

졸-겔법에 의한 실리카 유리의 제조에 있어서 Seed 첨가의 역할

이경희·이병하·오부근·안광훈·김종옥*

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

*매제대학교 이공대학 무기재료공학과

(1989년 6월 20일 접수)

The Roles of Seeds on Preparation the Silica Glass by Sol-Gel Process

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

Dept. of Inorganic Eng, Myong Ji Univ.

*Dept. of Inorganic Eng, Pai Chai Univ.

(Received June 20, 1989)

요 약

금속알콕시드를 원료로하여 Sol-Gel 법으로 피상의 석영유리를 제조하는데 있어서 균열을 방지하기 위하여 Silica gel 미분말을 Seed로 사용하였다. 이때 균열이 발생하지 않는 최적조건은 Seed의 첨가량이 10~40 wt%일 때였으며 용액의 겔화시간을 단축할 수 있었다.

건조 겔을 1250°C까지 열처리하여 피상의 석영유리를 제조하였다.

ABSTRACT

On the preparation of silica glass by sol-gel process, we used fine powder of silica gel to prevent cracking. In this case, the best condition of silica glass preparation is the contents of 10~40 wt% seed and the gelation time of solution in contract.

The dried gels conversed to silica glass by heat treatment up to 1250°C.

1. 서 론

금속알콕시드를 원료로하여 가수분해와 중합반응을 거쳐 겔을 형성하고, 이를 열처리하여 유리등의 세라믹스를 제조하는 Sol+Gel 법은 가열온도가 낮고 용융에 의한 휘발이 없으며 증래의 가열 용융법으로는 제조할 수 없는 새로운 조성의 세라믹스를 제조할 수 있는 장점이 있다^{1,2)}.

그러나, 지금까지 발표된 Sol-Gel 법은 건조시간이 길며 겔의 건조시 많은 균열의 발생한다는등의 단점이 있

다^{3,4)}.

따라서 본 연구는 겔의 균열을 방지하기위하여 실리카 겔의 미분말을 Seed로 첨가하여 겔의 건조 및 열처리 단계에서 균열이 없는 피상의 석영유리를 제조하는데 그 목적을 두었다⁵⁾.

2. 실험방법

2.1. Seed의 제조

본 실험에서 사용한 Seed를 제조하기 위하여 특급의 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)와 99%에 에틸알코올 증류수 및 암모니아수를 사용하였다.

TEOS와 에틸알코올 증류수와 암모니아수를 1 : 4 : 4 : 0.05(mole ratio)로 혼합 교반시켜 얻어진 용액을 60°C 건조기에서 건조시켰다.

건조된 시료를 마노유발을 사용하여 미분쇄하고 Seed를 제조하였다.

2.2. 용액합성

본 실험에서 기본조성으로 TEOS : Ethyl alcohol H₂O : HCl의 몰 비로 1 : 4 : 4 : 0.05로 혼합하여 가수분해된 용액에 Seed인 Silica gel 미분말을 Silica 비로 10~70 wt%까지 첨가시켰다.

1N-NH₄OH를 교반중인 용액에 적하시켜 용액의 pH를 2-6까지 변화시켜 조정하였다.

각각의 PH에서 합성된 용액을 유리용기에 넣은후 용매와 수분의 증발을 억제하기 위하여 플라스틱 필름으로 밀봉하였다.

밀봉한 시료를 60°C의 건조기에 넣어 겔화 시켰다.

용액의 겔화시간은 시료를 흔들어 유동성이 없어진 시점으로 정하였다⁷⁾.

2.3. 겔화 및 건조

60°C의 건조기에서 수시간만에 겔화된 시료를 24시간 동안 숙성시켰고 숙성이 끝난 뒤 밀봉한 필름에 3~5개의 구멍(pin hole)을 뚫어 건조시켰다.

0.02 g/day 이하의 감량을 나타낸 시점은 건조가 완료된 것으로 보았으며 겔의 건조시간은 약 15일이 소요되었다.

2.4. 건조겔의 열분석

건조된 시료에 대해 열처리 계획을 작성하기 위하여 시차 열분석을 실시하였다.

상온에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열하였으며 동시에 열중량 분석을 실시하여 감량변화를 관찰하였다.

2.5. 건조겔의 열처리

건조가 완료된 겔을 열분석한 결과를 근거로 수립한 열처리 계획에 따라 승온속도와 유지시간을 단계별로 구분하여 1250°C까지 열처리 하였다.

2.6. 열처리온도에 따른 XRD 및 FT-IR 분석

건조겔의 유리화 과정에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위하여 각 온도별 시료에 대해서 FT-IR 분석 및 X선 회절분석을 실시하였다.

2.7. 밀도와 수축률 측정

건조겔과 열처리 과정의 시료에 대해 Auto-pycnometer를 사용하여 밀도의 변화를 관찰하였다.

시료의 온도상승에 따른 부피변화를 관찰하기 위하여 겔과 열처리 과정 중의 시료의 단면을 캘리퍼스로 제어 선 수축률의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Seed 첨가에 따른 겔화시간의 변화

Silicon alkoxide를 물과 산촉매를 첨가시켜 제조한 겔은 건조 및 열처리 단계에서 용매와 수분의 증발에 의해 균열이 쉽게 발생한다고 알려져있다. 이와같은 문제를 해결하기 위하여 Silica gel 미분말을 seed로 첨가하였다.

Fig.1은 TEOS를 염기성 촉매를 사용하여 제조한 Seed의 입도분석의 결과로 seed의 평균입경은 12.37 μm이다.

Fig.2는 각각의 pH에서 seed의 첨가량을 실리카 비로 10~70 wt% 첨가하여 얻은 결과이다. 각각의 pH에서 seed의 첨가량이 증가할때 용액의 겔화시간이 단축되었는데 이와같은 결과는 seed의 첨가가 Si-O-Si의 가교반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. pH 5와 6의 경우에는 용액내 입자의 급격한 응집으로 인하여 불균질한 겔을 생성하였다.

따라서 seed를 첨가한 용액의 pH는 4이하가 적당하다고 판단하였다.

용액의 pH가 2-4에서 seed의 첨가량을 증가시켰을 때 50 wt%이상 첨가한 겔은 건조과정에서 균열이 발생하였으므로 seed의 첨가량은 40 wt%이하가 적당한 것으로 판단되었다.

따라서 seed를 첨가시켜 겔을 제조할 때 최적의 조건은 pH 4 이하이고 seed의 첨가량이 10~40 wt%임을 알 수 있었다.

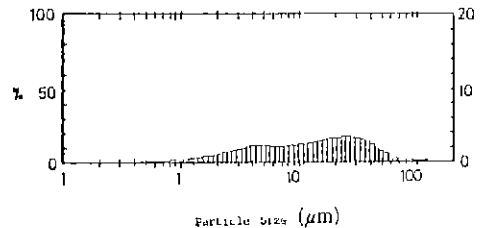


Fig.1. Particle size distribution of seeds.

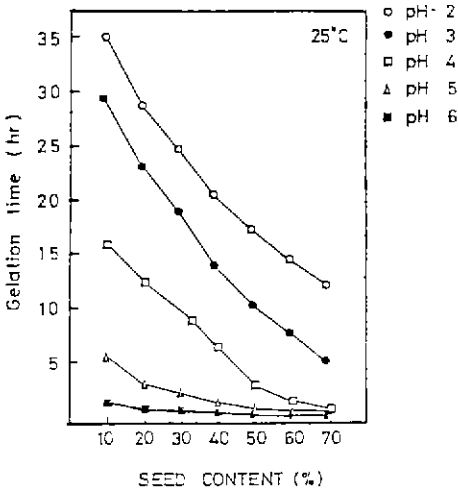


Fig. 2. Curves of gelation time depending on pH at various silica gel contents.

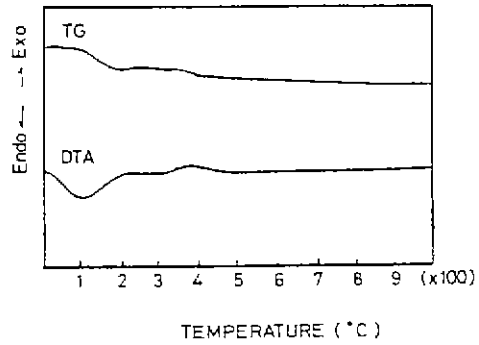


Fig. 4. TG-DTA curve of dried gel.

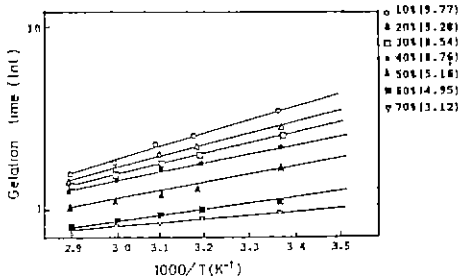


Fig. 3. Change of apparent activation energies by various silica gel contents.

Fig. 3은 pH 4에서 seed의 첨가량 변화에 의한 활성화 에너지 변화를 나타낸 것이다.

용액이 유동성을 잃고 겔화되는 시간을 tgel로 하면 평균겔화 속도를 나타낼 수 있다.

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

여기서 A : Arrhenius Constant

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

seed 첨가량이 증가하면 활성화 에너지가 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다

3.2. 겔의 건조 및 열분석

pH 4 이하에서 seed의 첨가량을 10~40 wt%까지 변화시켜 제조한 겔을 60°C 건조기에서 24시간 동안 숙성시킨 후 밀봉한 필름에 다수의 구멍을 뚫어 건조하였다.

건조 과정중 모든 겔을 균열없이 건조할 수 있었다.

이것은 seed의 첨가가 겔의 미세기공을 확대하여 세공부에서의 표면장력을 감소시키는 역할을 하는 것으로 생각된다⁹⁾.

건조가 완료된 겔의 유기물 및 수분의 제거과정을 살펴보기 위하여 열시차분석 및 열중량분석을 실시한 결과는 Fig. 4와 같다. 120°C까지의 흡열 Peak는 용매와 수분의 증발에 의한 것이고 350°C부근의 발열 peak는 유기물의 산화와 분해에 의한 것이다.

이 경우 열중량 분석결과에서 중량감소가 일어나며 1000°C까지의 미약한 감량변화는 잔존 OH기의 증발에 의한 것이다.

3.3. 겔의 열처리

건조 겔을 1250°C까지 승온속도와 유지시간을 단계별로 구분하여 열처리하여 유리로 전이시켰다.

다공성 Silica gel의 유리화 과정은 1) 용매와 수분의 증발, 2) 유기물의 산화 및 분해, 3) OH기의 탈수축합에 의한 Si-O-Si 가교형성, 4) 기공의 폐쇄와 수축의 순서로 진행된다^{8,9)}.

Fig. 5는 건조 겔의 열처리 계획을 나타낸 것이다.

150°C 부근의 온도에서 유지시키는 것은 수분과 알코올을 증발시키기 위한 것이고 350°C 부근에서는 잔류수분과 기공내에 흡착되어 있는 알코올을 증발시키기 위한 것이다. 600°C 부근에서 12시간 유지시키는 것은 OH기의 제거를 위한 것이며 800°C에서의 유지는 미세기공이 함몰되어 오랜시간 유지시키는 것이다¹⁰⁾. 1100°C에서는 겔의 수축이 계속 진행되는 온도로 겔의 내부와 외부구조를 강화시켜 균열을 방지하고자 유지하였다. 1250°C에서 8시간 유지시키는 것은 이 온도에서 겔이 투명한 유리로 전이함

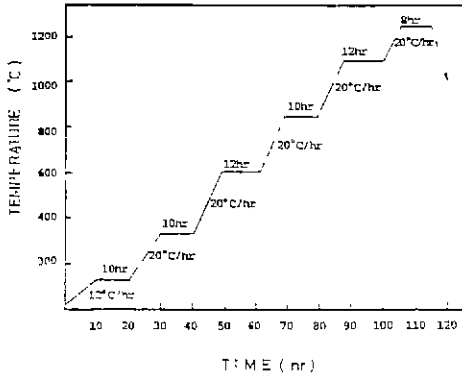


Fig. 5. Heat treatment schedule.

으로 유리의 투명도를 높이기 위한 것이다.

1250°C까지 열처리하여 얻은 석영유리의 사진을 Fig. 10에 나타내었다.

3.4. 열처리 겔의 FT-IR 분석

Fig. 6은 건조 겔과 350°C, 600°C, 1000°C, 1250°C의 온도에서 열처리한 겔의 FT-IR 분석 결과이다.

60°C 건조 겔에서 OH기의 Stretching vibration에 의한 3460 cm⁻¹부근의 흡수대와 OH기의 변각진동에 의한 1640 cm⁻¹부근의 흡수대가 600°C까지 가열한 시료에 남아 있는 것은 다축합반응이 진행되고 있음을 나타내고 1640 cm⁻¹부근의 흡수대가 1000°C 시료에서 없어진 것은 겔의 다축합반응이 거의 완료 되었음을 나타내는 것이다.

960 cm⁻¹부근의 Si-OH 결합에 기인한 흡수대가 350°C

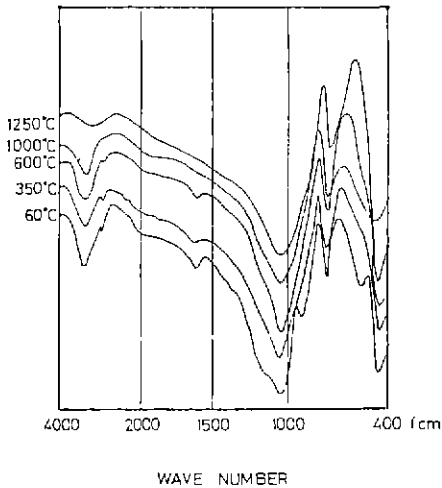


Fig. 6. FT IR Spectra of heat treatment stage.

에서 소멸되는 것은 OH기의 증발에 의한 것이고, 1000~1200 cm⁻¹의 Si-O-Si 결합 흡수대가 온도 상승에 따라 그 폭이 넓어지는 것은 SiO₂의 결합량이 증가하여 SiO₂중합체를 형성하는 것을 의미한다.

460 cm⁻¹와 800 cm⁻¹의 Si-O-Si의 결합에 흡수대가 온도가 상승함에 따라 그 강도가 커지는 것은 SiO₂생성량의 증가를 입증하는 것이다.

3460 cm⁻¹부근의 OH기 결합의 흡수대가 1250°C까지 열처리한 시료에 존재하는 것은 본 연구에서 제조한 석영유리에 미량의 OH기가 존재하고 있음을 나타내는 것이다.

3.5. 열처리 겔의 X-선 회절분석

Fig. 7은 건조 겔의 열처리 온도별 X-선 회절분석 결과이다.

60°C에서 건조한 겔 및 1250°C까지 열처리하여 얻은 석영유리가 모두 비정질 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

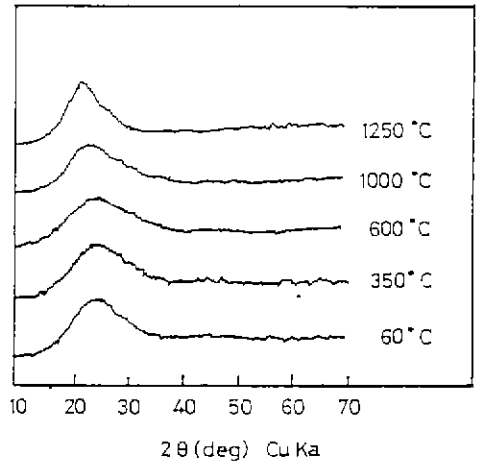


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of gel.

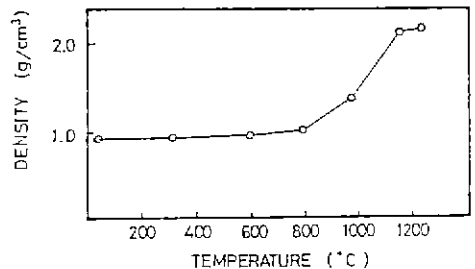


Fig. 8. Change in density with increasing temperature.

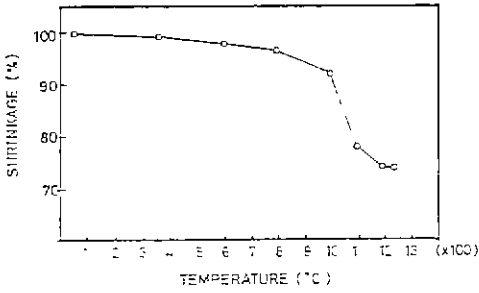


Fig. 9. Change in linear shrinkage of gel with increasing temperature.



Fig. 10. Photograph of silica glass which heat treated at 1250°C.

3.6. 열처리 겔의 밀도 및 수축률 측정

열처리 온도별로 밀도를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1200°C 부근에서 용융석영유리의 밀도와 유사하게 됨을 알 수 있었다.

Fig. 9는 열처리 과정에서 선수축률 변화를 나타낸 것으로 1000°C까지 겔의 수축이 원만하게 진행되며 1000~1100°C에서 수축이 크게 일어남을 알 수 있다.

1250°C까지 선수축률은 약 22% 정도였다.

Fig. 10은 본 합성법으로 합성한 겔과 1250°C까지 열처리한 시편의 사진이다.

4. 결 론

Silica gel 미분말을 seed로 첨가하여 과량의 석영유리를 Sol-Gel 법으로 제조하는 연구의 결과는 다음과 같다.

1) 각각의 pH에서 seed의 첨가량을 증가시킨 결과 용

액의 겔화가 촉진되었다.

2) 용액의 겔화시 활성화 에너지는 seed의 첨가량이 증가함에 따라 현저하게 감소하였다.

3) 겔의 건조시 균열을 방지할 수 있는 조건은 pH 4에서 seed의 첨가량이 10~40 wt%일 때였으며 건조 겔을 1250°C까지 열처리하여 석영유리를 제조하였다.

REFERENCES

1. H. Dislich "New Routes to Multicomponent Oxide Glass", *Angewandte Chem. Int.*, Ed 10. pp.363 (1971).
2. R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, "Hydrolysis of Ethyl Silicates", *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, pp.5702 (1950).
3. H. Schmidt and Kaiser, "Untersuchungen Zur Hydrolyse Von Kiesel Saurederivaten", *Glastechn. Ber.*, **54**, pp.338 (1981).
4. M. Yamane, S. Inoue and A. Yasumori, "Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Silicon Methoxide", *J. Non-Cryst Solids*, **63**, pp.13 (1984).
5. 畫角伸治, *New Glass*, No 7, "新ゾルゲプロセスによるガラスの合成" (1987).
6. M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie, "Effects of Temperature on Formation of Silica Gel", *J. Non-Cryst Solids*, **82**, pp.937-41 (1986).
7. J. Rhee *et al.* "Preparation of 10 TiO₂ · 90 SiO₂ Glass by Sol-Gel Process", *J. Kor. Cer. Soc.*, **23** (4) pp.27-34 (1986).
8. Y. Moriya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**, pp.37-42 (1972).
9. Kawaguchi, J. Iura and N. Taneda "Structural Hange of Monolithic Silica Gel during the Gel to Glass Transition", *J. Non-Cryst Solids*, **82**, pp.50-56 (1986).
10. H S. Lee "Silica Glass Preparation by the Sol-Gel Process and Effect of Glycerol as a DCCA", Myong-Ji Univ. (1987).