

졸-겔법에 의한 내알칼리성 다공질 ZrO_2 - SiO_2 계 유리 제조

신대용 · 한상목
강원대학교 재료공학과
(1991년 11월 25일 접수)

Porous Alkali Resistance Glass Preparation of ZrO_2 - SiO_2 System by the Sol-Gel Method

Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han

Department of Materials Engineering, Kangweon National University
(Received November 25, 1991)

요 약

30 mol%의 지르코니아를 함유한 ZrO_2 - SiO_2 계 다공질 유리를 졸-겔법에 의하여 부분 가수분해시킨 TEOS와 $Zr(O\cdot nC_2H_5)_4$ 의 혼합용액으로부터 제조하여, 세공특성, 물리적 성질 및 내알칼리성을 조사하였다. 저온에서 열처리한 겔내에는 이미 유리구조와 동등한 구조가 형성되었으며, 이 겔을 $700^\circ C$ 로 열처리하여 다공질 유리화하였다. 다공질 유리의 비표면적은 $227 m^2/g$, 평균 세공경은 약 19\AA 이고 기공률은 19.2%로, 세공 및 물리적 성질은 열처리 온도에 의존하며, 내알칼리성은 지르코니아 함량의 증가와 함께 향상되었는데, 이는 유리의 표면에 Zr이 풍부한 층의 형성 때문으로 추정된다.

ABSTRACT

Porous glass in the ZrO_2 - SiO_2 system containing up to 30 mol% zirconia were prepared from the mixed solutions of $Zr(O\cdot nC_2H_5)_4$, and partially prehydrolyzed TEOS by the sol-gel method. Pore characteristics, physical properties and alkali resistance were investigated. The gels converted into the porous glass by heating at $700^\circ C$, it was found that the glass like skeleton was already made up in lower temperature regions. The specific surface area of the porous glass was $227 m^2/g$, average mean pore size was about 19\AA and porosity was 19.2%, pore characteristics and physical properties depended on heating temperature. Alkali resistance of the porous glass increased as the zirconia content increased, because of the appearance of Zr-enriched layer at glass surface.

1. 서 론

다공질 유리는 흡착재, 필터, 분리막 및 촉매 담체로서 널리 사용되고 있다¹⁾. 현재, 실용화되고 있는 실리카 다공질 유리는 내열성과 강도 및 내수성이 우수하나, 알칼리에 대한 내구성이 전혀 없으므로, 고온 반응물의 분리정제와 액체의 성분 분리막 등 알칼리에 대한 내구성이 요구되는 곳에서는 사용이 불가능하여, 내알칼리성이 우수한 다공질 유리의 개발이 시급한 실정이다²⁾.

최근에, 기계적 강도와 파괴인성 및 화학적 내구성이 우수한 지르코니아는 세라믹스의 원료로서 주목을 받게 되었으나, 유리 기술 분야에서는 결정화 유리의 핵생성

첨가제로서, 또 GRC(Glass Reinforced Cement)의 발전에 따라 내알칼리성을 향상시키기 위한 중요한 성분으로 사용되어 왔다³⁾. 그러나, 유리 기술 분야에서는 지르코니아의 높은 융점으로 인하여 유리의 용융농도를 높일 뿐만 아니라, ZrO_2 - SiO_2 의 2성분계에서는 용융 후 냉각 과정에서 부분 결정화가 일어나, 용융법으로는 다량의 지르코니아를 함유한 유리 제조가 불가능하다⁴⁾.

Eguchi⁵⁾ 등은 Na_2O - B_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 계에서, Vycor법과 유사한 방법으로 Na_2O - B_2O_3 를 산에 용출시켜 ZrO_2 - SiO_2 계 다공질 유리를 제조하였으나, 냉각 도중 부분 결정화가 일어나, 지르코니아의 첨가량의 한계로 인하여 알칼리에 대한 내구성을 더이상 기대하기는 불가능하였다.

그러나, 금속 알콕사이드의 가수분해와 중합반응을 이용한 졸-겔법에 의하여 용융법으로 제조할 수 없었던 유리도, 비교적 저온에서 고순도의 균질한 유리를 얻을 수 있게 되었다. 졸-겔법에 의한 ZrO_2-SiO_2 계에 관한 연구로는 Sakka²⁾, Nogami³⁾와 Kamiya⁶⁾ 등의 유리, 유리 섬유와 코팅막의 제조가 있으나, ZrO_2-SiO_2 계 다공질 유리에 관한 연구는 소수 뿐^{7,8)}, 거의 미진한 실정이다.

졸-겔법에 의하여 제조된 겔화물은 다공질로서, 가열하면 세공이 소실되어 최종적으로 세공이 없는 유리로 변화하며, 이 유리화 과정과 얻어진 유리의 성질에 관하여 이미 보고하였다⁹⁻¹¹⁾. 따라서, 본 연구에서는 이전의 연구를 기초로 하여, 제조된 겔을 가열하여 유리화 온도보다 낮은 온도에서 다공질 유리를 제조하고, 비표면적, 세공경 및 기공률 등의 세공 특성과 물리적 성질 및 내알칼리성을 측정하여, 다량의 지르코니아를 함유한 ZrO_2-SiO_2 계 내알칼리성 다공질 유리의 제조기술을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료 제조

시료의 제조는 전보의 기술¹¹⁾에 따라, TEOS와 $Zr(O \cdot nC_3H_7)_4$ 로부터 Yoldas의 방법에 따라 겔을 제조하였으며, 그 조성을 Table 1에 보인다(지르코니아 첨가량의 변화에 따른 각각의 시료에 대하여 10Z, 20Z, 30Z라 명명함).

제조된 겔을 10°C/h의 승온속도로 150°C까지 가열하여 72시간 유지하고, 얻어진 겔을 가열용의 시료로 하여, 겔의 무공화 이전의 온도까지 10°C/h의 승온속도로 각각의 온도에서 4시간씩 유지시키며 가열한 후, 로냉을 행하였다.

제조된 유리의 조성 분석은 시료를 분쇄하여 칭량한 후, 플르오르산에 담가 실리카 성분을 용해·증발시키고 가열한 후, 그 중량을 측정하여 지르코니아의 성분으로 하였다.

2.2. 측정 및 분석

2.2.1. 물리적 성질 측정

겔보기 밀도와 부피 비중은 시료를 진공 펌프로 탈기시킨 후, Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, Vicker's 경도는 Akashi사의 미소 경도기를 사용하여 200 g/하중, 15초/하중 시간의 조건으로 측정하였다.

2.2.2. 세공 성질의 측정

조성과 각 온도별로 열처리한 시료에 대하여 Quantachrom사의 Autosorb 1을 이용하여 N_2 가스 흡·탈착에 의하여 세공의 성질을 측정하였으며, BET법을 사용하여 비표면적을 측정하였다.

2.2.3. IR 분석

열처리 온도에 따른 겔의 구조적 변화를 관찰하고자 Perkin Elmer사 A30의 IR 분석 장치를 사용하여, KBr 정제법으로 400~2000 cm^{-1} 의 범위에서 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

2.2.4. 미세구조 관찰

각각의 온도별로 열처리한 시료와 내알칼리성 측정을 행한 시료를 아세톤으로 세척하고, 그 파단면에 금을 코팅하여 Akashi사 SS 130의 주사 전자 현미경을 이용하여 미세구조의 관찰을 행하였다.

2.2.5. 내알칼리성 측정

진공 펌프로 탈기를 시킨 시료 1g을 100 ml의 2N NaOH 수용액에 침적하여, 일정온도로 유지된 건조기에 넣어 일정시간을 유지한 후, 시료를 증류수로 수세하여 수중에서 그 무게를 측정하였다. 이 조작을 반복하여 얻어진 시료의 무게변화를 조사하여 내알칼리성의 척도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔의 유리화 및 유리 조성

TG-DTA의 결과를 근거로한 다공질 유리, 무공화 유리, 결정화 유리 제조시의 열처리 계획과 용융법에 의한 제조 공정을 Fig. 1에 보인다.

건조겔은 약 400 m^2/g 의 비표면적을 가진 다공질로서, 그 세공에 다량의 수분을 함유하고 있다. 100~150°C 부근에서 가열하면, 흡착수를 이탈하고 가열온도의 상승과 함께 세공 표면의 hydroxyl기의 탈수·축합반응과

Table 1. Amounts of Starting Materials for the Calculated Compositions in the ZrO_2-SiO_2 System

Calculated Composition/mol%	$Zr(O \cdot nC_3H_7)_4$ /g	$Si(OC_2H_5)_4$ /g	HCl /mol	H_2O /mol	C_2H_5OH /mol
10ZrO ₂ ·90SiO ₂ (10Z)	3.27	18.74	0.003 ~0.03	1	1
20ZrO ₂ ·80SiO ₂ (20Z)	6.55	16.66			
30ZrO ₂ ·70SiO ₂ (30Z)	9.83	14.58			

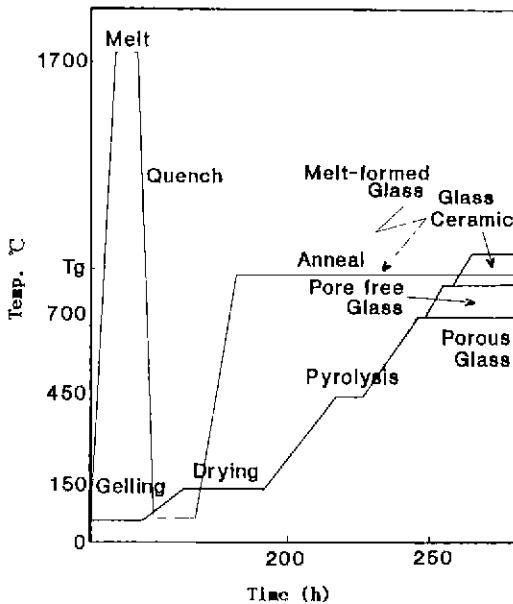


Fig. 1. Comparison of the processing steps of melt-derived glass and gel-derived glass.

Table 2. The Calculated Compositions and Analysed Content of ZrO₂ in the ZrO₂-SiO₂ System

Calculated Composition/mol%	Analysed Content ZrO ₂ /mol%
10ZrO ₂ ·90SiO ₂	9.8
20ZrO ₂ ·80SiO ₂	19.7
30ZrO ₂ ·70SiO ₂	29.8

소결반응이 진행되어, 최종적으로 기공이 없는 유리로 변화한다⁴⁾. 즉, 졸-겔법에 의한 유리 제조 공정은 Fig. 1에서처럼 용융법에 비해, 매우 낮은 온도에서 제조되어 에너지 절감에 상당한 효과가 있으나, 제조 공정이 길다는 단점이 있다.

ZrO₂-SiO₂계 다공질 유리의 제조방법은 150°C와 450°C에서 탈수와 중·축합반응의 진행을 위하여 4시간의 유지시간을 가지며, 유리화 직전의 온도까지 10°C/h의 승온속도로 가열하여, 피상의 다공질 유리를 제조하였다.

Table 1의 시료에 대한 조합 조성과 700°C에서 2시간 가열하여 얻은 유리의 분석 조성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 조합 조성분과 분석 조성이 거의 일치한 결과를 나타내었는데, 이는 본 실험 방법에서는, 즉 총 금속 알록사이드에 대한 물과 염산의 첨가량이 8 mol과 0.03 mol일 때, 금속 알록사이드의 가수분해가 충분히 진행되어 균질한 수산화물을 형성하므로, 가수분해가

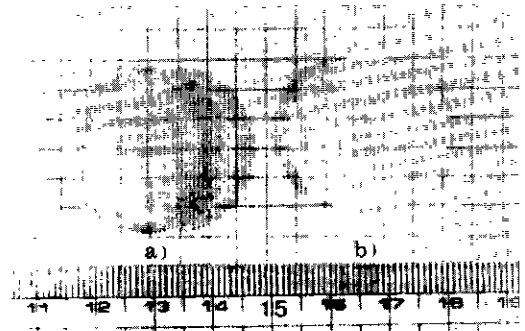


Fig. 2. Photograph of a 30Z gel and a glass. a) Dry a gel heated at 150°C, b) Porous glass heated at 700°C

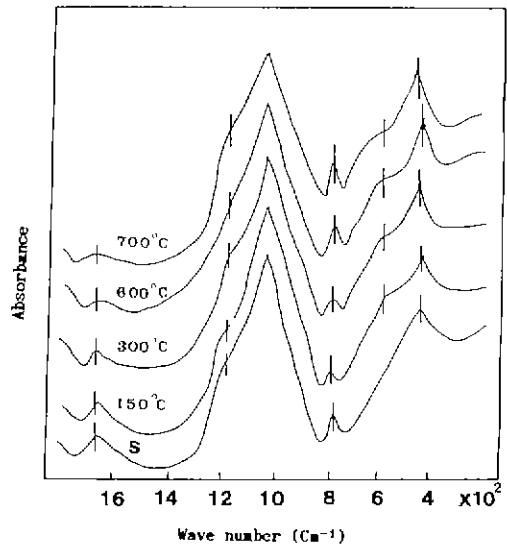


Fig. 3. IR spectra of a 30Z gel at various temperature for 2 h.

불완전한 금속 알록사이드의 증발이 일어나지 않기 때문이다⁵⁾.

Fig. 2는 건조겔과 700°C에서 2시간 유지시켜 얻은 다공질 유리의 사진이다. 다공질 유리가 다소 불투명한 것은 겔유리내 세공의 존재로 인하여, 겔유리의 골격과 세공의 굴절을 차이 때문이다.

3.2. 겔의 IR 분석

30Z의 겔과 실리카 겔을 700°C까지 열처리하여 IR 분석을 한 결과를 Fig. 3에 보이며, 각 흡수대에 대한 조사 결과를 Table 3에 실었다.

Table 3. Position of the Observed Frequencies in the IR Spectra and Their Possible Assignment

Approximate Frequency (cm ⁻¹)	Assignment
460	Si-O-Si bending vibration
600	Zr-O bonding vibration
800	Si-O-Si symmetric bonding stretching vibration
1080	Si-O-Si asymmetric bonding stretching vibration
1200	Si-O-Si asymmetric bonding stretching vibration
16020	H-O-H deformation vibration

Fig. 3에서 1620 cm⁻¹의 흡수대가 700°C까지 가열한 시료에 미량 남아있는 것은 Si-OH기의 다축합 반응이 완전히 진행되지 않아, 이로부터 생성된 축합수가 겔의 내부에 미량 존재하기 때문이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 1620 cm⁻¹의 흡수대는 감소하고, 1200, 1080, 800 및 460 cm⁻¹ 흡수대의 피크 강도는 증가하는데, 이는 겔내에 SiO₂ 결합량이 증가하여 SiO₂의 중합화가 형성됨을 의미한다⁴.

TEOS로부터 제조된 실리카 시료(S)와 30Z 시료의 IR 흡수대를 비교하면, 실리카 겔에는 존재하지 않았던 600 cm⁻¹ 부근의 흡수대가 나타나는데, 이는 Zr⁴⁺이온이 SiO₂그룹의 망목구조에 침입형으로 존재하여 나타나는 흡수대이다¹²⁾. 따라서, 겔내에는 Si-O 결합 뿐만 아니라, Zr-O 결합도 존재하여 내알칼리성을 나타내게 된다.

일반적으로, 금속 알콕사이드를 이용하여 겔을 가열하면, 200~300°C에서도 겔의 내부는 이미 유리 구조와 동등한 구조를 형성하므로, 700°C에서 가열하여 만든

다공체의 내부구조는 유리와 동등한 골격 구조를 이루고 있다¹³⁾.

3.3. 겔의 세공 및 물리적 성질

Table 4에 각각의 온도로 열처리한 30Z 시료의 비표면적, 세공 용적, 기공률, 평균 세공경, 부피 비중, 겔보기 비중과 Vicker's 경도의 값을 보인다.

150°C에서 700°C까지 가열하여 얻은 시료의 비표면적은 380~227 m²/g이며, 세공 용적은 약 0.27~0.09 cm³/g으로 온도의 상승과 함께 탈수·축합반응이 진행되어 그 값이 서서히 감소하였으며, 800°C로 가열하였을 때는 겔내에 존재하는 기공의 소멸로 인해 비표면적, 세공 용적, 기공률과 평균 세공경이 0인 유리로 되었다. 700°C로 가열한 시료의 기공률은 약 19%이며, 평균 세공경은 약 19Å이었다.

700°C로 가열한 시료의 Vicker's 경도가 2.14 GPa로 세공이 존재하지 않는 유리의 4.35 GPa에 비해 현저히 낮다. 이는 다공체의 Vicker's 경도는 다공체를 구성하는 원자들간 결합의 세기보다는 겔내에 존재하는 세공의 영향을 크게 받기 때문이다⁹⁾.

부피 비중은 열처리 온도가 증가함에 따라 그 값이 증가하나, 겔보기 비중은 열처리 온도가 상승하여도 변화없이, 800°C에서 열처리한 세공이 없는 유리의 값(3.20 g/cm³)과 거의 일치하였다. 겔보기 비중은 다공체 기질의 내부구조와 폐기공의 유무에 의존하는 값이나, 겔 다공체에는 폐기공이 함유되어 있지 않고, 또한 IR 분석 결과, 저온에서 열처리한 겔의 구조가 본질적으로 유리의 구조와 동등하기 때문이다⁷⁾.

Table 5에 700°C로 열처리하였을 때, ZrO₂ 첨가량에 따른 비표면적, 세공 용적, 기공률과 평균 세공경의 변화를 보인다. 비표면적, 세공 용적과 기공률은 ZrO₂ 첨가량의 영향을 받으나, 세공경은 약 19Å 정도로 거의 변화가 없었다.

Table 4. Some Properties of 30Z Glasses Heated at the Various Temperature for 2 h

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	P.V (cm ³ /g)	Porosity (%)	M.P.R (Å)	B.D (g/cm ³)	A.D (g/cm ³)	V.H (GPa)
150	380	0.269	42.4	34.7	1.54	3.01	1.52
300	332	0.184	36.3	28.4	1.79	3.12	1.70
600	265	0.122	24.4	21.5	1.96	3.10	1.84
700	227	0.094	19.2	18.7	2.50	3.18	2.14
800	0	0	0	0	3.20	3.20	4.35

S.S.A: Specific Surface Area, P.V: Pore volume, M.P.R: Mean Pore Radius, B.D: Bulk Density, A.D: Apparent Density, V.H: Vicker's Hardness.

Table 5. Pore Characteristic of the ZrO₂-SiO₂ Glasses at Different Composition at 700°C

Sample	S.S.A (m ² /g)	P.V (cm ³ /g)	Porosity (%)	M.P.R (Å)
10ZrO ₂ ·90SiO ₂	340	0.254	24.3	19.5
20ZrO ₂ ·80SiO ₂	284	0.193	22.5	19.4
30ZrO ₂ ·70SiO ₂	227	0.094	19.2	18.7

S.S.A: Specific Surface Area, P.V: Pore volume, M.P.R: Mean Pore Radius.

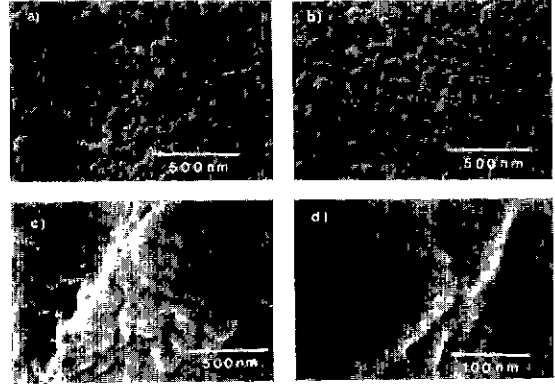


Fig. 5. SEM micrographs of a 30Z gel and a 30Z glass. a) dry a gel at 150°C, b) a gel heated at 300°C, c) a gel heated at 600°C, d) porous glass heated at 700°C

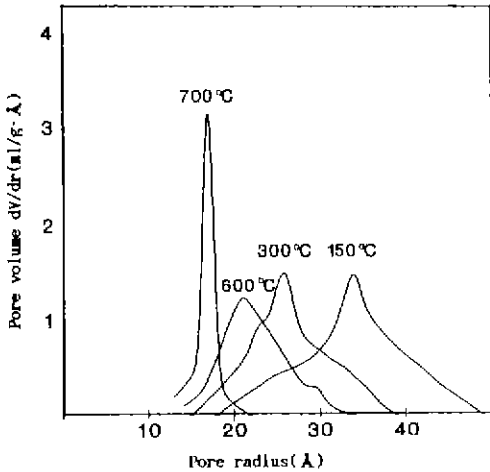


Fig. 4. Pore size distribution curves of a 30Z gel obtained at different temperature.

Fig. 4와 Fig. 5는 30Z의 겔을 각각의 온도로 열처리 하였을 때, 세공경 분포와 미세구조의 사진으로 열처리 온도의 증가에 따라 겔조직이 치밀화되어 세공경이 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 겔내의 기공 소멸로 인한 부피 비중과 Vicker's 경도의 증가로도 설명할 수 있다⁹⁾.

3.4. 다공질 유리의 내알칼리성

Fig. 6에 Vycor형 다공질 유리와 지르코니아의 함량 변화에 따른 ZrO₂-SiO₂계 다공질 유리의 30°C, 2N NaOH 수용액에서의 침식량과 침식시간과의 관계를 보인다. 지르코니아의 함량이 전혀 없는 Vycor형 다공질 유리의 침식속도는 매우 빨라, 20시간 경과 후 완전히 용해되어 알칼리에 대한 내구성이 전혀 없음을 확인되었다. 10 mol% 이상의 지르코니아를 함유한 유리는, 수일간 침적시킨 후에도 거의 중량 감소가 일어나지 않아, 지르코니아가 내알칼리성의 향상에 우수한 효과가 있음을 알 수 있었다.

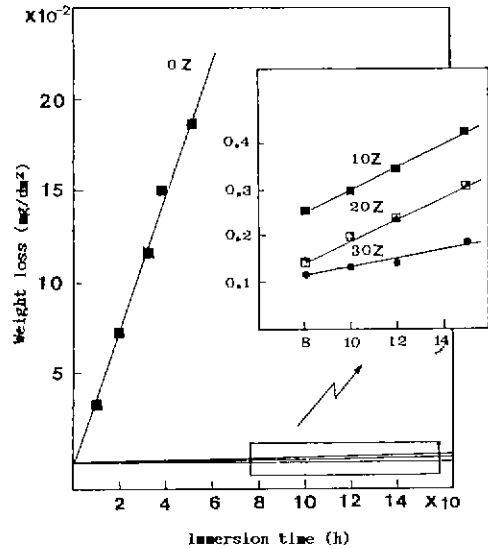


Fig. 6. Weight loss of Vycor glass and ZrO₂ containing porous glasses exposed to 2N NaOH solution at 30°C.

ZrO₂-SiO₂계 유리에서 Zr⁴⁺이온은 실리카 망목구조의 공극에 침입하여, 8개의 산소 이온에 둘러 싸인 층전도가 높은 유리 구조를 형성한다¹²⁾. 이 Zr⁴⁺이온의 도입으로, 다공질 유리를 알칼리 용액에 침적시키면, 그 표면에 Zr이 풍부한 층인 피막을 형성하고, 이 피막이 용액 혹은 유리로부터의 이온의 이동을 방해하여, 유리의 내알칼리성을 높이는 것으로 생각된다¹⁸⁾.

Fig. 7은 30Z계 다공질 유리를 2N NaOH 용액에 150

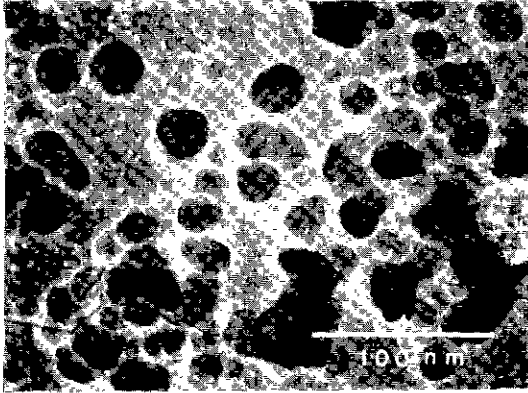


Fig. 7. SEM micrograph of fracture surface of a 30Z glass (2N NaOH, 150 h).

시간 침적시킨 후의 다공질 유리의 파단면 사진이다. 알칼리 용액에 의한 유리의 침식은 유리내 실리카 골격구조의 붕괴와 용해에 의해 진행되나, 지르코니아의 침착량이 증가하면 유리의 표면에 풍부한 Zr층의 형성으로 인해, Fig. 7에서처럼 약간의 실리카 골격의 용해를 보이고 있다.

4. 결 론

TEOS와 $Zr(O \cdot nC_3H_7)_4$ 를 출발물질로 하여 ZrO_2-SiO_2 계 다공질 유리의 제조 조건, 세공과 물리적 성질 및 내알칼리성 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 총 급속 알콕사이드 1 mol에 대하여, 0.03 mol의 HCl, 8 mol의 H_2O 와 40°C의 겔화 온도일 때 균열이 없는 피상의 겔을 얻을 수 있었으며, 얻어진 겔을 세공이 소멸하는 온도보다 낮은 온도인 700°C로 열처리하여 다공질 유리를 얻었다.

2) 열처리 온도의 증가와 함께 세공경, 비표면적과 기공률은 서서히 감소하고, 부피 비중과 Vicker's 경도는 증가하여, 700°C 부근에서 평균 세공경이 약 19Å, 비표면적 227 m²/g, 기공률이 19.2%인 다공체를 얻을 수 있었다. 건조겔 다공체의 내부구조는 IR 분석에 의하여, 이미 유리와 동등한 음이온 망목구조를 형성함을 알았다.

3) 다공질 유리의 내알칼리성은 지르코니아의 함량의 증가와 함께 향상되었다. NaOH 용액에 ZrO_2-SiO_2 계 다공질 유리를 침적시키면, 유리의 표면에 Zr이 풍부한 피막이 형성되어 다공질 유리의 내알칼리성을 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1990년도 문교부 학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

1. 作花齋夫, "多孔質 ガラス," *ガラスの事典*, 214-215, 朝倉書店 (1985).
2. 神谷寛一, 作花齋大外, "ゾル・ゲル法で調製した ZrO_2-SiO_2 系 ガラス의 性質," *ゾルコニア セラミクス*, (5), 39-52 (1989).
3. B.C.H. Steele, J. Drennan and E.P. Butler, "Advances in Ceramics," Vol. 3, edited by A.H. Heuer and W. Hobbs, 286-289, (Am. Ceram. Soci., Columbus, Ohio) (1981).
4. M. Nogami, "Glass Preparation of the ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *J. Non-Cryst. Sol.*, **69**, 415-423 (1985).
5. K. Eguchi, H. Tanaka and T. Yazawa, Preprints of Annual Symposium of Ceramic society of Japan, Part 1, 493-494 (1986).
6. K. Kamiya and S. Sakka, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO_2-SiO_2 and $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ Systems from Metal Alkoxides and their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1765-1777 (1980).
7. K. Kamiya and S. Mabe, "Preparation of Porous ZrO_2-SiO_2 Glasses by the Sol-Gel Method," *日本窯業協會誌*, **12**, 229-234 (1986).
8. M. Nogami, "Alkali Resistance of Porous Glasses in the System ZrO_2-SiO_2 Prepared by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides," *日本窯業協會誌*, **93**(4), 195-200 (1985).
9. D.Y. Shin, S.M. Han and M.K. So, "Glass Preparation of ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **27**(5), 668-676 (1990).
10. J.M. Seo, D.Y. Shin and S.M. Han, "Preparation of Silica Glass Using TMO Solution," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **28**(4), 324-328 (1991).
11. D.Y. Shin and S.M. Han, "Hydrolysis of ZrO_2-SiO_2 System by the Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soci.*, **28**(8), 635-639 (1991).
12. N.M. Bobkova, Zh. S. Tizhovka and N.G. Cherendra, "Structure of Zirconium-Containing Aluminoborosilicate Glasses by IR and EPR Spectroscopy," *J. Appl. Spectr.* **31**, 1556-1558 (1980).
13. S. Sakka, "Glasses and Glass-Ceramics from Gel," *J. Non-Cryst. Sol.*, **73**, 651-660 (1985).