

TMOS를 사용한 TiO_2-SiO_2 이성분계 Aerogel의 광학적 투명성에 초기 졸조건이 미치는 영향

이종혁 · 최수영 · 김창은 · 김구대*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

Effects of Initial Sol Parameters on Optical Transparency of TiO_2-SiO_2 Binary Aerogels in TMOS-based System

Jong-Hyuk Lee, Soo-Young Choi, Chang-Eun Kim and Goo-Dae Kim*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Ceramic Division, Korea Institute of Science and Technology

초 록 silica의 precursor로 TMOS를 사용하여 autoclave 내에서 supercritical drying으로 투명한 TiO_2-SiO_2 이성분계 aerogel을 얻을 수 있었다. 반응성이 뛰어난 titanium alkoxide의 중축합반응을 억제할 수 있는 강한 산성 영역에서 투명한 Aerogel을 얻을 수 있었으며, 물을 직접 첨가하지 않고 silicon alkoxide의 축합반응의 부산물인 물을 이용하여 titanium alkoxide의 반응성을 제어했을 때 투명성이 더욱 증진되었다.

Abstract Monolithic and transparent TiO_2-SiO_2 binary aerogels could be obtained by supercritical drying from TMOS as a precursor of silica. Control of polycondensation reaction of titanium alkoxide in the strong acidic condition gave rise to transparent aerogel. Transparency of aerogel was more enhanced when the condensation rate was controlled by using of water released from the condensation of silanols.

1. 서 론

졸겔법은 그 자체가 가진 여러가지 장점이 있는데 반하여¹⁾ wet gel의 기공 속에 들어있는 용매를 증발시켜 건조할때 겔 내의 모세관력 차이에 의한 균열을 방지하기가 매우 힘들다는 단점을 내포하고 있다. 그리하여 건조 과정에서 일어나는 균열을 억제하려는 노력이 많이 진행되어 왔는데, 이러한 방법 중 하나로 제시된 것이 aerogel의 제조이다.

기체-액체 계면을 거치지 않고 용매의 임계 온도, 임계압력 이상에서 용매를 추출함으로써 얻어지는 aerogel은 그 자체가 가진 높은 기공율, 낮은 굴절율, 낮은 Young's modulus, 낮은 acoustic impedance 그리고 낮은 열전도도 등으로 인하여, 거대한 가속기나 우주선에서 생기는 빠른 속도를 가지 입자들을 탐지하는데

사용하는 Cerenkov counter, 초단열재료나 solar panel의 단열커버, CFC-blown pu foam의 대체, 대기중에서 작동하는 초음파 transducer의 acoustic impedance matching, 20~100nm 영역에서의 가스필터, 촉매담체 등으로 널리 사용된다^{2~4)}. 뿐만아니라 aerogel은 최종 생성 물질에 대한 precursor로 사용되어 부분적 소결 후 여러 유기 물질들을 함침하는데 널리 이용될 수 있으며, 완전히 치밀화 시켜 유리나 세라믹스를 제조할 수도 있다⁵⁾.

이러한 aerogel에 대한 연구는 주로 silica 단일성분에 집중되어 왔는데, 출발물질인 TEOS (tetraethylorthosilicate ; $Si(OC_2H_5)_4$)나 TMOS (tetramethylorthosilicate ; $Si(OCH_3)_4$), 용매, 가수분해반응과 같은 초기 조성이 aerogel의 물성에 미치는 영향이나, supercritical solvent로 알콜이나 CO_2 를 사용하거나 승온속도, 초기

가압, 용매추출속도 등의 supercritical process 를 거칠 때의 여러 변수에 따른 물성의 변화들을 관찰한 부류와 이렇게 하여 얻은 aerogel을 위에 열거한 여러 응용 분야에 직접 적용해 보는 연구가 대부분이었다^{6,7)}.

한편, TiO_2-SiO_2 계는 ultralow thermal expansion(ULE) glass⁸⁾, gradient refractive index (GRIN) lens⁹⁾ 등 여러 분야에 응용이 가능하지만, 이 경우 silicon이 전이금속인 titanium에 비하여 전기음성도가 훨씬 커서 친핵치환(nucleophilic substitution)으로 설명되는 가수분해 기구에서, 그 반응속도가 전이 금속인 titanium에 비해 매우 느리기 때문에, titanium과의 가수분해 반응속도 차이에 의해 부분적 침전이 발생하기 쉽다.

이렇게 가수분해 속도가 서로 다른 다성분계에서 졸겔 반응을 제어하는 데에는 보통 두 가지 접근 방법이 있다. 첫째로 더블알콕사이드를 합성하여 이를 가수분해시키는 방법이 있고, 두번째로 가수분해속도가 느린 실리콘알콕사이드를 먼저 부분적으로 가수분해시킨 후 이것에 가수분해 속도가 빠른 알콕사이드의 순으로 순차적으로 첨가하여 졸을 얻는 방법이 있다. 그러나 더블알콕사이드를 이용하는 방법은 그 합성방법이 어렵고 복잡하며, 순차적 첨가에 의한 방법도 TiO_2-SiO_2 시스템의 경우, 나중에 첨가되는 티타늄 알콕사이드가 부분가수분해된 실라놀 그룹과 Ti-O-Si 결합을 균일하게 이루는 대신 실리콘 종의 중합을 촉진시키는 역할을 할 뿐만아니라 부분가수분해

시킨 상태에서도 물을 첨가하는 단계에서 주의하지 않으면 부분적인 침전이 발생하여 불균일한 겔이 형성되기 쉽다.

그리고 silica 단일 시스템에 대한 많은 연구와는 달리 TiO_2-SiO_2 이성분계 aerogel에 대한 연구는 몇몇에 지나지 않으며, 그들 대부분도 화학적 성분 분석이나 결정화 거동에 대한 것들이다^{10,11)}. 또한 이들의 연구에서 졸 단계에서의 변수가 aerogel의 기공구조 및 광학적 투명성의 영향에 대한 연구는 없었다.

따라서 본 연구에서는 Silica의 precursor로 TMOS를 사용하고 착화제(complexing agent)로 잘 알려진 acetylacetonone(AcAc)으로¹²⁾ titanium iso-prooxide(TIP ; $Ti(OC_2H_5)_4$)의 알콕시 리간드를 치환시켜 titanium 착제 알콕사이드를 합성하여 가수분해 반응속도차를 줄이고, 이들을 출발물질로 사용하여 TiO_2-SiO_2 이성분계 졸의 제조시 졸 단계에서의 여러변수에 의한 가수분해 및 중축합반응의 제어가 최종 aerogel의 물성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다.

2. 실험 방법

sol 및 wet gel 의 제조

TMOS와 TIP사이의 반응성 제어를 위해 우선 TMOS를 알콕사이드에 대한 물의 몰비(r)를 1로 하여 2시간 동안 충분히 부분 가수분해시킨 후, TIP 1몰에 대해 acetylacetonone 1몰을 첨가하여 TIP의 알콕시기를 acethylacetonone으로 치환시킨 titanium 착제 알콕사이드를

Table 1. Compositions of starting solutions

Sample Designation	TMOS	TIP ^{a)}	MeOH(R ^{b)})	H ₂ O(r ^{c)})			catalyst	
				1st	2nd	total	1st	2nd
A	0.97	0.03	4	1	5	6	acid 0.01	base 0.01
B	0.97	0.03	4	1	5	6	acid 0.01	acid 0.01
C	0.97	0.03	4	1	2	3	acid 0.01	acid 0.01
D	0.97	0.03	4	1	2	3	acid 0.05	acid 0.05
E	0.97	0.03	4	1	2	3	acid 0.1	acid 0.1
F	0.97	0.03	4(3+1) ^{d)}	3	0	3	acid 0.05	acid 0.05

*note

a. All TIPs were complexed by acetylacetonone with the mole ratio of AcAc/TIP=1.

b. R=solvent/alkoxide (in mole ratio)

c. r=water/alkoxide (in mole ratio)

d. The 2nd catalyst of Sample F was mixed with MeOH solvent(R=1).

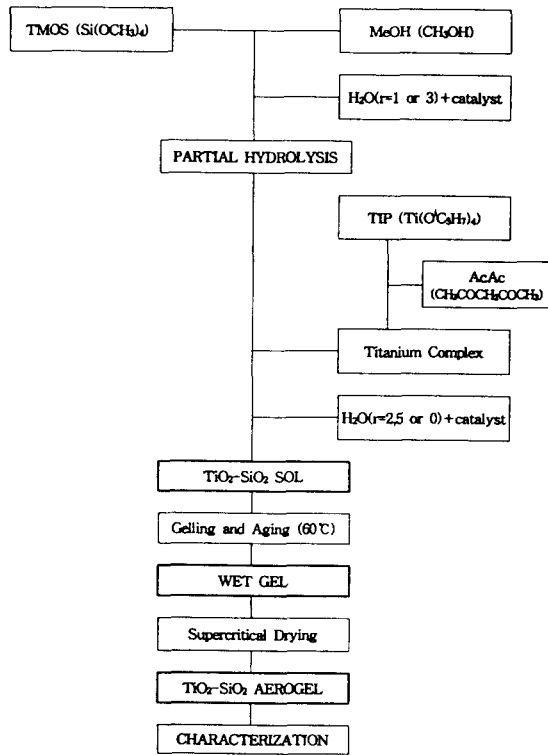


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure : preparation of TiO₂-SiO₂ binary aerogels.

3mole% 첨가하였고, 이 용액에 나머지 물을 첨가하여 TiO₂-SiO₂ 이성분계의 안정한 졸을 합성하였다. 이렇게 두 단계로 나누어 가수분해 및 중축합반응을 진행시킬 때 각 단계에서 첨가되는 산(HCl), 염기(NH₄OH) 촉매의 종류와 양 그리고 물의 양이 졸겔반응 및 최종 aerogel의 물성에 어떤 영향을 미치는지를 조사하기 위하여 본 연구에서는 크게 다음의 두 가지로 나누어 Table 1에 나타난 조성의 변화로 실험하였다.

첫째, 촉매의 종류 및 양에 따른 변화를 조사하기 위하여, 알콕사이드에 대해 알콜(R)을 4몰비, 물의 양(r)을 6몰비로 고정하고 두번째 단계에서 염기를 사용하여 중축합 반응을 촉진시킨 경우와 두번째 단계에서도 산을 첨가하여 중축합반응을 억제시킨 경우를 비교하였고, 또한 동일한 산성 조건하에서 첨가되는 물의 양을 감소시켜 실험하였으며 동일한 조건에서 산의 첨가량을 각각 5배 10배까지 증가시켜 그 영향을 관찰하였다.

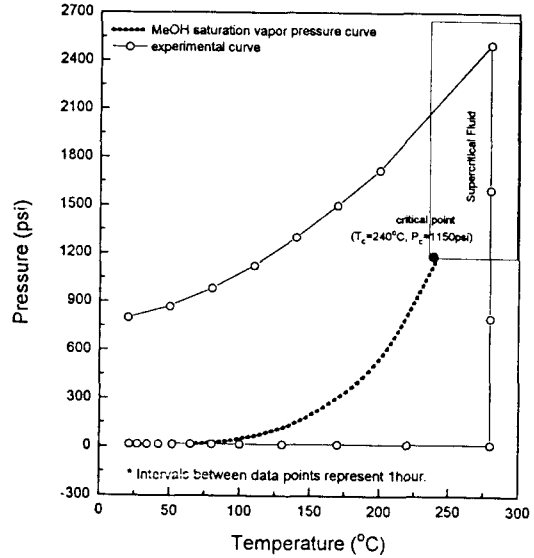


Fig. 2. Pressure-Temperature evolution curve during supercritical drying.

두번째로, 위의 실험에서 얻은 TiO₂-SiO₂ 이성분계에서의 졸겔반응 및 aerogel의 물성에 대한 결과로부터 초기 TMOS의 가수분해반응을 충분히 진행시키고 그의 중합반응으로부터 얻어지는 물을 이용하여 titania의 가수분해 및 중축합반응을 유도하기 위하여 첫번째 가수분해 단계에서 r값을 3으로 증가시켜 최종 aerogel의 미세구조 제어를 도모하였다.

이렇게 얻은 졸을 polypropylen mold에 담아 60°C에서 겔화시킨 후 충분한 Syneresis가 일어나게 하기 위하여 겔화 시간의 약 두배되는 시간동안 그 온도에서 aging하여 wet gel을 얻었다. Fig. 1에 그에 대한 실험공정도를 나타내었다.

supercritical drying

본 실험에서 사용된 초임계 상태(supercritical fluid)를 우회하는 초임계조건 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. wet gel 내의 용매를 임계온도, 임계압력 이상의 조건하에서 건조시키기 위하여 1ℓ 용량의 autoclave 내에 wet gel을 넣고 메탄올의 임계조건(Tc=240°C, Pc=1150psi) 이상에서 건조를 행하였다. 이때 autoclave 내의 온도구배와 용매의 국부적 끓음 현상(liquid boiling)을 방지하기 위하여 초기압력을 불활성기체인 질소로 800psi까지 가해주고 메탄올의 임계온도보다 훨씬 높은 280°C까지 승온하였다.

Table 2. Descriptions of binary TiO₂-SiO₂ sols and aerogels.

Sample Designation	pH of sol before molding	Visual description of Sol	Gelation Time (60°C, hrs)	Visual description of Aerogel
A	5.62	orange yellow, clear	0.5	opaque
B	1.45	light yellow, clear	22	little transparent
C	1.25	light yellow, clear	33	transparent
D	0.30	yellow, clear	11	transparent
E	-0.21	yellow, clear	6	transparent
F	0.30	yellow, clear	15	transparent

가열하는 동안의 압력은 질소와 메탄올의 팽창에 의해 2500psi까지 증가하였다. 280°C, 2500psi까지 도달한 후 280°C의 온도를 일정하게 유지한채 약 3시간에 걸쳐 상압까지 감압한 후, autoclave 내에 남아 있을 수 있는 용매를 질소로 완전히 제거해낸 다음 상온까지 공냉하여 TiO₂-SiO₂ 이성분계의 균열이 없는 aerogel을 얻었다.

aerogel의 특성분석

aerogel의 가시광선 영역에서의 광학적 투광성을 조사하고자 UV/VIS spectrometer를 이용하여 300nm~800nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다. 그리고 aerogel내 미세구조가 광학적 투명성에 미치는 영향을 조사하고자, macropore는 mercury porosimeter를 사용하였으며, micropore, mesopore의 경우에는 N₂ adsorption-desorption apparatus를 이용하여 기공 구조를 분석하였다. 이때 기공 크기 분포는 isotherm의 desorption branch로부터 Pierce method¹³⁾에 의해 구하였다. 또한, aerogel의 미세구조를 보다 직접적인 방법으로 확인하고자 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

겔화거동

Table 2에 각 조성으로 합성한 TiO₂-SiO₂ 이성분계 졸의 상태와 겔화 시간 및 이들을 supercritical drying하여 aerogel로 만들었을때의 상태를 나타내었다. 2단계 가수분해 중 첫번째 단계에서 산을 첨가하고 두번째 단계에서 염기를 첨가한 A 조성은 노란빛을 띄는 오렌지색 투명한 졸을 얻어졌다. 이 경우에 투명한 졸을 얻을 수 있었던 것은 가수분해 초기에 산을 첨가하여 중축합반응보다 가수분해반응을 촉진

시켰기 때문이다. 그러나 겔화 시간이 두단계 모두 산촉매를 사용한 것($t_g=22hr$)과 비교해 볼때 상당히 짧았는데($t_g=0.5hr$), 이는 두번째 단계에서 첨가해준 염기가 중축합반응을 촉진시켜 겔화시간을 단축시켰기 때문이다. 이것은 각각 sol의 pH가 A 조성은 5.62, B조성은 1.45인 것으로도 확인할 수 있다.

물의 양이 6인 경우를 포함해서 두단계 모두 산 촉매를 사용한 경우는 촉매의 양에 관계없이 모두 연노랑 색깔의 투명한 졸을 얻었다. 물의 양이 6인 B 조성의 졸은 물의 양이 3이고 촉매의 양이 0.01로 같은 C 조성의 졸보다 겔화시간이 약 11시간정도 짧았다. 하지만 촉매의 양을 각각 0.05, 0.1로 늘린 D, E조성보다 겔화시간이 훨씬 길었다. 이는 촉매의 양이 어느정도 이상인 강산성 영역에서는 물의 양보다 촉매가 겔화시간에 더 지배적으로 영향을 미침을 의미한다.

한편 TiO₂의 중축합 반응을 제어해줄 목적으로 2단계 가수분해 반응을 거치지 않고 TMOS의 가수분해 단계에서 첨가해줄 물을 양을 모두 첨가한 F 조성은 산성촉매의 양이 같은 D조성과 겔화시간이 비슷하였다.

여기서 주목할만한 점은 초기 졸은 모두 맑은 노란색 졸로 그 상태가 비슷하였으나 이를 supercritical drying하여 aerogel로 만들었을때는 그 상태가 완전히 불투명한 aerogel에서부터 반투명한 aerogel, 투명한 aerogel로 상당히 차이를 보인다는 것이다.

광학적 투명성

초기졸 조건을 변화시켜 제조한 균열이 없는 monolithic aerogel의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 각 시편의 두께는 1cm이다. 그림에서 알 수 있듯이, 가장 뚜렷한 차이는 축

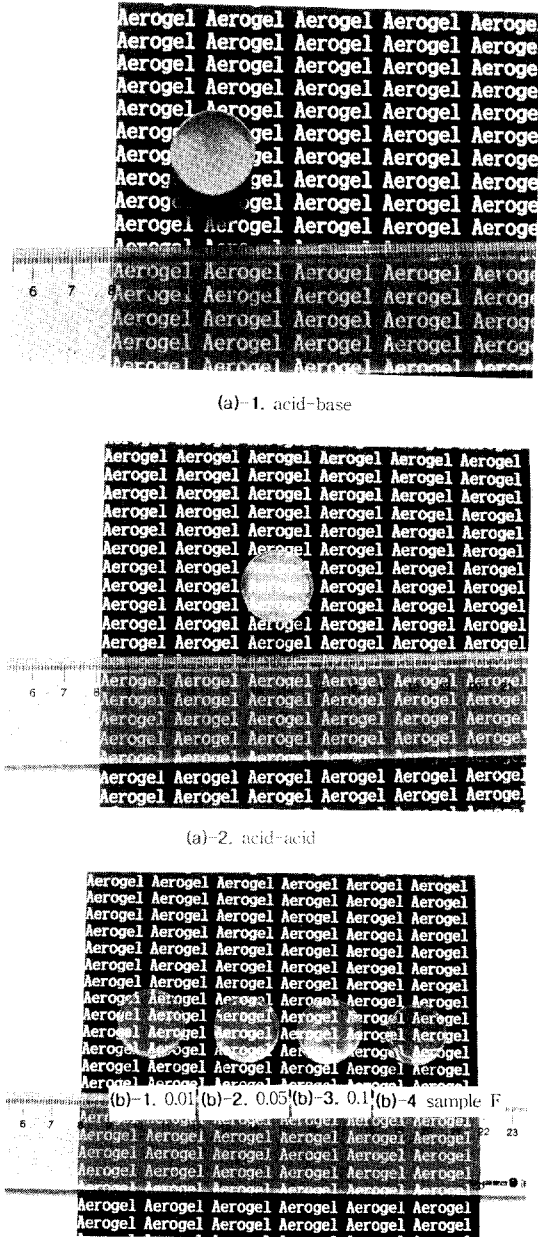


Fig. 3. Photographs of monolithic aerogels prepared under different conditions (All specimens are 1 cm in thickness) : (a) different catalyst, (b) different amount of acid and water added in 1st step.

매의 종류를 달리했을 때 나타난다. 즉 2단계 가수분해 과정 중 두번째 단계에서 염기성 촉매를 사용한 조성 A의 경우는 갈색을 띄는 완전히 불투명한 aerogel이 얻어진 반면((a)-1), 두번째 단계에서도 산성촉매를 첨가한 조성 B의 경우는 배경의 글씨가 비치는 어느정도

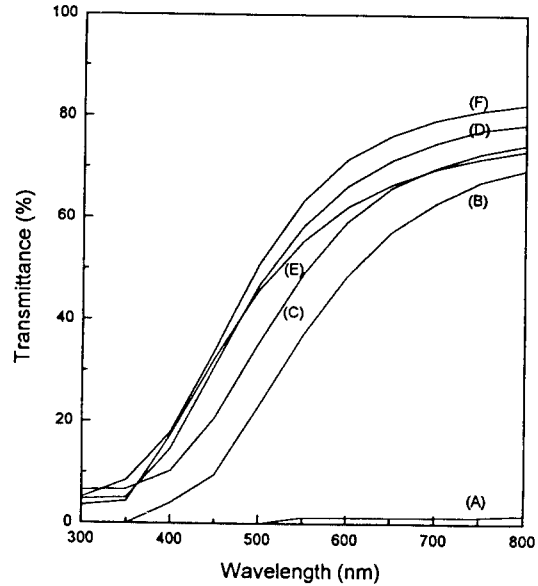


Fig. 4. UV/VIS spectra for monolithic aerogels in TMOS-based systems.

투명한 aerogel을 얻을 수 있었다((a)-2). 한편 가수분해시 첨가되는 물의 양을 줄인 (b)-1, 또 산성촉매의 첨가량을 변화시킨 (b)-2, (b)-3의 경우 눈으로 보기에 아주 맑은 투명한 aerogel이 얻어졌으며 이들간의 투명 정도는 구별하기가 힘들었다. 그러나 초기 물의 양의 3배 전부 첨가한 (b)-4의 경우는 다른 투명한 시편들과 아주 뚜렷한 구분은 되지 않았으나 시편 뒤편의 까만색 배경으로 인한 산란 정도로 나타나는 푸른색의 정도가 약한 것을 확인할 수 있었다.

이러한 광학적 투명성을 가시광선 영역에서 보다 자세히 알아보기 위하여 300nm~800nm 파장 영역에서 투과율을 Fig. 4에 나타내었다. 2단계 가수분해과정 중 두번째 단계에서 염기성 촉매를 사용한 A 조성의 경우에는 wet gel 단계에서는 투명하였으나 supercritical drying 후 제조된 aerogel은 가시광선의 전 파장영역에서 거의 빛을 투과하지 않았다. 그러나 똑같은 물을 첨가하였지만 가수분해 두단계 모두 산성 촉매를 가한 조성 B의 경우는 위와는 달리 전 파장영역에서 상당량의 빛을 투과하는 것을 관찰할 수 있다.

가수분해에 사용되는 물의 양을 반으로 줄인 C 조성의 경우와 사용되는 촉매의 양을 0.05로 늘린 경우(D 조성) 투과도가 훨씬 더 증가

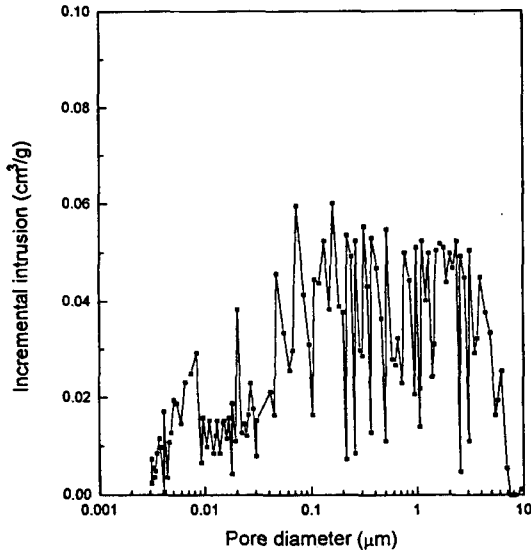


Fig. 5. Incremental intrusion plot for acid-base catalyzed aerogel (sample A) by Hg porosimetry.

하였다. 그러나 촉매의 양을 0.1몰을 첨가한 경우(E 조성)는 파장이 650nm이하에서는 C의 경우보다 투과도가 높았으나 650nm이상의 파장에서는 투과도가 비슷하였다. 또한 산의 양이 0.05인 D와 비교해 볼때 500nm이하에서는 둘이 비슷한 투과도를 보이나 500nm이상의 파장에서는 오히려 산을 적게 첨가한 D의 경우가 빛을 더 많이 투과하였다.

한편 초기에 물의 양을 3몰 전부 첨가한 경우(F 조성)는 위의 모든 경우보다 빛의 투과도가 훨씬 증가한 것을 확인할 수 있었다.

기공구조 분석

일반적으로 aerogel의 투과율 저하는 aerogel 다공성 망목 구조 내부에서 일어나는 Rayleigh scattering이 그 주요한 원인으로 알려져 있는데, 이러한 광산란은 기공의 크기 및 분포, 그리고 입자의 분포에 크게 영향을 받는다. 따라서, 투명한 aerogel을 얻기 위한 기공 크기의 한계는 빛의 산란을 막기 위하여 1000 Å 이하이어야 한다¹⁴⁾.

2단계 가수분해과정 중 두번째 단계에서 염기성 촉매를 사용한, 불투명한 A 시편의 경우는 Hg porosimeter로 분석할때 수은의 압력이 total intrusion volume의 70%가 1000 Å크기 이상의 기공을 채우는 사실로 볼때 상당량의 macropore가 포함되어 있음을 알 수 있고, 이

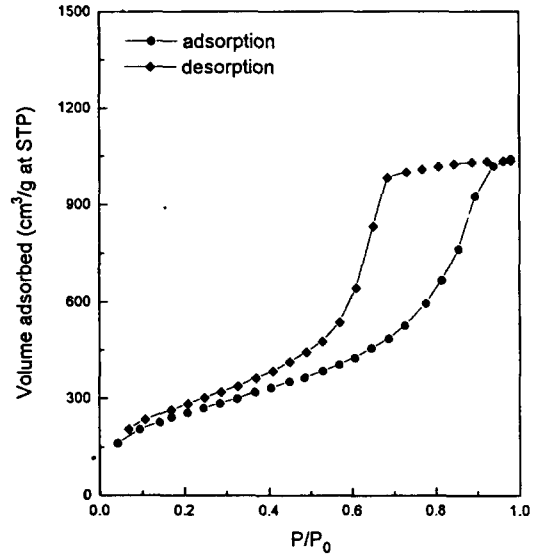


Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for sample B.

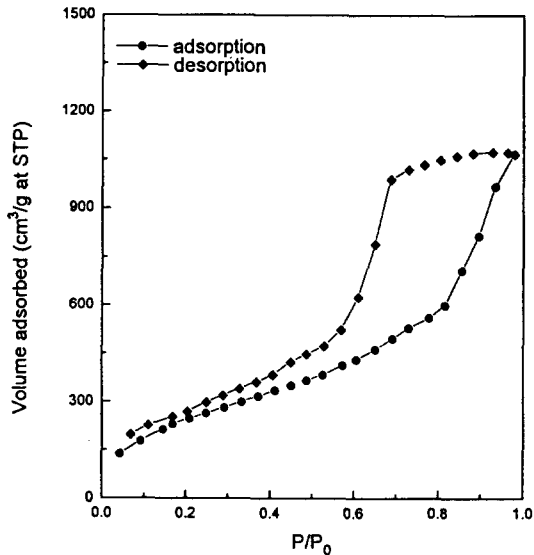


Fig. 7. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for sample C.

러한 macropore로 인한 빛의 산란으로 제조된 aerogel은 불투명성을 보인다. Fig. 5에 이 시편의 Hg porosimeter로 얻어진 incremental intrusion을 나타내었다.

가수분해 단계에서 둘다 산촉매를 사용한 나머지 시편들은 모두 투명한 성질들을 나타내어 이들을 구성하고 있는 mesopore 내지

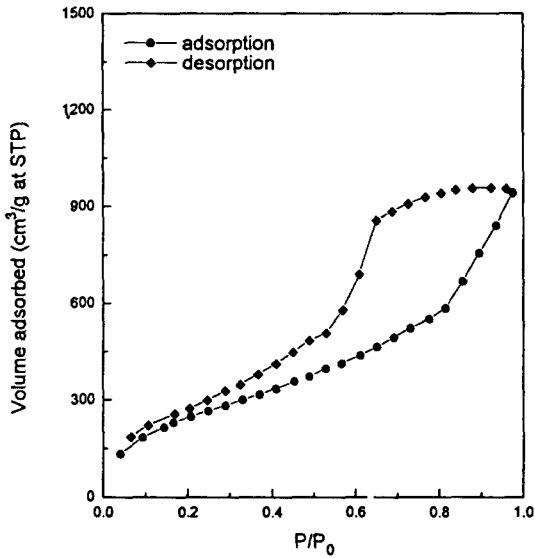


Fig. 8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for sample F.

micropore의 분포를 더 자세히 알아보기 위해서 질소흡착 방법에 의한 기공구조 분석을 행하였다. 미세구조의 차이가 뚜렷하여 투명성에 있어서 차이가 날 것으로 예상되는 시편들에 대한 N₂ adsorption-desorption isotherm들을 Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 나타내었다. 이들은 모두 Brunauer에 의한 분류¹⁵⁾에 따르면 type IV의 흡탈착거동을 보이고 있다. 이러한 거동은 구조내 기공이 거의 mesopore 내지 micropore로 구성되어 있는 물질임을 나타낸다. 또한 이들 isotherm들은 adsorption branch와 desorption branch가 일치하지 않는 hysteresis loop가 관찰되는데 이는 구조내 mesoporous texture가 잘 발달되어 있다는것을 의미한다. IUPAC의 분류¹⁵⁾를 따를 경우 mesopore는 기공의 폭이 20 Å ~ 500 Å이다. 그리고 상대압력이 0.3보다 낮은 영역에서 실험적으로 얻은 값들은 linear

correlation coefficient가 0.999 이상인걸로 보아 잘 알려진 BET식에 아주 잘 적용되어 정확한 비표면적 값을 제시해 준다고 할 수 있다. 이들 비표면적 값을 Table 3에 나타내었다. BET 상수, C값 또한, 29~60 영역의 값이었는데 이 또한 비표면적의 값이 BET법을 따를때 믿을만한 값이란 사실을 뒷받침해준다.

한편, 제조한 aerogel 내에 microporosity($r_p \ll 10 \text{ \AA}$)가 존재하는지를 알아보기 위하여 de Boer가 제시한 방법에 따라 t-plot를 하였다. 이때 사용된 기준 t값은 이미 보고된 data를 사용하였다¹⁶⁾. 여기서는 가시광의 투과도가 가장 우수했던 F 시편에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 화살표와 함께 나타낸 점직선은 원점을 통과하는 직선으로 7 Å보다 작은 t값에서 각각의 데이터 점들은 이 직선과 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 F 시편에는 microporosity가 존재하지 않는 것으로 판단된다. t-plot에서 높은 상대압력에서 곡선이 윗쪽으로 휘어 x축과 평행을 이루는 현상은 capillary condensation으로 인한 현상이며 이는 구조내 mesopore의 존재로 인한 것이다.

N₂ adsorption-desorption isotherm의 desorption branch로부터 계산한 differential pore volume을 F 시편의 경우에 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 대부분의 기공은 mesopore인 반경, 100 Å 이하의 기공으로 이루어져 있으며 계산된 평균 기공 반경은 30.94 Å이다.

미세구조 관찰

aerogel의 기공 구조를 보다 직접적인 방법으로 관찰하고자 주사전자현미경을 사용하여 aerogel을 분석하였다. Fig. 11에 제조된 aerogel의 파단면을 전자현미경을 30,000배의 배율로 관찰한 사진을 보였다. 보통 aerogel은

Table 3. Textural properties of various aerogels.

Sample Designation	BET constant (C)	Specific surface area (m ² /g)
A	49.58	747.4
B	59	936.8
C	29.65	915.0
F	34.47	940.8

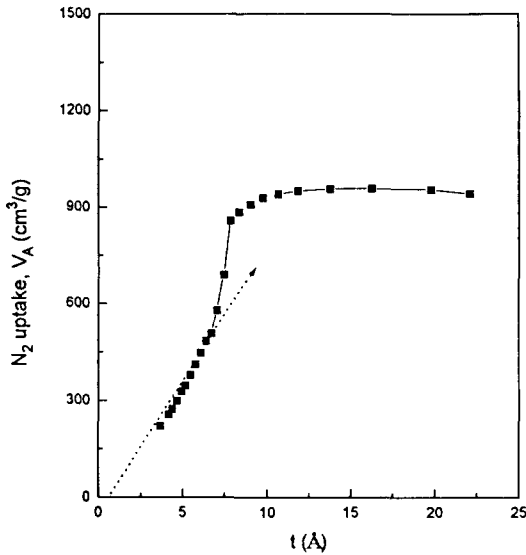


Fig. 9. de Boer's t-plot characteristics for sample F aerogel.

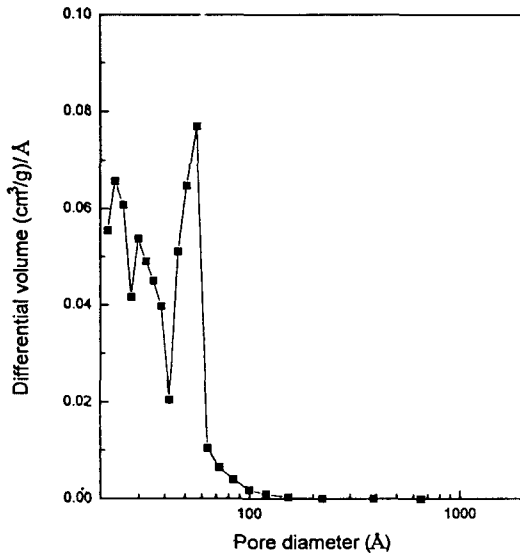


Fig. 10. Differential pore volume plot for sample F aerogel.

전기전도가 낮고 thermal resistance가 높기 때문에 전자빔에 의하여 이미지가 불안정해지고 입자의 소결이 일어나는 경향이 있다. 그래서 Hunt등은 aerogel조작에 OsO₄ vapor를 침투시켜 그 효과를 극소화시켰다¹⁷⁾. 그러나 본 실험에서는 시편에 gold coating을 하여 전도도를 높이고 전자빔에 시편이 노출되는 시간을 극

소화하여 소결에 의한 미세구조 변화를 최소화하였다.

Fig. 11의 SEM 사진으로부터 불투명성을 보인 염기 촉매가 포함된 A 시편의 경우, 기공이 훨씬 크고 분포에 있어서도 불균일한 것을 알 수 있다. 또한 광산란에 민감한 불균일한 응집체 (inhomogeneity)가 다량 분포하는 것이 관찰된다. 반면에, 산 촉매만을 사용하였고, 대체로 투명성을 보인 B, C, F 시편은 전체적으로 균일한 미세구조를 확인할 수 있다. 다만, 물량이 6으로 C 시편에 두 배 많은 물이 첨가된 B 시편은 C, F에 비해 약간 더 불균일한 기공구조를 보이고 있다.

고찰

전이금속이 포함된 졸겔 반응에서는 초기 가수분해 및 중축합 반응의 제어가 최종 aerogel의 구조 및 투명성에 결정적인 영향을 주는 요인이 된다. 따라서, 원하는 물성의 aerogel을 얻기 위해서는 촉매의 종류와 함량, 물의 첨가량 및 순서 등에 대한 심도 있는 고찰이 필요하다. 이러한 관점에서 본 연구는 크게 세가지의 실험을 진행하였다. 첫째, 첨가되는 촉매의 종류를 달리할때, 둘째, 촉매의 양을 변화시켰을때, 셋째, 2단계 반응 중 첫 단계에서 첨가되는 물의 양을 달리할때, 각각의 aerogel의 투명성을 조사한 후 이를 미세 구조 변화와 연관시켜 설명하고자 하였다.

모든 경우에 졸과 습윤겔은 투명성을 유지하고 있을 지라도, 초임계 건조를 거친 후 aerogel의 투명성과 구조는 상이함을 나타낸다. 이것은 겔화 이후의 초임계 건조 동안 높은 온도와 압력에서 진행되는 망목의 형성 과정이 초기 졸 조건에 영향을 받는다는 사실을 입증한다. Buckley 등¹⁸⁾에 의하면, 동일한 조성의 xerogel이 microporosity를 가질지라도 aerogel에서는 micropore의 존재를 확인할 수 없었다고 보고하였는데, 이와같은 이유로 염기 촉매가 포함된 aerogel은 macropore를 갖는 구조로, 산성 촉매만을 사용한 aerogel조차 mesopore를 갖는 구조로 기공 구조의 전이가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 겔화 후에도 계속되는 중축합 반응으로 겔 망목의 연결성은 더욱 증대하게 된다. 숙성 과정 동안 진행되는 구조의 성장은 특히 촉매의 종류에 크게 영향을 받는데, 염기성 조건에서는

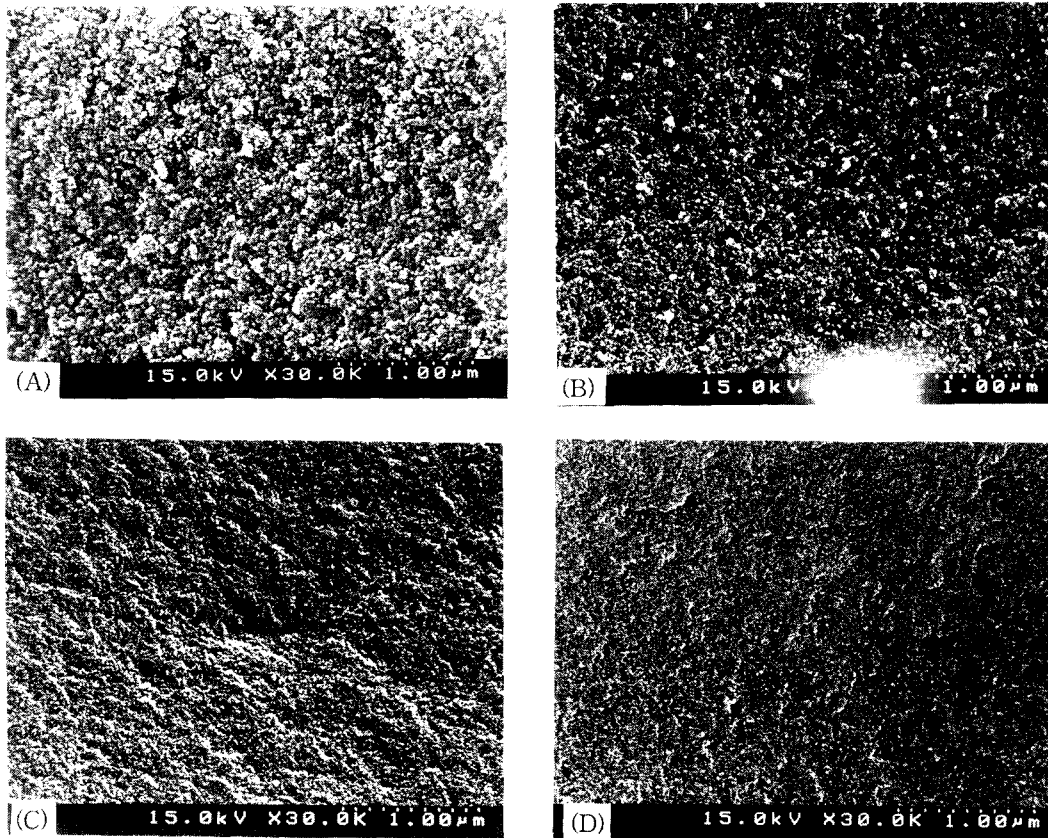


Fig. 11. Scanning electron micrographs for aerogel fragments ; (a) composition A (b) composition B (c) composition C (d) composition F.

Ostwald ripening과 같이 입자의 조대화가 가속화되어 겔내 기공의 크기는 증대되고 표면적은 감소하게 된다. 이러한 변화는 압력과 온도에도 대단히 민감하다. 따라서, 염기 촉매가 포함된 A 시편의 경우, 초임계 건조를 거치면서, 입자와 기공의 조대화가 가속화되어 광산란을 야기하는 macropore와 inhomogeneity가 다량 생성된 것으로 추정할 수 있다. 이와는 반대로 졸의 pH가 2.00 이하인 강산성 조건으로 제조된 aerogel은 모두 겔 단계에서 응집이 적은 선형 구조를 이루었으며, 초임계 건조 동안에도 구조의 변화가 적어 가시광의 투과도가 우수한 균일한 기공 구조를 보인 것으로 판단된다.

또한, 물량이 상대적으로 적은 시편이 더 높은 투과도를 보였는데, 이러한 결과는 aerogel의 투명성을 향상시키기 위해서는 산성 촉매를 사용하고, 물량을 적게, 즉, 알콕사이드의

농도를 높게 해야 한다는 Hunt 등¹⁹⁾의 실리카 aerogel에 대한 보고와 일치한다. 이러한 주장은 산성 조건하에서 알콕사이드의 농도가 높을수록 밀도가 크고 더 균일한 구조를 갖게 되어 광산란을 줄일 수 있다는 논지를 담고 있다.

한편, 첨가되는 산성 촉매의 양을 증가시켜 제조한 경우에는 미세하긴 하지만, 강산성의 경우 투명도가 약간 더 증진되었음을 알 수 있었는데, 이것은 TiO_2 - SiO_2 계에서는 강산성 영역이 중축합 반응을 제어하기에 용이하다는 Aizawa 등²⁰⁾의 연구와 일치한다.

그리고 첫 단계에서 첨가되는 물의 양을 1로 고정하여 부분 가수분해를 유도한 경우보다 그 양을 3으로 늘렸을 경우, 즉, 첨가되는 물을 첫 단계에서 모두 첨가한 경우(F 시편)가 가시광선의 투과성이 더 우수한 결과를 얻었는데, 이것은 상이한 반응성을 보이는

TMOS와 TIP의 졸겔 반응에서 TMOS를 초기에 충분히 가수분해시켜 충분한 silanol group ($\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_{4-x}$)을 형성시키고 silanol의 축합 반응 결과 생성되는 부산물인 물을 이용하여 TIP를 가수분해시키는 것이 반응성 제어에 더욱 효과적임을 증명하고 있다. 동일한 촉매 조건에서 가수분해 첫 단계에 첨가되는 물량을 1로 했을 때(D 조성), 나머지 2몰에 해당하는 물이 두번째 단계에서 첨가되면, 그 양은 TIP(3mole%)의 입장에서는 과량의 물이므로 TIP의 반응에 불균일성을 초래할 수 밖에 없다. 그 결과 D 조성 보다는 F 조성이 가장 균일하고 미세한 기공 구조를 가질 수 있었으며, 가장 투명한 aerogel을 얻을 수 있었다.

이러한 결과를 종합해 볼때, 출발 조성의 촉매가 강산성 조건일때, 초임계 건조 동안 진행되는 중축합 반응의 제어가 효과적이며, 그에 따라 균일한 망목 구조를 보이는 것으로 알 수 있었다. 또한, 첫 단계에서 첨가하는 물량을 증하시킬 경우, 상이한 반응속도를 갖는 금속 알콕사이드 사이의 반응성 차이를 감소시켜 더욱 균일한 조성을 얻을 수 있었다. 따라서, 최종 aerogel의 광학적 투명성은 출발 조성에서 첨가되는 촉매의 종류와 양, 물의 첨가량 및 첨가순서 등과 밀접한 관련을 맺고 있다.

4. 결 론

가수분해 및 중축합 반응의 제어가 TiO_2 - SiO_2 이성분계 aerogel의 광학적 투명성과 미세구조에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 습윤겔을 autoclave 내에서 초기 압력, 800psi로 가한 후 시간당 30°C 의 속도로 승온시켜 메탄올의 임계점 이상인 280°C , 2500psi의 초임계 상태에서 용매를 추출함으로써 균열이 없는 TiO_2 - SiO_2 이성분계 aerogel을 제조할 수 있었다.

2) 가시광선 영역에서 aerogel의 투광성은 초기 졸 제조 조건에 크게 영향을 받았으며, 2단계 반응에서 각각 산성, 염기성 촉매를 사용한 경우 불투명한 aerogel이 얻어진 반면, 두단계 모두 산성 촉매를 사용한 경우 투명한 aerogel을 얻을 수 있었다.

3) 촉매 조건이 동일한 경우 물량을 적게한 경우가 더 투명하였으며, 가수분해 첫 단계에

서 첨가되는 물량을 모두 첨가하여 silanol의 축합 반응의 부산물인 물을 이용하여 Ti 알콕사이드를 반응시킨 경우 반응성 제어가 효과적인 결과, 가장 투명한 aerogel을 얻을 수 있었다.

4) aerogel의 투명성 변화는 aerogel의 미세구조 및 기공구조와 밀접한 관련을 갖고 있으며, 출발 조성의 균일한 반응으로 미세한 기공을 균일하게 분포시켜 광산란을 야기하는 macropore의 존재를 최대한 억제했을때 투명한 aerogel을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A.R. Cooper, *Better Ceramics Through Chemistry II*, pp. 421~430, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (1986).
2. J. Fricke and A.Emmerling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(8) 2027~2036 (1992)
3. J. Fricke and A. Emmerling, *Structure and Bonding 77: Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, pp. 37~87 Berlin, Heidelberg, Germany, (1992).
4. H.D. Gesser and P.C. Goswami, *Chem. Rev.*, 89, 765~788 (1989).
5. T. Woignier, J. Phalippou and M. Prassas, *J. Mat. Sci.*, 25, 3117~3126, (1990)
6. R.E. Russo and A.J. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, 86, 219~230, (1986)
7. P.H. Tewari and A.J. Hunt, *US Patent* 4, 610,863 Sep., 9 (1986).
8. R.D. Shoup, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 2, 861~864 (1994).
9. T.M. Che, J.B. Caldwell and R.M. Mininni, *Sol-Gel Optics* (SPIE Vol. 1328), pp. 145~159, Washington, USA, (1990).
10. T. Hayashi, T. Yamada and H. Saito, *J. Mat. Sci.*, 18 3175~3142 (1983).
11. Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, 164~169 (1988).
12. F. Babonneau, A. Leautic and J. Livage, *Better Ceramics Through Chemistry III*, pp. 317~322, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (1988).
13. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption*,

- Surface Area and Porosity*, 2nd ed., pp. 136~138, New York, USA, (1982).
14. J. Fricke and G. Richenauer, *Better Ceramics Through Chemistry II*, pp. 775~783, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (1984).
 15. S. Lowell and J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed., pp. 11~13, New York, USA, (1984).
 16. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., pp. 625~627, New York, USA, (1990)
 17. P.H. Tewari, A.J. Hunt, J.G. Lieber and K. Lofftus, *Aerogels*, pp. 142~147, Berlin, Heidelberg, Germany, (1986).
 18. A.M. Buckely and M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 1~13 (1992).
 19. A.J. Hunt and R.E. Russo, *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 219~230 (1986).
 20. M. Aizawa, Y. Nosaka and N. Fujii, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 49~55 (1994).