

Influence of calcination temperature on the structure of freeze-dried silica gel

Seong Jun Choi, Sang Hee Park* and Hong Chae Park†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Kaya University, Korung 717-800, Korea

Received January 28, 2003)

Accepted February 21, 2003)

Abstract The influence of calcination temperature on the pore structure of freeze dried silica gel derived from tetraethyl orthosilicate (TEOS) was investigated using N_2 adsorption and mercury intrusion techniques. Freeze dried material contained not only 4-6 nm sized mesopores and 6-10 μm sized macropores, but minor micropores. The change of pore structure due to the increase of calcination temperature was dependant upon the degree of densification.

Key words Freeze-dried silica gel, Pore structure, Calcination temperature, Tetraethyl orthosilicate (TEOS), Micropores, Mesopores, Macropores, Nitrogen adsorption, Mercury intrusion

동결건조 실리카 젤의 구조에 미치는 하소온도의 영향

최성준, 박상희*, 박홍채†

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*가야대학교 세라믹공학과, 고령, 717-800

(2003년 1월 28일 접수)

(2003년 2월 21일 심사완료)

요약 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)로부터 유도된 동결건조 실리카 젤의 기공구조에 미치는 하소온도의 영향이 질소 등온흡착 및 수은압입법에 의하여 조사되었다. 동결건조물은 다소간의 마이크로기공을 함유하고 있었으나 주로 4-6 nm 크기의 메조기공 및 7-20 μm 크기의 매크로기공으로 구성되어 있었다. 하소온도의 증가에 따른 기공구조변화는 치밀화 정도에 의존하였다.

1. 서론

솔-젤 공정에 있어서 건조와 하소는 젤의 기공성질에 영향을 주는 주요 인자이다. 일반적으로 건조는 젤에 있는 기공유체를 제거시키기 위하여, 하소는 잔류 유기물의 제거와 지지상의 치밀화를 위하여 행하여진다[1, 2]. xerogel화 하는 건조조건에서는 일반적으로 기공의 붕괴를 유발하는 표면장력으로 인하여 체적의 현저한 수축과 표면적, 기공크기, 기공부피의 감소 및 기공표면 위에 수산기와 알콕시기의 응축이 일어난다. 건조과정 중 발달되는 모세관압력은 기공반경에 반비례하므로[3] 다량의 마이크로기공으로 이루어져 있는 젤에 있어서는 건조할

동안 큰 응력이 생기며 아울러 보다 많은 마이크로기공이 붕괴된다. 따라서 마이크로기공의 붕괴를 최소화하기 위해서 기공 내에 존재하는 기존의 유체를 낮은 표면장력을 갖는 용매로 치환시키거나 (모세관압력은 기공유체의 표면장력에 정비례)[3, 4] 액체/기체의 표면장력이 거의 없는 초임계(supercritical)조건에서 용매를 제거하기도 한다.

동결건조는 세라믹분말의 합성을 위한 균질한 전구체를 얻기 위하여 널리 이용되는 기술중의 하나로써[5] 이로부터 얻은 분말은 높은 비표면적과 작은 입자크기 및 균일한 입자크기분포를 보유함으로써 높은 반응성을 갖는다[6]. 동결건조를 위한 전구체로서 금속 염의 수용액이 가장 보편적으로 사용되고 있다[5-7]. 그러나 최근 들어 콜로이드 용액의 젤화에 동결건조를 응용하기 위한 시도가 행하여지고 있는데, 동결건조에 있어서는 일반적인 수계에서 나타나는 물의 높은 표면장력과 결부된 강한

Corresponding author
Tel: +82-51-510-2392
Fax: +82-51-512-0528
E-mail: hcpark1@pusan.ac.kr

모세관압력의 결여로 인하여 건조과정 중 젤 망목의 수축이 거의 일어나지 않고, 따라서 다량의 기공을 함유하는 에어로겔과 유사한 물질이 만들어진다[8].

젤 구조의 특성에 미치는 건조의 중요성으로 인하여 기공유체와 표면장력의 영향[4, 9], 초임계 건조[10, 11], 건조시 젤의 균열에 미치는 수산기의 역할[12], 젤의 기공구조와 pH의 상관관계[13], 지어러 실리카 젤의 표면적, 기공, 등온흡착에 미치는 건조방법의 영향[14] 등에 관한 다수의 연구결과가 보고되어 있다. Kalinin 등[15]에 의하면, 동결건조 실리카 젤은 메조기공의 높은 비체적을 보유하는데 반하여 재래식 열건조(80°C) 젤의 미세구조는 초기 수성 젤(wet gel)의 합성방법에 보다 민감하다. 한편 Huang 등[16]은 공기 중에서 건조시간(0, 5.04, 34.04일)을 달리하여 얻은 한 실리카 젤의 미세구조에 미치는 700°C 하소의 영향에 관한 연구에서, 오랜 시간동안의 건조는 하소전 주로 용해/재석출의 영향으로 인하여 메조기공의 함량을 증가시키고 또한 하소에 따르면 더 이상의 응축은 거의 일어나지 않는 반면에 건조시간이 짧은 시료에서의 하소에 따른 보다 큰 응축은 메조기공의 함량을 저하시키는 원인이 된다고 하였다.

그런데 실리카 젤의 미세구조에 미치는 하소온도의 영향에 대한 연구는 거의 없는 것 같다. 따라서 본 연구에서는 에틸실리케이트의 가수분해에 의하여 생성된 실리카 젤의 동결건조물을 결정화온도이상까지 하소하고 이에 따른 젤의 기공구조 변화를 검토하였다.

2. 실험 방법

알콕사이드로는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS, 98%, Aldrich)를, 촉매로는 암모니아수(NH_4OH , 28%, Yakuri, Japan)를, 용매로는 에틸알코올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%, Hayman)을 사용하였다. 또한 탈이온 증류수를 사용하였다. 반응계의 조성이 TEOS/증류수/에틸알코올/암모니아수가 0.2/22/1.60/0.70(몰비)가 되게끔 조합하였다. 삼구플라스크에 증류수, 에틸알코올, 암모니아수를 주입하고 자기교반기를 사용하여 30분간 혼합한 후 TEOS를 서서히 첨가하여 항온조 내에서 35°C, 2시간 반응시킴으로써 젤화하였다. 이어서 젤을 상온에서 6시간 동안 숙성시켰다. 이렇게 하여 얻어진 젤을 액체질소를 이용하여 동결시킨 후 실험실용 동결건조기(Labconco 77540, Western Medics)내에서 건조시켰다(이하 'FD'라 칭함). 동결건조 젤의 미세구조변화에 미치는 하소온도의 영향을 검토하기 위하여 전기로를 이용하여 건조물을 승온속도 4°C/min으로 400~1200°C 범위의 소정의 온도에서 각각 2시간 하소시켰다. 하소시킨 시료의 표기는 FD에 하소온도의 1/100을 덧붙였다. 일례로, 동결건조 젤의 600°C 하소물은

FD6으로 나타내었다.

TEOS의 가수분해반응에 의하여 생성된 입자의 형상을 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, Jeol)을 사용하여 관찰하였으며 아울러 입자크기분포를 입자크기분석장치(LS230-N4 Plus, Coulter)를 이용하여 측정하였다. 동결건조 젤과 하소물에 대하여 필요에 따라서 다음과 같은 특성을 조사하였다. FTIR 분광분석장치(Impact 400D, Nicolet) 및 X-선 회절장치(XRD, D/max-IIA, Rigaku)를 이용하여 결정학적 특성을 조사하였다. 결정자 크기의 측정은 X-선 회절표준법으로 $2\theta = 21.97^\circ$ 에서의 (101)피크의 반가폭으로부터 Si분말을 표준물질로 하여 Scherrer식[17]을 이용하여 계산하였다. 레이저 산란법(LS230, Coulter)을 이용하여 입자크기분포를, 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, Jeol)을 이용하여 입자형상 및 응집상태를 각각 조사하였다. 질소흡착을 이용한 BET법(Quantasorb Jr., Quanta-Chrome)으로 비표면적을 측정하였다. 77 K에서의 질소흡착등온에 대한 데이터는 BJH법[18]을 채택한 Gemini 2375 프로그램(Micromeritics)에 의하여 자동적으로 계산되었다. 비표면적은 BET[19]법으로 계산되었다. 아울러 수은압입법(Autoscan 33, Quanta Chrome)을

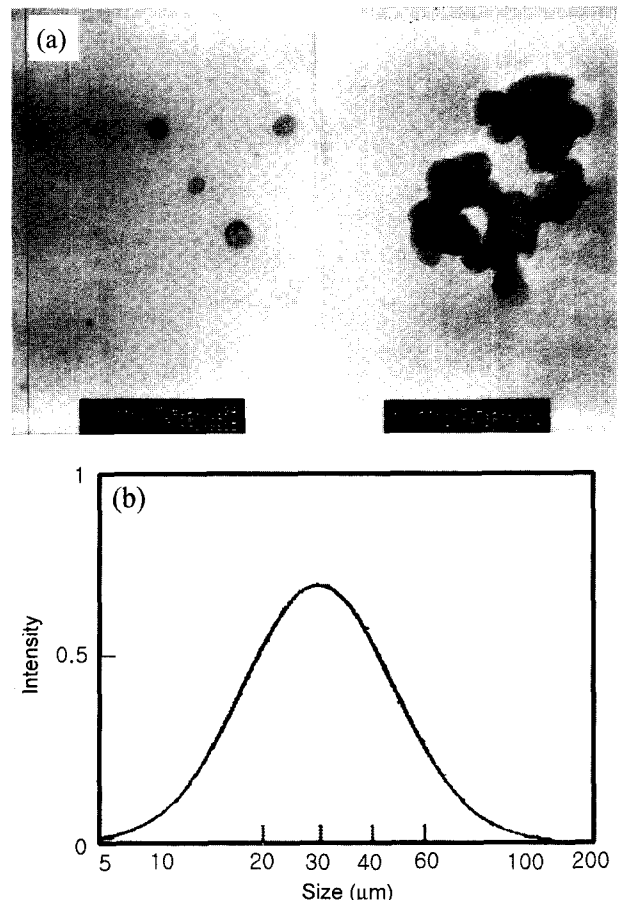


Fig. 1. (a) TEM photograph and (b) particle size distribution of colloidal silica.

이용하여 매크로 기공크기분포(Win9400-731, Micromeritics)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

생성된 콜로이드 실리카 입자의 TEM사진과 입자크기 분포를 Fig 1에 나타내었다. 수 nm 크기의 1차 입자로 구성된 구형에 가까운 형상의 응집입자는 다시 입자의 합체를 통하여 성장하면서 최종적으로 평균입경 31 nm의 정규분포곡선(6~150 nm)을 나타내었다. 이 콜로이드 입자는 동결건조과정에서 다공성의 응집체를 형성하여 Fig. 2(a) 중위경 28.56 μm 를 갖는 비교적 넓은 범위 < 10%: 7.36 μm , < 25%: 15.64 μm , < 50%: 28.56 μm , < 75%: 47.31 μm , < 90%: 76.72 μm 의 입자크기분포를 나타내었다(Fig. 2(b)).

동결건조 실리카 젤의 하소온도에 따른 X-선회절패턴을 조사하고, 그 일부를 Fig. 3에 나타내었다. 비정질상의 동결건조물(FD)은 1100 $^{\circ}\text{C}$ (FD11) 부근에서 결정화되

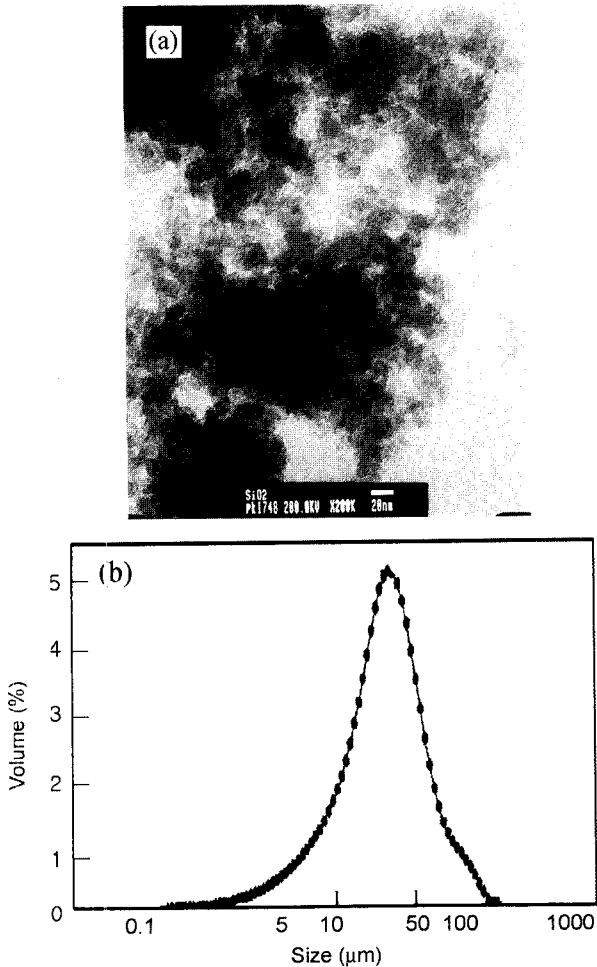


Fig. 2. (a) TEM photograph and (b) particle size distribution of freeze dried silica powders.

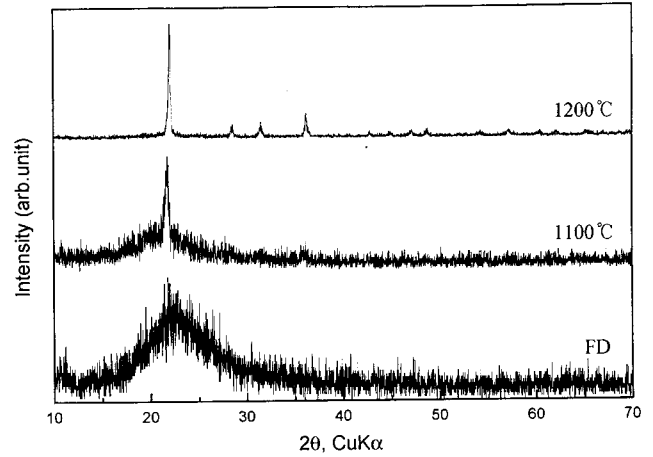


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of freeze dried silica gel (FD) with calcination temperature.

기 시작하여 1200 $^{\circ}\text{C}$ (FD12)에서 cristobalite로 완전히 전이하였다. 그 이후 하소온도의 증가와 더불어 결정상의 회절강도는 증가하였다. 하소에 따른 비정질 젤의 결정화과정을 FTIR 분석으로도 확인할 수 있었다. FD 및

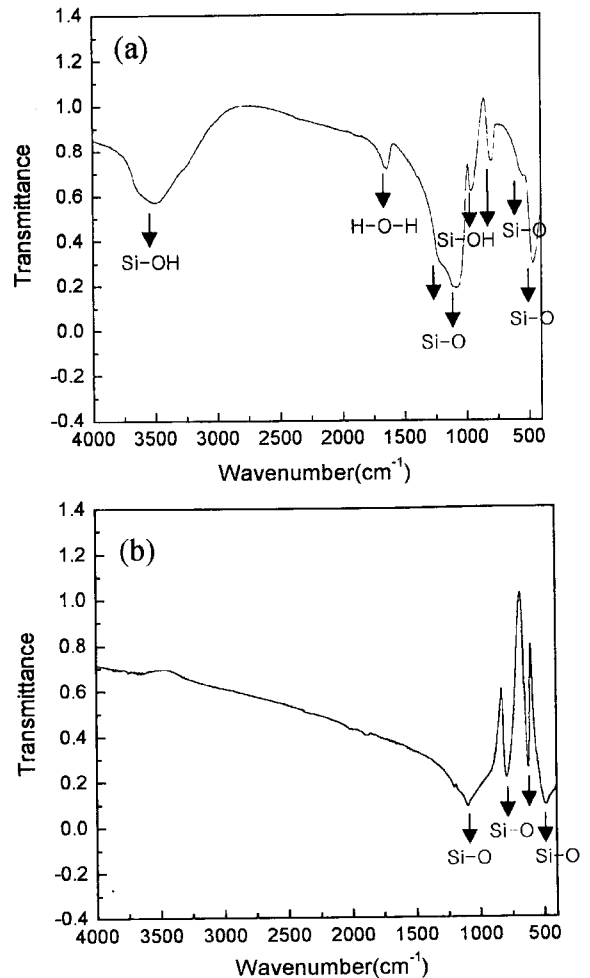


Fig. 4. FTIR spectra of (a) FD and (b) FD12 samples.

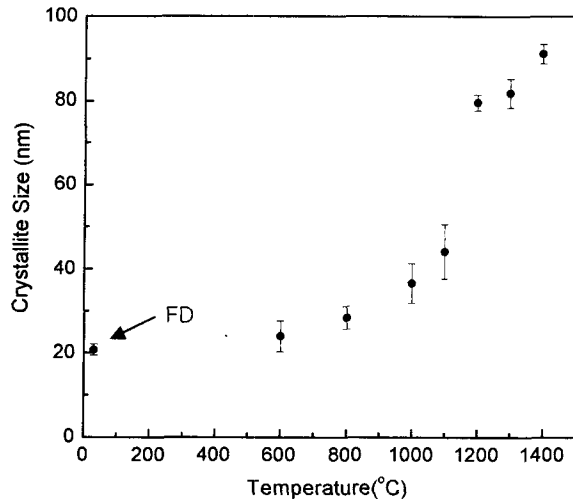


Fig. 5. Crystallite size of freeze dried silica (FD) with calcination temperature.

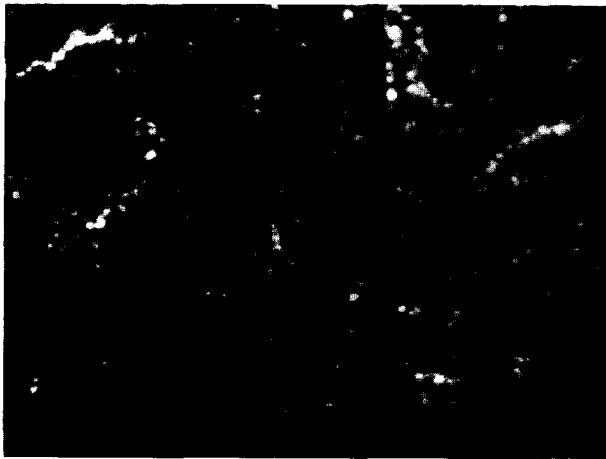


Fig. 6. SEM photograph of freeze dried silica gel after calcining at 1200°C.

FD12 시료에 대한 FTIR 스펙트럼(Fig. 4)에서 볼 수 있는 바와 같이, 동결건조물에서 나타나는 1496 cm^{-1} 을 정점으로 하는 물리적 흡착수의 OH 신축진동을 나타내는 넓은 흡수대와 1643 cm^{-1} 의 물분자의 H-O-H 굽힘진동, 960 cm^{-1} 부근의 Si-OH 신축진동의 흡수대[20, 21]는 1200°C 하소물에서는 소실한 반면에 그 나머지 흡수대인 Si-O 결합진동[22]을 나타내는 피크는 증가하였다.

하소온도에 따른 SiO_2 결정자의 크기를 Fig. 5에 나타

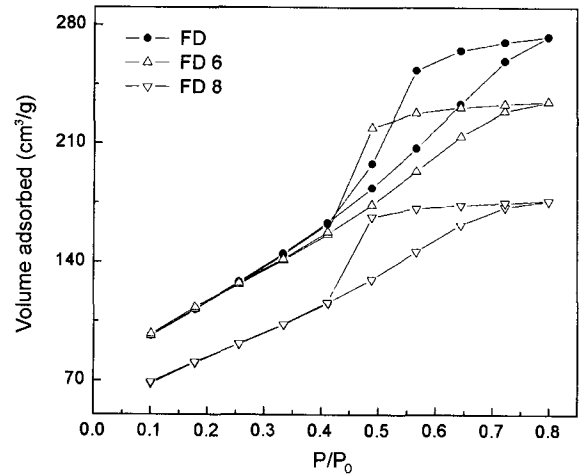


Fig. 7. Adsorption-desorption isotherms of freeze dried and calcined silica powders.

내었다. FD 시료에서의 미세한 결정($\sim 21\text{ nm}$)은 하소온도의 증가와 더불어 그 크기가 증가하여 FD14 시료에서는 91 nm 에 달하였다. 결정화가 완전히 일어나는 1200°C 하소물(FD12)의 결정자 크기는 80 nm 정도로 비정질상의 FD10 시료에 비하여 그 크기가 117% 이상 급격히 증가하였다. FD12 시료는 동결건조분말의 소결로 인하여 덩어리 상태로 존재하였으며, 이 과정에서 부위에 따른 치밀화(수축) 정도의 차이에 기인한 것으로 생각되는 공공(cavities)의 존재가 국부적으로 확인되었다(Fig. 6).

동결건조물과 하소물의 표면과 기공구조를 77 K 에서 질소의 모세관 흡착으로 조사하고, 흡착 및 탈착 등온선의 수학적 분석결과를 Table 1에, isotherm plot을 Fig. 7에 나타내었다. isotherm plot에서 나타나는 높은 p/p_0 범위에서의 hysteresis loop는 메조기공 내에서 일어나는 모세관 응축과 결부된 것이며, 또한 등온선의 초기 부분은 주로 무기공 또는 매크로기공 물질에서 일어나는 단층-다층 흡착에 기인 한 것이다[23]. 시료는 다양한 크기의 메조기공으로 구성되어 있으나 4~6 nm의 기공크기가 주류를 이루었다(Fig. 8). 하소온도의 증가와 더불어 메조기공의 표면적 및 크기는 전반적으로 감소하였으며, 특히 하소온도 1000°C 에서는 그 정도가 현저하였다. TEOS의 가수분해에 의한 실리카 젤의 동결건조물은 하소할 동안 여분의 흡착수 및 용매의 증발($< 200^\circ\text{C}$)이나

Table 1
Surface properties of freeze dried and calcined silica gels

| Sample | FD | FD6 | FD8 | FD10 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| BET surface area (m^2/g) | 434.64 | 427.92 | 312.50 | 1.94 |
| Pore area of micropores (m^2/g) | 68.13 | 96.39 | 67.30 | 0.44 |
| Pore area of mesopores (m^2/g) | 443.30 | 385.88 | 297.48 | 1.65 |
| Specific volume of micropores (cc/g) | 0.0300 | 0.0451 | 0.0300 | 0.0002 |
| Specific volume of mesopores (cc/g) | 0.4202 | 0.3531 | 0.2646 | 0.0016 |

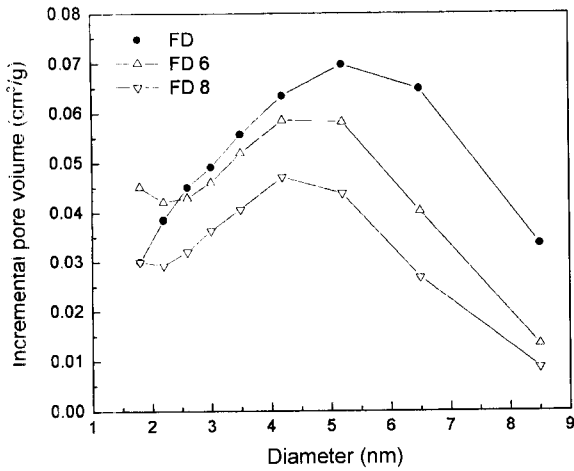


Fig. 8. Pore size distributions of freeze dried and calcined silica powders, measured from N₂ adsorption-desorption.

Table 2
Macropores of freeze dried and calcined silica gels measured by mercury instrument

| Sample | Pore area of macropores (m ² /g) | Specific volume of macropores (cc/g) |
|--------|---|--------------------------------------|
| FD | 1.194 | 3.3690 |
| FD6 | 1.233 | 4.4517 |
| FD8 | 1.029 | 4.2733 |
| FD10 | 1.398 | 3.2056 |
| FD11 | 0.128 | 0.5297 |
| FD12 | 0.173 | 0.1527 |

산류 유기물질의 열분해(< 600°C)[16]에 의해서 메조기공을 부가적으로 형성할 수 있으나 이 보다는 망목구조의 수축이 더 크게 작용한 것 같다.

수은압입법으로 측정된 매크로기공의 특성과 그 크기 분포를 Table 2와 Fig. 9에 각각 나타내었다. 5~20 μm

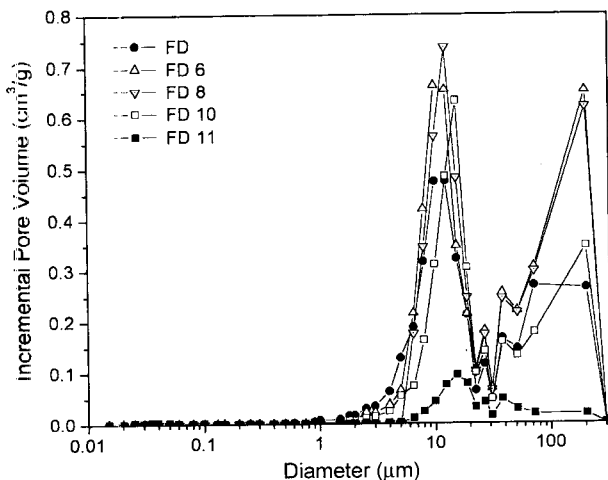


Fig. 9. Pore size distribution of freeze dried and calcined silica powders, measured by mercury porosimeter.

및 100~250 μm의 기공크기가 주류를 이루었다. 전반적으로 하소온도의 증가와 더불어 소결의 초기단계에서는 기공의 합체로 인하여 시료내부의 매크로기공(> 10 μm)의 표면적과 부피가 동결건조물에 비하여 증가하였으나 치밀화에 따른 수축이 본격적으로 일어나는 1100°C (FD11)에서는 현저히 감소하였다.

4. 결 론

TEOS의 가수분해반응에 의해서 생성된 나노크기(평균 입경 31 nm)의 콜로이드 실리카 입자는 동결건조과정을 통하여 마이크로크기(중위경 28.56 μm)를 갖는 비표면적 435 m²/g의 다공성 응집체를 형성하였다. 비정질상의 동결건조물은 주로 메조우기공(4~6 nm)을 함유하고 있었다. 메조우기공과 매크로기공은 각각 1000°C 및 1100°C 하소에서 거의 소멸되었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 교내 학술연구조성비(1999. 4~2003. 3)의 지원과 부산대학교 컴퓨터 및 정보통신연구실 특성화기초 연구과제(2000년)에 대한 연구비 지원에 의하여 수행되었다.

참 고 문 헌

- [1] W.L. Vasconcelos, R.T. DeHoff and L.L. Hench, "Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica", *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 124.
- [2] L.C. Klein and T.A. Gallo, "Densification of sol-gel silica, constant rate heating, isothermal and step heat treatments", *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 119.
- [3] D.M. Smith, R. Deshpande and C.J. Brinker, "Ceramic Transactions", K. Ishizaki *et al.*, Eds., Vol. 31 (American Ceramic Society, Westerville, 1993) p. 71.
- [4] R. Deshpande, D.-W. Hua, D.M. Smith and C.J. Brinker, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension", *J. Non-Cryst. Solids* 144 (1992) 32.
- [5] F.J. Schnettler, F.R. Monforte and W.W. Rhodes, *Science in Ceramics*, G.H. Stewart, Ed., Vol. 4 (British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, 1968) p. 79.
- [6] F. Dogan and H. Hausner, *Ceramic Powder Science II*, G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. and H. Hausner, Eds. (American Ceramic Society, Westerville, 1988) p. 127.
- [7] F.J. Schnettler, F.R. Monforte and W.W. Rhodes, "Science ceramics", G. H. Stewart, Ed., Vol. 4 (British Ceramic Society, 1968) p. 79.
- [8] G.M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abournadasse, J. Chaouki and D. Klvana, "From sol-gel to aerogels and

- cryogels", *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 66.
- [9] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith and R.A. Assink, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. II. Effect of pore fluids", *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 197.
- [10] S.S. Kistler, "Coherent expanded aerogels and jellies", *Nature* 127 (1931) 741.
- [11] M. Prassas and L.L. Hench, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", L.L. Hench and D.R. Ulrich, Eds. (John Wiley & Sons, New York, 1984) p. 100.
- [12] T. Mizuno, H. Nagata and S. Manabe, "Attempts to avoid cracks during drying", *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 236.
- [13] M.K. Titulaer, M.J. Denexter, H. Talsma, J.B.H. Jansen and J.W. Gues, "Control of the porous structure of silica gel by the preparation pH and drying", *J. Non-Cryst. Solids* 170 (1994) 113.
- [14] S. Rajeshkumar, G.M. Anikumar, S. Ananthakumar and K.G.K. Warriar, "Role of drying techniques on the development of porosity in silica gels", *J. Porous Mater.* 5 (1998) 59.
- [15] S.V. Kalinin, L.I. Kheifets, A.I. Mamchik, A.G. Knot'ko and A.A. Vertegel, "Influence of the drying technique on the structure of silica gels", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 15 (1999) 31.
- [16] W.L. Huang, K.M. Liang and S.R. Gu, "Calcining silica gels at different drying stages", *Mater. Lett.* 46 (2000) 136.
- [17] B.D. Cullity, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, London, 1978) p. 261.
- [18] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* 73(1) (1951) 373.
- [19] S. Brunauer, P.H. Emmett and E.J. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [20] J.L. Rehspringer and D. Niznansky, "Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging", *J. Non-cryst. Solids* 180 (1995) 191.
- [21] R.S. McDonald, "Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 62 (1958) 1168.
- [22] R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45 cm⁻¹)". (Academic Press, New York and London, 1971) p. 208.
- [23] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 612.