

## 솔-젤법에 의한 다공성 실리카 세라믹스의 제조 - H<sub>2</sub>O/TEOS 몰비의 영향 -

이진휘 · 김화중\* · 이 준\*

서울산업대학교 화학공학과, \*전국대학교 공업화학과  
(1997년 1월 27일 접수)

## Porous silica ceramics prepared by sol-gel process - Effect of H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratio -

Jin-Hui Lee, Wha Jung Kim\* and Joon Lee\*

Dept. of Chemical Eng., Seoul National Polytechnic Univ.  
\*Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Kon-Kuk Univ.  
(Received January 27, 1997)

### 요 약

TEOS와 에탄올의 양을 고정하고 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비가 2.6-59.0이 되는 범위에서 염산촉매를 사용하여 다공성 실리카 세라믹을 제조하였다. 서로 다른 조성의 솔 9종을 만든 후 겔화시간 측정, TG/DTA에 의한 건조시료의 열분석 및 FT-IR과 X-ray diffractometer에 의한 중간생성물의 특성분석을 수행하였고 500°C까지 열처리한 시료의 FT-IR에 의한 SiO<sub>2</sub>폴리머 분석, N<sub>2</sub>-adsorption isotherm을 이용한 비표면적과 기공크기분포 조사 및 TEM에 의한 SiO<sub>2</sub>폴리머의 형태와 기공의 변화를 조사하였다. 적용된 조성 및 촉매의 농도에서 최소 겔화반응시간은 TEOS 1몰당 물의 양이 약 11몰에서, 가장 높은 중합도는 약 8-18몰에서, 그리고 가장 큰 비표면적값은 약 11몰에서 보였다. 이것은 물의 양이 약 11몰일 때 중합반응이 가장 빠르게 진행하였음을 의미한다. 결론적으로, 물의 양이 증가함에 따라서 약 11몰까지는 반응이 빠르게 진행되나 그 이상의 물이 사용될 경우 과잉의 물이 반응저해요인으로 작용하여 겔화시간의 지연 및 비표면적의 감소를 보인다.

### ABSTRACT

Porous silica ceramics were prepared(with HCl catalys.) using H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratios of 2.6~59.0, with the EtOH/TEOS ratio fixed. After preparing 9 kinds of sol, the followings were investigated; measurement of the gelation time, thermal analyses by TG/DTA, property analyses of the intermediates by FT-IR and X-ray diffractometry with dried samples, analyses of SiO<sub>2</sub> polymer by FT-IR, the investigation of specific surface area and pore size distribution by N<sub>2</sub>-adsorption isotherm, and structural change of SiO<sub>2</sub> polymer and pore morphology by TEM observation, with samples heat-treated to 500°C. In the concentrations of investigated compositions and catalyst, gelation time showed a minimum at ca. 11 moles of water per one mole of TEOS, the highest degree of polymerization at ca. 8-18 moles, and the largest specific surface area at ca. 11 moles, which means that the polymerization proceeded fastest at ca. 11 moles of water. In conclusion, the more water used, the faster the polymerization reaction up to ca. 11 moles, but more than ca. 11 moles of water caused retardation of gelation and resultant reduction of specific surface area.

**Key words :** Sol-gel process, Porous silica ceramics, H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratio

### 1. 서 론

분리막의 재질은 유기성과 무기성으로 나눌 수 있고, 현재까지는 몇가지 형태의 무기성막이 상용화된 데 불과하나,<sup>1-5)</sup> 무기성막은 유기성막이 갖지 않은 독특한 물

리적 및 화학적 안정성<sup>2, 6, 7)</sup> 때문에 무기성막의 중요성이 점차 증가하고 있다.<sup>7-12)</sup> 이와 같은 장점과 함께 precursor로서 적절한 무기화합물을 선택하고, 제조조건을 용도와 부합시키면, 세라믹 분리막의 물리적, 화학적 및 전기적 성질 등의 수정이 가능하므로 원하는 분리공정

을 수행할 수 있다.<sup>6)</sup>

세라믹분리막의 제조방법은, 화학적침출(chemical leaching), 고체상태소성(solid state sintering) 및 솔-젤 공정(sol-gel process)의 3가지로 분류된다.<sup>3)</sup> 솔-젤공정의 장점은 비교적 낮은 온도에서 세라믹을 만들 수 있고, 입자크기가 균일한 좁은 기공 분포를 갖는 open system이며, 다른 제조방법보다 더 미세한 기공구조를 갖는 filter의 제조가 가능하다는 점 등이다. 솔-젤공정은 박막을 다음과 같은 2가지 기술 즉 alkoxide의 가수분해와 축중합반응을 기본으로 하는 방법과 전해질을 이용하여 무기염류 또는 hydrous metal oxide의 peptization을 활용하는 방법이다.<sup>3,8)</sup>

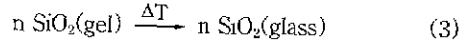
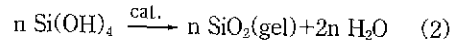
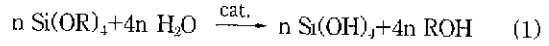
솔-젤법에 의하여 disc의 형태로 분리막을 생산하는 개념이 1928년 Dearing과 Reid에 의하여 처음으로 발표<sup>12)</sup>된 이후, 시도된 실리카 filler의 제조방법을 유형별로 분류하면, 담체에 미세기공을 가진 젤을 부착하여 표면의 기공도를 변화시키는 supported membrane,<sup>13)</sup> 젤 용액을 스트라이프로 통과시키거나,<sup>14)</sup> 높은 비중을 가진 투명한 액체 위에 TEOS와 에탄올의 혼합용액을 띄우는 등의 방법에 의하여 sheet형태의 unsupported membrane을 형성한 경우<sup>15)</sup> 등이 있다.

TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate, Si(OR)<sub>4</sub>), 에탄올(EtOH), 물 및 염산촉매를 사용하여 솔-젤법에 의하여 실리카 세라믹을 합성하여 폴리머의 형태 또는 기공구조를 조사한 연구의 유형은 물의 양에 대한 변화,<sup>14,16-18)</sup> 가수분해와 축중합반응의 속도에 대한 변화,<sup>19)</sup> 시간차를 두고 성분들을 첨가했을 경우 단계별 변화,<sup>20)</sup> 그리고 산 및 염기촉매에 의한 형태의 차이점 비교<sup>18,20,21)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 TEOS와 에탄올의 양을 고정시키고 물의 양이 변화할 때 축중합반응의 속도, 폴리머의 형성 경향 및 기공의 변화 양상을 관련지어 다공성 세라믹을 형성하기 위한 최적 축중합반응조건을 도출하기 위한 실험을 수행하였다. 즉 상기 4종의 성분들을 사용하여 가수분해와 축중합반응에 의한 젤화를 거쳐 건조 및 소성 과정에 의한 실리카 세라믹을 합성하는 데 있어서, 물의 양에 대한 젤화시간, 중합도 및 SiO<sub>2</sub> 폴리머의 형태와 기공의 변화를 분석하여 세라믹 분리막에 이용할 수 있는 실리카재료를 합성하기 위한 기초실험을 수행하였다.

## 2. 솔-젤법의 이론

### 2.1. 가수분해 및 축중합반응

일반적으로 alkoxysilane으로 부터 SiO<sub>2</sub>로 진행되는 반응은 다음 반응식 (1)-(3)과 같이 가수분해, 축중합 및 열처리공정의 3단계 과정을 거친다.<sup>13)</sup>



### 2.2. 촉매 및 물에 대한 영향

가수분해와 중합반응은 촉매에 매우 민감하며 특히 가수분해는 촉매 존재하에서 빠르게 완전하게 일어난다.<sup>22)</sup> 가수분해는 반응매체 중의 물의 확산속도에 의존하며, 중합반응은 큰 organosiloxane분자들의 확산속도에 의존한다.<sup>17)</sup> 형성된 폴리머의 형태와 물리적 성질은 사용된 촉매 즉 산 또는 염기에 따라서 메카니즘과 반응속도가 다르므로 상이하다.

산촉매를 사용한 경우 입자성을 보이지 않는 극히 정교한 미세구조(extremely fine microstructure),<sup>19,23)</sup> 약한 가지의 확장된 연쇄구조(extended, weakly branched chains),<sup>20)</sup> 물의 양을 증가시키에 따라서 원기둥 형태의 좁은 기공크기분포의 기공을 형성<sup>24)</sup> 또는 약한 교차결합의 선형연쇄(weak cross-linking linear chains), 매우 작은 크기의 교차결합된 뭉치형태(very small overlapped clusters) 그리고 고리화(cyclization)를 거쳐 작고 치밀한 구형입자구조<sup>16)</sup>를 갖는다. 반면에 염기촉매를 사용한 경우에는 산촉매의 경우보다 연쇄구조가 더 조밀한 뭉치형태의 불연속적인(discrete, more highly-branched cluster)폴리머를 형성하며,<sup>20)</sup> 중합의 효과가 더 크고, 물의 양이 적은 경우에는 넓은 기공크기분포의 젤이, 중간 정도의 물이 사용된 경우는 이중형태의 크기분포를 갖는 기공구조가 형성된다.<sup>24)</sup>

## 3. 실험

### 3.1. 재료

본 연구에서 사용한 출발원료는 특급의 TEOS(Aldrich Chem.), 99.9%의 에탄올(Formerly James Burrough), 증류수 및 35% 염산(Junsei Chem.)을 사용하였다.

### 3.2. 슬용액의 제조

EtOH/TEOS의 몰비가 7.6(솔 제조시 상분리가 일어나지 않으면서 TEOS에 대한 물의 몰비를 가능한 한 광범위하게 적용하여 슬을 제조할 수 있는 에탄올과 TEOS의 몰비들중 임의로 선정한 값임)에 해당하는 에탄올과 TEOS를 연결한 변의 한 점에서 H<sub>2</sub>O쪽으로 연결한 직선상에 선정한 조성 9개를 Fig. 1에 나타내었고, Table 1은 그 조성이다. 용액의 혼합방법은, TEOS에 해당조성에 상응하는 에탄올양의 1/2을 혼합한 용액에, 증류수와 남은 1/2양의 에탄올 및 HCl을 혼합한 용액을

한 방울씩 가하면서 상온에서 교반하여 술을 만들었다. 촉매로 사용된 염산의 양은 각 조성에 대하여 HCl/TEOS 몰비로써  $6.8 \times 10^{-2}$ , 0.1 및 0.3의 3가지 농도를 사용하였다. 술을 만든 직후 plastic film으로 밀봉하여 40°C 및 60°C의 항온조에서 젤화하였다. 술을 일정한 시간 간격으로 관찰하여 용액의 유동성이 없어진 시기를 용액의 젤화시간으로 하였다.

**3.3. 젤의 숙성 및 건조**

젤화된 시료는 동일 온도에서 젤의 강도를 증진시키기 위하여 24시간 동안 숙성시켰으며, 숙성이 끝난 뒤 용기의 마개에 pin-hole을 뚫어 역시 동일한 온도에서 건조를 시작하였다. Pin-hole의 수를 24시간마다 1개씩 증가시키되, 건조시킨 온도의 조건에 따라 60°C의 경우는 1개, 40°C의 경우는 2개 그리고 20°C의 경우는 3개까

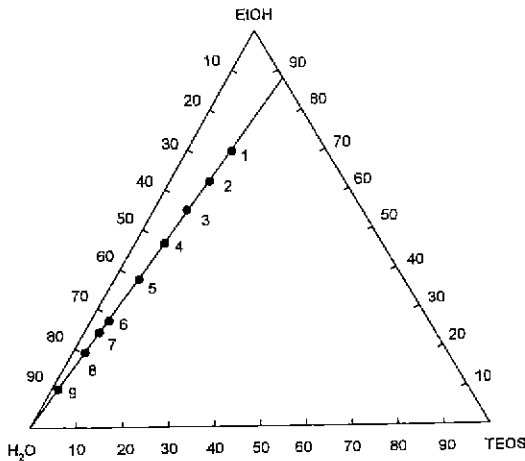


Fig. 1. Investigated composition points on a ternary diagram.

Table 1. Chemical Composition of Solutions.

Sample No.	Mole Ratio			HCl/TEOS*
	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	
1	1	7.6	2.6	$68 \times 10^{-2}$
2	"	"	3.8	
3	"	"	5.3	
4	"	"	7.8	
5	"	"	11.4	
6	"	"	18.1	
7	"	"	22.1	
8	"	"	31.3	
9	"	"	59.0	

\* 3 different concentrations of HCl were used for each experimental run.

지만 뚫어서 비치하였다. 0.02%/day 이하의 감량을 나타내는 시점을 건조가 완료된 것으로 하였다.

**3.4. 건조 젤의 열처리**

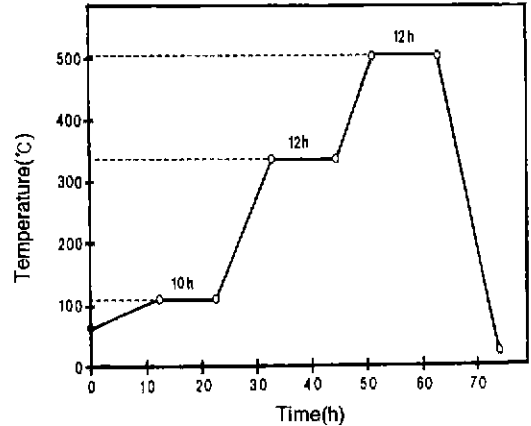


Fig. 2. Heat treatment schedule for dried gels.

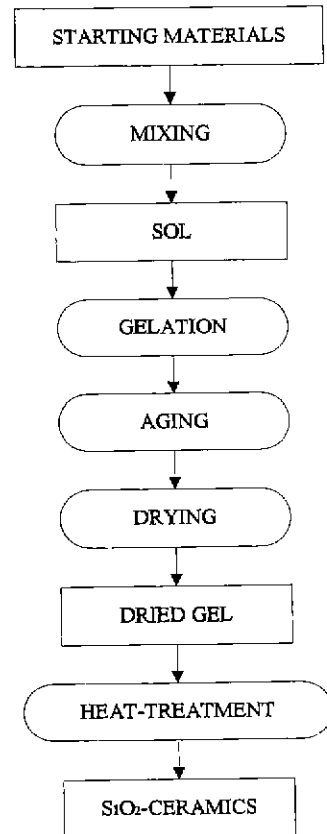


Fig. 3. Schematic diagram of the sample preparation.

건조된 겔을 열처리하여 최종 생성물인 미세기공 실리카 세라믹을 형성하였다. 열처리는 열분석 결과를 근거로 항온에서 일정시간 유지시킬 온도를 결정하고, 건조과정에서의 균열 방지 및 효과적인 기공형성을 위하여 약 0.4°C/min.의 승온속도로 가열하였다. 4.3절, 4.4절 및 4.5절의 분석에 사용된 시료의 가열 상한온도는 기공의 생성 및 소멸온도를 고려하여 500°C로 하였다. Fig. 2는 열처리 공정을, Fig. 3은 전체적인 제조 공정을 나타낸 것이다.

**3.5. 특성분석**

Fig. 1에서 보인 9종의 조성(No. 1-9)에 대한 솔을 만든 후 40° 및 60°C에서 촉매에 의한 겔화시간 측정, 건조 시료에 대한 TG/DTA(Harrop Ind., TA-700, U.S.A.)에 의한 열분석 및 FT-IR(Mattson, Polaris, U.S.A.)과 X-ray diffractometer(Rigaku, D/Max-III, Japan)에 의한 결정학적 특성분석, 500°C까지 열처리한 시료의 FT-IR에 의한 SiO<sub>2</sub> 폴리머분석, N<sub>2</sub>-adsorption isotherm(Micrometrics, Digisorb 2500, U.S.A.)을 이용한 BET식에 의한 비표면적측정과 Kelvin식에 의한 기공크기분포 분석 및 TEM (JEM-200CX, JEOL)에 의한 기공구조를 조사하여 H<sub>2</sub>O/TEOS의 몰비의 변화에 의한 영향을 규명 하였다.

TEM에 의한 관찰을 위하여는 bulk상태의 시료를 유발에서 30분간 갈아 만든 분말시료를 에탄올에 잘 분산시킨 후, 이 용액을 합성수지(ethylene dichloride)를 입힌 구리 그리드(grid)위에 2-3방울 떨어뜨려 충분히 물렸다. 이를 진공 중에서 말려 에탄올을 완전히 제거하고 전도성을 좋게하기 위하여 탄소막을 입힌 후 관찰용 시편으로 사용하였다.

**4. 결과 및 고찰**

**4.1. 겔화시간**

Fig. 1의 삼각도표에 보인 바와같이 에탄올과 TEOS의 몰비를 7.6으로 고정하고 물의 양을 증가시키면서 40° 및 60°C에서 겔화시간을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 사용된 촉매의 농도 범위에서는 촉매의 농도가 증가할수록 겔화시간은 감소하였으며, 촉매의 양과 측정온도에 관계없이 물의 농도가 약 11몰 근처에서 겔화시간이 최저를 나타내었다. 그리고 물의 농도가 2.6몰에서 7.8몰로 증가할 때 겔화시간이 급격하게 감소하다가 11.4몰 근처에서는 서서히 감소하고 이어서 다시 상승하는 데 이러한 현상은 식(1)-(2)에서 보인 바와같이 가수분해 및 축중합에 필요한 물의 이론양이 2몰이며 식(1)에 의하면 1몰의 TEOS를 가수분해하는 데 필요한

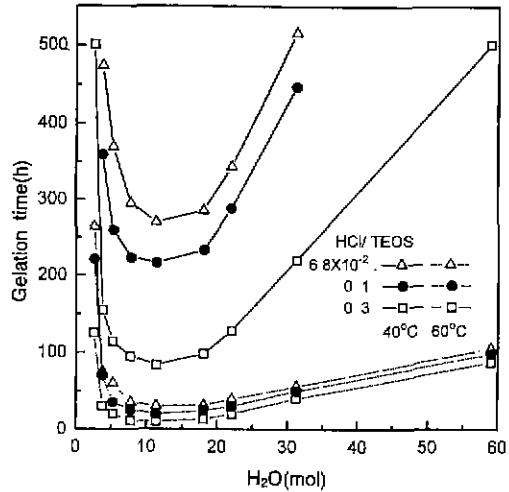


Fig. 4. Effect of moles of H<sub>2</sub>O and HCl concentration on gelation time during the sol-gel transition of TEOS solutions at 40° and 60°C.

물의 이론양이 4몰인 것에 기인한다. 그러나 실제로는 4몰의 물을 사용하여도 가수분해와 축중합 반응이 완결되기는 어려우므로 물의 농도가 약 11몰까지는 겔화가 더욱 가속화되는 것으로 사료된다. 특히 물의 농도가 7.8몰, 11.4몰 및 18.1몰인 경우를 보면 11.4몰을 중심으로 좌우의 변화가 완만한 상승을 보이며 최소의 겔화시간대인 것은 이 부근의 물의 농도범위에서 반응이 가장 원활하기 때문이다. 그러나 그 이상의 물이 사용되는 경우 다시 겔화시간의 급격한 상승을 보이는 것은 말단 -OH간 또는 -OH와 -OR간의 접촉이 용이하여야 폴리머 분자의 연속적인 성장이 가능하나 과잉의 물이 이 말단기들의 접촉을 방해하므로 분자들의 축중합반응이 지연되어 겔화시간의 증가를 초래한 것이다. 물의 농도가 18.1몰 이상일 때 보이는 겔화시간의 급격한 증가는 이와 같은 현상에 기인한 반응속도의 감소 때문이다. 따라서 겔화시간을 최소화하기 위해서는 물의 농도를 적절히 조절하여야 한다.

**4.2. 중간생성물의 화학구조 분석**

솔-겔법으로 제조한 다공성 실리카겔은 가열에 의하여 1)기공내에 포함되어 있는 용매와 수분의 증발: 30°-200°C, 2)잔류유기물의 산화 및 분해: 200°-600°C, 3)입자표면에 있는 Si-OH기의 탈수축합에 의한 Si-O-Si가교의 형성, 4) -OH기의 소멸: 700°-800°C, 5)기공의 폐쇄와 이에 따른 수축 등의 변화를 수반한다. 실리카겔의 경우 400°-500°C에서 작은 기공이, 700°-900°C에서 큰 기공의 붕괴가 일어난다.<sup>8,21,25)</sup>

겔의 건조에 소요되는 시간은 시료에 따라 상이하였

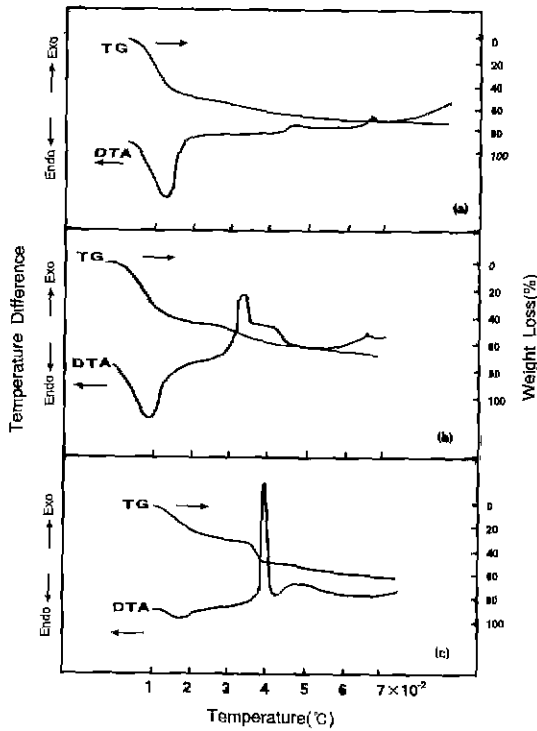


Fig. 5. TG/DTA curves of gel (sample No.4) dried for 140 days at (a) 20°, (b) 40° and (c) 60°C.

으며, Fig. 5는 No. 4 조성의 솔을 20°, 40° 및 60°C의 온도에 비치하여 젤화 후 건조하기까지 140일 경과한 시료에 대한 TG/DTA 결과이다. 반응온도에 따라 차이가 있으나 전반적으로 30°-200°C 부근에서 보이는 급격한 무게감소와 흡열 peak는 알코올 및 물의 증발에 기인하며, 300°-500°C 영역의 무게감소와 발열 peak는 잔류 유기화합물의 열분해에 의한 것이다. 반응온도가 높을수록 더 활발했던 반응에 기인하여 더 큰 peak를 보인다. 700°C 부근의 약한 발열 peak는 말단 -OH기의 분해에 기인하는 것으로 60°C(c)에서 반응된 시료에서는 나타나지 않고, 20°C(a)의 경우가 40°C(b)의 경우보다 더 큰 peak를 보이는 것은 반응온도가 낮을수록 silanol의 소모를 초래하는 축중합 반응이 느리게 일어나는 데 기인한다.

이상에서 논의한 발열 peak들 및 기타 다른 화학종들을 확인하기 위하여 20°, 40° 및 60°C에서 젤화 후 함량이 될 때까지 건조한 또는 열처리한 시료에 대하여 FT-IR spectrum 및 X-ray diffraction에 의한 측정을 수행하였다. Fig. 6(a)에서 보인 FT-IR Spectrum의 20°, 40° 및 60°C는 각각 건조후의 시료를 측정된 결과이다. 주요 흡수대를 좌에서 우측으로 살펴보면 3200-3550 cm<sup>-1</sup>의 넓은 흡수대는 흡착된 화학종과 표면화학종간의

요업학회지

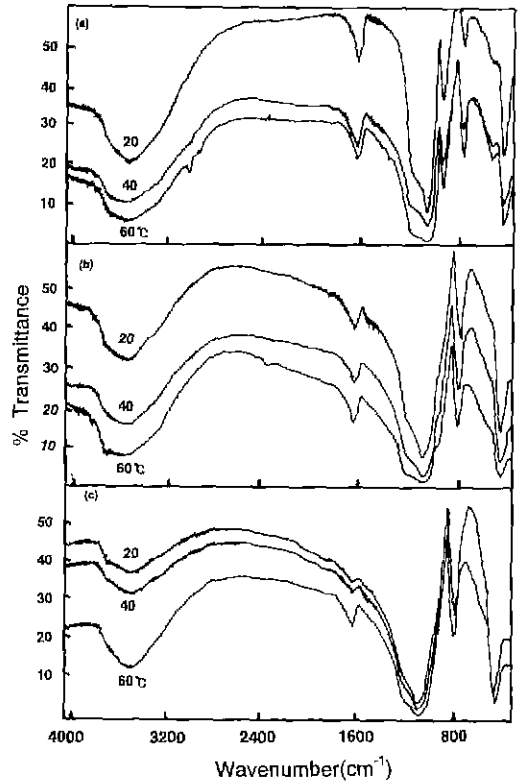


Fig. 6. FT-IR spectrum of gels (a) dried at specified temperatures and further heat-treated to (b) 700° and (c) 800°C.

수소결합에 의한 OH 신축진동, 1640 cm<sup>-1</sup>은 물분자의 H-O-H 굽힘진동, 1180 cm<sup>-1</sup> 및 1090 cm<sup>-1</sup>은 Si-O-Si siloxane의 비대칭 신축진동, 960 cm<sup>-1</sup>은 Si-OH의 신축진동, 800 cm<sup>-1</sup>은 Si-O-Si의 대칭신축진동, 580 cm<sup>-1</sup>은 Si-OH의 신축진동 그리고 470 cm<sup>-1</sup>은 O-Si-O의 굽힘진동에 해당한다.<sup>5,18,21,26-30</sup> 반응온도가 증가할수록 1180 cm<sup>-1</sup> 및 1090 cm<sup>-1</sup>의 더 깊고 넓은 골은 가수분해 및 축합반응이 더 활발히 진행된 데 기인한 Si-O-Si의 생성속도가 더 빨랐기 때문이다. Si-OH의 분해가 700°C 부근에서 일어나는지를 확인하기 위하여 동일 시료에 대하여 20°, 40° 및 60°C에서 생성된 젤을 1°C/min의 속도로 가열하여 700°C에서 약 30분 유지한 시료에 대한 FT-IR spectrum을 Fig. 6(b)에 나타내었다 Si-OH에 해당하는 peak인 960 cm<sup>-1</sup> 및 580 cm<sup>-1</sup>이 Fig. 6(a)에서 보다는 현저하게 줄었으나 약간 남아있음을 볼 수 있고, 800°C까지 가열된 Fig. 6(c)에서는 흔적만을 남기고 완전히 없어진 것으로 보아 Fig. 5(a), (b)에서 보인 700°C 부근의 발열 peak는 Si-OH 중 -OH의 분해온도를 알 수 있다.<sup>5)</sup> 그러나 이 DTA curve의 peak가 위에

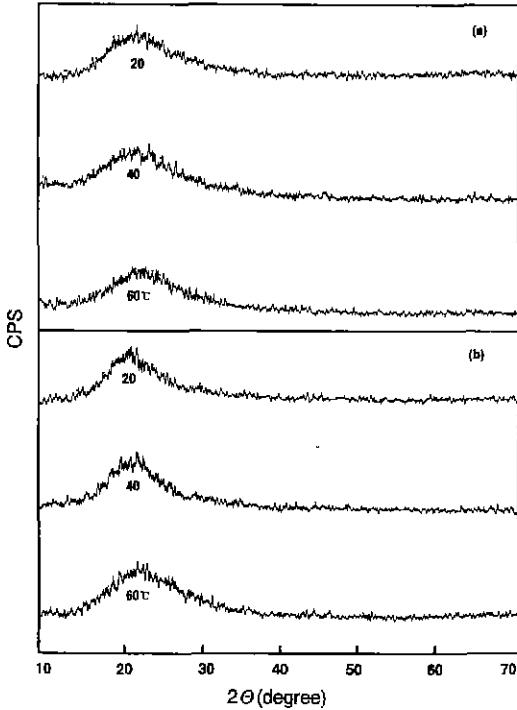


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the gels dried at specified temperatures and heat-treated to (a) 700° and (b) 800°C.

설명된 -OH의 분해가 아니라 SiO<sub>2</sub> 폴리머의 결정화에 기인하는지를 알아보기 위하여, 동일 시료를 700°C 및 800°C까지 동일 조건에서 열처리하여 X-ray diffraction 분석을 하여 Fig. 7(a), (b)에 보였다. 이 경우 모두 전형적인 무정형의 pattern을 보여주고 있다. 이것은 700°C부근의 발열 peak가 Si-OH로부터 -OH의 분해에 기인하기 때문이다.

4.3. 열처리 젤의 FT-IR 분석

9종의 시료를 촉매농도를 동일하게 (HCl/TEOS molar ratio=6.8×10<sup>-2</sup>) 사용하여 Fig. 3의 순서에 따라 처리한 후 적외선 흡수분광분석을 수행한 결과를 Fig. 8에 보였다. 측정 및 도시방법은 KBr로 시료들을 무게비 1/50로 묻혀 측정된 투광도의 scale을 동일하게 하여 시료에 사용된 물의 양 변화 순서대로 보인 것이다.

축중합반응에 의한 SiO<sub>2</sub> 폴리머의 스펙트럼에 해당하는 1180 cm<sup>-1</sup> 및 1090 cm<sup>-1</sup>를 보면 물의 농도가 7.8, 11.4 및 18.1몰인 경우에 가장 골이 깊고 넓은 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 4에서 젤화시간이 최소를 보인 때의 물의 농도 범위와 일치하는 데, 즉 이 범위에서 축중합 반응이 가장 원활했다는 것을 입증한다. 그리고 Si-OH

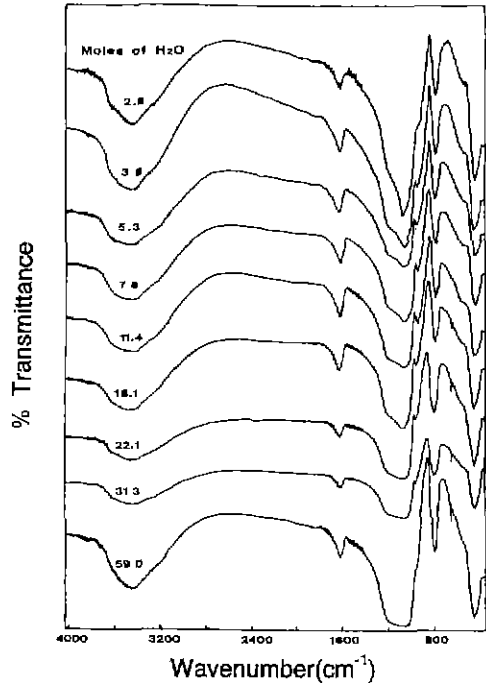


Fig. 8. FT-IR spectra of SiO<sub>2</sub> porous ceramics heat-treated at 500°C, as a function of H<sub>2</sub>O concentrations.

의 스펙트럼에 해당하는 960 cm<sup>-1</sup> 및 580 cm<sup>-1</sup>를 위 3종의 시료에 대하여 비교하면 11.4몰의 경우 960 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 peak가 가장 크며, 580 cm<sup>-1</sup>의 peak도 가장 크고 뚜렷한 shoulder를 갖고 있음을 볼 수 있다. 또한 7.8몰 및 18.1몰의 경우도 해당하는 2개의 peak 및 shoulder가 다른 몰의 농도의 경우보다 비교적 두드러진 것을 볼 수 있는데, 이것은 이 3종류의 물의 농도에서 Si-OH의 생성량이 상대적으로 풍부했다는 것을 의미하며 Si-O-Si 폴리머의 형성이 가장 잘 일어날 수 있는 조건이 형성되었음을 나타낸다.

4.4. N<sub>2</sub>-adsorption isotherm에 의한 pore 분석

Fig. 9는 9종의 시료를 촉매의 농도를 동일하게(HCl/TEOS(molar ratio)=6.8×10<sup>-2</sup>) 사용하여 Fig. 3의 순서에 따라 처리한 후 비표면적을 측정된 결과를 보인 것이다. 그림에서 물의 양이 11.4몰까지 증가함에 따라서 비표면적이 증가하고 그 이상의 물의 농도에서 감소하며, 최대 값을 보이는 범위는 7.8몰, 11.4몰 및 18.1몰이다. 7.8몰까지 비표면적이 급증하며 11.4몰부터 다시 감소하고 있는 현상은 같은 물의 농도에서 젤화시간이 급감하다가 다시 증가하는 양상과 비교할 때 경향이 거의 비슷한 역비례의 양상을 보이는 데, 이것은 폴리머 형성의 조건이 양호해

질수록 젤화시간은 감소하나 비표면적은 증가하고, 조건이 나쁜 경우에는 그 반대일 것이라는 예측과 일치한다.

11.4몰에서 비표면적값이 최대값을 보이는 것은 이 부근의 물의 농도에서 반응이 가장 원활했던 앞의 젤화시간 및 FT-IR의 결과와 일치한다. 11.4몰 이상의 물의 농도에

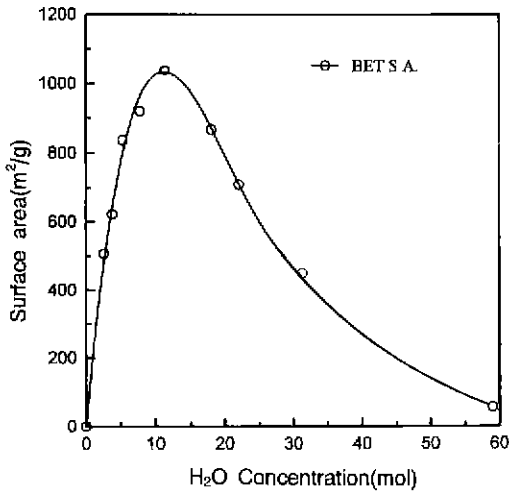


Fig. 9. Specific surface area of heat-treated samples No.1-No.9, with HCl/TEOS(molar ratio)= $6.8 \times 10^{-2}$

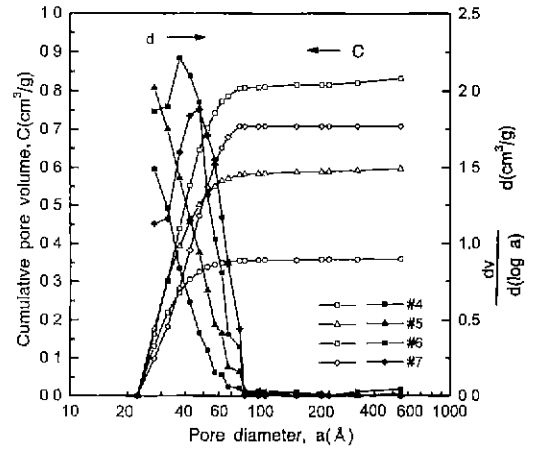


Fig. 10. Cumulative pore volume and pore size distribution of heat-treated samples No.4- No.7, with HCl/TEOS(molar ratio)= $6.8 \times 10^{-2}$

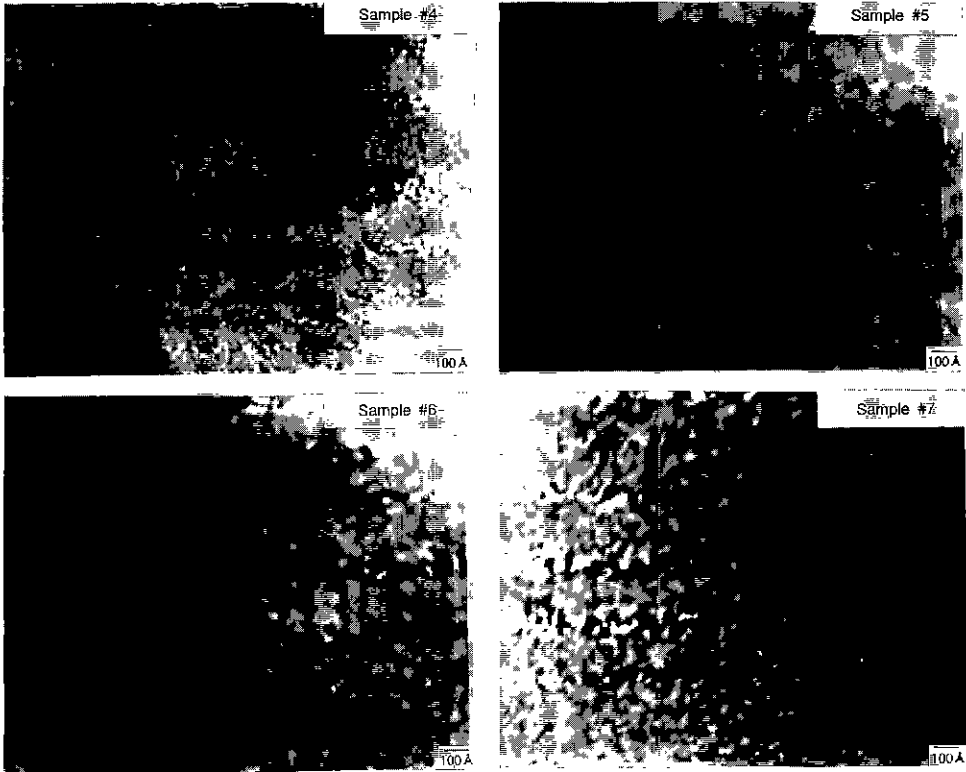


Fig. 11. TEM micrographs of heat-treated samples No 4-No.7, with HCl/TEOS(molar ratio)= $6.8 \times 10^{-2}$ , showing porous native.

서 보이는 비표면적의 감소는 과량의 물에 의한 반응 지연때문이다.

물의 양이 증가함에 따르는 기공부피 및 기공크기의 변화를 알아보기 위하여 Fig. 10에 cumulative pore volume 및 pore size distribution을 보였다. 그림에서 보인 20Å이상의 기공만을 볼 때, 18.1(#6)물까지 물의 양이 증가함에 따라서 기공부피가 증가하고 있는 것은 반응의 원활성과 더불어 약 18물 부근에서 치밀한 구형입자의 생성이 시작되었기 때문이다.<sup>16)</sup> 22.1물(#7)의 경우 18.1물(#6)과 비교할 때 기공의 부피는 다소 감소한 반면 큰 기공이 증가한 것은 과량의 물에 의한 반응지연과 치밀한 구형입자의 생성이 가속화 되었기 때문이다. 11.4물에서 비표면적값이 최대값을 보이는 것(Fig. 9)과 Fig. 10(#5)에서 보이는 다량의 20Å 미만의 작은 기공은 이 부근의 물의 농도에서 반응이 가장 빠르므로 급격하게 형성된 작은 polymer chain에 의한 섬세한 SiO<sub>2</sub>골격(skeleton)사이에 형성된 미세기공에 기인한다.

**4.5. TEM에 의한 pore morphology분석**

Pore를 확인하고, 생성된 SiO<sub>2</sub>폴리머의 형태를 조사하기 위하여 촉매의 농도를 동일하게(HCl/TEOS (molar ratio)=6.8×10<sup>-4</sup>) 사용하여 Fig. 3의 순서에 따라 처리한 후 40만배 배율의 TEM에 의한 관찰을 행하여 Fig. 11에 보였다. 물의 양이 7.8물(#4)의 경우에는 작고 균일한 기공이 형성된 반면 가장 빠른 젤화시간을 보인 11.4물(#5)의 경우 큰 기공을 보이고 있는 것은, 빠른 반응의 특성상 골격이 두텁고 치밀하게 형성되기 전에 반응이 종결됨으로서, 섬세하나 치밀치 못한 교차결합된 뭉치형태(overlapped clusters)의 폴리머들<sup>16)</sup>에 의해서 형성된 기공이다. 이 구조적 차이는 11.4물의 경우가 7.8물에 비하여 20Å이상의 큰 기공이 더 많음을 보이는 Fig. 10과 일치한다. 18.1물(#6)의 경우 과량의 물로 인한 고리화(cyclization)를 거쳐 치밀한 구형입자가 형성되기 시작하여, 11.4물에서 보이는 치밀치 못한 구조가 더 치밀하고 균일하며 큰 기공이 증가된 것을 볼 수 있다. 이것은 18.1물의 경우가 11.4물에 비하여 20Å 이상의 큰 기공이 더 많음을 보이는 Fig. 10과 일치한다. 22.1물(#7)의 경우를 18.1물과 비교하면, 물의 양의 증가가 치밀화도 및 구형 입자의 형성 경향을 높여 더욱 두드러진 입자성을 보이고 있음을 Fig. 11에서 보여주고 있다.

**5. 결 론**

EtOH/TEOS의 물비가 7.6인 경우 물의 양변화에 의한 젤화시간의 변화, 생성물의 변화, SiO<sub>2</sub> 폴리머의 형성 경향, 비표면적 및 기공크기의 변화 그리고 기공의

morphology 변화 등을 알아보기 위하여, H<sub>2</sub>O/TEOS의 물비가 2.6-59.0범위에 있는 9종의 조성에 대하여 열산 촉매를 사용하여 실험을 수행하였다. 젤화시간측정의 경우는 각 조성별 서로 다른 3종의 촉매농도를, TG/DTA, FT-IR, X-ray diffractometer, N<sub>2</sub>-adsorption isotherm 및 TEM측정의 경우는 HCl/TEOS의 물비가 6.8×10<sup>-4</sup>인 촉매농도를 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최소 젤화반응시간은 물의 농도가 약 11물에서, 최대 중합도는 약 8-18물의 범위에서, 최대 비표면적값은 약 11물에서 보였는데, 이것은 약 11물 부근의 물의 농도에서 축중합반응이 가장 빠르게 일어났기 때문이다. 물의 양이 증가함에 비례하여 약 11물까지는 반응의 속도도 증가하나 약 18물 이상의 과도한 양의 물은 반응의 저해요인으로 작용하여 젤화시간의 지연을 가져오며, 치밀한 구형입자의 생성으로 비표면적의 감소를 보인다.

2. 20Å이상의 기공크기를 갖는 기공의 총부피 증가는 물의 양이 약 18물까지, 그리고 작은 기공이 더 큰 기공쪽으로 전이되는 현상은 약 22물까지 지속적으로 진행되었다. 이것은 일정 농도까지의 물의 양 증가가 축중합반응속도의 증가를 야기하여 SiO<sub>2</sub>폴리머의 중합도를 높게 되므로, 미세한 선형 폴리머에 의한 작은 기공은 감소하는 반면 거대 폴리머에 의한 큰 기공은 증가되는 현상과 더불어, 약 18물-22물의 경우에 형성되는 치밀한 구형 폴리머에 기인한다.

**감사의 글**

이 논문은 1995학년도 서울산업대학교 공모과제 학술연구비에 의하여 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

**REFERENCES**

1. H. K. Lonsdale, "The growth of membrane technology," *J. Memb. Sci.*, **10**, 81(1985).
2. A. F. M. Leenaars, K. Keizer and A. J. Burggraaf, "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1077(1984).
3. L. C. Klein and D. Gallagher, "Pore structures of sol-gel silica membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 213, 214(1988).
4. G. R. Gallaher and P. K. T. Liu, "Characterization of ceramic membranes, I Thermal and hydrolytic stabilities of commercial 40Å membranes," *J. Memb. Sci.*, **92**, 29(1994).
5. C. L. Lin, D. L. Flowers and P. K. T. Liu, "Characterization of ceramic membranes, II Modified commercial membranes with pore size under 40Å," *J.*



- Memb. Sci.*, **92**, 45(1994).
6. M. A. Anderson, M. J. Gieselmann and Qunyin Xu, "Titania and alumina ceramic membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 243-246(1988).
  7. H. P. Hsieh, R. R. Bhave and H. L. Fleming, "Microporous alumina membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 221(1988).
  8. A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard and L. Cot, "Silica membranes by the sol-gel process," *J. Memb. Sci.*, **44**, 289, 294(1989).
  9. A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques," *J. Memb. Sci.*, **39**, 203, 204(1988).
  10. R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekking, K. Keizer and A. J. Burggraaf, "Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques," *J. Memb. Sci.*, **99**, 57(1995).
  11. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Experimental studies on pore size change of porous ceramic membranes after modification," *J. Memb. Sci.*, **79**, 65(1993).
  12. A. W. Dearing and E. E. Reid, "Alkyl orthosilicate," *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 3058(1928).
  13. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of SiO<sub>2</sub>-membranes from alkoxysilanes on porous supports," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 261(1984).
  14. S. Sakka and K. Kamiya, "The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31(1982).
  15. D. Gallagher and L. C. Klein, "Silica membranes by the sol-gel process," *J. Col. Interface Sci.*, **109**(1), 40(1986).
  16. I. Strawbridge, A. F. Craievich and P. F. James, "The effect of the H<sub>2</sub>O/TEOS ratio on the structure of gels derived by the acid catalysed hydrolysis of tetraethoxysilane," *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 139-157(1985).
  17. B. E. Yoldas, "Hydrolytic polycondensation of alkoxysilanes and modification of polymerization reactions," *J. Polym. Sci.*, Part A: Polymer Chemistry, **24**, 3475-3479, 3487(1986).
  18. Jae Chul Ro and In Jae Chung, "Structures and properties of silica gels prepared by the sol-gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **130**, 8, 10(1991).
  19. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Shaefer and C. S. Ashley, "Sol-gel transition in simple silicates," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 47(1982).
  20. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Shaefer, R. A. As-sink, B. D. Kay and C. S. Ashley, "Sol-gel transition in simple silicates II," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 50(1984).
  21. J. Y. Ying and J. B. Benziger, "Structure tailoring of alkoxide silica," *J. Non-Cryst. Solids*, **147&148**, 222-224(1992).
  22. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Filters and membranes by the sol-gel process," Sol-Gel Science, 108, 116, Academic Press, Inc. San Diego, CA, U.S.A. (1990).
  23. N. Nogami and Y. Moriya, "Glass formation through hydrolysis of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> with NH<sub>4</sub>OH and HCl solution," *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 191(1980).
  24. L. C. Klein, "Filters and membranes by the sol-gel Process," Sol-Gel technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty shapes, 389, Noyes Publications, NJ, U.S.A.(1988).
  25. M. Yamane, S. Aso, S. Okano and T. Sakaino, "Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel," *J. Mater. Sci.*, **14**, 607(1979).
  26. D. Niznansky and J. L. Rehspringer, "Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to evolution and gel aging," *J. Non-Cryst. Solids*, **180**, 193(1995).
  27. H. H. W. Moenke, The infrared spectra of minerals, V. C. Farmer, 365, The Mineralogical Society, London(1974).
  28. D. L. Wood and E. M. Rabinovoch, "Heat evolution, light scattering, and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 199(1989).
  29. H. A. Benesi and A. C. Jones, "An infrared study of the water-silica gel system," *J. Phys. Chem.*, **63**, 179(1959).
  30. R. S. McDonald, "Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **62**, 1168(1958).