

졸-겔법으로 제조한 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 다공질유리의 세공제어

신대용 · 한상목
강원대학교 재료공학과
(1993년 4월 3일 접수)

Control of Pore Characteristics of Porous Glass in the $ZrO_2 \cdot SiO_2$ System Prepared by the Sol-Gel Method

Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han
Dept. of Materials Engineering, Kangwon National University
(Received April 3, 1993)

요 약

30 mol%의 지르코니아를 함유한 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계 다공질 유리를 금속알콕사이드를 이용한 졸-겔법으로 제조하여 반응인자에 따른 세공의 성질을 조사하였다. 혼합알콕사이드의 가수분해와 중합반응에 의하여 제조된 겔을 700°C의 열처리에 의해 다공질 유리화하였다. 그 결과 반응온도, 물과 염산의 첨가량이 증가할수록, 그리고 알콜의 분자량이 증가할수록 커다란 세공을 가지는 다공질 유리의 제조가 가능하였다. HCl과 H_2O 의 첨가량이 0.3 mol과 4 mol인 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료를 700°C로 열처리 하였을 때, 비표면적은 284 m^2/g , 평균세공반경은 19.4 Å이고 기공률은 22.55%이었으며, 열처리온도에 따라 세공의 성질이 변화하였다.

ABSTRACT

Porous glass in the $ZrO_2 \cdot SiO_2$ system containing up to 30 mol% zirconia were prepared by the sol-gel method from metal alkoxides and their pore characteristics with reaction parameters were investigated. The gels were made by hydrolyzing and condensation of the mixed metal alkoxides and were converted into the porous glass by heating up to 700°C. As a results, the mean pore radius became larger with increasing contents of HCl, H_2O and hydrolysis temperature, and an alcohol with a large molecular weight for making the porous glass. In the case of $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ porous glass with heated at 700°C, HCl and H_2O content was 0.3 mol and 4 mol, the specific surface area was 284 m^2/g , average mean pore radius was about 19.4 Å, porosity was 22.55% and pore characteristics depended on heating temperature.

1. 서 론

다공질 유리는 흡착재, 필터분리막 및 촉매담체로서 널리 사용되고 있다.¹⁾ 현재 다공질 유리의 제조방법으로는 열처리에 의한 분상을 이용하여 화학적으로 약한 유리질의 부분을 산에 용출시키는 방법이 가장 널리 사용되고 있으나²⁾, 이 방법으로는 4 nm 이하의 세공경을 얻기가 곤란하며 다량의 산에 의한 처리가 필요하므로 제조상 번잡하고 제조과정 중 인체에 유해하여 신중한 조작이 요구된다. 또한, 알칼리에 대한 내구성이 요구되는 고온 반응물의 분리 정제나 액체의 성분분리막 등에

이용되는 지르코니아를 출발원료 중에 함유할 경우에는 지르코니아의 높은 용점으로 인하여 유리의 용융 온도를 높일 뿐만 아니라, $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 의 2성분계에서는 용융 후 냉각과정에서 부분결정화가 일어나 용융법으로는 다량의 지르코니아를 함유한 유리의 제조는 불가능하다.³⁾

그러나, 금속알콕사이드의 가수분해와 중합반응을 이용한 졸-겔법에 의하여 용융법으로는 제조할 수 없었던 다량의 지르코니아를 함유한 유리를 저온에서 얻을 수 있게 되었다.⁴⁾ 졸-겔법으로 다공질 유리를 얻으려는 시도는 많이 행하여 졌지만, $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계에 관하여는 Nogami의 연구⁵⁾ 이외에는 거의 미진한 실정이다.

일반적으로 겔의 세공을 제어하기 위하여는 여러 종류의 유기물을 첨가하였는데, 이는 제조공정의 복잡화와 소결시 미반응 유기물의 연소로 인한 겔의 흑화 및 균열의 원인이 되어 투명하고 균질한 겔을 제조하기가 곤란하며, 균일한 세공경을 얻거나 그 재현성의 발현에는 많은 문제점이 제기되고 있다.

졸-겔법으로 제조된 겔은 다공질로서 가열하면 세공이 소실되어 최종적으로 세공이 없는 유리로 변화한다⁶⁾. 이 유리화의 과정과 얻어진 유리의 성질 및 유리화 온도보다 낮은 온도에서의 다공질 유리 제조와 지르코니아 함량에 따른 내알칼리성에 관하여는 이미 보고하였다⁷⁻¹⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 이전의 다공질 유리 제조의 연구를 보다 구체화하기 위하여 졸-겔법의 원료인 H₂O와 촉매 및 알콜 등의 반응인자를 변화하여 피상의 ZrO₂·SiO₂계 겔을 제조한 후, 반응인자에 따른 세공 성질의 변화에 관하여 조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료제조

2.1.1. 합성용액의 조성

지르코니아의 함량과 반응인자인 H₂O와 HCl 및 알콜의 종류를 변화하여 본 실험에서 사용한 조성을 Table 1에 보인다. 출발원료는 Si(OC₂H₅)₄(Tetraethyl orthosilicate, 이하 TEOS라 명명함)(Fluka, Ltd., Swiss), Zr(O·nC₃H₇)₄(Fluka, Ltd., Swiss), 증류수, 촉매로 HCl을 사용하였으며, 용매로 사용되는 알콜은 분자량이 다른 메탄올(CH₃OH), 에탄올(C₂H₅OH), 프로페놀(C₃H₇OH) 및 부탄올(C₄H₉OH)(Fluka, Ltd., Swiss)을 사용하였다.

2.1.2. 용액의 합성 및 겔화

시료의 제조는 출발물질인 알콕사이드의 첨가순서에 따라 두 가지의 방법으로 제조하였다.

첫번째의 제조방법(Method 1)은 가수분해속도가 느린 TEOS의 가수분해를 먼저 행한 후 Zr(O·nC₃H₇)₄를 첨가하여 가수분해를 행하였다. TEOS의 가수분해시 용액의 조성을 TEOS : ROH(R=alkyl기) : H₂O = 1 : 1 : 1 (molar ratio)의 기본조성으로 하고 반응인자인 HCl과 H₂O 및 알콜을 Table 1에 따라 변화하여 알콕사이드용액의 교반을 행하면서 적가하였다. 이 용액에 Zr(O·nC₃H₇)₄ 첨가 후 총 금속알콕사이드 1 mol에 대하여 H₂O와 촉매인 HCl의 첨가량을 알콜의 종류에 따라 Table 1과 같이 변화하여 혼합알콕사이드용액의 가수분해를 행하였다.

두번째의 제조방법(Method 2)은 Zr(O·nC₂H₇)₄와 Si(OC₂H₅)₄를 함께 혼합하고 Table 1에 따라 가수분해에 필요한 절반인 양의 H₂O와 HCl 및 알콜을 종류에 따라 혼합알콕사이드 용액에 서서히 적가하여 교반을 행하며 잔여량의 H₂O와 알콜 및 HCl의 혼합용액을 혼합알콕사이드용액에 첨가하여 가수분해를 행하였다.

용액의 겔화와 열처리는 이전의 보고¹⁰⁾에 따라 행하였으며, 그 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 측정 및 분석

2.2.1. 다공질유리의 조성분석

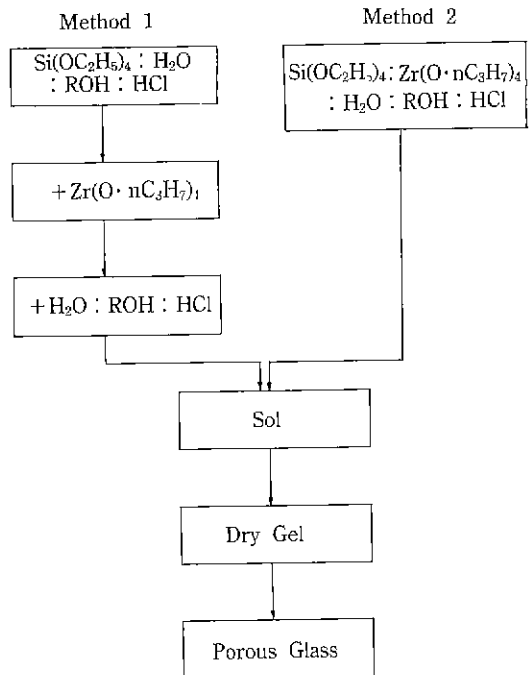


Fig. 1. The procedure for the preparation of a porous glass.

Table 1. Amounts of Starting Materials for the Calculated in the ZrO₂·SiO₂ System

Zr(O·nC ₃ H ₇) ₄ (mol)	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (mol)	A kind of alcohol / (mol)	HCl (mol)	H ₂ O (mol)
0.2	0.8	CH ₃ OH/1	0.3	4
0.1	0.9	C ₂ H ₅ OH/1	0.3~ 0.003	1~8
0.2	0.8	∕	∕	∕
0.3	0.7	∕	∕	∕
0.2	0.8	C ₃ H ₇ OH/1	0.3	4
0.2	0.8	C ₄ H ₉ OH/1	0.3	4

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

2.2.2. 물리적 성질 및 세공성질 측정

겔보기비중과 부피비중은 시료를 진공펌프로 탈기시킨 후 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 겔의 세공성질 측정은 기공률 측정기(Quantachrome사, Autosorb 1, U.S.A.)를 이용하여 N_2 가스 흡탈착에 의한 방법으로 세공의 성질을 측정하였으며, 비표면적은 비표면적 측정기(Micromeritics사, Model220, U.S.A.)를 이용하여 BET방법으로 측정하였다.

2.2.3. 건조겔의 열분석

반응인자에 따른 건조겔의 변화를 관측하고자 건조가 완료된 시료에 대하여 열중량 및 시차열분석을 행하였다. 열분석장치(Rigaku, PTC-10, Japan)를 사용하여 실온에서 $800^\circ C$ 까지 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 가열하였다.

2.2.4. 미세구조 관찰

시료의 파단면에 금을 코팅한 후, 주사전자현미경(Akashi사, SS130, Japan)을 이용하여 미세구조의 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔의 유리화 및 조성

전보¹⁰⁾의 기술에 따라 $150^\circ C$ 에서 탈수와 중·축합반응의 진행을 위하여 4시간의 유지시간을 가지며 유리화 직전의 온도까지 $10^\circ C/hrs$ 의 승온속도로 가열하여 과상의 다공질 유리를 제조하였다.

Method 1과 Method 2로 제조한 시료를 $700^\circ C$ 에서 2시간 가열하여 얻은 유리의 조합조성과 분석조성을 Table 2에 나타내었다. Method 1으로 제조한 시료의 분석조성이 Method 2로 제조한 시료에 비하여 지르코니아의 손실이 작고 균질한 혼합알콕사이드용액을 제조

Table 2. The Calculated Compositions and Analysed Contents of ZrO_2 mole percentage in the $ZrO_2 \cdot SiO_2$ System.(HCl, $H_2O=0.3$, 4 Molar Ratio of Total Alkoxides), Heated at $700^\circ C$)

Calculated composition	Analysed content of ZrO_2	
	Method 1	Method 2
$10ZrO_2 \cdot 90SiO_2$	9.8	9.4
$20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$	19.7	18.4
$30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$	29.8	27.8

할 수 있었다. Method 1으로 제조한 시료는 조합조성과 분석조성의 값이 거의 일치한 결과를 나타내었는데 이는 Method 1이, 즉 총 금속알콕사이드에 대한 H_2O 와 HCl의 첨가량이 4 mol과 0.3 mol일 때 금속알콕사이드의 가수분해가 충분히 진행되어 균질한 수산화물을 형성하여 가수분해가 불완전한 금속알콕사이드의 휘발이 일어나지 않기 때문이다¹¹⁾. 따라서, 본 실험에서는 Method 1을 채택하여 실험을 행하였다.

3.2. 반응인자에 따른 세공 성질

3.2.1. 반응온도에 따른 세공 성질

Table 3에 반응온도에 따른 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료를 $150^\circ C$ 로 열처리한 시료의 비표면적, 세공용적, 평균세공반경, 겔보기비중, 부피비중 및 기공률을 보인다. 반응온도가 높아질수록 세공용적과 평균세공반경은 증가하나 겔보기비중과 부피비중 및 기공률은 별다른 변화를 나타내지 않았다. 본 실험에서는 반응온도가 증가할수록 가수분해와 중합반응이 급속도로 진행되어 겔화시간이 급격히 감소하였으며, 또한 반응온도가 높아질수록 비교적 큰 세공을 가지는 다공질 겔의 제조가 유리하였다.

3.2.2. HCl의 첨가량에 따른 세공 성질

H_2O 의 첨가량이 4 mol인 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료를 $150^\circ C$ 로 열처리하였을 때 촉매인 HCl의 첨가량에 따른 겔의 세공성질을 Table 4에 보인다. HCl의 첨가량이 증가할

Table 3. Variation of the Pore Characteristics of the $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ Gel with Hydrolysis Temperature (HCl, $H_2O=0.3$, 4 mol (Molar Ratio of Total Alkoxides), Heated at $150^\circ C$)

Hydrolysis Temp. ($^\circ C$)	S.S.A. (m^2/g)	P.V. (cm^3/g)	M.P.R. (\AA)	A.D. (g/cm^3)	B.D. (g/cm^3)	Porosity (%)	Gelling Time (hrs.)
30	378	0.265	47	3.10	1.56	43.2	3
40	382	0.274	48	3.09	1.54	42.4	1.2
50	369	0.280	52	3.13	1.52	42.7	0.5

S.S.A.: Specific Surface Area, P.V.: Pore Volume, M.P.R.: Mean Pore Radius, A.D.: Apparent Density, B.D.: Bulk Density

수록 비표면적, 세공용적 및 세공반경 등이 증가하였으나, 부피비중은 감소하였으며 겔보기비중의 값은 거의 변화가 없었다. 일반적으로 NH₄OH의 염기성촉매를 사용하는 것이 커다란 세공을 갖는 겔을 제조하기에 유리하지만, HCl을 사용할 때보다 겔화시간이 현저히 증가하여 본 실험에서는 촉매로서 HCl을 사용하였다. 이는 HCl의 첨가량이 증가할수록(pH<2) 가수분해와 중합반응의 속도가 증가하여 겔내에 커다란 입자의 생성으로 인하여 커다란 세공을 형성하기 때문이다¹⁴. 또한, HCl의 첨가량이 증가할수록 반응온도의 증가와 마찬가지로 겔화시간이 급격히 감소하였으며 겔에는 균열의 발생이 작았는데, 이는 겔내에 존재하는 미반응 물질이 건조겔화 이전에 형성된 커다란 세공을 통하여 휘발하였기 때문으로 생각된다.

3.2.3. H₂O의 첨가량에 따른 세공 성질

HCl의 첨가량이 0.3 mol인 20ZrO₂·80SiO₂시료를 150℃로 열처리하였을 때 H₂O의 첨가량 변화에 따른 세공의

성질 변화를 Table 5에 보인다. H₂O의 첨가량이 증가할수록 비표면적, 세공용적 및 평균세공반경의 크기가 증가하였는데, 이는 H₂O의 첨가량이 증가할수록 HCl 첨가량의 증가와 마찬가지로 가수분해와 중합반응이 촉진되었기 때문이다¹⁴.

3.2.4. 알콜의 종류에 따른 세공 성질

알콜의 종류에 따라 HCl과 H₂O의 첨가량이 0.3 mol과 4 mol인 20ZrO₂·80SiO₂시료를 150℃로 열처리 하였을 때 세공의 성질을 Table 6에 보인다. 용매로서 사용되는 알콜의 첨가에 따른 세공반경 증대 효과로는 첨가하는 용매의 분자량에 따라 세공반경의 크기가 결정되거나 또는 첨가하는 용매의 양에 따라 세공반경이 결정된다¹⁵. Table 7과 같이 본 실험에서는 알콜의 첨가량을 변화하여도 세공반경에는 별 다른 변화가 없으나, 알콜의 분자량이 증가할수록 비표면적, 세공용적, 평균세공반경 및 기공률이 증가하여 커다란 세공을 가지는 다공체를 형성하기 위하여는 분자량이 큰 알콜을 사용하는 것이

Table 4. Variation of the Pore Characteristics of the 20ZrO₂·80SiO₂ Gel with the HCl Used as a Catalyst (H₂O=4 mol(Molar Ratio of Total Alkoxides), Heated at 150℃)

Amount of HCl (mol)	S.S.A. (m ² /g)	P.V. (cm ³ /g)	M.P.R. (Å)	A.D. (g/cm ³)	B.D. (g/cm ³)	Porosity (%)	Gelling Time (hrs.)
0.0003	335	0.189	35	3.08	1.63	34.7	35.4
0.003	350	0.194	38	3.10	1.62	38.3	10.2
0.03	365	0.232	42	3.12	1.55	40.3	3
0.3	378	0.265	47	3.12	1.54	43.2	0.5

Table 5. Variation of the Pore Characteristics of the 20ZrO₂·80SiO₂ Gel with the Amount of H₂O (HCl=0.3 mol (Molar Ratio of Total Alkoxides), Heated at 150℃)

Amount of H ₂ O (mol)	S.S.A. (m ² /g)	P.V. (cm ³ /g)	M.P.R. (Å)	A.D. (g/cm ³)	B.D. (g/cm ³)	Porosity (%)
1	345	0.245	43	3.09	1.59	42.6
2	363	0.256	44	3.10	1.55	41.0
4	378	0.265	47	3.12	1.54	43.2
8	397	0.277	53	3.14	1.56	42.4

Table 6. Variation of the Pore Characteristics of the 20ZrO₂·80SiO₂ Gel with the Amount of ROH Used as a Digestive (HCl, H₂O=0.3 mol, 4 mol (Molar Ratio of Total Alkoxides), Heated at 150℃)

A kind of alcohol	S.S.A. (m ² /g)	P.V. (cm ³ /g)	M.P.R. (Å)	A.D. (g/cm ³)	B.D. (g/cm ³)	Porosity (%)
CH ₃ OH	368	0.245	40	3.11	1.58	40.8
C ₂ H ₅ OH	378	0.265	47	3.12	1.54	43.2
C ₃ H ₇ OH	389	0.269	51	3.12	1.52	46.4
C ₄ H ₉ OH	406	0.276	58	3.11	1.50	48.3

Table 7. Variation of the Pore Characteristics of the $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ Gel with the Amount of C_2H_5OH Used as a Digestive ($HCl, H_2O=0.3$ mol (Molar Ratio of Total Alkoxides). Heated at $150^\circ C$)

Amount of C_2H_5OH (mol)	S.S.A. (m^2/g)	P.V. (cm^3/g)	M.P.R. (\AA)	A.D. (g/cm^3)	B.D. (g/cm^3)	Porosity (%)
1	378	0.265	47	3.12	1.54	43.2
2	383	0.269	49	3.08	1.55	44.6
3	374	0.263	45	3.11	1.52	42.3

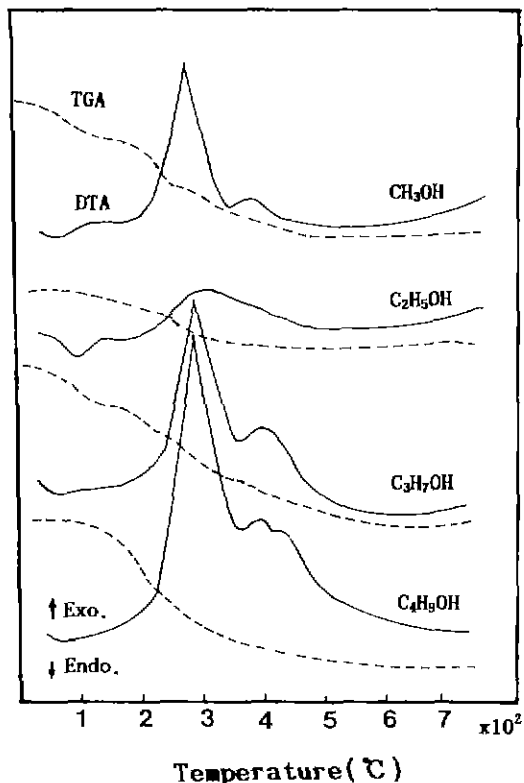


Fig. 2. The TG-DTA curves for $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ gels at various kinds of alcohol ($HCl, H_2O=0.3, 4$ mol (molar ratio of total alkoxides)).

유리하다¹³⁾. H_2O 와 HCl 의 첨가량과 관계없이 본 실험에서는 에탄올을 제외한 모든 알코올의 경우, 겔내에는 졸-겔화의 과정 중 생성된 유기물이 잔류하여 열처리시 균열과 흑화현상이 일어나 투명하고 균질한 겔을 제조하기가 불가능하였다. 알코올의 종류에 따른 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료의 열분석 결과를 Fig. 2에 보인다. Fig. 2에서 에탄올을 제외한 모든 알코올인 경우, 반응 도중에 형성되는 미반응 유기물의 연소로 인하여 $200 \sim 500^\circ C$ 부근의 발열피크와 중량감소를 보인다.

3.2.5. 열처리온도에 따른 세공 성질

Table 8에 HCl 과 H_2O 의 첨가량이 0.3 mol과 4 mol인 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료를 각각의 온도로 열처리하였을 때 시료의 세공성질을 보인다. $150^\circ C$ 에서 $700^\circ C$ 까지 가열하여 얻은 시료의 비표면적은 $378 \sim 284 m^2/g$ 이며 세공용적은 $0.265 \sim 0.193 cm^3/g$ 으로 열처리온도의 상승과 함께 탈수·축합반응이 진행되어 그 값이 서서히 감소하였으며, $800^\circ C$ 로 가열하였을 때는 겔내의 기공의 소멸로 인하여 비표면적, 세공용적, 평균세공반경 및 기공률이 0인 무공화(無孔化)유리로 되었다. $700^\circ C$ 로 가열하여 본 실험에서 제조한 유리의 비표면적은 $284 m^2/g$, 세공용적이 $0.193 cm^3/g$, 평균세공반경이 19.4\AA , 겔보기비중이 $3.21 g/cm^3$, 부피비중이 $2.30 g/cm^3$ 및 기공률이 22.5%이었다. 부피비중은 열처리온도가 증가함에 따라 그 값이 증가하나 겔보기비중은 열처리온도가 증가하여도 거의 변화없이 $800^\circ C$ 로 열처리한 무공화 유리의 겔보기비중의

Table 8. Variation of the Pore Characteristics of the $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ Gel Heated at Various Temperature for 2 hrs ($HCl, H_2O=0.3$ mol, 4 mol (Molar Ratio of Total Alkoxides))

Temperature ($^\circ C$)	S.S.A. (m^2/g)	P.V. (cm^3/g)	M.P.R. (\AA)	A.D. (g/cm^3)	B.D. (g/cm^3)	Porosity (%)
150	378	0.265	47	3.12	1.54	43.2
300	333	0.234	28.4	3.18	1.79	32.6
600	295	0.178	21.5	3.17	1.96	27.5
700	284	0.193	19.4	3.21	2.30	22.5
800	0	0	0	3.12	3.21	0

Table 9. Pore Characteristics of the $ZrO_2 \cdot SiO_2$ Gels with Different Composition at $700^\circ C$ ($HCl, H_2O=0.3, 4 \text{ mol}$ (Molar Ratio of Total Alkoxides))

Composition (mol)	S.S.A. (m^2/g)	P.V. (cm^3/g)	M.P.R. (\AA)	A.D. (g/cm^3)	B.D. (g/cm^3)	Porosity (%)
$10ZrO_2 \cdot 90SiO_2$	340	0.254	19.5	3.18	2.32	24.3
$20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$	284	0.193	19.4	3.21	2.30	22.5
$30ZrO_2 \cdot 70SiO_2$	227	0.094	18.7	3.21	2.65	19.2

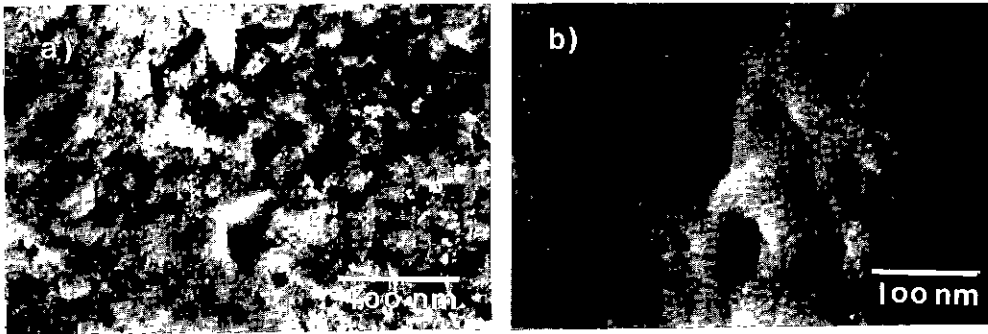


Fig. 3. SEM micrographs of a $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ gel ($HCl, H_2O=0.3, 4 \text{ mol}$ (molar ratio of total alkoxides)). (a) Dry gel, heated at $150^\circ C$ (b) Porous glass, heated at $700^\circ C$

값과 일치하였는데, 이는 겔보기비중이 다공체 기질의 내부구조와 폐기공의 유무에 의존하는 값이나⁹⁾, 겔 다공체에는 폐기공이 존재하지 않고, 또한 이전의 IR분석⁹⁾에서 저온으로 열처리한 겔의 구조가 본질적으로 유리의 구조와 동등하기 때문이다.

3.2.6. 지르코니아 함량에 따른 세공 성질

Table 9에 HCl 과 H_2O 의 첨가량이 0.3 mol과 4 mol인 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 시료를 지르코니아의 함량에 따라 $700^\circ C$ 로 열처리한 시료의 세공성질을 보인다. 비표면적, 세공 용적과 기공률은 지르코니아의 첨가량의 영향을 받으나, 세공반경은 약 19\AA 정도로 거의 변화가 없었다.

3.3. 겔의 미세구조

Fig. 3에 $150^\circ C$ 와 $700^\circ C$ 로 열처리한 시료의 미세구조를 보인다. 열처리온도가 증가함에 따라 겔의 조직이 치밀화되어 세공경이 점차 감소함을 알 수 있는데, 이는 겔내의 기공소멸로 인한 부피비중의 증가와 이전의 보고¹⁰⁾에서 Vicker's 정도의 증가로 설명할 수 있다.

4. 결 론

Method 1에 의하여 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 계 피상의 다공질 유리의 제조시 반응인자에 따른 세공의 성질을 조사한 결과

다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응온도와 HCl 및 H_2O 의 첨가량이 증가할수록 혼합알콕사이드 용액의 가수분해와 중합반응이 촉진되어 겔화시간이 감소하였으며, 얻어진 겔의 비표면적, 세공 반경 및 기공률이 증가하였다.

2) 첨가되는 용매인 알콜의 분자량이 증가할수록 겔의 비표면적 세공경 및 기공률 등이 증가하였다. 그러나 알콜의 첨가량을 증가시킨 경우, 겔의 세공변화에는 별 다른 영향을 미치지 않아 용매인 알콜의 분자량이 증가할수록 커다란 세공을 가지는 겔을 얻을 수 있었다. 또한 H_2O 및 HCl 의 첨가량이 증가하여도 용매로서 C_2H_5OH 를 제외한 경우, 겔내의 미반응 유기물의 존재로 인하여 열처리시 유기물의 연소로 인한 흑화현상 및 균열이 발생하였다.

3) 열처리온도의 증가와 함께 세공경, 비표면적과 기공률은 서서히 감소하나, 부피비중은 서서히 증가하여 $20ZrO_2 \cdot 80SiO_2$ 겔의 경우 $700^\circ C$ 의 열처리시 평균세공반경이 19.4\AA , 비표면적이 $284 m^2/g$, 기공률이 22.5%인 다공질 유리를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. 作花濟夫, “固定化酵素用ガラス”, ガラスの非晶質の科

1. 學, 126~134, 内田老鶴園 (1983).
2. K. Eguchi, H. Tanaka and T. Yazawa, Preprints of Annual Symposium of Ceramics Society of Japan, Part 1, 493~494 (1986).
3. S. Sakka, "Properties of ZrO_2 - SiO_2 Glasses Made by the Sol-Gel Method", *Zirconia Ceramics*, **5**, 39-52 (1985).
4. B.E. Yoldas, "Preparation of Glass and Ceramics from Metal Organic Compounds", *J Mater Sci*, **12**, 1203-1208 (1979).
5. M. Nogami, "Alkali Resistance of Porous Glasses in the System ZrO_2 - SiO_2 Prepared by the Sol-Gel Process form Metal Alkoxides", 日本 窯業協會誌, **93**(4), 195-200 (1985).
6. S. Sakka, "Glasses and Glass-Ceramics from Gel", *J. Non-Cryst Sol.*, **73**, 651-660 (1985).
7. 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. Soc.*, **27**(5), 668-676 (1990).
8. D.Y. Shin, S.M. Han and J.M. Seo "Preparation of Silica Glass Using TMOS Solution", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(4), 324-328 (1991).
9. 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)
10. D.Y. Shin and S.M. Han, "Porous Alkali Resitance Glass Preparation of ZrO_2 - SiO_2 System by the Sol-Gel Method", *J Kor. Ceram. Soci.*, **29**(1), 35-40 (1992).
11. G.W. Scherer, "Structural Evolution of Sol-Gel Glasses", 日本 窯業協會誌, **95**, 31-54 (1987).
12. S. Sato, T. Muraka and T. Suzuki, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-Gel Process Using Water Soluble Polymers as Additives", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4880-4885 (1990).
13. H. Schmidt and H. Schflze, "Principles of Hydrolysis and Condensation and Reaction of Alkoxysillane", *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 1-11 (1984).