

## 졸-겔법에 의한 다공질 실리카 유리의 제조에 관한 연구 -Formamide 첨가에 의한 겔의 성질 변화-

서정민 · 신대용 · 최성일 · 한상목

강원대학교 재료공학과

(1992년 10월 5일 접수)

## The Preparation of Porous Silica Glass by the Sol-Gel Method -Change of Properties of Gel by Addition of Formamide-

Jeong-Min Seo, Dae-Yong Shin, Sung-Il Choi and Sang-Mok Han

Dept. of Materials Eng., Kangwon National University

(Received October 5, 1992)

### 요 약

Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl 및 CH<sub>3</sub>OH의 혼합용액에 DCCA로서 formamide를 첨가하여 다공질 실리카 유리를 제조하였으며, 제조된 겔 및 유리의 특성을 조사하기 위해 TG-DTA, XRD, IR, SEM 및 porosimeter를 이용하여 분석을 행하였다. formamide의 양이 증가할수록 기공의 크기와 기공률이 증가하였으나, formamide/TMOS를 3 mole 이상 첨가하였을 경우에는 기공상태가 크게 변화하지 않았다. 건조겔을 750°C 까지 열처리하여 기공률이 17~25%, 평균기공경이 40~60 Å인 다공질 실리카 유리를 제조하였다.

### ABSTRACT

The porous silica glass prepared by the sol-gel method from the mixed solution of Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl and CH<sub>3</sub>OH with HCONH<sub>2</sub> as a DCCA (Drying Control Chemical Additives). For investigation the characteristics of gels and glasses, we examined gels and glasses using TG-DTA, XRD, IR, SEM and porosimeter. The more content of formamide in the mixed solution increased, the more pore size and porosity of gel increased. In the excess formamide added gel, the properties of pore of gel were not so changed. The porous silica glass was prepared from the dry gel after heat treatment at 750°C. Porosity and mean pore size of the porous silica glass was 17~25% and 40~60 Å relatively.

### 1. 서 론

다공질 유리는 각종 효소의 고정화, 촉매의 담체, 흡착제 및 분리막 등으로 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 기존의 다공질 유리 제조법인 분상법으로 다공질 실리카 유리를 제조할 경우 유리 원료의 용융, 유리의 분상처리 및 화학처리 등 여러 과정을 거쳐야 하므로 제조공정이 복잡하고, 약 70 Å 이하의 기공은 제어하기가 곤란하다는 단점이 있다<sup>2)</sup>. 그러나 졸-겔법을 이용하여 다공질 유리를 제조할 경우 비교적 저온에서 유리제조가 가능하며, 고순도의 균질한 유리를 얻을 수 있고, 미세기공도 제어할 수 있다는 장점이 있다<sup>3)</sup>.

Hench 등<sup>3,11)</sup>은 DCCA(Drying Control Chemical Additives)의 역할에 대하여 연구하였으며, 겔 제조시 DCCA

로서 formamide를 첨가함으로써 겔내의 기공이 커지고, 기공의 크기도 균일하게 분포하여 겔의 골격에 작용하는 모세관력을 감소시키므로써 겔이 깨지는 것을 방지한다고 보고하였다. 그러나 DCCA의 역할에 대해서는 아직 확실하게 밝혀지지 않고 있다.

이전에 행한 연구<sup>9)</sup>에서는 고염산 농도의 TMOS 용액을 사용한 졸-겔법으로 피상의 겔 및 투명한 실리카 유리를 제조하기 위한 조건을 검토하고, 제조된 겔로부터 유리로의 전이과정 및 열처리 온도에 따른 겔의 성질 변화에 대하여 보고하였다.

본 연구에서는 고염산 농도의 출발용액에 기공제어를 위해 formamide를 첨가하여 피상의 다공질 실리카 유

리를 제조하고, formamide의 첨가량 변화에 따른 겔의 특성을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 겔 및 유리의 제조

유리의 전구체인 겔을 제조하기 위해  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (Aldrich Co., 순도 98% 이하 Tetramethyl Orthosilicate (TMOS)라 칭함) 1 mole에 대하여  $\text{CH}_3\text{OH}$ (James Burrough Co., 순도 99.85%) 1 mole,  $\text{HCl}$ (Junsei Co., 순도 35%) 0.6 mole,  $\text{H}_2\text{O}$  10 mole 및  $\text{HCONH}_2$ (Wako Chem., 순도 97%) 1~4 mole비로 혼합하였다. 우선  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  및  $\text{HCl}$ 의 혼합용액을 실온의 반응용기에서 교반시키는 중에 TMOS를 첨가하여 30분간 반응시켰으며, 이 용액에 formamide를 첨가하고 3시간 동안 반응시켜 투명한 졸 용액을 제조하였다. 이 졸을 용기에 넣고 밀봉하여  $60^\circ\text{C}$ 로 유지된 건조기 속에 넣어 겔화시켰다. 겔이 수축하기 시작하는 시점으로부터 24시간에 1개씩 구멍을 뚫어 용매의 증발을 촉진하였으며, 겔이 더이상 수축하지 않을 때 마개를 제거하고 건조기의 온도를  $150^\circ\text{C}$ 까지 서서히 승온하였으며, 이 온도에서 50시간 동안 유지시켜 건조겔을 제조하였다. 이 건조겔을 유리화시키기 위해 적절한 승온과정으로 대기 중에서  $750^\circ\text{C}$ 까지 열처리하였다.

### 2.2. 겔 및 유리의 특성 분석

겔의 열분해 관찰과 열처리 제척을 세우기 위해 각 조성의 겔을 TG-DTA(Rigaku Co., PTC-10)를 이용하여  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $1000^\circ\text{C}$ 까지 열분석을 행하였으며, 겔에서 유리로의 구조적인 변화과정을 비교 관찰하기 위해 건조겔과 각 열처리 단계에서 얻은 시료에 대하여 XRD(Philips Co., PW1710)와 IR(Perkin-Elmer Co., 1430)을 이용하여 분석을 행하였다. 또한 건조겔의 미세 구조를 조사하기 위해 주사전자현미경(Akashi Co., DS130C)을 이용하여 관찰하였으며, 각 조성의 건조겔과 열처리온도에 따른 겔의 기공특성을 알아보기 위하여 porosimeter(Quantachrom Co., Autosorb 1)를 이용하여 밀도, 세공경 및 기공률을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 건조겔의 열분석 및 열처리 과정

각 건조겔의 TG-DTA 분석결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 그림에 표시한 F1, F2, F3 및 F4는 formamide의

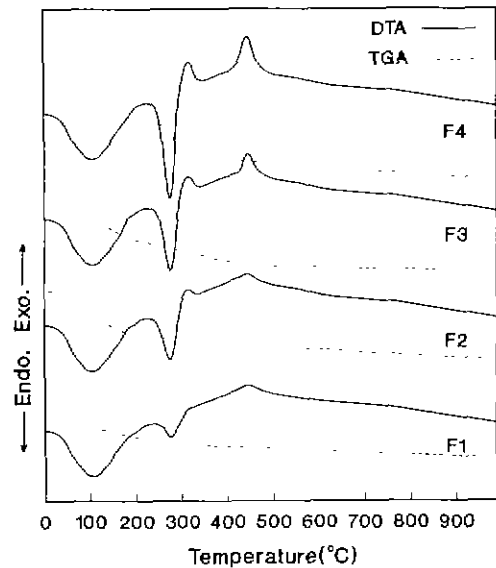


Fig. 1. TG-DTA curves of dry gels.

첨가량에 따른 명칭이다. formamide의 양이 증가할수록 겔의 중량감소가 더욱 심해지는 경향을 나타내어 F1, F2, F3 및 F4겔은 각각 19, 23, 28 및 38%의 중량감소를 나타내었다. DTA곡선에서  $100^\circ\text{C}$  부근에 수분 및 알코올의 증발에 의한 흡열피크가 나타났으며,  $260^\circ\text{C}$  부근에서 반응하지 않은 formamide의 증발에 의한 흡열피크,  $300^\circ\text{C}$ 와  $450^\circ\text{C}$  부근에서 잔존유기물의 산화에 의한 발열피크가 나타났다. 특히  $260^\circ\text{C}$ 의 흡열피크와  $300^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ 의 발열피크는 formamide의 양이 증가할수록 피크의 강도는 일정한 증가를 보이는데 비해 F3 겔과 F4 겔의 피크는 큰 차이를 나타내었다. TG-DTA 결과로부터 겔 내의 유기물이 formamide의 첨가에 의한 것임을 알 수 있었다. formamide의 양이 4 mole 이상 첨가되었을 경우에는 열처리 후에 흑화현상이 나타났으며, 이는 많은 양의 잔존유기물이 열처리에 의해서도 완전히 제거되지 않았기 때문으로 추정된다.

Fig. 2는 본 실험에서 제조한 겔을 유리화시키기 위한 열처리 과정을 나타낸 것으로  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $750^\circ\text{C}$ 까지 열처리하였다. 열처리 과정에서  $150^\circ\text{C}$ 와  $250^\circ\text{C}$ 의 유지시간은 각각 겔내의 수분과 미반응 formamide를 제거하기 위함이고,  $450^\circ\text{C}$ 에서는 잔존유기물을 제거시키기 위해 유지시간을 주었다.  $600^\circ\text{C}$ 에서는 silanol기의 탈수축합 반응을 촉진하기 위한 것이며,  $750^\circ\text{C}$ 의 유지시간은 겔의 골격을 강화시키기 위한 것이다.

Fig. 3은 본 실험에서 제조한 시료로 (a)는  $150^\circ\text{C}$ 로

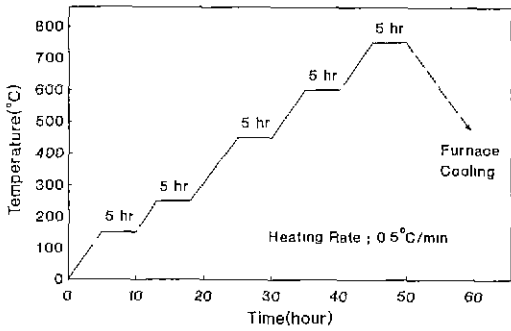


Fig. 2. Heat treatment schedule for gel to glass.

# JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS

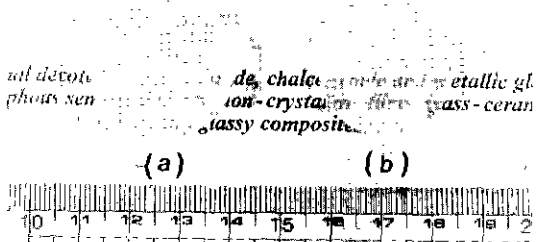


Fig. 3. Photograph of F3 gel and glass. (a) dry gel at 150°C. (b) heat-treated at 750°C.

건조한 겔이며, (b)는 750°C로 열처리한 유리로서 이들 모두 약간 불투명한 상태를 나타내었다.

### 3.2. 조성 및 열처리 온도에 따른 적외선 분광분석

Fig. 4는 각 건조겔의 IR 분석결과를 나타낸 것으로 각 흡수대의 원인을 비교하기 위하여 TMOS와 formamide의 IR 분석결과도 함께 나타내었다. formamide의 첨가량이 증가함에 따라 C=O stretching에 의한 1670 cm<sup>-1</sup>의 흡수대가 점점 더 커지고 있으며, 이 부분에서 F4 겔은 F3 겔에 비해 더 강한 흡수대를 나타내었다. 1400 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 formamide에 의한 C-N stretching vibration에 의한 것이므로 formamide의 첨가량이 많아질수록 이 부분의 흡수대가 증가함을 나타내었으며, 이 부분에서 F3 겔과 F4 겔은 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 formamide를 과량으로 첨가하면 일정량 이상으로 첨가된 formamide는 반응이 일어나지 않고 겔내에 그대로 존재하기 때문으로 추정되며, TG-DTA 분석결과에서 F4 겔이 다른 겔과 비교하여 상이한 결과를 나타낸 것도 F4 겔에 formamide가 과량으로

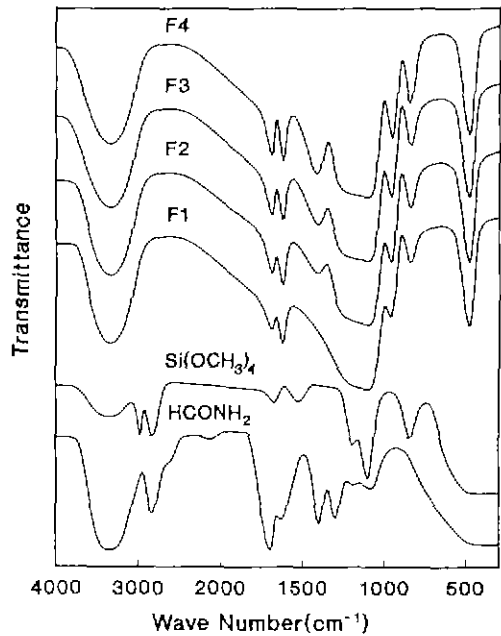


Fig. 4. IR spectra of dry gels.

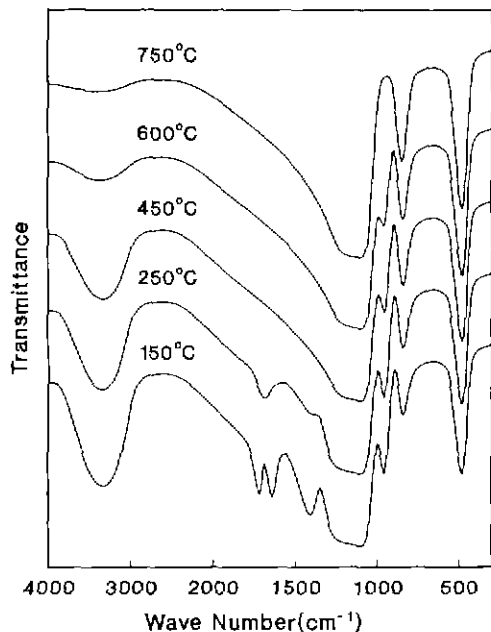


Fig. 5. IR spectra of F3 gel heated at different temperature.

첨가되어 미반응된 formamide가 다량으로 존재하고 있었기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 F3 겔의 열처리 온도에 따른 IR 분석결과를

나타낸 것으로서 3420, 1670, 1610, 1400 및 950  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 각각 O-H stretching, C=O stretching, H-O-H deformation, C-N stretching vibration 및 Si-OH stretching<sup>7)</sup>에 의한 것으로 열처리 온도가 증가할수록 유기물과 OH기가 제거되면서 이들 흡수대의 세기가 감소하였으며, 1080, 800 및 460  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 각각 Si-O-Si asymmetric stretching, Si-O-Si symmetric stretching 및 Si-O-Si bending<sup>7)</sup>에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 겔내의  $\text{SiO}_2$  생성량이 증가하여 이들 흡

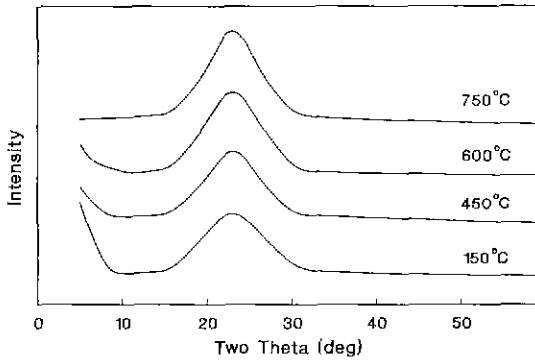


Fig. 6. XRD patterns of F3 gel with heat treatment.

수대의 세기가 점점 증가하였다. 750 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 겔은 3420  $\text{cm}^{-1}$ 에서 약한 흡수대가 나타나는 것으로 보아 겔내에 강하게 결합된 O-H 결합이 남아있는 것으로 추정된다.

### 3.3. 겔의 열처리에 따른 X선 회절분석

Fig. 6은 F3 겔의 열처리 온도에 따른 X선 회절분석의 결과를 나타낸 것으로서 건조겔 상태에서는 고분자 구조가 갖는 특유의 저각산란현상<sup>8)</sup>이 나타나고 있으나, 750 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 겔은 석영유리의 X선 회절피크와 같게 나타났다.

### 3.4. 전자현미경에 의한 건조겔의 표면 관찰

Fig. 7은 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 F1, F2, F3 및 F4 겔 파단면의 SEM 사진이다. formamide의 양이 증가할수록 입자와 기공이 점점 더 커지는 경향을 나타내었으며, F3 겔과 F4 겔은 유사한 상태를 나타내고 있다. 이때 기공경이 크게 되는 이유는 formamide가 겔 중의 입자표면에서 실라놀기와 수소결합하여 입자표면에 층을 형성하기 때문이라는 Hench 등의 보고<sup>11)</sup>와 일치함을 알 수 있다. 또한 Fig. 8에 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 F3 겔의 파단면 SEM 사진을 나타내었다.

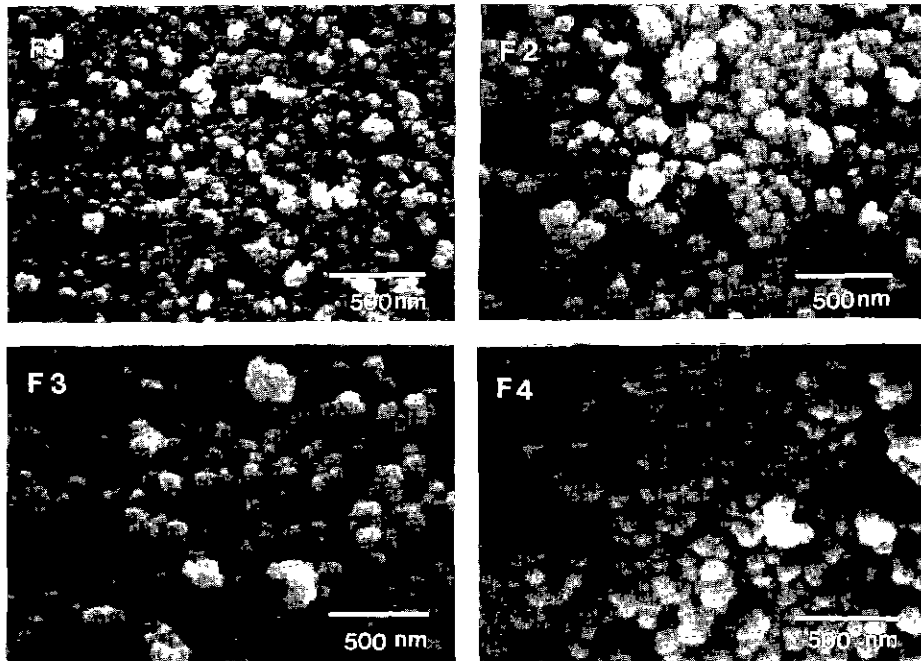


Fig. 7. SEM micrographs of the fracture surface of dry gels.

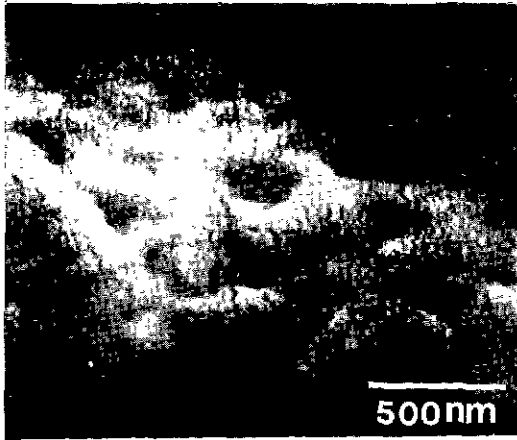


Fig. 8. SEM micrograph of heat treated F3 gel at 750 °C.

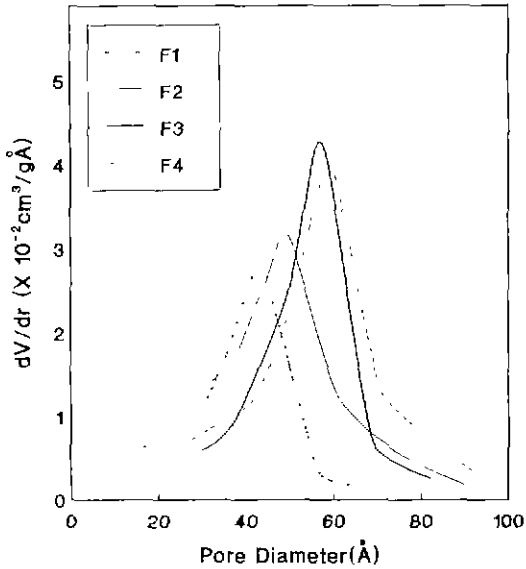


Fig. 9. Pore size distribution curves of dry gels prepared from the solutions with various HCONH<sub>2</sub>/TMOS ratio.

### 3.5. Formamide 첨가량 변화에 따른 겔 및 유리의 기공특성 분석

Fig. 9는 formamide의 첨가량 변화에 따른 각 건조겔의 pore size distribution을 나타낸 것으로 formamide의 첨가량이 증가할수록 분포도가 좁아지고 있다. 이러한 경향은 겔 제조시에 염기성 DCCA인 formamide를 첨가하면 겔내의 기공이 커지고, 기공도 균일하게 분포<sup>9)</sup> 되기 때문으로 판단된다. F3 겔과 F4 겔의 분포도는 서로

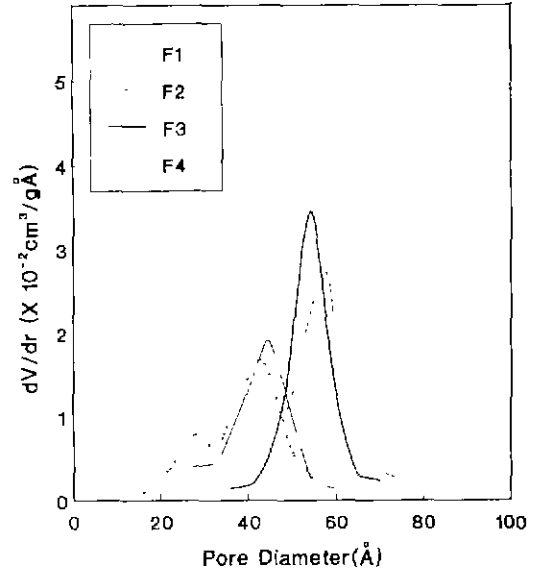


Fig. 10. Pore size distribution curves of glasses prepared from the solutions with various HCONH<sub>2</sub>/TMOS ratio.

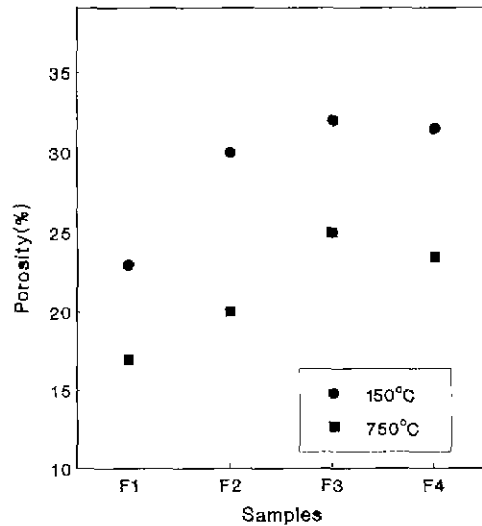


Fig. 11. Porosity of dry gel and glass.

유사하게 나타났다.

Fig 10은 750°C로 열처리한 시료의 pore size distribution을 나타낸 것으로서 건조겔에 비해 기공의 크기가 다소 감소된 상태를 나타내어 F1, F2, F3 및 F4 시료의 평균 기공경은 각각 40, 43, 56 및 60 Å으로 나타났다.

Fig. 11은 150°C로 건조한 겔과 750°C로 열처리한 시

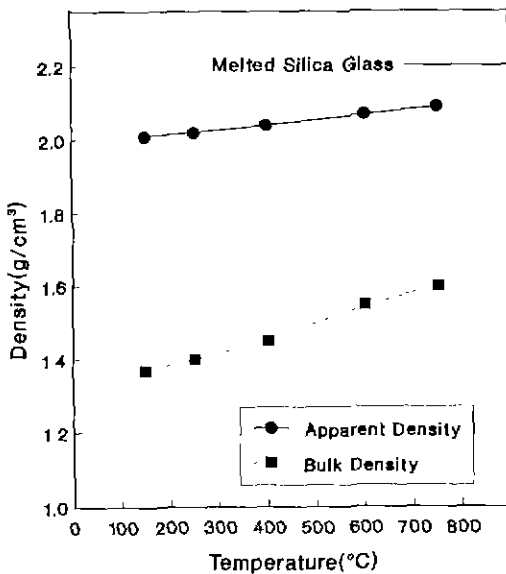


Fig. 12. Change in the bulk and apparent density of F3 gel with heat treatment.

료의 기공률을 비교한 것으로서 건조겔에 비해 유리화 하였을 때 각 시료 모두 약간의 기공률 감소를 보였다. 이러한 결과는 열처리 과정에서 겔내에 존재하는 미세 기공이 제거되었기 때문으로 추정된다. F1, F2, F3 및 F4 시료의 기공률은 각각 17, 20, 25 및 23%로 측정되었다.

Fig. 12는 F3 겔의 열처리 온도에 따른 부피 비중과 겔보기 비중의 변화를 나타낸 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 부피 비중은 비교적 큰 증가를 보였으나, 겔보기 비중은 약간의 변화만 나타났다. 이러한 결과로부터 겔내의 기공은 대부분이 open pore<sup>10)</sup>인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  및  $\text{HCONH}_2$ 의 혼합용액으로부터 다공질 실리카 유리를 제조하는 과정에서 formamide의 첨가량이 증가할수록 겔의 중량감소가 심해지고 겔내에 유기물이 많아져 formamide를 4 mole 이상 첨가하였을 경우에는 겔 유리의 제조가 불가능하였다. 겔내의 기공크기와 기공률은 formamide의 첨가량이 증

가할수록 커졌으나 3 mole 이상의 첨가는 기공크기와 기공률을 더이상 증가시키지 못했다. 이러한 결과는 formamide가 과량으로 첨가되었을 경우에 일정량 이상의 formamide는 반응에 참여하지 못하여 겔의 기공특성에 영향을 미치지 못하기 때문으로 판단된다. 750°C 까지 열처리한 겔은 용융법으로 제조한 실리카 유리과 같은 구조를 나타내었으며, 본 실험에서 제조한 실리카 유리 내의 기공은 대부분이 open pore로 생각된다.

#### REFERENCES

1. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of  $\text{SiO}_2$  Membranes from Alkoxysilanes on Porous Supports," *J Non-Cryst. Solids*, **63**, 261-271 (1984).
2. T. Yazawa, A. Miyake and H. Tanaka, "Preparation of porous  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Glass from Sol Containing Polyethylene Glycol," *日本セラミクス協會 學術論文誌* **99** (11), 1094-1097 (1991).
3. G. Orcel and L. Hench, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gel I," *J. Non-Cryst Solids*, **79**, 177-194 (1986).
4. G. Orcel, L. Hench, I. Jonas, I. Artaki and T. Zerda, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gel II," *J. Non-Cryst Solids*, **105**, 223-231 (1988).
5. Jeong-Min Seo, Dae-Yong Shin and Sang-Mok Han, "Preparation of Silica Glass Using TMOS Solution," *J. Kor. Ceram Soc.*, **28**(4), 324-328 (1991).
6. D. Pavia, G. Lampman and G. Kriz, JR., "Introduction to Spectroscopy," Academic Press, pp. 13-83 (1977).
7. A. Bertoluzza, C. Fagnano and M. Morelli, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass," *J Non-Cryst Solids*, **48**, 117-128 (1982).
8. W. Kingery, H. Bowen and D. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," Wiley-Interscience Publication, pp 95-100 (1976).
9. L. Hench, "Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing," *Science of Ceramic Chemical Processing*, John Wiley & Sons, New York, 52-64 (1986).
10. N. Tohge, G. Moore and J. Mackenzie, "Structural Developments During the Gel to Glass Transition," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 95-103 (1984).
11. L. Hench, G. Orcel and J.L. Nogues, "The Role of Chemical Additives in Sol-Gel Processing," *Better Ceramics Through Chemistry II* 35-46 (1986).