Joural of the Korean Ceramic Society
Vol. 28, No, 4, PP. 324~328, 1991.

TMOS 용액을 이용한 실리카 유리의 제조

서정민 · 신대용 · 한상목

강원대학교 재료공학과

(1991년 1월 23일 접수)

Preparation of Silica Glass using TMOS Solution

Jeong-Min Seo, Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han

Dept. of Materials Engineering, Kangweon National Univ.

(Received January 23, 1991)

요 약

염산이 고농도로 첨가된 TMOS 용액으로부터 괴상의 실리카 겔을 얻은 후 이를 열처리하여 유리를 제조하였으며, TMOS-CH_3OH-HCl-H_2O계에서 HCl과 H_2O의 양의 변화에 따른 겔화시간과 건조 겔의 외형을 관찰하였다. 열처리 과정에서 겔이 유리로 전환되는 과정을 연구하기 위하여 TG-DTA, XRD, IR 및 SEM 분석을 행하였고, 겔의 특성을 조사하기 위하여 부피비중, 선수축률 및 비커스 경도값을 측정하였다. 괴상의 겔을 1050℃로 열처리하여 투명한 실리카 유리를 제조하였다.

ABSTRACT

Monolithic silica gel and glass were prepared from TMOS solution with high concentration of HCl. Appearance of the dried gels and gelation time varied with content of HCl and H_2O were observed in the TMOS-CH_3OH-HCl-H_2O system. The conversion from gel to glass during heat treatment stage was investigated using TG-DTA, XRD, IR and SEM and characteristics of the gel were examined by measuring bulk density, linear shrinkage and Vicker's hardness. A transparent silica glass was prepared from the gel after heat treatment at 1050℃.

1. 서 론

실리카 유리는 연화점이 높고, 열팽창률이 작으며, 내식성이 우수하기 때문에 전자산업, 우주선의 창유리 및 고부하 할로겐 전구 등 여러 가지 첨단과학기술의 고기능 재료나 구조재료로 이용되고 있다[1]. Sol-Gel법은 실리카 유리를 2000℃ 이상에서 제조하는 용융법보다 매우 낮은 온도에서 고순도의 유리를 제조할 수 있다는 장점[1]이 있으나, 졸-겔법으로 제조한 괴상의 겔을 유리로 변화시키기 위한 열처리 과정 중에 균열이 발생하는 것이 큰 문제점[2]으로 지적되고 있다.

이 균열을 방지하기 위해 Zarzycki 등[3]은 초임계 조건에서 겔을 건조시켜 겔의 표면장력을 제거하는 방법을 이용하였으며, Hench[4]와 Adachi[5]는 건조조절제(DCCA)를 첨가하여 겔의 표면장력을 작게 하는 방법을 이용하였고, Toki 등[6]은 졸 용액에 실리카 미립자를 첨가하여 seed의 효과를 이용하였다. 최근에 Kozuka 등[7]은 고염산 농도의 출발용액을 사용하여 겔의 입자와 기공이 크고 균열이 없는 불투명한 실리카 겔 및 유리를 제조하는 방법을 제안하였으나, 이 방법으로도 균열이 없고 투명한 실리카 유리를 제조하는 구체적인 연구에는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고염산 농도의 TMOS 용액을 사용한 졸-겔법으로 괴상의 겔 및 투명한 실리카 유리를 제조하기 위한 조건을 검토하고, 제조된 겔로부터 유리로의 전이과정 및 열처리 온도에 따른 겔의 특성을 규

Table 1. Compositions of the Starting Solutions (molar ratio)

TMOS	CH_3OH	H_2O	HCl
1	1	2	0.2~0.8
1	1	4	0.2~0.8
1	1	10	0.2~0.8
1	1	16	0.2~0.8

명하는데 목적을 두었다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 조성

본 실험에서 출발원료로는 $Si(OCH_3)_4$(Fluka Co., 순도 98%, 이하 Tetramethyl orthosilicate(TMOS)라 칭함.), CH_3OH(James Burrough Co., 순도 99.85%), HCl 및 증류수를 사용하였으며, 이들의 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 겔 및 유리의 제조

Table 1과 같은 조성으로 H_2O, CH_3OH 및 HCl의 혼합용액을 만들어 실온의 반응용기에서 교반하면서 일정량의 TMOS를 적하하여 완전히 가수분해시킨 졸 용액을 유리용기에 담아 밀봉한 후 40℃로 유지된 건조기에 넣어 매시간마다 관찰하여 졸 용액의 유동이 없어진 때를 겔화시간으로 하였다. 겔이 수축하기 시작할 때부터 마개에 24시간에 1개씩의 구멍을 뚫어 용매의 증발을 촉진하였으며 더이상의 무게변화가 없을 때에 건조기의 온도를 서서히 올려 150℃에서 48시간 유지하여 건조겔을 얻었고, 이 건조 겔을 유리화시키기 위해 100℃/hr의 승온속도로 대기중에서 1050℃까지 단계적으로 열처리하였다.

2.3. 겔 및 유리의 특성분석

겔의 열분해 관찰과 열처리 계획을 세우기 위해 열분석장치(TG-DTA, Rigaku PTC-10)를 이용하여 10℃/min의 승온속도로 1100℃까지 열분석을 행하였으며, 겔에서 유리로의 구조적인 변화 과정을 관찰하기 위하여 각 열처리 단계에서 얻은 시료를 XRD(Philips PW1710), IR(Perkin-Elmer 1430, KBr pellet법, 범위 4000~400 cm^{-1}) 및 SEM(Akashi DS 130C)으로 분석을 행하였다. 열처리 온도 변화에 따른 겔의 물리적 특성을 알아보고자 부피비중(Micromeritics 9220), Vicker's 경도(Akashi MVK-E, 하중 100~500g, 하중시간 15 sec) 및 선수축률(dimension법)을 측정하였다.

Table 2. Gelation Time and Appearance of the Dry Gels Prepared from $TMOS:CH_3OH:HCl:H_2O = 1:1:x:y$ (x=0.2, 0.4, 0.6 and 0.8, y=2, 4, 10 and 16). (molar ratio, unit:hour)

y \ x	0.2	0.4	0.6	0.8
2	0.5 F	0.2 C	0.05 C	*
4	2 C	0.5 C	0.1 M	*
10	12 M	4.5 M	1 M	*
16	40 C	15 C	5 C	*

*Not obtained
F; Fragment, C; Crack, M; Monolith

3. 결과 및 고찰

3.1. HCl과 H_2O의 양에 따른 겔화시간 및 건조겔의 변화

Table 1의 조성으로 합성한 졸 용액의 겔화시간 및 건조 겔의 외형을 Table 2에 나타내었다. HCl의 첨가량이 증가할수록 겔화시간이 짧아졌는데, 이것은 고산성 영역에서 silanol의 축합반응 속도가 산 촉매에 의한 H^+의 농도에 비례하므로[8] HCl의 양이 증가할수록 겔화시간이 단축되는 것으로 추정된다. HCl의 양이 0.8 mole이었을 경우에는 TMOS를 적하시키는 중에 용액이 유탁한 상태로 석출되어 본 실험에서 이 조성으로는 겔 제조가 불가능하였다.

H_2O의 첨가량이 증가할수록 겔화시간이 지연되었는데, 이것은 H_2O의 양이 증가할수록 용액이 희석되어 산의 H^+ 활동도를 떨어뜨리므로[9,10] 축합반응이 지연되기 때문이다.

한편 제조된 겔은 모두 투광성을 나타내었으며, H_2O의 첨가량이 증가할수록 균열이 감소하였으나, H_2O의 양이 16 mole인 경우에는 모두 균열이 발생하였는데 이는 반응종료 후 겔내에 남아있는 H_2O의 증발속도 차이로 겔에 작용하는 응력이 부분적으로 다르기 때문으로 추정된다.

H_2O의 양이 10 mole, HCl의 양이 0.2, 0.4 및 0.6 mole일 때 균열이 없는 괴상의 겔을 제조할 수 있었으며,

이들의 부피비중은 각각 1.53, 1.19 및 1.02 g/cm³로 HCl의 양이 증가할수록 부피비중이 감소하였다. 이는 고염산 농도의 출발용액에서는 HCl의 양이 증가할수록 입자가 커져[7] 이들 입자에 의해 겔내의 기공이 커지기 때문으로 사료된다. H_2O의 양이 4 mole인 경우에는 HCl의 양이 0.6 mole인 조성에서만 괴상의 겔을 제조할 수 있었으며, 이 조성의 부피비중은 1.03 g/cm³이었다. H_2O의 양이 2 mole인 경우에는 겔에 심한 균열이 발생하였다.

본 실험에서 괴상의 겔을 제조하기 위한 조성은 TMOS : CH_3OH : HCl : H_2O=1 : 1 : 0.2~0.6 : 4~10 mole이었으며, 따라서 본 실험에서는 TMOS : CH_3OH : HCl : H_2O=1 : 1 : 0.6 : 10 mole 조성의 겔(이하 M-6 gel이라 칭함.)에 대하여 분석을 행하였다.

3.2. 건조겔의 열분석 및 열처리 과정

M-6 겔의 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. DTA 곡선 중 110℃ 부근에서 겔의 제조시 첨가된 수분과 알콜의 증발에 기인하는 흡열피크가 나타나고 있으며, 이 온도 이상에서는 유기물의 산화에 의한 발열피크가 나타나지 않으므로 M-6 겔내에는 미반응 유기물이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. TGA 곡선에서는 300℃까지 수분과 알콜의 증발에 따른 중량감소가 나타나고 있으며, 이 온도 이상에서도 OH기의 제거에 기인하는 지속적인 감량변화가 나타나고 있다.

M-6 겔을 유리화하기 위해 Fig. 2와 같이 100℃/hr의 승온속도로 1050℃까지 단계적인 열처리를 행하였다. 150℃에서의 유지시간은 겔의 표면에 흡착되어 있는 수분과 알콜을 증발시키기 위한 것이고, 400℃와 700℃에서의 유지시간은 겔내에 미량 존재하는 유기물, 잔류수분 및 OH기의 제거를 위함이고, 950℃에서의 유지시간은 겔내의 기공제거를 도모하기 위한 것이며, 1050℃에서의 유지시간은 겔의 구조를 강화시키기 위한 것이다[10].

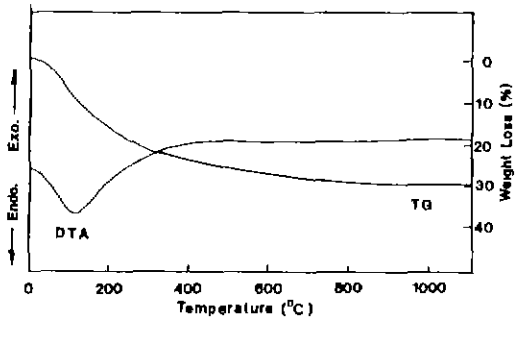

Fig. 1. TG-DTA curve of M-6 Gel.

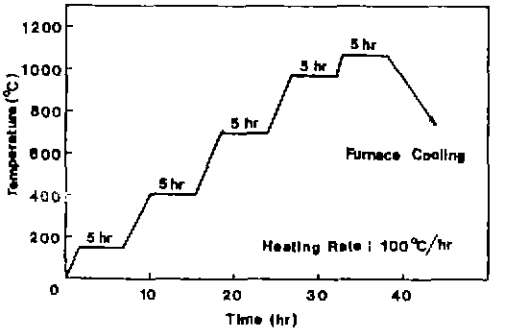

Fig. 2. Heat treatment schedule for M-6 gel to glass.

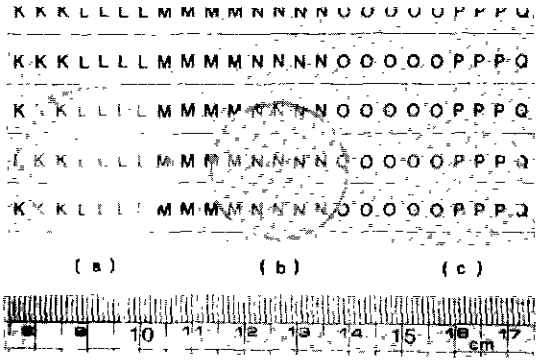

Fig. 3. Photograph of M-6 gel and glass.
(a) Dried gel at 150℃
(b) Heat treated at 900℃
(c) Heat treated at 1050℃

본 실험에서 제조한 겔 및 유리의 사진을 Fig. 3에 나타내었으며, (a)는 150℃, (b)는 900℃, (c)는 1050℃로 열처리한 시료이다. 본 실험에서 열처리 과정시 승온속도를 비교적 빠르게 하여도 괴상의 유리를 제조할 수 있는 것은 겔내에 미반응 잔존 유기물이 거의 존재하지 않고, 증발되는 성분이 기공을 통하여 충분히 제거될 수 있었기 때문으로 추정된다.

3.3. 열처리 온도에 따른 XRD 및 IR 분석

M-6 겔의 열처리 온도에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 4에 보인다. XRD 분석결과 150℃, 700℃ 및 1050℃로 열처리한 시료는 모두 비정질 상태를 나타냈으며, 150℃로 열처리한 겔은 polymer 특유의 산란현상을 나타내었다.

Fig. 5에 M-6 겔의 열처리 온도에 따른 IR 분석결과와 각 흡수대에 대하여 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다. 3420, 1630 및 960 cm^{-1}의 흡수대는 겔내의 OH기에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 OH기의

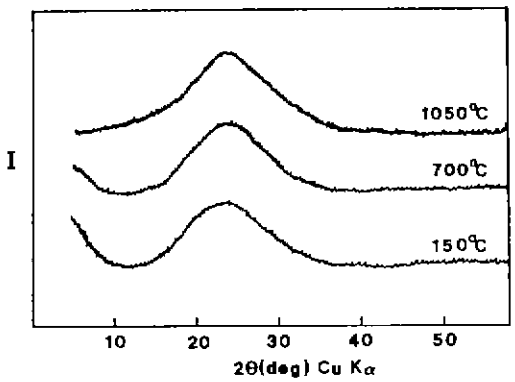

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of M-6 gel heated at different temperatures.

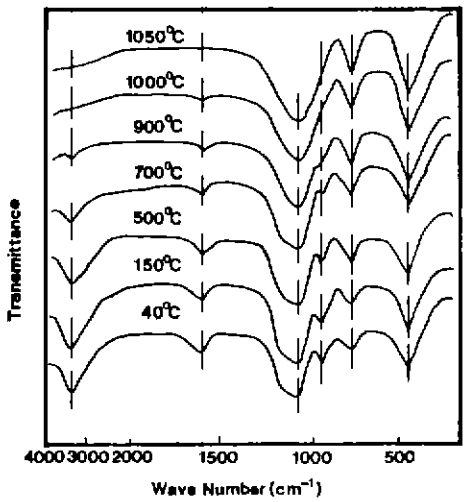

Fig. 5. IR spectra of M-6 gel heated at different temperatures.

Table 3. Assignment of Characteristic IR Absorption Bands

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Assignment	References
3420	O-H stretching	12
1630	H-O-H deformation	11, 12
1080	Si-O-Si symmetric stretching	〃
960	Si-OH stretching	〃
800	Si-O-Si symmetric stretching	〃
460	Si-O-Si bending	〃

제거에 의해 흡수대의 세기가 감소하였으나, Si-O-Si 결합에 의한 1080, 800 및 460 cm^{-1}의 흡수대는 온도가 증가함에 따라 겔내의 SiO_2 생성량이 증가[11]하여 이들 흡수대의 세기가 점점 증가하였으며, 1050℃로 열처리한 겔은 용융법으로 제조한 실리카 유리[12]와 같은 흡수대를 나타내었다.

3.4. 전자현미경에 의한 표면 관찰

150℃, 700℃, 900℃ 및 1050℃로 열처리한 M-6 겔 표면의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. a)의 150℃로 열처리한 겔은 기공이 산재해있는 상태를 보이고 있으나 열처리 온도가 증가함에 따라 겔 조직이 점점 치밀해져 d)의 1050℃로 열처리한 겔은 완전히 치밀화된 상태를

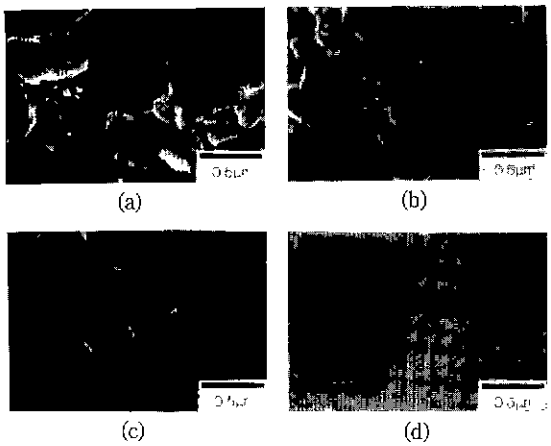

Fig. 6. SEM micrographs of the M-6 gel and glass.

(a) Dried gel at 150℃
(b) Heat treated at 700℃
(c) Heat treated at 900℃
(d) Heat treated at 1050℃

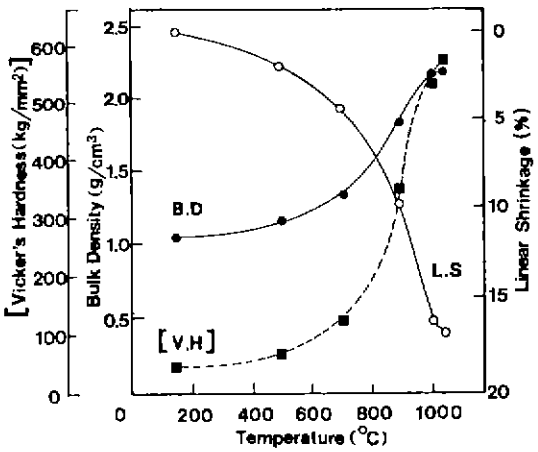

Fig. 7. Change in bulk density, Vicker's hardness and linear shrinkage of M-6 gel heated at different temperatures.

보이고 있다.

3.5. 열처리 온도에 따른 겔의 물리적 특성변화

열처리 온도에 따른 M-6 겔의 부피비중, 선수축률 및 비커스 경도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 부피비중과 선수축률의 값은 온도가 증가함에 따라 겔내에 존재하는 수분과 알콜의 증발에 의해 서서히 증가하였고, 기공이 수축되면서 겔의 구조가 치밀화되어 부피비중, 선수축률 및 비커스 경도값이 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 겔의 물리적 성질이 겔 내부에 존재하는 기공에 의해 크게 영향을 받고 있기 때문[13]이다. 1050℃로 열처리한 겔의 부피비중, 선수축률 및 비커스 경도는 각각 2.17 g/cm^3, 17% 및 573 kg/mm^{2}을 나타내었으며, 이들 값은 용융법으로 제조한 실리카 유리의 부피비중과 비커스 경도가 각각 2.20 g/cm^3, 580 kg/mm^{2}인 것[5]과 유사하였다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 투명하고 균열이 없는 실리카 유리를 제조하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) TMOS에 대한 HCl의 첨가량을 증가시키면 축합반응이 촉진되어 겔화시간이 단축되었지만 H_2O의 첨가량을 증가시키면 용액이 희석되어 겔화시간이 지연되었다.

2) 본 실험에서 피상의 겔을 제조하기 위한 조성은 TMOS : CH_3OH : HCl : H_2O = 1 : 1 : 0.2~0.6 : 4~10 mole이었다.

3) TMOS : CH_3OH : HCl : H_2O = 1 : 1 : 0.6 : 10 mole의 조성으로 제조한 건조 겔을 열처리하는 과정에서 300 ℃ 부근까지 대부분의 수분이 증발되었고, 열처리 온도가 증가할수록 겔의 OH기 제거와 함께 Si-O-Si 결합이 많아졌으며, 겔의 물리적 특성은 겔내에 존재하는 기공에 의해 크게 변화하였다.

4) 건조 겔을 1050℃까지 열처리하여 실리카 유리를 제조하였으며, 이 유리는 용융법으로 제조한 실리카 유리의 부피비중 및 비커스 경도값과 유사하였다.

REFERENCES

1. J.D. Mackenzie, "Glasses from Melts and Glasses from gels, A Comparison," *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 1-10 (1982).
2. 作花 濟夫, ゾル-ゲル法の科學, pp. 28-53, アグネ承風社 (1988).
3. J. Zarzycki, M Prassas and J. Phalipou, "Synthesis of Glasses from Gels: The Problem of Monolithic Gels," *J. Mat. Sci.*, **17**, 3371-3379 (1982).
4. L.L. Hench and G. Orcel, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gels," *J. Non-Crystal. Solids*, **79**, 177-194 (1986).
5. T. Adachi and S. Sakka, "Preparation of Monolithic Silica Gel and Glass by the Sol-Gel Method using N,N-Dimethylformamide," *J. Mat. Sci.*, **22**, 4407-4410 (1987).
6. M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe and A. Kochi, "A Large-Size Silica Glass Produced by a New Sol-Gel Process," *J. Non-Crystal. Solids*, **100**, 479-482 (1988).
7. S. Sakka and H. Kozuka, "Properties and Sintering of Gels derived from Metal Alkoxide," pp. 145-150 in Sintering 87 (Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering), Eds. S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Applied Science (1988).
8. A.H. Boonstra and T.N.M. Bernards, "The Dependence of the Gelation Time on the Hydrolysis Time in a Two-Step SiO_2 Sol-Gel Process," *J. Non-Crystal. Solids*, **105**, 207-213 (1988).
9. H. Schmidt, A. Kaiser, M. Rudolph and A. Lentz, "Contribution to the Kinetics of Glass Formation from Solutions," pp. 87-93 in Science of Ceramic Chemical Processing, Eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons (1986).
10. G.W. Scherer, "Structural Evolution of Sol-Gel Glasses," 日本 窯業協會誌, **95**(1), 21-44 (1987).
11. M.A. Villegas and J.M. Fernandez Navarro, "Characterization of B_2O_3-SiO_2 Glasses Prepared via Sol-Gel," *J. Mat. Sci.*, **23**, 2464-2478 (1988).
12. A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass," *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 117-128 (1982).
13. 신대용, 한상목, 소명기, 이풍헌, "졸-겔법에 의한 ZrO_2-SiO_2계 유리 제조," 요업학회지, **27**(5), 668-676(1990).