

개선된 두 단계 솔-젤공정과 저온 초임계 건조를 이용한 투명한 소수성 저밀도 실리카 에어로젤의 제조

김선영 · 이건홍* · 배성렬** · 유기풍†

서강대학교 화학공학과

*포항공과대학교 화학공학과

**한양대학교 화학공학과

(1997년 11월 10일 접수, 1998년 2월 20일 채택)

Synthesis of Transparent Hydrophobic Low-Density Silica Aerogel by Modified Two-Step Sol-Gel Processing and Low Temperature Supercritical Drying

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

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul, Korea

*Department of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea

(Received 10 November 1997; accepted 20 February 1998)

요 약

저밀도 실리카 에어로젤은 두 단계 솔-젤공정에서 습윤젤을 제조하고 이를 초임계 유체를 이용한 건조공정을 거쳐서 얻어진다. 첫 번째 솔-젤공정 단계에서는 상호 불용성인 TMOS와 물에 알코올과 산성 촉매를 첨가하여 가수분해 반응을 시킨 후 알코올을 증류법으로 제거한다. 두 번째 단계에서는 비알코올성 희석용매와 염기성 촉매를 첨가하여 중합반응을 시켜서 습윤젤을 제조한다. 본 연구에서는 알코올을 첨가하지 않고 TMOS, 물 그리고 HCl 혼합용액이 균일한 단일상을 이루는 상거동 영역을 찾아내어 직접 가수분해시킨 후 알코올의 제거없이 직접 중합하는 단순화된 두 단계 솔-젤공정을 개발하였다. 단순화된 공정으로 제조된 습윤젤을 직접 초임계 이산화탄소를 이용하여 40 °C, 8 MPa에서 건조하여 실리카 에어로젤을 얻어내었다. 또한 초임계 이산화탄소 건조로 얻어낸 친수성 에어로젤을 180 °C에서 메톡시화 반응으로 표면을 소수성으로 안정화시켰다. 이 결과 밀도 0.03 g/cm³의 투명한 소수성의 실리카 에어로젤을 제조할 수 있었다.

Abstract—Ultra-low density silica aerogel is synthesized through a two-step sol-gel processing and supercritical fluid drying. However, in existing two-step sol-gel processing, a wet gel is obtained by complicated steps: addition of alcohol as a cosolvent to the mutually immiscible TMOS and water solution; hydrolysis of under acidic solution(i.e., HCl); separation of alcohol by distillation; dilution of the mother liquor by a diluent such as acetone; and polymerisation to obtain wet gel. In the present study, a new simplified two-step sol-gel processing is proposed. First, through a phase behavior study for the ternary solution containing TMOS, water and acid, a condition which becomes a homogeneous single phase was searched. With this solution, hydrolysis is performed. Thus, the separation step of alcohol can be eliminated without adding alcohol. The wet gel which was obtained by the new process was directly dried to obtain the aerogel by SC CO₂ at 40 °C and 8 MPa. In general, the aerogel obtained by the low-temperature supercritical carbon dioxide drying is extremely hydrophilic and easily destructed by moisture. However, by a methoxylation of the surface of the aerogel with methanol at 180 °C, hydrophobic aerogel can be made. For most cases, the density of the aerogels obtained in this work stays below 0.03 g/cm³.

Key words : Silica Aerogel, Supercritical Drying, Sol-Gel, Surface Modification

1. 서 론

에어로젤은 1930년대에 Kistler[1]가 물유리(water glass)를 이용하

여 습윤젤을 제조하고, 초임계 유체를 이용하여 습윤젤 내부의 액체 성분을 미세구조 파괴없이 제거하여 제조하는데 성공하였다. 일반적으로 에어로젤은 푸른빛을 발하며, 투명성, 다공성, 경량성 그리고 초단열성 등의 독특한 물성을 갖고 있으며 이를 Table 1에 요약하였다. 이와 같은 독특한 물성으로 인하여 재료, 물리, 화학, 전자, 그리

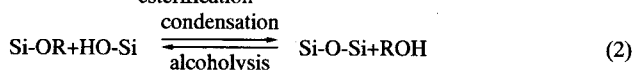
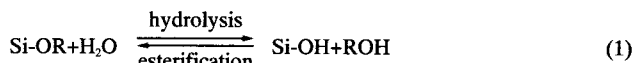
†E-mail : kpyoo@ccs.sogang.ac.kr

Table 1. Physical properties of silica aerogels

Property	Value	Comments
Apparent density	0.003-0.35 g/cm ³	Most common density is 0.1 g/cm ³
Internal surface area	600-1,000 m ² /g	As determined by nitrogen adsorption/desorption
%solids	0.13-15 %	Typically 5 % (95 % free space)
Mean pore diameter	~20 nm	As determined by nitrogen adsorption/desorption (varies with density)
Primary particle diameter	2-5 nm	Determined by electron microscopy
Index of refraction	1.0-1.05	Very low for a solid material
Thermal tolerance	to 500 °C	Shrinkage begins slowly at 500 °C, melting point is >1,200 °C
Coefficient of thermal expansion	2.0-4.0 × 10 ⁻⁶	Determined using ultrasonic methods
Poisson's ratio	0.2	Independent of density
Young's modulus	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷ N/m ²	Very small compared to dense silica
Tensile strength	16 kPa	For density=0.1 g/cm ³
Fracture toughness	-0.8 kPa · m ^{1/2}	For density=0.1 g/cm ³ , determined by 3-point bending
Dielectric constant	~1.1	For density=0.1 g/cm ³ , very low for a solid material
Sound velocity through the medium	100 m/s	For density=0.07 g/cm ³ , one of the lowest velocities for a solid material

고 최근에는 화성 탐사선의 단열재로 항공우주 등의 다양한 분야에서 첨단 신소재로 활용되고 있다. 에어로겔의 제조과정은 솔-겔공정을 이용하여 습윤겔(wet gel)을 제조하며, 이를 초임계 유체 건조공정(supercritical fluid drying process)을 이용하여 습윤겔을 건조하는 두 개의 개별공정으로 이루어지며, 추가로 에어로겔의 표면처리 공정을 거칠 수 있다.

습윤겔(wet gel)을 제조하는 일반적인 솔-겔공정은 다음과 같이 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide)의 가수분해와 축중합반응을 거쳐서 알코겔(alcogel)을 얻어내는 것이다[2]. 원료로는 실리콘만이 아니라 알루미늄 알콕사이드[3] 등 다양한 물질을 사용할 수 있으며 습윤겔 이외에 입자나 섬유상[4]을 제조할 수 있다.



반응은 산성(acidic) 분위기에서는 가수분해가 빠르게 진행되며, 반대로 염기성(base) 분위기 하에서는 축중합반응이 빠르게 진행된다. 이와 같은 실리콘의 솔-겔공정은 tetra-alkoxysilane, 물, 산성 또는 염기성 촉매 그리고 알코올을 출발원료 물질로 삼는다. 그러나 alkoxysilane과 물은 상호 불용성이므로 액-액 계면을 형성하여 반응이 계면에서만 매우 느리게 진행된다. 이를 해결하기 위하여 공통용매(mutual solvent)로 작용하는 알코올을 첨가하여 두 용액이 잘 섞이도록 하며, 또한 에어로겔의 밀도조절을 위한 희석용매의 역할도 한다. 이상의 모든 반응용액을 함께 섞어서 산 또는 염기성 촉매 가운데서 하나의 분위기를 택하여 반응을 시키는 공정이 일반적인 솔-겔공정이다. 가수분해반응이 먼저 시작되면, 부산물로서 물과 알코올이 생성되며 축중합반응도 동시에 진행된다. 반응이 진행됨에 따라서 단량체(monomers)들이 클러스터(cluster)를 형성하여 상호교차 결합성장을 하여 최종적으로 겔이 형성되며, 또한 숙성(aging)을 통하여 강도가 높아진다[5].

솔-겔공정의 주요변수는 alkoxysilane 용액의 종류, H₂O/Si 비율[6], 그리고 반응용액의 pH[7] 등이다. 특히 반응용액의 pH 변화효과는 가수분해와 축중합반응의 반응속도를 변화시킬 수 있으며 또한 반응기구(reaction mechanism)의 조절도 가능하다. pH-2.0 근처의 산 분위기에서는 가수분해 반응이 빠르게 일어나므로 Si-OH 단량체들이 주로 생성된다. 이들은 비교적 가치가 적게 발달한 고분자 형태의 클러스터-클러스터 성장에 의하여 느리게 중합반응을 하여

겔화가 일어난다. 이와 같이 산 분위기 하에서 겔은 고분자 형태의 미세구조를 이루며 이들은 건조과정에서 염기 분위기에서 생성된 겔보다도 수축이 많이 일어난다. pH-9.0 근처의 염기 분위기에서는 중합반응이 보다 빠르게 일어나므로 새로운 생성되는 단량체들은 빠르게 없어진다. 이러한 조건에서는 단량체-클러스터 성장에 의하여 가치가 매우 발달한 형태로 성장을 하게 된다. 염기 분위기에서 생성된 겔의 미세구조는 콜로이드(colloidal) 형태를 이루게 된다. 이와 같은 한단계 솔-겔공정에서 저밀도의 에어로겔을 얻기 위해서는 과량의 알코올을 넣어서 실리콘을 희석시켜야 한다. 그러나 과량의 알코올이 존재하는 경우에는 에스테르화와 알코올 분해반응이 선호되어 겔의 형성을 방해하여 겔화가 일어나기 매우 어렵다. 겔화가 일어난다 하여도 매우 오랜 시간이 걸리며, 이로 인하여 겔이 불투명해지고 파괴되는 단점이 있다.

한편, 솔-겔공정을 통하여 얻어진 습윤겔의 내부에는 겔화공정에서 사용된 희석 용매를 비롯하여 미량의 물 및 알코올 등이 액상으로 잔류하고 있다. 이러한 습윤겔을 건조하는 방법은 크게 두 가지로 일반적인 용매 증발법과 초임계 유체 추출법으로 나눌 수 있다. 용매 증발법의 경우에는 미세기공에서 용매가 증발함에 따라서 기-액계면이 겔의 내부로 이동해 가며 커다란 모세관력이 작용하게 되어 겔이 수축되며 균열이 발생하므로 세심한 주의와 장시간의 증발과정이 요구된다. 또한 용매 증발법을 통하여 얻어진 겔은 수축이 심하게 발생하여 밀도가 높은 물질이 되어 다공성 구조를 갖지 못하는 제로겔(xerogel)이 된다.

초임계 유체 건조방법은 초임계 유체를 이용하여 습윤겔내의 잔류용액을 제거하는 것이다. 초임계 유체의 특성은 물질의 임계온도와 임계압력 이상의 상태에서 액체와 기체의 두 가지 특성을 모두 갖고 있는 중간적인 유체로서 용해능력이 매우 높다[8]. 초임계 유체를 이용하여 습윤겔내의 잔류용액을 제거하는 경우에는 기-액계면이 없으므로 모세관력으로 인한 겔의 수축을 방지할 수 있어서 다공성 저밀도 에어로겔을 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 솔-겔공정과 초임계 건조공정을 개선하여 새로운 공정을 개발하여 투명한 저밀도의 실리콘 에어로겔을 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

2. 이 론

초 저밀도의 투명한 양질의 에어로겔을 제조하기에는 한 단계 솔-

젤공정 방법으로는 한계가 있다. 따라서 이를 개선하기 위하여 1982년에 Brinker[6]가 두 단계 솔-젤공정을 제안하였다. 첫번째 단계에서는 산분위기 하에서 가수분해를 시키고 난 다음에 염기 분위기 하에서 중합반응을 시켜서 젤을 제조하는 것이다. 그러나 Brinker[6]의 방법은 두번째 단계에서 알코올을 희석용매로 사용하여 젤화 시간이 길어져 투명성이 상실되었다.

이후 1988년에 미국의 국립연구소 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)에서 새로운 두 단계 솔-젤공정[9, 10]을 개발하였다. LLNL에서 개발한 방법은 첫번째 단계에서 응축실리카(condensed silica)를 제조하고, 두번째 단계에서는 중합반응을 진행시킬 때 희석제로 비알코올성 용매를 사용하였다. 이들 방법의 특징은 반응용액들의 초 고순도화가 필수조건으로 정교한 분별증류장치를 이용하여 용액의 정제과정을 거쳐야 한다. 두번째는 초기 반응단계에서 alkoxy-silane용액, 물, 산(acid) 분위기 그리고 알코올을 첨가하여 환류(reflux)장치를 이용하여 환류를 시키면서 16시간 이상 반응을 시켜야 한다. 세번째는 초기 반응단계에서 넣어준 알코올과 반응에 의하여 생성된 알코올을 진공증발 건조기 등을 이용하여 제거하여야 한다. 이로써 응축실리카가 제조되고 이를 이용하여 염기 분위기에서 젤화반응을 유도한다는 것이다. 또한 제조된 습윤젤을 유기용매를 사용하는 고온 초임계 건조공정을 이용하여 초 저밀도의(10^{-2} ~ 10^{-3} g/cm³) 에어로젤을 제조하였다. 그러나 LLNL에서 개발한 솔-젤공정은 고가의 제조비용과 공정의 복잡성으로 인하여 향후 에어로젤의 상용화에 있어서 단점으로 작용한다.

한편, 습윤젤을 건조하는 초임계 건조공정에서는 초임계 유체상태를 유지하며 액상을 추출할 수 있는 용매를 선택하여야 한다는 것이다. 젤내에 잔류한 희석용매, 물 그리고 알코올 등 여러 성분으로 된 혼합물을 추출하여야 하므로 이에 적합한 추출용매를 선택하여야 한다. 일반적으로 젤내에 다량으로 들어있는 희석용매에 대하여 용해도가 좋은 유기용매를 초임계 유체로 사용할 경우 최소한 200 °C 이상의 온도에서 초임계 건조공정이 진행되어야 한다. 대표적인 고온 초임계 용매인 메탄올의 임계온도는 240 °C이며 임계압력은 8.09 MPa이다. 그러나 실제 습윤젤내에는 희석용매 외에도 물 등을 비롯한 미 반응액체 혼합물들이 존재하고 있으므로 실제 조업조건을 300 °C, 13 MPa 이상에서 건조를 수행하여야 한다. 일반적인 고온 초임계 건조공정 과정[11-13]은 먼저, 고압반응기(autoclave)에 초임계 용매로 이용할 액체용매를 채우고, 습윤젤을 용매속에 넣고 밀봉한다. 고압반응기를 승온속도 12-30 °C/h로 가열하여 300 °C까지 온도를 올리며, 승온시 압력상승은 압력조절기를 이용하여 13 MPa 정도로 유지한다. 일정시간 유지 후 시간당 2 MPa 정도씩 상압까지 감압하고 건조한 질소 가스를 고압반응기에 흘려보내며 반응을 상온까지 냉각시킨다.

고온 초임계 건조공정의 장점은 건조과정에서 젤의 수축이 비교적 적게 일어나므로 저밀도 에어로젤의 제조에 유리하며, 고온공정으로 인하여 에어로젤의 표면이 알킬화되어 소수성(hydrophobic)으로 변화하여 수분이 많은 대기 중이나 물에 방치하여도 수축되거나 파괴가 되지 않는다. 반면에 인화성이 강한 유기용매를 고온고압의 상태로 유지하며 조업을 함으로서 폭발의 위험성, 열 에너지의 소모, 가열과 냉각과정으로 인한 장시간의 조업으로 인하여 에어로젤이 파괴되는 등 대규모화와 경제성을 저하시키는 장애요인을 갖고 있다.

이와 같은 고온 건조공정을 대체하기 위하여 이산화탄소를 이용한 저온 초임계 건조공정에 관한 연구가 80년대 중반부터 미국의 LBL(Lawrence Berkeley Laboratory) 연구소를 중심으로 지속적인 연구가 수행되고 있다[14-16]. LBL에서 제안한 저온공정의 절차는 먼저, 습윤젤을 알코올 용액에 담그어 물을 비롯한 액체 이산화탄소와 불용성인 모든 액체를 치환한다. 다음에는 고압 반응기에 알코올

을 채우고, 여기에 습윤젤을 담그고 밀봉한다. 액체 이산화탄소를 공급하여 고압 반응기내의 알코올을 제거하며 습윤젤내의 알코올을 완전히 치환시킨다. 온도와 압력을 이산화탄소의 임계점 이상으로 올려서 일정시간을 유지한 후, 온도를 임계온도 이상으로 유지한 상태에서 천천히 이산화탄소를 방출시키며 상압까지 감압시킨다. 조업온도가 40 °C이하로 별도의 냉각과정 없이 바로 반응기에서 에어로젤을 꺼낼 수 있다.

이와 같이 이산화탄소를 이용한 저온 초임계 건조공정은 31 °C와 7.38 MPa에서도 조업이 가능하며 에너지 소비측면에서 효율적이며, 단순한 공정장치로 인하여 경제적이며, 그리고 폭발 또는 화재 등과 같은 위험으로부터도 비교적 안전하다. 그러나 단점으로는 습윤젤내에 잔류한 용액의 성분 중에서 이산화탄소와 용해성이 좋지 않은 성분들은 건조과정에서 이산화탄소와 액-액계면을 형성하며, 이로 인한 계면장력이 발생함으로 젤의 수축과 균열이 발생한다. 따라서 습윤젤내의 용액을 이산화탄소와 용해도가 좋은 용매로 치환을 하는 과정이 필요하며, 습윤젤의 크기에 따라서 몇 일 이상의 치환시간이 요구된다. 특히 물이 잔류한 상태에서 건조를 하게 되면 젤에 균열이 발생하게 되므로 물은 완전히 유기용매로 치환되어야 한다. 또한 고온공정보다 건조과정에서 젤이 더 많이 수축되며, 건조 후에 에어로젤의 표면에 -OH가 남아 있어서 친수성(hydrophilic)을 띄게 된다. 이로 인하여 수분이 많은 대기 중에 노출을 시키면 수분을 흡수하고 또한 인접한 Si-OH와 HO-Si 사이에서 응축이 일어나 Si-O-Si 결합을 하게 되어 젤이 수축되어 밀도가 증가한다. 이로 인하여 저온 초임계 건조공정은 고온공정에 비하여 에어로젤의 물성을 열등하게 만든다. 그러나 에어로젤의 상용화 생산을 위해서는 경제성과 안전성의 측면이 우선 고려되어야 하므로 저온 건조공정을 택하여야 한다.

LLNL에서 제안한 솔-젤공정의 단점인 초 고순도의 시약과 복잡한 절차와 고가의 장치가 필요없는 단순하며 효율적으로 우량의 습윤젤을 제조할 수 있고, 건조시간과 절차를 단순화시키고 저밀도화할 수 있는 저온 초임계 건조공정 실험을 본 연구에서 수행하였다.

3. 실험방법

3-1. 두 단계 솔-젤공정의 개선

본 실험에서는 물, 금속 알콕사이드 용액으로 TEOS(tetraethyloxysilicate)와 TMOS(tetramethyloxysilicate)를, 촉매로는 HCl과 NH₄OH를 사용하였다. 특히 본 실험에서는 물과 알콕사이드의 혼합시에 알코올을 사용하지 않고 가수분해를 시키며 두 단계 솔-젤공정을 수행하기 위하여, 알콕사이드 용액, 물, 그리고 산촉매량의 변화에 따른 상거동을 관찰하였다. 반응용액들의 초 고순도화를 위한 정제과정 없이 일반 시약 등급의 용액을 사용하였으며, 이들의 사양을 Table 2에 제시하였다. 첫번째 단계에서는 상거동 관찰결과를 토대로 하여 알코올을 첨가하지 않고 알콕사이드 용액, 물 그리고 HCl을

Table 2. Makers and purity of the chemicals in this work

Chemical compound	Formula	Makers	Purity(%)
Tetramethylorthosilicate	Si(OCH ₃) ₄	Aldrich	98
Tetraethylorthosilicate	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Aldrich	98
Hydrochloric acid	HCl	Yakuri	35
Ammonium hydroxide	NH ₄ OH	Yakuri	28
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	Dae Jung	95
Acetonitrile	CH ₃ CN	Dae Jung	95
Water	H ₂ O	Aldrich	99

혼합하여 단일 용액상을 만든다. 단일 용액상의 가수분해 반응 진행은 환류장치를 사용하지 않고 혼합용액을 비이커내에서 자력 교반기를 이용하여 단순교반하며 2시간 동안 가수분해 반응을 진행시켰다.

가수분해된 혼합용액에서 생성된 알코올을 제거하지 않은 상태에서 물과 NH_4OH 그리고 밀도조절을 위하여 정량한 회석용매인 아세토니트릴(acetonitrile) 또는 아세톤(acetone)을 혼합하여 30분 동안 자력교반기를 이용하여 혼합하였다. 혼합된 술용액을 시험관이나 다양한 형태의 몰드(mold)에 부어 넣고 밀봉하여 항온조에서 중합반응을 진행시켜서 겔화를 유도하였다. 겔화 시간은 경사법을 이용하여 술용액을 넣은 시험관을 90° 기울였을 때 술의 계면이 유동하지 않을 때까지의 시간으로 결정하였다.

술-겔공정에서 주요 변수인 겔화시간과 저밀도화를 위한 회석 물 비율에 따른 겔화의 가능성 여부, 그리고 알코올을 사용하지 않은 상태에서 물과 TMOS용액이 단일상으로 혼합되어 가수분해 반응을 진행시켰다.

3-2. 저온 초임계 건조장치 및 방법

초임계 용매로 이산화탄소를 사용하여 저온건조를 하였으며, 일반적인 초임계 장치의 구조인 가압부, 고압반응기 그리고 감압부로 구성하였다. 가압부는 이산화탄소 용기에 사이펀 튜브를 장착하여 액체 이산화탄소를 분출시키고 이를 냉각기를 이용하여 완전히 액화시켜서 고압용 액체 펌프를 이용하여 가압하였다. 반응기는 투시창을 부착한 내부용적 120 ml의 고압반응기[17]를 사용하였으며, 감압부는 후방압력 조절기를 사용하여 일정한 압력을 유지하였으며, 온도조절은 반응기의 외부를 가열띠로 감고, 이를 PID 온도조절기를 이용하여 조절하였다[18].

건조순서는 고압반응기에 알코올을 채우고 시작하는 LBL의 방법과는 달리 고압반응기에 아무 것도 넣지 않은 상태에서 습윤겔만 넣고 반응기를 밀봉하고, 이산화탄소를 공급하여 액체 이산화탄소로 반응기를 완전히 채웠다. 액체 이산화탄소로 습윤겔내의 용액이 용해되어 나온 후, 반응기의 온도를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 40°C 까지 온도를 올렸다. 이때 후방압력 조절기를 이용하여 온도의 상승으로 인한 압력의 상승은 8 MPa를 유지하도록 이산화탄소와 습윤겔 용액 혼합물을 방출시켰다. 이상과 같이 하여 초임계 상태에 도달한 후에는 후방압력 조절기를 이용하여 이산화탄소를 방출시키며, 이때 방출유속은 $0.2 \text{ MPa}/\text{min}$ 의 감압률을 유지하도록 하였으며 상압에 도달하면 냉각없이 반응기를 열고 에어로겔을 얻어냈다.

3-3. 에어로겔의 표면처리 공정

일반적으로 실리카의 표면에 반응을 일으켜서 표면을 소수성화시키는 유기반응들은 대부분 500°C 이상의 고온과 복잡한 반응절차[19]를 갖고 있다. 본 연구에서는 에어로겔의 표면에서 에스테르화(esterification) 반응을 시켜서 표면을 소수성으로 전환시키는 방법을 사용하였다. 표면을 에스테르화시키기 위해서 메탄올을 이용하여 4시간 동안 150°C 에서 메톡시화[20] 반응을 시켰다. 반응기는 환류장치를 개조하여 운반기체(carrier gas)를 사용하지 않고 메탄올 자체의 증기만으로 반응하도록 고안하였으며, 반응에 참여하지 않고 나온 메탄올 증기는 응축기를 거치면서 액상으로 돌아가도록 하였으며 개략적으로 Fig. 1에 도시하였다.

4. 결과 및 고찰

술-겔공정에서 알코올의 첨가로 인한 겔화반응의 지연과 불투명해지는 것을 방지하기 위하여 알코올을 사용하지 않고 가수분해 반응을 시켰다. 이를 위하여 알코올이 없는 상태에서 물과 TMOS 혼

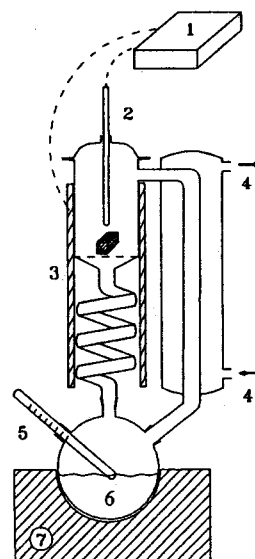


Fig. 1. Surface modification apparatus.

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| 1. Temperature controller | 5. Thermometer |
| 2. Thermocouple | 6. Methanol |
| 3. Heating band | 7. Heating mantle |
| 4. Coolant | |

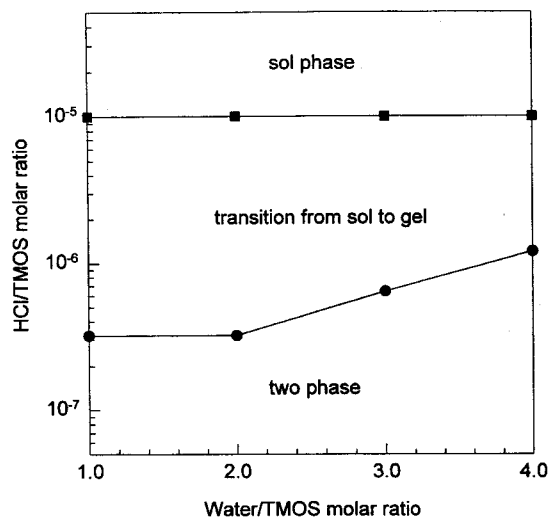


Fig. 2. Phase behavior in sol-gel process.

합용액의 상거동을 관찰한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. HCl의 양과 물/TMOS 몰비율의 변화에 따라서 24시간 이내에 물과 TMOS 간의 두 액상이 전혀 섞이지 않는 경우와 두 액상이 잘 섞이는 두 가지 경우로 나뉘어졌다. 두 액상이 잘 섞이는 경우에는 다시 24시간 이내에 겔화가 일어나는 경우와 단일 용액상으로 계속 유지되는 경우로 나뉘어졌다. 이 경우에 얻어지는 겔은 다공성의 습윤겔이 아니라 용액과 분리된 경질의 제로겔(xerogel)이었다. 상거동 관찰결과로부터 알코올을 사용하지 않고 상분리 없이 단일상으로 반응이 진행되기 위해서는 TMOS 1몰에 대하여 HCl은 10^{-5} 몰 이상을 유지하여야 하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 알코올을 첨가하지 않는 두 단계 술-겔공정의 결과로 회석용매로 아세톤과 아세토니트릴을 사용하여 회석 물비를 변화에 따른 겔화시간을 관찰한 결과이다. 첫번째 단계에서 혼합물의 물비는 $\text{TMOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=1:1.3:10^{-5}$ 이며, 두번째 단계에서는 물을 추가

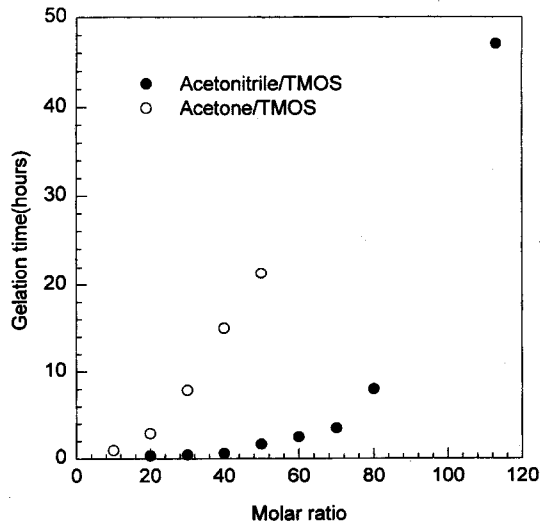


Fig. 3. Measurement of gelation time with dilution ratio.

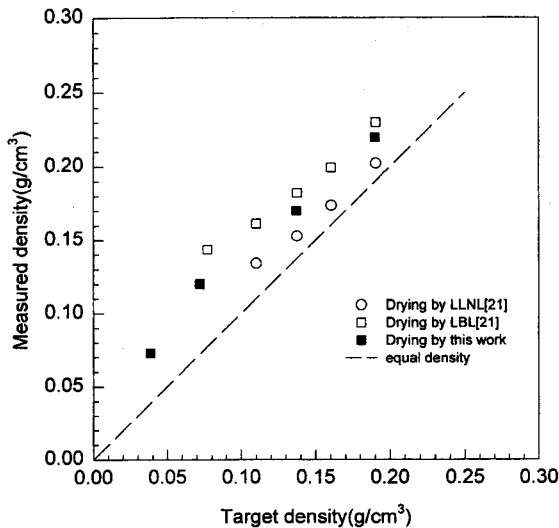


Fig. 4. Variation of densities with respect to SCF drying process.

하여 물의 전체몰비는 4.0이 되게 하였고, 암모니아수의 몰비는 10^{-3} 으로 고정하였다. TMOS에 아세토니트릴을 희석용매로 사용할 경우 희석비율(용매의 몰수/TMOS 몰수) 80배까지도 수시간내에 투명한 습윤젤을 형성할 수 있었다. 아세토니트릴은 100배 이상의 희석에서도 48시간 이내에 젤화가 되었으며, 전반적으로 아세톤 보다 젤화시간이 짧으며 높은 희석비율에서도 젤화가 가능하여 저밀도 에어로젤 제조에 적합한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 한 단계 염기 분위기 솔-젤공정으로 제조된 습윤젤에 대하여 초임계 건조방법의 차이에 따른 에어로젤의 밀도변화를 비교한 것이다. 목표밀도(target density)는 솔용액에서 반응에 의하여 생성될 수 있는 SiO_2 의 질량을 솔용액 전체의 부피로 나누어 정의한 것이며, 측정밀도(measured density)는 초임계 건조를 하여 얻어낸 에어로젤의 밀도이다. 가장 이상적인 경우는 목표와 측정밀도가 일치하는 것이지만 건조과정에서 젤이 수축되어 밀도가 증가하게 된다. 고온 건조과정의 경우가 목표와 측정밀도 사이의 오차가 가장 적게 발생하며, 같은 저온 건조과정에서도 본 연구의 건조방법이 LBL의 방법보다 젤의 수축이 적게 일어나는 것으로 관찰되었다. LBL에서는 처음에 반응기에 알코올을 채우고 다음에 습윤젤을 넣고, 밀봉한 후 액체 이산화탄소를 공급하여 반응기내의 알코올을 먼

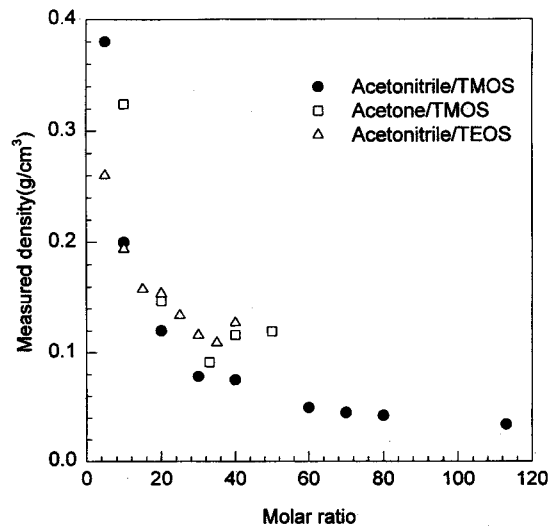


Fig. 5. Measurement of measured density with dilution ratio.

저 제거하는 과정이 본 연구의 과정과 큰 차이점이며 이 과정에서 젤의 수축이 부가적으로 발생하는 것이다. 반응기에 알코올을 채우고 시작하는 이유는 반응기에 습윤젤만 넣고 이산화탄소를 공급하는 경우 습윤젤에 균열이 발생하거나 파괴가 되기 때문이다. 이는 습윤젤 내부 및 표면에 있는 미세기공으로부터 희석용매가 증발하는 경우 기공크기 분포가 큰 경우에는, 크기가 다른 인접한 기공 내에서 서로 다른 모세관 장력이 작용하여 힘의 균형이 깨지며 균열이 발생하기 때문이다. 본 연구에서 제조한 습윤젤은 대기 중에 노출시켜도 균열이 발생하지 않는 것으로 보아 기공의 크기분포가 거의 균일한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 습윤젤 제조시 희석용매의 몰비율을 변화시켜서 얻어낸 습윤젤을 초임계 이산화탄소 건조공정을 통하여 제조한 에어로젤의 밀도변화를 나타낸 것이다. TMOS/아세토니트릴 계의 경우에는 희석비를 100배 이상에서도 밀도가 감소하였으나, TMOS/아세톤 그리고 TEOS/아세토니트릴 계의 경우에는 희석비율 50 이상에서는 건조과정에서 젤의 수축이 심하게 발생하여 도리어 밀도가 증가하였다. 솔-젤공정에서와 마찬가지로 건조공정에서도 TMOS/아세토니트릴 계가 저밀도 에어로젤의 제조에 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 6은 본 연구에서 제조한 에어로젤의 밀도변화와 LLNL 연구

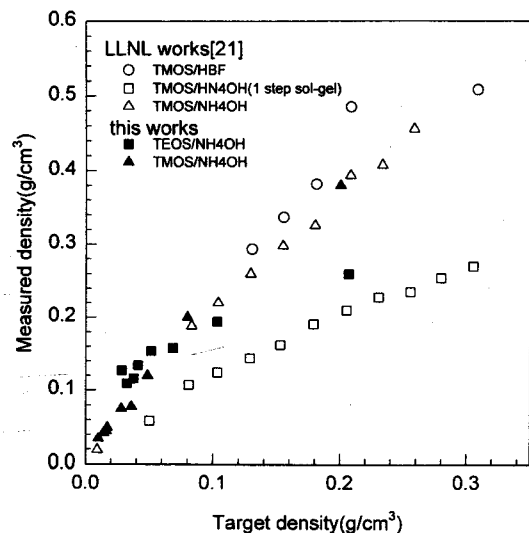
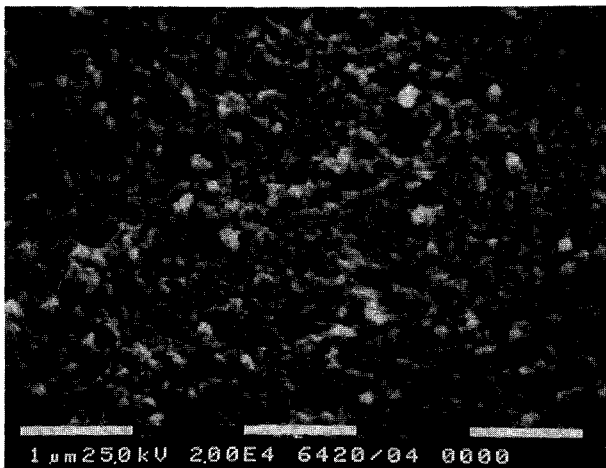


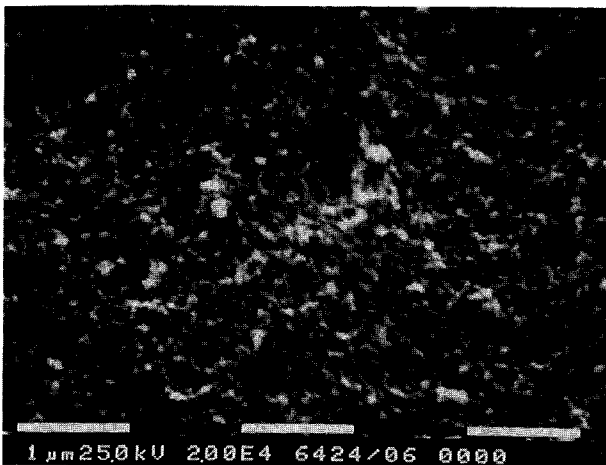
Fig. 6. The comparison of this work with LLNL.

소에서 고온 초임계 건조를 하여 얻어낸 에어로겔의 밀도변화를 제시한 것을 비교 도시한 것이다. 술-겔공정을 단순화시키고 이산화탄소를 이용하여 저온 초임계 건조를 하였음에도 불구하고 TMOS/아세토니트릴의 경우에는 LLNL의 저밀도화 경향과 일치하며 투명성도 유지하였다. 한편, 염기 분위기에서 한 단계 술-겔공정으로 제조한 습윤겔을 건조하는 경우에는 겔의 수축이 비교적 적게 일어나므로 목표밀도와 측정밀도가 비교적 잘 일치하였다. 이는 염기 분위기에서 중합반응이 일어나는 경우에는 입자들이 콜로이드 형태로 뭉치며 성장을 하여 비교적 수축이 적으나, 두 단계 공정의 경우에는 첫번째 단계를 산 분위기하에서 가수분해를 진행시키므로 입자구조가 그물형태로 상호교차되므로 겔의 수축이 비교적 많이 일어난다. 그러나 염기 분위기의 한 단계 술-겔공정은 저밀도화를 위해 희석용매를 과량으로 첨가하는 경우에는 겔화가 일어나는데 한계가 있다. 이로 인하여 한 단계 술-겔공정을 이용하여 0.06 g/cm^3 이하의 에어로겔을 제조한 발표는 없다.

Fig. 7은 SEM(Cambridge instrument, stereoscan 250M3)을 이용하여 밀도가 0.20 g/cm^3 와 0.09 g/cm^3 인 에어로겔의 단면 일부분을 2만 배 확대한 사진들이다. 밀도가 낮은 경우가 입자의 크기가 작고 아울러 기공의 크기도 작은 것으로 나타났다. Fig. 8은 BET(Micrometrics Accusorb 2100E)를 사용하여 에어로겔의 표면적을 측정된 결과로, 밀도가 낮아질수록 표면적은 증가하는 경향으로 나타났다. 이



(a)



(b)

Fig. 7. SEM of the surface of aerogels.

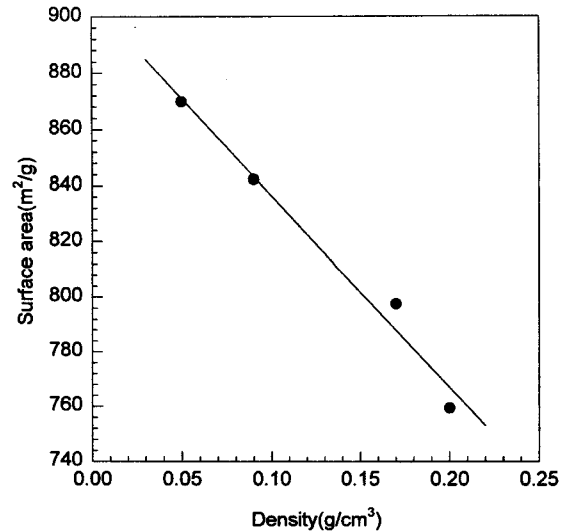
(a) 0.20 g/cm^3 , (b) 0.09 g/cm^3 

Fig. 8. BET surface area measurement with respect to density.

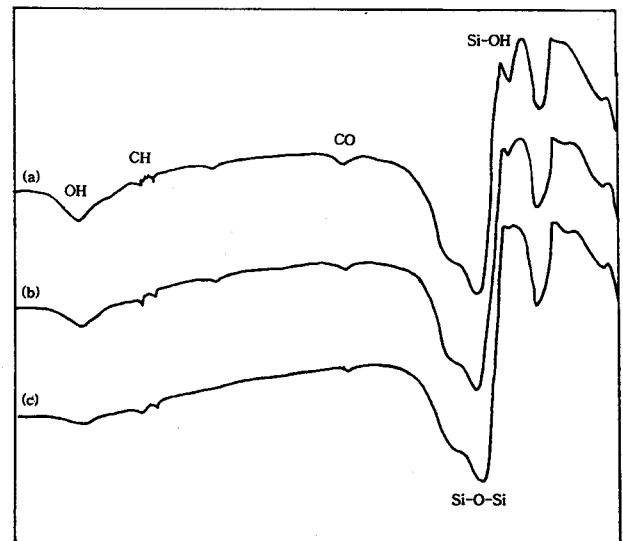


Fig. 9. FTIR spectra of surface modified aerogel.

(a) 180°C 1 hr, (b) 180°C 6 hr, (c) 180°C 10 hr

러한 결과는 앞의 SEM 사진의 결과와도 일치하는 것으로, 밀도가 낮은 경우에는 입자의 크기가 작고 이로 인하여 기공의 크기는 작아지고 기공의 갯수는 늘어나므로 표면적이 증가하게 된 것이다.

Fig. 9는 에어로겔의 표면을 소수성화시키기 위하여 180°C 에서 10시간 동안 메톡시화 반응으로 표면처리를 시키면서 FTIR 분석을 한 결과로서, 반응시간이 길어질수록 -OH 기가 점점 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 10과 11은 180°C 에서 4시간 동안 표면처리시킨 소수성과 표면처리 하지 않은 친수성의 원통형 에어로겔을 대기 중에 방치하여 시간이 지남에 따라 에어로겔의 크기변화와 무게변화를 관찰한 것이다. 크기변화를 ΔL 및 무게변화를 ΔW 다음의 식 (3)과 (4)와 같이 정의하였으며, L_0 와 W_0 는 초기의 길이와 무게이며, L 과 W 는 임의의 시간이 지난 후 측정하였을 때의 길이와 무게이다. 친수성의 에어로겔은 수일내에 20% 정도의 선형

$$\Delta L = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3)$$

$$\Delta W = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (4)$$

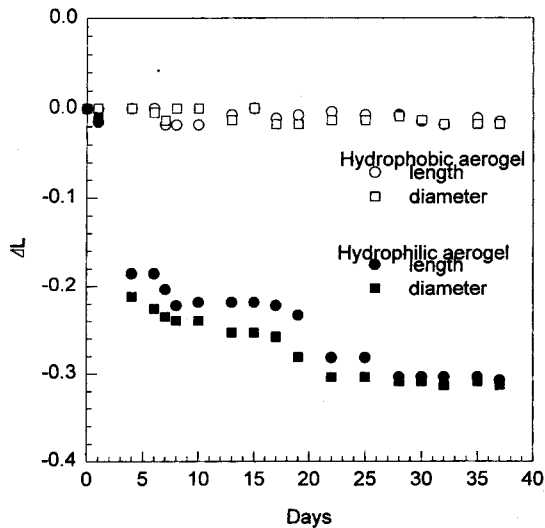


Fig. 10. The linear shrinkage of aerogels in the ambient.

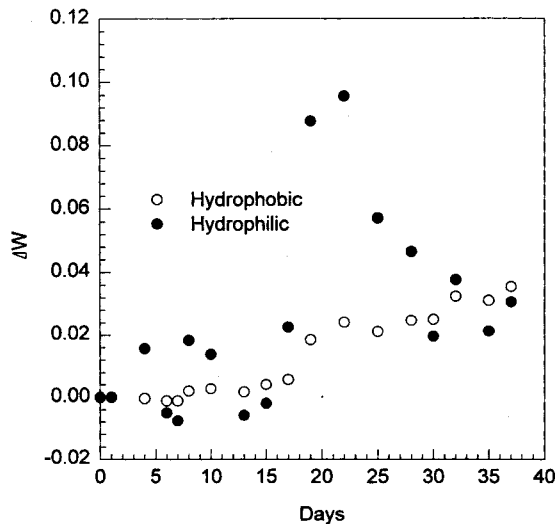


Fig. 11. The weight fluctuations of aerogels in the ambient.

수축이 일어나며 한달정도 지나면 30% 이상 수축이 일어나는 반면에 소수성 에어로겔의 수축은 1-2% 정도에 불과하였다. Fig. 11은 이들의 무게변화를 관찰한 것으로서 친수성의 에어로겔은 대기 중의 습도변화에 민감한 영향을 받는 것으로 나타나 비가 오거나 흐린 날은 무게가 최고 10%정도 증가하였다가 감소하는 결과를 보였다. 이와 같은 무게변화는 에어로겔을 적절히 표면처리시키면 특수성분의 흡착제로 활용이 가능함을 나타내는 것이다.

5. 결 론

알코올을 사용하지 않고 물, TMOS 그리고 HCl의 몰비율을 조절하여 가수분해를 시키고 물, NH_4OH 그리고 희석용매를 혼합하는 솔-겔공정을 개발하였다. 이 방법을 이용하여 TMOS에 몰비율 100배의 아세트니트릴로 희석을 하여도 습윤겔을 제조할 수 있었다. 습

윤겔은 대기 중에서도 균열발생 없이 안정하여 알코올용액을 사용하지 않고 직접 이산화탄소를 이용하여 건조시킬 수 있어서 에어로겔의 밀도를 낮출 수 있었다. 저온건조로 인한 친수성 표면을 메톡시화 반응을 시켜서 소수성의 투명한 0.03 g/cm^3 저밀도 실리카 에어로겔을 제조하였다.

참고문헌

- Kistler, S. S.: *Nature*, **127**, 741(1931).
- Brinker, C. J.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **100**, 30(1988).
- Song, K. C., Shim, C. S., Kang, Y. and Hong, W. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 35(1997).
- Lee, C.-W., Kim, J.-H., Lee, Y., Hong, Y.-H., Hong, I.-K., Chang, Y.-H. and Hahm, Y.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 908(1997).
- Yoo, S.-J., Lee, J.-W., Hwang, U.-Y., Yoon, H.-S. and Park, H.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**(6), 832(1997).
- Brinker, C. J., Drotning, D. W. and Scherer, G. W.: "Better Ceramics Through Chemistry I", Eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R.: North-Holland, New York, 25(1984).
- Brinker, C. J. and Keefer, K. D.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **48**, 47(1982).
- McHugh, M. A. and Krukons, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practices", Butterworths Publishers, Stoneham, MA(1986).
- Tillotson, T. M., Hrubesh, L. W. and Thomas, I. M.: "Better Ceramics Through Chemistry III", eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., MRS, NY, 685(1988).
- Tillotson, T. M. and Hrubesh, L. W.: "Better Ceramics Through Chemistry IV", eds. Zelinski, B. J., Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R., MRS, NY, 309(1990).
- Tewari, P. H., Hunt, A. J. and Lofftus, K. D.: Proc. of the 1st Int. Sym. on Aerogels, Sep., Würzburg, 31(1985).
- Henning, S.: *ibid*, 38(1985).
- Woignier, T., Phalippou, J., Quinson, J. F., Pauthe, M. and Lavesiere, F.: Proc. of the 3rd Int. Sym. on Aerogels, Sep., Würzburg, 25(1991).
- Hunt, A. J. and Lofftus, K. D.: *Material Letters*, **3**(9), 10(1985).
- Hunt, A. J. and Russo, R. E.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **86**, 219(1986).
- Cao, W. Q. and Hunt, A. J.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **176**, 18(1994).
- Lee, K. H., Kim, S. Y. and Yoo, K. P.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **186**, 18(1995).
- Ahn, S. H., Kim, S. Y., Lee, K. H., Bae, S. Y. and Yoo, K.-P.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**(4), 552(1997).
- Iler, R. K.: "Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York (1979).
- Mertens, G. and Fripiat, J. J.: *J. of Colloid Interface Sci.*, **42**, 169 (1973).
- LeMay, J. D., Hopper, R. W., Hrubesh, L. W. and Pekalar, R. W.: *MRS Bulletin*, Dec., 19(1990).