

Sol-Gel법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 다공성 결정화 유리의 제조: (I) Sol-Gel 방법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 다공성 겔체의 제조

조훈성* · 양중식 · 권철오** · 이현호

경희대학교

*마산전문대

**김천전문대

(1993년 4월 3일 접수)

Preparation of Glass-Ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ System by Sol-Gel Technique:

(I) Preparation of Porous Monolithic Gel in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ System by Sol-Gel Method

H. S. Cho*, J. S. Yang, C. O. Kweon** and H. H. Lee

Kyung Hee University

*Masan Junior College

**Kimchun Junior College

(Received April 3, 1993)

요 약

금속알콕사이드를 사용하여 sol-gel법으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계의 균열이 없는 다공성 괴상겔을 제조함에 있어서 겔화의 활성화에너지, 비표면적, 기공부피 및 기공크기분포를 측정하고 겔의 결정화온도를 검토하고자 시차열분석을 실시하였다. 겔화의 활성화에너지는 가수분해시 필요한 물의 첨가량과 촉매의 종류에 따라 약 10~20 kcal/mole의 범위를 나타내고, 물의 첨가량이 가수분해시 필요한 이론량의 4배 이상일 경우에 90°C의 건조온도에서 균열이 없는 괴상의 건조겔체를 제조할 수 있었다. 180°C에서 건조한 겔의 비표면적, 기공부피 및 기공크기분포는 촉매의 종류에 따라 각각 348~734 m²/g, 0.35~0.70 ml/g 그리고 약 10~35 Å의 반지름을 나타내어 미세기공을 가진 다공성 물질임이 확인되어졌고, 건조겔의 시차열분석 결과 715°C와 770°C 부근에서 발열피크가 확인되어 결정화가 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

It was investigated in this study that a preparation method, activation energy, surface area, pore volume, pore size distribution and DTA analysis of the dry gel in process of producing monolithic porous gel in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ system by the sol-gel technique using metal alkoxides. Activation energy for gelation according to the variation of water concentration and the kind of catalysts ranged from 10 to 20 kcal/mole. Monolithic dry gels were prepared after drying at 90°C when the amount of water for gelation was 4~8 times more than the stoichiometric amount. that was necessary for the full hydrolysis of the mixed metal alkoxide. The specific surface area, the pore volume, the average pore radius of the dried gel at 180°C according to the various kinds of catalyst were about 348~734 m²/g, 0.35~0.70 ml/g and 10~35 Å, respectively. It showed that the dry gels were porous body. As a result of the analysis of DTA, it was confirmed that the exothermic peaks at 715°C and 770°C was due to the the crystallization of dried gel.

1. 서 론

졸-겔법은 유리 또는 세라믹스를 제조하는 있어서 종래의 고온처리하는 분말법과는 달리, 금속의 유기 또는 무기화합물의 균일용액을 가수분해시켜 겔을 합성하고 이를 저온에서 소결하여 유리나 세라믹스를 제조하는 새로운 방법으로¹⁾, 1971년 H. Dislich²⁾가 금속알루미늄을 원료로 하여 유리를 만든것을 시작으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다^{3,4)}. 졸-겔법의 특징은 용융법으로는 제조가 곤란하거나 또는 불가능한 조성을 가진 유리, 세라믹스 및 결정화유리들을 용융법에 비해 순수하고, 균질성있게 제조할 수 있으며, 또한 제조할 때의 가열온도가 낮기 때문에 고온에 견딜 수 없는 재료와 결합하여 복합화할 수 있다^{4,5)}.

용융법에 의한 저열팽창성 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계(LAS계) 결정화유리의 제조는 1500~1600°C의 고온을 필요로 하며 용융시 온도가 상승할수록 리튬산화물이 휘발하여 조성의 변화를 가져오고 냉각할 동안에 실투현상이 잘 일어난다는 문제점을 가지고 있다⁶⁾. 그런데 졸-겔법으로 LAS계 결정화유리를 제조할 경우 이러한 문제점을 피할 수가 있다.

졸-겔법에 의하여 LAS계 결정화유리를 제조할 경우에는 용융법보다 훨씬 낮은 온도인 700~1000°C 사이에서 제조할 수 있는 특징이 있으나^{4,5)}, 졸-겔법으로 합성한 분말혼합물을 분말성형체를 거쳐 상압소결, 또는 Hot Press법 등에 의하지 않고 피상의 건조겔체(dry gel monolith)를 직접 소결하여 균열이 없는 피상(monolith)의 LAS계 결정화유리의 제조와 조핵제에 대한 연구가 많이 진행되어 있지 않다. 피상의 건조겔체를 제조하기 위해서는 가수분해와 중축합반응이 충분히 진행된 습윤겔을 만들고, 이로부터 피상의 건조겔을 만들어야 하나, 물과 용매를 함유한 습윤겔은 건조하는 과정에서 겔체의 균열이 일어나기 쉬운 문제점이 있으며, 다성분계 건조겔의 다공성에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 졸-겔법으로 균열이 없는 피상의 LAS계 건조겔체를 제조하기 위하여 가수분해 및 중축합과정과 건조거동을 검토하고 건조겔의 미세기공변화를

조사하여 다공성 재료로서 응용할 수 있는 LAS계 겔체의 제조와 균열이 없는 피상의 LAS계 저열팽창성 결정화유리를 제조하기 위한 기초자료를 얻는데 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

2.1. 출발용액의 조제와 겔화

졸-겔법으로 LAS계 결정화유리를 합성하기 위한 기본 산화물 조성비는 β -spodumene의 조성과 동일하게 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ 가 1 : 1 : 4몰비로 되게 하고, 조핵제로서 TiO_2 를 0.3몰 첨가하였다. 본 실험에 사용된 금속알루미늄 출발용액의 조성은 Table 1과 같다.

반응성이 큰 금속알루미늄은 공기중의 수분을 흡수하여 가수분해되거나 또는 탄산가스와 반응하여 변화하기 쉽기 때문에 일코용융매를 사용하여 금속알루미늄의 알코올용액으로서 만들어 사용하였다. 알루미늄이부톡시드는 1몰의 알루미늄이부톡시드에 대해 3몰의 부탄올을 용해시켜 사용하고, 티타늄이소프로폭시드는 1몰의 티타늄이소프로폭시드에 대해 1몰의 에탄올에 용해시켜 사용하였고 리튬메톡시드는 1몰의 입상금속리튬과 12몰의 메탄올을 질소분위기하에서 온도 5°C로 하여 반응시켜 제조하여 사용하였다. 테트라에톡시실란의 가수분해속도는 다른 금속알루미늄에 비해 매우 느리기 때문에 균일하게 동시에 가수분해를 진행시키기 위해 먼저 테트라에톡시실란의 이론상 가수분해에 필요한 양의 1/4만큼의 물을 첨가하여 50°C에서 200시간 동안 부분가수분해한 다음 사용하였다. 금속알루미늄 용액의 혼합조작은 먼저 공기중의 수분과의 접촉을 피하기 위해 건조질소분위기하에서 부분가수분해한 0.1몰의 테트라에톡시실란용액을 75°C로 유지하고 0.05몰의 알루미늄이부톡시드 용액중에 교반하면서 가입한 후 상호용매로서 에탄올을 0.75몰 넣고 75°C에서 10분 동안 교반하였다. 여기에 리튬메톡시드용액을 상호용매인 에탄올을 0.75몰 넣어 희석하여 격렬히 교반시키면서 가입한 후 티타늄이소프로폭시드를 0.0075몰을 가입하여 균질용액으로 만들었다. 이 혼합용액은 균질한 혼합을 위하여 1시간

Table 1. Composition of the Starting Solution for $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ System Gel

Composition	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Li-metal	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
mole	0.1	0.05	0.05	0.0075	0.15	2	0.15

Remark: calculated oxide composition

wt(%)	7.54 Li_2O	25.37 Al_2O_3	6.05 TiO_2	60.67 SiO_2
mole.(%)	15.87 Li_2O	15.87 Al_2O_3	4.76 TiO_2	66.67 SiO_2

동안 75°C에서 환류 교반하였다. 이어서 가수분해와 중축합반응을 위해 50°C로 온도를 내린 후 급격한 가수분해의 방지를 위해 0.2몰의 에탄올로 묽힌 소정량의 물을 교반하면서 가압하였다. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 겔체의 제조에 필요한 네가지 금속알콕사이드의 가수분해시 필요한 물을 이론량의 2배에서 8배까지 즉 1.26, 2.52, 3.78 및 5.04몰의 물을 첨가하였다. 겔화된 금속알콕사이드의 혼합용액은 건조과정중에 균열방지를 위해 윗부분을 알루미늄박으로 밀폐시킨 안지름 16 mm, 길이 180 mm인 시험관을 사용하여 50°C에서 겔화를 진행시켜 물의 양에 따른 겔화시간과 건조할때 겔체의 균열여부를 조사하여 균열이 발생하지 않는 가수분해에 필요한 물의 적절한 양을 결정한다.

2.2. 겔의 건조

습윤겔로부터 균열이 발생하지 않는 건조겔체를 제조하기 위해서는 건조과정을 실온~약 180°C 이하의 온도에서 단계적으로 서서히 온도를 상승시켜야 한다 즉 습윤겔이 들어있는 안지름 16 mm, 길이 180 mm인 유리용기를 알루미늄박으로 밀봉시킨채 50°C의 건조기에 넣어 약 48시간 숙성시킨 후 1차로 시험관 뚜껑에 직경 1 mm의 바늘을 사용하여 겔의 윗표면적에 대하여 1~2%에 해당하는 구멍을 뚫어 90°C에서 겔체의 무게감소가 거의 없을 때까지 건조한 다음 유리용기를 완전히 개방해서 140°C에서 48시간, 180°C에서 96시간을 유지한 후 건조를 완료한다. 이때 각 단계별 온도까지의 승온 속도는 1°C/min으로 하였다. 이러한 건조겔의 제조과정은 Fig. 1과 같다.

2.3. 분석과 측정

2.3.1. 겔화에 따른 점도

겔화시점은 겔화과정중의 점도변화와 함께 유리용기를 기울여 볼 때 유동성이 전혀없는 시점과 비교하여 결정하였다. 점도의 점도 측정은 자동회전점도계(The Brookfield Digital viscometer DV-II, England)를 사용하였는데 20 poise 이하의 경우는 UL spindle로서 60~0.3 rpm으로 측정하였으며, 20 poise 이상인 경우에는 LV 4 spindle로서 60~12 rpm 범위에서 측정하였다.

2.3.2. 겔화의 활성화에너지

혼합금속알콕사이드의 출발용액에서 겔화시점을 측정함에 의해 반응속도를 간접적으로 측정할 수 있다⁷⁾. 화학반응속도는 반응물의 농도와 반응온도에 따른 실험적인 수치와 관계가 있다. 반응온도는 활성화에너지와 관련이 있으며, 반면에 반응물농도는 속도상수와 관계가

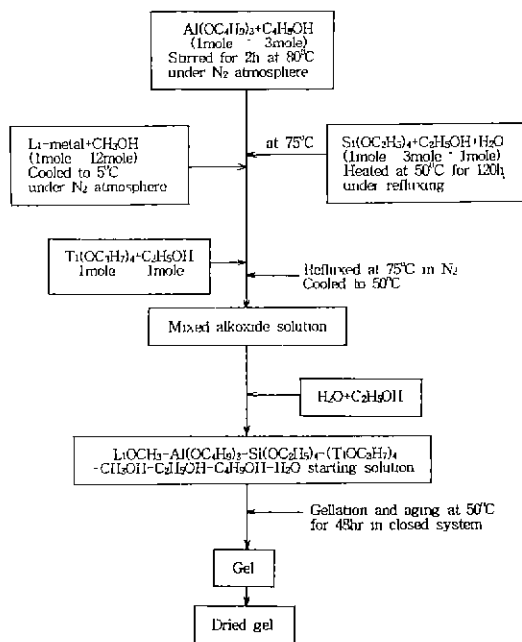


Fig. 1. Flow chart for preparing monolithic gel of the oxide composition of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ from metal alkoxide.

있다. 따라서 금속알콕사이드의 가수분해와 중축합은 화학반응이므로 화학반응속도식에 이것들을 적용시킬 수 있다. 많은 화학반응에 적용되는 기본식중의 하나인 Arrhenius식이 있는데 다음과 같이 주어진다.

$$k = A^* \exp(-E^*/RT) \quad (1)$$

여기서 k는 속도상수, A*는 빈도인자, R은 기체상수, T는 절대온도(K) 그리고 E*는 활성화에너지이다.

중축합의 정도를 나타내는 겔화는 반응속도인 겔화시간(t_{gel})의 역수로서 나타낼 수 있다. 따라서 식 (1)은 겔화시간의 역수를 취한 값과 동일하게 놓은 다음 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$1/t_{gel} = A^* \exp(-E^*/RT) \quad (2)$$

이때 활성화에너지는 log(t_{gel})에 대해 1/T를 plot하면 직선을 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있다.

2.3.3. 비표면적 및 기공분포

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 겔체 및 소결체의 비표면적 및 세공분포의 측정을 위해 질소흡탈착장치(제각)를 사용하여 질소가스흡착법으로 10⁻⁵ torr의 압력에서 출발하여 질소의 흡탈착 후 5분 동안 1 torr 미만의 압력변화가

있을 때를 평형상태로 간주하고, 그 때의 온도와 압력을 측정하여 비표면적 및 세공 분포를 BET식⁸⁾ 및 Kelvin식⁹⁾에 의하여 계산하였다. 시료는 60~80 mesh의 크기로 분쇄하여 사용하였으며, 시료중의 수분 및 불순물 제거를 위해 시료의 건조온도인 180°C에서 10² torr의 압력으로 6시간 동안 유지하였다

2.3.4. 시차열분석(DTA)과 열중량분석

전조겔체의 열처리과정에서 일어나는 물리, 화학적 변화와 결정핵의 형성 및 결정화온도를 예측하기 위해 열분석장치(Model TAS-100, Rigaku, Japan)를 사용하여 시차열분석과 열중량분석을 실시하였다.

시차열분석과 열중량분석은 지름 5 mm, 높이 2 mm의 원통형인 피상 건조겔체를 백금시료 holder에 넣고 표준물질로 α -alumina 분말을 사용하여 승온속도는 10°C/min로 하고, 상압하의 공기분위기에서 25~1000°C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔화

혼합금속알콕시드의 가수분해반응에서 물의 첨가량을 변화시켜 시간의 경과에 따른 점도의 변화를 Fig. 2에 나타내었고, Fig. 3은 물을 가수분해에 필요한 이론량의 4배로 선택하고 이때 물을 0.1N HNO₃, 0.1N HCl 및 0.1N NH₄OH의 수용액으로 하여 50°C에서 겔화를 진행시켜 시간의 경과에 따른 점도의 변화를 보여주고 있다.

Fig. 2를 보면 물의 양이 증가할수록 점도가 급격하게 상승하는 시간이 빨라짐을 알 수 있었으며, Fig. 3을 보면 물에 첨가된 촉매의 종류에 따라 점도가 급격하게 상승하는 시간이 0.1N NH₄OH > 0.1N HCl > 0.1N HNO₃ 순으로 빨라지는 것을 알 수 있었다. 물의 첨가량과 촉매의 종류에 관계없이 모든 겔화과정에서 점도는 약 0.1~0.3 poise까지 완만한 상승을 보여주나 그 이상에서는 수분내에 점도가 급격히 상승을 하며 약 300~400 poise가 되면 더이상 점도를 측정할 수 없게 되고 이때부터 용기에 담긴 겔의 유동성도 없어짐으로서 이때를 겔화시점으로 볼 수 있다¹⁰⁾. 겔은 고분자의 중축합이나 콜로이드 입자들이 뭉쳐 성장한 클러스터(cluster)들이 서로 결합을 형성하여 하나의 거대 클러스터를 만듦으로서 생성된 것으로 볼 수 있으며, 이때 점도의 급격한 상승을 가져오게 되어 용액의 유동성이 없어지게 되고 겔화시점이라고 부르게 된다. 물의 가입량을 이론량의 2, 4, 6 및 8배로 가했을 때 점도의 급격한 상승을 가져와

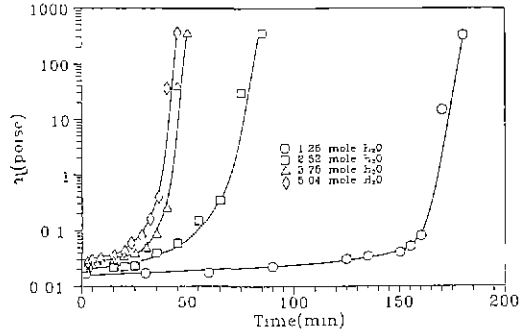


Fig. 2. Influence of water addition on viscosity during the sol to gel transition of starting metal alkoxide solutions.

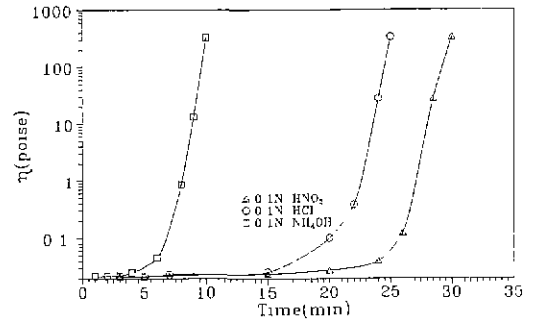


Fig. 3. Influence of catalyst on viscosity during the sol to gel transition of starting metal alkoxide solutions.

더이상 점도를 측정할 수 없게 되는 시간 즉 겔화시간은 각각 180, 85, 50 그리고 43분 정도를 필요로 하여 물의 첨가량이 증가함에 따라 겔화시간은 감소됨을 알 수 있는데 그 이유는 물이 부족한 경우 출발용액의 가수분해가 충분하게 일어나지 못하여 가교결합이 느리게 진행되어 겔화시간이 느리게 되며, 물이 충분할수록 출발용액의 가수분해와 중축합이 활발히 일어나 가교결합이 빨리 진행되어 겔화시간이 빨라지는 것으로 사료된다.

Fig. 3에서 촉매를 사용한 겔화반응은 촉매의 종류에 관계없이 촉매를 사용하지 않은 경우보다 겔화시간이 빠름을 알 수 있다. 특히 암모니아 촉매를 사용한 경우는 다른 것에 비해 겔화시간이 매우 빠른데 이는 암모니아같은 염기성촉매는 친핵반응을 일으켜 중축합반응을 가속화시켜 겔화시간을 빠르게 한다. 염산이나 질산같은 산촉매는 친전자반응을 통하여 pH가 7까지는 pH가 낮아질수록 가수분해를 촉진시키나, pH가 더 낮아지면 중축합반응이 느려져 pH가 2 정도에서 중축합반응이

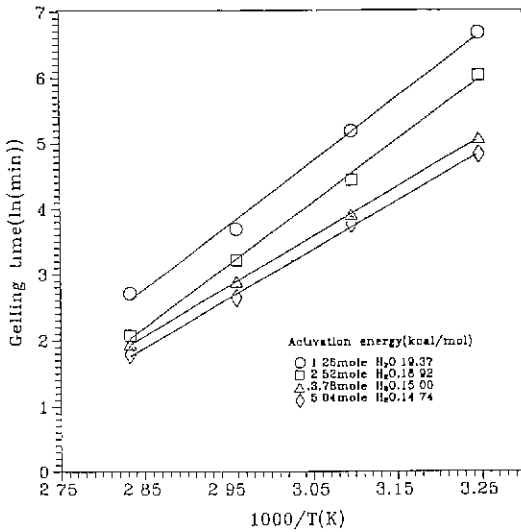


Fig. 4. Gellation time versus inverse absolute temperature for starting metal alkoxide solutions with various water concentration.

최소화되어 비교적 겔화시간이 오래 걸리게 되는데¹¹⁾, 본 실험에서 산을 첨가한 용액은 pH가 8.5 정도로 촉매를 첨가하지 않은 용액보다는 pH가 낮아 가수분해가 촉진되어 겔화시간이 빨라지 것으로 고찰된다.

3.2. 겔화의 활성화에너지

혼합금속알콕사이드의 겔화과정에서 물의 첨가량과 촉매의 종류를 변화시켜 겔화온도에 따른 겔화시간의 변화를 조사하여 겔화의 활성화에너지를 구해보았다. 물의 첨가량에 따른 겔화의 활성화에너지를 구하기 위하여 혼합금속알콕사이드용액의 기본조성에서 가수분해에 필요한 물을 이론량의 2, 4, 6 및 8배로 첨가하고 겔화온도에 따른 겔화시간을 측정하여, 겔화시간 $\ln(t_{gel})$ 에 대해 $1/T$ 을 plot하여 Fig. 4에 나타내었다. 촉매의 종류에 따른 겔화의 활성화에너지를 구하기 위하여 기본조성에 가수분해에 필요한 물을 이론량의 4배로 하고 0.1N HNO_3 , 0.1N HCl , 그리고 0.1N NH_4OH 수용액으로 출발용액에 가하여 겔화온도에 따른 겔화시간을 측정하여, $\ln(t_{gel})$ 에 대해 $1/T$ 을 plot하여 나타낸 것이 Fig. 5이다.

Fig. 4와 Fig. 5를 살펴보면 물의 양과 촉매의 종류에 관계없이 겔화온도가 높아질수록 겔화시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 그 이유중의 하나는 졸입자들의 표면에서 silanol기들의 탈수, 중축합반응이 온도가 높아질수록 가속화되기 때문이며, 또한 높은 온도에서는 졸입

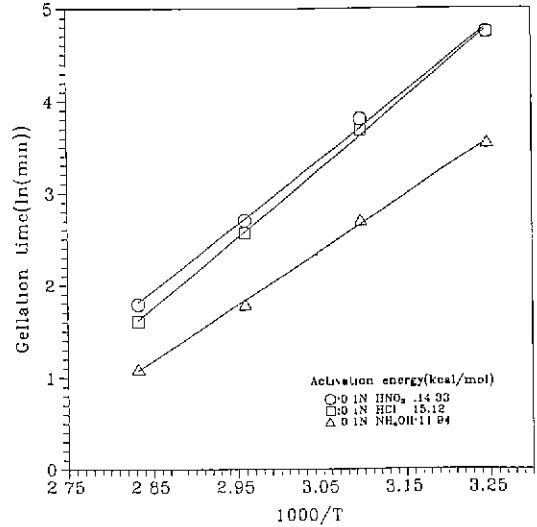


Fig. 5. Gellation time versus inverse absolute temperature for starting metal alkoxide solutions with various catalyst.

자들의 충돌속도가 빨라지며 이로 인하여 중축합을 통한 결합의 형성속도가 빨라지기 때문이다. 본 연구에서는 실험의 용이성을 감안, 적절한 겔화온도로서 50°C를 선택하여 겔화반응을 진행하였다.

Fig. 4와 5에서 $\ln(t_{gel})$ 대 $1/T$ 를 그려 얻어진 직선의 기울기로부터 구한 겔화의 활성화에너지는 물의 첨가량이 가수분해에 필요한 이론량의 2, 4, 6, 및 8배로 변화할 때 각각 19.37, 18.92, 15.00 및 14.74 (kcal/mole)로 점차 작아졌으며, 촉매로서 0.1N HNO_3 , 0.1N HCl 그리고 0.1N NH_4OH 를 사용했을 때 각각 15.12, 14.33 및 11.94 (kcal/mole)의 활성화에너지를 나타내었다. 이는 Bechtold 등¹²⁾에 의해 TEOS-HCl계의 겔화를 위한 활성화에너지를 연구한 결과 얻어진 9.5~16.7 kcal/mole의 값과 거의 유사하며, Colby 등⁷⁾이 실리콘알콕사이드의 겔화반응에서 얻어진 9.1~19.5 kcal/mole의 활성화에너지값의 범위에도 포함된다.

3.3. 습윤겔의 건조

습윤겔의 건조거동을 살펴보기 위하여 물을 혼합금속알콕사이드용액의 가수분해에 필요한 이론량의 2, 4, 6 및 8배로 하여 지름 15 mm의 시험관에 30 ml의 부피로 제조한 습윤겔을 90°C에서 건조하는 동안 시간에 따른 무게감소를 Fig. 6에서 보여주고 있다.

Fig 6을 보면 습윤겔을 90°C에서 건조할 때 시간에 따른 무게감소는 가수분해때 물의 첨가량이 많은 경우

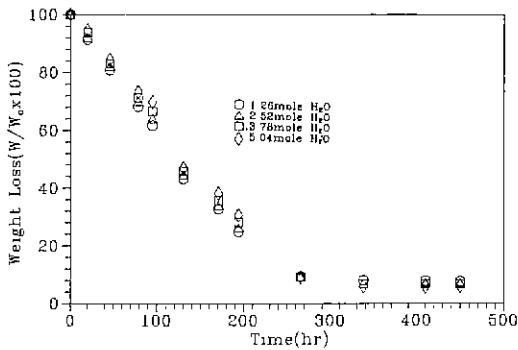


Fig. 6. Weight loss (W/W_0) versus drying time at 90°C for the gels with various water contents.
 W_0 : weight of the wetted gel at initial state
 W : weight of the dried gel at drying time

무게감소가 느린 즉 건조속도가 느려지는 경향을 보이지만 큰 차이는 보이지 않는다. 무게감소는 물의 첨가량에 관계없이 더욱 짧아진 약 450시간이 되면 거의 일어나지 않게 된다. 즉 물의 첨가량이 가수분해에 필요한 이론량의 2, 4, 6 및 8배일 때 약 450시간에서 각각 무게감소가 92.4, 92.9, 93.3 그리고 94.2%에 이르게 되어 더이상 감소하지 않았다. 90°C 에서 건조속도는 물의 첨가량이 가수분해에 필요한 이론량의 2, 4, 6 및 8배일 때 모두 $0.26\%/h$ 를 나타내었다 물의 첨가량이 가수분해에 필요한 이론량의 2배로 하여 제조한 겔은 건조과정에서 균열이 일어났으나 물의 첨가량이 4배 이상인 경우에는 모두 균열이 일어나지 않았다.

이상에서와 같이 물을 이론량의 2배를 첨가한 겔은 건조과정에서 균열이 발생하였으나 이론량의 4~8배의 물을 첨가한 겔은 건조과정에서 균열이 발생하지 않는 피상의 건조겔을 합성할 수 있었는데, 그 이유는 용액의 겔화과정에서 물이 적을 경우에는 단량체가 완전히 가수분해를 하기 이전에 중축합이 일어나므로서 가교결합이 생기는 부분이 적어 선상의 고분자가 생기기 쉽기 때문인 것으로 생각된다. 이는 Keefere 등¹³⁾이 졸-겔법에 의한 SiO_2 겔의 제조에서 용액의 소산량법으로 연구한 결과 가수분해에 필요한 물이 적을 경우 가교결합이 작은 입자가 생성되므로서 SiO_2 의 중합도는 낮게 된다는 것으로 확인되었다. 따라서 LAS계 결정화유리의 제조를 위한 겔체의 합성에서 출발용액의 겔화에 있어서도 이론량의 2배의 물을 첨가한 경우에는 완전한 가수분해가 일어나지 않고 부분적인 중축합반응이 일어나므로서 겔화시간은 길어지고 건조과정에서 겔의 불균일성 때문에 균열이 일어나게 된다. 한편 이론량의 4배 이상의 충분한

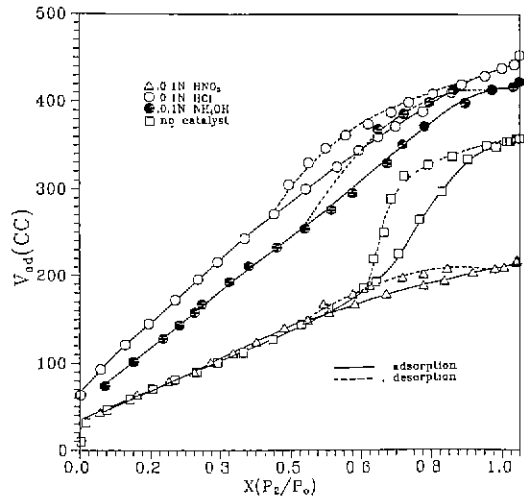


Fig. 7. Adsorption and desorption isotherms of nitrogen at 77 K for the dried gel at 180°C with various catalyst.

물이 첨가되면 가수분해와 중축합이 잘 일어나게 되고 Si-O-Si 의 강한 3차원 망목구조를 형성하는 가교결합을 이루게하므로 겔화는 용이하게되고 또한 겔을 다공화시켜서 건조과정에서 균열이 발생하지 않게 한다고 생각된다.

따라서 이상의 결과를 살펴보면 균열이 없는 피상의 건조겔은 출발용액의 가수분해에 필요한 물을 이론량의 4배이상 첨가하여 제조하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

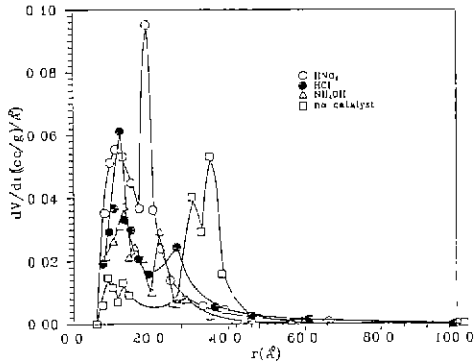
3.4. 건조겔의 물리적 특성

Fig. 7과 Fig 8은 가수분해시 필요한 물을 이론량의 4 배로 하고 촉매로서 0.1 N HNO_3 , 0.1 N HCl 및 $0.1\text{ N NH}_4\text{OH}$ 가 각각 함유된 수용액과 그리고 촉매를 첨가하지 않은 물을 출발알루미늄용액에 가하여 겔화시킨 후 180°C 에서 건조한 겔의 질소가스흡착등온선과 기공분포도를 나타내고 있다. Table 2는 이 네가지 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 계 건조겔체의 비표면적, 기공부피, 평균기공지름을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 촉매를 첨가하지 않은 건조겔의 흡탈착등온선은 BDDT¹⁴⁾가 분류한 5가지의 대표적인 흡탈착등온선중에서 iv형의 등온선과 비슷하며 히스테리시스의 형태에서 겔체내의 기공이 목이 좁은 잉크병의 모양을 한 비교적 큰 기공분포(mesopore : 반지름 $1.5\sim 50\text{ nm}$)를 가지며¹⁵⁾, 탈착등온선의 가파름은 목의 직경이 균일성을 가지고 있는것을 나타내는 것으로 추정된다. 이러한 흡탈착등온선의 형태는 S.J. Gregg 등¹⁶⁾에 의한 연구에서

Table 2. Summary of Porosity of Dried Gel in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ System

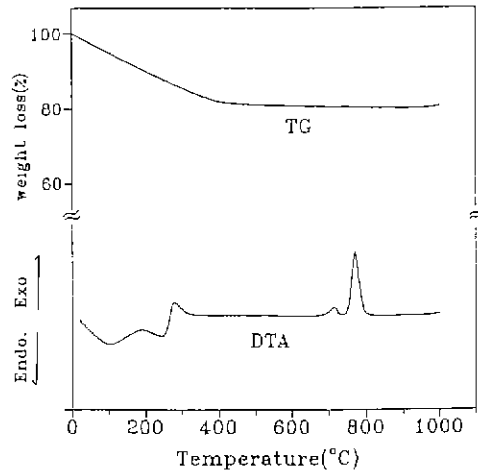
Item	surface area (m^2/g)	pore volume (ml/g)	average pore radius (\AA)
No Catalyst	348	0.55	10, 35(bimodal type)
0.1 N HCl	734	0.70	10, 20(bimodal type)
0.1 N HNO_3	329	0.35	10, 22(bimodal type)
0.1 N NH_4OH	651	0.65	10, 26(bimodal type)

**Fig. 8.** Pore size distribution curve of the dried gel at 180°C with various catalyst.

무기질산화물겔이나 다공성고체에서 많이 발견되어지는 것으로 알려져 있다.

촉매를 첨가한 건조겔의 흡탈착등온선은 BDDT¹⁴⁾가 분류한 5가지의 대표적인 흡탈착등온선중에서 iv형의 등온선과 비슷하나 약간 변형된 형태를 보이며 완만한 탈착등온선을 가진 히스테리시스의 형태에서 겔캐네의 비교적 기공이 매끈한 실린더 모양으로 생각된다.

Table 2와 Fig. 8에서 건조겔의 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기를 살펴보면 촉매를 첨가하지 않은 경우 비표면적이 $348 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공부피가 $0.55 \text{ ml}/\text{g}$ 그리고 평균기공반지름이 약 10 \AA 과 35 \AA 의 크기를 가지고 있는 bimodal type의 기공으로 되어 있으며, 0.1 N HCl 수용액을 첨가한 경우에는 비표면적이 $734 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공부피가 $0.70 \text{ ml}/\text{g}$ 그리고 평균기공반지름이 약 10 \AA 과 20 \AA 의 크기를 가진 bimodal type의 기공으로 되어 있으며, 0.1 N HNO_3 수용액을 첨가한 경우에는 비표면적이 $329 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공부피가 $0.35 \text{ ml}/\text{g}$ 그리고 평균기공반지름이 약 10 \AA 과 22 \AA 의 크기를 가진 bimodal type의 기공으로 되어 있으며 그리고 0.1 N NH_4OH 수용액을 첨가한 경우에는 비표면적이 $651 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공부피가 $0.65 \text{ ml}/\text{g}$ 그리고 평균기공반지름이 약 10 \AA 과 26 \AA 의 크기를 가진 bimodal type의 기공으로 되어 있다. 여기서 촉매를 첨가하면 촉매를 첨가하지 않은 경우보다 대체로 비표

**Fig. 9.** DTA-TG curves of dried gel in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ system

면적이 커지고 기공부피가 많아지는 것을 볼 수 있고 평균기공반지름은 작아지는 경향을 볼 수 있고 또한 0.1 N HCl을 첨가한 경우에 비표면적과 기공부피가 다른 것보다 훨씬 크고, 0.1 N HNO_3 를 첨가한 경우 기공부피가 다른 것보다 상당히 적은 것을 볼 수 있는데 이에 관해서는 보다 자세한 연구가 필요하다.

3.5. 건조겔의 열분석

Fig. 9는 출발용액에 가수분해에 필요한 물을 이론량의 4배를 가하여 젤화시켜 180°C 에서 건조한 겔체를 시차열분석과 열중량분석을 실시하여 얻은 결과이다. 시차열분석 결과를 보면 첫번째 100°C 부근의 흡열피크는 겔체에 약하게 결합된 흡착수의 증발로 인한 것이며, 두번째 250°C 부근의 흡열피크는 겔체에 결합된 결합수의 증발이나 일부 가수분해되지 않고 남은 유기물 또는 알코올류의 분해나 증발에 기인한 것으로 간주된다. 280°C 부근의 발열피크는 미반응 알코올류 및 잔류유기물의 연소라, $\equiv\text{SiOCH}_3$ 기가 $\equiv\text{SiOH}$ 기로의 산화반응과 관계가 있는 것으로 사료된다^{17, 18)}. 이것은 M. Prassase 등¹⁹⁾에 의하면 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ 겔을 시차열분석할 때 $250\sim$

300°C 에서 발열피크가 나타나며 동일한 온도범위에서 순수실리카겔의 시차열분석곡선에서도 $\equiv\text{SiOCH}_3$ 기가 $\equiv\text{SiOH}$ 기로의 산화반응으로 인한 발열효과가 나타난다고 한 결과와 일치하였다. 그리고 열중량분석결과를 살펴보면 400°C 의 온도범위까지 대부분의 중량감소가 일어나고 400°C 이상에서는 약간의 중량감소만 일어나게 된다. 즉 400°C 까지 물리, 화학적으로 결합된 흡착수와 유기물의 증발 및 알코올류의 분해나, 미반응 알코올 및 잔류유기물의 연소에 의한 중량감소가 거의 대부분이며, 그 이상의 온도에서 약간의 중량감소는 SiOH의 탈수축합에 의해 생성된 물의 감압에 인한 것이라 생각된다. 715°C 와 770°C 부근의 발열피크는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 겔체의 결정화에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

금속알콕시드를 원료로 하여 졸-겔법으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 계 괴상 겔체의 합성에 대한 본 실험결과는 다음과 같다.

1. 겔화에 필요한 활성화에너지는 물의 첨가량과 촉매의 종류에 따라 약 10~20 kcal/mole의 범위를 나타내었다.

2. 겔화에 필요한 물을 이론량의 4~8배로 첨가한 경우에 90°C 의 건조온도에서 균열이 없는 괴상의 건조겔을 제조할 수 있었다.

3. 180°C 에서 건조한 겔의 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기는 촉매의 종류에 따라 비표면적이 348~734 m^2/g , 기공부피가 0.35~0.70 ml/g 그리고 평균기공반지름이 10 Å~35 Å 크기분포의 미세기공을 가진 다공성 물질임이 확인되었다.

4. 건조겔의 시차열분석 결과 715°C 와 770°C 부근에서 발열피크를 나타내어 LAS계의 결정화유리는 700~800°C 범위에서 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Sumio Sakka, "Glasses and Glass-Ceramics from Gels," *J. Non-Cryst Solids*, **73**, 651-660 (1985).
2. H. Dishch, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses," *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363-370 (1971).
3. C.J. Brinker, S.P. Mukerjee, "Conversion of Monolithic Gels to Glasses in Multicomponent Silicate Glass System," *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 1980-1988 (1981).
4. N. Tohge, G.S. Moore and J.D. Mackenzie, "Structural Developments during the Gel to Glass Transition,"

J. Non-Cryst Solids, **63**, 95-103 (1984).

5. J.D. Mackenzie, "Applications of Sol-Gel Methods for Glass and Ceramics Processing," pp. 15-26 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley and Sons, New York, 1984.
6. P. Anderson and L.C. Klein, "Shrinkage of Lithium Aluminosilicate Gels during Drying," *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 415-422 (1987).
7. M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie, "Temperature Dependence of the Gelation of Silicon Alkoxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 129-139 (1988).
8. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938)
9. S. Lowell and J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," 2nd ed., Ed. by B. Scarlett, p. 54, Chapman and Hall, London, 1984.
10. 作花濟夫, "ゾル-겔法の科學," 第1版, p. 162, アグネ承風社, 東京, 1988.
11. Masayuki Yamane, "Monolith Formation from the Sol-Gel Process," pp. 200-225 in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Ed. by Lisa C. Klein, Noyes Publications, New Jersey, 1988.
12. M.W. Bechtold, R.D. Vest and L. Plambec, Jr, "Silicic Acid from Tetraethyl Silicate Hydrolysis: Polymerization and Properties," *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4590-4598 (1968).
13. K.K. Keefer, "The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymer," pp. 15-24 in *Better Ceramics Through Chemistry I*, Ed. by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, North-Holland, New York, 1984.
14. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E. Teller, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
15. C. Jeffrey Brinker and George W Scherer, "Sol-Gel Science," pp. 521-524, Academic Press, New York, 1990
16. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity," p. 111, 2nd ed., Academic Press, London, 1982.
17. T. Kawaguchi, H. Hishikura, J. Iura, and Y. Kokubu, "Monolithic Dried Gels and Silica Glass Prepared by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst Solids*, **63**, 61-69 (1984).
18. D.M. Krol and J.G. VanLierop, "Densification of Monolithic Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 131-144 (1984).
19. M. Prassas, J. Phalippou and L.L. Hench, "Preparation of $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{SiO}_2$ Gels for the Gel-Glass Process: II," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 375-389 (1984).