

졸-겔법에 의한 실리카 유리의 제조와 온도 의존성 및 활성화에너지 변화

이경희 · 이병하 · 오부근 · 안광훈 · 김종옥*

명지대학교 무기재료공학과

*배재대학 무기재료공학과

(1989년 3월 17일 접수)

Silica Glass Preparation by the Sol-Gel Process and the Temperature Dependence on Changes of Apparent Activation Energies

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee, Bu-Keun Oh, Kwang-Hoon Ahne and Jong-Ock Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng, Myong Ji University

Dept. of Inorganic Mat Eng, Pai Chai University

(Received March 17, 1989)

요 약

본 연구에서는 졸-겔법에 의한 피상의 석영유리 제조에 있어서 물과 에탄올, 염산의 첨가량 변화와 반응온도, 겔화의 변화에 따른 용액의 겔화 시간변화를 관찰하여 각각의 조건 변화에 따른 용액의 활성화 에너지를 비교하였다.

겔의 건조 및 열처리 과정에서 DT-TG 분석, FT-IR 분석 및 XRD 분석을 실시하여 겔에서 유리로 전이하는 과정을 살펴보고 850°C 까지 가열하여 유리로 전이시켰다.

이 실험 결과로 TEOS에 대한 물과 산촉매의 첨가량이 증가할 때와 용액의 반응온도가 높을때 용액의 겔화는 촉진되었다.

ABSTRACT

In this study we investigated the gelation time of sol which containing mixtures of TEOS with H₂O, ethanol, HCl in the preparation of monolithic silica glass through Sol-Gel method.

In this case apparent activation energies were observed by Arrhenius equation. We investigated the conversion from gel to glass in drying and heat treatment stages using DT-TG, FT-IR, XRD analysis and dried gel converted to glass by heat treatment up to 850°C.

The results of this experiment showed that the gelation time of solutions were promoted when increasing the amount of addition of H₂O and HCl catalyst for TEOS and high reaction temperature of solution.

1. 서 론

졸-겔법에 의한 유리의 저온합성은 1971년 Dislich¹⁾가

금속알콕시드(Metal alkoxide)를 가수분해하여 다성분계 유리를 저온합성하여 이와같은 유리가 3차원적 망목구조를 갖고 공유결합과 이온결합을 동시에 가지는 무기질 고

본자의 이온성 당상중합체라고 발표한 이후 광범위하게 연구되어 왔다.

졸-겔법은 출발물질이 액상이므로 고균질, 고순도의 제품을 제조할 수 있고 가열에 의한 성분의 변화가 없으므로 특수성분이나 새로운 조성의 세라믹스를 제조할 수 있으며 최고 가열온도가 종래의 방법보다 현저하게 낮다는 점점³⁾이 있다. 이중 졸-겔법에 의한 유리의 저온합성은 크게 겔의 합성, 겔의 건조 및 겔의 열처리등 3단계 과정으로 구분된다.

겔의 합성과정에서는 용매의 량, 촉매의 종류, 용액의 pH 및 겔화온도에 따라 겔의 제조시간과 물성이 달라지므로 이들에 대한 주의가 요망된다.

겔의 건조와 열처리단계에서 용매와 수분의 증발에 의해 균열이 쉽게 발생하는데 건조단계에서 용매와 수분의 증발속도와 열처리단계에서 승온속도와 유지시간 등은 졸-겔법에 의한 유리의 제조에 있어 매우 중요한 파라미터⁴⁾이다.

졸-겔법에 의한 석영유리의 제조에 관한 연구는 출발물질로 널리 사용되는 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)의 가수분해반응에 대한 연구^{5,6)}와 석영유리의 특성에 관한 연구^{7,8)}등이 대부분으로 물의 영향에 대해서 Kaiser⁹⁾는 가수분해에 소요되는 물의 첨가량이 증가함에 따라 산성 촉매하에서 가수분해속도는 감소한다고 보고하였으며 Sakka와 Kamiya¹⁰⁾는 물의 첨가량이 알콕시드의 2 fold mole 이하 일때는 Si-O-Si의 가교가 형성되지 않는다고 보고 하였다.

용매의 pH 변화에 대해서 Brinker¹¹⁾는 산성용액에서의 겔화는 알칼리성 용액보다 늦어진다고 발표하였으며 NO-gami¹¹⁾는 산성촉매하에서 Silicon alkoxide의 가수분해속도가 촉합반응속도보다 빠르므로 미세입자가 성장하지 못하고 겔화되어 치밀한 미세조직을 갖는다고 보고 하였다. 또한, Silicon alkoxide의 가수분해 반응온도와 겔화 온도에 대해서 Colby¹⁰⁾는 온도가 높을수록 용액의 겔화가 촉진되어진다고 보고 하였다.

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 피상의 석영유리를 제조하는 데 있어 TEOS의 가수분해반응시 용매와 촉매의 첨가량과 반응온도의 변화에 따른 용액의 겔화시간의 변화 및 활성화에너지변화를 규명하는 데 목적을 두고 연구하였다.

2. 실험 방법

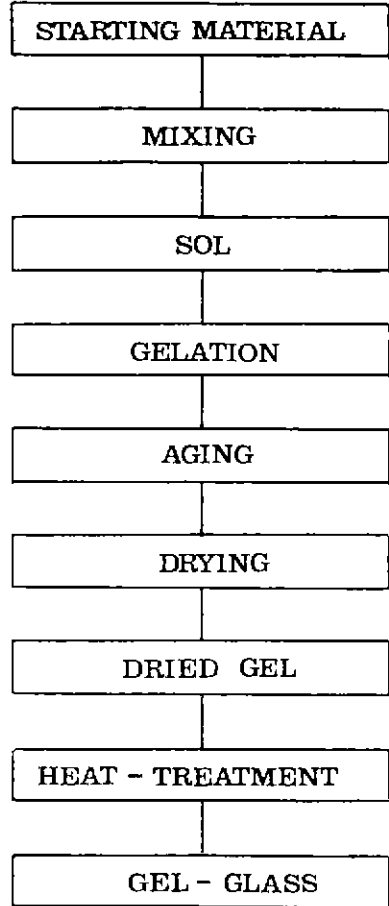


Fig.1. Experimental process.

Table 1 Chemical Composition and Reaction Temperature.

TEOS (mole)	ETOH (mole)	H ₂ O (mole)	HCl (mole)	Reaction Temperature
1	2	2	0.01	25°C
	4	4	0.03	40°C
	8	8	0.05	50°C
	12	12	0.07	60°C
	16	16	0.09	70°C
	20	20		

본 실험에 대한 공정도는 Fig.1과 같다.

2. 1. 합성용액의 조성

본 연구에서 사용한 조성과 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 출발원료는 특급의 TEOS(Hayashi Pure

Chemical Ind 제조)와 99%의 Ethyl Alcohol, 증류수 및 35% 염산을 사용하였다. 용액의 조성은 TEOS : Ethyl-Alcohol : H₂O : HCl을 1 : 4 : 4 : 0.05(molar ratio)을 기본조성으로 하고 Ethyl Alcohol과 물의 첨가량을 각각 TEOS의 2~20 fold mole 까지 변화시켜 첨가하였고 촉매인 염산을 0.01~0.09 fold mole 까지 변화시켜 첨가하였다. 또한 용액의 반응온도를 25°C, 50°C, 60°C, 70°C까지 변화시켜 각각의 조건변화에 따른 활성화 에너지의 변화를 관찰하였다.

2. 2. 용액합성 및 겔화

TEOS와 Ethyl Alcohol을 일정량 칭량하여 혼합 30분간 교반시킨후 증류수와 염산을 일정량 첨가하여 90분간 강력하게 교반하였다. 합성된 용액을 유리용기에 넣어 플라스틱 필름으로 밀봉하여 용매와 수분의 증발을 억제시켰다.

합성용액을 반응온도와 동일한 온도의 건조기에 넣어 겔화시켰다. 용액을 2시간 마다 관찰하여 용액의 유동성이 없어진 시간을 용액의 겔화시간으로 정하였다¹⁶⁾.

2. 3. 겔의 숙성 및 건조

겔화된 시료는 동일온도에서 겔의 강도를 증진시키기 위하여 24시간 숙성 시켰으며 숙성이 끝난뒤 용기의 마개에 1개의 pin-hole을 뚫어 건조를 시작하였다. pin-hole의 수를 24시간마다 1개씩 증가시켜 겔을 건조하였다. 0.02%/day 이하의 감량을 나타내는 시점을 건조가 완료된 것으로 정하였다. 겔의 건조시간은 25~32일이 소요되었다.

2. 4. 건조 겔의 열분석

건조가 완료된 시료에 대해 열처리 계획을 수립하기 위하여 열시차 분석을 실시하였다. 열분석 장치는 SH-IMATZU DT-30을 사용하여 상온에서 900°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하였으며 열중량분석을 동시에 실시하여 시료의 감량변화를 관찰하였다.

2. 5. 건조 겔의 열처리

건조 겔을 유리화시키기 위하여 열처리를 실시하였다. 열분석 결과를 근거로 각 온도에서 유지시간을 변화시켜 열처리 계획을 수립하여 승온속도와 유지시간등을 단계별로 구분하여 850°C까지 열처리 하였다. Fig.2는 건조 겔의 열처리 계획이다.

2. 6. 열처리 온도에 따른 FT-IR 분석

겔에서 유리로 전이하는 과정에서 시료의 구조적 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석장치 (DIGILAB FTS, 15/

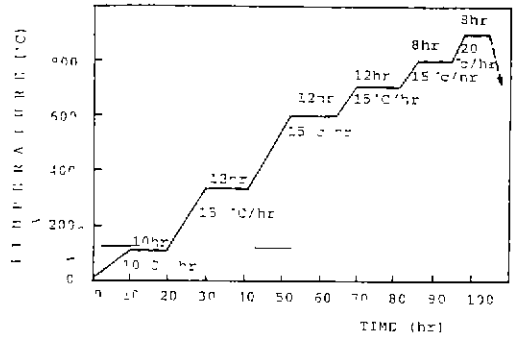


Fig. 2. Heat treatment schedule.

80)를 사용하여 기본조성을 갖는 겔시료 및 열처리단계에서의 시료에 대하여 IR-Spectra를 측정하였다. 고체의 시료를 분쇄하여 KBr과 혼합하여 Pellet를 제조하여 IR-Spectra를 측정하였다.

2. 7. X-선 회절 분석

겔시료의 열처리단계에서의 구조의 변화를 알아보기 위하여 PILLIPS ITIO X-선 회절 분석장치를 사용하여 CuKα, 40 kv, 30 mA의 조건으로 X-선 회절분석을 실시하였다.

2. 8. 밀도 및 수축률 측정

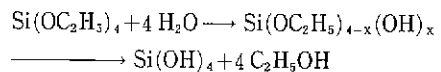
건조 겔과 열처리과정의 시료에 대하여 밀도 변화를 관찰하였으며 시료의 온도별 부피 변화를 측정하기 위하여 시료의 단면을 캘리퍼스도 재어 선수축률 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

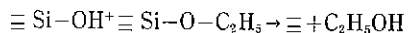
3.1. 반응인자에 따른 겔화시간의 변화

TEOS는 물과 촉매의 존재하에서 가수분해와 자발적으로 일어나는 다축합반응(Poly condensation reaction)에 의해 중합된다.

가수분해반응은 아래와 같은 반응식으로 진행되며



축합반응은



으로 진행된다.

TEOS의 가수분해 속도와 겔화 속도는 물의 첨가량,

촉매의 종류, 가수분해온도에 의하여 좌우된다고 알려져 있다⁴⁾ Fig.3은 이들 여러가지 조건에서 가수분해된 용액의 겔화시간을 나타낸 것이다. (a)는 HCl의 첨가량이 증가할 수록 겔화시간은 짧아지는 것을 알 수 있다.

그러나, HCl의 첨가량이 0.07 fold mole 이상일 때는 겔의 건조단계에서 쉽게 균열이 발생하였다. (b)는 가수분해에 투입된 물의 첨가량에 따른 겔화시간의 변화를 나타낸 것으로 물의 첨가량이 2 fold mole에서 4 fold mole

로 증가하면 겔화시간의 급격한 감소를 보이며 그 이상 첨가하였을 때는 겔화시간의 완만한 감소를 나타낸다. 이와 같이 물의 첨가량 증가에 따라 겔화시간이 줄어드는 것은 첨가된 물이 가수분해 및 축합반응을 촉진하기 때문이라고 생각한다. (c)는 용매인 Ethanol의 첨가량 변화에 따른 겔화시간의 변화를 나타낸것으로 용매의 첨가량이 증가할 수록 용액의 겔화시간이 지연됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 용매의 량이 증가할 수록 TEOS 용액을 희석

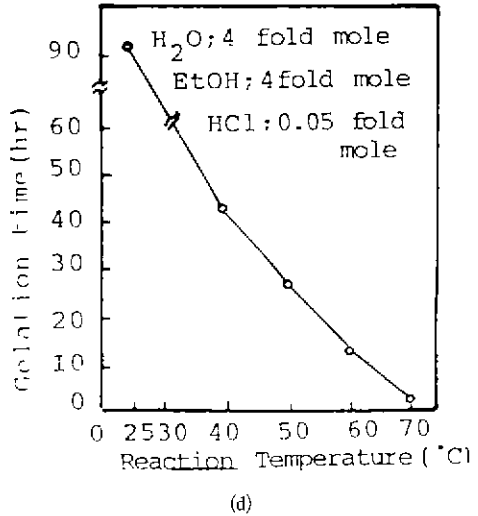
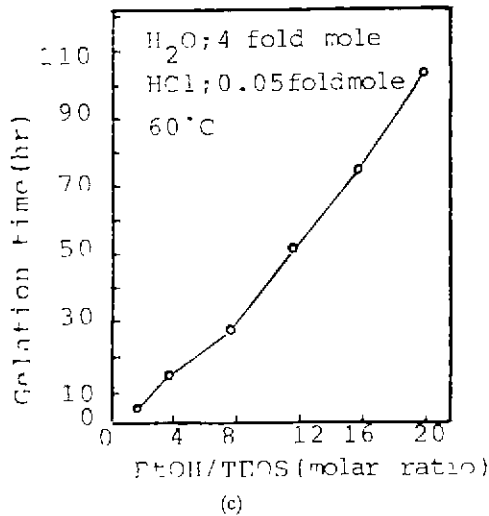
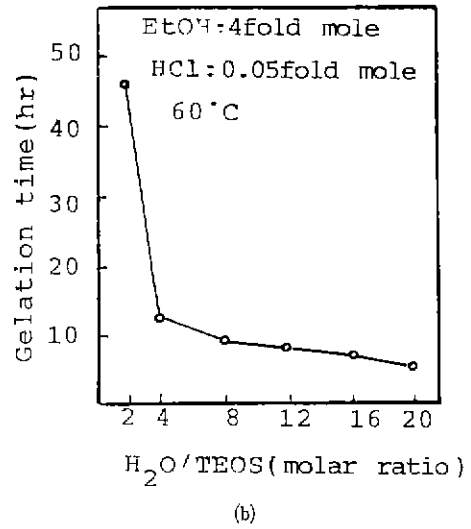
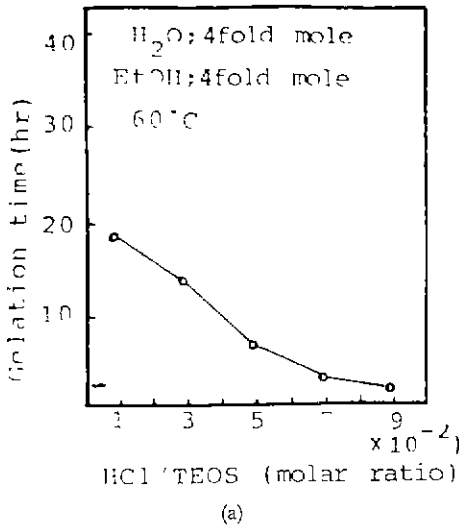


Fig.3 (a) Gelation time depending on HCl additions. (b) Gelation time depending on H₂O contents. (c) Gelation time depending on ethanol contents. (d) Gelation time depending on reaction temperature.

시켜 분자간 거리를 멀어지게 하기 때문이다. (d)는 반응 온도의 변화에 따른 겔화시간의 변화를 나타낸 것으로 반응온도가 상승함에 따라 겔화시간이 거의 직선적으로 급속히 감소하는데 이는 반응온도가 높을 수록 가수분해 반응과 축합반응이 촉진되는 것을 나타낸 것이다¹⁴⁾. Fig.4와 Fig.5는 반응에 소요된 물의 양, 촉매의 양 및 용액의 양 변화에 따른 "Apparent Activation Energy"¹⁴⁾의 변화를 Arrhenius 식을 적용하여 구한 것이다. 용액이 유동성을 잃고 겔화되는 시간을 t_{gel}로 하면 평균겔화속도로 나타낼 수 있다.

$$1/t_{gel} = A \exp(-E/RT)$$

A : Arrhenius constant

E : Apparent activation energy [1000/T (k⁻¹)]

Fig.4의 (a)는 물의 첨가량을 변화시킨 것으로 물의 첨가량이 증가할 수록 용액의 활성화에너지는 감소하였다. 이와같은 사실은 충분한 물이 존재할 때 겔화는 축합반응

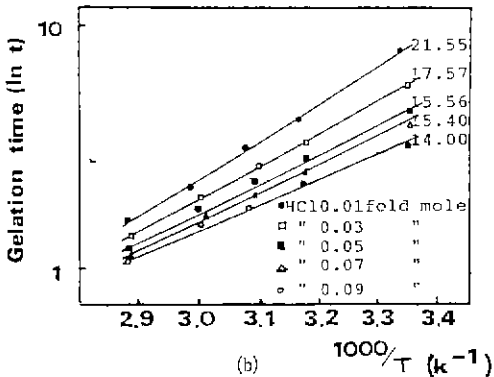
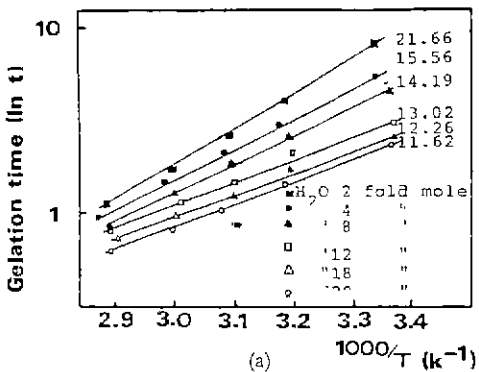


Fig.4. Change of apparent activation energies by various H₂O(a) and HCl(b) contents

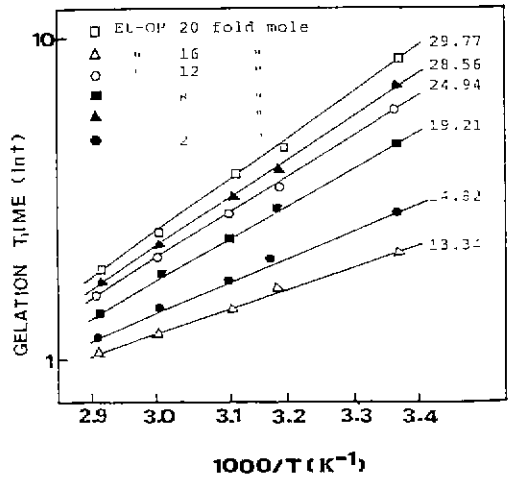


Fig.5. Change of apparent activation energy at various ethyl alcohol content.

에 의해 지배받고 있음을 지적한 Colby¹⁴⁾의 연구결과와 일치하는 것이다. (b)는 산촉매인 염산의 첨가량 변화에 따른 결과로 (a)의 경우와 같이 첨가량이 증가하면 활성화 에너지는 점차 감소하였다. 이것은 Yamane¹⁴⁾의 보고에 따르면 산의 존재하에서 가수분해와 축합이 병행되고 SiO₂를 많이 포함하는 미립자가 생성된다고 하였으므로 이와같은 반응의 신속한 진행이 겔화를 촉진하는 것으로 생각되어진다. Fig.5에서 용매인 ethyl alcohol은 첨가량의 증가에 따라 활성화 에너지의 값이 증가하였는데 이와같은 현상은 ethyl alcohol의 첨가량 증가가 용질인 TEOS를 희석시켜 줌으로써 분자간의 거리가 멀어져 축합이 느려지기 때문이다.

3.2. 겔의 건조 및 열분석

Table 1의 조성변화에 따라 제조한 각각의 겔을 겔화 온도와 동일한 온도에서 건조시켰다 이 경우 건조온도가 높을수록 건조 겔에 균열이 심하게 발생하였으며 낮은 온도에서는 균열의 발생은 거의 없었지만 건조시간이 상대적으로 길어졌다. 이와같은 결과는 겔의 미세기공에 부착되어있는 알코올과 수분의 증발속도의 차이에 의한 것으로 겔의 건조는 겔의 축합반응에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있는 것이다.

Fig.6은 Table 1중 Reaction Temperature 60°C에서 얻어진 실리카겔의 유기물과 OH 기의 제거과정을 살펴보기 위하여 열치차 분석을 실시한 결과이다. 120°C부근의 흡열 peak는 겔의 제조시 투입된 수분과 알코올의 증발에

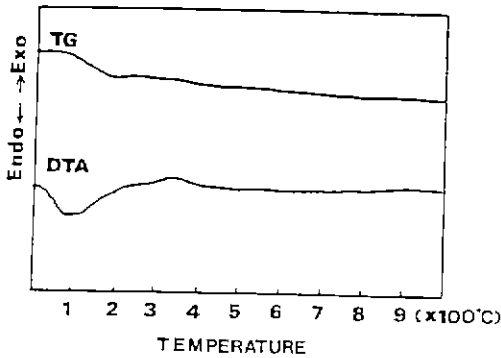


Fig. 6. TG-DTA curve of dried gel.

기인한 것이고 330°C 부근의 발열 peak 는 알코홀등의 유기물 분해에 기인한 것이다. 이 경우 열중량분석 결과도 유기물과 수분의 증발에 의한 중량감소가 나타나며, 900°C 까지의 미약한 감량변화는 잔존 OH 기의 증발에 기인한 것이다

3. 3. 건조 겔의 열처리

졸-겔법으로 제조한 다공성 실리카겔은 가열에 의해 1) 기공내에 포함되어 있는 용매와 수분의 증발 2) 잔류 유기물의 산화 및 분해 3) 입자 표면에 있는 Si-OH 기의 탈수축합에 의한 Si-O-Si 가교의 형성 4) 기공의 폐쇄와 이에 따른 수축등의 변화를 수반한다^{16,17)}.

본 실험에서 제조한 겔의 열처리과정을 고찰하면 110°C 부근에서 장시간 유지시킨 것은 겔 표면에 흡착되어 있는 수분과 알코홀을 증발시켜주기 위한 것이고 350°C에서의 유지는 잔류수분의 증발 및 유기질의 분해를 시켜주기 위한 것이다. 610°C 부근에서 장시간 유지시킨 것은 이 온도에서 20~80 Å²의 기공들이 제거되어 치밀화 과정이 진행됨으로 장시간의 유지가 필요하기 때문이다. 700°C 부근에서 유지는 미쳐 빠져나오지 못한 OH 기의 제거를 위한 것으로 이 과정을 거치지 않으면 OH 기에 의한 부풀림 현상과 백탁현상이 일어났다. 800°C 부근에서의 장시간 유지는 겔의 내부구조와 외부를 강화시키기 위한 것이다.

850°C까지 열처리하여 얻은 겔유리의 사진은 Fig.11과 같다.

3. 4. 열처리 겔의 FT-IR 분석

건조 겔 및 겔의 열처리과정 중 각 유지온도에서 채취한 시료에 대한 적외선 흡수분광분석 결과를 Fig.7에 나타내었다. 이 결과를 분석하기 위하여 각 흡수대에 대하여 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다.

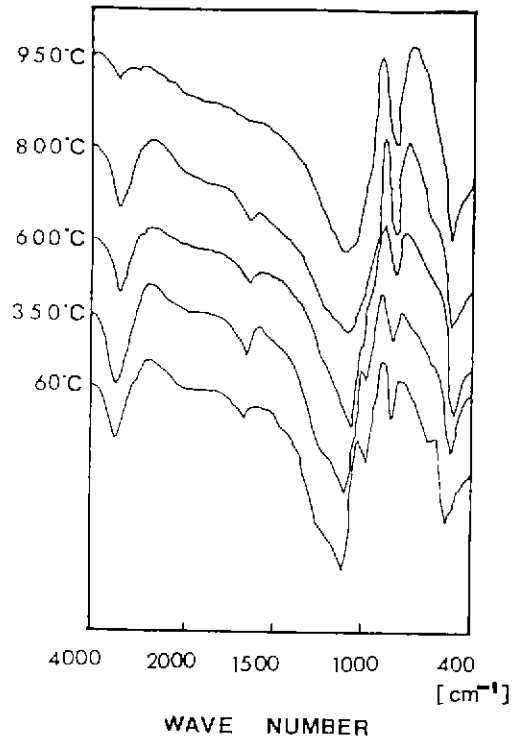


Fig. 7. FT-IR spectra of heat treatment stage.

Table 2. Assignment of Characteristic IR Absorption Bands.

Approximate frequency (cm ⁻¹)	Assignment	Reference
460	Si-O-Si Bending Mode	(15)
800	Si-O-Si Stretch Vibration	(15)
960	Si-OH Stretching	(17)
1080	Si-O-Si Stretch Vibration	(15) (16)
1640	H-O-H Bending	(17)
3460	HO-H Stretching	(17)

60°C 건조 겔의 3460 cm⁻¹부근의 'OH' stretching band 와 1640 cm⁻¹부근의 'H-O-H' band 가 800°C 까지 가열한 시료에 그대로 남아 있는 것은 Si-OH 기들의 다축합반응

이 계속 진행되고 있으며 이로부터 생성된 축합수가 겔의 내부에 상당량 존재하고 있음을 나타내는 것이며 950°C까지 가열하였을때 일부 남아 있는 것은 Si와 OH기가 강하게 결합되어 있음을 의미하는 것이다. 960 cm⁻¹ 부근의 Si-OH band는 800°C에서 소멸하는데 이는 OH기의 증발에 의한 것이다.

1000~1200 cm⁻¹의 Si-O-Si asymmetric stretching band가 온도가 상승함에 따라 그 폭이 넓어짐을 알 수 있는데 이것은 SiO₂의 결합량이 증가하여 SiO₂ Polymer를 형성하는 것을 의미한다. 800 cm⁻¹의 symmetric stretching band의 강도가 온도가 상승함에 따라 커지는 것은 SiO₂의 생성량이 증가하고 있음을 나타내는 것이다. 이 실험에 사용한 겔은 3.2에서와 같은 조건에서 얻어진 겔이다.

3. 5. 열처리 겔의 X-선 회절 분석

Fig.8은 Reaction Temp 60°C에서 얻어진 건조 겔의 열처리 온도별 X-선 회절 분석의 결과이다.

60°C에서 건조한 겔 및 950°C까지 가열한 겔의 구조가 비결정질이었으며, 건조 겔 상태에서는 고분자 구조의 특유의 산란현상을 나타내고 있다.

3. 6. 열처리 겔의 밀도 및 수축을 측정

Fig.9는 건조 겔의 열처리 온도별 밀도변화를 나타낸 것이다. 겔의 밀도 변화가 'S'자 형태를 갖고 용융석영유리와 유사한 값을 갖게 됨을 알 수 있다. 700°C 부근에서 밀도의 증가를 나타내는데 이와같은 결과는 600°C 부근의

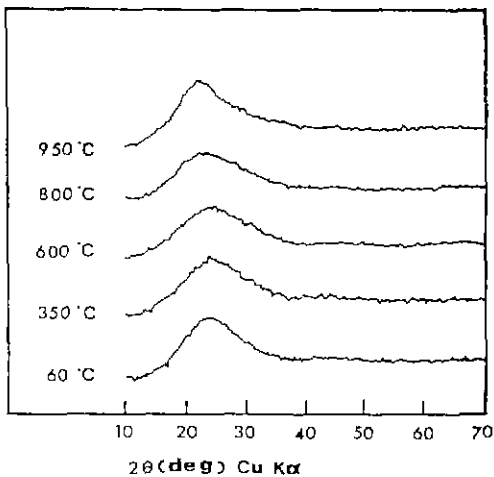


Fig.8. X-RAY diffraction pattern of gel.

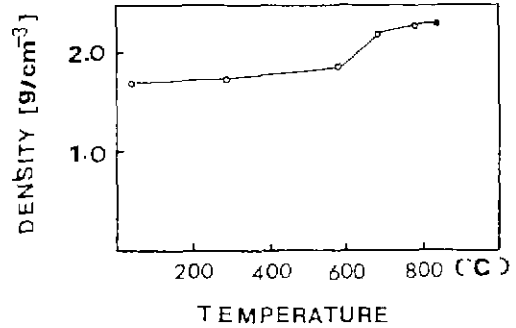


Fig.9. Change in density with increasing temperature.

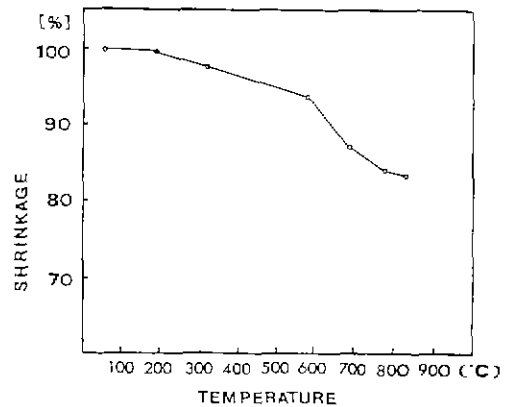


Fig.10. Change in linear shrinkage of gel with increasing temperature

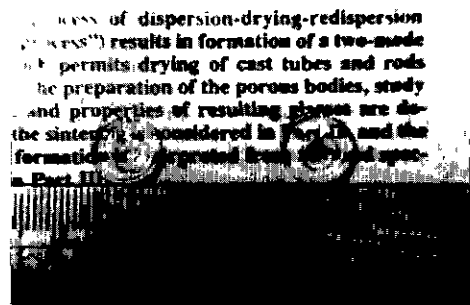


Fig.11. Photograph of gel derived glass.

온도에서 겔의 미세기공이 없어지기 시작하여 겔의 치밀화 과정이 진행되기 때문으로 생각된다. 또한 Fig.10의 수축을 변화에서도 600~800°C 부근에서 수축이 크게 일

어남을 알 수 있다. 850°C까지의 평균수축율은 약 17%였다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 피상의 석영유리를 제조하는 연구의 실험결과는 다음과 같다.

1) TEOS에 대한 물과 산촉매의 첨가량이 증가할 때와 용액의 반응온도가 높을때 용액의 겔화는 촉진되었다.

2) 용액의 겔화시 활성화 에너지는 물과 산촉매의 첨가량이 증가하면 감소하였고, 용매인 알코홀의 첨가량이 증가하면 증가하였다.

3) 건조겔이 제일 안정하게 제조된것은 Reaction Temperature가 60°C일때 였으며 850°C까지 단계별로 열처리하여 투명한 석영유리를 제조할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. Dislich, *Glastechn. Ber.*, p. 44 (1971).
2. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angewandte Chemie. Int.*, Ed. 10, p. 363 (1971).
3. Sakka, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (11) p. 1463-66 (1985).
4. 神谷寬一, *New Glass*, No.5 p. 40-50 (1987).
5. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, "Hydrolysis of Ethyl Silicate", *J. Amer Chem Soc.*, 72, p. 5702 (1950).
6. H. Schmidt and Kaiser, "Untersuchungen Zur Hydrolyse Von Kiesel Saurederivatem", *Glastechn. Ber.*, 54, p. 338, (1981).

7. A. Duran, C. Serna, V. Fornes, J.M Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst Solids* 82, p. 69-71, (1986).
8. M. Yamane et al, "Low Temperature Synthesis of a Monolithic Silica Glass by the Pyrolysis of Silica Gel", *J. Mat Sei*, 14, p. 607-611, (1979).
9. H. Schmidt et al, "Science of Ceramic Processing", Eds, L.Hench and D.R, Ulrich, p. 87-93, (1986).
10. S.Sarra, K.Kamiya, *J. Non-Cryst Solides*, 48, p. 31-46, (1982).
11. M.Nogami, Y. Moriya, *J. Non-Cryst Solides*, 37, p. 191, 201, (1980).
12. C. J. Brinker et al, "Sol-Gel Transition in Simple Silicates", *J. Non-Cryst Solides*, 48, p. 47, (1982).
13. M. Yamane, S. Inoue, A. Yasumori, "Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Silicon Methoxide.", *J. Non-Cryst Solides*, 63, p. 13, (1984).
14. M. W. Colby, A. Osaka, J.D.Mackenzie, "Effects of Temperature on Formation of Silica Gel", *J. Non-Cryst Solids*, 82, p. 37-41, (1986).
15. R. Hanna "Infrared Absorption Spectrum of Silicon Dioxide", *J. Am, Ceram, Soc.* 48 (11), p. 505-599 (1965).
16. J. Rhee et al. "Preparation of 10 TiO₂ : 90 SiO₂ Glass by Sol-Gel Process", *J. Kor. Cer. Soc.* 23, p. 27-34 (1986).
17. S. H. Kwon, "Synthesis of Glasses in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ System by Sol-Gel Process", *Seoul Nat, Univ* p. 41, (1986).