HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 4, August, 1997, pp. 552-556
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

솔-젤 공정과 초임계 건조에 의한 물유리로부터 투명 에어로젤의 제조

안상현 · 김선영 · 이건홍* · 배성렬** · 유기풍†

서강대학교 화학공학과
*포항공과대학교 화학공학과
**한양대학교 화학공학과
(1997년 1월 29일 접수, 1997년 6월 11일 채택)

Manufacturing Ultraporous Transparent Aerogel from Water Glass by Sol-Gel Processing and Supercritical Drying

Sang Hyun Ahn, Sun Young Kim, Kun Hong Lee*, Seong Youl Bae and Ki-Pung Yoo†**

Department of Chemical Engineering, Sogang University, CPO Box 1142, Seoul 121-742, Korea
**Department of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea*
(Received 29 January 1997; accepted 11 June 1997)

요 약

솔-젤 공정과 저온 초임계 이산화탄소 건조를 통하여 물유리로부터 저가의 투명 초다공성 에어로젤을 제조하였다. 물유리 원료에 일정량의 물을 첨가하여 희석시킨 후 교반하면서 염산이나 황산 촉매를 첨가하고 밀도를 조정하기 위하여 알코올 등의 희석제를 가하여 졸화한 후 40 ℃에서 젤화하여 습윤젤을 얻어내었다. 물을 첨가하여 습윤젤 기공내에 존재하는 염 등의 잔여물을 제거하고, 다시 물을 알코올로 치환시켜 정제된 습윤젤을 얻어내었다. 습윤젤의 건조시 미세 기공이 파괴되는 것을 방지하기 위하여 초임계 이산화탄소를 사용하여 건조시켜 에어로젤을 얻었다. 건조후의 에어로젤은 친수성을 띄고 있어 공기 중에 노출시 습기로 인하여 기공이 파괴되는 것을 관찰하였으며 이를 예방하기 위하여 메탄올을 사용한 메톡시화 반응을 거쳐 소수성의 에어로젤로 안정화하였다. 다양한 조건하의 실험을 통하여 습윤젤의 제조시 첨가된 산과 희석제의 양이 젤화시간에 미치는 영향을 평가하였다. 또, 건조된 에어로젤의 밀도, FTIR, TGA, UV 투과도 등의 분석을 통하여 조업 조건에 따른 에어로젤의 물리적인 특성을 분석하였다. 본 연구에서 제조된 에어로젤의 최저 밀도는 0.057 g/cm^{3}으로 저가의 투명 초단열 신소재로서의 가능성을 확인하였다.

Abstract— Utilizing sol-gel processing and supercritical CO_2 drying, low-price transparent aerogel was synthesized from waterglass. By adding water the feed waterglass was diluted and subsequently the aqueous waterglass sol liquor was obtained by mixing and adding hydrochloric acid or sulfuric acid as a catalyst and alcohol as a diluent. The wet waterglass gel was then obtained by gelating the sol liquor in an oven at 313.15 K. Purified wet gel was obtained by removing the residual salts in the open pores of the wet gel by water and by substituting the water in the pores by alcohol. The wet gel is in general extremely porous and fragile. Thus, to prevent the destruction of the pores, supercritical CO_2 drying was employed to obtain dried aerogel. The hydrophilic nature of the dried aerogel was stabilized as hydrophobic by the surface methoxy with methanol to prevent destruction of the pores of the gel by moisture in the air. The effects of different type of acids and diluent on the gelation time and on the physical properties of the dried aerogel were quantitatively evaluated by the measurement of density and such analysis as FTIR, TGA, and UV transmitivity. The lowest density obtained in the present work was 0.057 g/cm^3 and accordingly we found that the waterglass aerogel can be a cheap but valuable new material for transparent thermal insulation.

Key words: Aerogel, Water Glass, Sol-Gel Process, Supercritical Drying

1. 서 론

신소재로서 주목받고 있는 무기계 에어로젤은 높은 다공성, 넓은 표면적, 낮은 밀도, 투명성 등 특이한 물리적 성질로 인해 초단열이 요구되는 분야, 촉매의 담체, 고 에너지 물리, 살충제 등의 분야에 높은 응용잠재력을 갖고 있다. 에어로젤의 기본원료성분으로는 알루미나, 텅스텐 등의 무기물로부터 셀룰로스, 젤라틴 등 다양한 물질들이 사용될 수 있다. 에어로젤은 솔-젤 공정을 이용하여 습윤젤을

제조하고 건조시 미세기공의 파괴를 방지하기 위하여 초임계 유체를 이용하여 건조하여 얻어지는 소재이다. 일반적으로 출발물질에 따라서 실리카 분말을 사용하는 콜로이드계와 TEOS(tetraethylorthosilicate), TMOS(tetramethylorthosilicate) 같은 금속알콕사이드(alkoxide)를 사용하는 종류로 분류되며 현재로는 금속알콕사이드를 원료로 하는 에어로겔이 높은 관심을 받고 있다[1, 2]. 솔-겔 공정은 분자단위까지의 순도와 균일성을 갖는 에어로겔 제품을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있으며 액상 제조법이기 때문에 생산성이 높고 원하는 제품의 조성 및 구조 등을 자유롭게 조절할 수 있으며 대부분의 공정이 저온에서 이루어지기 때문에 제조 경비를 절감할 수 있다. 현재 초다공성 에어로겔의 제조에 사용되고 있는 금속알콕사이드계의 TEOS, TMOS 등은 원료가격이 비싼 문제를 갖고 있다. 이론적으로는 금속알콕사이드계의 원료 대신 저가의 물유리(Na_2SiO_3, sodium silicate)를 이용하여 제조할 수 있으나 습윤겔의 제조시 겔화반응에 매우 오랜 시간이 걸리는 단점이 있는 것으로 보고되고 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 금속 알콕사이드계 원료를 물유리로 대체하면서 동시에 단시간내에 겔화하여 습윤겔을 제조하는 공정을 제안하고자 하였다.

2. 에어로겔 제조의 이론적 배경

에어로겔의 제조 공정은 출발물질로부터 겔을 만드는 솔-겔 공정과 습윤겔의 용매를 추출하는 초임계 건조 공정으로 크게 나눌 수 있다. 일반적인 실리콘 알콕사이드 솔-겔 공정은 산성 분위기하에서는 가수분해가 빠르게 진행되며, 염기성 분위기하에서는 축중합이 빠르게 진행되어 가수분해 반응과 축중합 반응을 거쳐 얻어낸 알코올 겔을 기본물질로 삼고 있다. 솔-겔 공정의 주요 변수는 알콕실란 용액의 종류, 물/Si 비율[4], 그리고 반응 용액의 pH[5] 등이며, 특히 반응 용액의 pH는 가수분해와 축중합 반응속도와 반응 메카니즘의 변화를 가능하게 하며 Scherer[1] 그리고 Iler[6] 등에 의하여 발표된 바 있다.

습윤겔의 건조방법으로 일반적인 증발건조법을 이용하면 기-액 계면에서 생기는 모세관 힘에 의한 겔의 수축과 균열이 발생하는 문제가 발생한다. 따라서 본 연구에서는 겔의 파괴를 방지하기 위하여 기-액 계면을 갖지 않는 초임계 유체 건조방법을 선택하였다. 본 연구에서는 임계온도와 압력이 31.1 ℃, 7.376 MPa인 이산화탄소를 초임계 유체로 사용하였다. 그런데 물유리의 경우 화학식을 살펴보면 다음의 겔화 반응식 (1)에서 (3)과 같이 염과 물 등의 반응생성물을 갖는다.

$$Na_2SiO_3+H_2O+2HCl \rightarrow Si(OH)_4+2NaCl \quad (1)$$

$$Na_2SiO_3+H_2O+H_2SO_4 \rightarrow Si(OH)_4+Na_2SO_4 \quad (2)$$

$$Si(OH)_4+Si(OH)_4 \rightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3+H_2O \quad (3)$$

염과 물은 이산화탄소와 상용성이 나빠서 이산화탄소를 이용하여 겔을 건조하면 미세 기공들이 파괴되고 수축이 일어나 밀도가 높고 불투명한 불량한 에어로겔이 얻어진다. 따라서 건조공정에 앞서 염을 제거하고 기공내에 남아있는 물을 다른 유기용매로 반드시 치환하여야 하는 근본 문제를 안고 있다.

그러나 이산화탄소를 이용하면 35 ℃에서도 건조가 가능하며, 유기용매를 초임계 유체로 사용하는 경우는 이들이 갖는 높은 임계 온도로 인하여 통상 300 ℃ 이상의 온도에서 조업하여야 하는 문제를 안고 있다. 따라서 이산화탄소를 이용하는 경우에는 에너지 소모가 적고, 공정 장치가 단순하며, 폭발의 위험성이 없는 공정의 안전 운전 등의 장점을 갖는다[7]. 그러나 겔의 건조 후 표면에 -OH기가 잔류하게 되며 이로 인하여 친수성의 에어로겔이 되어 수분과의 접촉에 취약한 제약을 갖는다.

따라서, 이산화탄소를 이용하여 저온 초임계 건조 공정으로 제조된 친수성 에어로겔을 수분과의 접촉에 대하여 안정성을 갖게 하기 위하여 겔의 표면에서 식 (4)와 같은 메톡시(methoxy)화 반응[8]을 통하여 소수성의 에어로겔로 전환시켜야 하는 부수적인 공정이 필요하다.

$$SiOH+CH_3OH \rightarrow SiOCH_3+H_2O \quad (4)$$

소수성 표면처리 반응에 이용되는 알코올로는 메탄올, 에탄올 등을 사용할 수 있으며, 에어로겔 표면의 -OH기와 반응하여 소수성 작용기를 생성하는 다른 화학 물질도 사용할 수 있다. 표면처리 온도는 사용되는 용매의 증발온도보다 높게 유지하여 응축에 의한 균열을 방지하여야 한다.

3. 실 험

물유리로부터 투명 다공성 에어로겔을 제조하는 공정은 습윤겔의 제조, 용매 치환, 초임계 건조, 표면처리 등의 4단계 단위로 구성된다. 또한, 얻어진 실험결과에 대한 분석은 FTIR(Mattson, POLARIS), TGA(Du pont 910), UV-VIS(Shimadzu UV-265) 투과도 분석기 등을 사용하여 물리적인 특성을 평가하였다.

3-1. 습윤겔의 제조

시약급의 물유리는 점도가 크고 대기 중에 노출되면 쉽게 고화(solidification)되어 굳어 버리기 때문에 밀도 등을 낮추는 전처리 과정이 필요하였다. 본 실험에서는 70 ℃ 항온수조에서 물유리 1에 물 2의 부피비율로 완전히 녹여 희석한 것을 원료로 사용하였다. 실험에서 사용한 물유리는 일본 Wako사 제품으로 성분은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

상온하에서 전처리된 물유리가 들어있는 비이커를 서서히 교반하면서 졸 및 겔화에 필요한 촉매로 산용액을 가하고 이어 밀도 조절을 위한 희석제로 메탄올 또는 에탄올을 일정량 첨가하여 함께 교반하였다. 균일하게 혼합된 졸 용액을 직경 3 cm, 높이 5 cm의 원통형 폴리에틸렌 몰드에 부어 40 ℃ 항온조에 넣어 일정시간 방치하여 습윤상태의 겔을 제조하였다. 실험의 주요 변수로 촉매의 종류와 양 그리고 희석제의 종류와 양이 겔화 시간에 미치는 영향을 분석하였다.

3-2. 용매치환 공정

습윤겔의 미세기공내에는 희석제로 넣어 준 물, 미반응된 물 그리고 겔화 반응으로 생성된 염이 존재하게 된다. 염과 물은 동시에 함께 제거할 수 없기 때문에 먼저 물로 염을 완전히 제거한 후에 95 % 알코올을 사용하여 물을 알코올로 완전히 치환시켜 준다. 이때 사용하는 알코올은 메탄올이나 에탄올 모두 가능하며, 물의 치환 여부는 용액을 기체 크로마토그래피(HP 5890 series II)로 분석하였으며 검출기는 TCD를 사용하였다.

3-3. 건조 및 표면처리 공정

투시창이 부착된 고압 초임계 반응기에 습윤겔을 넣고 고압 액체펌프(Milton Roy miniPump 92014801)를 이용하여 액체 이산화탄소를 공급한 후 0.5 ℃/min으로 35 ℃까지 온도를 올리며 압력조절기

Table 1. Composition of water glass used in this work

Substance	Amount contained(wt%)				Density
	SiO_2	Na_2O	H_2O	SiO_2/Na_2O	(g/cm^3)
Sodium silicate solution	35-38	17-19	52-57	2.06-2.31	1.7

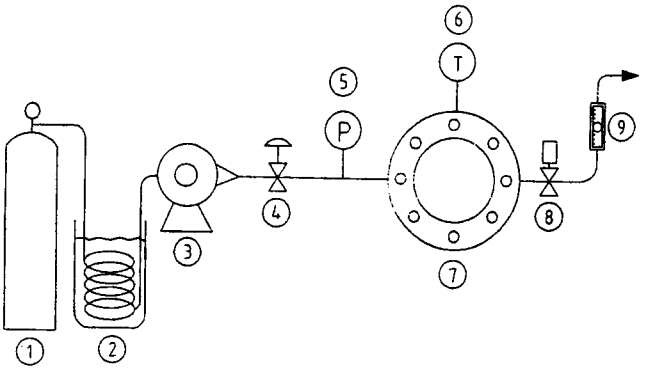

Fig. 1. Schematic diagram of drying apparatus.

① CO_2 bomb ② Cooler
③ Liquid pump ④ Check valve
⑤ Pressure gauge ⑥ Temperature controller
⑦ View cell ⑧ Pressure regulator
⑨ Mass flow-meter

를 이용하여 이산화탄소를 방출하며 7.5 MPa 정도의 초임계 상태를 유지하게 된다. 일정시간 후 온도는 35 ℃를 유지한 상태에서 천천히 이산화탄소를 방출하여 상압에 이르게 하여 건조를 수행하였으며, 건조공정 실험의 개략도를 Fig. 1에 제시하였다.

본 실험에서는 일반적인 상압 기상 반응법에 의한 표면처리 대신, 중압용 회분식 반응기를 이용하여 상압보다 높은 압력에서 반응을 수행하였다. 반응기에 액체 메탄올과 에어로젤이 직접 접촉이 일어나지 않도록 하면서 이들을 함께 넣고 밀봉한 후 가열하여 압력과 온도를 올리도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

습윤젤내의 염은 상온에서 500 ml의 물로 48시간 동안 치환시켜 제거하였으며, 염을 완전히 제거시킨 후에 다시 습윤젤내의 물을 95 %의 메탄올 또는 에탄올로 30시간 동안 치환시켰다. 이때 염이 물로 완전히 제거되지 않았을 경우 젤 내부에서 염이 석출되는 것을

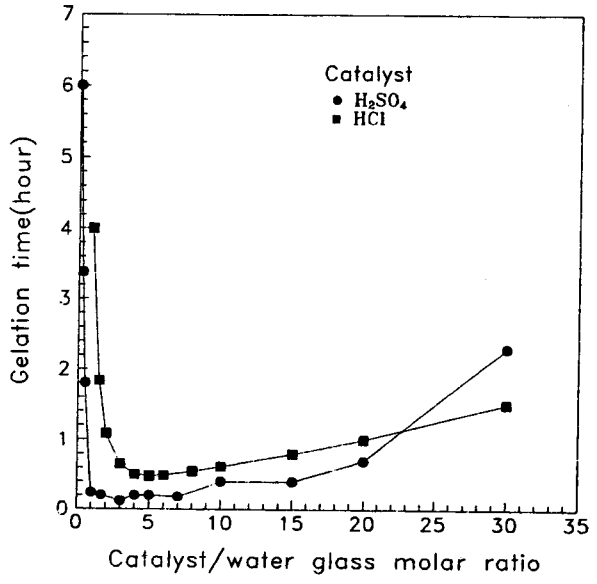

Fig. 2. Dependence of gelation time on HCl catalyst and H_2SO_4 catalyst.

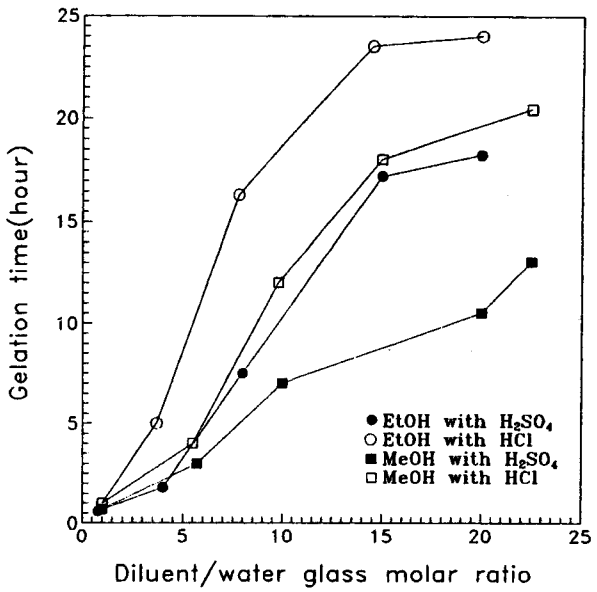

Fig. 3. Dependence of gelation time on EtOH diluent and MeOH diluent with 10 ml H_2SO_4 and 10 ml HCl catalyst.

육안으로 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 40 ℃에서 촉매의 종류와 양을 변화시키면서 경사법을 이용하여 젤화시간을 측정한 결과이다. 황산과 염산 촉매 모두 물유리에 대한 몰비가 증가할수록 젤화시간이 감소하다가 서서히 증가하는 경향을 보이고 있었다. 황산이 염산보다 젤화가 빠르게 일어나는 경향이 있었으며, 최소 젤화시간은 황산이 몰비가 3일 때 9분이었으며, 염산은 몰비가 5일 때 29분에 젤화가 이루어지는 것으로 확인되었다.

Fig. 3은 97 wt% 황산용액 10 ml와 37 wt% 염산용액 10 ml를 각각 산 촉매를 조건으로 하여 희석제를 에탄올과 메탄올로 사용했을 때의 젤화시간 변화를 나타낸 것이다. 희석제의 비율이 증가하면서 젤화시간은 증가하며 메탄올의 경우가 에탄올 보다 젤화가 빠르게 이루지는 경향을 보이고 있다. 또한 황산을 촉매로 사용하는 경우 염산보다 젤화시간이 적게 걸리는데 이는 Fig. 2에서와 같은 경향을 보이고 있다.

Fig. 4는 물유리와 희석제 등의 전체 혼합용액내의 SiO_2 질량을 전체

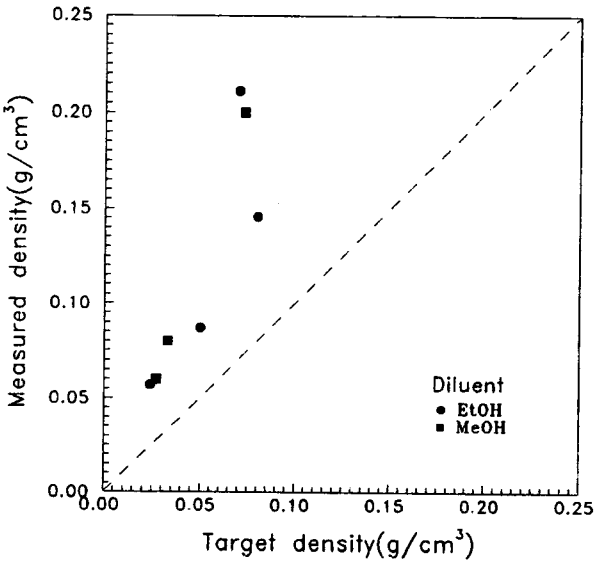

Fig. 4. Comparison measured densities with target densities for EtOH and MeOH diluent.

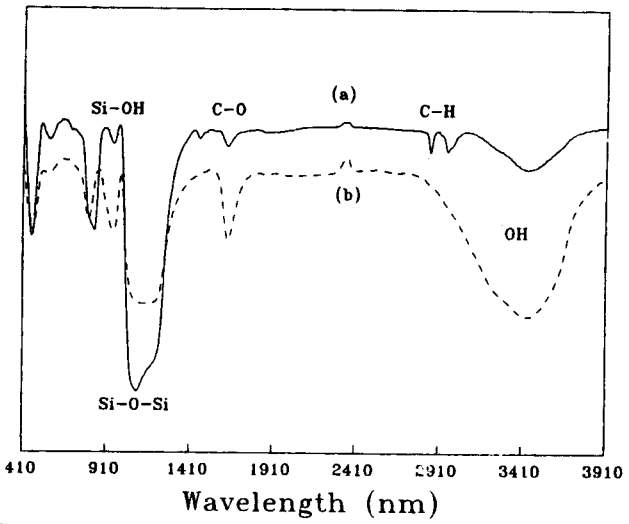

Fig. 5. FTIR spectra of surface modified aerogel (a) and unmodified aerogel (b).

혼합용액의 부피로 나눈 것을 목표밀도로 정의하였다. 희석제 양의 변화로 목표밀도를 조절하였으며, 최종적으로 건조되어 얻어진 에어로겔 밀도와의 상관관계를 나타낸 것이다. 전반적으로 건조과정에서 겔이 수축하여 목표밀도보다 2-3배 정도로 밀도가 증가하였으며, 알코올류 희석제인 에탄올과 메탄올 차이의 영향은 없는 것으로 나타났다.

메톡시화 반응으로 표면처리한 결과의 알킬기 치환정도를 알아보기 위하여 에어로겔 분말과 KBr 분말을 혼합하여 직경 13.5 mm의 원판형 펠레트(pellet)으로 가공한 시료를 FTIR 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 실선 (a)는 표면 처리를 한 경우의 것이며 점선 (b)는 표면처리를 하지 않은 시료에 대한 분석 결과이다. 실선 (a)의 경우 점선 (b)와 다르게 파장 1,410 nm와 2,910 nm 대에서 C-H의 피크가 있고, 파장 910 nm 부근에서 Si-OH 피크가 점선 (b)에 비해 현저히 작게 나타나고 있다. 파장 1,113 nm 부근은 Si-O-Si 결합에 대한 피크가 나타나고 있으며, 파장 1,696 nm 부근에서 C-O의 결합 피크가 나타나고 있다. 파장 3,410 nm에서 점선 (b)에서는 -OH 결합에 대한 피크가 보이고 있는데, 표면 처리를 한 실선 (a)의 경우에는 이와 같은 현상이 적게 나타나고 있다. 이로부터 에어로겔의 메톡시 표면처리에 의하여 에어로겔 표면의 -OH기 메틸기로 치환이 되었

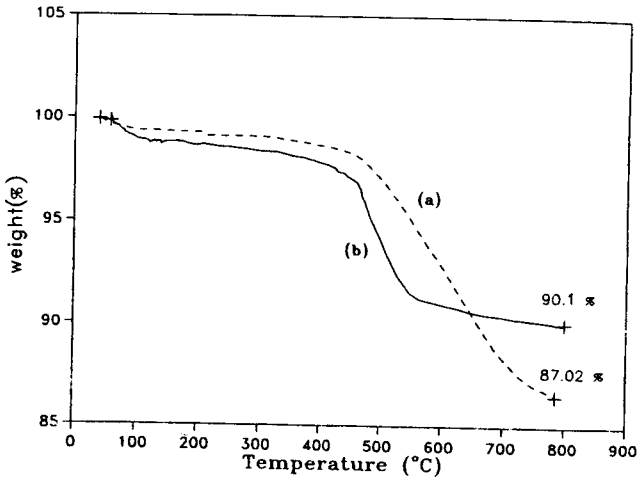

Fig. 6. TGA curves of two different surface modified aerogels: 180 ℃ and 3 hrs at 1.3 MPa (a) and 180 ℃ and 6 hrs at 0.1 MPa (b).

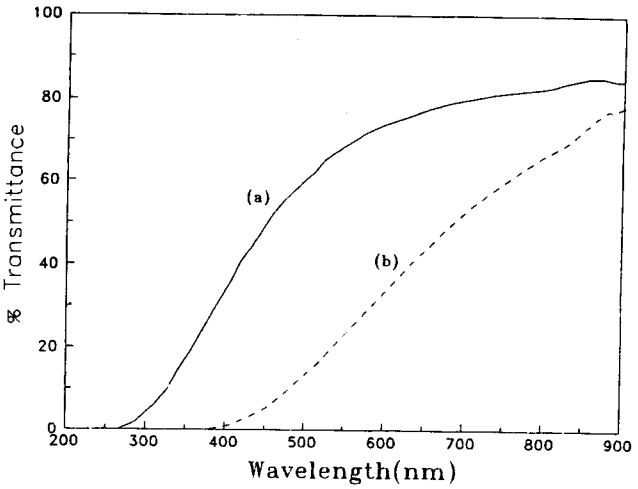

Fig. 7. UV-VIS transmittance spectra for 0.5 cm thick TMOS (a) and water glass aerogel (b).

음을 알 수 있다.

Fig. 6은 열 중량분석 실험의 결과로 승온속도는 10 ℃/min이며 동반기체는 질소를 사용하였으며 유속은 50 ml/min 이었다. 상압 기상반응법에 의해 온도 180 ℃에서 6시간 동안 표면 처리한 에어로겔 시료의 열 중량 분석결과를 실선 (b)에 나타내었으며 온도 180 ℃에서 메탄올 증기압 1.3 MPa로 3시간 고압 기상반응으로 표면처리 후 열 중량 분석결과를 점선 (a)로 나타낸 것이다. 중량 변화율로부터 고압 기상반응의 경우 약 12.9 %의 메톡시화가 일어났고, 상압 기상반응의 경우 약 9.9 %의 메톡시화가 된 것으로 분석된다. 적은 표면처리 시간에도 불구하고 압력의 영향을 받은 경우 좋은 결과를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 물유리로 제조한 에어로겔의 투명성을 보기 위한 UV-VIS 투과 스펙트럼(transmittance spectra) 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 실선 (a)는 TMOS로 제조된 에어로겔에 대한 분석 결과이며, 점선 (b)는 물유리를 사용하여 제조된 에어로겔의 결과이다. 그림에서 보면 물유리로 제조한 경우 투명성에서 TMOS로 제조했을 때보다 다소 떨어지지만 육안으로 투명성을 확인할 수 있다. 물유리의 경우 TMOS를 이용하는 공정에 비하여 염이 제거되어야 하며 불순물과 용매치환 공정이 추가되기 때문에 투명성이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 이상의 과정이 완벽히 이루어지지 않는 경우에는 유백색으로 완전히 불투명하며 균열이 발생하였다.

5. 결 론

물유리를 이용하여 밀도 0.057-0.23 g/cm^3 범위의 투명한 에어로겔을 제조하는 방법을 제안하였다. 40 ℃에서 황산/물유리 몰비가 3일 때 최소 겔화시간은 9분이었으며, 40 ℃에서 염산/물유리 몰비가 5일 때 최소 겔화시간은 29분이었다. 또한 염산이나 황산촉매 두 경우 모두 메탄올을 희석제로 사용하는 경우가 에탄올을 사용하는 경우보다 겔화가 빠르게 일어났다. 표면처리 반응시 회분식 반응기를 이용하여 고압 기상반응을 시킨 결과가 상압 기상반응보다 적은 시간에도 많은 양의 메톡시화를 시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press, CA(1990).

2. Hunt, A. J. and Russo, R. E.: *J. of Non-Cryst. Solids,* **86**, 219 (1986).
3. Kistler, S. S.: *Nature,* **127**, 741(1931).
4. Brinker, C. J. and Keefer, K. D.: *J. of Non-Cryst. Solids,* **48**, 47 (1982).
5. Brinker, C. J., Drotning, D. W. and Scherer, G. W.: "A Comparison between the Densification Kinetics of Colloidal and Polymeric Silica Gels", Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R.,(Eds), "Better Ceramics through Chemistry I", p.25(1984).
6. Iler, R. K.: "Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, NY(1978).
7. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston(1994).
8. Mertens, G. and Fripiat, J. J.: *J. of Colloid Interface Sci.,* **42**, 169 (1973).