

## 실리카에어로겔의 상압합성 및 특성연구 (I)

강신규 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과  
(1996년 10월 2일 접수)

### Synthesis of Silica Aerogel at Ambient Pressure and Characterization (I)

Sin-Kyu Kang and Se-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received October 2, 1996)

#### 요 약

실리카습윤겔의 표면을 Tri-Methyl-Chloro-Silane(TMCS)로 개질한 후 상압하에서의 건조 및 열처리를 하여 밀도와 기공율이 각각 약  $0.2 \text{ g/cm}^3$ , 90% 정도인 실리카겔을 합성할 수 있었다. 건조이후 열처리함에 따라 비표면적, 기공부피, 평균기공크기는 모두 증가하여  $250^\circ\text{C}$  이상으로 열처리하여 얻어진 실리카겔의 비표면적, 평균기공크기, 기공부피의 최고값은 각각 약  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ , 8 nm,  $4.5 \text{ cc/g}$  정도이었으며 기공크기의 전체적인 분포는 1~100 nm로 열처리온도에 큰 영향을 받지않았다. 외형, 기공특성 및 주사전자현미경에 의한 미세구조 관찰 결과, 본 연구에서 합성한 최종 실리카겔은 초임계 건조 공정에 의하여 합성된 실리카 에어로겔과 유사한 특성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

The Silica gel with the density of  $0.2 \text{ g/cm}^3$  and porosity of 90% was synthesized. The silica wet gel was dried and heat-treated under the ambient pressure after modification of the wet gel surface by TMCS. Specific surface area, total pore volume and mean pore radius of dried gel were all increased with increasing heat treatment temperature and confirmed about  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $4.5 \text{ cc/g}$  and 8 nm respectively after heat treatment above  $250^\circ\text{C}$ . But the pore size distribution of dried gel was in the range of 1~100 nm and was almost independent of temperature. As the result of external shape, pore characteristics, and microstructure of gel using SEM, similar properties were observed between the silica gel synthesized in this study and the silica aerogel through the super critical drying.

**Key words:** Silica gel, Modification, TMCS, Ambient pressure, Silica aerogel, Super critical drying

#### 1. 서 론

에어로겔은 극저밀도의 첨단소재로서 높은 비표면적, 낮은 열전도도, 낮은 유전상수, 낮은 음파전달속도 등으로 인해 앞으로 초단열재, 음파지연재, 촉매담체 및 차세대 반도체의 고속회로용 중간절연물질로의 응용이 예상되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 에어로겔은 autoclave를 이용하는 고온/고압의 초임계건조에 의해서만 합성이 가능하므로 실용화에 어려움이 있어 이러한 문제점을 해결하고자 최근에는 임계점이 낮은 용매를 선택하여 초기 졸상태의 용매와 치환시킴으로서 액체와 기체의 계면이 사라지는 초임계점을 낮추어 좀 더 낮은 온도와 압력하에서 에

어로겔을 제조하고자 하는 노력이 구미 선진국에서 이루어지고 있다<sup>2)</sup>. 또 용매의 치환공정은 많은 시간이 요구되고, 한계가 있기 때문에 상업적 응용에는 역시 적합하지 않은 공정이다. 따라서 에어로겔을 실용화하기 위해서는 에어로겔의 특성을 나타내는 재료를 상압하에서 제조할 수 있어야 하며 최근에는 이러한 연구가 세계각지에서 이루어지고 있으나 아직까지 구체적인 결과는 보고되지 않고 있다<sup>3)</sup>.

일반적으로 에어로겔은 습윤겔을 만드는 공정과 제조된 습윤겔의 건조공정으로 대별할 수 있다. 특히 겔의 건조시에는 모세관력에 의해 습윤겔의 골격구조가 수축을 하게 되어 그 상태를 유지하지 못하고 결국 구조의

변화나 균열 내지는 파괴가 일어나게 된다. 이러한 현상을 방지하고 습윤겔의 골격구조를 유지하면서 건조하기 위해서는 식 (1)에서 알 수 있듯이 표면장력이 작용하지 않게하여 모세관력을 방지하여야 한다.

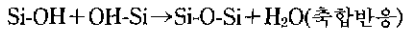
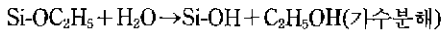
$$\Delta P = 2\lambda \cos\theta / r \quad (1)$$

$\Delta P$ ; 모세관력,  $r$ ; 기공반경,  $\lambda$ ; 표면장력,  $\theta$ ; 접촉각

그러나 초임계건조가 아닌 경우에는 이러한 변수들의 조절을 통하여 건조시 수축을 적게할 수는 있으나 겔의 건조시 표면 OH기들 사이의 연속적인 반응으로 인해 건조겔은 습윤겔과는 다른 치밀한 구조를 나타내게 되며, 또 건조속도를 조절하여 건조겔체를 합성하는 경우, 제조공정상 많은 건조시간이 필요하므로 실제 응용에 많은 어려움이 따른다. 따라서 상압하에서 저밀도/고기공율을 갖는 겔체를 합성하기 위해서는 모세관력의 영향하에서도 건조이후 습윤겔의 구조를 유지할 수 있는 겔 합성공정을 도입하여야 한다.

출발물질로 metal alkoxide를 사용하는 경우 일반적인 졸-겔 공정은 다음과 같이 가수분해와 축합과정으로 구분된다.

한예로서 TEOS(tetra ethyl ortho silicates)를 사용한 경우를 보면, 아래와 같다.



이러한 가수분해 및 축합반응은 연속적으로 진행되며 습윤겔 상태의 겔체내에는 불완전한 축합으로 인해 표면에 상당량의 OH기가 존재하고 이러한 OH기는 건조시 모세관력에 의한 수축으로 서로 연속적인 반응을 통해 Si-O-Si 결합을 형성함으로써 건조이후의 겔 구조는 습윤겔의 구조와는 많은 차이를 보이게 된다<sup>4)</sup>.

그러나 이러한 OH기를 습윤겔 상태에서 서로 반응성이 감소되도록 개질하게 되면 건조시 모세관력에 의한 수축을 할 때 서로 반응을 하지 않기 때문에 Si-O-Si 결합이 생성되지 않고 건조이후에도 구조적으로 습윤겔의 상태를 유지할 수 있을 것이다.

한편, 표면개질이라 함은 재료의 표면특성을 변화시키기 위한 것으로서 이중 coupling법은 재료표면에 특정화합물을 결합시키는 화학적인 공정이다.

Coupling법중 silane coupling은 유기 silane 화합물을 결합제로 사용하는 것으로서 silane 화합물이 결합되기 위해서는 개질하고자 하는 물질의 표면에 반드시 표면 hydroxyl group이 존재해야 하며 이 hydroxyl group은 benzene이나 toluene 등 유기용매에 녹아있는 유기

silane 화합물과 접촉하여 silane 화합물의 alkoxy 또는 chloro치환기(substituent group)와 수소결합을 형성한다<sup>5)</sup>. 표면에 silane과 수소결합이 형성된 물질을 일정한 도에서 건조하면 표면과 Si사이에 O를 가교로 하는 공유결합이 형성되어 silane coupling이 이루어지게 된다. 따라서 coupling 과정에서 습윤겔체나 용액속에 수분이 존재하게 되면 표면 hydroxyl group과 치환기 사이의 수소결합을 방해하게 되므로 공정상에서 수분과 접촉을 최소로 하는 것이 매우 중요하다.

한편 기공내부의 기체는 겔 골격을 유지하는 고상에 비하여 상대적으로 높은 열팽창성을 나타내고 겔 골격 자체의 낮은 투과성으로 인하여 팽창된 기체는 겔 골격에 압력을 가하게 되어 기체의 열팽창은 겔을 구성하는 고상골격의 열팽창과 같게 된다<sup>6)</sup>. 따라서 표면이 개질된 겔은 건조이후 이러한 팽창효과로 인해 다시 원래의 습윤겔의 형태를 유지하게 된다.

1992년 Douglas M. Smith 등은 습윤겔 표면을 미반응성 종으로 개질하여 상압하에서 에어로겔의 합성이 가능함을 보고하였다<sup>6)</sup>. 그러나 이러한 겔은 형상적으로나 다른 특성상 초임계건조에 의한 에어로겔과 차이를 보이고 있어 아직 에어로겔이라고 하기에는 무리가 따르는 것이었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 건조겔을 열처리하는 방법을 통해 보다 초임계건조에 의한 에어로겔과 유사한 극저밀도/고기공율의 실리카겔을 상압하에서 합성하기 위하여 건조시 영구적인 수축의 원인이 되는 OH기를 습윤겔 상태에서 미반응성종으로 표면개질하여 Si-O-Si 결합에 의한 수축을 억제하고 상압하에서 건조하는 방법으로 겔을 제조한후 추가 열처리를하여 합성된 실리카겔의 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실리카 습윤겔의 합성

본 연구의 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다. 본 연구에서 사용한 실리카졸은 산성 용액내에서 수화반응을 촉진시킨 후에 염기성 분위기하에서 가수분해와 축합(중합)반응을 가속화시키는 2단계공정(two-step acid/base)법을 이용하여 상온에서 제조되었다. 먼저 1 단계에서는 TEOS(Tetraethoxysilane, Aldrich Co. USA)를 에틸알코올(Ethyl alcohol, Duksan Co. Korea)에 용해시킨 용액에 촉매로 염산을 첨가하고 일정량의 H<sub>2</sub>O를 서서히 적하하여 부분 가수분해 시켰으며 두 번째 단계에서는 H<sub>2</sub>O와 에탄올을 첨가한 후 촉매로서 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 가수분해 및 축합반응이 완결되도록 하여 최종

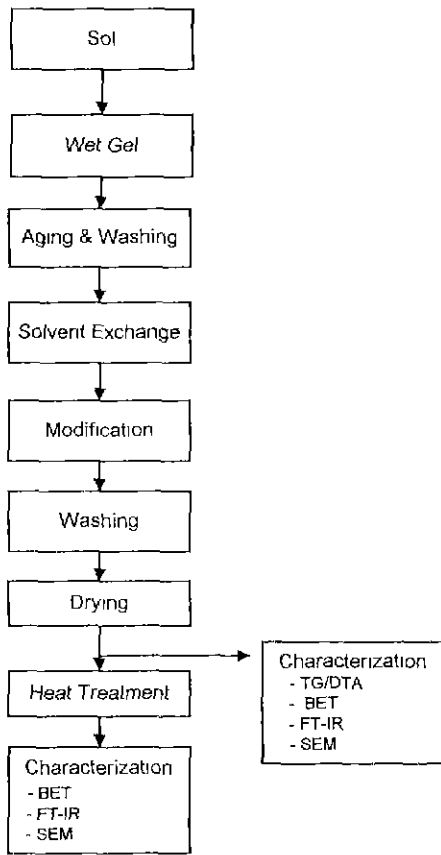


Fig. 1. Experimental flowchart for this study.

실리카졸을 제조 하였으며 졸 제조시의 전체적인 조성은 Table 1과 같다. 본 연구에서는 실리카졸을 균일하게 반응시키기 위한 혼합시간과 작업상 시간을 고려하여 실리카졸의 제조온도를 25°C로 고정하였으며 제조된 실리카졸 10 ml를 원통형 폴리프로필렌 용기에 담아서 밀봉한 후 50°C에서 겔화시켜 습윤겔을 제조하였다. 24시간 경과후 syneresis를 거친 습윤겔을, 습윤겔 내부에 존재하는 미반응물 및 물의 제거를 위해 용기로부터 꺼내어 과량의 에탄올속에 담가, 50°C에서 24시간 동안 세척 및 숙성을 하였다. 에탄올 세척 및 숙성을 거친 습윤겔은 내부에 용매로서 에탄올을 포함하고 있고, 이러한 것들은 표면개질시 사용되는 TMCS와 반응하게 되어 습윤겔체의 표면개질이 용이치 않게 된다. 따라서 표면개질을 위해서는 TMCS와 반응하지 않는 비극성용매로 용매의 치환을 하여야 하기 때문에, 본 연구에서는 용매의 치환이 용이하고 건조시의 최종용매로서 낮은 표면장력(18.4 dyne/cm at 20°C)<sup>7)</sup>을 가지는 유기용매인 n-Hexane (Duksan Co. Korea)을 선택하여 50°C에서 24시간동안

Table 1. Composition of Sols for This Study

Mol ratio	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	HCl	NH <sub>4</sub> OH
1st step	1	3	1	0.0007	—
2nd step	—	35.8	2.6	—	0.002
Final	1	38.8	3.6	0.0007	0.002

용매의 치환을 실시하였다. n-Hexane으로 용매가 치환된 습윤겔은 ~6 Vol. %의 TMCS(Tri-Methyl-Chloro-Silane, Lancaster Co. England)와 n-Hexane의 용액을 사용하여 50°C에서 24시간 표면개질 하였다.

### 2.2. 상압 건조 및 열처리

표면개질이 완료된 습윤겔은 겔내부의 미반응물 제거를 위해서 일정 시간 동안 다시 n-Hexane로 세척한 후 60 및 80°C에서 건조하였다. 본 연구에서는 겔 내부 용매의 급격한 증발을 억제하기 위하여 습윤겔을 일정량의 n-Hexane중에 담긴 상태로 용기를 밀봉하여 습윤겔체내의 용매와 용기중의 n-Hexane을 동시에 증발시키는 방법으로 건조하였다. 건조된 실리카겔을 공기분위기 중에서 250°C까지 2°C/min, 500°C까지 1°C/min의 속도로 승온하여 monolith 형태의 실리카겔체를 합성하였다.

### 2.3. 특성 분석

합성된 실리카겔의 밀도는 겔보기 부피와 질량을 통해 측정하였으며 Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analysis(TG/DTA, Seteram, France)와 Fourier Transmission-Infrared spectrometry(FT-IR-300Z, Jasco, Japan)을 이용하여 건조겔 및 열처리시에 따른 구조변화를 분석하였다. 건조된 겔과 열처리된 겔의 N<sub>2</sub> 흡착량을 측정(Gemini, 2375, Micrometric Co. USA)하여 BET법으로 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기등 기공특성을 분석하였고 BJH법으로 기공분포를 측정하였으며 주사전자현미경(SEM, Hitachi, H600, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 실리카졸 및 습윤겔

상압하에서 저밀도/고기공율의 실리카겔을 재현성 있게 제조하기 위해서는 초기단계인 용액과 졸의 제조로부터 마지막 단계인 표면개질, 건조 및 열처리 공정사이에 내재된 많은 공정변수들에 대한 정확한 이해와 제어가 요구되어 지는데 졸의 안정성과 졸 입자의 균

일성에 의해 좌우될 수 있는 졸의 투명도가 높을수록 안정하고 투명한 습윤겔의 제조가 용이함을 알 수 있었다.

실리카졸은 합성온도가 높을수록 겔화시간은 빨라지는 반면에 같은 온도에서는 첫 번째 단계에서 산성촉매 양이 같으면 두 번째 단계의 중합반응시 첨가되는 염기성촉매 양이 많을수록, 그리고 두 번째 단계의 염기성촉매의 양이 같다면 첫 번째 단계에서 첨가된 산성촉매의 양이 적을수록 겔화시간은 짧아짐을 관찰할 수 있었다. 이는 산성촉매인 HCl의 경우, 가수분해를 촉진시키는 반면 염기성 촉매인 NH<sub>4</sub>OH는 축합반응을 촉진시키고 또 실리카졸의 경우 pH 4 부근에서 축합이 가장 활발히 일어나므로<sup>4)</sup> 첫 번째와 두 번째 단계에서 첨가되는 산성 촉매와 염기성 촉매의 양에 따른 졸의 pH가 pH 4 부근에 가깝게 될수록 겔화시간이 짧아지게 되는 것으로 생각된다. 또 두 번째 단계에서 습윤겔의 농도저하 및 최종 저밀도 건조겔을 합성하기 위하여 추가로 첨가되는 에탄올의 양이 많을수록 겔화 시간은 다소 길어짐을 알 수 있었는데 이는 졸내의 monomer 또는 dimer 등이 network를 형성하기 위하여 이동하여야 하는 공간적인 거리가 멀어지기 때문으로 생각된다. 그러나 에탄올추가에 따라 겔화시간은 약간의 차이는 나타났으나 그다지 큰 차이는 보이지 않았으므로 본 연구에서는 추가되는 에탄올을 TEOS : EtOH = 1 : 38.8의 비로 고정시켰다.

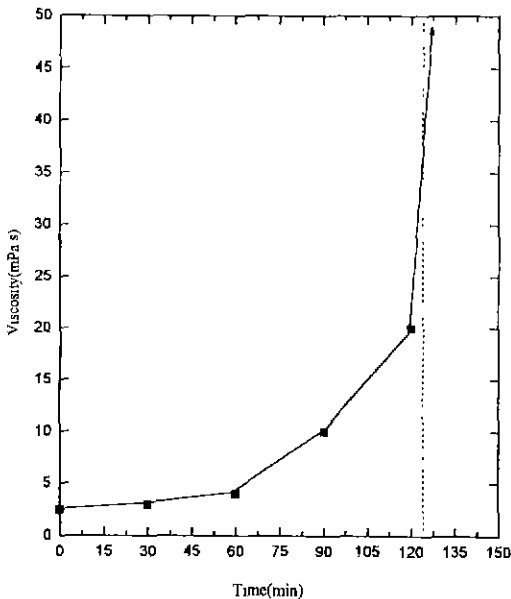


Fig. 2. Changes in viscosity of sol prepared in this study as a function of time.

Fig. 2는 본 실험에서 제조한 실리카 졸의 시간의 경과에 따른 점도 변화에 대한 것으로 시간이 경과함에 따라 점도가 서서히 증가하다가 2시간이 경과하면서 점도가 급격히 증가하며 2시간이후 졸의 유동성이 사라지면서 습윤겔이 형성됨을 알 수 있었다.

겔화와 syneresis를 거쳐 용기 벽면으로부터 떨어져 나온 겔을 숙성 및 세척, 용매의 치환을 용이하게 하기 위해서는 습윤겔을 다른 용기로 이동시켜야 한다. 이러한 과정에서 습윤겔은 대기중에 노출되고 이러한 노출은 습윤겔 표면에서 용매의 급격한 증발로 많은 미세균열을 유발하여 이 단계에서 습윤겔 자체의 변화가 나타나게 됨을 관찰 할 수 있었다. 이러한 습윤겔의 대기중의 노출을 최소화 하기 위하여 본 실험에서는 습윤겔의 이동시, 일정량의 이전 용매가 담겨있는 용기에서 과량의 다음 용매가 담겨있는 용기로 함께 이동시킨 후 다시 과량의 용매로 이동시키는 방법으로 습윤겔의 숙성 및 세척, 용매의 치환을 실시하여 이 단계에서의 습윤겔의 변형을 최소화 할 수 있었다. 일반적으로 온도가 높을수록 유체의 상호확산이 빠르고 습윤겔내의 기공분포가 균일해지며 기공크기가 커지고 겔골격이 강화 되는 등의 숙성효과가 증진된다<sup>8,9)</sup> 고 보고되고 있으나 본 실험에서 세척 및 숙성시에 사용된 에탄올은 70°C 정도의 낮은 끓는점을 가지므로 용매의 증발을 억제하면서 숙성효과를 얻기 위하여 이 보다 낮은 50°C에서 세척 및 숙성을 실시하였다. 본 실험에서는 습윤겔의 표면개질시 TMCS의 양을 ~6 Vol.%로 하여 표면개질하였는데 표면개질시에 습윤겔체는 시간이 경과함에 따라 점점 맑아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 표면개질로 인하여 겔 내부의 microsynthesis가 억제되어 나타나는 것<sup>4)</sup>으로 생각되어 지며 사용된 표면개질재의 양이 적을수록 개질속도가 다소 느려짐을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 습윤겔의 표면개질시 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

### 3.2. 건조겔 및 열처리겔

표면이 개질된 습윤겔을 60 및 80°C에서 용기를 탈봉한

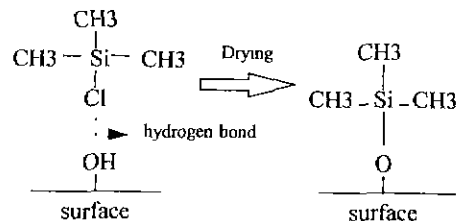


Fig. 3. Mechanism of surface modification by TMCS.

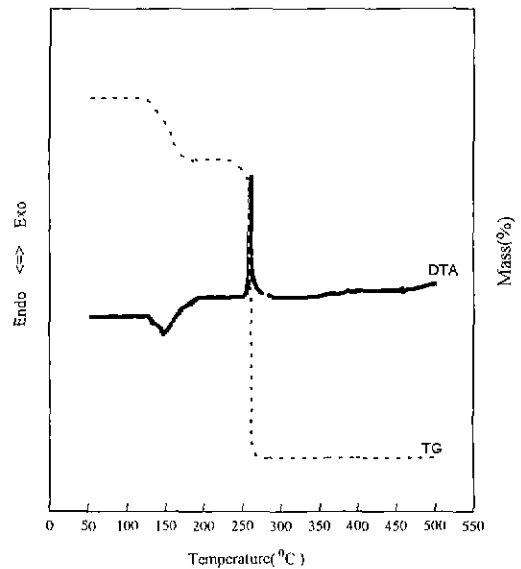
**Table 2.** Comparison of BET "C" Value and Specific Surface Area of Modified-gel and Non Modified-gel after Drying

	Modified gel	Non-modified gel
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	750.3629	780.5468
BET "C" value	18	329.7322

상태로 건조한 결과 건조겔체는 약간의 푸른빛을 띠며 습윤겔보다 약간 작은 크기의 최종 건조겔이 형성되었다. Table 2에 개질한 이후의 건조겔과 개질하지 않은 건조겔의 BET "C" 값을 비교하여 나타내었다. James B. Sorrell 등은 표면이 개질된 경우 개질된 표면의 steric effect 등으로 인하여 N<sub>2</sub> 흡착이 영향을 받게 되어 개질된 경우, 개질되지 않은 경우보다 낮은 BET "C" 값을 갖게 된다고 보고하였다<sup>10)</sup>. Table 2에서 개질된 경우와 그렇지 않은 경우에 있어서 유사한 비표면적을 나타내에도 불구하고 표면개질을 시도한 겔의 경우, BET "C" 값이 18인 반면 그렇지 않은 겔의 경우, BET "C" 값이 329 정도로서 월등히 큰 값을 나타내었으므로 표면개질이 이루어 졌음을 알 수 있었다. 이러한 겔은 표면이 개질되지 않은 건조겔체와 비교할 때, 표면이 개질되지 않은 건조겔은 백색의 투명한 상태였으며 그 크기는 표면이 개질된 겔체보다 상당히 작은 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 건조온도가 높게 되면 급속한 용매의 증발로 인하여 겔체의 파괴가 일어나지만 표면장력이 낮아지게 되어<sup>9)</sup> 건조시 급속한 습윤겔내부의 용매증발을 억제할 경우 겔체의 수축 및 파괴의 경향은 줄어들게 될 것으로 예상할 수 있다. 80℃에서 건조하는 경우에는 건조 초기에 용매의 급속한 증발을 조절하기 곤란하였기 때문에 겔체의 monolithity를 유지하기 어려웠고 60℃에서의 건조시에 monolithity의 유지가 더 용이하였으므로 건조 온도를 60℃로 고정하였다. Fig. 4에 개질하지 않은 일반 실리카겔과 개질하여 건조와 열처리한 이후의 겔을 비교한 사진을 나타내었다. 건조된 겔의 밀도는 표면이 개질되지 않은 일반 실리카건조겔이 약 1 g/cm<sup>3</sup>를 나타내었으며 표면이 개질된 건조겔은 약 0.3 g/cm<sup>3</sup> 이하의 밀도를 나타내어 표면이 개질된 건조겔은 개질되지 않은 실리카 건조겔보다 훨씬 작은 밀도를 가지고 있어 결국 더 많은 기공을 포함하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 표면이 개질된 건조겔은 밀도가 일반적인 건조겔보다 훨씬 낮다고는 하지만 그 외형이나 밀도가 일반적인 에어로겔과는 다르기 때문에 건조이후의 겔체는 구조적



**Fig. 4.** Photographs of gel prepared in this study; (a) non-modified xerogel, (b) dried gel after modification, (c) heat treated-gel at 300°C after modification.



**Fig. 5.** TG/DTA curves for dried-gel.

으로 에어로겔과는 다른 형태를 나타낼 것이라고 예상할 수 있었다. 건조겔을 약 300℃ 정도 이상에서 열처리한 경우에는 약 0.2 g/cm<sup>3</sup> 정도의 밀도를 나타내었으며 이 값 역시 보고되는 일반적인 에어로겔의 최저밀도<sup>11)</sup>에 비하여서는 다소 높은 값이라고 할 수 있으나 일반적으로 에어로겔이 나타내는 밀도와 거의 유사한 값을 나타내었으며 300℃ 이상에서 열처리한 겔의 외적형상과 탄성 등은 일반적인 에어로겔과 거의 유사 하였으므로 구조

적으로도 에어로겔과 유사한 형태를 갖고 있을 것이라고 예상할 수 있었다.

Fig. 5에 건조겔을 500°C까지 TG/DTA로 측정된 결과를 나타내었다. 그림에서 150°C 부근의 흡열 피크는 건조겔체의 표면의 부착수가 이탈되는 것으로 생각되며 260°C 부근에서의 강한 발열피크는 유기물의 산화에 기인한 것으로서 표면개질로 인한 겔 표면의 CH<sub>3</sub> 등과 겔 내부의 미 반응 잔존 유기물들의 산화에 기인한 것으로 생각된다<sup>4)</sup>. TG결과로부터 250°C 부근에서 급격한 질량 감소가 나타남을 알 수 있으므로 이 온도 부근에서의 빠른 승온속도는 균열 및 파괴를 야기 할 수 있으므로 승온속도를 조절하여 급격한 질량감소에 의한 효과를 방지하여야 함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 초기 건조겔의 열처리시 2°C/min의 승온속도로 250°C까지 가온한 후 2시간 유지하고 다시 1°C/min로 300, 350, 400, 450, 500°C까지 열처리한 경우 건조겔의 균열을 방지할 수 있었다.

Fig. 6에 열처리에 따른 비표면적과 기공부피의 변화를 나타내었다. 초기 건조겔의 비표면적은 700 m<sup>2</sup>/g으로 일반적인(표면개질하지 않은 건조 실리카겔)과 유사하였으나 열처리 온도가 높아짐에 따라 서서히 증가하다가 250°C 이후 급격히 증가하여 300°C에서 최고값을 보이고 이후에 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 초기 건조겔의 비표면적값이 일반적인 건조겔과 거의 유사한 이유는 표면에 개질된 CH<sub>3</sub>로 인하여 BET 측정시 사용된

질소의 표면흡착을 방해하는 steric effect가 나타나기 때문<sup>10)</sup>으로 생각되며 250°C 이후 급격한 비표면적 값의 증가는 이러한 steric effect를 야기했던 CH<sub>3</sub>가 산화로 인해서 거의 제거되었기 때문으로 생각된다. 본 실험에서 비표면적 측정에 사용된 BET측정법은 그 원리상 1nm 이하의 기공은 측정이 곤란하기 때문에 실질적인 비표면적값은 측정값 이상이라고 생각되어지며 표면이 개질된 이후 300°C에서 열처리한 건조겔의 비표면적값은 1000 m<sup>2</sup>/g 이상이었으므로 BET로 측정된 일반적인 에어로겔의 비표면적값과 비교해서 거의 유사하거나 더 큰 값을 알 수 있었다. 그림에서 앞의 비표면적 결과와는 달리 초기 표면이 개질된 이후 건조된 겔의 기공부피값이 일반적인 실리카건조겔의 기공부피보다 큰 이유는 본 실험에서 표면이 개질된 건조겔은 건조시의 재팽창에 의하여 미세기공이 많이 사라져 같은 비표면적값을 갖더라도 기공부피는 다소 크게 나타나는 것으로 생각된다. 열처리시 기공부피의 변화는 앞에서의 비표면적의 변화와 마찬가지로 온도에 따라 점점 증가하다가 250°C에서 급격히 증가하여 350°C에서 최고값을 나타내고 이후에 서서히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 300°C 이후 비표면적값과 기공부피가 서서히 감소하는 이유는 이 온도 이후에서 서서히 구조의 치밀화가 이루어 지기 때문이라고 생각되어지며 이러한 결과는 초임계건조에 의한 일반적인 에어로겔의 열처리시에서의 동일한 결과이다<sup>2)</sup>. 본 연구에서 나타난 비표면적과 기공부피의 최대값과 그

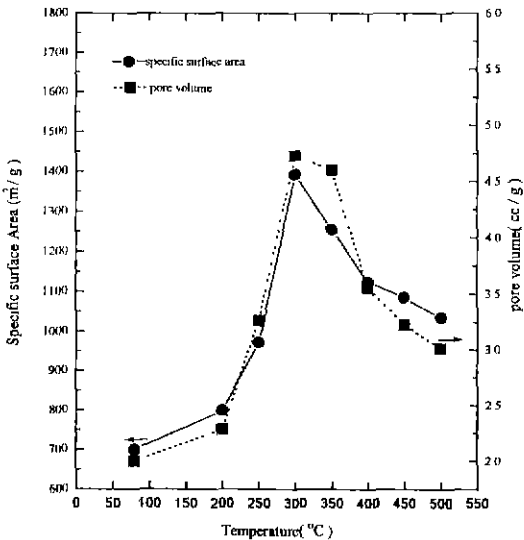


Fig. 6. Changes of specific surface area and pore volume of dried-gel as a function of heat treatment temperature.

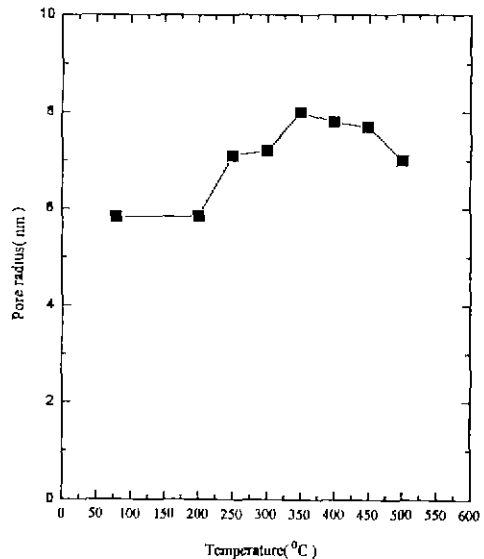


Fig. 7. Changes of mean pore radius of dried gel as a function of heat treatment temperature.

해당온도는 초기 졸 및 겔의 합성과정에 영향을 받는 것으로서 합성된 졸과 습윤겔에 따라 약간씩 변화가 있었다. 따라서 높은 제현성을 갖기 위해서는 초기 졸 및 습윤겔의 합성시에 보다 정밀성이 요구되어짐을 알 수 있으며 이에 대한 연구는 앞으로 계속되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7에 비표면적과 기공부피로부터 계산한 평균기공 반경의 열처리에 따른 변화를 나타내었다. 그림에서 평균기공크기는 초기 5.8 nm로부터 점점 증가하여 350°C

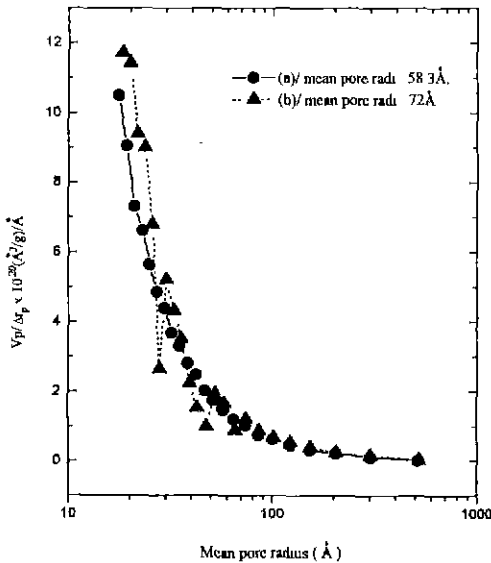


Fig. 8. Differential pore volume plots of silica gel prepared in this study; (a) 80°C dried-gel, (b) 300°C heat treated-gel.

에서 7.2 nm를 나타내며 이후에 점점 감소하는 것을 볼 수 있으며 평균기공크기의 변화는 열처리시에도 그다지 큰 변화를 보이지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 8에 표면이 개질된 건조겔과 300°C에서 열처리한 겔의 기공분포를 BJH법을 통하여 나타내었다. 그림에서 전체적인 기공분포는 건조 이후와 열처리 이후 모두 1~100 nm 사이임을 볼 수 있으며 이러한 기공분포는 보고되고 있는 일반적인 에어로겔의 기공분포와 거의 유사한 것이다<sup>10)</sup>. 따라서 본 실험에서 합성된 실리카겔은 그 기공특성이 초임계건조에 의한 에어로겔과 거의 유사함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 표면이 개질된 건조겔과 300°C에서 열처리된 겔 그리고 비교를 위해서 표면개질하지 않은 일반적인 건조겔의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 것이다. 그림에서 표면이 개질된 건조겔의 경우 많은 기공이 관찰되는 반면 일반적인 건조겔의 경우에는 이보다 치밀한 구조를 나타냄을 볼 수 있다. 그림에서 표면이 개질된 이후 건조된 겔은 표면개질이 완전치 않은 부분의 Si-O-Si결합으로 인해 부분적으로 치밀한 모습을 나타내며, 관찰 되는 기공은 크기가 대체로 40 nm 부근을 나타냄을 볼 수 있다. 이 값은 앞의 BET에 의해서 측정된 값에 비해 다소 큰 값으로, 실제적인 기공크기 역시 BET에 의해 측정된 평균 기공크기 보다는 다소 클 것으로 생각 되어진다. 그러나 SEM은 측정상 관찰할 수 있는 최소 기공크기에 한계가 있으므로 실제적인 평균 기공크기는 BET에 의해 측정된 값과 큰 차이는 나타나지 않을 것으로 생각되어진다. 한편 SEM관찰결과, BET에 의한 관찰결과와 마찬가지로 100 nm 이상의 기공은 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. 300°C에서 최종

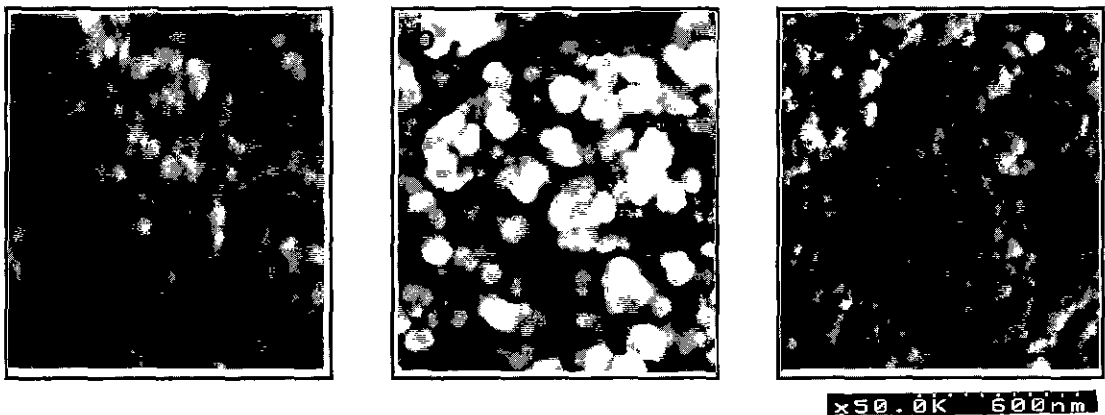


Fig. 9. Scanning electron micrographs of gel prepared in this study. (a) xerogel, (b) dried-gel after modification, (c) heat treated-gel at 300°C after modification.

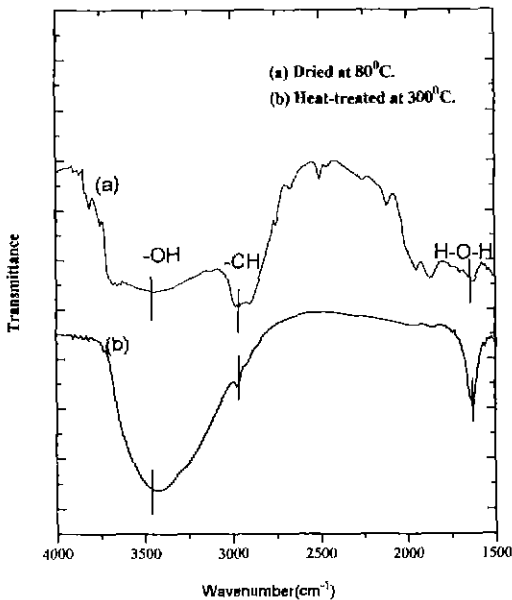


Fig. 10. FTIR spectra of dried-gel and heat treated-gel.

열처리된 겔은 표면이 개질된 후 건조한 겔과의 비교시 전체적인 기공분포가 보다 균일해진 것을 볼 수 있으며 이는 열처리시, 큰 기공이 기공 내부기체의 열팽창으로 받는 압력보다 작은 기공이 열팽창으로 받는 압력이 크기 때문으로 생각되며 따라서 큰 기공은 인접기공이 확대됨에 따라 그 기공크기가 축소되어 전체적으로 균일한 분포를 나타내는 것이라고 생각된다. 기공크기는 40 nm 정도임을 알 수 있었으며 이는 열처리이후의 겔 체는 거대기공 또는 미세기공을 포함하고 있지 않음을 볼 수 있었다. 건조겔의 열팽창은 내부의 기체가 겔체 밖으로 용이하게 빠져나갈 수 없을 때 겔체의 골격에 압력을 가해 나타나는 것으로서 이러한 효과는 기공크기에 있어서 한계가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10에 열처리 전후의 FT-IR 측정결과를 나타내었다. 그림에서 표면이 개질된 이후 건조된 겔의 경우 3450와 2960  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 주목할 만한 피크가 나타남을 볼 수 있으며 3450  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 피크는 Si표면에 결합되어 있는 OH기에 기인한 것이며 2960  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 피크는 C-H의 결합에 기인한 것<sup>13)</sup>으로서 건조 이후 OH기와 C-H가 모두 존재함을 알 수 있었으며 표면개질 이후에도 상당량의 OH기가 존재함을 알 수 있었다. 이는 TMCS로 실리카의 표면을 개질할 경우에 Cl 자체의 크기로 인하여 하나의 OH기가 개질될 경우 인접 OH기는 개질이 용이치 않기 때문이며 최대 68% 이상은 개질이 어렵다고 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 개질의 정도가

건조시 재팽창을 지배하는 인자임을 생각할 때 보다 많은 개질이 가능한 modification agent의 선택이 요구되어진다. 그림에서 300°C에서 열처리한 경우 C-H가 거의 사라지고 OH기가 추가 됨을 볼 수 있으며 이는 앞의 TG/DTA 결과와 일치하는 것으로서 260°C부근에서의 산화로 인하여 C-H가 OH기로 대부분 전환되었음을 알 수 있으며 두 경우 모두 일반적인 초임계건조에 의한 에어로겔과 마찬가지로 그외의 다른 주목할 만한 피크는 나타나지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

실리카에어로겔의 상압합성 및 특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리카습윤겔을 TMCS로 표면개질하고 상압하에서 건조한 후 열처리하여 저밀도/고기공율의 실리카겔을 합성 할 수 있었다.
2. 건조된 실리카겔은 열처리에 따라 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기가 모두 증가하여 250°C 이후 -CH<sub>3</sub>의 산화로 인해 급격히 증가하여 각각 약 1400 m<sup>2</sup>/g, 4.5 cc/g 및 8 nm 최고값을 보이고 이후 서서히 감소하였다.
3. 합성된 실리카 겔의 전체적인 기공크기의 분포는 1~100 nm로 열처리전후에 유사하였으나 열처리에 따라 보다 균일한 분포를 나타내었다.
4. 건조이후 겔표면은 -CH<sub>3</sub>와 -OH가 공존하였으며 250°C 이후에는 -OH가 주로 존재하였다.
5. 본 연구에서 합성한 실리카겔은 초임계건조에 의한 실리카에어로겔과 유사한 특성을 나타내었으며 비표면적값에 있어서는 더 높은 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF: 95-0300-14-01-3)의 연구비지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. L.W. Hrubesh and J.F. Poco, "Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications," *J. Non-Crystalline Solids.*, **188**, 46-53 (1995).
2. P.H. Tewari, A.J. Hunt and K.D. Loffus, *Meter. Lett.*, **3**, 363 (1985).
3. Burtrand I. Lee, "Chemical Processing of Ceramics," 314-315 (1994).



4. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*,
5. E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agent," Plenum Press, New York, (1991).
6. Douglas M. Smith, Ravindra Deshpande and C. Jeffrey Brinker, "Preparation of Low-Density Aerogels at Ambient Pressure," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271** (1992).
7. Drew Myers, "Surface, Interfaces and Colloids," New York, (1991).
8. P.J. Davis and C.J. Brinker et al., "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying, I. Temporal and thermal aging," *J. Non-Crystalline Solids*, **142**, 197-207 (1992).
9. Robert C. Reid and J.M. Prausnitz et al, "The Properties of Gases & Liquids," New York, (1987).
10. James B. Sorrell and Robert. Rowan, Jr., "Nitrogen Adsorption on Chemically Modified Silica Gels," *Analytical Chemistry*, **42**(14) (1970).
11. J Friche, "Aerogels," Berlin, (1986).
12. 현상훈, 김동준, "열처리가 실리카 에어로겔의 미세구조에 미치는 영향" 한국요업학회 춘계학술발표회 초록집, P. 67 (1996).
13. R. K. Iler "The Chemistry of Silica," New York, (1979).