

졸-겔법에 의한 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 유리의 제조

李 銓 · 池應業* · 曹凍洙

仁荷大學校 工科大学 無機材料工學科

*亞洲大學校 工科大学 化學工學科

(1982年 12月 20日接受)

Preparation of $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ glass by the sol-gel process

Jhun Rhee, Ung-Up Chi* and Dong-Soo Jo

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

*Dept. of Chemical Eng., Ajou Univ.

(Received Dec. 20, 1982)

ABSTRACT

In the present study an attempt was made to synthesize the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ glass in which atomic ratio is Al:Si = 1:1 by the sol-gel process. And at such a low temperature as 550°C clear amorphous gel derived glass with Si-O-Al bonding was obtained. $Si(OC_2H_5)_4$ and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were used as the precursor and among the mutual solvents only n-butanol gave good results for the synthesis of the gel derived glass. Partial hydrolysis of TEOS with one-fold mol of H_2O prior to the reaction with aluminum nitrate gave the better results. Total oxide content to the total reactants by weight was affective to the results.

1. 緒 論

Dislich¹⁾은 졸-겔법에 의한 酸化물유리의 제조에 관한 歷史的 發展과 그 原理에 對하여 論及하였으며 Dislich²⁾의 研究以後에 이 方法은 많은 關心을 불러일으켰다. 그리하여 最近에 이르러서 이에 對한 報文^{3~8)}도 많으며, 特別論題會議⁹⁾ 또는 國際的인 워크 샵¹⁰⁾도 열린 바 있다.

졸-겔법에서는 出發物質로서 金屬-有機化合物, 例로서 金屬알코옥시化合物을 常溫 또는 相當히 낮은 溫度에서 溶液狀態로 混合하여 化學反應, 加水分解 및 多縮合시켜 酸化물 網目構造를 形成시킴으로써 유리를 製造하거나 또는 이 유리를 結晶화시킴으로써 結晶化유리를 製造하는 등의 試圖가 進行되고 있다.

이 方法에서는 成分을 分子的인 次元으로 混合하게 되므로 同一組成에 있어서 酸化물을 混合하고 熔融하여 유리를 製造하는 在來式方法보다 反應物은 相當히 낮은 溫度에서 熔融되어 透明한 유리가 되거나 緻密하

게 凝結되어 透明한 유리體가 되며 均質도가 大端히 높은 材料가 된다.

따라서 이 方法은 高融點이거나 2相分離域을 갖는 成分 또는 組成이어서 유리화가 極히 困難하거나 不可能했던 유리를 製造하거나 高純度の 特殊유리를 製造하는 데 大端히 有益한 方法이다.

이 方法이 갖는 長點에 對하여는 Mukherjee¹¹⁾ 및 Klein¹²⁾에 依하여 報文된 바 있으며 Mackenzie¹³⁾는 在來式 유리製法과 比較하여 많은 새로운 可能性을 論及한 바 있다.

Al_2O_3 - SiO_2 系¹⁴⁾는 高溫耐熱材料로서 重要하며 이系에서 最低液相溫度는 約 $5Al_2O_3 \cdot 95SiO_2$ 를比에 該當하는 1,600°C이다. 이系에 關한 졸-겔법에 依한 研究로서는 Kamiya等¹⁵⁾의 $30Al_2O_3 \cdot 70SiO_2$ 重量比 組成의 纖維製造에 關한 研究, Nogami¹⁶⁾等의 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ 組成의 薄膜製造에 關한 研究等이 있다.

이들 研究에서는 SiO_2 로서는 $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS, tetraethyl ortho silicate)를 Al_2O_3 로서는 $Al(O\text{-}iso\text{-}C_3H_7)_3$

또는 $Al(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_3$ 를 出發物質로 使用했는데 아직까지 製造條件을 體系의으로 追究한 試圖는 볼 수 없다.

本 研究에서는 SiO_2 의 出發物質로서는 他 研究와 同一하게 $Si(OC_2H_5)_4$ 를 使用하고 Al_2O_3 의 出發物質로서는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 使用하였으며, SiO_2 와 Al_2O_3 의 組成에 있어서는 原子比가 $Al:Si=1:1$ 인 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成을 擇하여 졸-겔法에 依한 유리製造의 最適條件을 追究하였다.

2. 實驗 및 結果

졸-겔法에 依한 유리製造에 있어서 影響을 미치는 因子들은 溶媒의 種類, 反應物의 濃度, 反應溫度와 時

間, 加水分解方法 및 使用하는 H_2O 의 量, 觸媒의 種類와 量, 겔化溫度, 겔의 乾燥方法, 졸-유리間 轉移에 있어서의 熱處理條件等을 들 수 있다.

本 研究에서는 이들 많은 影響因子들 中에서 우선 溶媒의 선택, 加水分解方法 및 所要 H_2O 의 量에 대하여 重點的으로 追究하였다. 이에 따라 溶媒의 선택을 위한 豫備實驗을 먼저 實施하였다.

이 豫備實驗의 目的은 出發物質인 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 反應中間生成物과 加水分解 中間生成物을 다같이 溶解하여 安定한 졸을 거처 겔을 形成할 수 있는 相互溶媒(mutual solvent)를 찾기 위한 것이다.

다음단계로서는 이러한 豫備實驗을 통하여 선택된

Table 1. Starting solutions for the preparation of $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ sol-gel glass.

Solution A ₁	$Si(OC_2H_5)_4$	4.386g(0.02mole)	+	MeOH	3.845g(0.02×6 mole)
A ₂	"	"	+	EtOH	5.528g(")
A ₃	"	"	+	n-PrOH	7.212g(")
A ₄	"	"	+	i-PrOH	7.212g(")
A ₅	"	"	+	n-BuOH	8.894g(")
Solution B ₁	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7.503g(0.02mole)	+	MeOH	3.845g(0.02×6 mole)
B ₂	"	"	+	EtOH	5.528g(")
B ₃	"	"	+	n-PrOH	7.813g(0.02×6.5mole)
B ₄	"	"	+	i-PrOH	9.616g(0.02×8mole)
B ₅	"	"	+	n-BuOH	10.377g(0.02×7mole)

Table 2. Preliminary test for the preparation of $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ sol-gel glass.

Test number	Observation										
	Mixing	Gelation				Appearance	Drying				Gel derived glass
		Time for gelation (hr)					After 10 days				
		60°C		80°C			60°C		80°C		
Test tube	Beaker	Test tube	Beaker	Test tube	Beaker	Test tube	Beaker				
A ₁ B ₁	good	19	12	3	3	clear	c	c	c	c	porous
A ₂ B ₂	"	21	12	3	3	"	c	c	c	c	"
A ₃ B ₃	"	23	21	3	3	"	nc	c	nc	c	opaque
A ₄ B ₄	"	15	13	1.5	1.5	"	c	c	c	c	porous
A ₅ B ₅	"	21	21	2	2	"	nc	c	nc	c	transparent

c: Completely dried
nc: Not completely dried

相互溶媒를 사용하여 安定하고 透明한 졸과 겔을 얻는 最良條件 즉 加水分解方法, 所要 H₂O量 및 總酸化物濃度 등을 追究하였다.

2.1. 材料

SiO₂ 源으로는 Si(OC₂H₅)₄(TEOS)를 Al₂O₃ 源으로는 Al(NO₃)₃·9H₂O를, 溶媒로서는 CH₃OH, C₂H₅OH, n-C₃H₇OH, i-C₃H₇OH 및 n-C₄H₉OH의 5種 알코올을 그리고 觸媒로서는 HCl을 使用하였는데 모두 特級試藥의 것을 使用하였다. 加水分解反應에 쓴 H₂O는 蒸溜水를 이온交換한 다음 再蒸溜하였다.

2.2. 豫備實驗

Table 1과 같이 5種의 알코올을 택하여 각각 6배물량으로 TEOS를 溶解시켜 A₁~A₅의 TEOS의 5個 알코올溶液을 만들고 Al(NO₃)₃·9H₂O도 같은 종류의 알코올을 그 溶解度에 따라 6~7배물량으로 써서 溶液을 만들었다. 調製된 A-系列의 溶液과 B-系列의 溶液을 同種알코올溶液끼리 混合하여 일어나는 一連의 加水分解 및 縮合反應 그리고 졸 및 겔의 形成反應을 觀察하였다. 이때 混合反應液을 內徑 1cm의 試驗管에 5cm의 높이로 각각 말아 넣어 PE 필름으로 密封하고 졸 및 겔화시켰으며 이것을 乾燥한다는 1°C/min로 1,000°C까지 熱處理하여 유리化現象을 觀察하였는데 그 結果는 Table 2와 같다. 이 豫備實驗에서 겔形成反應을 보면 5種의 알코올에서 다같이 透明한 좋은 겔

實驗方法	混合-反應方法	酸化物濃度
1	TEOS-n-BuOH溶液을 獨立的으로 部分加水分解시킨 후에 이에 Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-n-BuOH溶液을 徐徐히 加入混合하고 그다음 完全加水分解시킨.	一定하게 維持함.
2	위와 같음.	變化시킴.
3	TEOS-n-BuOH溶液을 獨立的으로 加水分解시키지 않고 바로 Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O-n-BuOH溶液을 徐徐히 加入混合한 다음 完全加水分解시킨.	一定하게 維持함.
4	위와 같음.	變化시킴.

註1. 實驗方法 1, 2...Yoldas方法¹⁷⁾,
3, 4...Sakka 方法⁴⁾

2. 酸化物濃度=總酸化物(SiO₂+Al₂O₃)의 量製(g) / 最終反應液 100g

果를 나타내었는데 乾燥過程 및 熱處理를 거쳐 얻은 겔유리에서는 n-BuOH 溶液에서만 透明한 結果를 얻을 수 있었다. 따라서 本 研究에서는 相互溶媒로서 n-BuOH을 선정하였다.

2.3. 겔의 製造

本 研究에서 다른 두 成分의 졸-겔化反應에서 큰 影

Table 3. Preparation of gels for the Al₂O₃·2SiO₂ sol-gel glass, I.

Experiment number	Wt. of solvent	Total H ₂ O (mole)	Oxide content (g/g)	Gelation time (min)		Apperance after 10 days drying		
				90°C	80°C	80°C(90°C)	80°C(80°C)	70°C(90°C)
1-1	(×6mol)+(α; 51.55g)	10.0	5.06/100	160	180	++++	++++	++
1-2	(×6mol)+(α; 47.54g)	15.0	5.06/100	140	160	++	+++	++
1-3	(×6mol)+(α; 43.44g)	20.0	5.06/100	110	130	++	+++	++
2-1	(×12mol)+(α; 31.26g)	10.0	5.06/100	80	120	+++	++++	++
2-2	(×12mol)+(α; 27.25g)	15.0	5.06/100	60	90	++ ×	++ ×	++ ×
2-3	(×12mol)+(α; 23.15g)	20.0	5.06/100	50	70	+++ ××	++ ××	+++ ××

1st stage: 10.000g of TEOS is dissolved in 6-fold and in 12-fold mol of n-BuOH against TEOS, then partially hydrolyzed by 1-fold mol of H₂O with 0.01 mol % of HCl.

2nd stage: 17.339g of Al(NO₃)₃·9H₂O is dissolved in (α)g of n-BuOH.

3rd stage: The solution of 2nd stage is mixed with the solution of 1st stage, then allowed to react.

4th stage: The hydrolysis is completed with additional H₂O.

++++: Mostly good +++: Fairly good ++: Good

×: Some white precipitation ××: Much white precipitation

Table 4. Preparation of gels for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ sol-gel glass, II.

Experiment number	Wt. of solvent	Total H_2O (mole)	Oxide content (g/g)	Gelation time (min)		Appearance after 10 days drying		
				90°C	80°C	80°C(90°C)	80°C(80°C)	70°C(90°C)
3-1	× 6 mol	10.0	5.06/47.63	100	120	++	+++	+
3-2	× 6 mol	15.0	5.06/52.45	70	100	++	++	+
3-3	× 6 mol	20.0	5.06/56.54	50	70	-	-	-
4-1	×12 mol	10.0	5.06/68.74	90	100	+++	++	+
4-2	×12 mol	15.0	5.06/72.74	80	90	+++ ×	++ ×	+ ×
4-3	×12 mol	20.0	5.06/76.85	60	80	+ ××	+ ××	- ××

1st stage: Same as the 1st stage in Table 3

2nd stage: 17.339 g of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in the solution of the 1st stage, then allowed to react.

3rd stage: The hydrolysis is completed with additional H_2O .

+++; ++: Same as in Table 3. +: poor

-: Bad,

×; ××: Same as in Table 3.

響을 미친다고 생각되는 여러 因子들中에서 各 成分의 加水分解速度와 酸化物의 濃도에 의한 影響을 관찰하기 위하여 다음과 같은 4가지 實驗計劃을 세웠다.

첫째 實驗에서는 TEOS 10.000g을 6 倍물량 및 12 倍물량의 n-BuOH에 溶解시킨 두가지 알코올溶液을 만든 다음 각각에 1 倍물량의 H_2O 를 徐徐히 添加하고 60°C에서 2時間 攪拌하여 獨立의 部分加水分解시켰다. 이때 觸媒로서는 0.05N-HCl 約 0.01 份를 添加하였다.

이와같이 獨立의 部分加水分解시킨 TEOS-n-BuOH溶液에 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -n-BuOH 溶液을 加入 混合하여 60°C에서 2時間 反應시켰다. 이때 混合한 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -n-BuOH 溶液은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 TEOS와 物比가 같은 量인 17.339g로 維持하고 단지 n-BuOH의 量을 總酸化物($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$)의 濃도가 항상 一定하게 維持되도록 하기 위하여 α -量을 Table 3과 같이 變化添加하여 만들었다. 또한 위의 混合反應 溶液을 完全加水分解시켜서 좋은 結果를 얻는데 所要되는 H_2O 의 量을 沈定하기 위하여 總添加 H_2O 의 量을 10.0, 15.0 및 20.0 倍물량으로 變化시켜 實驗하였다. 이때 完全加水分解實驗은 60°C에서 2時間 反應시켰다. 이 셋째 實驗의 結果는 Table 3에 總括하였다.

둘째 實驗은 部分加水分解시킨 TEOS의 n-BuOH 溶液에 所定量의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 固體로 넣어 溶解 및 反應시킨 點과 酸化物濃度を 一定하게 維持하지 않은 點단이 첫째 實驗과 異異하며, 다른 모든 實驗條件

은 同一하다. 그 結果는 Table 4에 總括하였다.

셋째 實驗은 앞서 說明한 實驗計劃의 實驗方法 3 및 4에 해당하는 것이며, 여기서 TEOS-n-BuOH 溶液을 獨立의 部分加水分解시키지 않고 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -n-BuOH 溶液과 바로 混合反應시켜서 그 結果를 觀察하였다. 이때 總酸化物의 濃度は 一定하게 維持한 경우와 變化시킨 경우의 두가지로 나누어 實驗하였다. 이 셋째 實驗으로부터 얻은 젤 및 젤유리는 白濁現象 및 乾燥過程의 龜裂現象 등으로 그 狀態가 좋지 않았다.

첫째, 둘째 및 셋째 實驗에서 얻은 마지막 反應液들은 모두 透明하였으며 容器內面에 질리콘그리스를 얇게 바른 100ml 비이커에 높이 2cm 정도가 되게 떨어 넣고 PE필름으로 密封하여 90°C 또는 80°C에서 각각 젤화시켜서 얻은 젤도 역시 透明하였으며, 얻어진 젤은 密封한 PE필름에 바늘구멍의 數를 增加시켜가면서 乾燥시켰다. 80°C 및 70°C에서 乾燥된 젤은 若干 褐色을 띠 透明體로서 10×7mm 程度의 小片으로 잘라지는 現象을 나타내었다. 結果가 比較의 좋지 않은 경우에는 反應液이 若干 白濁을 더거나 젤화된 뒤에도 若干 白濁되었으며 甚한 것은 乾燥된 젤에서 部分的으로 白色粉末現象을 볼 수 있었다. 80°C 젤화—80°C 乾燥(80°C(80°C)로 表示)의 경우가 一般的으로 보다 좋은 結果를 나타내는 傾向이 있었다.

둘째 및 셋째 實驗結果는 첫째 結果 보다는 良好하지 못하였으며 本 研究에서 追究한 實驗條件範圍內에서는

Table 3의 첫째實驗의 n-BuOH 6배몰량 條件에서 가장 좋은 겔을 얻을 수 있었다.

反應物濃度の影響을 다시 檢討하기 위하여 最適條件으로 判斷된 Table 3의 1-1 實驗條件에서 總酸化物濃度を 4.05g/100g 및 6.00g/100g로 變化시켜 그 結果를 5.06g/100g의 實驗結果와 比較하였는데 그 結果濃도가 커지면 겔화에 所要되는 時間이 縮아졌고 濃도가 작아지면 길어졌으며(約 9時間), 4.05g/100g 濃度에서 90°C겔화-80°C乾燥의 條件下에서 보다 큰 덩어리(10×10mm)의 겔을 얻을 수 있었다.

2.4. 겔의 特性 및 겔-유리間 轉移

겔의 乾燥條件과 겔-유리間 轉移條件을 究明하기 위하여 80°C에서 充分히 乾燥시킨 겔 및 117°C(n-BuOH의 b.p.)에서 乾燥시킨 겔의 두가지 試片을 겔의 特性 調査用試料로 삼았으며, 乾燥겔을 15°C/hr로 1,450°C까지 熱處理하여 얻은 유리를 겔-유리間的 轉移現象 調査를 위한 試料로 삼았다.

2.4.1. 겔의 熱分析

乾燥겔의 熱分析結果는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 첫

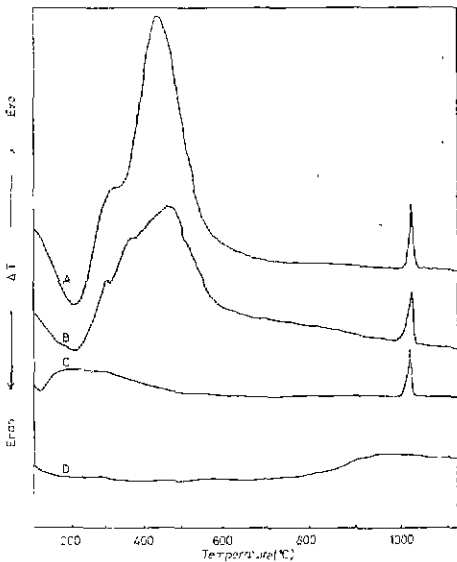


Fig. 1. DTA curves of gels and gel derived glasses corresponding to the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ composition.

- A: Gel, dried at 80°C
- B: Gel, dried at 117°C
- C: Glass, gel derived, heat treated to 600°C
- D: Glass, gel derived, heat treated to 1,050°C

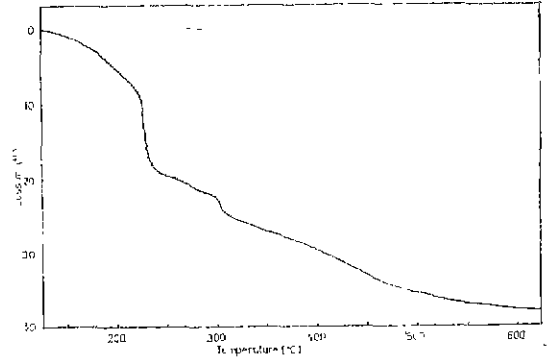


Fig. 2. TGA curve of the gel dried at 117°C corresponding to the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ glass.

째는 Du Pont Thermal Analyzer 900을 使用했으며 DTA에서는 試料 50mg을, TGA에서는 試料 20mg을 각각 10°C/min의 加熱速度로 停滯零點氣에서 分析하였다.

2.4.2. 겔의 赤外線 分光分析

乾燥된 겔을 여러 溫度로 熱處理하여 赤外線 分光分析한 結果는 Fig. 3 및 4와 같다. 이 結果의 解析을 돕기 위하여 乾燥겔, 겔轉移유리, TEOS 및 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 脫水乾燥(105°C)시킨 試料들에 대한 赤外線

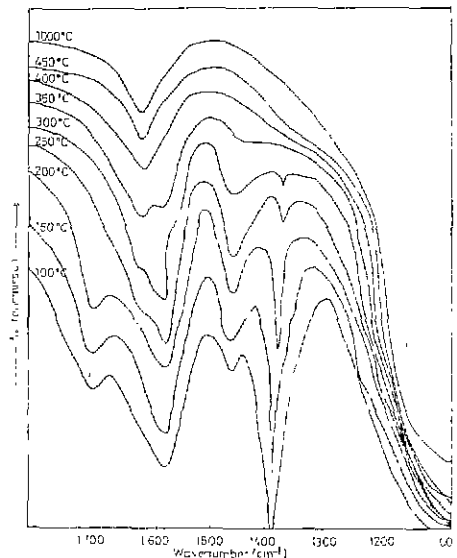


Fig. 3. Infrared transmission spectra of heat treated gels corresponding to the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ glass, I.

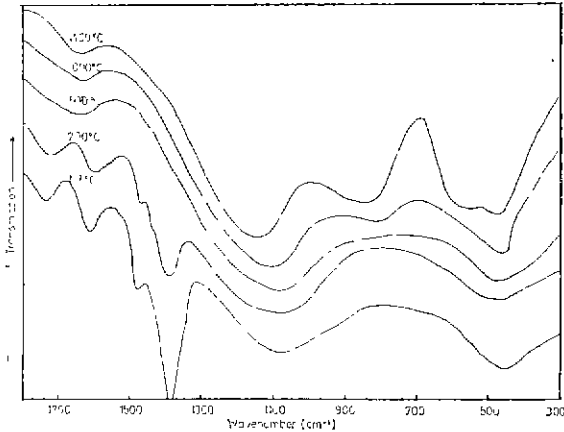


Fig. 4. Infrared transmission spectra of heat treated gels corresponding to the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_3$ glass, II.

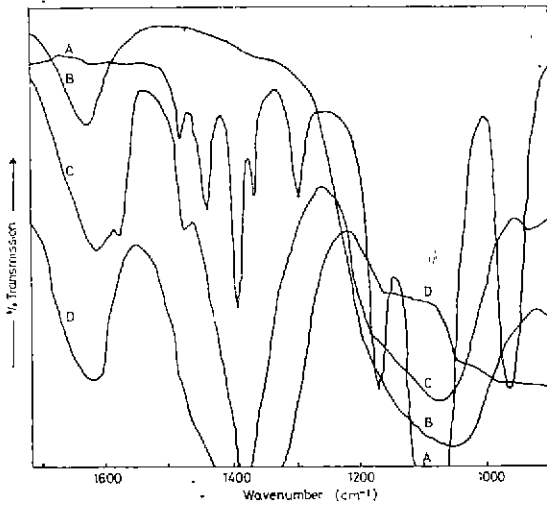


Fig. 5. Infrared transmission spectra for the analysis of the obtained gel and the gel derived glass corresponding to the $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ composition.
 A: TEOS
 B: Glass, gel derived, heat treated to 1,000°C
 C: Gel, dried at 117°C
 D: $Al(NO_3)_3$

分光分析結果를 別途로 Fig. 5에 실었다. 固體는 KBr 法에 依하였고 液體는 液體셀을 使用하였으며 裝置는 Perkin Elmer 521 I.R. Spectrophotometer 이었다.

2.4.3. 겔-유리間 轉移

117°C에서 乾燥한 겔을 더 以上 小片으로 갈라지지 않게 하면서 유리狀態로 轉移시키는 條件을 究明하기 위하여 熱處理條件을 바꾸어 가면서 實驗하였다. 우선 乾燥된 겔을 粘土質보트위에 1列로 올려놓고 勾配爐 內에서 120~290°C 사이의 溫度勾配를 주어 24時間 加熱하였다. 그結果 170~240°C 사이의 部分에서 黑化 現象이 나타났으며 215°C 部分에서 가장 이 現象이 甚했다. 이것을 그리로 電氣爐에서 500°C로 均一하게 12時間 加熱한 結果 全部가 透明體로 되었다. 다만 이때 小片으로 갈라지는 傾向이 있었으므로 이것을 防止하기 위하여 熱分析, 赤外線 分光分析 및 勾配爐 實驗한 結果를 綜合하여 室溫~250°C 사이에서는 15°C/hr로 徐熱하였으며 그後는 600°C까지 30°C/hr로, 1,450°C까지는 60°C/hr로 加熱速度를 높여서 實驗하였다. 이렇게 하여 10×10mm程度 크기의 完全 透明體를 얻을 수 있었다. 實驗條件은 原子比로 Si: Al=1:1, 몰比로 $SiO_2: Al_2O_3=2:1$, 重量百分比로 $SiO_2: Al_2O_3=54.10: 45.90$ 이었으나 原料의 秤量誤差 및 分析誤差에 起因하여 얻어진 겔유리의 分析結果는 原重量百分比의 ±0.4%이었다.

2.4.4. 겔유리의 特性

最終적으로 얻은 完全 透明體를 試料로하여 그 特性을 調査하기 위한 DTA結果는 Fig. 1에, 赤外線 分光分析結果는 Fig. 3에 같이 나타내었다. 또한 X-線 Cu-K α (Ni-filter)에 依한 回折分析의 結果를 Fig. 6에 나타내었다.

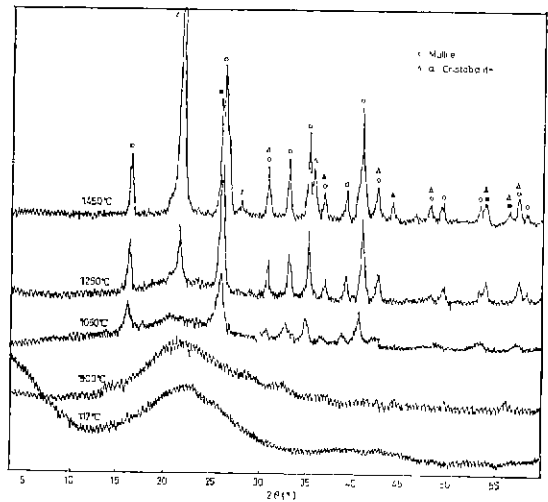


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the dried gel and heat treated gels.

3. 考 察

3.1. 豫備實驗

TEOS 및 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 出發物質로한 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 2成系 졸-겔유리의 製造에 있어서 MeOH, EtOH, n-PrOH, i-PrOH 및 n-BuOH은 모두 相互溶媒로서 使用할 수 있었으며 豫備實驗에서 모두 透明한 겔을 얻을 수 있었다.

그러나, 겔-유리間 轉移過程을 거쳐서 얻은 最終 겔유리에 있어서는 n-BuOH을 溶媒로 사용한 경우에 단 氣孔이 없는 가장 좋은 結果를 얻을 수 있었다. 겔-유리間 轉移過程에서는 溶媒成分의 揮發, 縮合反應, 生成物의 逸散 및 體積減縮등이 일어나고 그 結果 氣孔이 生成되게 되며 이 氣孔이 유리體內에 一部 남는 경우와 全히 남아있지 않는 두 경우가 있다.

따라서 졸-겔法에 의한 유리의 製造에 있어서는 溶媒의 選擇이 대단히 重要한 것이다. 溶媒의 分子量에 따라 變하는 蒸氣壓은 加水分解, 縮合, 겔화 및 겔-유리間 轉移反應의 安定도에 큰 影響을 미치게 되고 또한 겔의 乾燥收縮 및 燒結收縮過程에서 동반되는 毛細管壓力과도 깊은 關係가 있는 것으로 생각된다. 本 研究에서는 이러한 相互溶媒의 特性들과 毛細管壓力들이 졸-겔유리 製造過程에 미치는 影響에 대하여 肉眼에 의한 定性的인 結果만을 觀察하였으며 定量的인 究明은 하지 못하였다.

3.2. 겔의 製造

졸-겔法에 의한 유리의 製造에 있어서 最終生成物인 겔유리의 物性에 미치는 因子가 大端히 많아 反應機構의 究明 및 動力學的인 研究는 몇몇 研究에서 始作段階에 있는데 本 研究에서도 反應의 溫度와 時間條件에 대해서는 實驗을 하지 못하고 主要 反應物의 濃度 因子와 加水分解 및 縮合反應의 條件을 달리하는 範圍內에서 졸-겔화 및 겔-유리間 轉移의 最適條件을 究明하기 위하여 實驗을 하였다. 그 結果를 考察하면 다음과 같다.

3.2.1. 濃度因子

本 研究에서 Si:Al의 比를 항상 1:1로 維持하고 모든 實驗을 수행하였는데 出發物質의 濃度 및 加水分解에 所要되는 總 H_2O 量의 影響을 觀察하기 위하여 第一次的으로 總酸化物濃도를 5.06g/100g으로 固定해 놓고 出發物質인 TEOS의 n-BuOH에 대한 稀釋度를 1/6 및 1/12몰비의 두가지 경우에 대하여 H_2O 의 添加總量을 각각 10.0, 15.0 및 20.0몰량의 세가지로 變化시켜 實驗하였다. 따라서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 의 n-BuOH 용

液의 濃度は 세가지로 變化하는 結果가 되었다. 이와 같이 出發物質의 濃度 및 所要 總 H_2O 量의 影響을 究明한 實驗結果는 Table 3에 總括하였으며 Table 3에서 볼 수 있는 바와같이 1-1條件에서 가장 좋은 結果를 나타내었는데 이는 出發物質인 TEOS는 보다 진하고 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 는 보다 묽은 條件下에서 그리고 完全 加水分解를 위한 H_2O 의 總添加量이 10.0배물일 때 좋은 結果를 얻을 수 있다는 것을 示唆하고 있다. 그리고 第二次的으로 總酸化物濃度の 影響을 보기위하여 그 濃도를 6.58g/100g~10.62g/100g으로 變化시켜서 實驗한 結果(Table 4)와 Table 3의 1-1實驗條件에서 總酸化濃도를 4.05g/100g와 6.00g/100g로 하여 實驗한 結果로부터 總酸化物의 濃度も 그 結果에 큰 影響을 미침을 알 수 있었다.

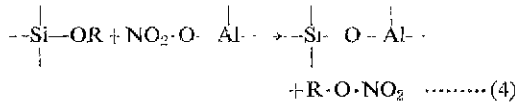
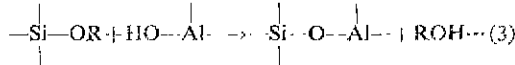
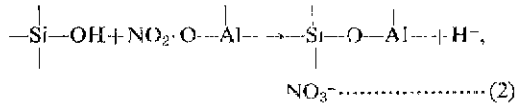
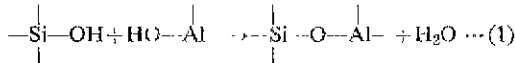
3.2.2. 加水分解反應條件 및 所要 H_2O 量

졸-겔法에 의한 유리의 製造에 있어서 加水分解 및 縮合反應에 미치는 因子는 너무도 많아 他 研究者의 경우에 있어서는 그 機構의 究明은 推定을 쫓지 못하고 있는 實情이다. 本 研究에서도 代表的인 두가지 方法에 따라 實驗하여, 두 反應物을 바로 混合反應시킨 경우(2.3. 項의 셋째實驗)⁴⁾에서보다 加水分解速度가 느린 TEOS를 먼저 部分加水分解시킨 다음 여기에 加水分解速度가 빠른 다른 化學種을 넣어 反應시켜야 한다는 Yoldas¹⁷⁾의 理論과 方法에 따른 경우(2.3. 項의 첫째 및 둘째實驗)에서 더 좋은 結果를 얻었다는 事實로부터 本 實驗도 Yoldas가 提示한 條件이 適應되는 경우라는 것을 알 수 있었다. 또한 TEOS를 事前 部分加水分解시키는데 所要되는 H_2O 의 量에 있어서는 TEOS에 대하여 2배물량 또는 그 以上量의 H_2O 로 部分加水分解시킨 結果는 相對的으로 좋지 않았고 結局 TEOS의 完全 加水分解에 所要되는 理論量의 1/4에 該當하는 1배물량의 H_2O 로 部分加水分解시킨 結果가 가장 좋았다. 즉 TEOS-n-BuOH 溶液을 部分加水分解시킨 다음 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -n-BuOH 溶液을 加入하여 混合反應시키고 完全加水分解를 위한 물을 追加함으로써 加水分解 및 縮合等의 反應을 일으켜 安定하고 透明한 졸과 겔을 얻고 이어서 加熱에 의한 多縮合反應으로 겔을 유리로 轉移시켜 透明한 無晶質體를 가장 좋게 얻었는데 이때 所要되는 H_2O 量은 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 內에 包含되어 있는 結晶水 $9H_2O$ 만으로 充分하였으며 그 以上의 量에서는 結果가 좋지 않았다.

3.2.3. 反應機構 모델

事前에 部分加水分解시킨 TEOS-n-BuOH溶液과 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -n-BuOH溶液을 混合하였을 때 일어

나는 反應의 反應機構로서는 다음 네가지 反應이 理論적으로 可能하다.



여기서 R: C₂H₅- 또는 n-C₄H₉-

즉 TEOS의 加水分解種 및 Al(NO₃)₃·9H₂O의 加水分解種이 또는 이들의 加水分解하지 않은 化學種이 複雜한 內容의 反應을 나뉠대로 일으켜 Al이 部分的으로 Si-O-Al 結合을 安定하게 이룩할 때 겔유리로서 좋은 結果를 나타내는 것으로 推定할 수 있었다.

3.3. 겔의 特性 및 겔유리間 轉移

乾燥된 겔을 熱處理하여 유리로 轉移시키는 過程을 살펴보면 다음의 몇 段階로 나누어 考察할 수 있다.

우선, 溶媒 및 H₂O가 揮發되면서 重量減少, 부피縮小 및 初期縮합이 일어나는데 本 實驗에서 製造한 겔에서는 DTA 및 TGA 그리고 赤外線 分光分析結果로부터 (Fig. 1, 2 및 3) 이 變化가 230~240°C에서 完結됨을 알 수 있었다. 이때 80°C 乾燥狀態에서 얇은 褐色을 띠며 117°C(n-BuOH의 b.p.) 또는 그 以上에서도 褐色은 그대로 진하게 남는 데 이는 有機物의 NO₃基에 依한 初期酸化現象으로 推定된다. 다음에는 初期縮합에 이어 多縮합이 일어나 最終緻密化로 反應이 進行된다. 이때 일어나는 現象들은 反應機構모델(1)~(4)에서 그 反應의 難易도에 따라 順次的 또는 同時的으로 일어나는 結果이며 初期縮합 및 多縮합反應에 依하여 生成되는 揮發物質에 依한 減량이 550°C에 이르러 거의 完結되는데 이때 氣化해 나가는 物質인 有機基와 NO₃基의 共存下에서 酸化反應은 쉽게 일어날 수 있을 것이므로 이들 反應이 매우 낮은 溫度에서도 거의 完結되는 것으로 推定된다. 겔의 DTA曲線(Fig. 1) 및 TGA曲線(Fig. 2)을 보면 200°C 附近에서 吸熱피크, 300~470°C 사이에서 發熱피크 및 1,050°C 附近에서 銳利한 發熱피크등이 나타났다. 겔을 加熱할 때 생각할 수 있는 反應들은 溶媒 및 自由水의 蒸發, 有機基의 酸化, 有機基酸化生成物의 逸散, 縮合反應物

의 生成, 縮合生成物의 逸散 및 酸化物間의 固體反應 등을 들 수 있다. DTA曲線에서 200°C 附近의 吸熱피크는 溶媒 및 自由水의 蒸發피크이며 300~470°C 사이의 幅넓은 發熱피크는 有機基의 酸化 및 生成酸化物(H₂O, CO, CO₂ 등)의 逸散, 縮合反應物의 生成 및 그 逸散등의 發熱 및 吸熱反應등이 複合的으로 일어난 結果로 解析된다. 그리고 1,050°C 附近의 發熱피크는 Si-O-Al 間의 結合強化 및 새로운 複合酸化物의 生成反應에 依한 것이라 推定된다.

以上の 모든 現象들을 赤外線 分光分析結果로서 解析하여 보면 다음과 같다. Fig. 3에서 나타난 1,700cm⁻¹에서의 吸收스펙트라는 250°C까지 熱處理한 試料에서 消滅되었는데 이는 溶媒인 n-BuOH의 逸散에 依한 것으로서 Fig. 1에서 나타난 200°C 附近에서 볼 수 있었던 溶媒揮發에 의한 DTA 피크와 잘 一致한다. 다음 1,385cm⁻¹와 1,570cm⁻¹에서의 吸收스펙트라는 NO₃基에 依한 것으로서 이것은 350°C로 熱處理한 試料에서 消滅되었다. 또한 C₂H₅O-基 및 n-C₄H₉O-基의 吸收스펙트라는 각각 1,380cm⁻¹ 및 1,470cm⁻¹인데 이들은 역시 350°C에서 消滅되었다. 이상에서 觀察한 現象들은 앞서 DTA 曲線에서 볼 수 있었던 300~470°C 사이의 發熱피크에 대한 解析과 잘 一致한다. 그 다음 出發物質인 TEOS 및 Al(NO₃)₃(脫水) 그리고 製造된 겔 및 겔유리의 吸收스펙트라인 Fig. 5에서 보면 겔과 Al(NO₃)₃에서 다같이 나타난 1,600cm⁻¹ 附近에서의 吸收스펙트라는 TEOS에서는 나타나지 않았으나 겔유리(1,000°C)에서는 나타났다. 그리고 Fig. 3의 1,620cm⁻¹에서의 吸收스펙트라는 低溫겔의 넓은 吸收帶로부터 熱處理溫度 300°C에서 發達分離되었다가 400°C 以上에서는 單一피크로 되었고 1,450°C로 加熱한 겔유리에서까지 그대로 存在하였는데 이 두 事實로부터 1,620cm⁻¹에서의 吸收피크는 Al-O結合의 發達에 依한 것으로 推定하였다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 TEOS와 겔에 다같이 있었던 1,050~1,100cm⁻¹ 附近의 吸收스펙트라는 Nogami¹⁰⁾가 報告한 Si-O-Si 또는 Si-O-Al의 結合에 依한 1,050~1,150cm⁻¹ 附近의 吸收스펙트라와 같은 波長範圍內에 있었으므로 이 部分의 解析은 다음과 같이 하였다.

即 800 및 470cm⁻¹附近¹⁰⁾에서 Si-O-Si 結合의 또 다른 吸收스펙트라가 나타나는 데 Fig. 4에서 보면 800cm⁻¹ 附近에서의 것은 겔에서는 나타나지 않았고 高溫으로 熱處理된 겔유리에서 發達하기 시작하여 1,450°C로 處理되어 몰라이트와 α-크리스토타마이트가 生成된 結晶化겔유리에서는 뚜렷이 나타났으며, 470cm⁻¹에서의 것

은 겔, 젤유리 및 결정화젤유리에서 다같이 나타나면서 高温으로 갈수록 銳利해지면서 高波數쪽으로 移行하였는데, 이런 現象을 Si-O-Al 結合에 의한 吸收스펙트라가 $1,085cm^{-1}$, $805 \sim 790cm^{-1}$ 에 있다고 한 報文¹⁹⁾과 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 2成分系유리에서의 吸收스펙트라가 $1,090 \sim 1,050cm^{-1}$, $810 \sim 808cm^{-1}$ 및 $460cm^{-1}$ 에 있다고 한 報文²⁰⁾을 引用하여 解析하면 겔 및 젤유리에서는 Si-O-Si 結合이 優勢하며, 高温으로 熱處理되어 安定한 構造로 移行됨에 따라 Si-O-Al 의 4 面體結合이 發達하며 餘分の Al 原子는 非架橋酸素와 結合하는 位置로 移行되는 것으로 推定할 수 있다.

끝으로, DTA 曲線에서 $1,050^\circ C$ 附近의 銳利한 피크는 겔과 젤유리에서 다같이 나타났으며 어떤 結晶의 生成을 가리키므로 $1,050^\circ C$ 以上の 溫度로 熱處理한 젤유리를 X-線 回折分析한 結果 물라이트임이 同定되었으나 그 結晶의 發達は 充分치 못하였다. $117^\circ C$ 로 乾燥한 겔과 $900^\circ C$ 로 熱處理한 젤유리의 X-線 回折分析結果에서 이들이 다같이 無晶形임을 알수 있었으며 이들을 比較하여 2θ 角이 15° 以下인 低角에서의 故亂피크가 $900^\circ C$ 에서는 거의 없어진 것으로 보아 $1,000^\circ C$ 가까이까지 이 無晶形構造가 持續되며 $1,000^\circ C$ 로 熱處理된 젤유리에서는 構造가 매우 安定되어 있는 것으로 解析하였다. 또한 熱處理한 젤유리의 X-線 回折結果를 보면 물라이트結晶은 高温으로 갈수록 더욱 發達하였으며, α -크리스토파라이트가 $1,250^\circ C$ 熱處理試料에서 生成되기 시작하여 $1,450^\circ C$ 熱處理試料에서 그 沈澱이 크게 增加했는데 이는 물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)의 發達에 따라 젤유리($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成)의 組成에 變化가 생기고 이에 따라 增量하는 無晶質 SiO_2 基質에서 α -크리스토파라이트가 生成 發達한 것으로 解析된다.

4. 結 論

本 研究에서는 SiO_2 源으로서 $Si(OC_2H_5)_4$ 와 Al_2O_3 源으로서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 出發物質로 하여 低溫에서 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成의 유리를 졸-겔法으로 製造하는 試圖를 하였으며, 그 最適條件을 追究하여 얻어진 結果는 다음과 같다.

1. $550^\circ C$ 의 低溫에서 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 組成의 無晶形 透明한 젤유리를 製造할 수 있었다.
2. 이 젤유리는 $1,000^\circ C$ 까지 유리構造로서 安定하였다.
3. 이때 直鎖狀 알코올이며 蒸氣壓이 낮은 n-BuOH을 相互溶媒로 하여서만 良好한 젤유리의 合成이 可能

하였다.

4. 먼저 $Si(OC_2H_5)_4$ 를 그의 6倍물량의 n-BuOH 溶媒로 稀釋하고 1倍물량의 H_2O 로 $60^\circ C$ 에서 2時間 部分加水 分解시킨 뒤 終末反應物에 對한 總酸化物($Al_2O_3 + SiO_2$)의 濃度を $4g/100g$ 가 되도록 하는 量의 n-BuOH에 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 溶解시켜 徐徐히 加入한 뒤 $60^\circ C$ 에서 2時間 反應시키고 $90^\circ C$ 에서 겔화시켜 얻어진 겔을 $80^\circ C$ 에서 徐徐히 乾燥할 때에 가장 좋은 結果를 얻을 수 있었다.

5. 젤유리는 $1,050^\circ C$ 에서 물라이트를 生成하기 시작하였으며 $1,250^\circ C$ 에서 α -크리스토파라이트를 生成하기 시작하였다.

6. 本 研究에서 다른 組成으로 얻은 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 젤유리에 대한 赤外線 吸收스펙트라로부터 Al 原子는 그 一部分이 유리의 網目構造를 形成하는 Si-O-Al 結合 位置에 들어가고 다른 一部分은 非架橋酸素와 結合하는 Si-O...Al 位置를 차지하는 것으로 解析하였다.

後記 本 研究는 1981年度 文教部의 學術研究助成費의 支援으로 이루어졌기에 謝意를 表하며, 分析 및 原稿整理에 勞苦가 많았던 朴美卿嬢과 金正實嬢에게 또 한 感謝한다.

引 用 文 獻

1. H. Dislich and P. Hinz, "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings", *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **48**, 1-10 (1982).
2. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses", *Angew. Chem.*, **83**, 363-370 (1971).
3. S. P. Mukherjee, "Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology", *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **42**, 477-488 (1980).
4. S. Sakka and K. Kamiya, "Glasses from Metal Alcoholates", *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **42**, 403-422 (1980).
5. B. E. Yoldas, "Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds", *Jour. of Mater. Sci.*, **12**, 1203-1208 (1977).
6. L. C. Klein, "Sol-Gel Glass Technology", *The Glass Industry*, Jan. 14-17 (1981).
7. R. Roy, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation", *Jour. of Amer. Cer. Soc.*, **52**, 344 (1968).
8. G. J. McCarthy and R. Roy, "Gel Route to

- Homogeneous Glass Preparation: II, Gelling and Desiccation”, *Jour. Amer. Cer. Soc.*, **54**, 639–640 (1971).
9. “Glass Through Chemical Processing”, Rutgers Special Topics Conference, Mar, 19–21 (1981).
 10. “Glass and Glass Ceramics from Gels”, Proceedings of the International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels, *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **48**, (1) (1982).
 11. S. P. Mukherjee, “Sol-Gel Process in Glass Science and Technology”, *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **42**, 486 (1980).
 12. L. C. Klein, “Sol-Gel Glass Technology”, *The Glass Industry*, Jan., 16–17 (1981).
 13. J. D. Mackenzie, “Glass from melts and glasses from gels, a comparison”, *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **48**, 1–10 (1982).
 14. “System $Al_2O_3-SiO_2$; revised”, Phase Diagrams for Ceramists, *The Amer. Cer. Soc.*, Fig. 314, (1964).
 15. K. Kamiya, S. Sakka and N. Tashio, “Preparation of Refractory Oxide Fibers from Metal Alcoholates”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 36–40 (1976).
 16. M. Nogami and Y. Moriya, “Studies on the Formation of Non-crystalline Films from Metal Alkoxides by Means of Infrared Spectroscopy”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 59–65 (1977).
 17. B. E. Yoldas, “Formation of Titania-Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization”, *Jour. of Non-Crystalline Solids*, **38 & 39**, 81–86 (1980).
 18. D. Decottignies, J. Phalipou and J. Zarzycki, “Synthesis of glasses by hot-pressing of gels”, *Jour. Mater. Sci.*, **13**, 2605–2618 (1978).
 19. E. V. Ermolaeva and I. V. Skorobogatova, “Infrared transmission spectra of aluminosilicate melts quenched to the glassy state”, The structure of glass, vol. 7, pp. 30–33, Consultant Bureau, New York (1966).
 20. V. A. Kolesova, “Coordination of Al and Ga atom in the glass network”, *ibid.*, pp. 34–36 (1966).