특 집

졸-겔 공정을 통한 세라믹 물질의 합성 (반응 메카니즘적 고찰)

박 동 곤

1. 서 론

1.1 세라믹 공학의 한 지류

최근 국내외의 세라믹 신소재에 관련된 논문이나 서적들의 주제를 보면 졸-겔 공정에 관련된 것들이 갑자기 증가하는 추세를 볼 수 있다. 얼핏 생각하면 졸-겔 화학이라는 영역이 최근들어 새로이 대두되어, 서서히 자신의 독립적인 자리를 굳혀가고 있는 학문의 한 새로운 영역이라고 여길지 모르나, 사실은 태고부터 축적해 온 '세라믹'이라는 학문영역의 한 연장선상에 있는 것에 불과하다고 볼 수 있다. 이러한 측면을 나타내는 개념도를 **그림 1**에 보여주고 있다.

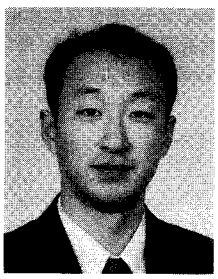
1.2 분자단위의 '흙'

어느 토기장이가 흙을 빚어 옹기를 만드는 과정을 연상해 보자. 토기장이가 사용하는 재료는 흙과 물과, 그리고 불이다. 우선 그는 강의 하구나 늪지에 있는 흙을 채취하여 적당량의 물과 섞어 반죽을 만들 것이다(수화반응). 그리고, 그 반죽을 사용하여 일정한 형태, 예를 들어 하나의 그릇을 만든 후, 잘 부서지지 않도록 응달에서 말릴 것이다(응축반응/건조). 이내 그는 다 건조된 딱딱한 토기를 화로에 넣고 불을 지펴서, 상당한 충격에도 부서지지 않도록 강도를 더하여(가열) 마침내 마지막 제품인 사기그릇을 만들어 낸다. 경험에 의해 채득된 어찌보면 아주 원시적으로 보일 수도 있는 공정이지만, 졸-겔 공정에서 적용하는 원리와 근본적으로 전혀 다를 것이 없다는 사실을 알아야 한다.

토기장이가 그릇을 빚어내는 공정이나 졸-겔 반응을 통하여 특정한 생산품을 만들어내는 공정이나 모두 동일한 원리 위에서 공정을 수행하는데, 근본적인 차이점은 사용하는 흙의 규모가 다르다는 것 뿐이다. 토기를 만드는 흙은 주로 층상복합산화물로서, 강물과 함께 유입된 콜로이드성 입자들이 바닷물의 전해질과 만나면서 서로 엉겨 하구에 쌓인 침적토들로서, 크기가 적어도 1 ㎛보다 큰 알갱이들로 이루어져 있다. 반면에 졸-겔 공정에서 사용하는 반응물들은 용매에 녹아있는 1 nm 이하의 크기를 갖는 분자단위의 화합물들이다. 반응물(즉, 거대입자인 흙이나 혹은 분자단위의 화합물)과 물이 반응하여 금속 주위에 히드록시(-OH) 작용기를 형성하는 수화반응(hydrolysis)과, 뒤을 이어 두개의 히드록시 작용기로부터 하나의 물분자가 빠지는 동시에 금속-산소간 결합을 형성하는 축합반응(condensation)을 거쳐서, 반응물과 반응물이 서로 연결되어 자라나는 과정은 위의 두 극단적인 예에서 모두 동일하다고 볼 수 있는 것이다. 따라서, 반응물의 크기에 있어서 입자단위와 분자단위라는 근본적 차이가 있다는 것을 염두에 두면, 졸-겔 공정에 관련된 대부분의 지식들은 쉽게 이해할 수 있다.

1.3 졸-겔 공정의 장단점

그렇다면, 왜 고전적 세라믹 공정과 졸-겔 공정이 동일한 원리하에서 수행되는데도 불구하고 졸-겔 공정에 대한 관심이 높아지고 있는 것인가. 그것은 바로 반응물의 크기가 작아짐에 따라 얻게 되는 부가적인 이득 때문이다. 그와 같은 이득을 **표 1**에 요약하여 보여주고 있다.



박동곤
1979~1983 고려대학교 화학과(B.S)
1985~1987 고려대학교 화학과(M.S)
1988~1994 미국 Cornell대학 화학과 (Ph.D)
1994~현재 숙명여자대학교 화학과

Synthesis of Ceramic Materials via Sol-Gel Processing(Mechanistic Viewpoint)

숙명여자대학교 이과대학 화학과(Dong Gon Park, Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Chungpa-dong 2-ka, Yongsan-ku, Seoul 140-742, Korea)

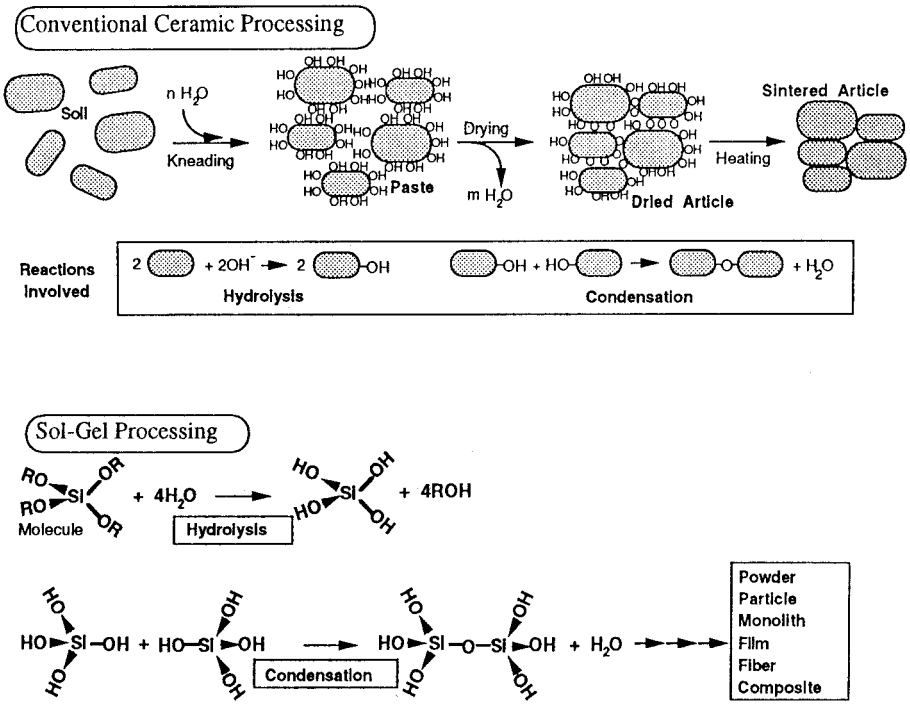


그림 1. 고전적인 세라믹 공정과 졸-겔 공정을 비교하는 개념도. 공정에 관여되는 화학반응은 기본적으로 수화반응과 축합반응으로서 두 공정 모두에서 동일하다. 근본적인 차이점은 반응물의 성격으로, 전자는 거대입자단위이며 후자는 분자단위의 화합물이다.

표 1. 고전적 세라믹 공정에 대하여 졸-겔 공정이 갖는 장점과 단점

장점	최종 생산품이 갖는 불순물의 양을 최소화할 수 있다(높은 순도). 2개 이상의 성분을 갖는 경우(multicomponent), 높은 화학적 균일성을 달성할 수 있다. 단상의 결정성 화합물을 낮은 온도에서 합성할 수 있다. 박막, 섬유, 나노입자, 복합물 등의 특별한 형상의 생산품을 제조할 수 있다.
단점	반응물의 가격이 비싸다. 생산품의 크기가 작은 크기에 제한된다. 생산공정에서 큰 수축률 및 균열을 고려하여야 한다. 반응물을 다루는데 있어서 특별한 합성 기술을 요한다.

고전적인 세라믹 공정에서는 그 반응물을 자연으로부터 얻는다. 따라서, 불가항력적으로 다양한 종류의 불순물들이 함께 유입되며 이를 원천적으로 배제하기가 쉽지 않다. 반면, 졸-겔 공정에서는 분자단위의 반응물을 사용하기 때문에 애초에 순수한 화합물을 사용하면, 매우 높은 순도의 최종 생산품을 얻을 수 있다.

또한, 최초 사용하는 반응물이 분자단위일 뿐만 아니라, 건조겔(xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응들이 용액상에서 진행되기 때문에, 생성물로 얻는 건조된 겔과 이로부터 얻는 고체상의 생산품은 매우 균일한 조성을 가지고 있게 된다. 특히, 혼합된 여러 종류의 반응물들로부터 한 종류의 생성물을 만들고자 할 경우(multicomponent system), 고전적인 방법에서는 조성의 균일성이 확보되지 않기 때문에 확산장벽(diffusion barrier)을 극복하기 위하여 높은 온도로 가열하는 과정이 필수적인 반면, 졸-겔 공정을 통하여 합성한 건조겔의 경우에는 각 구성 성분들이 균일하게 분포되므로 확산장벽이 배제되고, 고전적 방법에 비하여 훨씬 낮은 온도에서도 단시간내에 원하는 생성물을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

고전적 방법에서의 반응물은 적어도 1 μm보다 큰 입자들을 기초로 하기 때문에 비교적 크기가 큰 단일체(monolith)만을 얻을 수 있는 반면, 졸-겔 공정에서는 중간 생성물의 크기를 매우 작게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 그 전체 형상을 입자, 섬유, 격자 등 여러 다른 형태로 구사할 수 있기 때문에, **그림 2**에서 예시한 것과 같이, 고전적 방법에서 만드는 단일체(monolith)뿐만 아니라, 박막(thin film), 섬유(fiber), 입자(particle), 나노입자(nano-particle), 복합물(composite) 등 다양한 종류의 생산품을 얻을 수 있다.

반면, 반응물의 가격이 비싸고, 생산품의 규격이 매우 작은 단점들도 안고 있는데, 단일체일 경우 약 1 mm 정도, 박막일 경우에는 약 1 μm 정도의 두께가 실질적 한도이며, 그 한도 이상의 규모에서는 균열, 불균일 등의 제반 문제점을 발생한다. 또한 건조과정에서 균열이 잘 생기고, 수축현상이 심하며, 기계적 강도가 낮은 것은 졸-겔 공정이 안고 있는 치명적인 단점들로서, 비교적 많

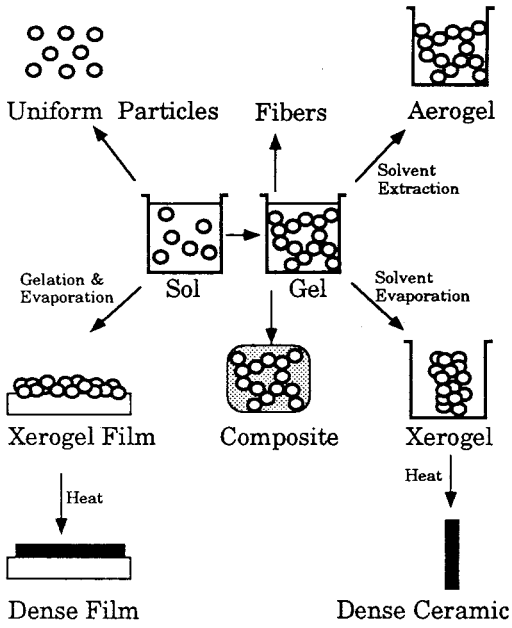


그림 2. 졸-겔 반응을 거쳐 합성한 졸상태나 겔상태를 전구체로 하여 제조할 수 있는 각종 다른 형상의 생산품들. 고전적 세라믹 공정과는 대조적으로 졸-겔 공정을 통하여서는 다양한 형상의 최종 생산품들을 얻을 수 있다. 그러나, 보통의 경우, 생산품의 크기가 작은 경우에만 (단일체는 ~1 mm, 박막은 ~1 μm 의 두께) 원하는 형태의 생산품을 얻을 수 있다는 한계점이 있다.

은 연구결과들이 발표되고 있는데 반하여, 실질적으로 사업화된 공정은 상대적으로 많지 않은 것은 바로 이러한 단점을 완전히 극복하지 못하였기 때문이다. 또한 비록 순도가 높은 반응물을 사용하더라도 생성물에 남은 유기 잔여물은 결국 열처리 과정에서 탄소잔여물을 남기는 결과를 가져오는 단점도 안고 있다.

1.4 규소화합물이 중심

졸-겔 화학이 적용될 수 있는 물질은 그 범위가 매우 광범위하여 대부분의 금속에 대하여 모두 적용할 수 있으나, 반응성의 차이 때문에 규소(Si)에 관련된 화학이 가장 심도있게 연구되어 있다. 규소는 다른 금속들과 비교하면 전기양성도가 낮아서 수화반응과 응축반응이 비교적 느리게 진행되기 때문에 반응을 조절하기가 용이하다. 따라서, 풍부한 연구결과가 규소를 포함하는 물질들에 대하여 축적되어 있으며, 비교적 잘 체계화되어 있는 편이다.[1] 따라서, 본 글에서 다루는 반응 메카니즘에 관한 서술들은 주로 규소의 산화물인 실리카의 합성에 초점을 맞춘 일면이라는 것을 미리 지적한다. 또한 이들 메카니즘적 서술들은 주로 규소의 단일계(single component system)에 관련된 것들이라는 것을 미리 지적한다. 규소 이외의 물질에 대한 졸-겔 반응, 특히 복합금속 산화물을 합성하기 위한 복합계에서의 졸-겔 공정들에 대한 메카니즘적 이해는 매우 부족한 상태로서, 이 부분에 대해서는 아직도 연구되어야 할 과제들이 산적해 있다고 보아야 한다.

2. 수용액상 졸-겔 화학

2.1 수화반응과 축합반응

이해를 돕기 위하여 졸-겔 화학의 영역을 크게 두 부분으로 나눈다면, 수용액상에서의 졸-겔 화학과 알코올 용액상에서의 졸-겔 화학으로 나눌 수 있다. 앞서 소개하였듯이 수용액상에서의 졸-겔 화학은 마치 토기를 만드는 것과 동일한 과정을 거친다. 단지 반응물이 분자단위로 부터 시작한다는 차이가 있을 뿐이다.

그 한 예로서 실리케이트의 수용성염인 Na_2SiO_3를 물에 녹이는 예를 들 수 있다. 실리케이트의 염을 물에 녹여 만든 실리케이트 수용액에 산을 가하여 산도를 조절하면, 다음에 나타낸 수화반응 (1)에 의하여 silicic acid를 형성하게 되며, 이 silicic acid가 졸-겔 반응에 있어서의 분자단위 반응물로서, 이를 단위체(monomer)로 하여 중합화(polymerization)가 일어나게 되는 것이다.

$$Na_2SiO_3 + H_2O + 2HCl \longrightarrow \underset{\text{silicic acid}}{Si(OH)_4} + 2NaCl \quad (1)$$

$$2Si(OH)_4 \longrightarrow (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \quad (2)$$

이렇게 형성된 silicic acid 단위체는 다른 단위체와 반응 (2)에 나타낸 축합반응을 거치면서 이합체(dimer)가 되고, 이어 소중합체(oligomer)를 거쳐 중합체(polymer)로 커지게 된다. 긴 사슬형태의 중합체로 커지는 유기고분자 반응에서와는 달리, ≡Si-O-Si≡ 단위를 최대화하고, ≡Si-OH 단위를 최소화하려는 경향성 때문에 규소의 경우에는 내부축합반응(internal-condensation)에 의하여 고리상 중합체를 형성하게 되며, 반응이 계속됨에 따라 삼차원의 입자로 자라나게 된다.

2.2 반응 메카니즘

수용액상에서의 반응을 가장 크게 좌우하는 요소는 용액의 산도와 전해질의 첨가여부이다. 어느정도 자란 실리카 입자의 표면전하가 영이 되는 산도는 pH가 약 2정도 되는 강한 산성 영역으로, 이를 영전하점 즉 PZC(point of zero charge)라 한다. 용액 중의 silicic acid가 중합화되는 반응은 이 영전하점을 중심으로 두가지 다른 메카니즘을 따라 일어나는데, pH=2.5 이상의 산도에서는 반응 (3)과 (4)에서와 같이 OH^-이온이 관여하는 축합반응을 거쳐서 일어난다.

$$\equiv Si\text{-}OH + OH^- \longrightarrow \equiv Si\text{-}O^- + H_2O \quad (3)$$

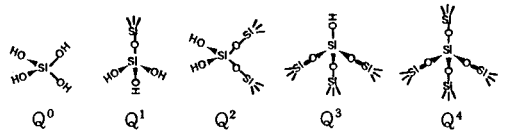


그림 3. Silicic acid가 축합반응을 통하여 siloxane결합(≡Si−O−Si≡)을 형성함에 따라 Si 주변의 환경이 바뀌는 예들과 그들에 대한 표기법. 중합도가 커짐에 따라 Si 주변의 환경은 Q^0에서 Q^4로 간다. 중합도가 커질수록 silanol, 즉 ≡Si−OH의 산도는 증가하여 쉽게 ≡Si−O^-로 이온화한다.

$$\equiv Si\text{-}O^- + HO\text{-}Si\equiv \longrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + OH^- \quad (4)$$

축합반응에 의해서 형성된 ≡Si-O-Si≡ siloxane 결합의 개수에 따라 각 규소의 주변환경을 Q^0, Q^1, Q^2, Q^3, 그리고 Q^4로 구별하는데, 이때 위첨자는 **그림 3**의 예들에서 보는 것과 같이 규소 주위의 ≡Si-O-Si≡ 결합의 개수를 나타낸다. 위 (3)번 반응의 반응물 중 하나인 ≡Si-OH의 경우, 수소에 비하여 규소가 더 전자친화적이기 때문에 silanol, 즉 ≡Si-OH의 산도는 $Q^0<Q^1<Q^2<Q^3$의 순서로 커진다. 이는 응축반응이 이미 상당히 진행되어 (규소 주변환경은 Q^3로 간다) 중합체가 된 입자가 단량체보다 (규소 주변환경은 Q^0) 더 쉽게 양성자를 잃고 음이온이 된다는 것을 의미한다. 따라서, 단량체가 중합체로 커짐에 따라 그 표면은 더욱 많은 음이온으로 덮이게 되고, 여기에 전하적으로 중성인 단량체, 이합체, 상대적으로 덩치가 작은 소중합체(oligomer)들이 더해지면서 입자는 자라게 된다.

이러한 졸-겔 반응에서의 중합화에 있어서 유기고분자 반응에서와는 근본적으로 다른 차이점 한가지를 항상 염두에 두어야 하는데, 그것은 위 모든 반응들의 역반응이 진행되고 있다는 점이다. 합성된 유기고분자 물질과는 달리, 위에서 생성된 입자들은 생성된 상태 그대로 안정하게 있는 것이 아니라, 반응 (3)과 (4)의 역반응에 의해서 다시 용매속으로 녹아 들어가고 있다는 점이다. 이러한 과정을 용해(dissolution)라 하며, 생성된 실리카 입자가 용매에 대한 용해도(solubility)를 가지고 있다고 표현한다. 이러한 실리카 입자의 용해도는 입자표면의 곡률(curvature)에 비례하는데, 곡률이 클수록 큰 용해도를 갖는다. 다시 말해, 입자의 크기가 작을수록 용해도는 커진다. 입자가 커지다가 그 직경이 약 100 nm에 달하면 용해도는 매우 작아져서 위 반응의 역반응들에 의한 영향은 작아진다. 이러한 입자크기에 따른 용해도의 차이에 의하여 일어나는 현상이 소위 Ostwald ripening이다. 이는, 용액내에 여러 다른 크기의 입자들이 독립적으로 존재할 때, 작은 입자들은 그 용해도가 크기 때문에 녹아서 계속 단량체를 용액 중으로 공급하고, 그 단량체들은 다시 큰 입자들과 반응하여, 결국 용액내에 존재하는 입자의 수는 감소하고 남아 있는 입자의 크기는 증가하는 현상을 말한다.

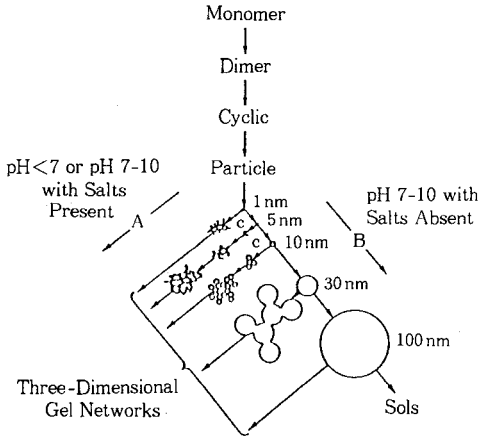


그림 4. 수용액상 졸-겔 공정을 통하여 여러 다른 형상의 실리카졸과 실리카겔을 합성하는 개념도. 용액의 산도가 pH<7인 경우에는 겔이 형성되며, pH>7인 경우에는 전해질의 첨가 여부에 따라 졸이나 겔을 만들 수 있다. 'Sol-Gel Science'에서 발췌.

용액의 산도 pH가 7보다 큰 염기성 영역에서는 표면의 많은 Si-O^- 음이온들에 의해, 생성된 입자들은 서로 반발하게 되며 서로 연결되지 않고 독립적인 행동을 하게 된다. 따라서, 위에서 언급한 Ostwald ripening에 의하여 입자들은 용해도가 감소할 때까지 성장하게 되며, 각 입자의 크기가 약 100 nm인 안정한 콜로이드성 입자를 갖는 실리카졸(sol)을 얻을 수 있으며, 이는 산업적으로 매우 유용하게 사용되고 있다. 이와같이 입자들이 균일한 직경으로 자라나는 것은 실리카 입자들이 반발력에 의해 서로 독립적으로 자라나기 때문인데, 여기에 전해질을 가하여 입자 표면의 전하를 중화시켜 주면, 입자들은 서로 접촉할 기회를 갖게 되고, 입자간의 축합반응에 의해서 입자들은 서로 연결되기 시작한다. 이와같이 입자들이 서로 연결되기 시작하면서 삼차원적인 격자(network) 모양을 형성하기 시작하고, 이는 용액의 점성도(viscosity)를 높이는 결과를 가져와, 실리카졸은 실리카겔(gel)로 바뀌게 된다. 용액의 산도가 2<pH<7인 영역에서도 이와같은 겔상이 얻어지는데, 이때에는 입자표면의 음이온 밀도가 높지 않기 때문에 전해질을 가하지 않아도 입자들이 서로 연결되어 겔상을 얻게 된다.

위에서 기술한, silicic acid를 반응물로 한 수용액상에서의 졸-겔 반응을 요약한 개념도를 **그림 4**에 제시하였다. 수용액의 산도와 전해질을 가해주는 시점을 잘 조절하면, 다양한 형태의 수화겔(hydrogel)을 구사할 수 있으며, 이로부터 산업적으로 유용한 여러가지 종류의 건조겔을 얻을 수 있다.

2.3 산업적 공정

위에서 예로 든 경우에서와 같이 단량체가 중합화되는 과정에서 반응조건을 조절하여 특정한 형태의 졸이나 겔

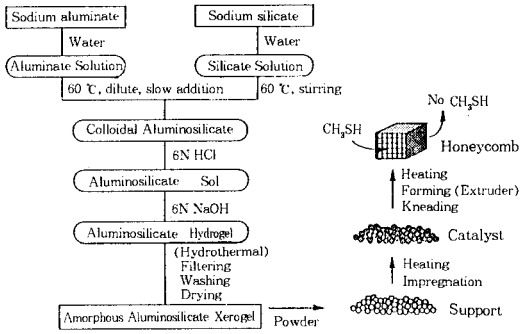


그림 5. 수용액상 졸-겔 공정을 통하여 비결정성 알루미노실리케이트 건조겔을 합성하고, 이를 담체로 이용하여 촉매를 합성하는 개념도. 복합계(multicomponent system)로서 단량체로부터 공정을 시작하기 어렵기 때문에 콜로이드성 침전에 대한 해교공정을 통하여 혼합 단량체를 얻었다. 합성된 분말시료로부터 성형한 벌집형 생산품은 냉장고 탈취제로 개발된 것이다.

을 얻을 수도 있지만, 보통 산업적으로는 더 간단한 방법을 적용할 수 있다. 이는 특히 실리케이트 이외의 금속산화물에도 적용 가능한 방법으로, 수용성 염을 녹인 용액으로부터 일단 입자크기가 큰 콜로이드성 침전을 얻고, 이를 해교(peptization)라는 과정을 거쳐 다시 단량체나 소중합체로 깨뜨린 후, 이렇게 얻어진 균일한 조성을 갖는 해교된 용액의 산도를 조절하여 원하는 형태의 졸이나 겔을 얻는다. 이때 해교제로는 주로 산용액이 사용되는데, 콜로이드성 침전이 강한 산성조건에서 용액 중으로 다시 녹아 들어가는 것을 이용하는 것이다. 이 과정에서 해교현상은 콜로이드입자의 조성, 사용하는 산의 종류와 상대적 양, 온도 등에 따라 크게 좌우되기 때문에 많은 시행착오가 요구되며, 더구나 얻고자 하는 금속산화물이 두 가지 이상의 금속성분을 가지고 있을 경우에는 더욱 어려워지는 면이 있다. 이러한 준산업적 공정을 거쳐 수용액상 졸-겔 반응을 통하여 비결정성 알루미노실리케이트를 얻는 과정을 **그림 5**의 합성 개념도에 보였다.[2] 생산품인 알루미노실리케이트 건조겔은 촉매제의 담체(support)로 사용하기 위한 목적으로 합성한 경우인데, 알루미늄과 규소의 두가지 금속성분을 갖는 경우로서, 각 금속성분의 단량체는 가격이 저렴한 Na_2SiO_3와 $NaAlO_2$를 각각 물에 녹여 반응(1)에서와 같은 수화반응에 의하여 얻었다. 이렇게 얻은 두 용액을 적절한 방법으로 혼합하면 강한 염기성 조건에서 콜로이드성 침전을 얻게 되는데, 보통 이렇게 얻은 고체시료는 표면적이 10 m^2/g 이하이며 기공의 크기분포도 불균일하여 촉매의 담체로 사용하기에 적합하지 못한 특성을 가지고 있다. 따라서, 산용액을 사용하여 콜로이드성 침전을 해교시켜 강한 산성의 투명한 용액을 얻고, 다시 이 용액에 염기를 가하여 응축반응을 유발시키면, 위의 silicic acid의 경우에서와 같이 단량체들로부터 입자들이 자라나고 이들 입자들이 서로 연결되면서 수화겔을 형성하게 된다. 이렇게 얻어진 수화겔을 건조하여 물을 날려 보내면, 300~400 m^2/g의 큰 표면적을 갖고 비교적 적합한 기공분포를 갖는 건조겔이 얻어진다. 이렇게 얻어진 건조겔의 표면에 활성금속을 침지(impregnation)시키면 반응성이 좋은 촉매제(흡착 파괴제)가 되는데, 위에서 합성한 비결정성 알루미노실리케이트는 그 표면에 망간과 구리 등의 전이금속 성분들을 침지시켜, 김치냄새의 주성분인 CH_3SH를 높은 효율로 파괴하는 냉장고 탈취제로 현재 개발되어 있다.

3. 알코올 용액상 졸-겔 화학

3.1 Silicon Alkoxide

알코올 용매에서 수행되는 졸-겔 공정에서 사용되는 반응물로는 히드록시기(-OH)로 치환될 수 있는 리간드들을 가지고 있는 간단한 금속유기화합물(metalorganic compound)들이 사용되는데, 알콕시기(-OR)를 갖는 alkoxide들이 주로 사용된다. 규소의 경우에는 히드록시기로 치환될 수 있는 네개의 에톡시기($\cdot OC_2H_5$)를 가지고 있는 tetraethoxy orthosilicate(혹은 silicon tetraethoxide), 또는 네개의 메톡시기($\cdot OCH_3$)를 가지고 있는 tetramethoxy orthosilicate(혹은 silicon tetramethoxide)가 가장 빈번하게 사용되는데, 이들을 각각 TEOS와 TMOS로 약칭한다. 알코올 용매는 이들 반응물과 물에 대한 공동용매(cosolvent) 역할을 할 뿐만 아니라 가역적으로 진행되는 역반응에 반응물로 참여하게 된다.

3.2 주요 졸-겔 반응들

수용액상 졸-겔 화학에서도 언급하였듯이 알코올 용액상에서도 모든 반응은 가역적이어서, 유기고분자 반응에서와는 달리 역반응들이 상당한 정도로 진행한다는 것을 염두에 두어야 한다. 반응 (5)에서 (7)에 걸쳐 silicon alkoxide에 대해 알코올 용액상에서 일어나는 반응들을 보여 주고 있다. 각 반응이 양쪽 화살표로 표기되어 정반응과 역반응 모두가 다 일어난다는 것에 유의하여야 한다.

$$\equiv Si-OR + H_2O \underset{\text{esterification}}{\overset{\text{hydrolysis}}{\rightleftharpoons}} \equiv Si-OH + ROH \quad (5)$$

$$\equiv Si-OH + RO-Si\equiv \underset{\text{alcoholysis}}{\overset{\text{alcohol condensation}}{\rightleftharpoons}} \equiv Si-O-Si\equiv + ROH \quad (6)$$

$$\equiv Si-OH + HO-Si\equiv \underset{\text{hydrolysis}}{\overset{\text{water condensation}}{\rightleftharpoons}} \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O \quad (7)$$

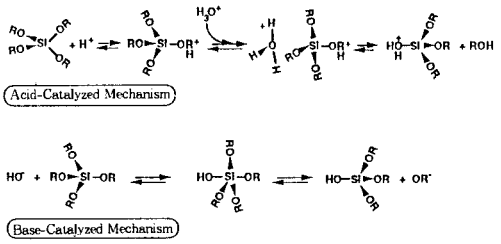


그림 6. Silicon alkoxide에 대한 수화반응의 메카니즘. 산성영역에서는 양성자화된 알콕시기가 좋은 이탈기가 되고, 이어 히드로늄이온(H_3O^+)이 알코올을 대신하여 치환해 들어간 후 탈양성자화가 진행된다. 염기성 영역에서는 친전자성 Si 중심에 대한 히드록시이온의 (OH^-) 친핵성 반응에 의하여 알콕시기가 치환된다.

위 반응들 중에서 Si-O-Si 금속 산소간 결합을 형성하여 중합화를 하는데 있어 주된 반응은 수화반응과 축합반응이다. TEOS나 TMOS의 물에 대한 반응성은 그리 큰 편이 아니어서, 수화반응을 촉진하여 주기 위하여 촉매를 사용하여야 하는데, 보통 산이나 염기를 촉매제로 사용한다. 촉매로서 산을 사용하느냐 염기를 사용하느냐에 따라 위의 반응들이 진행되는 메카니즘이 달라지며, 이에 따라 최종적으로 합성되는 알코겔의 형상과 이를 통하여 만들 수 있는 생산품의 특성들이 각각 달라지게 된다.

3.3 반응 메카니즘

졸-겔 반응은 그 진행 중에 고려하여야 하는 반응조건들이 매우 많을 뿐만 아니라, 역반응이 진행되므로 시간조건에 의해서도 많은 영향을 받기 때문에 그 결과가 매우 다양하게 나올 수 있다. 위에 제시된 반응들에 대한 메카니즘에 관해서도 적어도 두가지 이상의 주장들이 제기되고 있으나, 각 경우에 적용된 반응조건 변수들이 모두 다르기 때문에 어느 메카니즘이 맞다고 하기는 어렵다. 가장 보편적으로 받아들여지고 있는 수화반응 메카니즘을 **그림 6**에 제시하였다. 축합반응의 메카니즘은 **그림 7**에 도식적으로 나타내었는데, 메카니즘을 산촉매 조건과 염기촉매 조건으로 나누는 기준이 pH=7이 아니라 영전하점인 pH=2.5라는 점에 유의하라. 그림에 나타난 메카니즘은 pH=2.5 이상의 조건에서 적용되는 것이다. pH가 영전하점보다 큰 조건에서 축합반응의 메카니즘은 수용액상 졸-겔 반응에서와 같이 $\equiv Si\text{-}O^-$ 음이온이 다른 규소를 치고 들어가는 일종의 친핵성 반응으로 진행되며 pH값이 2.5보다 작은 영역에서는 양성자에 의하여 이탈기가 잘 떨어져 나가도록 하는 경로를 거친다.

이들 수화및 축합반응 메카니즘들은 반응(5) (6) (7)의 정반응들에 관련된 반응 메카니즘으로서 초기의 연구자들은 이들 제시된 반응 메카니즘들을 통하여 합성되는 겔의 특성을 설명하려고 노력하였으나, 그리 매끄럽지 못한 결과들만을 얻게 되는데, 이는 다음에 제시하는 역반응 메카니즘을 고려하지 않았기 때문이었다. 아래 반응식 (8)에서 (10)에 제시된 반응 메카니즘은 염기성 조건에

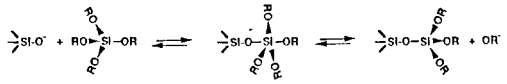


그림 7. 영전하점 이상의 pH 영역에서의 응축반응 메카니즘. 탈양성자화에 의하여 형성된 $\equiv Si-O^-$ 음이온이 다른 Si 중심에 대한 친핵성 반응을 함에 따라 $\equiv Si-O-Si\equiv$ 결합을 형성한다. 반응결과 반응 Si을 중심으로 작용기들 위치에 반전이 야기된다.

서 위 반응(6)과 (7)의 역반응들이 진행되는 메카니즘을 제시한 것으로서, 이들 역반응들에 의해 야기되는 현상학적인 결과는 염기성 조건에서 수화되지 않은 단량체가 용액 중으로 계속 공급된다는 것이다. 즉, 이는 앞서 수용액상 졸-겔 반응에서 보았던 용해(dissolution)에 해당하는 것이다.

$$ROH + (RO)_3Si-O-Si(OR)_3 \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} Si(OR)_4 + Si(OR)_3OH \quad (8)$$

$$Si(OR)_3OH + (RO)_3Si-O-Si(OR)_3 \rightleftharpoons Trimer + ROH \quad (9)$$

$$(8)\ \&\ (9) : 2\ dimers \underset{ROH}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} trimer + unhydrolyzed\ monomers \quad (10)$$

위의 반응(8)에서 히드록시기에 의한 친핵성 반응은 Si 중심에 반전(inversion)을 유발하기 때문에 Si 주변환경이 Q^1일 때 가장 반응이 잘 일어나며, 따라서 용액내에는 지속적으로 단량체가 공급되게 된다.

3.4 반응속도

그림 8에 이들 수화반응, 축합반응, 용해반응의 속도가 용액의 산도에 따라 어떻게 변하는지를 보여주는 그래프를 제시하였다. 수화반응은 pH가 작거나 큰 영역에서 빨리 일어난다. 이는 물론, 위에서 제시된 반응 메카니즘을 고려하면 쉽게 이해될 수 있는 결과이다. 축합반응의 경우에는 중간 정도의 pH에서 최대 반응속도를 나타내지만, 그 이상의 염기성으로 감에 따라 반응속도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 pH가 영전하점 이상으로 증가함에 따라, 축합반응의 반응물인 친핵성 $\equiv Si\text{-}O^-$ 음이온의 형성이 용이하여 축합반응의 속도가 증가하지만, 어느 한도 이상으로 음이온이 증가하여 표면에서의 음전하 밀도가 커지면, 앞서 수용액상 졸-겔 반응에서도 보았듯이 입자들간의 반발력이 증가하여 축합반응은 더 이상 일어나지 못하고, 대신 Ostwald ripeninig에 의한 입자의 성장이 진행되어 콜로이드성 입자들이 생성되기 때문에 관찰되는 현상이다. 이는 염기성이 증가함에 따라 용해반응의 속도가 증가하는 현상과도 밀접한 관계가 있다. 즉,

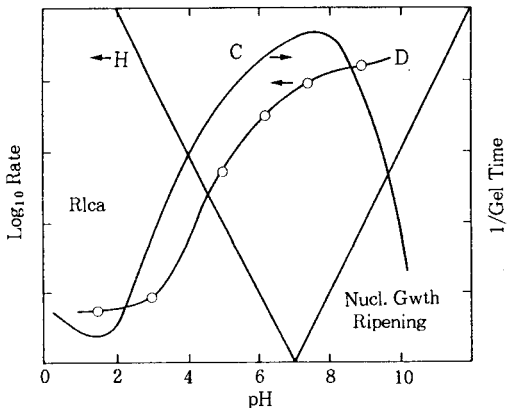


그림 8. 산도조건에 따른 반응속도의 변화. 수화반응(H), 축합반응(C), 용해반응(D)의 속도를 나타낸 도표로서, 이와같은 반응속도의 차이가 알코겔내의 입자 및 격자구조의 차이를 가져온다. 강한 염기성 영역에서는 입자간의 반발력 증가로 콜로이드성 입자가 형성된다. 'Sol-Gel Science'에서 발췌.

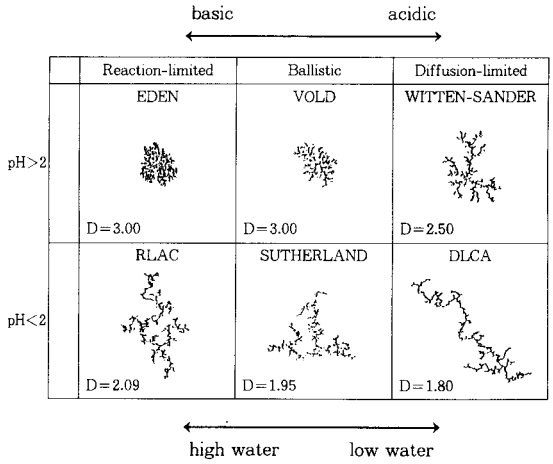


그림 9. Kinetic growth model에 입각하여 모사한 알코올 용액상 졸-겔 반응들에 의한 입자의 성장 메카니즘 및 그 형태. 각 형태를 유발하는 실질적 반응조건을 주위에 기술하였다. 'Sol-Gel Science'에서 발췌.

역반응에 의해 쉽게 녹아나온 단량체들은 다시 입자들과 반응하여 Ostwald ripening 현상을 유발하는 것이다. 이와같이 pH=2.5 이상의 조건에서 용액 중에 단량체의 농도가 유지되는 현상은 위의 반응들에 의해 자라나는 입자들이 갖게 되는 삼차원적인 형태에 큰 영향을 미치게 된다.

3.5 입자의 성장형태

위의 여러 졸-겔 반응들을 거치면서 결과적으로 용액 안에서는 입자들이 성장하여 졸상을 형성하고, 이들 졸상으로부터 삼차원적 격자구조가 형성되면서 겔상으로 전이되는데, 이때 최초 각 입자가 성장하는 형태에 따라 겔상의 특성이 좌우되게 된다. 따라서, 입자의 성장방식을 조절하는 것이 졸-겔 공정의 핵심부분이라 할 수 있다. 이를 설명하는 모델이 kinetic growth model인데(**그림 9**), 이는 컴퓨터상에서 단량체, 이합체, 소중합체를 가상적으로 설정하고, 이들에 특정 반응성을 부여한 후(반응성은 치환된 -OH기의 수에 비례), 무작정 걷기(random walk) 방식에 따라 삼차원적 입자를 키워나가는 방법으로 각기 다른 조건에서 어떠한 입자가 형성되는지를 모사하고 이를 분차원(fractal)에 입각하여 분류한 후 실험적으로 검증한 모델로서, 알코올 용액상에서 실리카졸 및 겔의 형태가 분화되는 것을 잘 설명해 주고 있다. 이 모델에 입각하여, 각 산도 및 가해준 물의 상대적 양에 따른 입자의 성장방식 및 결과적으로 얻게 되는 입자의 형태를 **그림 9**에 제시하였다.

위의 모델에 입각하면 각기 다른 합성조건에서 졸안의 입자들이 어떤 형태로 성장하는지를 예상할 수 있다. 영전하점 이하의 영역에서는 수화반응이 매우 빨리 진행되는 반면 축합반응은 느리게 진행되므로(**그림 8**에 의하여), 반응초기에 대부분의 단량체는 모두 수화되어 알콕시기는 히드록시기로 모두 치환되고, 이들 완전히 수화된 단량체들이 서로 연결되면서 cluster-cluster 방식에 의하여 매우 성긴 구조로 성장한다. 이 영역에서 용해반응, 즉 역반응은 거의 일어나지 않기 때문에 일단 형성된 구조는 더 이상 깨지지 않고 매우 안정하다. 그림에 나타난 D값은 fractal dimension으로서 그 수가 작을수록 성긴 구조, 클수록 촘촘한 구조라고 이해하면 된다. 영전하점 이상의 영역에서는 수화반응과 축합반응이 동시적으로 진행될 뿐만 아니라, 용해반응에 의해서 단량체들이 계속 공급되므로(**그림 8**에 의하여), 용액내에는 충분한 농도의 단량체가 유지되면서 입자의 성장은 monomer-cluster 방식을 따르게 되며, 가해준 물의 양이나 pH영역에 따라 다른 형태의 입자들을 형성하게 된다. 예를 들어, pH=7 이상의 영역에서 $H_2O/TEOS=4$ 이상의 충분한 물을 가해 주었을 경우, 거의 모든 알콕시기들은 수화반응을 거쳐 히드록시기로 치환된 후 축합반응을 통해 소모되지만, 역반응인 용해반응에 의해서 다시 용액 중에 단량체가 꾸준히 공급된다. 이에 따라 입자는 monomer-cluster 방식에 따라 성장하여 밀집된 구조의 입자를 형성한다. 그러나, 이때 물의 양을 적게하면($H_2O/TEOS=4$ 이하로), 자라나는 구조의 속에 수화되지 않은 -OR 작용기들이 끼어 들어감에 따라 밀집된 구조를 갖지 못하고 사이 사이에 공간이 생긴 어느정도 성긴 구조를 가진 입자가 형성되게 된다. 졸상에서 겔상으로 전이되면서 이렇게 성장한 다른 형태의 입자들이 서로 연결되어 삼차원 격자구조를 형성하면, 이들 형태의 차이에 의하여 매우 다른 특성을 갖는 겔을 얻게 되고, 이로부터 다른 목적의 생산품을 제조할 수 있게 되는 것이다.

이와 같이, 졸-겔 공정에서 합성조건을 조절하여 여러

다른 형태의 입자를 구사함에 따라 각종 다른 특성의 알코겔(alcogel)을 얻게 된다. 그 한 예로서, 물을 적게 사용한 조건에서 선형구조의 입자들에 의해 형성된 매우 성긴 구조의 격자형태를 가지는 알코겔을 합성하면, 이들 입자들은 서로 겹쳐져서 관통해 들어갈 수 있기 때문에(이는 입자들의 표면이 수화되어 있지 않기 때문에도 가능한데, 이를 sticking coefficient가 낮다고 한다), 용매를 건조시킬 경우 매우 밀집된 고밀도의 고체를 형성하게 된다. 따라서, 이러한 형태의 입자를 갖는 알코겔은 박막이나 섬유형태의 생산품을 제작하는데 적합한 성질을 갖게 되며, 특히 유리, 석영, 실리콘, 사파이어 등의 기질(substrate) 위에 dipping이나 spinning 방식에 의하여 박막을 입히기에 아주 좋은 성질을 가지고 있다. 그 한 예로서, pH=7의 메탄올 용액에서 alkoxide의 작용기수와 같은 몰수의 물을 사용하여(실리카인 경우, H_2O/TEOS=4) 합성한 Mg_2SiO_4(미네랄명 : forsterite)의 투명한 알코겔을 실리콘웨이퍼 위에 spinning 방식에 의하여 박막으로 입히면서 elipsometry로 박막의 두께를 측정한 그래프를 **그림 10**에 제시하고,[3] 그와 함께 성긴 구조의 입자들이 겹쳐져 고밀도의 박막을 형성하는 과정을 도식적으로 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있는 것과 같이, 위의 조건에서 합성한 알코겔을 사용하여 여러차례 spinning 공정을 거치면, 원하는 두께의 박막을 제작할 수 있는데, 기질과의 접착성, 표면특성, 두께 균일성 등이 매우 양호한 양질의 박막으로 만들어지는 것이 관찰된다.

반면에, 높은 pH조건이나 물을 많이 사용한 영역에서 밀집된 형태의 입자를 구성하면, 이러한 입자들에 의해 만들어지는 건조겔은 매우 잘 구성된 격자구조를 가지며, 그 내부에 높은 porosity를 가지기 때문에 여러가지 유용한 목적으로 사용할 수 있다. 예로서, 그러한 건조겔의 기공에 발색단, 단백질, 효소 등을 혼입한 기능성 물질을 합성할 수 있으며, 기공이 많은 특성을 사용하여 센서나 다공성 박막으로 활용하기도 한다.

3.6 겔화(Gelation)

위에서 형성된 여러 다른 형태의 입자들은 종국에는 입자들간에 서로 금속-산소간 결합을 하면서 연결되어 용액의 전반에 걸쳐 삼차원 격자구조를 형성하게 되며, 이에 따라 용액의 점성도가 급상승하고 마침내 겔점(gel point)을 지나면, 용액이 담긴 용기를 뒤집어도 알코겔은 유동성을 잃고 더이상 흐르지 않게 된다. 이와같은 겔상태는 뒤에서 다루게 될 묵힘과정에 소요되는 시간과 용액의 농도에 의해 크게 좌우되는데, 일정한 농도 이하로 묽은 졸을 합성하면, 그러한 졸은 안정하여 상당 기간동안 겔상태로 전이하지 않게 된다. 따라서, 최종적으로 얻고자 하는 생산품의 종류에 따라 졸과 겔 사이의 균형을 잘 맞추어 주어야 하는데, 그 예로서, 실리카 박막을 입히는 경우, 알코겔의 점성도는 너무 작아도 안되고 너무 커도

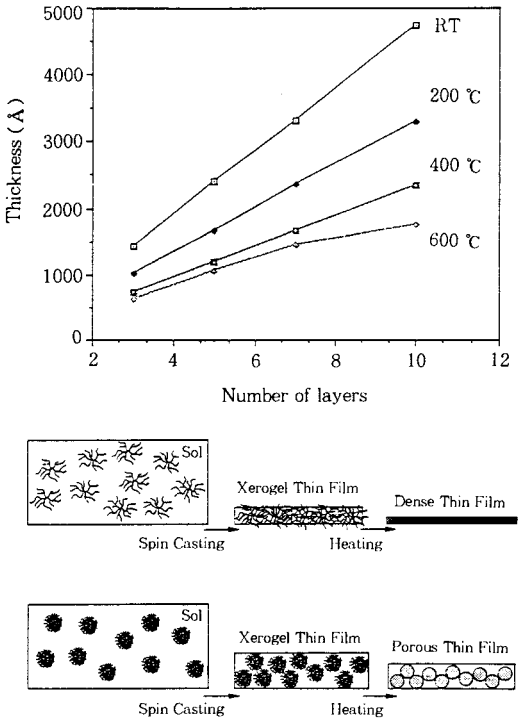


그림 10. 적은 양의 물을 사용하여 합성한 성긴 구조의 입자들로 이루어진 알코겔을 사용하여 spinning 방식에 의하여 multi-coating을 하며, elipsometry로 그 두께를 측정한 예. 아래 그림은 입자의 형태가 성긴 구조인지 아니면 밀집된 구조인지에 따라서 박막의 특성이 달라지는 것을 보여주는 개념도이다.

안되기 때문에 용액의 농도를 적절하게 조절하고, 또한 겔을 묵히는 시간도 일정 시간으로 조절하여야 양질의 박막을 입힐 수 있다. 반면에 단일체를 얻고자 할 경우에는 농도를 높여서 용매의 양을 줄여도 될 것이다.

3.7 묵힘(Aging)

앞서 여러번 지적하였듯이 위에서 형성된 여러 다른 형태의 입자들에서는, 일단 합성되면 안정한 유기고분자에서와는 달리, 일정 크기의 입자로 자라난 다음에도 정반응과 역반응이 역동적으로 진행되고 있는 불안정한 생성물로 얻어진다. 따라서, 앞서 수용액상 졸-겔 반응에서 본 곡률에 따른 용해도차에 의한 재구성이 계속 진행된다. 입자가 서로 맞닿은 접촉 부분에서는 음의 곡률을 가지고 있어서 낮은 용해도를 보이는 반면 밖으로 노출되어 있는 부분은 양의 곡률을 가지고 있어서 높은 용해도를 보인다(**그림 11a**). 이러한 용해도 차이에 의하여 입자의 노출된 부분에서 역반응에 의해 용해된 단량체들은 입자가 맞닿은 부분에 가서 정반응에 의하여 다시 결합함으로서 입자와 입자간의 접촉부분이 더욱 튼튼해지는 결과를 가져오는데, 흔히 이를 'necking'이라고도 일컫는다(**그림 11b**).

3.8 건조(Drying)

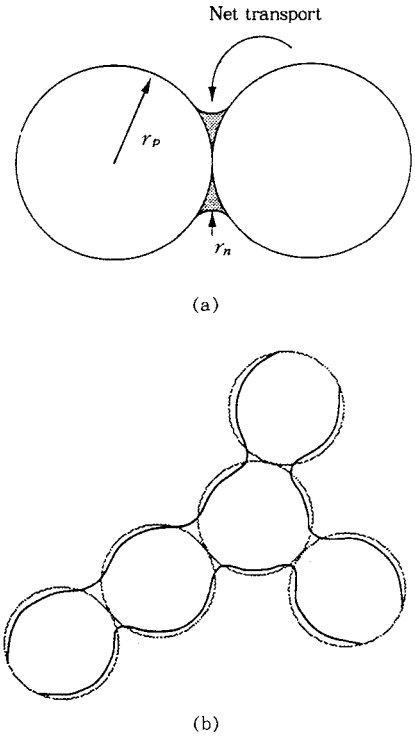


그림 11. 곡률의 차이에 의한 용해도 차이와 그에 따른 묵힘의 결과를 보여주는 개념도. (a)는 양의 곡률을 갖는 부분(r_p)에서 단량체가 녹아 나와, 음의 곡률을 갖는 부분(r_n)에 가서 다시 반응함에 따라 물질의 이동이 일어나는 것을 보여준다. (b)는 그와 같은 물질의 이동에 따라 묵힘과정에서 입자들간의 목('neck')이 두꺼워짐에 따라 겔내의 격자구조가 단단해지는 것을 보여준다. 'Sol-Gel Science'에서 발췌.

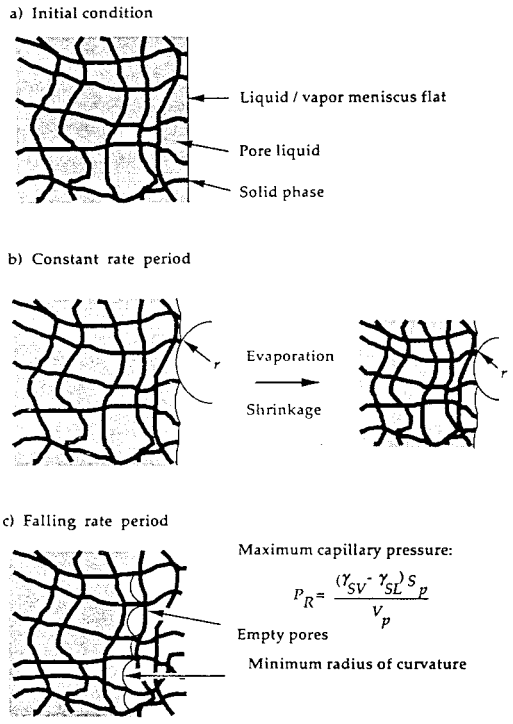


그림 12. 알코겔로부터 용매를 제거하는 건조과정을 보여주는 개념도. Constant rate 영역에서는 아직 meniscus의 곡률이 크지 않으며, 격자구조는 전체적으로 수축된다. Falling rate 영역에서 격자구조가 더 이상 수축할 수 없게 됨에 따라, 용매의 meniscus가 기공들을 타고 들어가며 그 곡률이 증가하여 capillary tension을 유발한다. 그 결과 균열이 진행된다. 'Sol-Gel Science'에서 발췌.

위에서 간략하게 소개한 여러 단계의 졸-겔 반응들과 구조의 재조성을 통하여 합성된 알코겔을 유용한 형태의 생산품으로 바꾸기 위해서는 불가항력적으로 용매를 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 보통 이 과정에서 수축(shrinkage)과 균열(cracking)이 생겨서 원하는 최종 생산품을 원형대로 얻기가 그리 쉽지는 않다. **그림 12**에 건조과정을 도식적으로 제시하였는데, 용매의 증발속도에 따라 constant rate와 falling rate의 두 단계를 거쳐서 건조가 진행된다. 용매가 일정한 속도로 증발하는 constant rate 영역에서는 알코겔내의 격자구조가 어느정도 탄력적인 상태여서 용매의 용적이 감소하는 것과 함께 격자구조가 전반적으로 일정한 비율로 수축하면서 전체적 형태를 그대로 유지한다. 그러나, 어느 한계(critical point)를 지나면, 격자의 강도가 강하여져 더 이상의 수축이 중단되고, 용매의 경계면이 격자구조에 의해 형성된 기공들을 타고 내부로 들어가면서 meniscus의 곡률이 증가되어 capillary stress가 생기게 된다. 격자구조가 형성하는 기공의 크기가 불균일할 경우, 직경이 큰 기공내의 용매가 작은 기공내의 용매에 비하여 더 빠른 속도로 증발하므로 기벽을 사이에 두고 capillary stress의 차이에 의하여 tension이 생기게 되며, 이 capillary tension과 격자의 강도 사이의 균형이 깨지면 균열이 생기게 되는 것이다.

3.9 균열방지

일반적인 건조방법으로는 수축현상은 막을 수 없으나, 적어도 균열현상은 일어나지 않도록 할 수 있다. 균열이 일어나지 않도록 하려면 우선 falling rate 영역에서 용액의 meniscus가 갖는 곡률을 크게 하여(즉 기공의 크기를 크게 하여) capillary stress를 줄여 주고, 또한 격자구조에 의해 형성되는 기공의 크기를 균일하게 조성하여 capillary tension이 생기는 것을 막아준다. 또한 묵힘 과정을 통하여 입자간의 목을 튼튼하게 하면 비록 tension이 생기더라도 균열이 가지 않도록 할 수 있다. 용매에 surfactant를 가하여 용매가 갖는 interfacial enrgy를 감소시켜 기벽을 사이에 두고 형성되는 tension의 크기를 줄여 주기도 한다. 소위 DCCA(drying control chemical additives)라고 분류하는 화합물들을 용매와 혼합하여 사용하면, 위에서 든 방법에 의한 효과들 일부 혹은 전부를 동시에 만족하면서 균열이 가지 않은 단

일체를 얻을 수 있도록 해준다. DCCA로 사용되는 화합물로는 formamide, oxalic acid, DMF, glycerol 등이 있다.

3.10 임계상 건조(Hypercritical Drying)

균열을 막는 동시에 수축도 배제할 수 있는 방법으로 임계상 건조법에 의하여 용매를 제거하는 공정을 들 수 있다. 이는 용매가 임계상태에 달하면 액체와 기체간의 구별이 없어지는 현상을 이용하는 것인데, 액체와 기체의 구별이 없어짐에 따라 격자구조의 기벽에서 형성되는 다른 상들간의 interfacial energy 차이가 없어지는 동시에 액체 meniscus가 없어짐에 따라 capillary stress가 없어지면서 균열은 물론 수축현상마저 배제된다. 알코겔로부터 임계상 건조법에 의하여 용매를 제거하여 얻은 겔을 에어로겔(aerogel)이라 한다. 실리카 에어로겔의 경우 건조과정에서 일어나는 수축율은 ~20% 이하이며, 그 결과 에어로겔은 밀도가 매우 낮고 높은 porosity를 가지고 있으며, 표면적 또한 매우 큰 특성을 가지고 있다. 실리카 외에도 Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, 그외에도 여러 종류의 복합금속 산화물들이 임계상 건조법에 의하여 에어로겔로 만들어졌다. 그 한 예로서 MgO의 에어로겔을 합성하는 개념도를 **그림 13**에 보였다.[4] TMOS에서와 같이 수화반응을 거쳐 히드록시기로 치환될 수 있는 메톡시기를 갖는 $Mg(OMe)_2$의 알코올 용액에 물을 가하여 수화반응과 축합반응에 의하여 $Mg(OH)_2$의 알코겔을 합성한다. 합성된 알코겔을 압력용기(autoclave)에 넣고 알코올의 임계조건인 265 ℃와 ~1000 psi의 온도압력 조건에서 용매를 제거하면, $Mg(OH)_2$의 에어로겔이 얻어진다. 이렇게 얻어진 에어로겔은 표면적이 ~1000 m^2/g에 이르는 매우 가벼운 고체로서 강도가 약하기 때문에 보통 분말형태로 사용되거나 추가의 열처리를 요한다. 위에서 얻은 $Mg(OH)_2$ 에어로겔은 500 ℃에서 열처리를 거치면 표면적이 ~400 m^2/g인 MgO 분말로 얻어진다. 이렇게 얻어진 MgO는 평균 결정입자 크기가 4 nm인 나노입자로 얻어져서 표면 반응성이 크기 때문에 매우 좋은 흡착파괴제로 활용될 수 있다. 이렇게 얻은 MgO의 나노입자의 표면에 Fe_2O_3층을 조성하면 CCl_4와 거의 정량적으로 반응하는 것이 관찰된다.

3.11 가열

분자단위의 반응물로 시작하여 수화반응과 축합반응을 통하여 입자들이 자라나 졸상을 형성하고 이들 입자들이 서로 연결되어 삼차원적 격자구조인 알코겔을 형성하면, 이로부터 건조과정을 통해 용매를 제거한 건조겔이나 에어로겔을 얻는다. 이들 고체물질은 그대로 사용될 수도 있고 혹은 가열과정을 거친 후 사용될 수도 있다. 문제는 위에서 든 (5)에서 (7)에 걸친 반응들이 용액 중에서만 일어나는 것이 아니라 건조겔이나 에어로겔로 얻어져 용매가 없는 상태에서도 진행된다는 점이다. 이것은 유기고

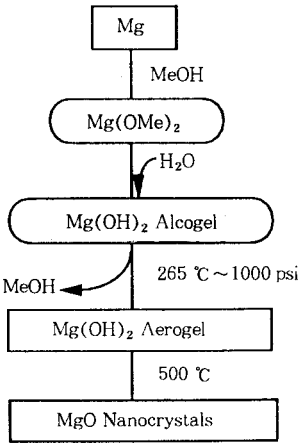


그림 13. $Mg(OMe)_2$를 단량체로하여 알코겔을 합성하고 이로부터 임계상 건조법에 의하여 용매를 제거함으로써 에어로겔을 합성하는 개념도. 이렇게 합성한 에어로겔을 열처리를 거치면 MgO의 나노입자를 얻는다.

분자 반응에서와는 매우 다른 양상으로써 비록 생성물이 고체로 얻어지더라도 아직 안정한 상태가 아니라는 것을 의미한다. 이러한 이유때문에 거의 모든 경우에 실용적으로 사용할 수 있는 고체 생산품을 얻기 위해서는 열처리 공정을 통하여 안정한 상태로 만드는 과정을 거쳐야만 한다. 이미 건조과정에서 상당한 양의 수축이 진행되었으나, 건조겔은 그 자체가 매우 큰 porosity를 가지고 있기 때문에 가열과정에서 매우 큰 폭의 수축이 다시 진행된다. 이렇게 수축되는 과정에서 생산품의 밀도는 크게 증가하고 경우에 따라서는 고전적 세라믹 공정을 통한 단일체보다 더 높은 밀도의 세라믹을 얻을 수도 있다. 따라서, 밀도가 높고, 조성이 균일하며, 구성성분의 순도가 높은 세라믹 단일체를 제작하는데 유용하게 적용될 수 있다. 그러나 염두에 두어야 할 것은 이미 여러번 지적하였듯이 졸-겔 반응을 통하여 얻은 겔로부터는 크기가 큰 단일체를 얻기가 쉽지 않다는 것이다. 통상적으로 받아들여야 하는 한계는 약 1 mm 정도로, 그 이상의 두께를 가지는 단일체에 대해서는 구조상의 변형(warping)이 심하게 일어나기 때문에 적용하기가 어렵다.

4. 독립성분(Single Component)으로부터 복합성분(Multicomponent)으로

4.1 분별침전

졸-겔 화학에 관한 거의 모든 메카니즘적인 연구결과는 TEOS나 TMOS로부터 실리카를 합성하는 과정에 관련된 것에 치중되어 있는데, 이는 반응속도가 빠르지 않아서 연구하기가 용이하기 때문이기도 하지만, 금속성분이 둘 이상이 되면 더 이상 실리카에서와 같이 졸-겔 반

응들이 매끄럽게 진행하지 않는다는 것이 실질적 이유라 할 수 있다. 둘 이상의 금속성분을 갖는 생성물을 얻고자 할 때(복합계), 가장 문제가 되는 것은 각 다른 금속성분의 반응물들에 대한 수화반응과 축합반응의 속도가 서로 다르다는데 있다. 극단적인 경우에는 어느 한 성분의 반응물은 이미 수화반응과 축합반응을 거쳐 입자로 성장해 나가고 있는데, 다른 성분의 반응물은 아직도 수화반응을 겪고 있을 수 있다. 이러한 경우 반응속도가 빠른 반응물은 가해준 물을 우선적으로 소비하면서 빠른 속도로 입자로 성장하여 급기야는 침전으로 떨어지게 되어 분별침전 현상이 일어난다. 결국 용액 조성의 균일성은 깨지고, 균일한 조성의 겔상은 더이상 얻을 수 없게 된다. 그 예로서 forsterite 합성의 경우, 반응물은 $Mg(OMe)_2$와 TEOS로서 두개의 다른 반응물로부터 반응이 시작된다. TEOS의 경우에는 수화반응에 대한 반응성이 낮아서 모든 반응들이 매우 느리게 진행되는 반면, $Mg(OMe)_2$는 매우 쉽게 수화되므로 TEOS에 비하여 훨씬 빠르게 수화 및 축합반응들을 거친다. 따라서, 단일성분계인 실리카의 합성에서처럼 TEOS의 수화반응을 촉진하기 위해 산이나 염기 촉매를 사용하면 $Mg(OMe)_2$는 더 빠른 속도로 수화되어 반응초기에 침전으로 떨어져 버리고, 용액 중에는 아직도 수화되지 못한 규소성분만 남게 된다. 결과적으로 실리카 알코겔과 마그네시아 침전의 불균일한 혼합물이 얻어지고 만다.

4.2 균일성을 유지하는 것이 관건

이와같이 분별침전이 일어나는 것을 막기 위해서는 두가지 다른 접근법을 사용할 수 있다. 한가지는 반응물의 개질(modification)을 통하여 반응물이 갖는 수화 및 축합반응에 대한 반응성을 조절하여 서로 비슷한 속도로 반응이 진행되도록 만들어 주는 것이다. 이 방법에 대한 가장 대표적인 예로서는 $Ti(OPr^i)_4$의 개질을 들 수 있다. 다른 alkoxide들에 비해 $Ti(OPr^i)_4$는 매우 반응성이 커서 졸-겔 공정을 통하여 알코겔을 얻기가 용이하지 않으며, 보통 조금의 물에 의해서도 침전으로 떨어져 버리는 것을 관찰할 수 있다. 그러나, 강한 킬레이트제인 acetylacetonate(acac)나 비교적 배위력이 강한 acetate 등을 $Ti(OPr^i)_4$과 반응시켜 Ti 금속 주위의 리간드들을 재조성하면, 반응성은 급격히 감소하여 TEOS와 함께 졸-겔 공정을 거쳐 복합성분의 알코겔을 합성할 수 있게 된다. $Ti(OPr^i)_4$와 acac을 1:1로 반응시켜 얻은 반응물의 경우 매우 안정하여 직접 물에 섞어도 침전이 형성되지 않는 것을 볼 수 있다.[5]

또 다른 하나의 방법은 한가지 반응물에 대해서는 반응성을 촉진시키는 동시에 다른 반응물에 대해서는 반응을 방해하는 성질을 가진 촉매제를 사용하는 것이다. 이 경우에 대한 예로는 위에 든 forsterite 합성의 경우를 들 수 있다.[6] 기존의 산 염기 촉매로는 겔을 합성할 수 없기 때문에 이런 경우에는 H_2O_2를 촉매로 사용한다. 정확한 반응 메카니즘은 아직 밝혀지지 않았으나 주변적 실험결과들에 의하면 H_2O_2는 우선 Mg과 반응하여 MeO-Mg-OOH를 형성하여 반응성을 감소시키며, 동시에 이렇게 형성된 새로운 화학종이 TEOS의 수화반응에 대한 촉매작용을 하여 TEOS의 반응성을 증가시켜 이들 두 반응물의 반응속도를 비슷하게 만드는 것으로 보인다. 분별침전을 겪지 않고 H_2O_2를 촉매제로 하여 합성된 마그네슘실리케이트의 복합성분 알코겔은 겔로서의 특성이 매우 좋아서 매우 투명하고(균일한 조성임을 알 수 있다), 박막 조성에 적합한 점성도를 가지고 있으며, 장시간 묵혀도 겔상을 그대로 유지하고 있는 것이 관찰된다.

5. 졸-겔 공정이 안고 있는 과제들

5.1 기계적 특성

앞에서 건조 및 가열과정에서 서술하였듯이 졸-겔 공정을 통하여 제조한 생산품은 그 기계적 특성이 좋지 않다. 특히, 가열과정을 거치지 않았을 경우의 기계적 특성은 매우 나빠서, 비록 형태가 제대로 잡힌 단일체 등을 제조할 수 있다고 하여도 실용적으로 사용하기에는 많은 문제점을 안고 있다. 특히, 유기고분자 반응에 의한 생성물과는 달리, 아직도 졸-겔 반응들, 특히 역반응들이 계속 일어날 수 있는 불안정한 상태의 생성물을 만들기 때문에 용매에 대한 내성이 매우 낮다. 예를 들어 가열과정을 거치지 않은 단일체나 박막 등의 생산품을 산이나 염기용액에 담그면, 단시간내에 다시 녹아버리는 것을 관찰할 수 있다. 가열과정을 거쳐 안정화시키면 되지만, 가열과정에서 잃는 것이 많다. 실리카의 경우에는 비교적 쉽게 유기잔여물들이 제거되고 건조겔의 안정성도 상당히 높은 편이기 때문에, 일단 형태가 잡힌 단일체가 만들어지면, 가열과정을 거쳐 안정하면서도 기계적 특성이 양호한 생산품을 얻을 수 있다. 그러나, 실리카 이외의 다른 금속산화물이나 다른 금속산화물을 포함하는 실리카의 경우에는 단일체를 가열하는 과정에서 유기잔여물을 제거하기가 용이하지 않으며, 가열 후 잔여탄소가 남아 광학적 특성을 나쁘게 하고, 심한 경우에는 기계적 특성도 개선되지 않는 것을 관찰한다. 이러한 이유로 실제 사용되고 있는 단일체들은 주로 실리카에 국한되어 있다.

생산품의 형태가 미세분말이나 박막일 경우에는 생산품의 크기가 작기 때문에 전술한 사항들은 비교적 문제가 되지 않는다. 이러한 이유로 졸-겔 공정은 주로 박막을 제작하는 공정에서 가장 큰 강점을 가지고 있다. 실제로 졸-겔 공정이 유용하게 적용될 수 있는 범위는 미세분말, 박막, 비교적 크기가 작은 단일체에 국한된다고 볼 수 있다. 특히 졸-겔 공정을 통하여 합성한 분말의 경우에는

고전적 방법으로는 달성할 수 없는 수준의 균일한 조성과 높은 순도를 가지고 있기 때문에 분말 공정에 있어서는 고전적인 세라믹 공정에 비하여 매우 많은 강점을 가지고 있고, 또 그런 이유로 많은 공정들이 실용화되어 있다. 그 예로서 저항이나 콘덴서 등 전자부품들에 소요되는 유전체, 핵폐기물을 고체상으로 고정시키는 유리격자, 고온 내열재 등을 그 예로 들 수 있다.

이와같은 기계적 강도의 한계는 근본적으로 겔의 형태가 공간이 많은 격자구조를 갖기 때문이며, 고체상에서도 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 이와같은 한계를 극복하기 위하여 시도되고 있는 연구들이 소위 복합물(composite)을 통해 생성물의 특성을 개선하려는 노력이다. 이들 복합물의 합성은 주로 기존의 무기성분에 유기성분을 도입함으로써 합성되는 겔이 갖는 특성의 한계를 극복하려는 노력이다. 무기-유기복합물에 대한 주제는 다른 저자에 의하여 다루어질 것이므로 더 자세히 소개하지는 않겠으나, 현재 무기-유기복합물에 관한 연구는 졸-겔 화학에 관련하여 급부상하고 있는 새로운 연구 영역으로서, 이미 많은 부분들이 사업화되어 실용화되고 있는 기술이며, 앞으로도 더욱 많은 좋은 결과가 기대되는 영역이다.

5.2 잔여탄소

졸-겔 공정을 적용하는 가장 보편적인 방법은 졸-겔 공정을 통하여 분말시료를 합성하고, 이를 이용하여 다시 고전적인 공정을 통하여 세라믹 생산품을 만드는 것이다. 분말시료를 졸-겔 공정을 통하여 합성함으로써 균일한 조성과 높은 순도의 분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 특히 특정 성분을 혼입하려고 할 때 전체시료에 균일하게 혼입할 수 있는 장점을 안게 된다. 이러한 보편적인 경우, 합성한 분말시료에 잔여유기물이 다소 남아있더라도, 후속적으로 이루어지는 고전적인 세라믹 공정에서의 높은 온도조건에서 모두 제거되므로 문제가 되지 않는다. 그러나, 이러한 보편적인 적용외에 ~900 ℃보다 낮은 온도조건을 요구하는 특별한 경우에는 잔여유기물로부터 남는 잔여탄소는 심각한 장애가 될 수 있다.

일반적으로 알코올 용액상 졸-겔 공정을 거쳐 합성된 건조겔은 상당한 양의 유기잔여물을 함유하고 있는데, 이는 alcoholysis(축합반응 (6)의 역반응)에 의하여 알코올 용매로부터 기인하는 알콕시기들이 남기 때문이다. 특히 단량체가 역반응에 의하여 계속 공급되는 염기조건에서 물의 양이 충분하지 않았을 경우 이와 같은 잔여물은 더욱 많이 남게 된다. 열처리공정을 거치는 과정에서 이들 유기잔여물이 쉽게 제거될 수도 있으나(실리카의 경우), 대부분의 경우 이들은 시료내에 탄소잔여물을 불순물로 남기게 되는 부작용을 가져온다. 이렇게 남은 탄소잔여물은 광학적 특성을 나쁘게 하거나 결정화온도를 높이는 등의 문제를 야기한다. 예를 들어, forsterite의 알코겔을 사용하여 잘 조절된 건조과정을 거쳐 두께 수

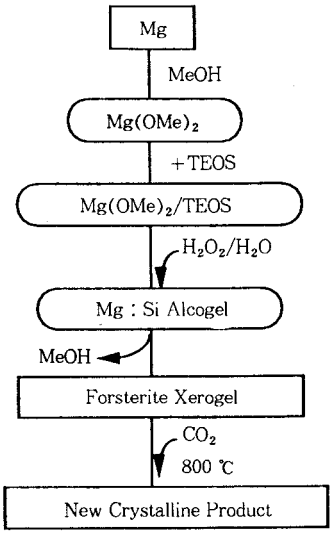


그림 14. Forsterite 합성을 위하여 합성한 알코겔로 부터 분말상태의 건조겔을 얻고, 이를 열처리하는 과정에서 고의적으로 잔여탄소를 남게하여 결정성 신물질을 합성하는 합성 개념도. 잔여탄소를 균일하게 분포시키는 것이 신물질 합성의 관건이며, 졸-겔 공정을 통하여 그 조건을 만족시킬 수 있다.

mm의 단일체를 만들면, 투명하고 매끈한 표면을 갖는 양호한 렌즈를 만들 수 있다. 그러나, 화학적 안정성을 부여하기 위하여 가열과정을 거치면, 잔여유기물들이 약 500 ℃에서 분해되어 탄소화되면서 렌즈는 투명성을 잃게 된다. 흔히, 졸-겔 공정이 갖는 장점들에 매료된 연구자들이 단편적인 지식만 가지고 시료를 합성하다가 이 잔여탄소의 문제에 부딪쳐 문의를 해 오는 경우를 자주 접한다. 보통의 경우, 만들고자 하는 시료가 안정한 탄산화물을 형성하는 성분을 가지고 있는 경우가 많다. 위에서 예로 든 forsterite의 경우에도 그에 해당하는 경우로서 Mg은 500 ℃에서 유기잔여물의 분해에 의해 형성된 탄소에 의해 쉽게 $MgCO_3$를 형성하고 이렇게 형성된 탄산화물은 매우 안정하여 1000 ℃ 이상의 온도에서만 제거할 수 있게 된다.

잔여탄소의 문제에 관한 해결 방향 두가지를 제시한다면 다음과 같다. 그 한가지는 유기잔여물이 분해되는 온도 이하의 조건에서 최대한 유기잔여물을 배제하는 것이다. 예로든 forsterite 건조겔의 경우 약 200 ℃ 이하의 온도에서 분위기에 수분함량을 증가시키면 반응(11)에서와 같이 기체 중의 수분이 건조겔에 남아있는 알콕시기들을 치환해 들어가 알코올로 떼어나옴에 따라 유기잔여물들이 열분해되기 전에 건조겔로부터 배제되고 잔여탄소가 없는 겔은 600 ℃의 낮은 온도에서 결정성 분말로 전환된다.[7]

$$(입자)-Mg-OMe + H_2O(g) \longrightarrow (입자)-Mg-OH + MeOH(g) \quad (11)$$

또 하나의 해결방향은 역으로 잔여탄소를 일부러 남겨서 유용하게 이용하는 것이다. 그 가능성을 제시하는 예를 **그림 14**에 제시하였다. 이는 forsterite를 얻기 위해 합성한 마그네시움실리케이트 건조겔을 가열하는 과정에서 앞서와는 달리 분위기로부터 일부러 수분을 배제하고 탄소를 제공할 수 있는 CO_2를 혼합가스로 사용함으로써, 균일하게 분포하는 탄소를 고의적으로 시료에 남겨서 새로운 결정성물질을 합성하는 예이다.[8]

6. 결 론

본 글에서는 졸-겔 공정에 관련된 화학적 측면들을 개괄적으로 다루었다. 가능하면 이해하기 쉽게 기술하기 위하여 정량적 서술보다는 정성적 서술에 치중하였으며, 될 수록 실제 적용과 관계되도록 본 저자의 연구경험에 관계된 예들을 몇가지씩 제시하였다. 여기에 서술한 것들은 졸-겔 화학의 광범위한 영역의 극히 일부분이라는 것을 반드시 지적하고 싶다.

일반적으로 연구결과에서 다루어지는 것들에 비하면, 졸-겔 공정에 있어서 실질적으로 고려해 주어야 하는 합성조건에 관련된 변수는 매우 많다. 몇가지 예를 들면 역반응이 진행되기 때문에 도입되는 시간변수를 들 수 있는데, 이는 가장 다루기 힘든 변수 중의 하나이다. 그외에도 열린계에서 합성할 경우에는 주변환경으로부터 유입되는 물에 대한 변수, 또는 반응이 진행되는 온도 등을 예로 들 수 있다. 예를 들어, 습하고 더운 여름날 합성한 겔과 춥고 건조한 겨울날 합성한 겔은 전혀 다른 특성을 가지고 있다는 것을 경험하게 될 것이다. 건조나 가열과정에서도 합성하는 손에 의해서 전혀 다른 결과를 가져오게 된다. 위에서 예를 들었던 forsterite 건조겔로부터 잔여탄소를 이용하여 신물질을 합성하는 경우, 건조겔의 porosity가 조금만 달라지거나 조성의 균일성이 조금만 나빠져도 그 물질은 합성되지 않는 것을 보게 된다. 심지어 반드시 적합한 모양의 crucible을 사용해야 하는데, 이는 국부적인 가스 흐름의 패턴이 큰 영향을 미치는 것을 짐작케 한다. 이와같이 합성변수가 많을 뿐만 아니라, 졸-겔 공정을 사용하는 목적도 또한 화학, 물리, 전기, 전자, 재료, 생물, 지질 등 다양하고 상이한 학문영역에 관련되어 있어서 매우 다양한 모습으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이미 Brinker나 Scherer(1990)가 적절하게 지적하였듯이, 졸-겔 공정에 관한 연구결과는 광범위한 영역에 걸쳐서 매우 다양한 형태로 발표되고 있어서 어찌보면 중구난방이란 느낌을 줄 정도인데, 이는 그 공정 특성상 그럴 수 밖에 없는 것으로 보인다. 특히 최근에는 연구의 목적이 졸-겔 공정 그 자체를 이해하는데 있지 않고, 다른 목적을 충족하기 위하여 졸-겔 공정을 수단으로써 도입하거나, 혹은 전체공정의 한 중간적 과정으로써 거치는데 있는 경우가 많기 때문에, 그와 같은 경향은 더욱 심화될 것이 예상된다. 어찌보면, 이와같은 현실은 졸-겔 공정에 관련되어 아직 미지의 영역으로 남아있는 부분이 많다는 것을 의미하며, 현재 활발하게 진행되고 있는 연구들의 결과들이 종합되어 머지않아 더욱 잘 체계화된 졸-겔 화학에 관련된 모델들이 제시될 것을 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. 본 글에서, 각 세부주제에 대한 참고문헌은 따로 지정하지 않겠다. 더 자세한 정보를 원하는 독자는 아래 책에 수록된 참고문헌을 참조하길 바란다. 이 책은 졸-겔 공정에 대한 방대한 연구결과들을 집대성 하여 놓은 review성격의 책으로, 졸-겔 공정을 연구하고자 하는 이에게는 거의 입문서라 할 수 있겠다. Brinker, C. J.;Scherer, G. W. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* 1990, Academic Press;San Diego USA. 본 글의 각 주제에 따라 위 책의 어느 부분을 참조해야 할 지를 아래에 제공하였다. 수용액상 졸-겔화학 : p. 97-107;Silicon alkoside/수화반응과 응축반응/반응 메카니즘/ : p. 108-115;겔화 : p304-355;목힘 : p. 358-404;건조/균열방지/임계상건조 : p. 453-546;가열 : p547-615, p. 675-741.
2. a) 박동곤 외 5인, '다공성 복합산화물의 제조방법', 특허 출원, 1996년 7월. b) 권호진, 김혜진, 강진, 박동곤 'Mn,Cu-Impregnated Aluminosilicate에 의한 CH_3SH의 파괴', 제79회 대한화학회 춘계총회, 서울, 1997년 4월.
3. D. G. Park, *H_2O_2-Assisted Sol-Gel Syntheses of Forsterite and Metal-Doped Forsterite AND Electrostatic Spray Synthesis of Anatase Nano-Particles*, Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca, USA, 1993.
4. J. V. Stark, D. G. Park, I. Lagadic, and K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials*, **8**, 1904 (1996).
5. D. G. Park and J. M. Burlitch, *J. of Sol-Gel Science and Technology*, **6**, 235 (1996).
6. D. G. Park, J. M. Burlitch, R. F. Geray, R. Dieckmann, D. B. Barber, and C. R. Pollock, *Chemistry of Materials*, **5**, 518 (1993).
7. D. G. Park, J. C. Duchamp, J. M. Burlitch, and T. M. Duncan, *Chemistry of Materials*, **6**, 1990 (1994).
8. Unpublished result by author.