

TiO₂ 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔의 합성 및 특성화

손봉희 · 현상훈

연세대학교 세라믹공학과
(1998년 10월 17일 접수)

Preparation and Characterization of Opacified Silica Aerogels Doped by TiO₂

Bong-Hee Son and Sang-Hoon Hyun

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea
(Received October 17, 1998)

초 록

티타니아가 첨가된 불투명화 실리카 에어로겔의 물성 및 열처리 에 따른 미세구조 변화가 연구되었다. 부분가수 분해된 TEOS-이소프로판올 용액에 titanium isopropoxide를 첨가한 후 겔화시킨 습윤겔을 초임계건조(250°C, 1250 psig) 하여 모노리스 타입 에어로겔을 합성하였으며, SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 밀도와 기공율은 각각 0.23 g/cm³와 90 % 이었다. 초임계건조시 티타늄의 함량이 증가함에 따라 수축율이 증가할 뿐만 아니라 티타니아는 anatase 상으로 상전이될과 동시에 입자 응집에 의해 100~800 nm 크기의 cluster로 에어로겔 내에 균일하게 분포되었다. 불투명화 에어로겔은 8μm 이하의 적외 영역에서 순수 실리카 에어로겔에 비하여 매우 낮은 광투과율과 600°C 까지 높은 미세구조 안정성을 보여주었다.

ABSTRACT

The physical properties and microstructural changes with heat-treatment of opacified silica aerogels doped by TiO₂ were investigated. Monolithic SiO₂-TiO₂ aerogels were prepared by supercritical drying(250°C, 1250 psig) of wet gel obtained by adding titanium isopropoxide to prehydrolyzed TEOS-isopropanol solutions. The density and the porosity of SiO₂-10 mol% TiO₂ aerogels were 0.23 g/cm³ and 90%, respectively. During supercritical drying, the linear shrinkage of aerogels increased with increase in the titanium content and TiO₂ was transformed to the anatase phase as well as particle agglomerates led to TiO₂ clusters of 100~800 nm dispersed homogeneously in the silica matrix. The IR transmittance of opacified silica aerogels was very low in the region of wavelengths below 8 μm compared with pure silica aerogels and SiO₂-TiO₂ aerogels showed the high thermal stability of microstructures up to 600°C.

Key words : Opacified silica aerogel, Titania, Supercritical drying, IR transmittance

1. 서 론

에어로겔은 90% 이상의 미세기공률과 나노크기의 고상 입자들이 망목구조를 이루고 있는 다공성 물질로 높은 기공율과 비표면적 등의 물성을 이용한 초단열 재료, 촉매 또는 촉매 담체 및 극저 유전재료 등으로의 응용에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 실리카 에어로겔은 상온에서의 낮은 열전도도와 투명성으로 인하여 투명단열제⁵⁾와 태양열 난방 시스템⁶⁾ 등 기존 단열재료의 대체재로 주목받고 있으나 높은 기공을 때문에 강도

가 매우 낮을 뿐만 아니라 온도가 증가함에 따라 방사열전도에 의한 열전도도가 급격히 증가한다는 문제점을 갖고 있다.

에어로겔의 열전도도는 고상 망목구조를 통한 고체전도, 기상에 의한 기체전도 그리고 적외선 방사에 의한 방사열전도의 세가지 기구를 통하여 발생하게 된다. 고온에서의 열전도도는 주로 방사열전도에 의해 좌우되는데 실리카 에어로겔의 경우는 3~5 μm 파장 대역의 적외선을 대부분 투과하므로 적외선 방사에 의한 열전도도가 급격히 상승하게 된다.^{7,8)} 따라서 실리카 에어로겔

이 초단열 재료로 실용화되기 위해서는 고온에서 방사 열전도에 의한 열전도도의 상승을 억제하는 것이 선결 과제라 할 수 있다. 방사 열전도도를 낮추는 방법으로는 8 μm 이하 파장 대역의 적외선을 흡수할 수 있는 불투명화제인 carbon black⁸⁹⁾, 이나 titania powder, iron oxide, alumina oxide 그리고 ilmenite 등^{10,11)}과 같은 mineral powder를 실리카 에어로겔 내에 첨가하는 방법이 연구되고 있다.

TiO₂로 실리카 에어로겔을 불투명화시키는 방법으로는 적절한 크기의 분말을 실리카 졸 내에 첨가하는 방법이 연구되고 있으나 응집이나 침전으로 인하여 미세한 입자들이 균일하게 분산된 에어로겔을 제조하기 어려운 단점이 있다. 분말을 합침시키는 방법 외에도 부분가수분해된 실리카 졸에 티타늄 알콕사이드를 첨가하거나 티타늄 알콕사이드에 착화제를 첨가하여 반응성의 차이를 조절하는 방법이 사용되고 있으며 이와 같이 제조된 SiO₂-TiO₂ 에어로겔은 주로 촉매나 촉매 담체로 응용되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ SiO₂-TiO₂ 에어로겔을 촉매로 응용하는 경우에는 Si-O-Ti 결합의 존재 여부가 촉매의 반응성을 결정짓는 중요한 요소인 반면에 초단열 재료로 응용하고자 할 때에는 에어로겔 내에 불투명화제 역할을 할 수 있는 분리된 TiO₂ 입자들이 존재하여야 한다. 실제 동일한 습윤겔을 건조하는 경우에도 초임계건조 방법의 차이에 의해서 최종 에어로겔의 미세구조가 달라지게 되는데 CO₂를 용매로 하는 저온 초임계건조법으로 제조된 에어로겔 내에서 Ti는 주로 Si-O-Ti 결합 내에 존재하게 되지만 알코올을 용매로 하는 고온 초임계건조법으로 제조된 경우는 Ti 입자들간의 응집으로 인해 TiO₂ cluster가 형성된다.¹²⁾ 따라서 고온 초임계건조법으로 SiO₂-TiO₂ 에어로겔을 제조할 경우 내부에 생성된 TiO₂ cluster가 고온에서 순수 실리카 에어로겔의 문제점으로 지적되어 왔던 방사열전도의 급격한 증가를 억제할 수 있는 불투명화제로 효과적일 것으로 기대된다.

본 연구에서는 부분가수분해된 실리코 알콕사이드에 티타늄 알콕사이드를 첨가하는 방법으로 제조한 습윤겔을 초임계건조하여 티타니아가 포함된 불투명화 실리카 에어로겔의 합성공정을 최적화함과 동시에 티타늄 첨가에 따른 구조적 변화와 물성 변화 및 열처리에 따른 미세구조 변화를 규명하여 초단열재료로서의 응용성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

실리카 에어로겔의 제조는 본 논문의 전편¹⁵⁾과 같은 방법에 의하였으며 SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 제조에 대한 전체적인 공정도가 Fig. 1에 주어지 있다. 각 단계별 공

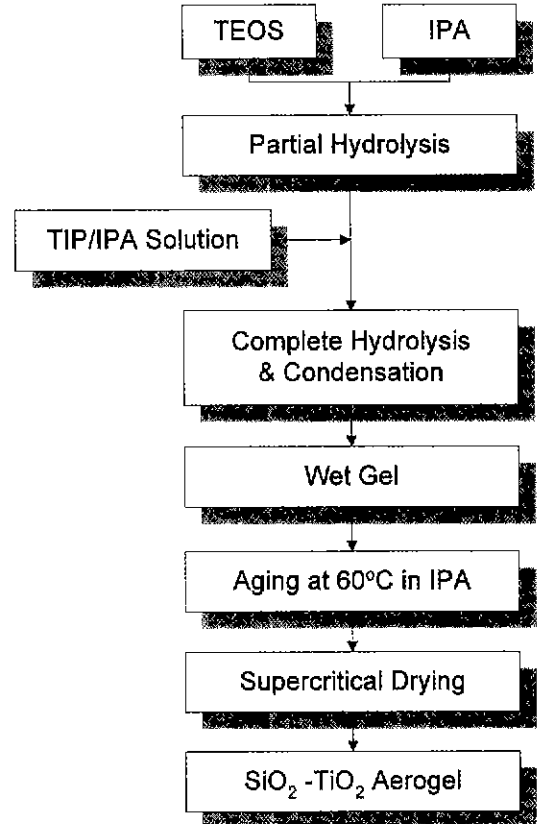


Fig. 1. Overall flowchart for preparation of SiO₂-TiO₂ aerogels.

정에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

2.1 습윤겔의 제조

SiO₂-TiO₂ 에어로겔을 제조하기 위해 우선 일정량의 TEOS(tetra ethoxysilane, Fluka)를 이소프로판올(isopropanol, Yacuri, IPA)에 용해시킨 후 TEOS:H₂O의 몰비가 1:1이 되도록 0.01 M HCl 용액을 서서히 첨가하여 1.5 시간동안 부분가수분해 시켰다. 부분 가수분해된 용액에 TIP(titanium isopropoxide, Aldrich)/IPA 혼합용액을 첨가하여 2.5 시간동안 혼합시킨 후 alkoxide (TEOS+TIP):H₂O의 몰비가 1:4가 되도록 0.9 M NH₄OH 용액을 서서히 첨가하여 중합반응이 완결되도록 하였다. 티타늄의 첨가량에 따른 에어로겔의 물성변화를 규명하기 위해 티타늄의 함량을 5, 10, 15 mol%로 조절하였으며 TIP의 함량이 증가할수록 2 단계 중합반응시 점도가 급격히 증가하여 후속공정이 용이하지 않았으므로 15 mol% 이상의 티타늄을 첨가하는 경우는 부분가수분해 및 중합반응의 촉매로 0.1 M HCl 용액을 사용하였다. 본 실험에서 제조한 SiO₂-TiO₂ 졸의 물비를

Table 1. Composition of Sols Used(mole ratio)

Sol type [*]	TEOS	TIP	IPA	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH
SA	1	-	3	4	1.8×10 ⁻⁴	8.1×10 ⁻³
5TSA	0.95	0.05	3	4.95	1.6×10 ⁻⁴	6.5×10 ⁻²
10TSA	0.9	0.1	3	4.9	1.7×10 ⁻⁴	6.5×10 ⁻²
15TSA	0.85	0.15	3	4.85	8.7×10 ⁻⁴	-

*Sol types correspond to final aerogel types : SA=pure SiO₂, 5TSA=SiO₂-5 mol% TiO₂, 10TSA=SiO₂-10 mol% TiO₂, and 15 TSA=SiO₂-15 mol% TiO₂.

Table 1에 나타내었다.

초임계건조를 위한 알코젤은 일단 줄을 밀폐된 폴리프로필렌 용기 내에 넣고 60°C 에서 겔화 시킨 후 겔의 구조강화 및 겔 내의 잔존 H₂O를 제거하기 위하여 습윤 겔 용량의 5배 정도의 이소프로판올 용액 내에서 7일 이상 숙성시켜 제조되었다.

2.2. 초임계건조

습윤겔의 망목구조를 그대로 유지시키기 위한 건조방법으로 초임계건조를 실시하였으며, 본 논문의 전편¹⁵⁾에서와 같이 임계온도, 압력이 각각 235°C, 690 psig인 이소프로판올을 용매로 하는 고온 초임계건조법을 이용하였다. 초임계건조를 위해 1 l 용량의 autoclave reactor (Model 4521, Parr, USA)에 습윤겔을 넣고 100 ml의 이소프로판올 용매를 첨가한 후 불활성 기체인 질소를 이용하여 상온에서 400 psig의 초기압력을 가하였다. 1°C/min의 승온속도로 250°C 까지 가열하였으며 최종 압력은 1250~1300 psig 정도였다. 초임계 유체의 제거는 온도가 250°C에 도달하자마자 행하였으며 대략 3시간 동안에 초임계 유체를 제거하여 초임계건조가 완결 되도록 하였다.

2.3. 특성 분석

합성 에어로겔의 밀도는 기하학적인 밀도로 측정하였으며, 기공율은 식 (1) 에서 구한 에어로겔의 이론 밀도와 기하학적인 방법으로 얻어진 밀도로부터 식 (2)를 이용하여 계산되었다.

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{M_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} + \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} \quad (1)$$

$$\pi = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \quad (2)$$

에어로겔에 첨가된 티타니아 입자들의 결정화 거동을 관찰하고자 XRD(Rigaku, Japan) 분석을 실시하였으며, 티타늄의 첨가에 따른 화학적 결합 변화를 규명하기 위해 KBr과 에어로겔을 혼합하여 제조한 pellet 타입의 시

편으로 FT-IR(FT-IR 300E, JASCO, Japan) 분석을 실시하였다. 불투명화제의 효과를 규명하기 위해 FT-IR (FT-IR 300E, JASCO, Japan)을 이용하여 5 mm 두께로 표면을 연마한 모노리스(monolith) 시편들에 대하여 적외 영역에서의 광투과율을 측정하였다. 또한 티타니아 cluster의 분포와 형상은 TEM(EM 430 ST Microscope, Philips Co., USA)을 통하여 관찰하였으며, 비표면적과 기공분포 및 표면 morphology 변화는 각각 BET(Gemini 2375, Micrometrics, USA)와 SEM(H 600, Hitachi, Japan) 으로 관찰하였다.

에어로겔의 열중량 분석은 DTA/TG(TGDTA92, Setaram, France)에 의하였으며 열처리에 따른 미세구조 및 물성 변화를 규명하기 위하여 5°C/min의 승온속도로 승온시킨 후 각 온도에서 2 시간 동안 유지하여 열처리한 시편들에 대해 열처리하지 않은 시편들과 동일한 방법으로 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 물성 및 미세구조

3.1.1. 에어로겔의 물성

TEOS를 부분 가수분해시킨 후 TIP를 첨가하는 방법으로 실리콘과 티타늄의 전기음성도 차이로 인해 발생하는 가수분해 반응성의 차이를 조절하여 균일하고 투명한 SiO₂-TiO₂ 졸을 제조할 수 있었으며, 제조된 졸을 겔화시킨 후 초임계건조하여 균열이 없고 불투명한 모노리스 타입의 에어로겔을 합성하였다.

티타늄 첨가에 따른 에어로겔의 물성 변화를 규명하기 위해 티타늄 함량을 5, 10, 15 mol%로 변화시켰을 때의 수축율, 밀도 및 기공율을 측정하였으며 그 결과가 Table 2에 주어지 있다. 순수 실리카 습윤겔은 숙성과정 동안 발생하는 synerisis에 의해 6.6% 정도의 수축율을 보였으며 초임계건조시에는 수축이 발생하지 않았다. 반면 SiO₂-TiO₂ 습윤겔의 경우 숙성시에는 실리카 습윤 겔에 비해 수축율이 작았으나 실리카 겔과는 달리 초임계건조시 수축이 발생하였으며 티타늄의 함량이 5 에서 15 mol%로 증가함에 따라 수축율도 6.9 에서 23.1%로

Table 2. Physical Properties of Aerogels Supercritically Dried at 250°C and 1250 psig

Aerogel type	Linear shrinkage		Density (g/cm ³)	Porosity (%)
	Aging in IPA(%)	Supercritical drying(%)		
SA	6.6	0	0.1	95
5TSA	3.3	6.9	0.16	93
10TSA	3.3	15.5	0.23	90
15TSA	3.3	23.1	0.32	86

증가하였다. 이는 실리카 습윤겔을 초임계건조할 때에는 습윤겔의 구조가 그대로 유지되지만 티타늄이 첨가된 이성분계 SiO₂-TiO₂ 습윤겔의 경우는 초임계건조동안 겔 내부에서 구조적인 변화가 발생하고 있음을 보여주는 것이다.

3.1.2. 초임계건조에 따른 구조 변화

초임계건조시 발생하는 겔 내부의 구조적인 변화를 관찰하기 위해 FT-IR 분석을 실시하였으며 Fig. 2는 SiO₂-TiO₂ 습윤겔을 상온에서 방치하여 건조한 제로겔(xerogel)과 초임계건조한 에어로겔의 FT-IR spectra이다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 파수(wavenumber) 800 cm⁻¹과 1080 cm⁻¹에서 Si-O-Si 결합의 stretching mode에 의한 피크가 관찰되며 950 cm⁻¹에서 Si-O-Ti 결합에 의한 피크¹⁶⁾가 나타나고 있다. 에어로겔의 경우 제로겔에 비하여 950 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O-Ti 결합에 의한 피크의 강도가 상당히 감소하였으며 티타

늄의 첨가량이 5에서 15 mol%로 증가하여도 Si-O-Ti 결합의 양은 거의 변화가 없거나 다소 감소하였다. 에어로겔의 Si-O-Ti 피크 강도가 제로겔에 비해 감소했다는 것은 습윤겔 내부에 존재하고 있던 Si-O-Ti 결합이 초임계건조 동안 에어로겔 내부에서 진행되는 구조적인 변화에 의하여 상당히 파괴되었음을 의미하는 것으로 티타늄의 함량이 5에서 15 mol%로 변화하여도 Si-O-Ti 결합이 증가하지 않는 것으로 보아 티타늄의 함량이 증가함에 따라 Si-O-Ti 결합의 파괴가 촉진되었음을 알 수 있다. 또한 초임계건조한 순수 실리카 에어로겔이 소수성을 띠는 반면에 SiO₂-TiO₂ 에어로겔은 친수성을 띠었는데 그림에서 알 수 있듯이 파수 1380 cm⁻¹인 부분에서 소수성을 띠게 하는 비극성 유기물에서 기인된 C-H 결합에 의한 피크가 제로겔에 비해 확연히 감소한 것으로 보아 초임계건조시 표면의 유기물들이 제거되었기 때문으로 추측된다.

초임계건조시 티타니아 입자들의 결정화 거동을 살펴보기 위하여 SiO₂-TiO₂ 제로겔과 에어로겔에 대한 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 3에 주어졌다. 그림에서 알 수 있듯이 제로겔의 경우는 비정질상을 나타낸 반면 에어로겔의 경우는 25.3° 부근에서 anatase 특성 피크가 나타나고 있으며 티타늄의 함량이 5에서 10 mol%로 증가함에 따라 anatase 피크의 강도도 증가했다. 이는 비정질상이었던 습윤겔이 초임계건조된 후에는 에어로겔 내부에 anatase 상으로 상전이된 티타니아 입자들을 포함한 구조로 변화되었음을 보여주는 것이다.

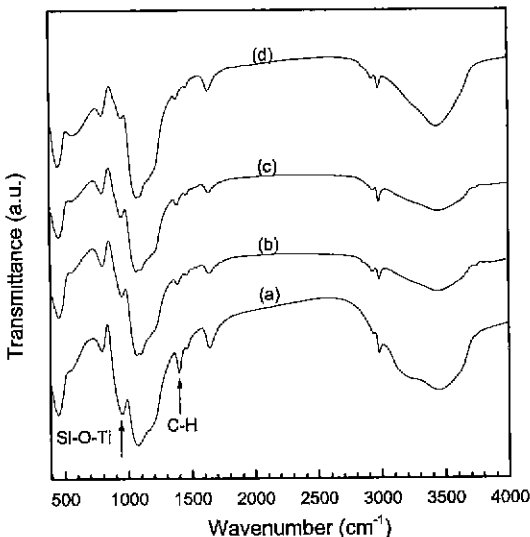


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) xerogel, (b) SiO₂-5 mol% TiO₂, (c) SiO₂-10 mol% TiO₂ and (d) SiO₂-15 mol% TiO₂ aerogels.

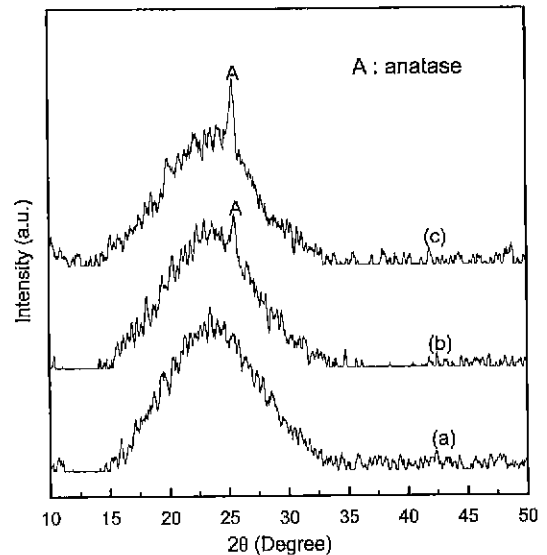


Fig. 3. XRD patterns of (a) xerogel, (b) SiO₂-5 mol% TiO₂ and (c) SiO₂-10 mol% TiO₂ aerogels.

이상의 FT-IR과 XRD 결과로부터 초임계건조하지 않은 SiO₂-TiO₂ 습윤겔 내에서 티타니아는 주로 Si-O-Ti 결합을 이루며 비정질상으로 존재하나 초임계건조 동안에 Si-O-Ti 결합이 파괴되는 변화와 함께 티타니아 입자들이 anatase 상으로 상전이는 변화가 발생한다는 사실을 확인할 수 있었다. 일반적으로 초임계건조시의 변화는 고온·고압의 조건에 기인한 것으로 용매의 반응성이 활성화되어 숙성과정에서 진행되는 현상과 유사한 축·중합 반응, 용해와 재편석(recipitation), 입자의 성장 및 응집 등과 같은 변화를 일으키게 된다. 특히 티타늄이 첨가된 SiO₂-TiO₂ 이성분계는 주상인 실리카 매트릭스 내에서 티타니아 입자들이 응집하여 cluster 를 형성할 뿐만 아니라 anatase 상으로 상전이 되는 현상을 관찰할 수 있다. 즉 졸-겔 공정으로 제조된 SiO₂-TiO₂ 습윤겔은 반응 속도의 차이에 의해 실리카와 티타니아 사이의 heterocondensation 반응이 지배적으로 진행되어 주로 Si-O-Ti 결합이 존재하는 구조이나¹⁷⁾ 초임계건조시 티타니아 입자들간의 응집으로 인해 Si-O-Ti 결합은 상당부분 파괴되고 대신 Ti-O-Ti 결합으로 이루어진 anatase 상의 티타니아 cluster 가 분포된 구조로 변화한다고 볼 수 있다. 따라서 초임계건조 동안 형성된 티타니아 cluster 들이 순수 실리카 에어로겔에서 문제시되고 있는 8 μm 이하의 적외광 투과를 억제하여 고온에서 열적의 방사에 의한 열전도도를 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

3.1.3. 미세구조

에어로겔 내부에 생성된 티타니아 cluster 들의 형상과 분포를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 실시하였으며 티타니아 cluster 들의 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 에서 망목구조를 이루고 있는 에어로겔 매트릭스 내에 100~800 nm 정도의 티타니아 cluster가 분포되어

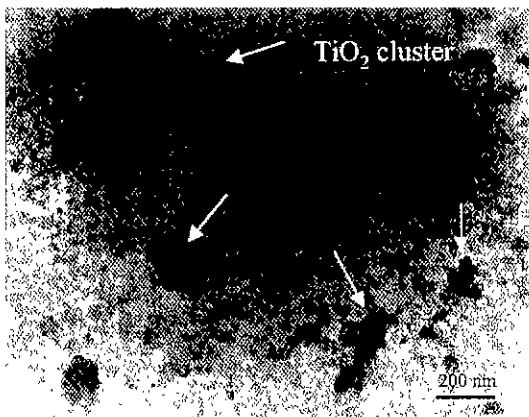


Fig. 4. TEM micrograph of TiO₂ clusters.

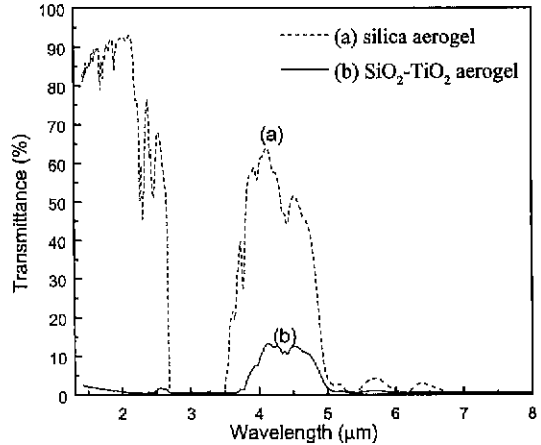


Fig. 5. IR transmittance of aerogels.

있음을 알 수 있으며, Si-O-Ti 결합 내에 존재하던 티타니아 입자들의 응집으로 인해 형성된 것이므로 다양한 크기와 형상을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

3.1.4. 광투과 특성

SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 8 μm 이하의 파장 대역에 대한 광투과율을 측정하기 위하여 FT-IR 측정을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 5에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있듯이 실리카 에어로겔은 3 μm 이하의 파장 대역과 3.5~5 μm의 파장 대역에서 높은 투과율을 나타내고 있으나 SiO₂-TiO₂ 에어로겔은 모든 파장대역에서 15% 미만의 매우 낮은 투과율을 보이고 있다. 이러한 결과는 티타니아를 첨가하여 실리카 에어로겔을 불투명화시킴으로써 열적의 방사에 의한 열전도도를 감소시켜 고온 열전도도의 급격한 증가를 억제할 수 있음을 보여주는 것으로 에어로겔 내에 분포된 티타니아 cluster 가 실리카 에어로겔에서 문제시되는 8 μm 이하 파장대역의 적외광을 흡수할 수 있는 불투명화제로 효과적인임을 확인할 수 있었다.

3.2. 열처리시 SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 미세구조에 미치는 영향

3.2.1. 열적 특성

SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 열처리에 따른 중량 변화 및 구조적 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 6 와 같이 DTA/TG 분석을 실시하였다. TG 곡선 상에서 100°C 부근에 나타나는 약간의 중량감소는 에어로겔에 부착되었던 수분의 증발에 의한 것이며, 350~500°C 에서 나타나는 중량감소와 DTA 곡선 상의 발열피크는 에어로겔 내부에 존재 하던 각종 유기종들의 산화에 기인한 것이다.

Fig. 7은 SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 열처리 온도에 따른

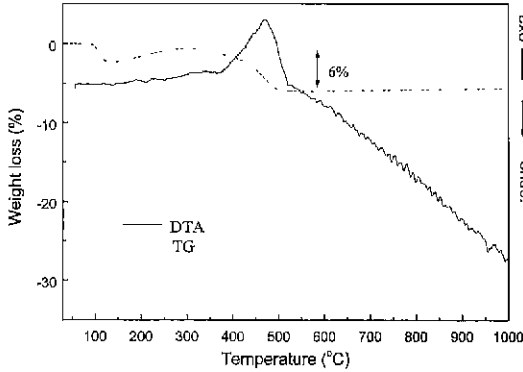


Fig. 6. TG/DTA curves of SiO₂-TiO₂ aerogels.

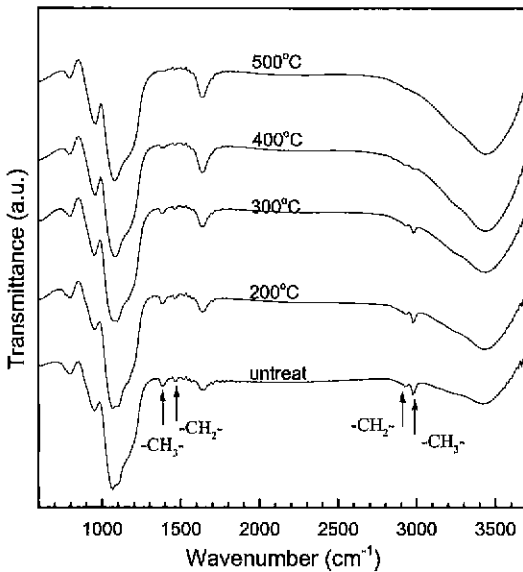


Fig. 7. FT-IR spectra of SiO₂-TiO₂ aerogels.

FT-IR spectra 이다. 에어로겔을 열처리함에 따라 파수 2980, 2930, 1469, 1380 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 C-H 결합에 의한 피크가 감소하고 있으며 대략 400 °C 이상에서는 피크의 강도가 확연히 감소하고 있음을 알 수 있다. 반면에 파수가 3300~3600 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 피크는 Si에 결합되어 있는 -OH 기에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 강도가 증가하고 있는데 이는 유기종이 산화하면서 에어로겔의 표면에 주로 -OH 기가 남아있음을 보여주는 것이다.

SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 열처리 온도에 따른 수축율, 중량감소, 밀도 및 기공율 변화를 Fig. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8 에서 300°C 이후 중량이 감소하기 시작하여 600°C 까지 약 6% 정도의 중량감소가 진행되었음을 알 수 있으며 이는 Fig. 6의 중량 분석 결과와도

요업학회지

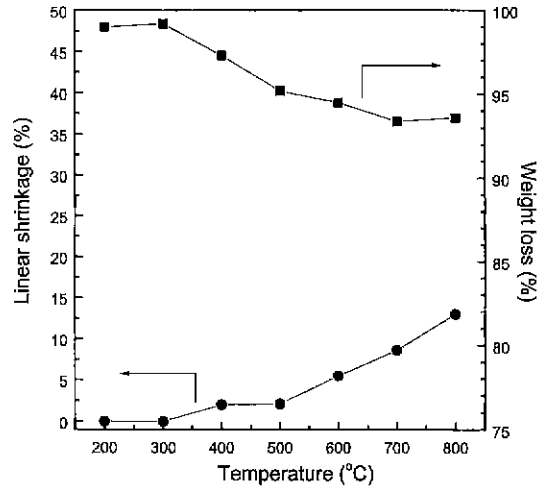


Fig. 8. Linear shrinkage and weight loss of SiO₂-TiO₂ aerogels as a function of temperature.

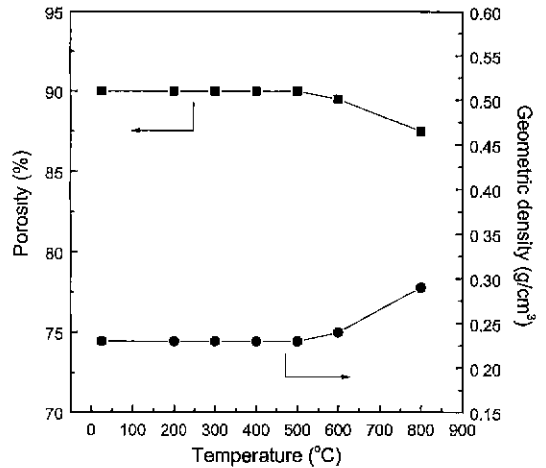


Fig. 9. Geometric density and porosity of SiO₂-10 mol% TiO₂ aerogels as a function of temperature.

잘 일치하고 있다. 수축율의 경우에는 500°C까지는 거의 수축이 발생하지 않았으며 800°C로 열처리했을 때 13% 정도의 수축율을 보여주었다. 밀도와 기공율의 변화도 유사한 경향을 보이는데 600°C까지는 거의 변화가 없었으며 800°C까지 열처리한 후에도 각각 0.29 g/cm³, 87%의 밀도와 기공율을 보여 높은 다공 특성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

3.2.2. 미세구조 변화

SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 고상 망목구조 및 기공 분포를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며, Fig. 10은 초임계조건한 SiO₂-TiO₂ 에어로겔과 500°C에서 열처리한 에어로겔의 SEM 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있

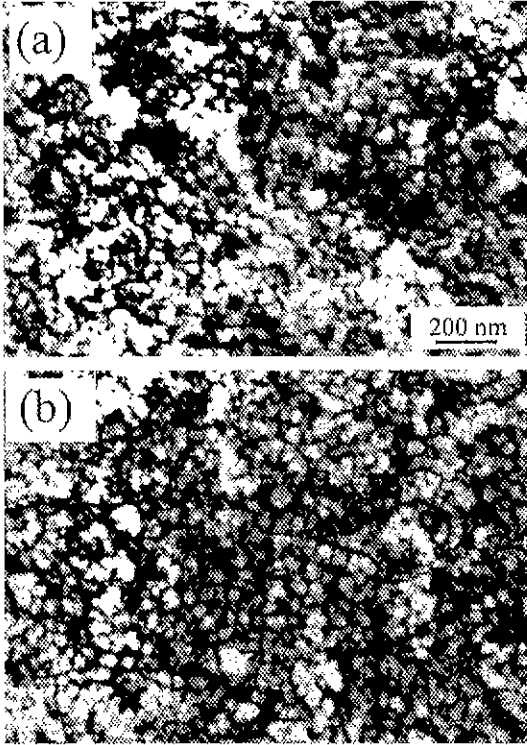


Fig. 10. SEM micrographs of SiO₂-TiO₂ aerogels. (a) untreated and (b) heat-treated at 500°C

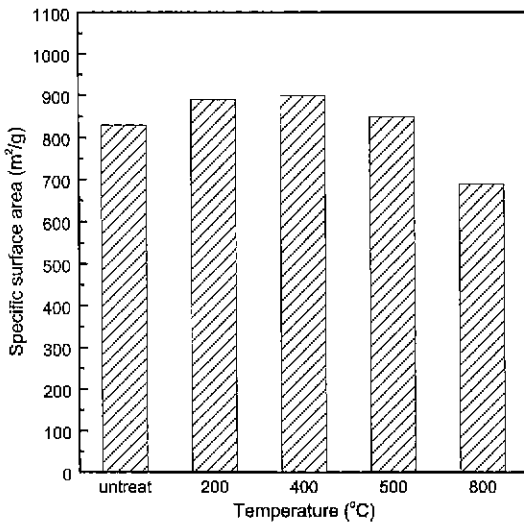


Fig. 11. Specific surface areas of SiO₂-10 mol% TiO₂ aerogel as a function of temperature.

듯이 40 nm의 고상입자들과 60 nm 이하의 기공들이 3차원적인 망목구조를 형성하고 있음을 관찰할 수 있었으며 500°C 에서 열처리한 경우에도 거대 기공의 감소

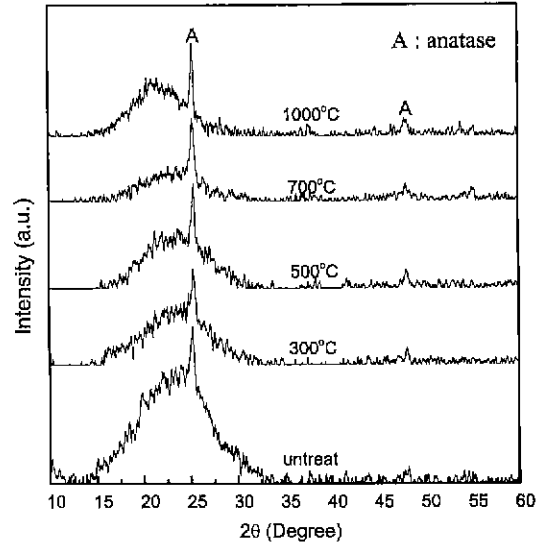


Fig. 12. XRD patterns of SiO₂-TiO₂ aerogels heat-treated at various temperatures.

와 더불어 고상 망목구조가 다소 치밀화되었으나 큰 차이점은 발견할 수 없었다.

열처리 온도에 따른 SiO₂-10 mol% TiO₂ 에어로겔의 비표면적을 BET 법을 이용하여 분석한 결과가 Fig. 11 에 주어져있다. 그림에서 알 수 있듯이 SiO₂-TiO₂ 에어로겔의 비표면적은 400°C 까지 다소 증가하는 경향을 보이다가 이후의 온도에서 감소하고 있다. 400°C 까지 비표면적이 다소 증가하는 것은 열처리에 따라 겔의 망목구조가 강화되면서 거대기공이 소멸하고 미세기공들이 증가하였을 뿐만 아니라 표면에 존재하던 유기물의 산화에 의하여 steric effect가 감소하여 질소 분자들이 용이하게 흡착할 수 있었기 때문이다. 반면 500°C 이상에서는 입자의 치밀화에 의한 에어로겔의 수축이 진행되면서 비표면적이 감소하는 것으로 보인다.

열처리 온도에 따른 에어로겔의 결정화 거동을 분석하기 위하여 1000°C 까지 열처리한 시편들에 대해서 Fig. 12과 같이 XRD 분석을 실시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 1000°C 까지 열처리한 경우에도 anatase 상의 특성 피크만 존재하였으며 rutile 상으로의 상전이는 발생하지 않았다. 이러한 결과는 TiO₂의 일반적인 결정화 거동과는 상당한 차이를 보이는 것으로 고온에서도 상전이가 발생하지 않는 것은 SiO₂가 첨가된 이성분계의 경우 SiO₂가 TiO₂의 상전이를 지연시키는 역할을 하기 때문이다.¹⁴⁾

4. 결 론

1. 부분가수분해된 TEOS 에 titanium isopropoxide

를 첨가한 후 중합반응을 완결시키는 방법으로 합성한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 습윤겔을 이소프로판올 용매로 초임계건조함으로써 티타니아가 첨가된 불투명화 실리카 에어로겔을 제조할 수 있었으며, $\text{SiO}_2\text{-10 mol\% TiO}_2$ 에어로겔의 밀도, 기공율 및 비표면적은 각각 0.23 g/cm^3 , 90% 그리고 $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

2. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 습윤겔 내에서 Ti의 결합구조는 주로 Si-O-Ti인 반면에 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 에어로겔 내에서는 초임계 건조시 Si-O-Ti 결합이 파괴되면서 티타니아가 상전이 될 때 동시에 입자 응집으로 인해 크기가 100~800 nm 정도이며 anatase 상인 티타니아 cluster로 변화하였다.

3. 초임계건조시 티타늄 함량이 5에서 15 mol%로 증가함에 따라 습윤겔에 대한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 에어로겔의 수축율은 6.9에서 23.1%로 증가하였다.

4. $\text{SiO}_2\text{-10 mol\% TiO}_2$ 에어로겔의 $8 \mu\text{m}$ 이하의 적외 영역에서 광투과율이 15% 미만인 점을 감안할 때 순수 실리카 에어로겔의 적외 방사에 의한 고온 열전도도의 증가를 억제하기 위한 불투명화제로 티타니아 첨가가 효과적임을 알 수 있었다.

5. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 에어로겔은 열처리시 유기종들의 산화에 의해 6% 정도의 중량감소만을 보였으며 600°C 까지 열처리하여도 밀도와 기공율이 각각 0.24 g/cm^3 와 89.5%로 거의 변화가 없는 점으로 보아 열적 안정성이 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 95-0300-14-01-3)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. H. D. Gesser and P. C. Goswami, "Aerogels and Related Porous Materials," *Chem. Rev.*, **89**, 765 (1989).
2. J. Fricke and A. Emmertling, "Aerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2027 (1992).
3. G. M. Pajonk, "Catalytic Aerogels," *Catalysis Today*, **35**, 319 (1997).
4. S. H. Hyun, J. J. Kim, D. J. Kim, M. H. Jo and H. H. Park, "Ultralow Dielectric Properties of SiO_2 Aerogel Thin Films," *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**(3), 314 (1997).
5. E. Schneiber, E. Boy and K. Bertsch, "Aerogel as a Transparent Thermal Insulation Material for Buildings," pp.133 in Aerogels, Proceedings of the 1st International Symposium, Wrzburg, Fed. Rep. of Germany September 23-25 (1985).
6. Svend Svendsen, "Solar Collector with Monolith Silica Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 241 (1992).
7. E. Hmmer, X. Lu, Th. Rettelbach and J. Fricke, "Heat Transfer in Opacified Aerogel Powders," *ibid.*, **145**, 211 (1992).
8. S. H. Hyun, C. H. Lee, D. J. Kim and D. J. Seung, "Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Pure/Opacified Silica Aerogels," *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**(9), 969 (1997).
9. Daehee Lee, Peter C. Stevens, Shou Quan Zeng and Arlon J. Hunt, "Thermal Characterization of Carbon-Opacified Silica Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 285 (1995).
10. J. Kuhn, T. Gleissner, M. C. Arduini-Schuster, S. Korder and J. Fricke, "Intergration of Mineral Powders into SiO_2 Aerogels," *ibide.*, **186**, 291 (1995).
11. J. Wang, J. Kuhn and X. Lu, "Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO_2 Powder and Ceramic Fibers," *ibide.*, **186**, 296 (1995).
12. D. C. M. Dutoit, M. Schneider and A. Baiker, "Titania-Silica Mixed Oxides: 1. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties," *J. Catalysis*, **153**, 165 (1995).
13. H. Tamon, T. Sone, M. Mikami and M. Okazaki, "Preparation and Characterization of Silica-Titania and Silica-Alumina Aerogels," *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 493 (1997).
14. J. B. Miller, S. T. Johnston and E. I. Ko, "Effect of Prehydrolysis on the Textural and Catalytic Properties of Titania-Silica Aerogels," *J. Catalysis*, **150**, 311 (1994).
15. D. J. Kim and S. H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(5) 485 (1996).
16. 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 (1992).
17. Bulent E. Yoldas, "Formation of Titania-Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization," *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 81 (1980).