

TiO₂-SiO₂ 이성분계 Aerogel의 광학적 투명성과 미세구조

이종혁 · 최수영 · 김창은 · 김구대* · 이해욱**

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술원 세라믹스연구부

**가야요업대학 전자세라믹공학과

(1994년 11월 9일 접수)

Optical Transparency and Microstructure of TiO₂-SiO₂ Binary Aerogels

Jong-Hyuk Lee, Soo-Young Choi, Chang-Eun Kim,

Goo-Dae Kim* and Hae-Wook Lee**

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Ceramic Division, Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Electronic Ceramic Eng., Kaya University

(Received November 9, 1994)

요 약

supercritical drying에 의해 TiO₂-SiO₂ 이성분계의 균일하고 균열이 없는 aerogel을 얻을 수 있었다. 두 단계의 가수분해 과정에서 모두 산촉매를 사용하였을 경우, 그리고 가수분해에 사용한 물의 양을 줄인 경우 더 투명성이 뛰어난 aerogel을 얻을 수 있었다. 이러한 투명성의 차이는 최종 aerogel의 화학적 구성성분보다는 aerogel이 생성되면서 수반되는 증축함반응의 결과 형성되는 network의 미세구조와 관련이 있었다.

ABSTRACT

Homogeneous and monolithic TiO₂-SiO₂ binary aerogels were prepared by supercritical drying. Optical transparency was increased with adding acid catalyst during two step hydrolysis and with decreasing water content. These differences in optical transparency were related to microstructures of gel network formed through polycondensation reaction during supercritical drying process, rather than the final composition of aerogel.

Key words: TiO₂-SiO₂, Aerogel, Supercritical drying, Optical transparency, Microstructure

1. 서 론

졸겔법은 고순도의 물질을 얻을 수 있고 원하는 물질을 얻을 수 있도록 반응을 조절할 수 있으며, 낮은 온도에서도 소결이 가능할 뿐 아니라 다성분계의 유리나 세라믹스를 얻는데 있어서 immiscibility, 결정화 그리고 고온에서 산화물을 녹여야 한다는 등의 여러가지 문제점을 극복하여 분자 단위의 화학적 균질성을 얻을 수 있는 여러가지 장점을 가지고 있다¹⁾.

그러나 비록 화학적으로 분자단위의 균질한 졸이 만들어졌다 하더라도 졸겔공정에서 제조된 wet gel의 기공 속에 들어있는 용매를 증발시켜 건조할 때 이 겔에

는 수축이 발생하고 겔 내의 모세관력 차이에 의해 균열이 생기게 된다. 특히, 이러한 균열 및 수축의 문제는 단일 순수성분보다 다성분계일 때 더욱 해결하기 힘들게 된다²⁾.

그러하여 건조 과정에서 일어나는 균열을 억제하려는 노력이 많이 진행되어 왔는데, 이러한 방법 중 하나로 제시된 것이 aerogel의 제조이다.

supercritical drying 방법으로 얻어지는 aerogel은 그 자체가 가진 높은 기공율, 낮은 굴절율, 낮은 Young's modulus, 낮은 acoustic impedence 그리고 낮은 열전도도로 인하여, 저대향 고속기나 우주선에서 생기는 빠른 속도를 가진 입자들을 탐지하는데 사용하는 Cere-

nkov counter, 초단열재료나 solar panel의 단열커버, CFC-blown pu foam의 대체, 대기중에서 작동하는 초음파 transducer의 acoustic impedance matching, 20~10 nm 영역에서의 가스필터, 촉매담체 등으로 널리 사용된다²⁻⁵⁾. 뿐만 아니라 aerogel은 최종 생성물질에 대한 precursor로 사용되어 부분적 소결 후 여러 유기물질을 함침하는데 널리 이용될 수 있을 뿐 아니라 완전히 치밀화시켜 유리나 세라믹스를 제조할 수도 있다⁶⁾.

이러한 aerogel에 대한 연구는 주로 silica 단일성분에 집중되어 왔는데, 출발물질인 TEOS(Tetraethylorthosilicate)나 TMOS(Tetramethylorthosilicate), 용매, 가수분해반응과 같은 초기조성이 aerogel의 물성에 미치는 영향이나, supercritical solvent로 알콜이나 CO₂를 사용하거나 승온속도, 초기가압, 용매추출속도 등의 supercritical process를 거칠 때의 여러 변수에 따른 여러 물성의 변화를 관찰한 부류와 이렇게 하여 얻은 aerogel을 위에 열거한 여러 응용분야에 직접 적용해 보는 연구가 대부분이었다⁷⁻⁹⁾.

한편 TiO₂-SiO₂ 계는 ultralow thermal expansion (ULE) glasses¹⁰⁾, gradient refractive index(GRIN) lens¹¹⁾ 등에 응용가능하다. 특히, 졸겔법에 의한 GRIN lens의 제조는 polarizability가 커서 index modifying ion으로 자주 사용되는 titanium 이온이 다공성의 겔 network를 통해 내부로부터 이온농도의 경사를 이루면서 용출되어 나오기가 쉽기 때문에, 기존의 이온교환법에 의한 제조 방법보다 월등한 장점들이 많다¹²⁾.

그러나 이러한 TiO₂-SiO₂ 이성분계의 경우, silicon이 전이금속인 titanium에 비하여 전기음성도가 훨씬 커서 친핵치환(nucleophilic substitution)으로 진행되는 가수분해 기구에서, 그 반응속도가 전이금속인 titanium에 비해 매우 느리기 때문에, titanium과의 가수분해 반응 속도 차이에 의해 부분적 침전이 발생하기 쉽다¹³⁾. 그리고 silica 단일 시스템에 대한 많은 연구와는 달리 TiO₂-SiO₂ 이성분계 aerogel에 대한 연구는 몇몇에 지나지 않으며,

그들 대부분도 화학적 성분 분석이나 결정화 거동에 대한 것들이다¹⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 TiO₂-SiO₂ 이성분계 졸의 제조시 착화제(complexing agent)로 잘 알려진 acetylacetone (acac)으로¹⁵⁾ titanium iso-propoxide의 알콕시 리간드를 치환시켜 착체알콕사이드를 합성하여 가수분해 반응속도를 조절함으로써 균질한 이성분계 aerogel을 제조하여 그 특성을 분석하였다. 특히, 초기 졸겔반응에 영향을 미치는 인자가 최종 aerogel의 광학적 투명성을 어떻게 변화시키는 지를 기공구조 등 미세구조 분석을 통하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. wet gel의 제조

부인가수분해시킨 TEOS(Tetraethylorthosilicate)에 titanium iso-propoxide 1몰에 대해 acetylacetone 1몰을 첨가하여 titanium iso-propoxide의 알콕시기를 acetylacetone으로 치환시킨 착화합물을 TEOS에 대해 mole%로 3%를 첨가한 후 나머지 물을 첨가하여 가수분해반응을 거쳐 TiO₂-SiO₂ 복합체 제조를 위한 졸을 합성하였다. 본 실험에서 제조된 졸의 조성표를 Table 1에 나타내었다. 알콕사이드에 대해 알콜을 4몰비, 물의 양을 6몰비 그리고 첨가된 촉매가 두단계 모두 산성촉매를 가한 Ar6을 기준조성으로 정하고 가수분해단계에서 첨가한 촉매의 종류와 양에 의한 영향을 알아보기 위하여 첫번째 단계에서 알콕사이드에 대해 염기의 양을 0.01몰, 두번째 단계에서 염기의 양을 0.01몰 넣어 준 BB1과 첫번째 단계에서 가수분해반응의 변화를 관찰하기 위하여 염기의 양을 줄여 염기를 0.001몰 넣어 준 BB2 그리고 첫번째 단계에서 산을 0.001몰 첨가하여 가수분해반응을 촉진시키고, 두번째 단계에서 중축합반응을 촉진시킨 효과를 알아보기 위해 염기를 0.01몰 첨가한 AB의 조성에 대한 실험을 행하였다.

Table 1. Compositions of Starting Solutions

(in mole%)

Designation	TEOS	TIP	Acac	R*	r [#]	1st Catalyst	2nd Catalyst
BB1	97	3	3	4	6	base 0.01	base 0.01
BB2	97	3	3	4	6	base 0.001	base 0.01
AB	97	3	3	4	6	acid 0.001	base 0.01
Ar1.5	97	3	3	4	1.5	acid 0.01	acid 0.01
Ar3	97	3	3	4	3	acid 0.01	acid 0.01
Ar6	97	3	3	4	6	acid 0.01	acid 0.01

*R = Ethanol/Alkoxide, [#]r = Water/Alkoxide

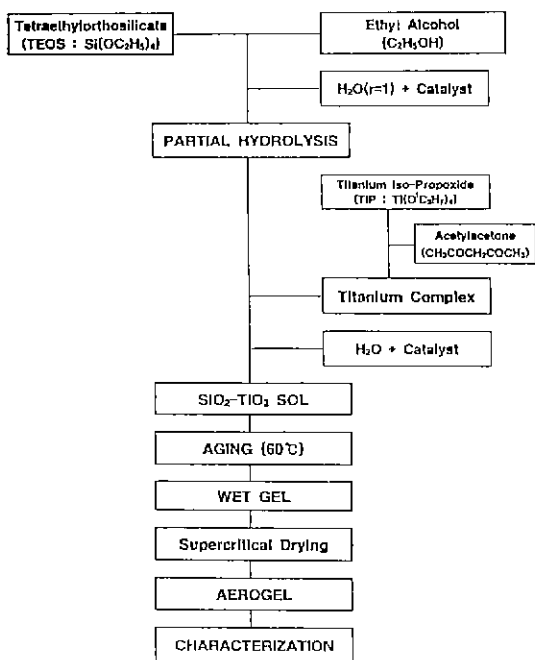


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure

또한 알콕사이드에 대한 물의 양을 기준조성에 대해 반으로 줄인 Ar3과 그보다 물의 양을 더 줄인 Ar1.5의 조성을 준비하였다.

이렇게 얻은 졸을 polypropylen mold에 담아 60°C에서 겔화시킨 후 aging 하여 wet gel을 얻었다. Fig. 1에 그에 대한 실험공정도를 나타내었다.

2.2. supercritical drying

wet gel 내의 용매를 임계온도, 임계압력 이상의 조건하에서 건조시키기 위하여 1l 용량의 autoclave 내에 wet gel을 넣고 에탄올의 임계조건(Tc=243°C, Pc=

922.4 psi) 이상에서 건조를 행하였다. 이때 용매의 급부적 끓음 현상(Liquid boiling)을 방지하기 위하여 초기압력을 불활성기체인 질소로 800 psi까지 가해주고 에탄올의 임계온도보다 훨씬 높은 280°C까지 승온하였다.

가열하는 동안의 압력은 질소의 팽창과 에탄올의 evaporation에 의해 2200 psi까지 증가하였다. 280°C, 2200 psi까지 도달한 후 약 1시간 30분에 걸쳐 상압까지 감압한 후, autoclave 내에 남아 있을 수 있는 용매를 질소로 완전히 제거해 낸 후 상온까지 공냉하여 TiO₂-SiO₂ 이성분계의 균열이 없는 aerogel을 얻었다.

2.3. aerogel의 특성분석

aerogel의 광학적 투명성은 SHIMADZU社 UV/VIS spectrometer로 200 nm에서 800 nm의 파장영역에서 투과율을 측정하였고, 화학적 구조분석을 위해 BRUKER MSL200 NMR spectrometer를 사용하여 기준물질을 TTMS(Tetra kis trimetyl silane)로 사용하고 ¹H 90° pulse width: 4.5 μs, contact time; 5 ms, repetition time: 10 s, number of scan: 100회, frequency: 39.76 MHz의 조건으로 측정하였다. 기공크기분포를 알아보기 위하여 macropore는 Hg porosimeter로 그리고 micropore 내지는 mesopore는 N₂ adsorption-desorption isotherm으로 기공구조를 분석했다. 이경우 desorption에 의한 기공크기분포를 구했다. aerogel의 미세구조를 자세히 관찰하기 위하여 전자현미경을 이용하였다.

3. 결 과

3.1. 겔화거동

Table 2에 각 조성으로 합성한 TiO₂-SiO₂ 이성분계 졸의 상태와 겔화시간을 나타내었다. 두단계 모두 염기 촉매를 사용한 경우 첫번째 단계에서 첨가한 염기의 양이 적은 BB2의 졸이라 할지라도 침전이 생성되는 것을 관

Table 2. Descriptions of Binary SiO₂-TiO₂ Soils.

Sample designation	pH of SOL before molding	Visual description of SOL	Gellation Time (hrs)	
			60°C	R.T.
BB1	9.00	precipitate	—	—
BB2	7.70	precipitate	—	—
AB	5.25	orange, clear	9	67
Ar1.5	1.10	yellow, clear	>15 days	>100 days
Ar3	2.00	yellow, clear	57	444
Ar6	2.09	yellow, clear	15	191

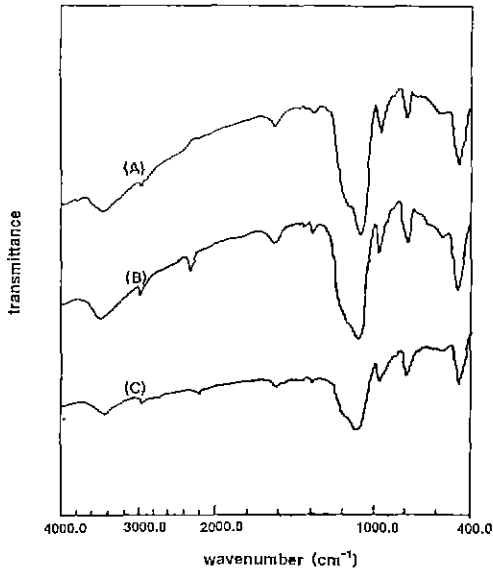


Fig. 2. FTIR absorption spectra of SiO₂-TiO₂ aerogels with different preparing compositions (A) AB, (B) Ar6, (C) Ar3

찰할 수 있었다. 이는 열기성 분위기에서 중축합반응이 촉진되어 이들이 침전형태로 생성된 것이다. 반면 첫번째 단계에서 산을 첨가한 AB 조성의 경우는 옅은색 투명한 줄을 얻을 수 있었다. 이 경우에 투명한 줄을 얻을 수 있었던 것은 가수분해 초기에 산을 첨가하여 중축합반응보다 가수분해반응을 촉진시켰을 뿐 아니라 molding 전의 pH가 5.25로 위의 경우보다 중축합반응이 어느 정도 억제되었기 때문이었으며, 겔화 시간이 건조기내에서 8시간으로 다른 두단계 모두 산촉매를 사용한 조성에 비해 상당히 짧은 사실이 이 사실을 반영해 준다. 두단계 모두 산 촉매를 사용한 경우는 모두 연노랑 색깔의 투명한 줄을 얻었다. 그러나 물의 양이 훨씬 적은 Ar1.5의 조성은 겔화 시간이 건조기에서 15일 이상, 실온에서 100일 이상이 걸려, 겔화에 걸리는 시간이 너무 오래 걸리는 공정상의 문제로 aerogel을 제조하지 않았다. 또한 투명한 줄을 얻을 수 없었던 BB1과 BB2의 조성 또한 투명줄로부터 겔화, syneresis의 과정을 거칠 수 없어 aerogel을 제조하지 않았다.

3.2. 적외선 흡광분석

제조한 aerogel의 조성 및 결합상태를 알아보기 위하여 Fig. 2에 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 460 cm⁻¹의 흡수 peak는 Si-O-Si bending mode이고 800 cm⁻¹와 1080 cm⁻¹는 Si-O-Si stretch vibration에 의한 흡수

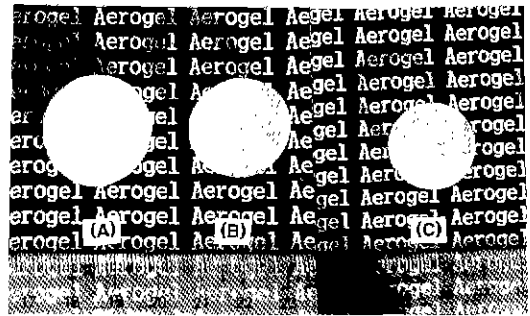


Fig. 3. Photographs of TiO₂-SiO₂ aerogels with various preparing conditions (A) acid-base (AB), (B) acid-acid (Ar6), (C) acid-acid (Ar3)

peak이다¹⁶⁾.

또한 950 cm⁻¹ 부근에서는 산소로 4배위체를 이루는 titanium에 결합된 SiO₄ 구조의 vibrational mode와 관련된 peak가 나타나는데¹⁷⁾ 이로써 산소가교를 통해 silicon과 titanium이 연결된 Si-O-Ti 결합이 생성되었음을 알 수 있다

titanium 원자가 산소가교(oxygen bridge)를 통해 agglomerate가 일어났고 그리하여 TiO₂ cluster를 형성하였다면 Ti-O-Ti 결합을 형성하는데 660 cm⁻¹에서의 Ti-O-Ti 결합¹⁴⁾은 찾아볼 수가 없었다.

이러한 결과로부터 titanium이 3 mole% 포함된 silica-titania 이성분계 aerogel은 aerogel 단계에서 Si-O-Ti 결합이 생성된 silica-titania network가 전체적으로 균일하게 형성되었음을 알 수 있었다.

3.3. 광학적 투명성

각 조성으로 제조한, 균열이 없는 monolithic aerogel을 Fig. 3에 나타내었다. (A)와 (B)의 사진으로부터 가수분해의 첫번째 단계와 두번째 단계에 함께 첨가되는 촉매를 달리 했을 때 aerogel의 상태를 비교할 수 있다. 부분 가수분해 단계에서 산을 첨가하고 그 다음 단계에서 열기촉매를 첨가한 (A)의 경우는 왼쪽 편이 완전히 불투명한 aerogel을 얻은 반면, 두 단계 모두 산을 첨가한 (B)의 경우는 뒤의 끝씨가 어느 정도 비치는 어느 정도 투명한 aerogel을 얻을 수 있었다. 한편 (B)와 (C)의 비교로부터 가수분해에 사용된 물의 양을 화학양론조성에 맞추어 줄인 왼쪽 시편이 훨씬 더 투명함을 확인할 수 있다.

이러한 광학적 투명성을 가시광선 영역에서 자세히 알아보기 위하여 각 파장에 대한 투과율을 Fig. 4에 나

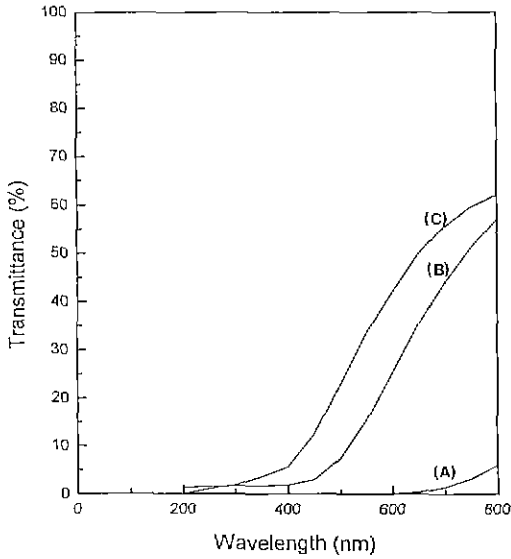


Fig. 4. UV/VIS spectra for different catalytic conditions (A) acid-base (AB), (B) acid-acid (Ar6), (C) acid-acid (Ar3)

타내었다. 가수분해 단계에서 산, 염기 촉매를 사용한 (A)의 경우 가시광선 전 파장영역에서 거의 빛을 투과하지 않았으며, 두단계 모두 산촉매를 첨가한 (B)의 경우는 (A)와는 달리 투과율이 현저히 증가했음을 알 수 있다. 그러나 가수분해에 사용된 물의 양을 알콕사이드에 대해 3으로 줄였을 때인 (C)의 경우는 물의 양이 많은 (B)보다 가시광선 전파장 영역에서 투과율이 증가하였음을 확인할 수 있었다.

3.4. ²⁹Si NMR 분석

각 조성으로 제조된 aerogel의 광학적 투명성과 겔의 화학적 구조와의 관련성을 조사하기 위하여 겔 구조내에 포함되어 있는 각 condensed species의 분포를 나타내는 ²⁹Si NMR 결과를 Fig. 5에 나타내었다. -91 ppm, -101 ppm, -108 ppm에 위치한 peak는 각각 aerogel의 siloxane 골격의 middle(Q²), trifunctional(Q³) 그리고 tetrafunctional(Q⁴) building group으로, Si 주위에 산소가교로 연결된 다른 Si가 각각 둘(Q²), 셋(Q³), 넷(Q⁴)이 있음을 나타낸다¹⁸⁾.

이들 각 species의 정량화를 위하여 peak를 적분하여 그 면적 값을 Table 3에 나타내었다. 완전히 불투명성을 나타내는 시편 AB의 경우 다른 것에 비하여 Q²가 적은 반면 Q⁴가 많음을 알 수 있다. 그러나 완전히 불투명했던

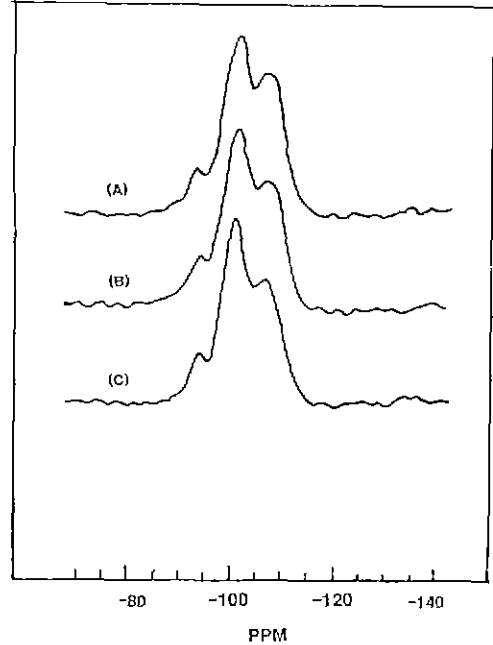


Fig. 5. ²⁹Si NMR peaks for each aerogel (A) acid-base (AB), (B) acid-acid (Ar6), (C) acid-acid (Ar3)

Table 3. Quantitative Analysis of Condensed Species: Q², Q³, Q⁴

Aerogel designation	Q ²	Q ³	Q ⁴
AB	9.37	49.98	40.65
Ar3	10.84	54.50	34.65
Ar6	11.10	51.94	36.95

AB와 어느 정도 투명했던 Ar6 간의 Q⁴ species의 차가 그렇게 크지 않았으며 Ar3과도 그 차이에 있어 비슷한 경향을 보여, aerogel의 광학적 투명성과 겔의 화학적 구조와는 그렇게 큰 관련성이 없다는 사실을 알 수 있었다. 그보다는 오히려 겔 network가 만들어지면서 형성되는 기공구조와 더 큰 연관성을 가질 것으로 추측되어 다음의 Hg porosimeter, N₂ adsorption 방법으로 기공 구조를 분석했다.

3.5. 기공구조분석

aerogel은 Young's modulus가 작아¹⁹⁾ Hg porosimeter로 기공크기를 분석할 때 수은의 압력이 가해지면서 aerogel 자체의 compress가 먼저 일어나고 그 다음에

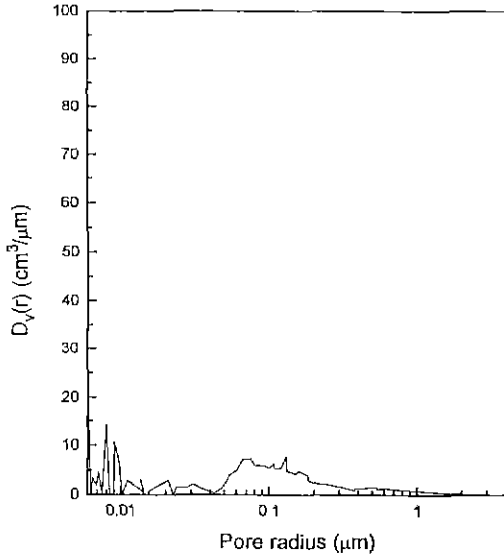


Fig. 6. Differential pore size distribution by Hg porosimetry; acid-base 2 step aerogel (AB)

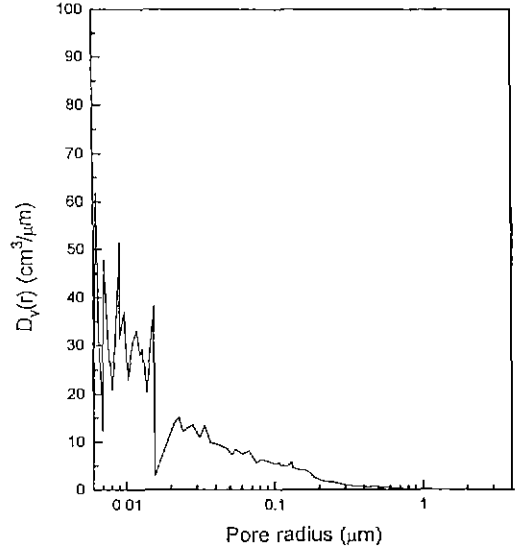


Fig. 7. Differential pore size distribution by Hg porosimetry; all acid 2 step aerogel (Ar6)

기공내에 침투가 일어나므로 인해 실제 존재하는 기공의 크기보다 큰 분포를 나타내어 정확도가 떨어지며, 기공 분석에 있어서 macropore에 국한된다. N₂ adsorption 분석 또한 그 방법이 가진 한계로 인하여 micropore 내지 mesopore의 분석에 국한된다²⁰⁾.

Fig. 6에 가수분해 단계에서 산, 염기촉매를 사용하여 불투명한 성질을 띤 aerogel에 대해서 Hg porosimeter에 의한 differential pore size distribution을 나타내었다. 그리고 Fig. 7에 이와외의 비교를 위해 기준조성으로 잡은, 가수분해 단계에서 모두 산 촉매를 사용했던 어느 정도 투명했던 aerogel에 대한 differential pore size distribution을 나타내었다.

기본적으로 투명한 aerogel의 경우 기공크기의 한계는 빛의 산란을 막기 위하여 1000 Å 이하이어야 한다¹⁹⁾. 불투명한 AB 시편의 경우는 total intrusion volume의 90%가 1499 Å 크기 이상의 기공을 채우는 사실로 볼 때 거의 대부분의 기공이 macropore로 구성되어 있고 이것에 의한 빛의 산란으로 aerogel의 불투명성을 설명할 수 있다. 반면 가수분해 단계에서 둘 다 산촉매를 사용한 Ar6 시편의 경우는 macropore보다는 mesopore 내지 micropore로 구성되어 있음을 알 수 있다.

이들 mesopore 내지 micropore의 분포를 더 자세히 알아 보기 위해서는 N₂ adsorption 방법에 의한 기공구조 분석이 더 신뢰성이 있다²⁰⁾. 그래서 그 투명성의 차이가 뚜렷한 Ar3과 Ar6의 시편에 대해서 N₂ adsorption-desorption

방법으로 기공구조 분석을 행하였다. 기준조성이며 어느 정도 투명했던 Ar6 시편과 투명성이 가장 뛰어난, 가수분해 단계에서 물의 양을 낮춘 Ar3 시편에 대한 N₂ adsorption-desorption isotherm과 그로부터 계산한 differential pore volume을 Fig. 8, 9, 10, 11에 각각 나타내었다. 이때 differential pore volume은 isotherm의 탈착으로부터 구했다. 이는 꼭 같은 pore volume에서 탈착의 경우가 relative pressure가 더 작아 자유에너지가 작기 때문에 더 안정하기 때문이다²⁰⁾.

adsorption-desorption isotherm의 경우는 둘 다 Brunauer에 의한 분류²¹⁾에 따르면 type IV의 흡탈착 거동에 보이고 있다. 이러한 거동은 구조내 기공이 거의 mesopore 내지 micropore로 구성되어 있는 물질임을 나타낸다. 투명성이 조금 좋지 않은 Ar6 시편의 경우 relative pressure가 높은 영역에서 흡착이 진행된 것으로 보아 기공크기가 다소 큰 mesopore가 조금 존재하는 반면 투명성이 더 좋았던 Ar3의 경우 relative pressure가 0.9 이상에서 흡탈착의 변화가 없는 것으로 보아 빛의 산란을 야기하는 mesopore가 Ar6에 비해 훨씬 적음을 알 수 있다.

이는 differential pore volume에서도 나타나는데 Fig. 10의 Ar6의 경우 80 Å에서 100 Å 사이 크기의 기공이 전체적으로 분포되어 있고 300 Å부터 600 Å 사이의 기공도 존재하는 반면, Fig. 11의 Ar3의 경우는 50 Å에서 80 Å의 기공이 전체적으로 분포하고 300 Å 이상에서의

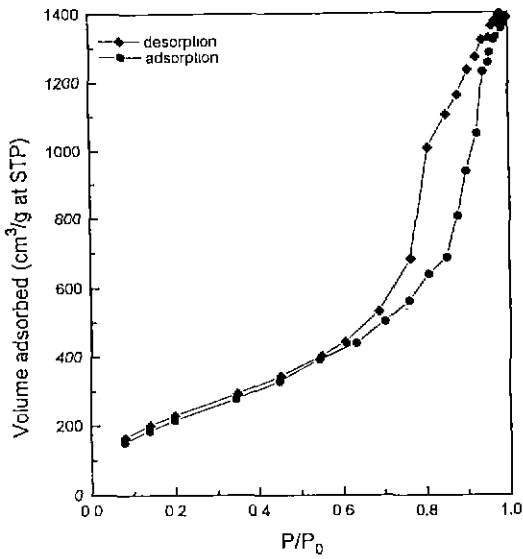


Fig. 8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SiO₂-TiO₂ aerogel (Ar6)

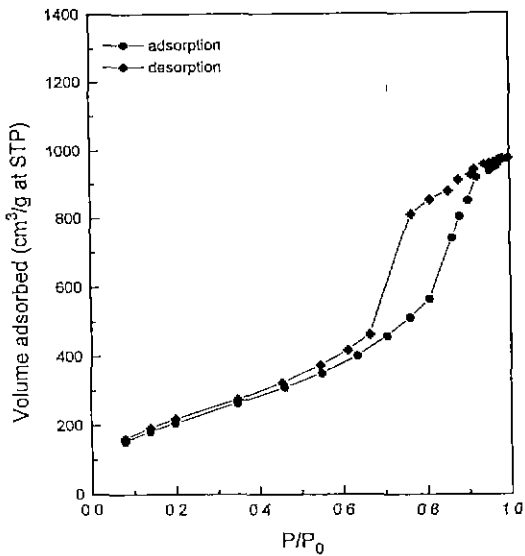


Fig. 9. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of SiO₂-TiO₂ aerogel (Ar3)

기공은 거의 없음을 알 수 있다.

3.6. 미세구조관찰

Fig. 12에 제조한 aerogel 시편의 파단면을 전자현미경으로 30,000배의 배율로 관찰한 사진을 나타내었다. 보통 aerogel은 전기전도도가 낮고 thermal resistance가

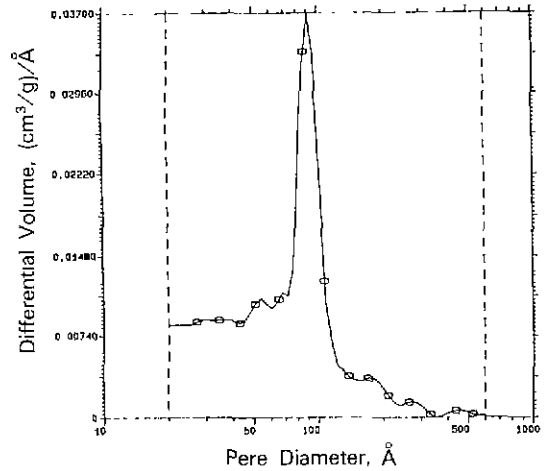


Fig. 10. Differential pore volume plot (Desorption): Ar 6

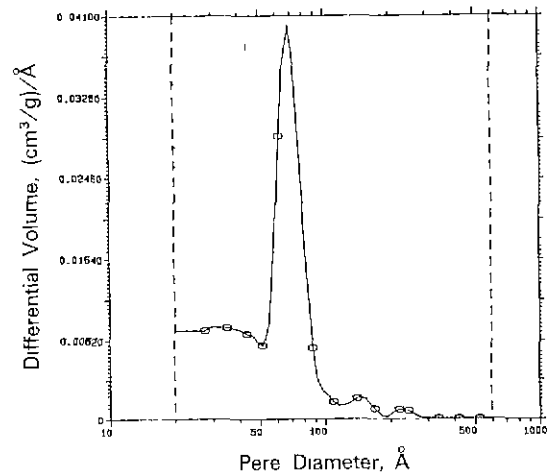


Fig. 11. Differential pore volume plot (Desorption): Ar 3

높기 때문에 electron beam에 의하여 image가 불안정해지고 입자의 소결이 일어나는 경향이 있다. 그리하여 Hunt 등은 aerogel 조각에 OsO₄ vapor를 침투시켜 그 효과를 극대화시켜 관찰하였다²²⁾. 그러나 본 실험에서는 시편에 gold coating을 하여 전도도를 높이고 electron beam에 시편이 노출되는 시간을 극소화하여 소결에 의한 미세구조변화를 극소화하였다. 산, 염기촉매를 사용하여 제조한, 불투명했던 시편의 경우 산 촉매만을 사용했던 어느 정도 투명했던 시편보다 기공의 크기가 전체적으로 불균일한 것이 관찰되며, macropore들이 다량 분포되어 있음을 알 수 있다.

그리고 물의 양을 줄여, 투명성에 있어서 증가를 보인

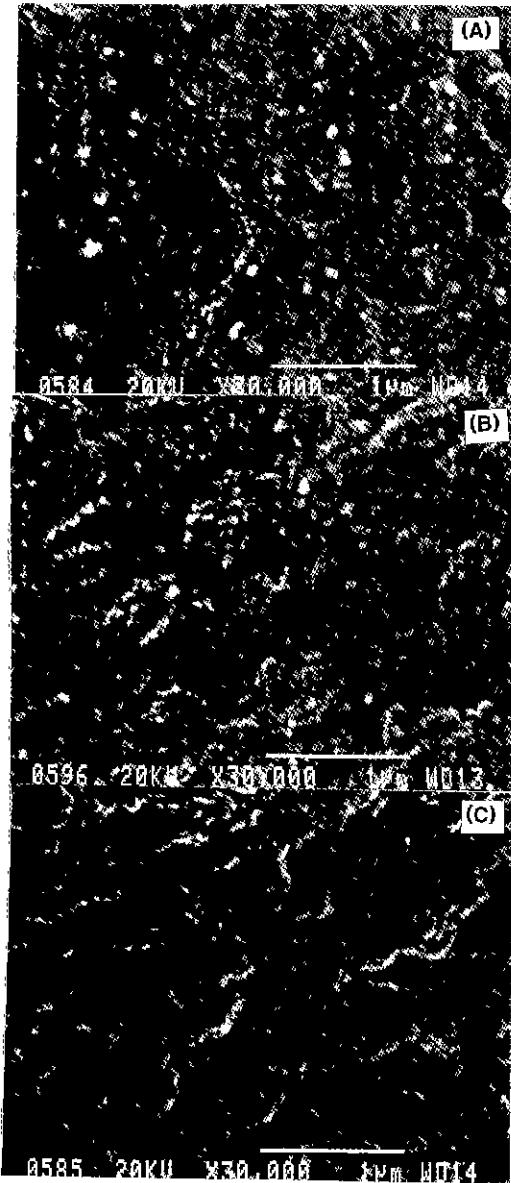


Fig. 12. Scanning Electron Micrographs for aerogel fragments

(A) acid-base (AB), (B) acid-acid (Ar6), (C) acid-acid (Ar3)

시편의 경우 전체적으로 micropore들이 어느 정도 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

4. 고 찰

SiO₂ 단일 시스템 및 다른 이성분계와는 달리 SiO₂-

TiO₂ 이성분계에 있어서 졸겔반응은 반응초기 단계에서 산소가교를 통한 금속결합인 Ti-O-Si 결합을 생성하지 않고, titanium alkoxide가 silanol 축합반응에 촉매로 작용하여 silanol을 포함한 중(species)이 없어지면서 분자량이 크고 축합이 충분히 진행된 silicon ethoxide(Si₂(OEt)₆), linear trimer, 그리고 tetramer의 생성을 촉진시킨다고 알려져 있다²³. 본 실험에서 얻은 SiO₂-TiO₂ 이성분계 aerogel은 모든 조성에서 산소가교를 통해 Silicon과 Titanium이 연결된 Si-O-Ti 결합이 생성되었고, TiO₂ cluster의 형성에 의한 Ti-O-Ti 결합이 없는 것으로 보아 supercritical drying 과정을 거치면서 전체적으로 균일한 조성의 silica-titania network가 형성되었음을 알 수 있었다.

aerogel 구조내에 포함되어 있는 각 condensed species의 분포가 출발조성 차이에 따른 투명성에 미치는 영향을 조사해 보기 위해 ²⁹Si NMR 분석을 해 본 결과 최종 aerogel을 구성하고 있는 condensed species의 분포와 광학적 투명성과는 직접적으로 관련이 없는 것으로 관찰되었다. 모든 조성에 대해 wet gel 단계에서는 모두 투명했다는 사실로부터 판단해 보건데, aerogel의 광학적 투명성의 변화는 최종 aerogel의 구성성분보다는 그 구성성분이 형성되는 과정, 즉 autoclave 내에서 온도 압력이 높아지면서 중축합반응이 진행되어 기공을 포함하는 network가 형성되는 과정이 더 aerogel의 투명성과 관련이 있다고 할 수 있다. 이는 Hg porosimeter와 N₂ adsorption 방법에 의한 기공구조분석으로부터 알 수 있다. 부분가수분해단계에서 산촉매를 기준조성보다 적게 넣고 다음으로 중축합반응을 촉진시키기 위해 염기 촉매를 넣어 준 경우는 Hg porosimeter로 분석한 결과 기공의 거의 대부분이 macropore로 구성되어 있어 이로 인한 빛의 산란이 불투명한 aerogel을 형성시켰다. wet gel 단계에서는 투명한 겔이었음에도 불구하고 aerogel이 되면서 이렇게 불투명해진 이유는 부분가수분해단계의 산 첨가량이 기준조성보다 적어 충분한 silanol group의 형성이 미진할 뿐 아니라 titanium alkoxide 자체가 silanol group을 촉진시키는 역할에 염기의 첨가로 인한 중축합반응의 촉진이 autoclave 내의 높은 온도, 압력하에서 가속화되어 전체적으로 macropore를 포함하는 network가 형성되었음을 알 수 있다. 반면 가수분해 단계에서 두 단계 모두 산촉매를 넣어 준 경우는 산성분위 기하에서 중축합반응에 비하여 가수분해반응이 촉진되어 충분한 silanol group이 형성되어 있는 상태하에서 온도와 압력이 높아지는 상황하에서도 그 반응이 억제되었을 뿐 아니라 가수분해된 중(species)들 간의 중축합 반응이

일어나는 속도차에 의한 불균일한 network의 형성이 예방되었기 때문이라 생각된다.

똑 같이 두단계 모두 산축매를 첨가한 경우, 기준조성보다 첨가한 물의 양이 적은 시편의 광학적 투명성이 증가한 것은 N₂ adsorption-desorption 방법으로 기공구조를 분석해 본 결과 전체적으로 기공의 크기가 작고 기공크기분포가 일정하기 때문이다. 가수분해에 사용되는 물의 양이 많은 경우는 임계량보다 많은 과량의 물로 인해 wet gel 단계에서 중축합과정이 상당히 진행되어 있는 상태에서 온도, 압력이 높아지면서 훨씬 빠른 속도로 반응이 진행되어 전자보다 어느 정도 불균일한 network 형성으로 인해 그 투명성이 떨어진 것으로 생각된다.

이러한 결과를 종합해 볼 때, 최종 aerogel의 광학적 투명성은 출발조성의 촉매 첨가 종류와 알콕사이드에 대한 물의 첨가비에 의한 중축합 반응정도와 autoclave 내 높은 온도, 압력하의 중축합반응의 가속화 제어에 의해 상당히 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

1. 2단계의 가수분해 및 중축합반응을 거친 wet gel을 autoclave 내에서 초기압력, 800 psi로 가한 후 서서히 승온시켜 에탄올의 임계점 이상인 280°C, 2200 psi에서 용매를 추출함으로써 균열이 없는 SiO₂-TiO₂ 이성분계 에어로젤을 제조할 수 있었다.

2. 가시광선 영역에서 에어로젤의 투명성은 초기 줄 제조조건에 크게 영향을 받았으며, 산-염기촉매를 사용한 경우 불투명한 에어로젤이 얻어졌고 2단계 모두 산성촉매를 사용한 경우는 어느 정도 투명한 에어로젤을 제조할 수 있었으며 첨가한 물의 양을 줄인 경우 투명성을 더 증진시킬 수 있었다.

3. 에어로젤에서 투명성의 변화를 관찰하기 위해 미세구조 및 기공분석을 한 결과, 산-염기 촉매를 사용한 에어로젤의 불투명성은 전체적으로 macropore가 많은 구조로 인해 빛의 산란을 일으켰기 때문이며, 산성 촉매만을 사용한 경우에는 중축합 반응이 적절히 조절되어 거의 micropore 내지 mesopore의 기공구조로 어느 정도 투명성을 갖는 에어로젤을 얻게 된 것으로 추론할 수 있었다.

REFERENCES

1. A.R. Cooper, "Difference between Gel-derived Melts

and those Produced by Batch Melting," pp. 421-430 in Better Ceramics Through Chemistry II, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1986).

2. T. Mizuno, H. Hagata and S. Manabe, "Attempts to Avoid Cracks During Drying," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 52-64 (1986).
3. J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels," *J Am Ceram. Soc.*, **75**(8), 2027-2036 (1992).
4. J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels, Preparation, Properties, Applications," pp. 37-87 in Structure and Bonding 77: Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, edited by R. Reisfeld and C.K. Jorgensen (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992).
5. H.D. Gesser and P.C. Goswami, "Aerogels and Related Porous Materials," *Chem. Rev.*, **89**, 765-788 (1989)
6. T. Woignier, J. Phalippou, M. Prassas, "Glasses from Aerogels," *J Mat. Sci.*, **25**, 3117-3126, (1990).
7. R.E. Russo and A.J. Hunt, "Comparison of Ethyl versus Methyl Sol-Gels for Silica Aerogels Using Polar Nephelometry," *J. Non-Cryst Solids*, **86**, 219-230, (1986).
8. P.H. Tewari, A.J. Hunt, "Process for Forming Transparent Aerogel Insulating Arrays," US Patent 4,610, 863, Sep., 9, (1986).
9. C.A.M. Mulder and J.G. van Lierop, "Preparation, Densification and Characterization of Autoclave Dried SiO₂ Gels," pp. 68-75 in Aerogels, edited by J. Fricke (Springer Proc. Phys., 6, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1986).
10. R.D. Shoup, "Ultra-low Expansion Glass from Gels," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2**, 861-864 (1994).
11. T.M. Che, J.B. Caldwell and R.M. Mimmni, "Sol-Gel Derived Gradient Index Optical Materials," pp. 145-159 in Sol-Gel Optics (SPIE Vol. 1328), edited by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (SPIE, Washington, USA, 1990).
12. K. Shingyouchi, S. Konishi, K. Susa, and I. Matsuyama, "r-GRIN TiO₂-SiO₂ Glass Rods Prepared by Sol-Gel Method," *Electronic Letters*, **22**(21), 1108-1110 (1986).
13. T. Hayashi, T. Yamada, H. Saito, "Preparation of Titania-Silica Glasses by the Gel Method," *J Mat. Sci.*, **18**, 3137-3142 (1983)
14. Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, "Preparation of Monolithic SiO₂-TiO₂ Gels by Condensation Polymerization of Silicic Acid and Titanium Chelates," *J. Non-Cryst Solids*, **104**, 164-169 (1988).
15. F. Babonneau, A. Leautic and J. Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of a Modified Titanium Alkoxide," pp. 317-322 in Bet-

- ter Ceramics Through Chemistry III, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1988).
16. R. Hanna, "Infrared Absorption Spectrum of Silicon Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(11), 505-599 (1965).
 17. M. Beghi, P. Chiurlo, L. Costa, M. Palladino and M.F. Pirini, "Structural Investigation of the Silica-Titania Gel/Glass Transition," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 175-179 (1992).
 18. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" (Academic Press, SanDiego, 1990), pp. 160-174.
 19. J. Fricke and G. Reichenauer, "Thermal, Acoustical and Structural Properties of Silica Aerogels," pp. 775-783 in Better Ceramics Through Chemistry II, edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1986).
 20. S. Lowell and J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," 2nd Ed. (Chapman and Hall, New York, 1984).
 21. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, "On a Theory of Van der Waals Adsorption of Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
 22. P.H. Tewari, A.J. Hunt, J.G. Lieber and K. Lofitus, "Microstructural Properties of Transparent Silica Aerogels," pp. 142-147 in Aerogels, edited by J. Fricke (Springer Proc. Phys., 6, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1986).
 23. J.D. Basil and Chia-Cheng Lin, "Chemistry of Multi-component Alkoxide Precursors to Ultrastructure Processes," pp. 783-794 in Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, edited by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (Wiley-Interscience Publication, New York, 1988).