

표면처리에 의한 수산기 없는 실리카 에어로겔의 형성 및 특성연구

홍정균 · 조문호 · 김동준 · 박형호 · 현상훈

연세대학교 세라믹공학과
(1996년 8월 24일 접수)

Formation and Characterization of OH Free Silica Aerogel through Surface Treatment

Jung-Kyun Hong, Moon-Ho Jo, Dong-Joon Kim, Hyung-Ho Park and Sang-Hoon Hyun

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received August 24, 1996)

요 약

실리카 에어로겔은 높은 기공율(>90%)과 비표면적(~1000 m²/g)을 가지는 물질로 초임계 건조법을 통하여 제조된다. 수산기(hydroxyl group, OH)와 물리적으로 흡착된 물분자, 알콕실기(alkoxyl group, OR, R : C₂H₅ or CH₃) 등이 존재하는 에어로겔의 표면개질 전후 표면 결합상태의 변화를 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform-infrared spectroscopy)와 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다. 표면에 존재하는 알콕실기와 대부분의 수산기는 800°C까지의 진공 중 열처리를 통하여 제거할 수 있었으나, 단독 OH 결합(Si-OH)은 제거되지 않았다. 표면에 수산기가 없는 에어로겔을 얻기 위하여, 열처리를 실시한 에어로겔을 할로젠화합물(NH₄F, Na₂SiF₆)을 이용, 2단계 처리를 실시하여 Na₂SiF₆의 경우 수산기가 없는 에어로겔을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Silica aerogel with ultra high porosity (>90%) and large surface area (~1000 m²/g) is prepared by supercritical drying of wet gel. We observed the change of surface bonding states of aerogel which contains hydroxyl groups (OH), physisorbed water, and some alkoxyl groups (OR, R : C₂H₅ or CH₃) before and after the surface treatment using X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform-infrared spectroscopy. Almost all of hydroxyl groups and alkoxyl groups were removed by thermal treatment at 800°C under vacuum, but single isolated OH bond (Si-OH) remained. In order to achieve the OH free surface of aerogel, thermally treated aerogel was successively retreated with halogen compounds (NH₄F and Na₂SiF₆), and we could achieve the OH free aerogel with Na₂SiF₆.

Key words: Silica aerogel, FT-IR, XPS, Thermal treatment, Chemical treatment

1. 서 론

에어로겔(aerogel)은 일반적인 졸겔법에 의해 제작된 습윤겔(wet gel)을 초임계 조건하에서 건조시켜 얻은 다공성 물질로 매우 높은 기공율과 비표면적을 가지며 또한 매우 낮은 밀도를 가지는 물질이다¹⁾. 초임계 건조 과정을 거치는 동안 겔을 형성한 망목 구조는 모세관 압력에 의한 수축이 발생하지 않고 기화되므로 겔상태의 망목 구조가 그대로 유지된 3차원적인 다공성 구조를 이루게 된다.

초임계건조 방법으로 얻어지는 에어로겔은 이와 같은 다공성 구조를 가지는 특징 때문에 낮은 광학적 굴절율 (<1.1), 낮은 유전상수(<1.7), 낮은 열손실 계수(<0.5 W/m²K), 느린 음파 전달 속도(<100 m/s)와 같은 독특한 성질을 가지게 되며, 초저유전 절연막(ultra low dielectric constant interlayer), 저반사 코팅(anti-reflective coating), 건축용 초단열재(superinsulated architectural glazing), 방음재(acoustic impedance matching) 등의 분야에서 많은 응용 가능성을 가진 물질이다²⁾.

높은 비표면적을 가지는 에어로겔의 물성은 구조적인

특정뿐만 아니라 표면의 화학적 결합상태에 의하여 크게 영향을 받게 되는데, 그 표면은 많은 수산기(hydroxyl group, OH)와, 출발 물질과 용매로 사용된 물질에 의한 알콕실기(alkoxyl group, OR, R: C₂H₅ or CH₃)로 이루어져 있다¹⁴⁾. 표면에 존재하는 수산기들은 물분자 같은 극성분자들의 물리적인 흡착을 유도하는 역할을 하게 되며, 유전상수 및 유전손실 같은 전기적 특성, 열적 안정성, 광학적 투명성에 영향을 미치는 등, 에어로겔의 응용에 있어서 제한 요인으로 작용하게 된다¹⁵⁾. 표면에 존재하는 여러가지 결합에 의한 물성의 변화는 에어로겔뿐만 아니라 여러가지 다른 종류의 실리케이트(silicate)에서도 나타나므로, 많은 종류의 실리케이트의 표면에 존재하는 수산기에 대한 연구를 중심으로 폭 넓은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 광학적 실리카 유리(silica glass) 제조에 있어서 표면의 수산기의 제거는 매우 중요한 공정으로 많은 연구가 진행되었다⁶⁻⁹⁾.

본 연구의 목적은 실리카의 한 형태인 실리카 에어로겔의 표면에 존재하는 수산기와 알콕실기 같은 화학종들의 표면결합상태를 정확히 규명하고, 일반적인 실리카와는 다른 독특한 구조를 가지는 물질인 에어로겔에 적용할 수 있는 물리적, 화학적인 방법을 통해 이와 같은 화학종을 제거하거나, 다른 원자나 분자들로 표면상태를 개질함으로써 보다 큰 응용가능성을 갖는 실리카 에어로겔을 얻고자 함에 있다.

2. 실험방법

실리카 에어로겔의 합성 및 표면개질 실험의 대략적인 흐름과 각 공정의 조건을 Fig. 1에 나타내었으며, 각 공정에 대한 세부적인 실험방법은 다음과 같다.

2.1. 실리카 에어로겔의 제조

본 실험에서 사용된 실리카졸(silica sol)은 SiO₂의 출발물질인 alkoxide로 TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하였으며, HCl을 산촉매로 가수분해시킨 후, 다시 강염기인 NH₄OH를 첨가하여 응축(중합)반응을 가속화시키는 2단계 공정(two step process)을 이용하여 25°C에서 제조하였다. 우선 첫 단계에서는 1 mol의 TEOS를 3 mol의 이소프로판올(2-propanol)에 용해시킨 후, 이 용액에 0.01 mol의 HCl 용액을 TEOS : H₂O : HCl의 몰비가 1 : 1 : 1.80×10⁻⁴이 되도록 첨가하여 부분 가수분해시켰으며, 두 번째 단계에서는 최종 TEOS : H₂O : NH₄OH의 몰비가 1 : 3 : 8.12×10⁻³이 되도록 하여 중합 반응을 완결시킴으로써 최종 실리카졸(TEOS : 2-propanol : H₂O

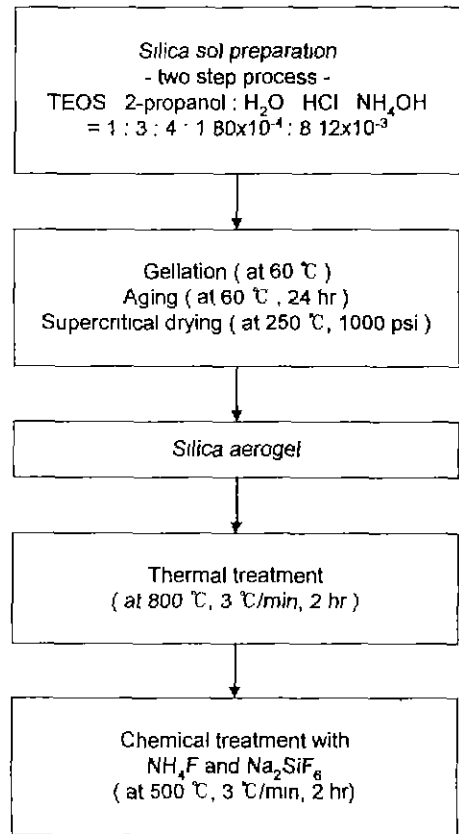


Fig. 1. Schematic diagram of preparation, thermal and chemical treatments of SiO₂ aerogel.

: HCl : NH₄OH = 1 : 3 : 4 : 1.80×10⁻⁴ : 8.12×10⁻³)을 제조할 수 있었다. 제조된 실리카졸은 폴리프로필렌 용기에 담아 25°C에서 1시간 동안 겔화(gellation)시켰으며 60°C에서 24시간 동안 숙성(aging)시켰다. 이와 같이 제조된 습윤겔을 250°C, 1000 psi에서 초임계조건을 실시하여 에어로겔을 제조하였다¹⁶⁾.

2.2. 실리카겔의 표면 개질

에어로겔의 표면 개질을 위하여 열처리(thermal treatment)와 할로젠 원소(F)를 포함하는 화학물을 이용한 화학적 처리(chemical treatment) 두가지 방법을 수행하였다. 진공 상태(10⁻³ torr)를 유지하면서 밀폐된 알루미늄 반응기(closed alumina sample treatment system)를 이용하여 800°C로 열처리하였는데, 3°C/min의 속도로 승온시켰고, 2시간 동안 유지시킨 후 상온까지 서서히 냉각시켰다. 화학적 처리를 통한 표면 개질을 위하여, 진공 상태에서 800°C까지 열처리된 에어로겔을 NH₄F와

Na_2SiF_6 를 이용하여 500°C 에서 2시간 동안 처리하였다. 에어로겔이 아닌 일반적인 실리카의 표면을 개질하는 경우에는 NH_4F 와 같은 할로젠 화합물의 수용액에 직접 담구어 반응을 일으키는 방법을 주로 이용하게 되는데, 초임계 건조법으로 제조된 에어로겔의 경우 수용액과 반응을 시키면 기공에 물이 채워지므로 에어로겔을 얻기 위해서는 초임계 건조를 다시 실시해야 하기 때문에 수용액을 표면 개질에 사용할 수 없다. 따라서 충분히 높은 온도인 500°C 에서 NH_4F 와 Na_2SiF_6 로부터 발생한 기체상의 HF 나 SiF_4 와 반응을 시키는 새로운 방법으로 표면개질을 시도하였다.

2.3. 조성 및 결합상태 분석

에어로겔의 화학적 결합상태 분석과 표면원소 분석 및 원소 조성 분석을 위하여 적외선 분광기(Fourier transform-infrared : FT-IR ; FTIR 300Z, Jasco)와 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS ; ESCALAB 200R, VG)를 사용하여 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 각각의 처리된 시료를 지름 1 cm, 두께 0.5 cm가 되도록 잘라 bulk 상태로 직접 분석하는 방법과 시료와 KBr의 비율이 1 : 100이 되도록 혼합한 후 pellet을 만들어 분석하는 두가지 방법으로 분석을 수행하였다. XPS의 에너지원으로는 250 watts의 Mg K α (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며 시료의 표면원소 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy 100 eV로, 관찰된 원소의 조성 및 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 pass energy 20 eV로 수행하였으며 시료 표면과 검출기(detector)가 이루는 이륙각(take-off angle)은 90° 로 하였다. Narrow scan 분석을 수행한 후 피이크 분리는 실리컨 웨이퍼의 기판과 산화막을 기준(reference)으로 하여 얻어진 Si와 SiO_2 피이크의 결합에너지 위치와 반치폭(full width at half maximum : FWHM)을 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 에어로겔의 FT-IR 및 XPS 분석

실리카 에어로겔은 수 %의 고체상과 대부분의 공기로 이루어진 물질이기 때문에 일반적인 bulk와는 달리 골격을 이루고 있는 SiO_2 망목구조 자체를 모두 표면으로 생각할 수 있는 특징을 가지며, 이와 같은 표면에 대한 정의는 XPS를 이용한 표면원소의 조성 분석에 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다. 실리카 에어로겔의 표면에 존재하는 원소를 검출하고자 bulk 상태의 에어로겔을

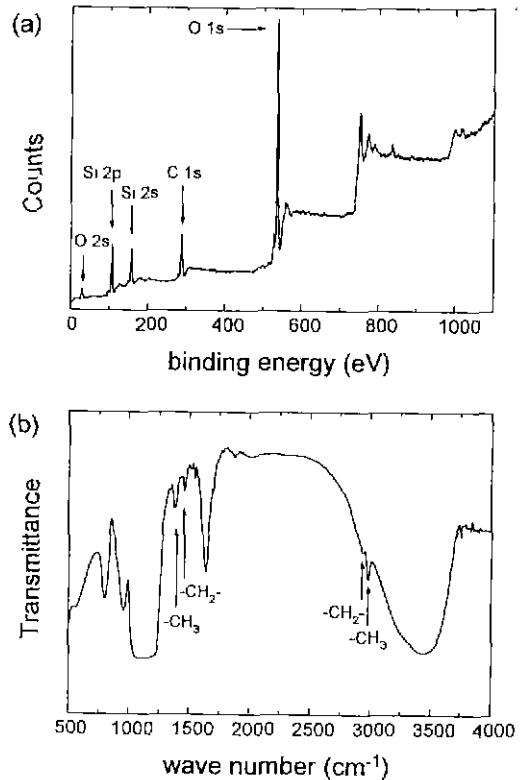


Fig. 2. (a) XPS and (b) FT-IR spectra of untreated SiO_2 aerogel.

공기중에 노출시킨 상태에서 두께가 0.5 cm 정도 되도록 절단하여 XPS 분석을 실시하였으며, XPS wide scan survey 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 532.6 eV에서 O 1s에 해당하는 피이크가 검출되었으며, 103.4 eV 및 284.8 eV에서 Si 2p 및 C 1s에 해당하는 피이크가 각각 검출되었다. 검출된 원소의 조성을 SiO_2 , SiC 등을 기준시료로 하여 얻은 원자 감도인자(atomic sensitivity factor)를 이용하여 Si 24%, O 56% 및 C 20%의 조성비를 얻었는데 C의 경우 일반적인 공기 노출에 의한 오염의 경우보다 높게 나타났으며 Si와 O의 경우에는 SiO_2 의 화학양론적인 비율인 1 : 2보다 O가 과잉으로 존재함을 알 수 있다. 이와같은 분석결과는 SiO_2 에어로겔 망목의 표면이 순수하게 Si와 O로만 이루어져 있지 않고 상당량의 알콕실기와 수산기가 결합되어 있음을 의미한다고 할 수 있다. 이는 같은 수의 Si에 대해 Si-O-Si 결합만이 존재할 경우 1개의 O에 대해 2개의 Si가 결합하지만 Si-OH와 Si-OR 결합이 존재하면 1개의 Si가 결합하게 되어 O의 조성비가 높게 나타나기 때문이다. 또한 Si-OH 결합에 물리적으로 흡착된 H_2O 에 의해 O의 조성이 높게 나타

난다.

XPS wide scan 분석에서 나타난 C의 높은 조성에 대해 상호 보완적인 분석을 실시하고자 FT-IR 분석을 실시하였다. Fig. 2(b)의 FT-IR 스펙트럼은 에어로겔과 KBr을 1 : 100의 비율로 혼합, pellet 형태로 제조하여 분석한 결과를 나타낸 것으로 2980 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} 에서 검출되는 C-H stretching vibration에 의한 피크와 1380 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} 에서 검출되는 C-H deformation vibration 피크는, XPS를 이용한 성분원소 검출에서 검출된 C가 각각 -CH₃와 -CH₂CH₃와 같은 형태로 망목에 결합하고 있음을 입증하는 것으로, 이는 에어로겔 제조의 출발 물질로 사용한 TEOS의 부분가수분해 혹은 실리카졸 상태에서 용매로 사용된 이소프로판올(C₃H₈O)에 의한 reesterification 반응에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이로써 XPS 분석 결과 나타난 C의 높은 조성비는

표면에 존재하는 알콕실기에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

실리카 에어로겔을 형성하고 있는 각 성분 원소들의 결합형태를 살펴보기 위하여 각 성분원소의 특성 피크에 해당하는 Si 2p, O 1s 및 C 1s 피크들에 대하여 narrow scan 분석을 수행한 후 피크 분리를 실시하였으며, 피크 분리시 각각의 결합을 나타내는 피크의 반치폭은 SiO₂ 등을 기준시료로 하여 얻어진 값을 이용하였다. Fig. 3(a)는 Si 2p에 해당하는 피크로 결합상태에 따라 각각 103.4 eV, 102.5 eV 및 104.6 eV의 결합 에너지를 갖는 Si-O-Si, Si-OH 및 Si-OR, 세 가지 형태로 분리되는 것으로 나타났다. Si-O-Si 결합은 에어로겔의 망목 구조를 이루며, Si-OH 결합과 Si-OR 결합은 에어로겔 망목 표면의 수산기와 알콕실기에 기인하는 것이다. Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 C 1s 피크는 공기중 노출로부터의 오염(C-C)에 의한 피크와 알콕실기의 탄소간 결합(H₂C-CH₃) 혹은 탄소와 수소의 결합(C-H)에 의한 284.8 eV의 결합에너지를 가지는 결합과 286.5 eV의 알콕실기의 형태로 망목에 결합하고 있는 O-C₂H₅ 결합에 의한 피크로 분리할 수 있다. Fig. 3(c)에는 O 1s 피크를 나타내었는데 532.6 eV의 O-Si 결합에 의한 피크, 533.5 eV의 O-H 결합에 의한 피크와 534.5 eV의 O-C₂H₅ 결합에 의한 피크로 분리할 수 있다.

이와 같은 FT-IR 과 XPS를 이용한 상호 보완적인 분석을 통하여 TEOS를 출발물질로, 알코올(2-propanol)을 용매로 하는 2단계 공정으로 제조한 에어로겔에서 SiO₂ 망목의 형성과 더불어 TEOS의 부분 가수분해와 졸 상태에서의 reesterification에 의해 형성된 OH와 OR 결합의 존재를 확인할 수 있었다.

3.2. 열처리에 의한 표면개질 효과

실리카 겔의 표면에 존재하는 OH와 OR 결합은 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 즉 일반적인 실리카 겔의 표면에는 열처리 전에는 5 OH/nm²의 OH 결합이 존재하며 800°C로 열처리하는 경우 1 OH/nm² 이하로 OH 결합의 갯수가 줄어 들게 되고 여러가지 OH 결합의 형태가 Si-OH 결합만을 제외하고 모두 제거되는 것으로 보고되어지고 있다⁴⁾. 그러나, 800°C 이상으로 열처리를 하게 되면 점성소결 효과(viscous sintering effect)가 크게 나타나며, 다공성 구조가 붕괴된다¹²⁾. 따라서 본 실험에서는 에어로겔의 표면에 존재하는 알콕실기나 수산기를 제거하기 위하여 망목구조가 붕괴되지 않는 최고 온도인 800°C에서 열처리를 실시하였다. 이와 같은 열처리에 의한 표면 결합 상태의 변화를 관

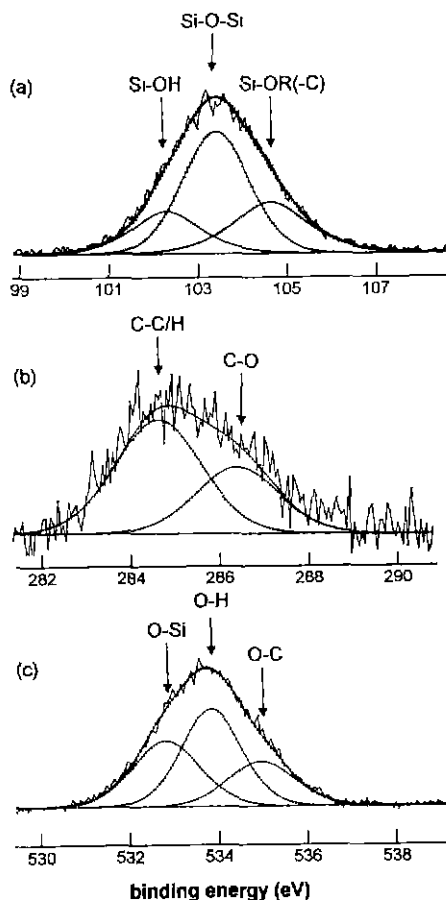


Fig. 3. Photoelectron spectra of SiO₂ aerogel; (a) Si 2p, (b) C 1s and (c) O 1s.

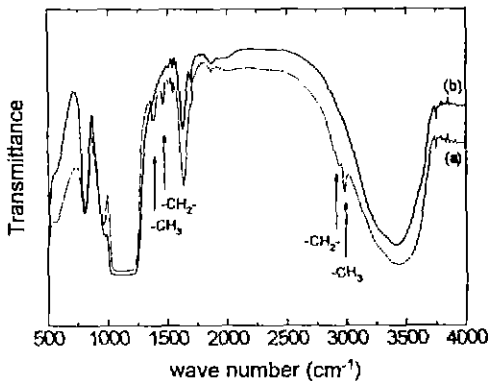


Fig. 4. FT-IR spectra of SiO₂ aerogel; (a) untreated and (b) thermally treated at 800°C.

찰하기 위하여 열처리 전후의 에어로겔을 KBr과 혼합하여 FT-IR 분석을 실시한 결과를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 전의 에어로겔에서 검출된 알콕실기에 의한 피이크(2980, 2930, 1380 및 1470 cm⁻¹)는 열처리 후에는 나타나지 않았는데, 식 (1)과 같은 응축반응(condensation reaction)에 의하여 제거된 것으로 예상된다.

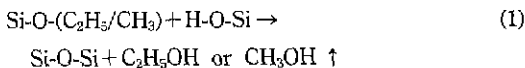


Fig. 4에 나타난 열처리 후의 에어로겔을 pellet 형태로 제조하여 분석한 FT-IR 결과를 보게 되면 800°C까지의 열처리를 통하여 알콕실기의 제거는 쉽게 관찰된다. 그러나 열처리한 시료의 FT-IR 분석을 위해, pellet을 제조하는 과정에서 KBr에 흡수되어 있는 수분과 공기중 노출에 의한 수화반응의 영향에 의하여 3300~3700 cm⁻¹의 영역에서 크고 넓은 OH 결합에 의한 피이크가 나타나기 때문에 KBr과 혼합하여 pellet을 제조하는 방법으로는 수산기의 제거를 관찰할 수 없었다. 따라서 KBr에 흡수되어 있는 수분의 효과 및 공기중 노출에 따른 수화반응을 최대한 배제하기 위하여 에어로겔을 적외선 비임이 충분히 투과할 수 있는 두께로 얇게 잘라서 직접 분석을 실시하였다. 특히 열처리한 시료의 경우, 공기중 노출을 최대한 억제하기 위하여 열처리 후 밀폐된 알루미늄나 반응기를 아르곤으로 분위기가 유지되는 glove box 내에서 개봉하고 분석용 시료를 준비하였다. 이는 또한 에어로겔의 기공에 아르곤이 채워지는 효과를 수반하여 열처리 후 대기중 노출에 따른 표면상태의 변화를 최소화하는데 효과적이다. 에어로겔을 직접 분석한 결과(Fig. 5), 열처리 전의 시료에서 3400~

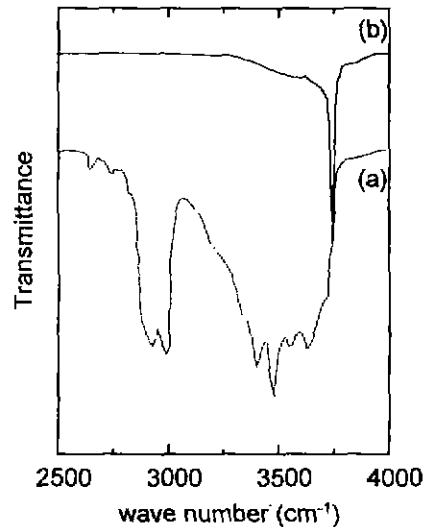
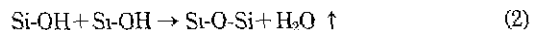


Fig. 5. The effect of thermal treatment on the hydroxyl groups; (a) untreated and (b) thermally treated SiO₂ aerogel at 800°C.

3750 cm⁻¹의 영역에서 나타나는, SiO₂ 망목에 직접 결합하고 있는 단독 OH 결합(Si-OH), 인접한 Si-OH 결합이 서로 수소결합을 이룬 OH 결합, 한개의 Si에 쌍으로 결합된 형태의 OH 결합 및 흡착된 물 분자와 수소결합을 이룬 OH 결합 등에 의한 O-H 진동(vibration) 피이크가 열처리 후에는 3750 cm⁻¹에서 관찰되는 단독 Si-OH 결합에서의 O-H 진동 피이크를 제외하고 모두 제거되었음을 알 수 있었다.

여러가지 형태를 나타내는 수산기의 제거는 물리적으로 흡착된 물분자의 온도 상승에 따른 증발과 식 (2)와 같은 응축반응에 의하여 발생하게 되는데 이와같은 응축반응은 이미 식 (1)에서 언급한 응축반응과 함께 발생하는 것이며, 이와 같은 반응들을 통하여 에어로겔의 망목구조는 완전히 붕괴되지는 않지만 부분적 수축이 일어난다.



망목의 수축은 에어로겔의 기공과 망목을 이루는 입자의 크기에 영향을 미치게 되는데, 열처리에 따른 기공과 입자의 크기 변화를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(scanning electron microscopy: SEM)과 BET 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. Fig. 6의 SEM 분석 결과를 보면 열처리 전의 시료에서는 100 nm 미만의 크기를 갖는 입자들이 다양한 크기의 기공을 형성하면서 망목구조를 이루고 있는 것이

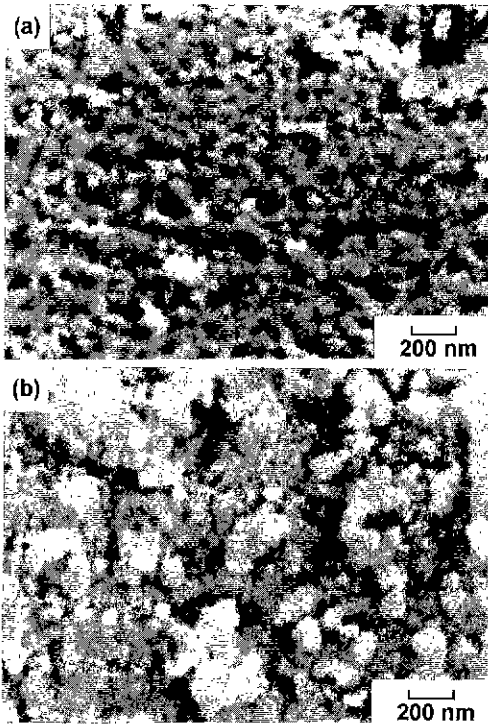


Fig. 6. Comparison of 3-dimensional network and pore structure between (a) untreated and (b) thermally treated SiO₂ aerogel at 800°C.

관찰되었는데 열처리 결과, 망목구조를 이루고 있던 입자들이 식 (2)와 같은 반응에 의하여 응집(agglomeration)되었고 또한 기공들이 감소한 것을 관찰할 수 있었다. BET 측정 결과, 열처리를 통한 입자의 성장에 의하여 에어로겔의 비표면적이 700 m²/g에서 450 m²/g으로 약 2/3 정도로 줄어드는 것을 관찰할 수 있었으며 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 기공의 크기는 열처리 전후 큰 변화 없이 거의 일정하나 같은 크기를 갖는 기공들의 수가 전체적으로 감소한 것을 알 수 있었다. 기공 분포에 있어서 특히 크기가 작은 기공들의 수가 크게 감소한 것으로 부터 식 (2)와 같은 반응이 쉽게 일어날 수 있는 작은 기공들이 열처리에 의해 주로 감소했음을 알 수 있다.

3.3. 화학반응에 의한 표면개질 효과

제거되지 않은 Si-OH 결합은 수소결합을 통해 수분을 재흡착하는 자리의 역할을 하기 때문에 열처리 후에도 남아있는 Si-OH 결합을 불소가 포함된 화합물과의 기상반응을 통해서 제거하고자 하였다. 불소 이온은 이온의 크기에 있어서나 전기음성도적인 측면에서 수산기와와

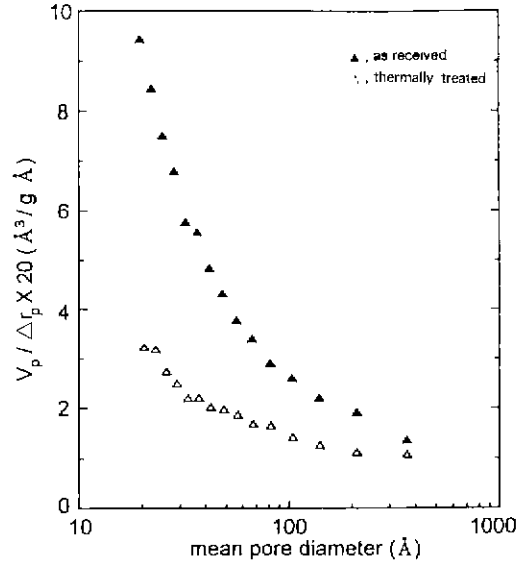
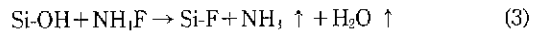


Fig. 7. Pore size distribution of SiO₂ aerogel.

치환이 가장 용이한 원소이다 이와 같은 원소를 함유한 화합물로, NH₄F는 많은 연구자들에 의하여 수용액의 형태로 실리카의 표면을 개질하는데 이용되어 왔다¹¹⁾. 본 연구에서는 진공 상태에서 800°C까지 열처리한 에어로겔과 고체상태의 NH₄F를 밀폐된 알루미늄 반응기에 분리장입하여 500°C로 열처리, 고체상의 에어로겔과 기체상의 NH₄F가 식 (3)과 같은 반응을 하도록 하였다.



즉, NH₄F는 승온과정에서 NH₃와 HF로 분해(decomposition)되며, HF가 수산기와 반응하여 H₂O를 발생시키고 표면의 OH 결합을 제거하게 된다. 그런데, NH₄F를 표면개질에 사용할 경우 승온과정에서 분해에 의해 발생한 NH₃가 Si-O-Si 망목구조와 반응하여 식 (4)와 같은 반응을 일으킨다¹¹⁾.

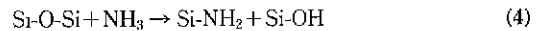


Fig. 8에 NH₄F로 처리한 에어로겔과 진공에서 열처리만을 시행한 에어로겔의 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 진공 처리로도 제거되지 않았던 3750 cm⁻¹의 Si-OH 결합에서의 O-H 진동 피이크와 3400~3750 cm⁻¹의 넓은 영역에서 관찰되던 여러가지 OH 결합에 의한 O-H 진동 피이크가 크게 줄어들고 940 cm⁻¹에서 Si-F 결합에 의한 피이크가 나타나는 것을 통해 위와 같은 반응이 진행된 것을 확인할 수 있으며, 3320 cm⁻¹에서 N-H stretching vibration에 의한 피이크와 1500

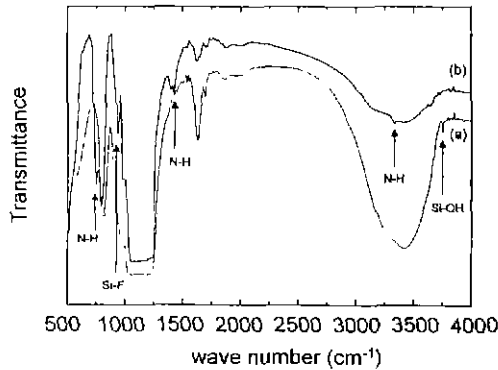


Fig. 8. FT-IR spectra of SiO₂ aerogel; (a) thermally treated at 800°C and (b) successive NH₄F treated at 500°C.

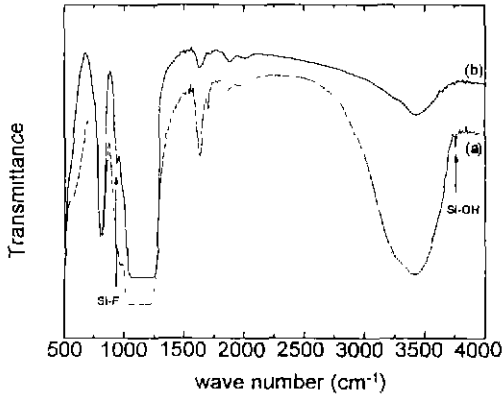


Fig. 9. FT-IR spectra of SiO₂ aerogel; (a) thermally treated at 800°C and (b) successive Na₂SiF₆ treated at 500°C.

cm⁻¹, 750 cm⁻¹에서의 N-H bending vibration에 의한 피이크를 관찰함으로써 식 (4)의 반응 또한 진행되었음을 확인할 수 있는데, 보통의 실리카 겔의 경우 식 (4)와 같은 반응이 일어날 수 있는 자리는 1.4/nm² 정도를 차지하는 것으로 보고되어 있다²⁰.

NH₄F를 이용한 OH 결합의 제거에 있어서는 NH₄F의 분해과정에서 발생한 HF에 의해 단독 Si-OH는 제거되어 지나 NH₃에 의해 새로운 OH 결합이 생성되어 OH 결합의 완전한 제거에는 적합하지 못하며 Si-NH₂ 결합이 수소결합에 의한 수분 흡수를 야기할 수 있어 바람직하지 않다. 따라서, 반응에 참여하는 부산물이 생성되지 않는 화합물인 Na₂SiF₆를 사용하여 OH 결합의 제거를 시도 하였다. Na₂SiF₆를 표면개질에 사용하면 승온과정에서 NaF와 SiF₄로 분해되는데, NaF는 매우 강한 이온결합을

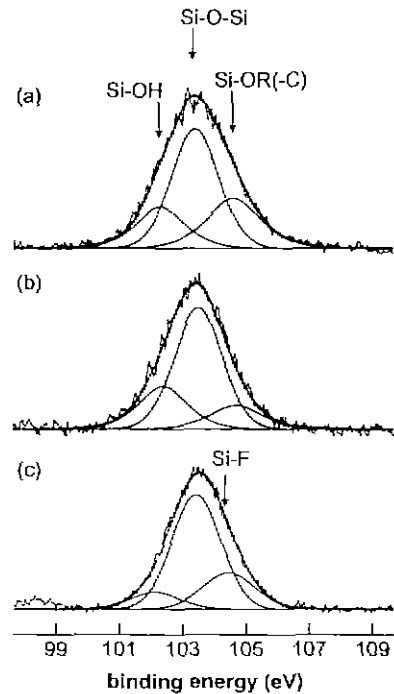
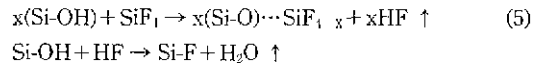


Fig. 10. Si 2p photoelectron spectra of SiO₂ aerogel; (a) untreated, (b) thermally treated at 800°C and (c) successive Na₂SiF₆ treated at 500°C.

하는 물질로 매우 높은 녹는 점과 끓는 점을 가지기 때문에 표면개질을 할 때 반응에 참여하지 않으며, SiF₄만이 표면개질에 참여하게 되어 식 (5)의 반응들에 의해 에어로젤의 표면을 개질하게 된다.



이와같은 반응은 연속적으로 일어나는 것으로 SiF₄에 의한 표면개질 효과에 HF에 의한 부수적인 효과가 부가되어 더욱 나은 결과를 얻을 수 있다. Fig. 9의 Na₂SiF₆를 이용하여 표면개질한 시료의 FT-IR 스펙트럼에서 3750 cm⁻¹의 Si-OH에 의한 O-H 진동 피이크가 사라진 것과 940 cm⁻¹에서 Si-F 결합에 해당하는 피이크가 새로 나타난 것을 확인함으로써 에어로젤의 표면이 Si-F_{4-x} 결합으로 개질되었음을 알 수 있으며, 3400~3750 cm⁻¹의 넓은 영역에서 관찰되던 OH에 의한 흡수 피이크가 NH₄F를 이용한 경우보다 더욱 크게 감소한 결과로부터 Na₂SiF₆를 이용한 OH 결합의 제거가 NH₄F를 이용한 경우보다 우수한 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

F에 의한 OH 결합의 제거는 Fig. 10에 나타나 있는 바와 같이 처리하지 않은 에어로겔, 진공에서 열처리 후의 에어로겔 및 F를 이용하여 화학 처리를 한 에어로겔의 XPS narrow scan 분석에서 얻어진 Si 2p 피크를 비교함으로써 확인할 수 있다. 800°C 열처리한 에어로겔의 경우에는 열처리 전의 결과와 비교하여 볼 때 주로 104.6 eV에서 나타나는 Si-OR에 해당하는 피크의 감소가 관찰되었으며, 연속되는 F를 이용한 화학적 처리를 실시한 경우 102.5 eV에서 나타나는 Si-OH의 감소가 관찰되었다. 이와 같은 결과는 열처리에 의해 우선 알콕실기가 제거된 후, 화학 반응에 의해 미처 제거되지 않은 수산기가 제거되었음을 나타내는 것이다.

이상의 NH_4F 와 Na_2SiF_6 를 이용한 두 가지 실험을 통해 지금까지의 수용액 형태로 실리카의 표면을 개질하는 방법과는 다른, 기상 반응을 통한 방법으로 에어로겔의 표면에 존재하는 OH 결합을 F 결합으로 치환시킬 수 있었다. 특히 Na_2SiF_6 를 사용하는 경우에는 NH_4F 를 이용할 경우 발생하는 NH_3 에 의한 부수적인 효과가 없는 순수한 표면개질 효과를 얻을 수 있음을 알았다.

4. 결 론

에어로겔 표면의 결합상태를 FT-IR과 XPS를 이용하여 관찰하였다. 3차원적인 망목구조를 이루는 다공성 물질인 에어로겔의 표면에는 출발물질인 TEOS의 불완전한 가수분해와 reesterification 과정에서 발생하는 많은 알콕실기와 수산기가 존재하였으며, 수산기는 물분자가 흡착을 이루는 자리의 역할을 하였다. 특히 FT-IR 분석결과 1300~1500 cm^{-1} 와 2900~3000 cm^{-1} 영역의 피크 및 3300~3700 cm^{-1} 영역의 피크로 C-H와 O-H 결합을 확인하였으며, XPS narrow scan 분석을 통해 SiO_2 망목과의 결합형태를 정의할 수 있었다. 이러한 결합들은 800°C까지의 열처리를 통하여 대부분 제거할 수 있었으나 단독 Si-OH 결합만은 완전히 제거되지 않았다. 표면에 수산기가 없는 에어로겔을 얻기 위하여, 열처리를 실시한 에어로겔을 할로젠화합물(NH_4F , Na_2SiF_6)을 이용하여 2단계 처리를 실시하였다. NH_4F 의 경우 승온과정에서 분해에 의해 발생하는 HF에 의하여 수산기가 제거되는 반면, Na_2SiF_6 의 경우에는 승온과정에서 분해에 의해 발생하는 SiF_4 에 의하여 SiF_{4-x} 의 형태로 SiO_2 망목과 결합을 이루며 수산기를 제거하는 것을 확인할 수 있었다. 2단계 처리의 결과 NH_4F 를 이용한 표면개질의

경우 분해 과정에서 발생하는 NH_3 가 SiO_2 망목과 반응하여 Si-NH₂ 결합과 Si-OH 결합을 생성하기 때문에 Na_2SiF_6 를 이용한 처리가 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구지원(95-0300-14-01-3)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 그리고 실리카 에어로겔 제작에 많은 도움을 주신 연세대학교 세라믹 공학과 이찬호님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
2. S.S. Prakash, C.J. Brinker and A.J. Hurd, "Silica aerogel film at ambient pressure," *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 264 (1995).
3. M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, New York, 1967.
4. R.K. Iler, *The Chemistry of silica*, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1979.
5. A. Silva, P. Donoso and M.A. Aegerter, "Properties of water adsorbed in porous silica aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 168 (1992).
6. T.H. Elmer, I.D. Chapman and M.E. Nordberg, "Changes in infrared transmittance of fluorine-containing porous glass on heating," *J. Phys. Chem.*, **67**, 2219 (1963).
7. C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell, and J.A. Hockey, "The surface hydroxylation of silica," *J. Phys. Chem.*, **73**, 3947 (1969).
8. M.L. Hair and W. Herti, "Chlorination of silica surface," *J. Phys. Chem.*, **77**, 2070 (1973).
9. E.M. Rabinovich, D.L. Wood, D.W. Johnson, Jr., D.A. Fleming, S.M. Vincent, and J.B. MacChesney, "Elimination of Cl_2 and H_2O in gel glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 42 (1986).
10. 김동준, 현상훈, "초임계 건조에 의한 실리카 에어로겔의 저압 합성," *요업학회지*, **33**(5), 485 (1996).
11. B.A. Morrow and I.A. Cody, "Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 6. Active sites on dehydroxylated silica for the chemisorption of ammonia and water," *J. Phys. Chem.*, **80**, 1998 (1976).
12. I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh, and T. Suganuma, "Syntheses of high-purity silica glass by the sol-gel method," *Ceramic Bull.*, **63**, 1408 (1984).