

X-선 회절을 이용한 비정질 SiO₂ Gel의 구조 해석에 관한 연구

尹大鉉 · 金洪善 · 鄭玆采[†]

경희대학교 화학과

(1990. 5. 9 접수)

A Study on the Structural Analysis of Amorphous Silicondioxide Prepared Sol-Gel Method with XRD

Dai Hyun Yoon, Ki Sun Kim, and Hyun Chai Jung

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received May 9, 1990)

요 약. Sol-gel법을 통하여 만들어진 비정질 SiO₂ gel들의 구조가 열처리 온도, 80°C, 250°C, 450°C 그리고 1000°C에 따라 변화하는 과정을 X-선 회절 강도 측정으로부터 구한 동경분포곡선을 이용하여 알아보았다. 그리고 이를 6개의 결정들과 비교하여 예상되는 구조를 밝혔다. 각 시편들은 용융법으로 구한 SiO₂의 구조와 O-O 결합쌍을 제외하고는 가장 유사한 구조를 가지며 cubic형으로 나타났다.

ABSTRACT. The structural variation process of amorphous SiO₂ gel upon heat-treatment conditions of 80, 250, 450 and 1000°C has been studied by using the radial distribution functions (RDF_{obs}) estimated from the X-ray diffraction intensities. The expected gel structure was determined by comparing the RDF_{obs} with those for the other six standard samples selected appropriately. The structure of specimens prepared by sol-gel method is well consistent with that of fused SiO₂ (β -cristobalite with cubic symmetry) except a slight difference in O-O band distance.

서 론

최근 비정질의 구조를 해석하는데는 회절법과 분광학적 방법이 컴퓨터 시뮬레이션과 병행하여 사용됨으로서 좋은 결과를 나타내고 있다¹. 이들 방법 중 비정질 구조해석에는 동경분포해석법을 사용하는 X-선 회절법이 중심을 이루고 있는데 1970년경까지는 측정상의 문제점과 해석상의 문제점의 본질적인 어려움 때문에 충분하지 못하였다. 먼저 전자는 비정질에서 X-선 회절을 사용할 때 좋은 데이터를 얻기 위해서는 강력하고 안정된 X-선 전원을 필요로 하기 때문이었는데 근년에는 이것이 가능하게 되었다². 후자는 Warren이 초기에 행한 해석방법이었던 K근사법³은 상당한 오차가 있었지만 후기에 Finbak 학과가 도출한 Pair-Function법⁴을 도입함으로써 오

차를 줄이고 정량적인 해석을 가능하게 하였다. 이런 구조해석법을 이용하여 본 연구에서는 최근 고순도, 고균질성 그리고 저온합성 등의 특징으로 각광을 받고 있는 Sol-gel법으로 SiO₂ gel을 제조하였다.

그리고 이를 열처리온도에 따라 Glass-like 상태로 바뀌는 과정을 X-선 회절법으로 얻은 강도곡선을 Fourier 변환을 통하여 동경분포곡선(Radial Distribution Function, RDF)로 전환하여 결합들간의 변화를 관찰하였다.

현재 X-선을 이용한 SiO₂ gel의 구조에 대한 연구는 1987년 이후 SAXS(Small Angle X-ray Scattering)을 이용한 보고⁵가 극소수이지만 구체적인 데이터들이 주어지지 않고 있다. 본 연구에서는 기존의 용융 SiO₂에 대한 보고^{6,7}들과 비교하여 구조적

특성에 대하여 설명하고 Silicate 결정구조의 RDF를 구하여 비교함으로써 예상되는 구조를 밝히고자 한다.

실 험

시편 제조. Sol-gel 방법을 이용한 건조겔은 1 mol TetraEthOxySilane(TEOS)에 대해 4 mol의 물을 혼합하여 에탄올을 용매로 가수분해 시켜 제조하였다. 촉매로는 염산을 사용하였으며 용액을 pH=4.5로 조정하여 실온에서 반응을 진행시켰다. 얻어진 건조겔을 80°C, 250°C, 450°C 그리고 1000°C의 4단계로 열처리하여 시료를 취하였다. 열처리 방법은 시료의 파쇄방지와 잔존유기물의 제거를 위하여 실온에서 80°C까지는 0.3°C/min로 250°C까지는 0.6°C/min로 하며 진공펌프를 사용하였으며 450°C까지는 0.6°C/min로 잔존유기물의 완전 연소를 위하여 공기 중에서 가열하였다. 그리고 1000°C까지는 다시 0.6°C/min로 진공펌프를 사용하여 가열하였다.

시편 분석. 각 온도로 처리한 시료의 성분비를 알아보기 위하여 유기원소분석기 적외선분광기 그리고 TG-DTA를 사용하여 Si : O : C : H의 atomic %와 무게 감소량을 측정하였다. 밀도는 시료가 물, 알코올 그리고 잔여유기물을 포함하고 있기 때문에 소수성 용액을 선택하여 Pycnometer로 측정하였다.

X선 회절 측정. X선 회절 프로파일은 회전 Mo anode를 가진 rotatflex가 부착된 최대출력 60 kV-200 mA인 Rigaku-Denki Co의 X선 회절 측정장치를 이용하였다. 검출기는 scintillation counter와 pulse height analyser를 동시에 사용하였다. 단색화를 위하여 Zr-Y Ross's balance filter와 graphite 단색화 장치를 이용하여 MoK α radiation을 단색화하였다. 통계적 오차를 최소화시키기 위하여 200~600 counting time의 step scanning 방법을 채택하였다. 측정각의 범위는 $2\theta = 4^\circ$ 부터 144° (i.e. $S = 0.06 \sim 16.8$, $S = 2\pi \sin\theta/\lambda$) 하고 3번 반복하여 측정하여 평균치를 회절 데이터 값으로 사용하였다. 편광과 흡수인자를 보정한 후 다중산란에 대한 보정의 방법으로 electron unit에 대해 규격화를 시도하였다. 이로부터 Experimental amplitude function, Si(S)를 구하면

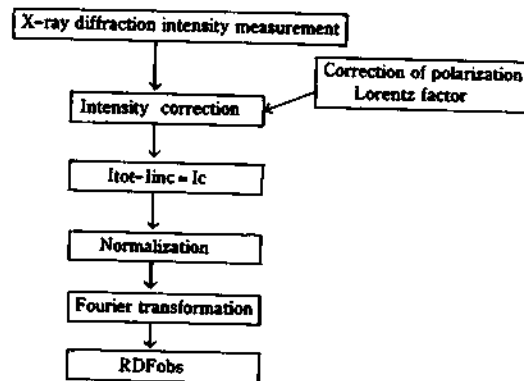


Fig. 1. The flow chart to obtain RDFs.

Fourier 방법으로 Radial Distribution Function (RDF)로 전환시켰다. 이를 Fig. 1에서 보았다.

결 과

SiO₂ 건조겔의 조성. 450°C 이하로 열처리한 시편의 TG-DTA 측정에서는 3단계에 걸쳐서 무게 감소가 일어남을 볼 수 있었는데 이것은 H₂O과 잔존 유기물에 의해 120°C 부근의 흡열 peak와 250°C, 350°C 부근의 두 개의 발열 peak에 인한 것으로 관찰되었다. 그러나 1000°C로 열처리한 시료에서는 TG-DTA 곡선의 이러한 현상이 관찰되지 않았다.

유기원소분석기를 사용하여 측정한 결과를 atomic %비로 Table 1에 나타내었다.

적외선분광기 측정에 있어서는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 450°C 이하로 처리한 시료들에 있어서는 3,400 cm⁻¹와 1,600 cm⁻¹ 근처에서 H₂O 분자로 인한 peak가 관찰되었으며, 1,450~1,380 cm⁻¹, 2,800~2,850 cm⁻¹에서는 유기물질의 잔류를 설명할 수 있는 peak 들이 관찰되었다. 그러나 1000°C에서는 H₂O의 흔적만이 약간 나타날 뿐 유기물질의 잔존에 의한 peak들은 전혀 나타나지 않고 있었다. 특히, 적외선 스펙트럼에서 1000~1100 cm⁻¹ 사이에서 볼 수 있는 Si-O Stretching Vibration에 의한 peak가 열처리 온도가 상승함에 따라 더 높은 파수(cm⁻¹)로 이동하는 것이 관찰되었다.

RDF의 해석. 실험으로부터 얻은 각 시편의 진폭곡선, Si(S)을 Fourier 변화에 의해 결합상간의

Table 1. Composition of dried gels Under acidic condition

Temp (°C) (HCl)	Si	O	C	H	Density (g/cm ³)
80	16.6	47.5	2.4	33.5	1.42
250	17.7	48.0	3.0	31.3	1.47
450	25.1	57.9	0.6	16.4	1.51
1000	33.3	66.7	0	0	2.18

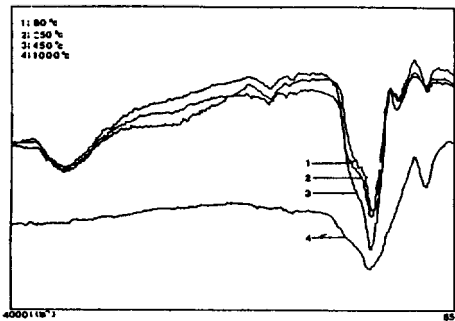


Fig. 2. IR spectrum of dried gel heated up to (1) 80°C (2) 250°C (3) 450°C and (4) 1000°C.

구조적인 정보를 얻을 수 있는 동경분포함수(observed RDF; RDF_{obs})를 얻었다. 이를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Mozzie와 Warren의 용융실리카의 구조해석에 대한 연구에 따르면 RDF 상에서 0~6Å 이내에서 Si-O, O-O 그리고 Si-Si 결합쌍의 최인접, 차인접 이웃 결합쌍의 분포에 의하여 나타나는 peak들은 구별이 가능하지만 r=6Å 이상에서 peak들이 복잡하게 중복되어 특정 결합에 대해서 밝힐 수가 없다고 보고되어 있다. 실리카 겔로부터 구한 RDF_{obs}와 용융 SiO₂의 RDF의 분자구조에 있어서 결합거리의 유사성으로부터 첫번째 peak, 약 1.60Å는 Si-O 결합, 두번째 peak, 약 2.68Å은 O-O 결합 그리고 세번째 peak, 약 3.11Å는 Si-Si 결합에 의한 것이며, 그 뒤의 peak들은 Si-O, O-O 그리고 Si-Si의 차인접 이웃결합쌍에 의한 것들임을 알 수 있겠다.

SiO₂ 겔 시편으로부터 얻은 각 RDF들을 서로 비교해보면 열처리 온도가 상승함에 따라 peak 영역들이 증가함을 관찰할 수 있었다.

그리고 각 RDF들은 두번째 peak, O-O 결합쌍의

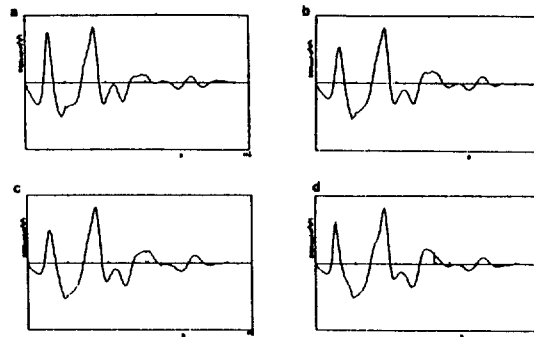


Fig. 3. Experimental amplitude functions, Si(S) exp(-αS²) of SiO₂ gel samples at (a) 80°C, (b) 250°C, (c) 450°C, (d) 1000°C.

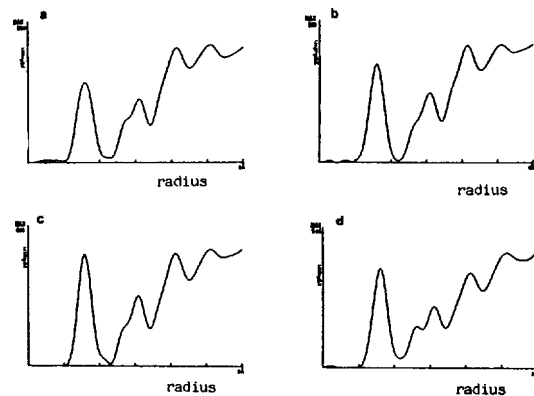


Fig. 4. Observed radial distribution function of SiO₂ gel samples at (a) 80°C, (b) 250°C, (c) 450°C, (d) 1000°C.

위치가 온도상승에 따라 2.7Å에서 2.63Å으로 약간씩 이동하고 있긴 하지만 peak 위치와 형태가 거의 서로 유사함을 관찰할 수 있었다. 특히, 80°C로 처리한 시편의 RDF도 1000°C의 RDF와 유사함을 관찰할 수 있었다. 즉, 서로 다른 열처리와 조성비에도 불구하고 기본적 구조가 서로 유사함을 관찰할 수 있었다. 그리고 평균 O-O peak 위치는 온도가 상승함에 따라서 2.7Å 그리고 2.63Å에서 관찰되었다.

또한, 450°C 이하로 열처리한 시편들은 가수분해가 완전히 진행되지 못하여 잔존하고 있는 OR, OH기에 의한 입체효과로 인해 SiO₄ 혹은 SiO_{4-x-y}(OR)_x(OH)_y로 존재하는 실리카의 tetrahedra의 형태가 비틀어져 있을 것으로 생각된다.

토 론

본 연구에서 조성비가 서로 다른 4개의 실리카 겔로부터 RDF를 각각 구하였다. 이들 RDF는 다른 조건에도 불구하고 서로 유사한 모양을 보여주며 또한, Fig. 5에서 보듯이 용융 SiO_2 의 RDF와 두번째 peak에서 약간의 차이는 보이지만 각 peak 위치와 모양이 서로 잘 일치하고 있다. 따라서 Sol-gel 방법으로 합성한 SiO_2 겔들은 80°C 로부터 이미 용융 SiO_2 와 같은 구조를 이루고 있음을 알 수 있겠다.

물론 450°C 이하로 열처리해서 얻은 RDF_{obs}들의 peak area가 용융- SiO_2 보다 더 적게 관찰되는데 이는 단위구조 격자에 있어서 큰 void 등에 의하여 배위수 (Number of coordination; Nco)가 적음을 의미한다. 그러나 1000°C 의 온도로 처리한 시편으로부터 구한 RDF_{obs}에서는 거의 같음을 볼 수 있다.

각 RDF_{obs}들의 첫번째 peak들의 FWHM(Full Width at Half Maximum)은 용융 SiO_2 의 것과 거의 같게 나타나는데 이는 각 시편의 Si-O의 평균거리 분포의 같음을 의미한다. 그러나 O-O의 거리가 열처리 온도가 상승함에 따라 점점 짧아지고 있으므로

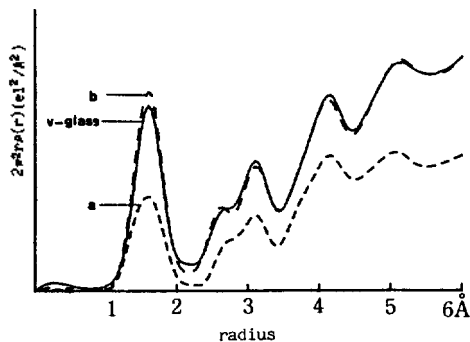


Fig. 5. The comparison RDF of V- SiO_2 with that of gels heat treated up to (a) 80°C and (b) 1000°C .

Table 2. Structure data of crystalline SiO_2

Crystal	System	Lattice constant			(g/cm ³)	Ref.
		a	b	c		
Quartz	b hexagonal	5.00		5.46	2.19	9
	a hexagonal	4.91		5.40	2.65	9
Tridymite	b hexagonal	5.05		8.24	2.20	9
Silicic acid	orthorhombic	7.47	11.94	4.91	2.10	10
Cristobalite	b cubic	7.13				10
alite	a pseudo cubic	4.97		6.92	2.34	10

SiO_2 gel의 tetrahedra의 O-Si-O의 각이 점점 작아짐을 알 수 있다.

그리고 이들 RDF_{obs}들은 Fig. 6과 같은 과정을 거쳐 구한 계산 동경분포함수(Calculated RDF; RDF_{cal})과 비교함으로써 시편들이 어떤 구조를 하고 있는지 알아 보았다. 이를 위하여 한 개의 정점을 공유함으로써 인접 분자와 결합하고 있으며 사면체 구조를 가진 실리카 또는 그 수화물 결정형 6개를 선택하였으며 이를 Table 2로 나타내었다. 그리고 이들의 RDF_{cal}를 Fig. 7에 나타내었다.

SiO_2 겔들의 RDF_{obs}를 hexagonal 구조를 가진 α -quartz 혹은 β -quartz의 RDF_{cal}과 비교해 보면 $3.5\sim 4.0\text{Å}$ 사이의 4번째 peak, Si-2ndO에서 아주 크고 높은 peak가 관찰되며 특히 α -quartz의 경우 Si-2ndO의 분포에 의한 2개의 peak가 $3.51\sim 3.60\text{Å}$ 에서 큰 차이점으로 나타났다. quartz들과는 다른 hexagonal

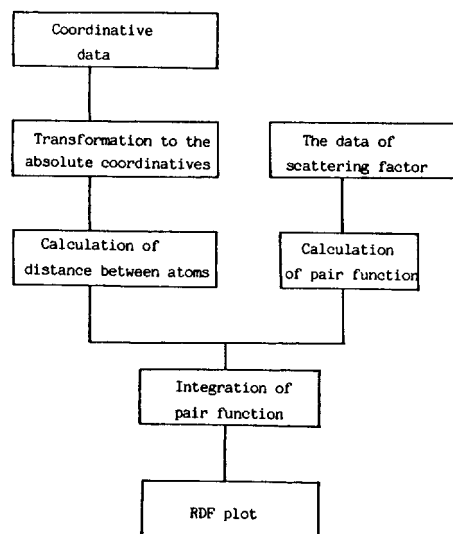


Fig. 6. The flow chart to obtain RDFcalc.

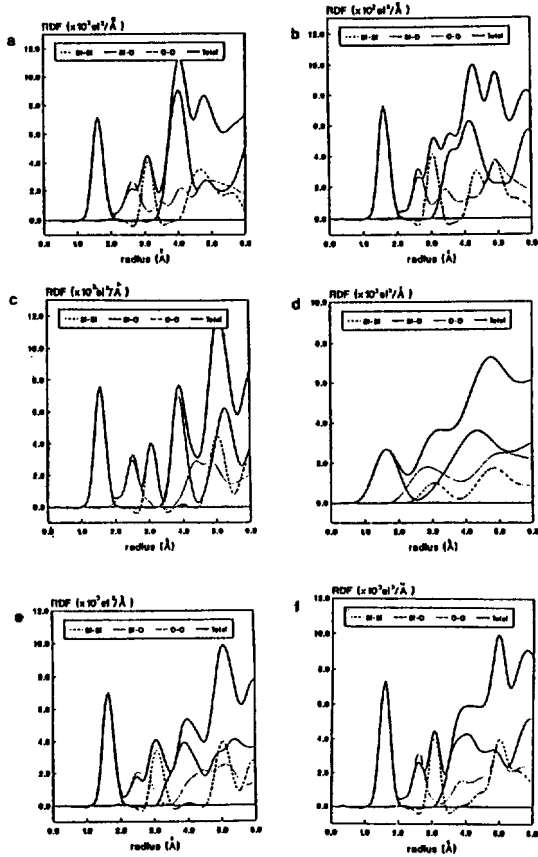


Fig. 7. Calculated radial distribution function of (a) β -quartz, (b) α -quartz, (c) α -tridymite, (d) silicic acid, (e) β -cristobalite and, (f) α -cristobalite.

구조를 가지는 α -tridymite 형과 비교해보면, 첫번째, 두번째 peak 위치, 1.52\AA 과 2.57\AA 가 너무 짧게 나타났다. 그리고 세번째 peak와 네번째 peak의 연결점, 3.4\AA 부근이 아주 낮게 나타났다. 즉 $3.2\text{\AA}\sim 3.8\text{\AA}$ 사이에 어떤 결합쌍에 의한 분포도 존재하지 않아 RDF_{obs} 와 큰 차이가 있었다.

Orthorhombic 구조를 가진 Silicic acid와 비교해보면 이 결정으로부터 구한 RDF_{obs} 는 모든 peak가 아주 낮고 완만한 곡선을 가지고 있으며 각 결합의 거리가 아주 다양하게 분포되어 RDF_{cal} 와는 많은 차이가 있었다.

Puedo cubic 구조인 α -cristobalite와 cubic 구조인 β -cristobalite와 비교해보면 α -형의 RDF_{cal} 은 4번째 peak, Si-2nd O에서 아주 강하고 넓은 peak area를 가지는 것으로 나타났다. 그러나 β -형은 RDF_{obs} 와

peak 위치와 전체적인 모양이 서로 가장 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 실험에서 구한 SiO₂ gel들은 80°C , 250°C , 450°C 그리고 1000°C 로 열처리한 모든 시편들의 단위 격자들은 cubic형을 하고 있음을 알 수 있겠다. 또한, 열처리 온도가 상승함에 따라 peak area들이 증가하고 있는데 이는 잔존 OH기의 제거에 따라 Nco이 증가함을 뜻하며 특히 1000°C 에서 뚜렷한 현상을 보여주고 있다.

결론

본 연구에 있어서 SiO₂ 겔들의 미세구조에 대한 정보는 주로 X-선 회절에 의해 구한 RDF들로 구하였다.

SiO₂ 겔들로부터 구한 RDF_{obs} 는 열처리 온도와 Si : O : C : H의 atomic %가 다름에도 불구하고 O-O peak 위치가 조금씩 변화하는 외에 열처리 온도 상승에 서로 아주 유사하였다. 따라서 모든 SiO₂ 겔들의 골격구조는 서로 유사하였다. 따라서 O-Si-O 각도가 조금씩 작아졌으며 1000°C 에서 변화가 가장 심하였다.

SiO₂ 겔의 구조는 SiO₂와 80°C 부터 1000°C 까지 모두 아주 유사하였다. SiO₂ 겔의 구조는 cubic 형인 β -cristobalite와 가장 유사하였으며 최인접 이웃결합의 평균거리는 Si-O ; 1.60\AA , O-O ; 2.68\AA 그리고 Si-Si ; 3.11 이었다.

인용문헌

1. M. Imaoka and I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids*, **85**, 393-412 (1986).
2. J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. A*, **280**, 299 (1964).
3. B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **8**, 645 (1937).
4. C. Finbak, *Acta. Chem. Scand.*, **3**, 1279 (1949).
5. G. W. Scherer, *Yogyo-Kyokai Shi*, **95**(1), 21 (1987).
6. T. Gerber and Himmel, *J. Non-Cryst. Solids*, **91** (1987).
7. T. D. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**, 17 (1965).
8. R. L. Mozzi & Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
9. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford (1984).
10. R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures," 2nd ed., Wiley, New York (1964).