

## Supercritical Drying에 의한 $TiO_2-SiO_2$ 이성분계 Aerogel의 제조 및 그 특성분석

김창은 · 이종혁 · 김구대\* · 이해욱\*\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

\*\*가야요업대학 전자세라믹공학과

(1994년 3월 25일 접수)

### A Study on the Preparation and Characterization of $TiO_2-SiO_2$ Aerogels by Supercritical Drying

Chang-Eun Kim, Jong-Hyuk Lee, Goo-Dae Kim\* and Hae-Wook Lee\*\*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Ceramic Division, Korea Institute of Science and Technology

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

(Received March 25, 1994)

#### 요 약

착화제로 acetylacetone을 사용하여 titanium의 착체알콕사이드를 합성하여 가수분해 반응속도를 조절함으로써  $TiO_2-SiO_2$  이성분계의 균질한 졸을 얻었다. 이로부터 얻은 wet gel을 autoclave 내에서 초기압력을 800 psi로 가한 후 에탄올의 임계조건 이상인  $280^\circ C$ , 2200 psi에서 supercritical drying하여 균열이 없는  $TiO_2-SiO_2$  이성분계의 aerogel을 제조할 수 있었다. titanium의 양이 감소함에 따라 기공이 작고 균일한 미세구조를 가졌으며 이러한 구조적 차이로 인해 광학적으로는 opaque aerogel에서 translucent aerogel로 전이해감을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

$TiO_2-SiO_2$  homogeneous sol was prepared by means of complexing titanium iso-propoxide with acetylacetone. Crack-free, monolithic binary  $TiO_2-SiO_2$  aerogels were obtained by evacuating the solvent under the pressure of 2,200 psi at  $280^\circ C$ , which was determined as a supercritical condition. The microstructure of the binary aerogels was observed to be finer and more homogeneous as the Ti content decreased. The microstructure was related to the optical transition of aerogels from opaque to translucent.

#### 1. 서 론

금속 알콕사이드를 출발물질로하여 가수분해, 겔화, 열처리 등을 거치는 졸겔반응은 다성분계의 유리나 세라믹스를 얻는데 있어서 기존의 용융법에 비해 여러가지 장점을 가지고 있다.

기존의 고온 용융법은 단일성분 외에 구성성분이 두개 이상이 될 때 immiscibility, 결정화 그리고 고온에서 산화물을 녹여야 한다는 등의 여러가지 문제점이 발생한다. 그러나 졸겔방법을 이용하면 낮은 온도의 용액상

태에서 분자단위의 화학적 균질성을 얻을 수 있기 때문에 용융법에서의 문제들이 쉽게 해결된다<sup>1)</sup>.

그러나, silicate 성분이 포함된 다성분계의 졸겔방법에서는 균일한 다성분계 겔을 얻기가 힘들다. 이는 Silicon의 경우 다른 전이금속에 비해 전기음성도가 훨씬 커서 친핵치환(nucleophilic substitution)으로 설명되는 가수분해 기구에서, 그 반응속도가 다른 전이금속에 비해 매우 느리기 때문에 다른 전이금속과의 가수분해 반응 속도 차이에 의해 전이금속 가수분해물의 부분적 침전이 발생하기 때문이다<sup>2,3)</sup>.

또한, 졸겔공정에서 피할 수 없는 문제는 건조시의 균열 문제이다. 비록 화학적으로 분자단위의 균질한 졸이 만들어졌다 하더라도 졸겔공정에서 제조된 wet gel의 기공속에 들어있는 용매를 증발시켜 건조할 때 이 겔에는 수축이 발생하고 겔 내의 모세관력 차이에 의해 균열이 생기게 된다. 특히 이러한 균열 및 수축의 문제는 단일 순수성분보다 다성분계일 때 더욱 해결하기 힘들게 된다<sup>4)</sup>.

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계는 Ultralow thermal expansion(ULE) glasses(~8 mol% TiO<sub>2</sub>), gradient refractive index lens (GRIN) 등에 응용가능하다. 특히 졸겔법에 의한 GRIN의 제조는 polarizability가 커서 index modifying ion으로 자주 사용되는 titanium 이온이 다공성의 겔 network을 통해 내부로부터 이온농도의 경사를 이루면서 용출되어 나오기가 쉽기 때문에 기존의 이온교환법에 의한 제조 방법보다 월등한 장점들이 많다<sup>5)</sup>. 그러나 졸겔법에 의해 GRIN을 제조할 때 위에 열거한 균질한 졸의 제조나 건조시의 균열과 같은 문제점들이 뒤따른다.

따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 이성분계 졸의 제조시 착화제(complexing agent)로 잘 알려진 acetylacetone (acac)으로<sup>6)</sup> titanium iso-propoxide의 알콕시 리간드를 치환시켜 착체알콕사이드를 합성하여 가수분해 반응속도를 조절함으로써 균질한 이성분계 졸을 제조하였으며, 이렇게 제조한 졸로부터 얻은 wet gel의 건조시 균열을 막기 위해 supercritical drying을 행하여 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 이성분계 aerogel을 얻었다. 또한 supercritical drying 후 용액조기단계에서 넣어준 착화제 acac의 존재여부를 조사하였으며, 용출전 index modifying ion으로서의 titanium ion 함량에 따른 큰 굴절률차(Δn)를 얻은 조건을 기존의 xerogel로부터의 보고<sup>8)</sup>와 비교하기 위하여 titanium 함량을 변화시켰으며 이러한 변수가 최종 aerogel의 결정화, 성분, 기공 및 미세구조 그리고 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Wet gel의 제조

부분가수분해시킨 TEOS(Tetraethylorthosilicate)에 titanium iso-propoxide 1몰에 대해 acetylacetone 1몰을 첨가하여 titanium iso-propoxide의 알콕시기를 acetylacetone으로 치환시킨 착화합물을 TEOS에 대해 몰%로 3%, 6%, 15%의 양으로 변화시켜 가며 첨가한 후 나머지 물을 첨가하여 가수분해반응을 기쳐 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 복합체 제조를 위한 졸을 합성하였다.

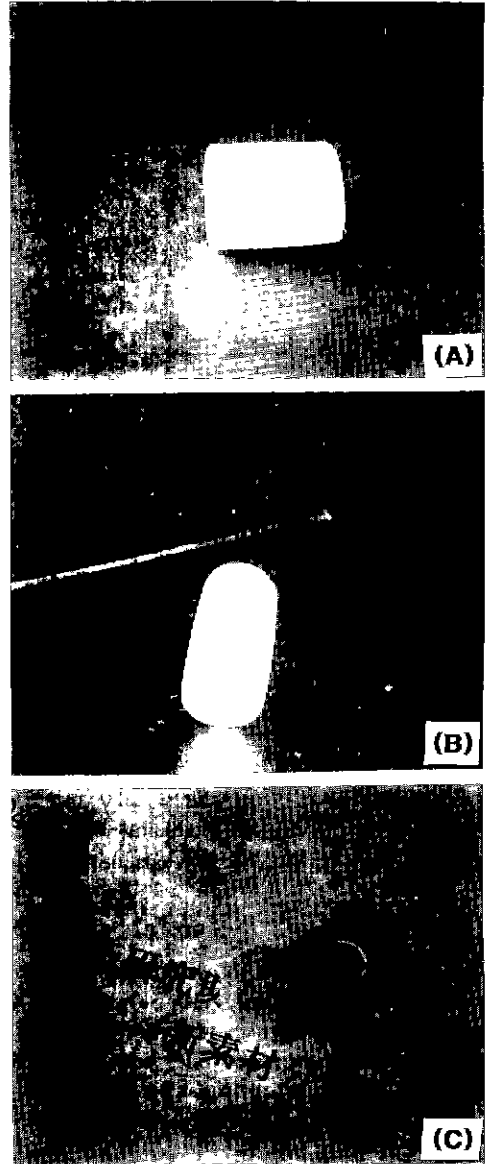


Fig. 1. Monolithic aerogels in the TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary system.  
(A) Ti 15%, (B) Ti 6%, (C) Ti 3%

이렇게 얻은 졸을 polypropylen mold에 담아 60°C에서 겔화시킨 후 aging하여 wet gel을 얻었다.

### 2.2. Supercritical drying

wet gel 내의 용매를 초임계조건하에서 건조시키기 위하여 1l 용량의 autoclave 내에 wet gel을 넣고 에탄올의 임계조건(T<sub>c</sub>=243°C, P<sub>c</sub>=922.4 psi) 이상에서 건

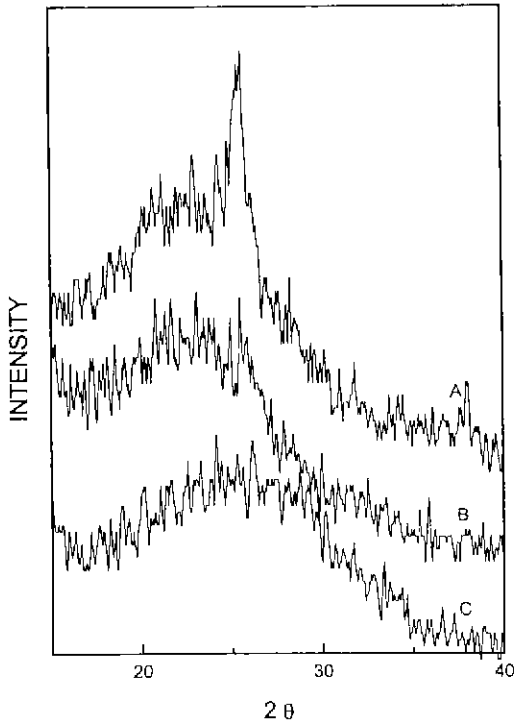


Fig. 2. XRD patterns of aerogels.  
(A) Ti 15%, (B) Ti 6%, (C) Ti 3%

조를 행하였다. 이때 용매의 국부적 끓음현상(liquid boiling)을 방지하기 위하여 초기압력을 불활성기체인 질소로 800 psi까지 가해주고 에탄올의 임계온도보다 훨씬 높은 280°C 까지 승온하였다.

가열하는 동안의 압력은 질소의 팽창과 에탄올의 evaporation에 의해 2200 psi까지 증가하였다.

280°C, 2200 psi까지 도달한 후 약 1시간 30분에 걸쳐 실압까지 감압한 후, autoclave 내에 남아 있을 수 있는 용매를 질소로 완전히 세지해낸 후 상온까지 공냉하였다. 이렇게 하여 얻은 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 이성분계의 균열이 없는 aerogel들을 Fig. 1에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. XRD 분석

acac으로 킬레이트화시킨 알루미늄산화물의 함량을 달리한 aerogel의 XRD 결과를 TiO<sub>2</sub>가 anatase 결정상을 나타내는 2θ=25.3°를 중심으로 Fig. 2에 나타내었다.

titanium이 15% 첨가된 경우만 anatase 결정 peak를 확인할 수 있었고 titanium 3%와 titanium 6%의 경우는

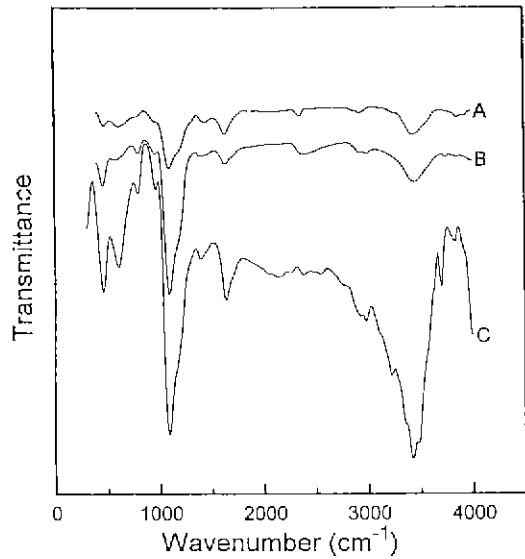


Fig. 3. IR patterns of aerogels.  
(A) Ti 15%, (B) Ti 6%, (C) Ti 3%

비정질이였다.

titanium이 15% 첨가된 경우는 다른 titanium 함량이 낮은 것에 비해 titanium 원자가 산소가교(oxygen bridge)를 통해 agglomerate가 일어날 수 있고 그리하여 TiO<sub>2</sub> cluster를 형성할 가능성이 컸기 때문이라 생각된다.

#### 3.2. IR분석

Fig. 3에 각 aerogel의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내었다.

460 cm<sup>-1</sup>의 흡수 peak는 Si-O-Si bending mode이고 800 cm<sup>-1</sup>와 1080 cm<sup>-1</sup>는 Si-O-Si stretch vibration에 의한 흡수 peak이다<sup>9</sup>.

또한 950 cm<sup>-1</sup> 부근에서는 산소로 4배위체를 이루는 titanium에 결합된 SiO<sub>4</sub> 구조의 vibrational mode와 관련된 peak가 나타나는데 이로써 산소가교를 통해 Silicon과 titanium이 연결된 silica-titania network가 형성되었음을 알 수 있었다<sup>10</sup>.

그리고 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 흡수 peak는 acac의 enolic form의 C=O stretch vibration에 기인한 것으로<sup>11</sup> 이는 가수분해 촉합과정에서 titanium 알루미늄산화물의 OR기 하나를 치환하고 enolic form으로 킬레이트화된 acac이 일정량은 분해되지만 supercritical drying이 완결된 후에도 일정량은 gel network에 포함되어(incorporated) 있음을 말해준다.

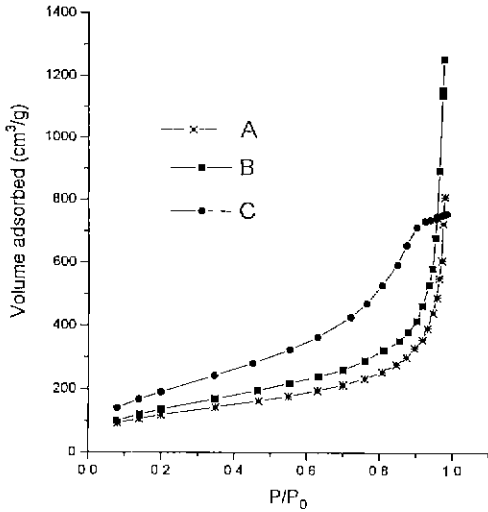


Fig. 4. Nitrogen adsorption isotherms of aerogels. (A) Ti 15%, (B) Ti 6%, (C) Ti 3%

3.3. 질소흡착분석

Fig. 4에 titanium 함량을 달리하여 제조한 각 aerogel의 질소흡착거동과 Table 1에 BET법으로 계산된 각 시편들의 비표면적값을 나타내었다.

titanium 이 15%의 6% 첨가된 경우는 type II 흡착 거동(Brunauer에 의한 분류<sup>12)</sup>)을 보였고 titanium 3%의 경우는 type IV의 흡착거동을 보였다.

type II 흡착거동은 기본적으로 non-porous 물질이거나 macropore(50 nm 이상)로 구성된 물질이다. 이로 보아 titanium 이 15%와 6% 첨가된 aerogel은 그 기공구조가 macropore를 갖는 물질임을 알 수 있다. 그러나 titanium 6%의 경우가 Brunauer의 분류로는 titanium 15%와 유사한 type II 흡착거동을 보이지만 흡착량이 많은 것으로 보아 titanium 15%보다 microporosity(1.5 nm 이하)가 구조내에 포함되어 있음을 알 수 있다. 이는 이들 두 시편의 비표면적값이 각각 436.11 m<sup>2</sup>/g, 519.27 m<sup>2</sup>/g으로 나타나는 사실로 확인할 수 있으며, 이런 이유로 투광성에 있어서 어느정도 translucent한 성질을 띤다고 해석할 수 있다.

한편 titanium 3%가 첨가된 aerogel은 type IV 흡착 거동을 갖는데, 이는 기공구조가 mesopore(1.5~5 nm)로 구성되어 있음을 알 수 있었고 이 시편의 비표면적값은 734.34 m<sup>2</sup>/g이었다. 즉, titanium 함량이 작을수록 비표면적이 커지며 이는 SEM에 의한 미세구조 사진에서도 확인된다.

titanium 함량에 따라 이렇게 aerogel의 내부구조가

Table 1. Specific Surface Areas of Aerogels

Sample	Specific surface areas (m <sup>2</sup> /g)
titanium 15%	436.11
titanium 6%	519.27
titanium 3%	734.34

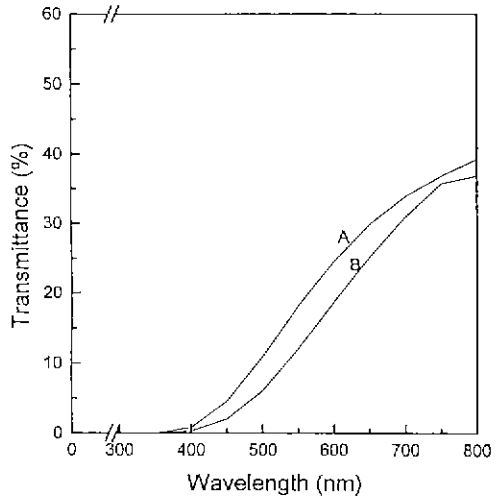


Fig. 5. Transmission spectra of aerogels (1.5 cm thick). (A) Ti 3%, (B) Ti 6%

차이가 나는 것은 Ti(OEt)<sub>4</sub> precursor로한 xerogel에 대한 이전의 보고로부터<sup>13)</sup>, precursor로 사용된 Ti(OPr)<sub>4</sub>가 silanol 축합반응에 촉매로 작용하여 titanium 함량이 증가함에 따라 축합반응의 정도가 심해져 silanol을 포함한 종(species)이 없어지면서 분자량이 크고 축합이 충분히 진행된 silicon ethoxide(Si<sub>2</sub>(OEt)<sub>6</sub>), linear trimer, 그리고 tetramer가 생성되면서 aerogel의 구조를 변화시켰기 때문이라 생각된다.

3.4. UV 분석

Fig. 5에 titanium 이 6%와 3% 첨가된 1.5 cm 두께의 aerogel에 대해 가시부에서의 투광성 정도인 UV/VIS spectrometer 결과를 나타내었다.

titanium 15%인 경우는 완전 불투명성(opaque)을 나타내었고 titanium 3%는 translucent하였으며, titanium 3%의 경우가 6%보다 투과(transmit)되는 양이 컸음을 알 수 있다.

이는 질소흡착거동과 미세구조 사진에서 알 수 있듯이 titanium 15%의 경우 silanol group의 축합이 진행되면서 macroporosity의 성질을 띤 불균일한 기공구조를

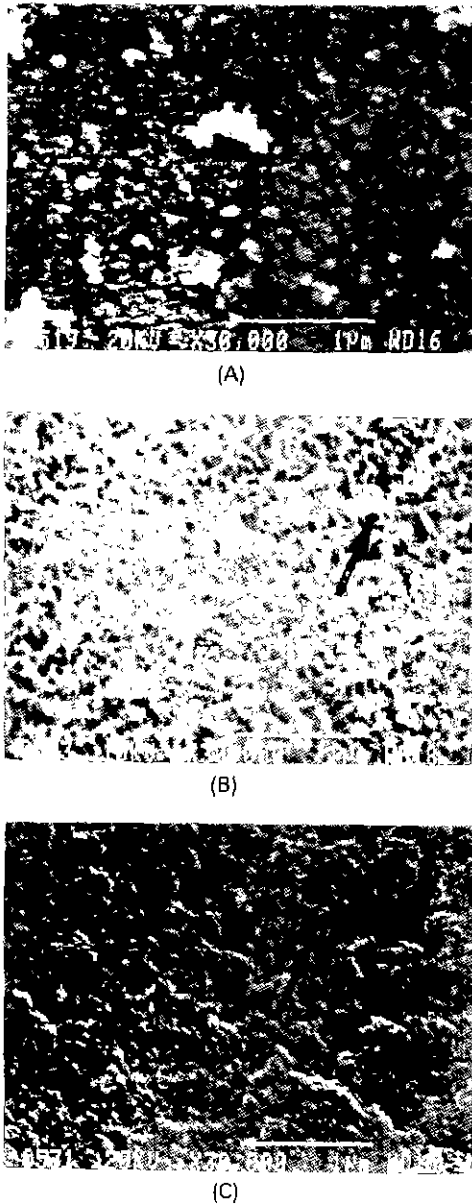


Fig. 6. Scanning electron micrographs of aerogels.  
(A) Ti 15%, (B) Ti 6%, (C) Ti 3%

같은 반면 titanium 3%의 경우는 기공구조가 빛의 파장보다 작은 mesoporosity의 균일한 구조로 인해 aerogel의 내부에서의 산란(scattering)이 적었기 때문이라 생각되며, titanium 6%는 어느정도 mesoporosity를 떠나 전체적 기공크기 분포로 볼 때 위 두 경우의 중간적 성질을 띠는 것으로 여겨진다.

이러한 aerogel의 투명성은 출발물질의 조성, aging,

초임계과정에서의 변수 등 여러 요인에 의해 크게 영향을 받아 아직 정리된 이론이 없는데 이에 대한 연구가 앞으로 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

### 3.5. SEM 분석

Fig. 6에 각 aerogel 파단면의 미세구조 사진을 기공 표시(화살표)와 함께 나타내었다.

질소흡착거동으로 파악된 기공구조와 아주 유사한 거동을 보여주었다. 즉 titanium 15%인 경우 큰 기공들이 불균일하게 분포하고 있는 반면 titanium의 양이 줄어들수록 기공의 크기가 감소하며 그 분포가 점점 균일해져 titanium 3%의 경우 아주 미세한 기공들이 전체적으로 균일하게 분포되어 있다.

앞에 설명한 각 aerogel의 투광성도 이러한 미세구조로 인한 것임을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

1. titanium 착체알루미늄사이드로부터 얻은 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> wet gel을 autoclave 내에서 초기 압력 800 psi로 가한 후 에탄올의 임계조건 이상인 280°C, 2200 psi에서 supercritical drying하여 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 이성분계의 균열이 없는 aerogel을 제조할 수 있었다.

2. titanium 함량이 15%, 6%, 3%로 감소함에 따라 기공이 작고 균일한 미세구조를 가졌으며, 이러한 기공 구조의 차이로 인해 광학적으로 opaque aerogel에서 translucent aerogel로 전이해감을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. A.R Cooper, "Difference between Gel-derived Melts and those Produced by Batch Melting," in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R Ulrich, pp. 421-430 (1986).
2. J. Livage, "Sol-Gel Science and Technology," M.A. Aegerter, M. Jafel icci Jr., D.F. Souza, E.D. Zomotto (World Scientific Publication, Singapore), pp. 103-152 (1989).
3. M. Gulelmi and G. Carturan, "Precursor for Sol-Gel Preparation," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 16-30 (1988)
4. T Mizuno, H. Nagata and S. Manabe, "Attempts to Avoid Cracks During Drying," *J Non-Cryst Solids*, 52-64 (1986)
5. K. Shungyouchi, S. Konishi, K. Susa and I. Matsuyama, "Radial Gradient Refractive-Index Glass Rods Prepared by a Sol-Gel Method," *Electron. Lett.*, **22**, 99-100

- (1986).
6. M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yasumori and T. Takashi. "Gradient Index Glass Rods of  $\text{PbO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System Prepared by the Sol-Gel Process." *J. Non-Cryst Solids*, **100**, 506-510 (1988).
  7. Rudiger Nass and Helmut Schmidt, "Synthesis of Alumina Coating from Chelated Aluminium Alkoxide," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 329-333 (1990).
  8. S. Komushi, K. Shingyouchi and A. Makishima, "r-GRIN Glass Rods Prepared by a Sol-gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 511-513 (1988).
  9. R. Hanna, "Infrared Absorption Spectrum of Silicon Dioxide," *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(11), 505-599 (1965).
  10. V.A. Zeither and C.A. Brown, "The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds," *J. Physical Chemistry*, **61**, 1174-1177 (1957).
  11. T. Heinrich, F. Raether, W. Tappert, and J. Fricke, "Synthesis and Characterization of Mullite Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 55-59 (1992).
  12. 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).
  13. C.C. Lin and J.D. Basil, "Fluorine in Silica Gels," in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, p. 251 (1986).