 0.37                                | 0.51                                 |
| 0.1-11     |          |                  |                                     |                                      | 0.4-4      | 11.9     | sphere           | 0.09                                |                                      |
| 0.1-12     |          |                  |                                     |                                      | 0.4-5      | 11.7     | sphere           |                                     |                                      |
| 0.1-13     |          |                  |                                     |                                      | 0.4-6      | 11.7     | sphere           | 0.22                                | 0.23                                 |
| 0.1-14     |          |                  |                                     |                                      | 0.4-7      | 11.6     | sphere           | 0.19                                | 0.18                                 |
| 0.1-15     |          | ↓                |                                     |                                      | 0.4-8      | 11.3     | sphere           | 0.10                                | 0.17                                 |
| 0.2-1      | 12.8     | sphere           | 0.54                                | 0.32                                 | 0.4-9      | 11.1     | observed         |                                     |                                      |
| 0.2-2      | 12.5     | sphere           | 0.64                                | 0.34                                 | 0.4-10     | 11.4     | observed         |                                     |                                      |
| 0.2-3      | 12.2     | sphere           | 0.59                                | 0.25                                 | 0.4-11     | 11.0     | observed         |                                     |                                      |
| 0.2-4      | 11.9     | sphere           | 0.46                                | 0.23                                 | 0.4-12     |          | ↑                |                                     |                                      |
| 0.2-5      | 11.6     | sphere           | 0.43                                | 0.18                                 | 0.4-13     |          |                  |                                     |                                      |
| 0.2-6      | 11.5     | sphere           |                                     | 0.15                                 | 0.4-14     |          | not observed     |                                     |                                      |
| 0.2-7      | 11.3     | observed         |                                     |                                      | 0.4-15     |          | ↓                |                                     |                                      |
| 0.2-8      | 11.2     | observed         |                                     |                                      |            |          |                  |                                     |                                      |

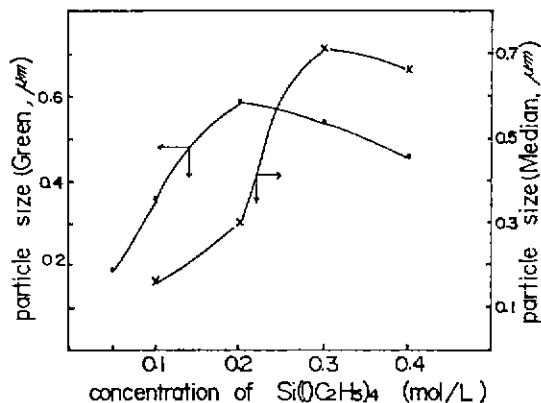


Fig. 3. Variation of average particle size with concentration of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

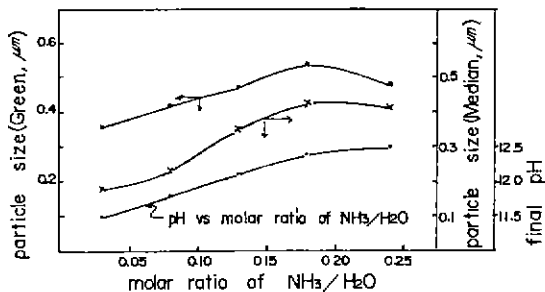


Fig. 4. Variation of average particle size with molar ratio of  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  and final pH.

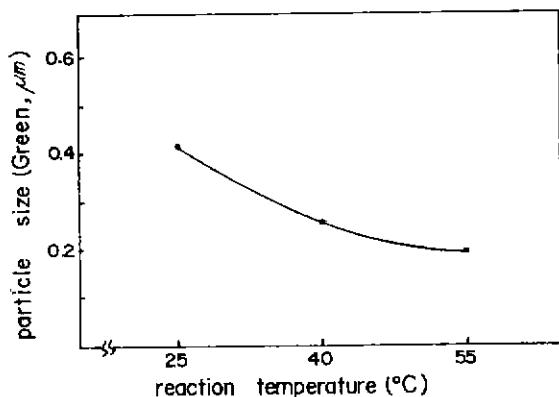


Fig. 5. Variation of average particle size with reaction temperature.

의加水分解速度를 遲延시킨다고 보아진다.

3-2 生成粒子的 形狀

생성된 粒子的 形狀은 Fig. 2와 같이 球狀을 이루고 均一하며 입径의 표준편차는 0.011 ~ 0.029로 나타나 있다.

3-3 生成粒子的 크기 및 影響因子

(1)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃度

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃度 (sample 0.05..., 0.1...)와 생성된 粒子的 平均크기 (sample -1, -2, -3의 平均)의 관계는 Fig. 3과 같이 나타나고 있으며,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 濃度 0.3 mole/l까지는 濃도가 커짐에 따라서 생성된 粒子的 크기는 커지고 있으나 0.3 mole/l 이상에서는 濃도가 커짐에 따라서 생성粒子的 크기는 작아지는 경향을 보이고 있다.

(2)  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 비

$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 비와 생성된 粒子的 平均크기 (sample 0.05-, 0.1-...)관계는 Fig. 4와 같으며  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 비 0.18 (최종 pH 12.26)까지는 그 mole 가 증가할수록 생성粒子的 크기는 커지고 있지만 0.18 이상의 mole 비에서는 粒子的 크기가 減少하는 경향을 나타내고 있다.

(3)  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비

Table 2와 3에서 sample 0.3-2~4와 0.3-6~8 그리고 sample 0.4-2~4와 0.4-6~8을 각각 비교하면  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 가 같을 때 생성粒子的 크기는 대체로  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 mole 비가 클수록 커지는 경향을 알아볼 수가 있다.

(4) 反應溫度

Sample 0.1-3, 0.2-4, 0.3-4에 대하여 水和反應 溫度에 따른 平均粒徑 관계는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 반응온도가 높아짐에 따라서 입자의 크기는 작아지는 경향을 보이고 있다.

3-4 粒子的 加熱性狀

생성입자의 DTA-TG 곡선은 Fig. 6과 같으며 110°C 근방에서 物理的吸着水の 이탈<sup>2), 7)</sup>에 의한 큰 吸熱 peak와 360°C 부근에서 유기물질의 酸化에 기인된 작은 發熱 peak<sup>2), 4), 7)</sup>가 나타나있고 탈수잔량은 10.8% 유기물의 산화감량은 2.5%이다.

IR 측정 결과는 Fig. 7과 같으며 960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 吸收 peak는 Si-OH의 變角振動에 귀속된 것<sup>6)</sup>으로 加熱됨에 따라 吸收의 세기는 감소되고 있다. 3,200 ~ 4,000  $\text{cm}^{-1}$ 의 吸收 peak는 물리적 흡착수의 OH 伸縮振動에 의한 것이며 800  $\text{cm}^{-1}$  및 1100  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 peak는 Si-O 결합의 신축진동 450 ~ 500  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수 peak는 Si-O 결합의 변간진동에 귀속된 것으로 試料가 가열됨에 따라 OH 진동에 의한 peak는 감소

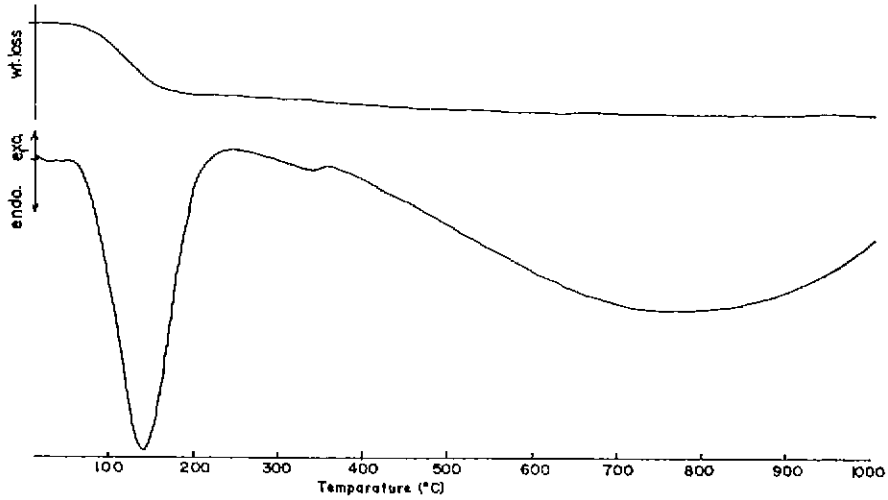


Fig. 6. DTA and TG curves of silica spheres.

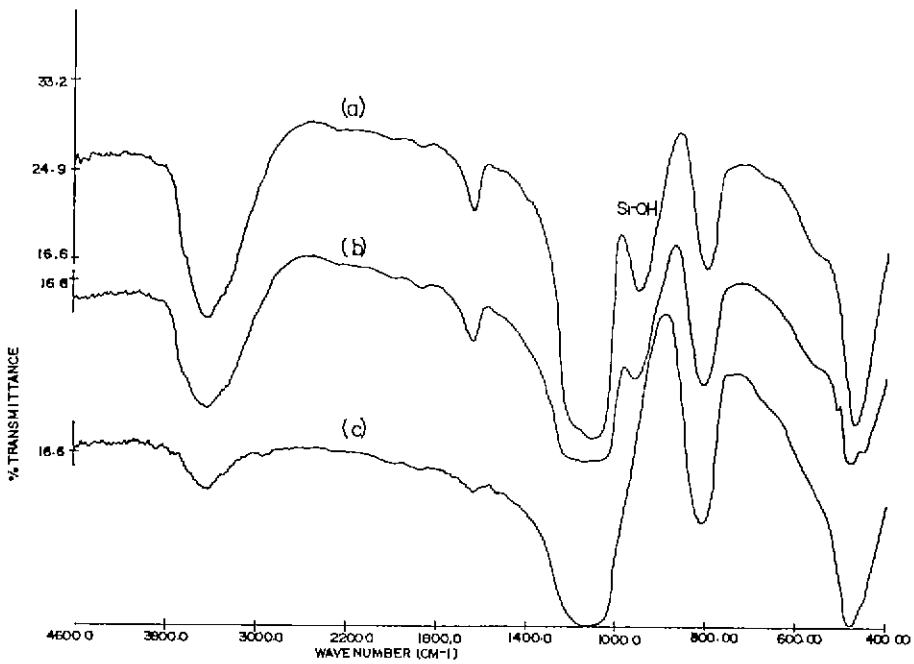


Fig. 7. IR spectra for silica spheres.

(a) dried at room temp. (b) heated at 360°C for 45 min (c) heated at 1000°C for 45 min

되고 Si-O 결합진동에 의한 peak 는 증대되고 있다.

XRD 결과는 Fig. 8 과 같이 생성직후의 것이나 1000°C 까지 열처리한 것이 다같이 非晶質物質의 回折圖形을 나타내고 있다.

#### 4. 結 論

0.05 ~ 0.40 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> - 0.01 ~ 7.60 NH<sub>3</sub> - 0.24 ~ 38.40 H<sub>2</sub>O - 2.62 ~ 16.88 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 系의 反應에서 얻어

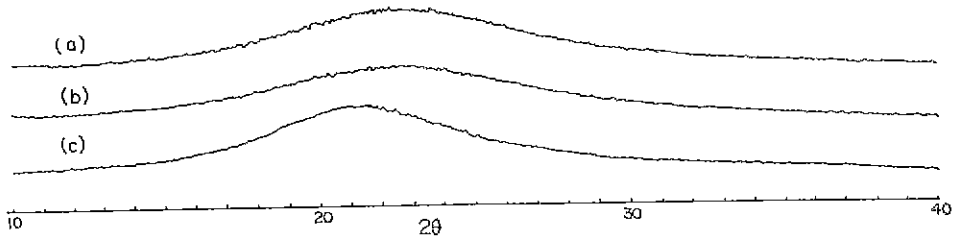


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the silica spheres  
(a) dried at room temp. (b) heated at 360°C (c) heated at 1000 °C

진 결론은 다음과 같다.

1. 균일한 單分散 球狀粒子가 生成되는 組成 범위는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 농도가 커질 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  농도 감소)에 따라 넓어지며, 反應溫度가 25°C 이고  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  농도가 0.4 mole/l ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 mole 비 6.55-37.5) 때 그組成은  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 mole 비가 각각 8.9~92.0, 0.03~0.24 및 6.55~35.83 이었다.

2. 生成된 粒子의 크기는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 농도가 증가 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  농도 감소) 할수록  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  의 mole 비가 커질수록 反應溫度가 낮을수록 커졌다.

3. 生成粒子의 IR 측정 결과 物理的吸着水 Si-OH 結合, Si-O 結合이 檢出되었고 X선회절도는 非晶質 物質形이었다.

#### 後 記

本 研究는 韓國科學財團의 借款研究費支援으로 進行되었으며 그 配慮에 感謝드립니다.

#### REFERENCES

1. Werner Stober, Anthur Flink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *J. Colloid and Interface Sci* **26** 62-69 (1968)
2. 下平高次郎, 戶室昇, "無定形シリカ球の合成とその加熱性狀" 粉體および粉末冶金 第23卷 第4號 137-142 (1976).
3. R. Aelion, A. Leobel and F. Eirich "Hydrolysis of Ethyl Silicate" *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5705-5712 (1950)
4. L.C. Kelein and G.J. Garrey, "Effect of Water on Acid and Base Catalyzed Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)" *Mat. Res. Soc Symp. Proc Vol 32* (1984)
5. D.P. Partlow and B.E. Yoldas "Colloidal Versus Polymer Gels and Monolithic Transformation in Glass-forming Systems" *J. Non-Crystallite Solids* **46**, 153-161 (1981)
6. Kan-ichi Kamiya, Sumio Sakka and Michitoshi Mizutani, "Preparation of Silica Glass Fibers and Transparent Silica Glass from Silicon Tetraethoxide," *Yogyo-Kyokai-shi* **86**(11) 552-559 (1978)
7. C.J. Briker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer and C.S. Ashley, "Sol-Gel Transition in Simple Silicate" *J. Non-Crystalline Solids* **48** 47-64 (1982)