

유기물 첨가에 따른 다공성 실리카 세라믹스의 제조 및 특성 (I)

신진용 · 이법재 · 노재성

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1998년 3월 21일 접수)

Synthesis and Characteristics of Porous Silica Ceramics with Organic Additives (I)

Jin-Yong Shin, Beom-Jae Lee and Jae-Seong Rho

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry,
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received March 21, 1998)

요 약

H₂O/Low-grade TEOS=10, C₂H₅OH/Low-grade TEOS=1, HCl/Low-grade TEOS=0.01의 조건하에 DCCA로 비이온성 고분자인 Polyethylene glycol(PEG)와 단백질인 Lipase를 유기 첨가제로 사용하여 다공성 실리카 세라믹을 제조하였다. 유기 첨가제를 사용하지 않은 Plain과 PEG의 분자량(M_w=600, 1000, 2000), Lipase의 첨가량, 그리고 물의 농도 변화에 따른 11종의 시료를 합성한 후 겔화시간, 열분석을 행하였고, 600°C로 열처리한 다음 결정 구조, SiO₂ 폴리머 분석, 기공 특성에 관하여 조사하였다. 그 결과 무첨가와 비교하여 DCCA를 첨가한 경우에 겔화시간은 약 2-6배 장기화되었으며, 결정 구조는 무정형임을 확인하였다. 그리고 물의 첨가량을 적절히 조절함에 따라 겔화시간을 단축시킬 수 있었다. 또한 PEG를 첨가시 비표면적은 약 20-40% 증가하였으나, Lipase를 첨가하였을 경우에는 약 90% 이상 감소하는 경향을 나타냈고, PEG를 첨가하였을 경우에는 micropore, Lipase가 첨가되었을 때에는 거대 기공이 구조 내에 존재하였다.

ABSTRACT

Porous silica ceramics were prepared using DCCA(Drying Control Chemical Additives) such as uncharged polymer(Polyethylene glycol) and protein(Lipase) under H₂O/Low-grade TEOS=10, C₂H₅OH/Low-grade TEOS=1, HCl/Low-grade TEOS=0.01. After Plain which doesn't added DCCA and samples of 11 sorts which varied molecular weight of PEG(M_w=600, 1000, 2000), quantity of Lipase, and concentration of water were synthesized, gellation time and thermal analysis were investigated. After heat-treated at 600, crystal structures, analyses of SiO₂ polymer, and characteristics of pores were investigated. Gellation time was retarded about 2-6 times as compared with plain, resulting in addition of DCCA, and crystal structures exhibited amorphous state. Moreover as increase of water, a short gellation time was obtained. The samples added PEG showed increase of specific surface areas up to 20-40% and had micropores, while those of Lipase were decreased about 90% and showed broad pore size distribution.

Key words : DCCA, Polyethylene glycol(PEG), Lipase, Specific surface area, Pore size distribution

1. 서 론

금속 알콕사이드로부터 상분리 현상을 이용한 수정, 보유했던 졸-겔법은 최근 금속 산화물 제조에 있어 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 방법으로 제조된 세라믹스 다공체는 연화점이 높고, 열팽창율이 작으며, 우수한 내식성 때문에 고체 촉매담체 및 분리막으로서 각광을 받

고 있다.^{4,5)} 촉매담체는 촉매의 반응성을 높이기 위해 균일한 세공 크기와 담지시킬 촉매에 적합한 크기의 세공경이 요구되는데,⁶⁾ 졸-겔법에 의해 제조된 실리카 다공성 유리는 유리 분말의 소결에 의한 방법이나 Vycor법에 의해 제조된 실리카 다공성 유리보다 세공분포가 좁고 균질하며, 수 Å에서 수 μm 크기를 갖는 다공성 유리를 비교적 저온에서 제조할 수 있는 장점과 함께,⁷⁻⁹⁾ 제

조한 피상의 겔을 유리로 변화시키기 위한 열처리 과정 중 균열이 발생할 수 있다. 따라서 발생하는 균열을 방지하기 위해서 초임계 건조(supercritical drying) 조건에서 겔을 건조시켜 겔의 표면장력을 제거하는 방법과 졸 용액에 실리카 미립자를 첨가하여 seed의 효과를 이용하는 방법이 연구되었으며, 최근에는 고농도의 염산을 출발물질로 사용하여 겔의 입자와 기공이 크고 균열이 없는 불투명한 실리카 유리를 제조하는 방법이 제안되고 있다. 그러나 균열이 없고 투명하며 균일한 기공을 갖는 실리카 유리를 제조하는 구체적인 연구는 아직도 많은 문제점이 남아있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 수정·보완된 졸-겔법에서는 수용성 폴리머나 단백질을 사용하는 방법이 현재 제안되고 있으며, 그 제안에 의하면 유기물의 첨가는 겔의 세공 형성 및 연결도에 대한 영향¹⁴⁾과 無孔化한 유리를 얻기 위한 건조 조절제(DCCA; Drying Control Chemical Additives)로서의 기능을 동시에 수행하고 있으나, 아직까지 유기물을 이용하여 촉매담지용 다공성 유리를 제조하기 위한 연구는 미흡한 실정이다.

하지만 최근 몇년 동안 실리카는 고체 촉매 반응에 있어 반응 특성은 촉매의 특성 뿐만 아니라 담체의 기공 구조에도 의존하는 것이 주목받고 있고, 코크스 형성을 수반하는 촉매반응에서, 그 코크스는 촉매의 표면에 침적되므로 반응의 촉매 활성은 감소된다. 하지만 기공크기 분포가 적절하게 고안된 촉매 담체에서는 촉매 fouling이 덜 발생한다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 또한 석탄 액화에서 적절한 mesopore와 macropore를 가지고 있는 촉매 담체는 더 높은 활성을 보인다. 그 이유는 반응에 참가한 큰 분자의 침투에 보다 큰 기공의 적합성 때문이며,¹⁶⁾ 고정된 효소의 경우에는 효소가 trap될 수 있는 macropore가 더 효과적일 수 있다. 따라서 반응이 진행되기 위해서는 담체의 기공 분포 조절이 중요하고, 담체는 mesopore부터 macropore까지 상대적으로 큰 기공을 갖는 것이 좋다. 마찬가지로 실리카 다공체가 분리막으로 사용할 시에도 담체로 사용할 때와 유사한 조건을 갖는 것이 보다 효과적일 수 있다.¹⁷⁾

따라서 본 연구에서는 실리카 겔의 기공크기를 제어하기 위해서, 저급 TEOS(2량체 또는 3량체가 다량 함유된 TEOS)와 에틸알코올의 양을 고정시키고 수용성 폴리머 및 단백질(DCCA) 등과 염산 촉매와 물을 첨가

한 수정, 보완된 졸-겔법(유기-무기 복합법)으로부터 다공성 세라믹을 합성하였다. 이때 5종의 성분들을 사용하여 가수분해와 축중합반응이 반응기내, 주반응으로 일어나 실리카 세라믹을 합성하였고, 그 물성 분석으로써 무기물에 첨가된 DCCA의 종류와 첨가량 및 물의 농도 변화에 따른 겔화시간(중합반응의 속도), 열간변이 현상, SiO₂ 폴리머 형태 경향과 기공의 변화 분석 및 미세조직을 관찰해 보았다.

2. 실험방법

2-1. 실험 재료 및 반응 용액의 조성

다공성 실리카 세라믹을 합성하기 위한 5성분계 조성 및 작용을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 본 실험에 사용한 출발물질 중 TEOS는 TEOS 정제시 부산물로 발생하는 잔류분으로 2량체와 3량체가 다량 함유된 것으로 순도(wt% of monomer)는 약 93.5 wt%였으며, 저급 TEOS라 명명하였다. 촉매로 사용된 HCl은 1급 시약을, C₂H₅OH은 특급 시약을 사용하였으며, 가수분해 원으로 1차 증류수를 사용하였다. 그리고 DCCA 및 기공 조절제로 사용된 유기 첨가제는 Table 2에서 나타낸 것처럼 polyethylene glycol(PEG)과 같은 무전하성 고분자와 단백질인 Lipase를 사용하였다. 또한 각 시료의 조성분 분석 항목을 Table 3에 나타내었다.

2. 실험방법

2.1. 겔 및 유리의 제조

Table 1에 나타낸 5종의 출발물질을 이용하여 실리카 겔과 유리를 만드는 절차를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서처럼 저급 TEOS와 0.5 mole의 에틸알코올을 혼합한 후 상온(20°C) 상태를 유지하면서, 나머지 에틸알코올과 물, 염산, 그리고 DCCA의 혼합액을 미량 펌프를 사

Table 2. The Class of DCCA

Water soluble polymer (Uncharged polymer)	Protein
Polyethylene glycol (PEG) M _w =600, 1000, 2000	Lipase(Li) Contains approx. 25% protein

Table 1. The Compositions and Function of Starting Materials

Starting materials	Low-grade TEOS	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	HCl	Organic additives
Composition (M)	1	1	2-10	0.01	0.25-1.5 (16.7-37.5 wt%)
Purity	93.5 wt%	99.9 vol%	-	35%	Reagent grade
Function	Dispersoid	Solvent	Hydrolysis	Catalyst	Pore controller · DCCA

Table 3. The Compositions and Analyses of Samples for Manufacturing of Porous Silica Glass

Variable		Sample name	Composition	Fixed variables	Analyses
-		Plain	-	H ₂ O/Low-grade TEOS=10 C ₂ H ₅ OH/Low-grade TEOS=1 HCl/Low-grade TEOS=0.01 Reaction temp.=20°C Reaction time=1 hr	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦
DCCA	Polyethylene glycol	PEG600	37.5 wt (M _w =600)	Polyethylene glycol=37.5 wt% H ₂ O/Low-grade TEOS=10 C ₂ H ₅ OH/Low-grade TEOS=1 HCl/Low-grade TEOS=0.01 Reaction temp.=20°C Reaction time=1 hr	① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧
		PEG1000	37.5 wt (M _w =1000)		① ⑤ ⑥
		PEG2000	37.5 wt (M _w =2000)		① ⑤ ⑥
	Lipase	L167	16.7 wt%	H ₂ O/Low-grade TEOS=10 C ₂ H ₅ OH/Low-grade TEOS=1 HCl/Low-grade TEOS=0.01 Reaction temp.=20°C Reaction time=1 hr	① ⑤ ⑥
		L286	28.6 wt%		① ⑤ ⑥
		L375	37.5 wt%		① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦
H ₂ O	H2		2 mole	Polyethylene glycol=37.5 wt% C ₂ H ₅ OH/Low-grade TEOS=1 HCl/Low-grade TEOS=0.01 Reaction temp.=20°C Reaction time=1 hr	① ⑤ ⑥
	H4		4 mole		① ⑤ ⑥
	H6		6 mole		① ⑤ ⑥
	H8		8 mole		① ⑤ ⑥

▶ Analyses : ① Gellation time, ② Thermal analysis, ③ Crystal structure, ④ SiO₂ polymer, ⑤ Specific surface area, ⑥ Mean pore diameter, ⑦ Pore size distribution, ⑧ Pore image

용하여 20 ml/min의 속도로 투입하였다. 이때 교반기를 사용하여 일정한 교반속도(200 rpm)를 유지했고, 자동 온도조절장치를 이용하여 온도를 제어하면서, 1시간 동안 반응을 진행시켜 졸 상태의 용액을 합성하였다. 합성된 졸은 용기에 담고 폴리에틸렌필름으로 밀봉하여 50°C로 유지된 건조기에서 서서히 겔화반응을 진행시켰다. 겔이 수축하기 시작하는 시점으로부터 용기의 마개에 pin-hole을 뚫어 용매의 증발을 촉진시켰으며, 겔이 더 이상 수축하지 않는 시점 즉, 0.02 wt%/day 이하의 감량이 일어나는 시점에서 폴리에틸렌필름을 제거하고 건조기의 온도를 100°C까지 서서히 승온시켰으며, 이 온도에서 7일간 유지시켜 건조겔을 제조하였다. 이는 건조 과정에서 발생할 수 있는 구조의 균열방지 및 효과적인 기공형성을 위해서 충분한 유지시간을 두었으며, 건조된 겔은 열분석 결과를 근거로 하여 0.5°C/min의 승온속도로 600°C까지 열처리하여 유기 성분을 제거하여 구조내에 미세기공을 함유하는 실리카 세라믹을 제조하였다.

2.2. 분석 및 측정방법
2.2.1. 겔화시간 측정

요약화치지

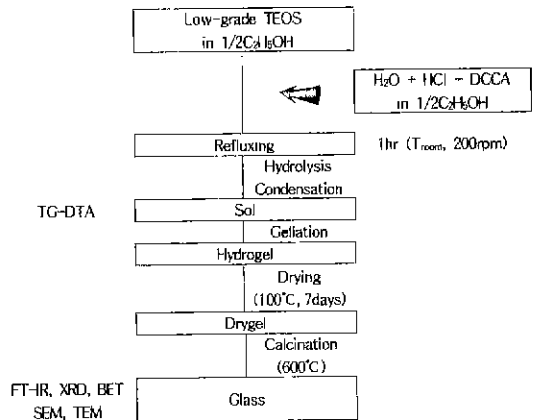


Fig. 1. Schematic diagram for the silica glass preparation.

DCCA의 종류와 첨가량, 그리고 물량에 따른 시료의 겔화시간을 측정하기 위해서 합성된 각 시료를 30 ml 취해 개구상태의 동일한 실린더형 용기(Φ 50 mm)에 넣은 후 건조기를 50°C로 항온시키면서 각 시료의 겔화시간을 측정하였다. 이때 겔화시간은 시료를 일정시간

간격으로 관찰하여 sol이 유동성이 없어진 상태(0.02 wt%/day 이하의 감량을 나타내는 시점)를 겔화시간으로 하였다.

2.2.2. 열분석

DCCA의 종류에 따른 hydrogel의 열처리 계획 및 온도 변화에 따른 열간 변화를 알아보기 위해서 TG-DTA(Thermogravimetric Differential thermal analysis; NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409)를 이용하여 10°C/min의 속도로 1000°C까지 열분석을 행하였다.

2.2.3. 결정 구조

DCCA의 종류에 따른 각 시료를 열처리한 후 유리 상태의 결정상태를 확인하기 위해서, XRD(X-ray diffractometer; Philips PW1710)와 EF-TEM을 이용하였다.

2.2.4. SiO₂ 폴리머 분석

유기물의 종류에 따라 합성된 실리카 다공성 유리의 구조적인 결합상태, 즉 최종 생성물인 실리카 유리의 SiO₂ 폴리머를 분석하기 위해서, FT-IR spectroscopy (MIDAC Co., USA)를 사용하였다. 이때 KBr 펠렛법을 이용하여 적외선 분광 분석을 행하였으며, 400-4000 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

2.2.5. 기공 특성

합성된 다공성 유리의 기공은 분자 scale로 예상된다. 따라서 BET장치(Sibata P-600)를 사용하여 질소 흡착 등온선으로부터 비표면적 및 기공 크기 분포와 평균 기공크기를 측정하였으며, 결과는 BET식과 Kelvin식으로부터 구해졌다.

2.2.6. 표면 및 기공 이미지(image)

DCCA의 종류에 따른 다공성 유리의 기공 이미지를 관찰하기 위해서 column 하단부에 energy filter가 설치되어 있어, 에너지의 손실이 일어난 beam을 여과할 수 있는 EF-TEM(Energy Filtering TEM; CAL ZEISS)을 이용하였고, grnding → polishing → ionic milling의 과정을 거친 후 진공 중에서 건조하여 에틸알코올을 사용하여 carbon으로 coating한 다음, 관찰용 시편으로 제조한 다음 기공의 구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔화 시간

Fig. 2는 H₂O/Low-grade TEOS=10, C₂H₅OH/Low-grade TEOS=1, HCl/Low-grade TEOS=0.01의 조성에 PEG의 분자량 및 Lipase의 첨가량에 따른 겔화시간의 변화를 DCCA를 첨가하지 않은 경우(Plain; Fig. 2의 0 wt%)와 비교한 것이다. 그림에서와 같이 DCCA

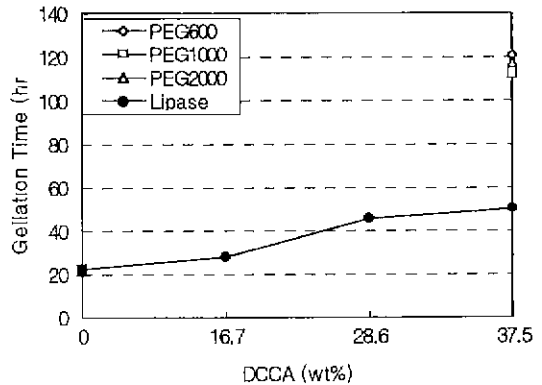
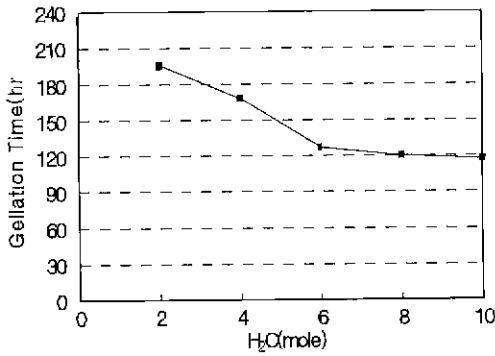


Fig. 2. The dependence of gelation time with a kind of additives and content. [PEG($M_w=2000$; 37.5 wt%)].

(PEG, Lipase)를 첨가할 경우 겔화시간이 증가하는 경향을 보였다.

Lipase를 첨가하였을 경우, 반응물이 고분자화되기 위한 중축합 반응속도는 Plain과 비교하여 빠르지 않은 것으로 판단된다. 이것은 반응에서 가수분해와 축합반응을 진행시키는 물의 작용 및 Lipase가 실라놀기에 배위결합하여 입체장애를 일으키므로 반응이 연속적으로 진행될 수 있는 반응사이트(site)에의 접근이 쉽지 않기 때문에, monomer 또는 저중합체(oligomer)를 제외한 반응생성물이 알콕사이드나 실라놀기와의 반응이 쉽지 않다.¹⁰⁾ 따라서 장시간의 반응시간(겔화시간)이 요구된다. 그리고 무전하 고분자인 PEG를 첨가하였을 경우에는 겔화시간의 증가폭이 상당히 큰 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 이온성 고분자를 첨가하였을 경우, 실리카 입자의 등전점(pH 1.4-3.0)으로 인해 야기되는 polymer과 실리카 입자 사이의 정전기적 반발력과 Lipase의 경우처럼 입자간 입체 장애 그리고 TEOS/H₂O의 용해성 파라미터(solubility parameter)보다 PEG/H₂O의 그것이 작기 때문에 부분적으로 상분리(phase separation)에 의해 도메인(domain)이 형성되고 그 분리된 도메인 내에서 중합반응이 진행되면서 2차 상분리가 발생됨에 따라 겔화시간이 큰 폭으로 증가되는 것으로 사료된다.¹⁸⁾

Fig. 3은 Polyethylene glycol=37.5 wt%, C₂H₅OH/Low-grade TEOS=1, HCl/Low-grade TEOS=0.01의 조건하에서 물의 첨가량을 2몰에서 10몰로 증가시킨 시료(H2-H8)의 겔화시간을 고찰한 것으로, 물의 첨가량이 증가할수록 겔화시간이 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 완전 가수분해 및 축중합에 필요한 이론적인 물의 양은 4몰이므로, 그 부근에서 겔화시간이 가장 짧고 그 이상에서는 거의 일정할 것이라고



【PEG(M_w=2000 ; 37.5wt%)】

Fig. 3. The effect of H₂O on gellation time.

생각되지만, 실제로는 4몰의 물이 사용되어도 -OH간 또는 -OH와 -OR간 접촉이 용이하지 않으므로, 가수분해

와 축중합 반응이 완결되기 어렵다는 것을 이 결과를 통해 확인할 수 있었다. 따라서 10몰까지는 가수분해 반응과 축중합 반응이 계속 진행되어 겔화가 더욱 가속화되는 것으로 사료된다. 하지만 지나치게 과잉의 물을 첨가하였을 경우(<6 mole)엔 반응 site의 말단기간 접촉이 용이하지 않으므로 분자들의 고분자화 즉, 축중합반응이 지연되어 겔화시간이 장기화될 것으로 생각된다.

3.2. 건조겔의 열분석

Fig. 4는 Plain과 L375, PEG600의 경우, 그 합성 sol를 50°C에서 건조한 후 TG-DTA 분석을 행한 결과이다. 각각의 경우 약 100°C 부근에서 흡열피크가 관찰되었고, 이와 같은 흡열피크는 알코올 및 수분의 증발에 의한 것이다. 그리고 Plain의 경우 약 300-400°C 부근에서 발열피크가 관찰되었으며, 무전하성 고분자인 PEG를 첨가한 경우나 단백질을 첨가한 경우에는 약

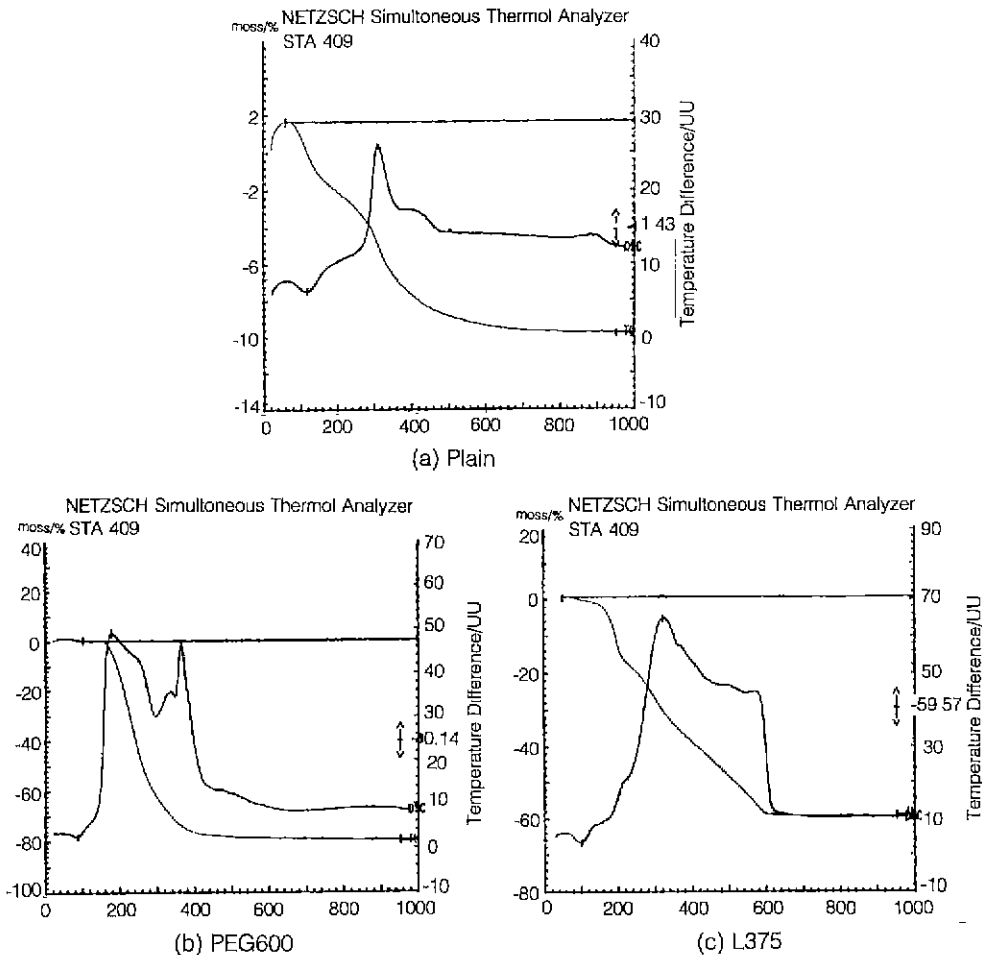


Fig. 4. TG-DTA curves of hydrogel dried at 50°C.

200°C에서 600°C까지 발열피크가 광범위하게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 잔존 유기물이 공기 중의 산소와 탄화 및 연소함으로써 발생되며, 그리고 발열 피크의 발생 지점이 다른 원인은 첨가된 유기물의 분해 온도 차이에 의한 것이다. Fig. 4의 (a), (b), 그리고 각 경우에 있어 약 200°C에서 600°C까지 지속적인 중량감소가 발생되는데, 이는 알코올과 수분의 증발되어 제거되는 현상과 유기물이 겔속에 남아 있다가 그 이상의 온도에서 탄화와 연소로 제거되기 때문이라 사료되며, Brink 및 Ota 등의 보고와도 잘 일치하였다.^{19,20} TG 분석 결과 Plain의 경우 약 10 wt%, PEG600 경우에는 약 80 wt%, 그리고 L375의 경우에는 약 60 wt%의 중량 감소가 관찰되었다. 이와 같은 차이는 출발물질 중 PEG나 Lipase와 같은 유기 첨가제의 열분해와 관련된 것으로, PEG를 첨가했을 경우 출발물질과의 큰 용해도차가 때문에 TEOS-H₂O-C₂H₅OH와 분리되는 PEG-H₂O-C₂H₅OH의 새로운 도메인이 생성됨에 따라 Lipase를 첨가하였을 경우와 비교하여 약 1.3배의 무게 감소율을 보였다. 또한 L375의 경우에는 600°C 정도까지 중량 감소가 계속되는 것을 확인할 수 있는데 이는 Lipase의 분자량(>10000)이 매우 큰 것에 기인되는 현상으로 사료된다.

따라서 600°C 부근까지 중량 감소가 지속되는 것이 확인됨에 따라 건조겔의 구조를 치밀화하기 위한 열처리 온도를 600°C로 결정하였고, 각각의 온도에서 유지시간(during time)을 두어 겔 구조에 심한 충격을 주지 않고, 겔의 골격을 강화시켰으며, 잔존하는 유기물 및 수분과 알코올의 증발, 연소가 효과적으로 일어나도록 하였다. 그리고 유지시간 이외의 열처리 시간은 0.5°C/min로 온도 제어를 하였다.

3.3. 다공성 유리의 결정구조

600°C에서 열처리를 행한 후 X선 회절 분석을 행한 결과를 Fig. 5의 (a)에 나타내었다. 그 결과 Plain, PEG 600 경우에는 열처리 후에도 아직 겔 구조 속에 잔존하는 극미량의 유기분으로 인해 고분자 구조가 갖는 특유의 저각산란현상이 다소 나타나고 있으나,²¹ L375의 경우에는 석영유리의 X선 회절피크와 동일한 피크 경향을 보였으며, 모두 전형적인 비정질의 pattern을 나타내었다. 또한 이 같은 결과는 Fig. 5의 (b)에 나타낸 투과전자현미경 분석으로도 확인할 수 있었다.

3.4. FT-IR에 의한 SiO₂ 폴리머 분석

Plain 및 PEG600, L375를 600°C로 열처리한 후 적외선 흡광분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 측정방법은 KBr로 시료들의 무게를 1/50으로 묽혀 측정 한 투광도의 스케일을 일정하게 한 후 측정하였다. 그림

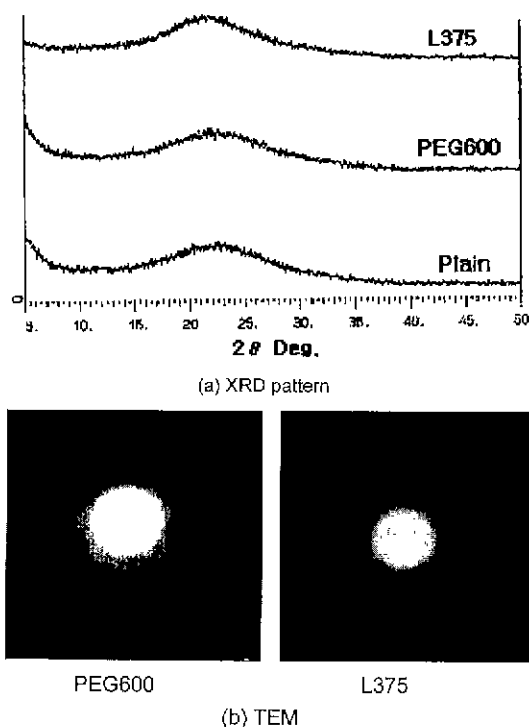
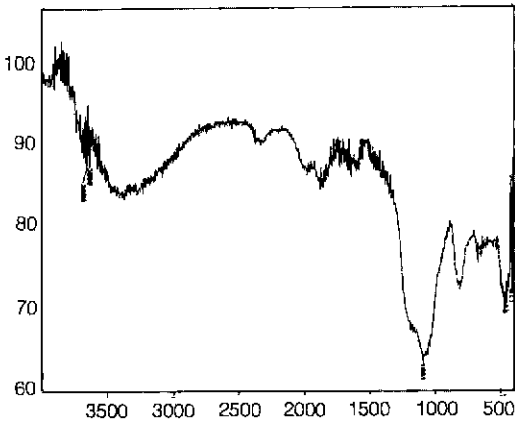
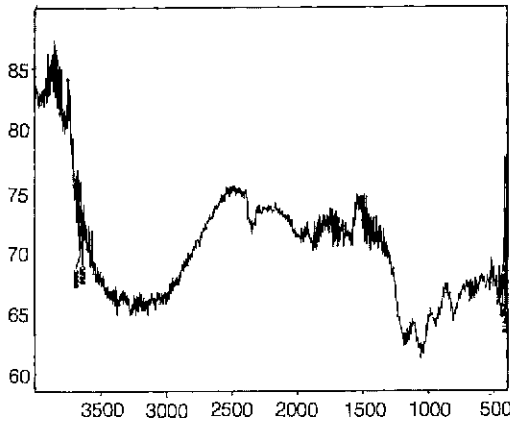


Fig. 5. Crystal patterns of porous silica glasses with DCCA.

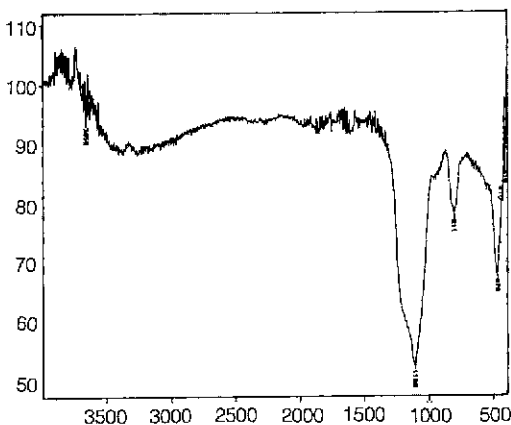
에서 보는 것처럼 중마다 피크의 양상이 조금씩 다른 것이 확인되었으며, 약 3200-3600 cm⁻¹의 넓은 흡수대는 흡착된 화학종과 표면화학종의 수소결합에 의한 OH 신축진동 피크로써, 겔내에 아직 강하게 결합된 O-H 결합이 남아있는 것으로 추정된다. 그리고 1090 cm⁻¹에서의 피크는 Si-O-Si siloxane의 비대칭 신축운동을 나타내는 피크이며, 800 cm⁻¹에서 보이는 피크는 Si-O-Si 대칭신축운동을 나타내며, 470 cm⁻¹은 O-Si-O의 굽힘진동운동에 해당한다.^{22,23} 이와 같은 피크들로 인해 겔내에 SiO₂가 생성되었음을 확인할 수 있었으며, DCCA의 종류에 따른 1090 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 470 cm⁻¹의 상대 피크 세기를 분석한 결과, Lipase를 첨가하였을 경우(L375)와 Plain의 경우 PEG를 첨가한 경우(PEG 600)보다 피크의 세기가 강한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 PEG를 첨가하였을 경우와 비교해, Plain과 L375의 경우에는 silanol의 생성과 더불어, Si-O-Si 폴리머의 형성이 비교적 잘 일어날 수 있는 환경이 형성됨을 의미한다. 이와 같은 현상은 TEOS/H₂O의 파라미터 보다는 PEG/H₂O의 용해성 파라미터가 작기 때문에 TEOS의 가수분해 및 축중합 반응에 소비되는 물의 양이 (a)와 (c)의 경우와 비교하여 줄어들었기 때문으로 사료된다.



(a) Plain



(b) PEG600



(c) L375

Fig. 6. FT-IR spectras of SiO₂ porous silica ceramics heat-treated at 600°C.

3.5. 질소 흡탈착 등온선에 의한 기공 특성

동일한 조건(600°C)에서 열처리 후 Plain과 DCCA 및 물의 첨가량에 따른 기공의 영향을 비교 조사하기 위해 BET 기기를 이용하여 비표면적(Specific Surface Area)과 기공의 평균 크기(Mean Pore Diameter) 그리고 기공 크기 분포(Pore Size Distribution)를 측정할 결과는 다음과 같다.

3.5.1. 비표면적(Specific Surface Area)

DCCA에 따른 각 시료의 비표면적을 Fig. 7에 나타내었다. PEG를 첨가하였을 경우, 분자량에 따라 비표면적은 20%에서 40%로 증가하였다. 이와 같은 현상은 유기 고분자가 무기물과 복합체를 형성하면서 상분리 현상을 발생시키고, 상분리된 시료는 건조와 열처리 과정을 거치면서 유기 고분자는 탄화·연소됨으로써, 실리카 유리의 구조내에는 수많은 micropore가 형성된다. 따라서 Plain과 비교하여 상대적으로 비표면적이 증가되며, PEG와 같은 무진화성 유기 고분자를 첨가하여 상분리 현상을 이용하면, 표면 상태에 의존하는 분체 및 다공체 구조의 비표면적 증가 현상은 그것들이 촉매로 사용될 때 반응속도는 증가되고 흡착 성능 및 담체 작용, 탈취, 여과 작용 같은 성능 향상과 일반적으로 정비례하는 경향을 나타낸다.

그러나 단백질인 Lipase를 첨가하면 Plain과 비교하여 비표면적이 오히려 감소하는 경향을 나타냈으며, 감소율을 수치로 나타내어 보면 Plain과 비교하여 약 90% 이상이었다. 이와 같은 결과는 다른 경우와 비교하여 무기 도메인과 상분리된 Lipase의 클러스터(cluster)의 응집에 의한 체적이 커짐에 따라 건조와 열처리 후 기공 크기가 큰 macropore가 구조 내에 존재하게 된다(Fig. 9). 따라서 비표면적은 크게 감소한 것으로 사료된다.

DCCA를 PEG(M_w=2000)로 고정시킨 상태에서 물의 농도 변화에 따른 비표면적의 측정 결과를 Fig. 8에 나

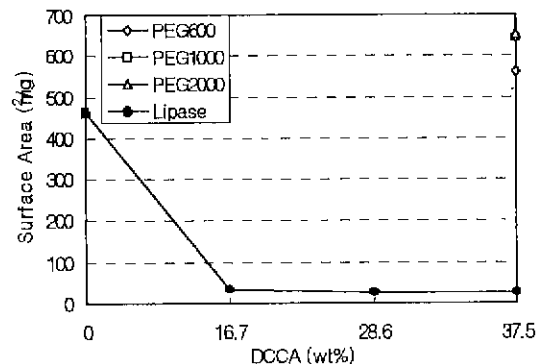
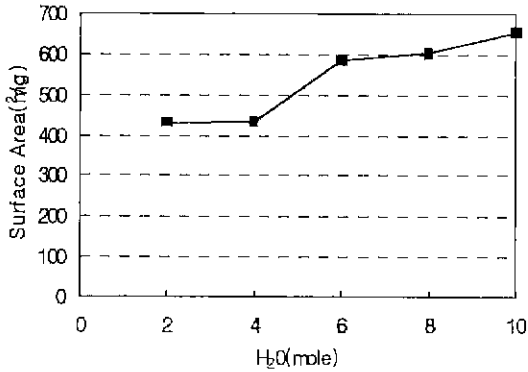


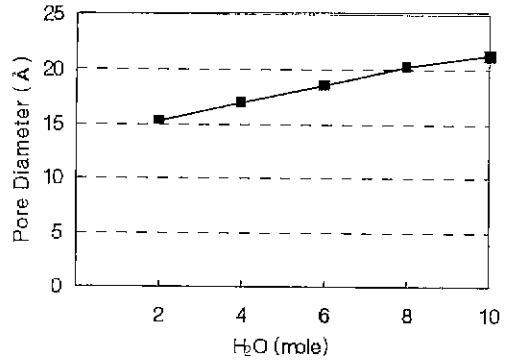
Fig. 7. Specific surface areas of heat-treated samples [PEG(M_w=2000; 37.5 wt%)].



【PEG(M_w=2000 ; 37.5wt%)】

Fig. 8. Specific surface areas of heat-treated samples, as a function of H₂O concentrations.

타내었다. 그 결과 물의 첨가량이 증가함에 따라서 약 45%의 비표면적 증가율을 보였다. 이는 물의 농도가 증가함에 따라 겔화시간은 단축되므로 구조의 응집이 초기에 발생되기 때문이다. 따라서 구조의 미세화가 유지됨으로써, 비표면적은 증가하게 된다. 그러나 물의 첨가량이 소량이거나 지나치게 과량일 경우, 비표면적이 감소할 것이다. 소량의 물이 첨가될 경우에는 고분자화도 (polymerization rate) 및 고분자의 용해도 감소에 따른 현상이며, 과량의 물이 첨가될 경우에는 반응 지연 작용 즉, 물의 가수분해 반응이 진행되기 위해서 말단기간의 접촉이 용이하여야 폴리머 분자의 연속적인 성장이 가능하나 말단기간의 접촉이 용이하지 못하므로 핵 입자 사이의 근접 거리가 멀어짐으로 입자들간의 충돌 빈도가 적어지게 됨으로써, 치밀한 구조를 가진 세라믹의 합성이 어렵다.²⁰⁾ 따라서 비표면적을 증가시키기 위해서는 폴리머의 성장이 잘 일어나도록 물의 첨가량을 일정량 증가시키는 것이 필요하나, 지나치게 과잉의 물을 첨가하였을 경우에는 상대적으로 겔화시간이 길어져 작업



【PEG(M_w=2000 ; 37.5wt%)】

Fig. 10. Mean pore diameter of heat-treated samples obtained as a function of H₂O.

시간이 장시간 요구되는 단점이 발생될 수 있다.

3.5.2 평균 기공 크기

Plain과 비교하여 DCCA의 첨가 및 물의 농도의 변화에 따라 기공의 평균 크기가 변화하는 양상을 Fig. 9, 10에 각각 나타내었다.

유기물 및 수분을 제거하기 위해 600°C에서 열처리한 후 BET 장치를 이용하여 측정된 결과 Plain의 경우 평균 기공 크기가 약 17 Å으로 20 Å 미만의 micropore들로 구성되어 있고, DCCA를 첨가한 경우 구조 내에 기공은 Plain과 비교하여 DCCA의 종류에 따라 20 Å 부근의 micropore와 macropore(수십 Å-수백 Å)들로 구성되어 있었다. 특히 단백질인 Lipase를 경우를 첨가되었을 경우에는 거대 기공이 구조 내에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 상분리 현상에 의한 유기 도메인의 형성과 형성된 도메인의 체적과 관계가 있다. 즉 단백질의 체적 및 분포가 기공의 크기를 결정하며, 이는 겔화하는 동안 폴리머의 회합(polymer association)과 단백질이 겔 기질에서 응집(aggregation)함에 따라 cluster로 존재함으로써 다른 경우의 구조보다도 입자들 사이에 보다 큰 공간이 생성되기 때문이라 사료된다. 그 예로서 Lipase를 사용하여 제조한 겔은 수용성 폴리머를 사용하여 제조한 겔과 비교하여 큰 기공으로 인해 비교적 캐지기가 쉽고, 수분의 흡수가 빨랐다.

그러나 전하를 띠고 있지 않은 PEG를 첨가하였을 때에는 micropore에 가까운 매우 작은 기공이 구조 내에 존재하였다. 그 원인은, Plain과 마찬가지로 겔 매트릭스를 구성하고 있는 줄 입자들의 성장과 관련하여, 줄 입자들의 크기가 기공의 크기를 좌우하는 첫 번째 이유와 PEG가 반응 후 실리카와 잘 혼합함으로써 hydrogel과 drygel에서 균일하게 분산되는 현상으로 그 원인을 설명할 수 있다. 또한 PEG를 첨가한 상태에서 물의 농도

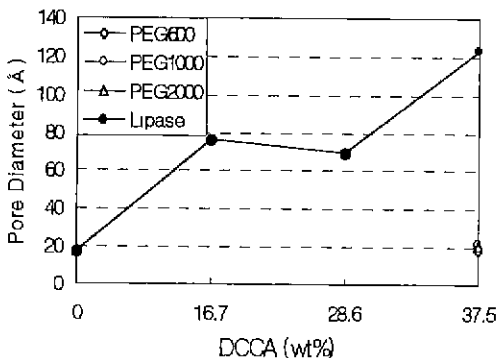


Fig. 9. Mean pore diameter of heat-treated samples [PEG(M_w=2000; 37.5 wt%)].

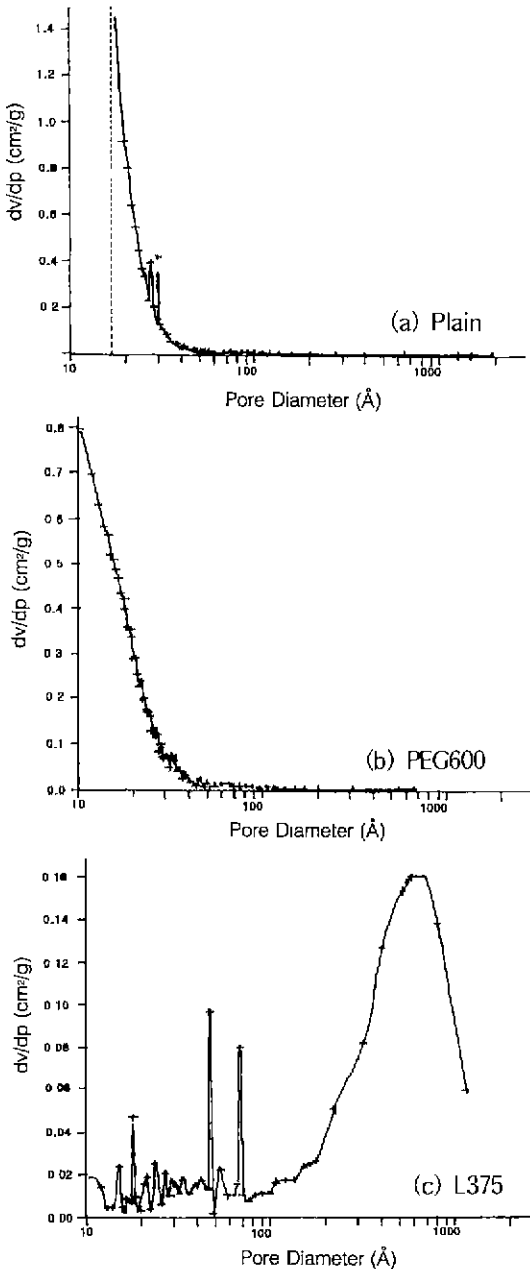


Fig. 11. Pore size distribution of heat-treated samples.

변화에 따른 평균 기공 크기를 조사해 본 결과 기공의 크기는 20 Å에 가까운 micropore들을 갖고 있는 구조임을 확인할 수 있었고, 물의 첨가량이 증가할수록 평균 기공 크기는 다소 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 반응의 활성화에 기인된 현상이며, 물의 양이 증가함에 따라 평균 기공 크기와 비표면적이 함께 증가하는 특이한 현상은 물의 양이 증가함에 따라 구조 내의

요업학회지

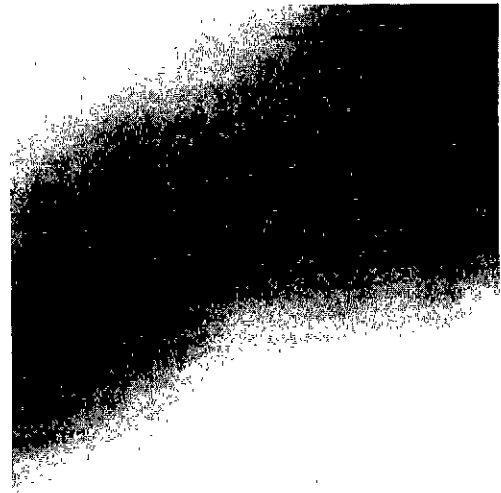


Fig. 12. TEM micrograph of heat-treated sample (PEG600).

기공율이 증가함에 따라 야기되는 현상으로 사료된다.

3.5.3. 기공 크기 분포

DCCA의 종류에 따른 기공 크기 분포를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼, 기공 크기 분포는 평균 기공 크기를 측정 한 결과와 거의 일치했다. 앞에서 기술한 것처럼 합성된 실리카 유리 중 유기 폴리머를 첨가하지 않은 Plain과 PEG600에 존재하는 기공은 micropore에 가까운 아주 미세한 기공이 구조 내에 존재하는 것이 확인되었으며, Fig. 11의 (a), (b)를 살펴보면 약 10-20 Å 사이의 크기를 가진 기공이 주로 분포하고 있고, mesopore나 macropore의 존재비는 상대적으로 크지 않다. 그러나 Lipase 첨가시 기공 크기 분포를 나타내는 (c)는 (a), (b)와는 달리 micropore부터 500 Å 이 넘는 macropore까지 고루 분포되어 있는 것이 확인되었다.

따라서 PEG를 첨가한 (b)의 경우에는 분자 레벨의 물질을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제 및 습도 센서 소자, 점증막, 그리고 고결방지와 같은 기능을 수행할 수 있는 반면, Lipase를 첨가한 (c)의 경우에는 보다 직경이 큰 물질 또는 multi-model한 물질을 흡착할 수 있는 성능을 지닌다고 사료된다.

3.5.6. TEM에 의한 시료의 기공 모폴로지

구조 내에 존재하고 있는 기공 및 SiO₂ 폴리머 모폴로지는 투과전자현미경을 사용하여 약 40만배 배율로 Fig. 12의 사진을 얻었다. 이때 사용된 시료는 PEG 600을 이용하였으며, 그림에서와 같이 거대 기공의 모습은 보이지 않고, 작고 균일한 기공의 모습을 보였다. 이는 BET를 이용하여 측정 한 기공 특성과 동일한 결과

로, 그 원인은 기공 내부에 존재하는 유기물과 무기물이 비교적 혼화가 잘 일어나 유기물의 상호 응집이 발생되지 않기 때문이다. 또한 이와 같은 micropore를 갖고 있는 경우, 합성된 실리카 겔은 투명하고 수분을 천천히 흡수하는 물성을 나타내었다.

4. 결 론

지금까지 저급 TEOS, H₂O, C₂H₅OH, HCl, 및 DCCA를 출발물질로하여 다공성 실리카 세라믹을 제조하는 과정에서 DCCA 및 첨가된 물의 농도 변화가 기공에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Plain과 비교하여 DCCA를 첨가하는 경우, 일반적으로 겔화시간은 장기화되는 경향을 보였다. 하지만, 물의 농도가 증가될수록 가수분해와 축중합 반응의 활성화로 인해 치밀한 망상 구조를 만듦으로써, 겔화시간은 단축되었다.

2. 겔화된 시료를 이용하여 열분석을 행한 결과 첨가된 DCCA의 종류에 관계없이 약 100°C 부근에서 흡열 피크를 보였다. 이는 기공내에 포함되어 있는 알코올과 수분의 증발에 기인한 것으로 사료되며, 200-600°C 부근에서 첨가된 DCCA의 종류에 따라 발열피크의 형태는 여러 양상을 나타내었다. 그리고 Plain는 약 10 wt%. PEG 첨가의 경우(PEG600)는 약 80 wt%, 그리고 Lipase(L374)는 약 60 wt%의 중량 감소를 보였다.

3. XRD에 의해 합성된 다공성 실리카 세라믹의 결정 구조를 확인한 결과 무정형임이 확인되었다.

4. Plain과 비교해 PEG의 첨가와 물의 농도의 증가는 비표면적을 증가시키는 상승 작용을 하였으나, Lipase를 첨가한 경우에 기공의 거대화로 인해 오히려 비표면적이 감소되었다.

5. Plain과 PEG를 첨가하였을 경우 세라믹 구조 내에 micropore들이 존재했으며, 기공 크기 분포 역시 일정했다. 그러나 Lipase를 첨가한 경우에는 대부분 macropore들이 구조 내에 존재하였으며, 기공 크기 분포는 복잡한 양상을 나타내었다.

6. TEM을 이용하여 PEG600의 시료에 존재하는 기공을 관찰한 결과, 평균 기공 분포에서 측정된 것처럼 구조 내에는 분자 레벨에 가까운 미세한 micropore들이 존재하는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 1994-1997년도 학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. H. Dislich, "SOL-GEL 1984 → 2004 (?)," *J. Non-Crystal. Solids*, **73**, 599-612 (1985).
2. N. Nakanishi and N. Soga, "Phase Separation in Silica Sol-gel System Containing Polyacrylic Acid. IV. Effect of Chemical Additives," *J. Non-Crystal. Solids*, **142**, 45-54 (1992).
3. Tatsuhiro Horiuchi, "Effect of Amide Additives on Polymerization of Silica under Acidic Conditions," *J. Non-Crystal. Solids*, **144**, 277-286 (1992).
4. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of SiO₂ Membranes from Alkoxysilanes on Porous Supports," *J. Non-Crystal. Solids*, **63**, 261-271 (1984).
5. 서정민, 신대용, 최성일, 한상목, "졸-겔법에 의한 다공질 실리카 유리의 제조에 관한 연구," *J. of the Korean Cera. Soc.*, **30**(10), 169-174 (1993).
6. S. Sato, T. Murakata, T. Suzuki and T. Ohgawara, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-Gel Process using Water Soluble Polymers as Additives," *J. Mat. Sci.*, **25**, 4880-4885 (1990).
7. T. Yazawa, A. Miyake and H. Tanaka, "Preparation of Porous SiO₂-ZrO₂ Glass from Sol Containing Polyethylene Glycol," *J. of the Japan Cera. Soc.*, **99**, 1094-1097 (1991).
8. M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, K. Maeda and K. Maeda, "Formation of Size-controlled Micro-pores in Amorphous Mixed Oxides by an Advanced Sol-Gel Method," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1211-1212 (1990).
9. K. Nakanishi, Y. Sagawa and N. Soga, "Pore Surface Characteristics of Macroporous Silica Gels Prepared from Polymer-containing Solution," *J. Non-Crystal. Solids*, **134**, 39-46 (1991).
10. L. Hench, G. Orcel and L. Noguez, "Structural Developments During the Gel to Glass Transition," *Better Ceramics through Chem.*, **II**, 35-46 (1986).
11. G. Orcel, L. Hench, I. Jonas, I. Artaki and T. Zead, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gel," *J. Non-Crystal. Solids*, **105**, 223-231 (1988).
12. T. Yashima, Y. Sakaguchi and S. Namba, "Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis," *Kodansha, Elsevier*, 739-751 (1981).
13. K. Nakanishi and N. Soga, "Phase Separation in Gelling Silica-Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly(sodium styrenesulfonate)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2518-2530 (1991).
14. S. Sakka, "Sol-gel Synthesis of Glasses: Present and Future," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(11), 1463-1466 (1985).
15. J. E. Mark and C. C. Sun, "Polymer-modified Silica Glasses," *Polymer Bull.*, **18**, 259-264 (1987).
16. Dale W. Schaefer, "Engineered Porous Materials," *MRS Bull.*, April, 14-17 (1994).

17. R. D. Shoup, "Controlled Pore Silica Bodies Gelled from Silica Sol-Alkali Silicate Mixtures," *J. Colloid Interf. Sci.*, **3**, 63-69 (1976).
18. 최성일, 신대용, 한삼목, 이승범, "졸겔법에 의한 다공성 실리카 유리의 합성에 있어서 유기물의 영향," *J. of the Korean Cera. Soci.*, **30**(10), 838-844 (1993).
19. C. Brink, K. Keifer, D. Schaeffer and C. Ashley, "Sol-Gel Transition in Simple Silicates," *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 47-64 (1982).
20. R. Ota, A. Watanabe, J. Fukunaha and N. Yoshida, "Preparation and Some Properties of Organic-Inorganic Gels in the Tetraethylorthosilicate-Polyethylene glycol System," *J. of the Japan Cera. Soci.*, **97**, 213-218 (1989).
21. W. Kingery, H. Bowen and D. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," Wiley-Interscience Publication, 95-100 (1976).
22. M. A. Villegas and J. M. Fernandez Navarro, "Characterization of B₂O₃-SiO₂ Glasses Prepared via Sol-Gel," *J. Mat. Sci.*, **23**, 2464-2478 (1988).
23. A. Bertolozza, C. Fagnano and M. A. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass," *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 117-128 (1982).
24. 이진휘, 김화중, 이 준, "솔-겔법에 의한 다공성 실리카 세라믹스의 제조," *J. of the Korean Cera. Soci.*, **34**(2), 216-224 (1997).