

## 졸-겔法에 依한 $10\text{TiO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$ 유리의 製造

李 銓 · 池應業\* 姜台洙 · 曹凍洙 · 高成冠

仁荷大學校 工科大學 無機材料工學科

\*亞州大學校 工科大學 材料工學科

(1986年 5月 20日 接受)

## Preparation of $10\text{TiO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$ Glass by Sol-Gel Process

Jhun Rhee, Ung-Up Chi\*, Tae-Soo Kang, Dong-Soo Jo and Sung-Kwan Ko

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

\*Dept. of Materials Engineering, Ajou University

(Received May 20, 1986)

### ABSTRACT

In the present study an attempt was made to synthesize  $10\text{TiO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$  glass by Sol-Gel process. Tetra-ethyl-ortho-silane and titanium-iso-propoxide were used as precursors. As the mutual solvent ethanol and iso-propanol were used.

TEOS was partially hydrolyzed with one-fold mole of  $\text{H}_2\text{O}$  prior to the reaction with titanium-iso-propoxide to control the difference of hydrolysis rate of the two metal alkoxides.

At gelling temperature higher than  $60^\circ\text{C}$  it was difficult to obtain monolithic gels. At such a low temperature as  $850^\circ\text{C}$  clear amorphous gel derived glass with Si-O-Ti bonding was obtained.

### 1. 緒論

졸-겔法은 1971年 Dislich<sup>1)</sup>가 多成分系유리 및 結晶狀 酸化物의 製造法을 발표한 후 관심이 커지면서 다양한 目的으로 그 研究範圍가 넓혀지고 있다.<sup>2~7)</sup> 金屬 알콕시드는 金屬과 결합한 알콕시드基에 따라 加水分解反應速度가 크게 달라지며 물과 反應하면 一次의 단加水分解로써 약  $10 \sim 20\text{ \AA}$ 의 單量體 粒子가 되어 졸狀態로 溶液中에 존재하게 된다. 이들 粒子는 多縮合過程에서  $50 \sim 100\text{ \AA}$  정도의 큰 粒子로 되며 이들은 계속 凝結하게 된다.

이들 粒子들은 鎮狀 및 架橋結合을 하면서 反應液은 그 精度가 증가한다. 이 過程에서 織維狀 또는 塊狀으로 할 수 있으며 부분적으로 3次元의 連續網目構造를 이룬다.

加水分解反應速度가 다른異種의 알콕시드를 사용하여 均質한 졸-겔을 만드는 방법은 다음 세 가지로 나눌 수 있다.

Yoldas<sup>8)</sup>는 加水分解速度가 느린  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 相互溶媒溶液에 理論上 加水分解反應의 완료에 필요한量의  $\frac{1}{4}$  만큼의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1첨가하여 部分加水分解시킨 후 여기에 反應速度가 빠른 알콕시드를相互溶媒로 회석하여 添加하면서 反應시키고 그 후에 물을相互溶媒의 溶液으로 하여 첨가하면서 충분히 加水分解시킨 뒤에 이어서 졸-겔화하는過程을 거치었고, 다른方法으로서 Sakka<sup>9)</sup>는 异種의 알콕시드를相互溶媒에 混合溶解한 溶液에 所要量의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 매우 느리게 계속적으로 添加함으로써, 反應速度를 조절하여 均一한 加水分解를 일으키게 하였다. 이들 製造方法에 의하여 제조된 유리는 均質度에서 블 때 전자의 方法이 약간 나은 결

과를 가져온다고 보고되어 있다.<sup>10,11)</sup>

또한 加水分解速度가 빠른 알콕시드의 알콕시基数를置換함으로써 反應速度가 느리게 되도록 하여 각각의 알콕시드間에 加水分解速度가 비슷해지도록 한 후에異種의 알콕시드를混合하여 加水分解反應을 시키는方法<sup>10,11)</sup>도研究되고 있다.

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系에서  $\text{TiO}_2$  10 wt %組成의 유리는蒸膨脹係數가  $\sim 2.4 \times 10^{-7} \text{ cm/cm }^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $20 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ) 정도이며 최저液相溫度가  $1550^{\circ}\text{C}$ <sup>12)</sup>인高溫耐熱유리로서 이 유리의製造는  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{TiCl}_4$ 의 불꽃加水分解法에 의하여 가능하지만環境污染이라는면에서 어려움이 있고 또 다른方法인誘導加熱에 의한熔融法은製造原價가 높을 뿐 아니라  $\text{TiO}_2$ 의還元에 의하여透明性을 잃는다는 단점을 갖는다.<sup>13)</sup>

이와같은製造上의 단점을 피하여 유리를製造하는方法으로서 졸-겔法은 적당한方法이라고 판단된다.

따라서 본研究에서는 졸-겔法으로  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)와  $\text{Ti}(\text{i-O C}_3\text{H}_7)_4$ 로부터  $10\text{TiO}_2\cdot 90\text{SiO}_2$ 重量組成의 유리를製造함에 있어서 우선加水分解速度가 상대적으로 느린 TEOS를 먼저部分加水分解시키고 그 결과의最適條件에서加水分解速度가 빠른  $\text{Ti}(\text{i-O C}_3\text{H}_7)_4$ 를添加하여反應시킨 뒤 물을넣어加水分解시켜 졸-겔을얻고 또한熱分析, X-線回折分析 및赤外線分光分析을하여 겔유리를얻는過程을究明하였다.

## 2. 實驗

### 2.1. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의部分加水分解

#### 2.1.1. 溶液의組成

Table 1에表示된量을取하여시행한 TEOS의部分加水分解에서溶液의組成은 TEOS:물:相互溶媒( $\text{EtOH+i-PrOH}=1+1$ )의 률比를  $1:1:2$ 로하였으며酸觸媒에의한加水分解의영향을조사하기위해0.05N HCl로 HCl의濃度를변화시켜실험하였다.

TEOS는Kanto社 E P 금, 물은脫이온-蒸溜水, 에

Table 1. Batch Amount of Raw Materials, Solvents, Water, and Catalyst used in the Preparation of  $10\text{TiO}_2\cdot 90\text{SiO}_2$  Glass.

$\text{Si}(\text{OEt})_4$ , mole	$\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ , mole	Mutual solvent,	fold mole		$\text{H}_2\text{O}$ , total mole of alkoxides	fold mole	
			EtOH	iso-PrOH		0.05 N HCl, mole of $\text{Si}(\text{OEt})_4$	
0.092 (19.228 g)	0.0078 (2.192 g)	0.708 (32.617 g)	0.092 (5.529 g)		6 (10.8 g) 12 (21.6 g) 18 (32.4 g) 24 (43.2 g) 30 (54.0 g) 40 (72.0 g)	$1.3 \times 10^{-4}$ (0.230 g)	

탄을은Merck社無水物, 이소프로판을은Wako社특급그리고 HCl은Kanto社특급을사용하였다.

#### 2.1.2. 部分加水分解

反應容器는500 ml들이3口플라스크를사용하였고迴流冷却器를부착하였으며자석교반기로反應液을교반하였다.

反應液은TEOS→(에탄올+이소프로판올)→蒸溜水HCl의순으로각각所要量을무게로달아서넣고자석교반기로격렬하게교반하였다.酸의濃度와反應溫度를3水準으로변화시켜서部分加水分解의最適條件을究明하였다.

#### 2.1.3. 에탄올의定量

TEOS의加水分解過程에서생성되는에탄올의量을Varian aerograph series 1800 GC로定量하였으며이때相互溶媒中的이소프로판올이內部標準物質의역할을하였다. 가스크로마토그램의분리피아크에대하여積分器(CDS 111)로면적을계산하였으며, 가스크로마토그램에서피아크의面積은物質의量에比例하며部分加水分解가일어남에따라에탄올의量은增加하나이소프로판올의量은變하지않으므로이소프로판올의面積에대한에탄올의피아크面積比를求하면이로써에탄올의變化量을추적할수있다.

測定은溶液을混合한직후및그후20分간격으로0.2~0.3  $\mu\text{l}$ 씩反應溶液을採取하여施行하였으며反應후4時間以上계속하였다.

試料의注入溫度는 $210^{\circ}\text{C}$ , 칼럼物質은porapak Q, 運搬氣體는헬륨, 流速은 $20\text{ml/min}$ 그리고檢出器는FID이었다.

#### 2.1.4. 물의定量

Karl Fisher法에의하여加水分解로소비되고남은물의量을定量하였다. Karl Fisher試藥(Merck社)은經時變化를일으키므로매일 사용전에力値를새로決定하여 사용하였다.

滴定의終末點은Duo Platinum電極을사용하는electronic titrimeter로測定하였다.反應시작후5分

간격으로 反應液으로부터 試料를  $0.5\text{ ml}$  씩 펌프으로 取하였으며 時間이 경과함에 따라 採取간격을 늘려서 測定하였다.

### 2.2. 줄 유리의 제조

겔 유리의 제조에 있어서 3.1 項의 反應因子에 따른 TEOS의 部分加水分解 결과로부터 HCl의 濃度는  $1.3 \times 10^{-4}$  倍를로 고정하고, 反應溫度 및 時間은  $30, 40, 50^\circ\text{C}$ 의 3 水準에서  $150, 90, 70$  分으로 選定하였으며 빗치는 Table 1과 같이 하였다.

#### 2.2.1. $\text{Ti}(\text{i}-\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 의 添加 및 混合溶液의 反應

TEOS의 部分加水分解가 平衡狀態로 된 후 反應液의 溫度를 常溫으로 떨어뜨리고 여기에 Table 1에 表示된 각각의 量에 따라  $\text{Ti}(\text{i}-\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (Wako社)를 에탄올溶液으로 하여 교반을 계속하면서 서서히 流入하였다. 다음 60分間 교반 후 完全加水分解 및 좋은 줄유리를 얻는데 所要되는 量으로 假定한 물의 量에서 部分加水分解時에 添加한 물의 量을 뺀 나머지 量의 물(Table 1)을 에탄올로 회석하여 反應液에 서서히 流入시켰으며 全體混合溶液은  $50^\circ\text{C}$ 에서 60分間 교반反響시켰다.

#### 2.2.2. 줄-겔화 및 줄의 乾燥

PE관( $\phi 7.5\text{ cm}$ )을 높이  $8\text{ cm}$ 정도로 차운 후 PE 필름으로 바닥을 만든 용기에 反應이 완료된 透明液을 약  $10\text{ mm}$ 의 높이로 따라 넣었다. 그 후 용기는 PVC 필름으로 密封하여 水分과 알코올이 증발되지 않도록 하여  $50, 60$  및  $70^\circ\text{C}$ 의 恒溫器에 넣고 줄화시켰다. 줄화時間은 試料容器를 기울여 溶液의 流動性가 없어질 때까지로 정하였다. 줄화가 완료된 줄은 乾燥시키기 위해 밀봉한 膜에 바늘구멍 하나를 뚫었으며 각기 常溫에서 그리고  $40, 50$  및  $60^\circ\text{C}$ 의 恒溫器에 넣어 乾燥시켰다. 乾燥된 줄은 약  $0.01\text{ g}/\text{min}$ 로 升溫시켜  $105^\circ\text{C}$ 가 되도록 한 후 이 溫度에서 3日間 유지하였다.

#### 2.2.3. 乾燥줄의 热分析

乾燥줄의 热處理계획을 세우기 위하여 Dupont Series 99 TGA, DTA로 热分析을 하였다. 즉  $50^\circ\text{C}$ 에서  $700^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 升溫速度 및  $100\text{ ml}/\text{min}$ 의 流速의 空氣 및 窒素분위기로 하여 热重量分析을 하였으며  $50^\circ\text{C}$ 부터  $600^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 升溫速度로 加熱하여 示差热分析을 하였다.

#### 2.2.4. 乾燥줄의 热處理

$105^\circ\text{C}$ 까지 乾燥한 줄의 多縮合을 위한 热處理 계획은 热重量分析, 示差热分析 및 匀配热處理의 결과를 근거로 하여 작성하였으며, 升溫速度, 維持등이 相異한 過程으로  $850^\circ\text{C}$ 까지 하였다. 匀配热處理는 乾燥줄을  $105^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 溫度匀配爐에서  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의

速度로 升溫시킨 뒤 6時間 유지하였다.

#### 2.2.5. 赤外線 分光分析

각 溫度別로 热處理한 試料  $1\text{ mg}$ 을 KBr  $200\text{ mg}$ 과 충분히 混合粉碎한 후 真空下에서 약  $8,000\text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 成形하여 Nicolet MX-1 FT IRS로  $4,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  범위에서 赤外線 吸收 스펙트라를 測定하였다.

#### 2.2.6. X-線 回折分析

겔構造로부터 줄유리의 構造로 전이되도록 热處理한 試料에 대하여 結晶화하는 過程을 조사하기 위하여 Phillips PW1710 XRD로  $\text{CuK}\alpha$ ( Ni-filter),  $40\text{ KV}$  및  $25\text{ mA}$ 로 하여  $3 \sim 60^\circ(2\theta)$ 에서 X-線回折分析하였다.

#### 2.2.7. 微小硬度 測定

热處理의 각 溫度에서 얻은 試片을 마운트하여 표면을 鏡面研磨한 후 超音波 세척하여 Zwick社 비커스 微小硬度 測定器로  $700\text{ g}$ 의 하중을 10秒間 加하여 測定하였다.

#### 2.2.8. 줄유리의 定量分析

$850^\circ\text{C}$ 까지 热處理하여 얻은 줄유리를 粉末로 하여 融劑熔融法<sup>[13]</sup>에 따라 Ti元素에 대하여 分光結晶 LiF(200),  $\text{K}\alpha$ -線,  $2\theta = 86.195 \pm 2.0^\circ$ , Preset count  $2 \times 10^4$ ,  $50\text{ KV}$ ,  $60\text{ mA}$ 로 하여 Phillips PW 1400 XRF으로 分析하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 反應因子에 따른 TEOS의 部分加水分解

##### 3.1.1. HCl濃度의 영향

TEOS의 部分加水分解溫度를  $40^\circ\text{C}$ 로 고정하고 HCl의 量을 變化시키고, 部分加水分解反應을 진행시켜 그 진행에 따라 감소한 물의 量과 증가한 에탄올의 量을 定量하여 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 여기서  $9.8 \times 10^{-3}$ 倍를 HCl일 때 反應은 30分만에 平衡狀態로 도달하는 반면에 反應容器 내벽에 白色의 앙금이 생겼으며,  $6.8 \times 10^{-5}$ 倍를 HCl일 때에는 反應하지 못하고 溶液中에 남아 있던 水分이 다음 단계에서  $\text{Ti}(\text{i}-\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 混合하여 反應시킬 때 沈澱을 생성시키는 原因이 되었으므로 이를 두 HCl濃度의 조건은 反應液를 透明한 溶液으로 維持하기에 부적당하였다. 따라서 反應液를 적당하다고 생각되는 時間동안 透明한 溶液狀態로 維持할 수 있었던  $1.3 \times 10^{-4}$ 倍를 TEOS의 部分加水分解에서 HCl의 濃度로 定하였다.

##### 3.1.2. 反應溫度의 영향

TEOS의 部分加水分解反應에 미치는 溫度의 영향에 대하여 2.1項에 따라 實驗한 結果를 Fig. 2에 나타냈

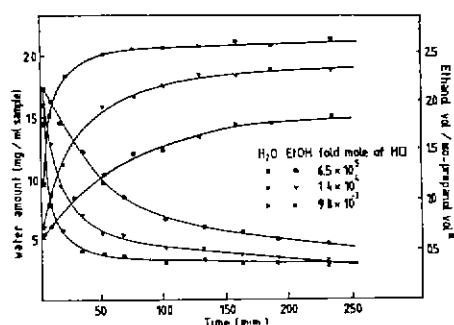


Fig. 1. Variation of EtOH and water amounts during partial hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  with 1 fold mole of  $\text{H}_2\text{O}$  under various concentration of  $\text{HCl}$  at  $40^\circ\text{C}$ .

\* Iso-propanol : Internal standard

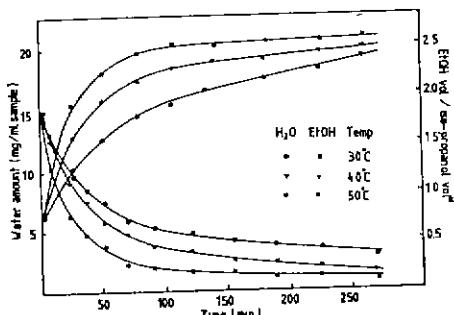


Fig. 2. Variation of EtOH and water amounts during partial hydrolysis of TEOS with 1 fold mole of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $1.3 \times 10^{-4}$  fold mole of  $\text{HCl}$  at various temperature.

\* Iso-propanol : Internal standard

다. 酸觸媒量을  $1.3 \times 10^{-4}$  倍를  $\text{HCl}$ 로 하고 反應溫度를 30, 40 및 50°C로 하였을 때 TEOS의 加水分解反應은 각각 150, 90 및 70分이 경과하면 平衡狀態에 도달하였다.

3.2. 젤화時間에 미치는 물의 量과 溫度의 영향  
물의 量이 증가함에 따라 젤화時間이 길어지고 있으나, 이것은 過量의 물이 加水分解를 완결시키며 総合反應은 촉진하지만 전체 溶液을 회색시키는 역할도 하므로 분산된 실라늄 基( $\text{Si}-\text{OH}$ )間에結合이 抑制되었기 때문이라고 생각된다. 젤화溫度에 따른 젤화時間은 温度가 높을수록 짧아졌다 (Table 2).

### 3.3. 젤의 乾燥

加水分解에 소요되는 물의 總量은 6, 12, 18, 24, 30 및 40倍를  $\text{H}_2\text{O}/\text{total alkoxides}$ 로 하여 加水分解를 완결시키고 3水準의 젤화溫度에서 젤화시킨 뒤, 40, 50, 60°C로 구분하여 乾燥한 結果를 Table 3에 나타냈다. 乾

Table 2. Gelling Time Depending on Amount of Hydrolysis Water and Gelling Temperature. (hr)

G.T. (°C)	50	60	70
H.W.			
6	7	6	4
12	10	9	6
18	14	12	6
24	18	17	6
30	22	19	12
40	25	21	15

G.T. : Gelling temperature

H.W. : Hydrolysis water, total fold mole of  $\text{H}_2\text{O}$  per total mole of alkoxides

燥溫度에 따라 20~45日 정도의 乾燥期間이 소요되었으며 乾燥溫度가 낮아지면 時間이 많이 걸리나 멀 깨지고, 乾燥溫度가 높아지면 잘 깨어졌다. 18, 24, 30, 40倍를 종  $\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가된 젤은 乾燥溫度에 거의 무관하게 깨어지지 않은 상태로 乾燥를 원료할 수 있었다. 多量의 水分 및 有機物을 合유한 젤은 水分과 有機物의 증발에 의하여 젤 내에 毛細管이 형성되며 이 때 毛細管壓은 젤의 깨어짐에 중요한 요인이 된다. 따라서 젤構造가 毛細管壓을 견딜만큼 강한 결합을 이루도록 충분한 量의 물을 첨가하여 加水分解와 総合反應을 촉진함으로써 입자간에 결합이 잘 이루어지게 하는 것이 바람직하다.<sup>14)</sup> 본 실험에서는 TEOS의 部分加水分解反應의 溫度에 따른 영향도 살펴보았지만 큰 영향은 나타나지 않았다. 젤은 乾燥하는 동안 약 43%의 수축이 일어났다. 乾燥 젤의 代表的인 것 (總加水分解水 30倍를 TEOS의 部分加水分解 反應溫度 50°C, 젤化溫度 60°C, 乾燥溫度 30°C)을 Fig. 6에 실었다.

### 3.4. 乾燥 젤의 熱分析

乾燥 젤의 熱分析 結果를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 減量變化가 600°C 근처까지 현저하여, 空氣분위기에서는 窒素분위기와 비하여 약간 더 감량이 일어났는데 이는 有機物의 酸化에 의한 결과로 생각된다. 따라서 600°C까지는 加熱速度를 느리게 하여야 한다고 판단하였다. 또한 1000°C까지 계속해서 感量이 일어나고 있는데 이는 젤의 多縮合反應의 결과로 판단된다. 示差熱分析 結果인 Fig. 4에서 보듯이 115°C 전후에서의 吸熱峔이크는 乾燥 젤의 내부에 남아있던 吸着水分 및 有機物의 일부가 증발하는데에

Table 3. Drying Result of the Gels.

H. W.	D.T. G.T. R.T.	Room temp.			40			50			60		
		50	60	70	50	60	70	50	60	70	50	60	70
6	30	C	D	E	C	C	D	C	C	D	C	C	D
	40	C	C	C	D	C	C	D	C	C	C	D	C
	50	D	C	D	C	D	C	C	D	C	E	C	C
12	30	C	D	C	C	C	D	C	C	D	C	D	C
	40	C	C	D	C	C	C	D	C	C	D	C	C
	50	C	D	C	C	D	C	C	C	C	C	C	D
18	30	B	C	B	A	B	B	A	D	B	B	B	A
	40	A	B	B	B	A	C	B	B	A	B	D	B
	50	B	B	D	A	B	B	A	B	B	B	C	B
24	30	B	A	B	B	A	B	B	B	A	B	A	B
	40	A	B	B	B	B	A	B	B	A	B	B	B
	50	B	B	B	A	B	B	B	A	B	B	B	A
30	30	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
	40	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A
	50	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A
40	30	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B
	40	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	50	B	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A

A : Monolith

B : 2 - 3 pieces

C : 4 - 5 pieces

D : 6 - 7 pieces

E : 8 pieces or more

D.T., G.T. : Drying, gelling temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )

R.T. : Reaction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) for partial hydrolysis of  $\text{Si(OEt)}_4$

H.W. : Hydrolysis water (fold mole of  $\text{H}_2\text{O}$  per total mole of alkoxides)

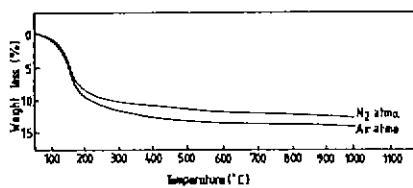


Fig. 3. TG A curve of gel dried at  $105^{\circ}\text{C}$ .

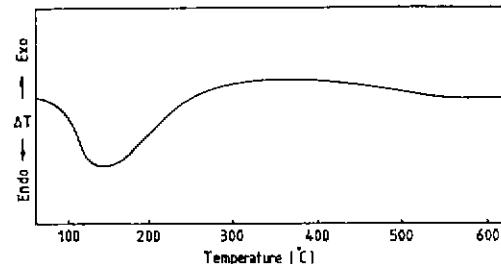


Fig. 4. D T A curve of gel dried at  $105^{\circ}\text{C}$ .

기인하며  $300^{\circ}\text{C}$  이상에서의 發熱피이크는 잔존有機物의 酸化에 기인하는 것으로 보인다. 勾配爐에 의한 热

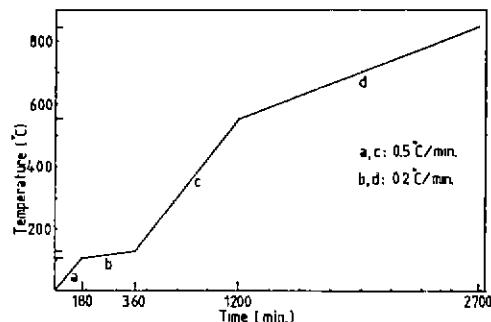
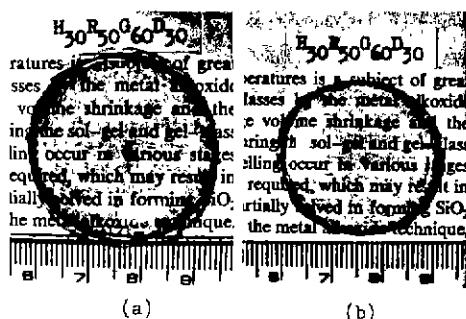


Fig. 5. Heat treating schedule of dried gels.

Fig. 6. Photographs of  $10\text{TiO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$  gel which is hydrolyzed with 30 fold mole of total hydrolysis water with partially hydrolyzed TEOS at  $50^\circ\text{C}$ , gelled at  $60^\circ\text{C}$  and dried at  $30^\circ\text{C}$ .

- (a) Dried at  $105^\circ\text{C}$  for 3 days.  
 (b) Heat treated at  $850^\circ\text{C}$  for 30 minutes.

處理에서 乾燥 절은  $400^\circ\text{C}$  이하에서 有機物의 炭化에 의한 黑化現象이 일어났으며  $450^\circ\text{C}$ 에 도달하면 다시 투명한 상태로 되었다. 따라서  $450^\circ\text{C}$ 까지 热處理를 조심스럽게 함으로써 젤의 깨어짐을 방지하면서 젤 내부에 남아있는 有機物의 제거가 가능하다고 판단하였다.

### 3.5. 乾燥 절의 热處理

熱分析과 匀配熱處理의 결과로부터 여러 가지 方法으로 热處理를 하여 보았으며, 그 결과로 Fig. 5와 같은 热處理過程이 乾燥 절을 깨뜨리지 않고 热處理를 잘 할 수 있는 가장 좋은 方法임을 알았다.  $105^\circ\text{C}$ 에서 升溫率이 낮아야 했던 것은 그 温度에서 가장 減量이甚했기 때문이고  $550^\circ\text{C}$ 에서 또 다시 升溫率이 낮아야 했던 理由는 密閉氣孔의 生成을 抑制하기 위해서였다. 乾燥 절을  $850^\circ\text{C}$ 까지 热處理한 젤유리의 代表적인 것 (總加水分解水 30倍, TEOS의 部分加水分解 反應

溫度  $50^\circ\text{C}$ , 乾燥溫度  $60^\circ\text{C}$ , 乾燥溫度  $30^\circ\text{C}$ )을 Fig. 6에 실었다. 이때 14%의 선수축이 일어났다.

### 3.6. 热處理 절의 赤外線分光分析

乾燥 절을  $850^\circ\text{C}$ 까지 热處理하여 赤外線分光分析을 한 結果를 Fig. 7에 나타내었으며, 각 吸收帶에 대하여 조사한 結果<sup>15~17)</sup>를 Table 4에 실었다.

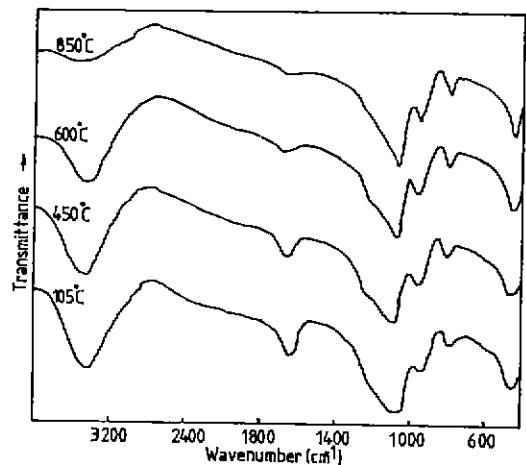


Fig. 7. IR absorption spectra of heat treated gels.

Table 4. Position of the Observed Frequencies in the Infrared Spectra and their Possible Assignment.

Approximate frequency( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment	Reference
460	Si-O-Si (O-Si-O) bending mode	17
800	Si-O-Si stretch vibration	17
950	Si-O-Ti stretch vibration	15, 16
1080	Si-O-Si stretch vibration	16, 17

赤外線吸收帶의 조사결과에 따라 乾燥 절과 热處理 절에 Si-O-Si, Si-O-Ti의結合이 생성되었음을 확인할 수 있었다.  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ 의 吸收帶는 절내의 OH基에 의한 것으로서 热處理 温度가 높아짐에 따라 吸收세기가 줄어들며  $600^\circ\text{C}$ 以上에서 현격히 줄어들었는데 이것은  $600\sim 850^\circ\text{C}$ 에서 절내의 OH基가 多縮合反應에 의하여 빠져 나가는 것에 기인함을 알 수 있다.

## 3.7. 热處理겔의 X-線回折分析

乾燥겔을 热處理하여 X-線回折分析한 結果를 Fig. 8에 나타내었다. 105°C에서 젤 특유의 低角散亂現象이 약간 나타났으며 850°C까지는 無晶質構造를 이루고 透明하였다. 950°C부터 약간 失透하기 시작하면서 1,050°C에서  $\text{SiO}_2$ 의  $\alpha$ -cristobalite相과  $\text{TiO}_2$ 의 anatase相의 피아크들이 뚜렷하게 나타나기 시작하였으며, 1,250°C에서는  $\text{TiO}_2$ 의 rutile相도 나타났다.

## 3.8. 热處理겔의 微細硬度 測定

젤유리를 勾配爐에서 溫度別로 热處理하여 그 溫度에서 30分동안 維持시킨 후 微細硬度를 測定하였으며 그 結果를 Fig. 9에 나타내었다.

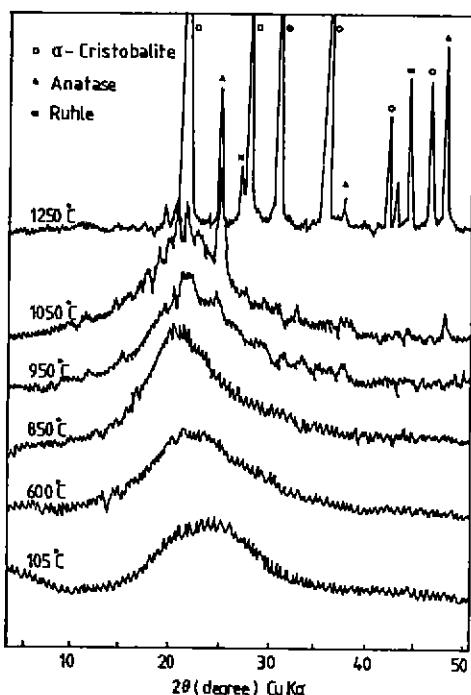


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of gels.

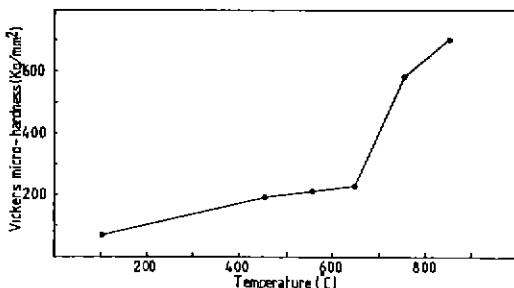


Fig. 9. Microhardness of heat treated gels.

## 4. 結論

TEOS의 部分加水分解反應과  $10\text{TiO}_2\cdot90\text{SiO}_2$  젤 유리의 製造에 관한 實驗의 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) TEOS를 1倍 몰  $\text{H}_2\text{O}$ 로 部分加水分解시킬 때  $\text{HCl}$ 의 濃度가 증가함에 따라 反應은 빠르게 진행되어 平衡狀態에 이르며, 酸의 濃度를  $1.3 \times 10^{-4}$  倍 몰  $\text{HCl}$ /몰TEOS로 하였을 때 30, 40 및 50°C에서 각각 150, 90 및 70分後에 平衡狀態로 되었다.

2) 젤유리의 製造에서 加水分解水의 總量이 6, 12倍 몰인 경우의 乾燥겔은 热處理할 때 잘 깨어졌고, 18, 24, 30, 40倍 몰인 경우에는 젤화時間이 걸어지는 반면 젤을 乾燥 및 热處理할 때 깨어지지 않았다.

3) 乾燥겔을 热處理하는 過程에서 115°C 부근에서 대부분의 吸着水分과 有機物이 제거되었고, 300~450°C에서 殘存有機物의 酸化가 일어나서 젤로부터 제거되었다. 또한 1,000°C까지도 젤의 多縮合反應이 계속되어 OH基가 제거되었다.

4) 乾燥겔은 850°C까지 透明하며,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 의 無晶質構造를 이루고, 950°C부터  $\alpha$ -cristobalite 및 anatase相이 生成되었고, 1,250°C부터는 rutile相도 生成되었다.

本研究는 仁荷大學校 附設 產業科學技術研究所의 學術研究助成費에 의하여 이루어졌기에 이에 謝意를 表한다.

## 引用文獻

1. Helmut Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angew. Chem.*, **10**, 363-370 (1971)
2. V. Gottardi, "Glasses and Glass Ceramics from Gels, Proceedings of the International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels", *J. Non-Crystalline Solids*, **48** (1), 1-230 (1982)
3. H. Scholze, "Glasses and Glass Ceramics from Gels, Proceedings of the International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels", *J. Non-Crystalline Solids*, **63**, 1-299 (1984)
4. N. 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**, 607-611 (1979)
5. S. P. Mukherjee, "Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology", *J. Non-Crystalline Solids*, **42**, 477-488 (1980)

6. J. D. Mackenzie, "Glasses from Melts and Glasses from Gels", *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 1-10 (1982)
7. Helmut Dislich, "Glassy and Crystalline Systems from Gels", *J. Non-Crystalline Solids*, **57**, 371-388 (1983)
8. Bulent E. Yoldas, "Formation of Titania-Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization", *J. Non-Crystalline Solids*, **38**, 81-86 (1980)
9. K. Kamiya and S. Sakka, "Structure and Properties of  $TiO_2$ - $SiO_2$  Glasses Prepared from Metal Alkoxides", *Chem. Soc. Japan*, **10**, 1571-1576 (1980).
10. M. Yamane, S. Inoue and K. Nakazawa, "Preparation of Gels to obtain Glasses of High Homogeneity by Low Temperature Synthesis", *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 153-159 (1982)
11. M. Yamane, S. Inoue and K. Nakazawa, "Homogeneity of the Glass of  $TiO_2$ - $SiO_2$  System Prepared by Low Temperature Process", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(II), 662-664 (1982)
12. R. C. Devries, R. Roy and E. F. Osborn, "The System  $TiO_2$ - $SiO_2$ ", *Trans. British Ceram. Soc.*, **53**, 525-540 (1953)
13. D. A. Stephenson, "An Improved Flux-Fusion Technique for X-ray Emission Analysis", *Anal. Chem.*, **41**(7), 966-967 (1969)
14. J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phialippou, "Synthesis of Glasses from Gels : The Problem of Monolithic Gels", *J. Mater. Sci.*, **17**, 3371-3379 (1982)
15. C. F. Smith, Jr., R. A. Condrate, Sr., and W. E. Votava, "The Difference Infrared Spectra of Titanium-Containing Vitreous Silica", *Applied Spectroscopy*, **29**, 79-81 (1975)
16. V. A. Zeidler and C. A. Brown, "The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds", *J. Physical Chemistry*, **61**, 1174-1177 (1957)
17. R. Hanna, "Infrared Absorption Spectrum of Silicon Dioxide", *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(II), 505-599 (1965)