

홀로셀룰로오스 에어로겔의 특성*1

권 구 중*2 · 김 대 영*3 · 김 남 훈*4†

The Characteristics of Holocellulose Aerogel*1

Gu-Joong Kwon*2 · Dae-Young Kim*3 · Nam-Hun Kim*4†

요 약

본 연구는 홀로셀룰로오스를 이용하여 제조한 에어로겔과 에어로겔의 열적특성 및 다공성에 대해서 검토하였다. 홀로셀룰로오스는 alkali hydroxide-urea 용액으로 용해 및 겔화시켜 동결건조로 에어로겔을 제조하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔은 그물모양 또는 스폰지와 같은 다공성구조로 이루어졌다. 밀도는 0.04 g/cm^3 이었고, 비표면적은 $145.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 에어로겔의 열분해는 $210\sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 일어났으나, 저속의 승온조건일수록 열분해가 보다 낮은 온도에서 일어났다. 홀로셀룰로오스 에어로겔은 승온조건이 저속일수록 micro pore체적이 증가하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔 탄화물의 비표면적은 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온조건이 $656.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 가장 높았다. 탄화물들은 에어로겔의 구조가 열에 의해 섬유의 배열이 변형되어 불규칙적 구조로 변화된 것이 주사전자현미경에 의해 관찰되었다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the characterization of aerogel made by holocellulose, the thermal properties of the aerogel, and its shapes and porous structures. The aerogel was made by holocellulose through the gelation in alkali hydroxide-urea solution and freeze drying processes. Holocellulose aerogel had porous structure such as net or sponge. The density of holocellulose aerogel was 0.04 g/cm^3 , and the specific surface area $145.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Although thermal degradation occurred in the range of $210\sim 350^\circ\text{C}$, significant thermal degradation occurred at low temperature with low heating rate, Micropore volume was sharply increased with low heating

*1 접수 2010년 1월 15일, 채택 2010년 2월 8일

*2 강원대학교 산림과학연구소. Institute of Forest Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*3 동국대학교 바이오시스템대학. College of Life Science & Biotechnology Dongguk, University, Seoul 100-715, Korea

*4 강원대학교 산림환경과학대학. College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

† 교신저자(corresponding author) : 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

rate. Holocellulose aerogel char obtained by carbonization with 900°C and 0.5°C/min. heating rate had the highest surface area, 656.7 m²/g. The deformed and irregular structures of holocellulose aerogel chars due to the thermal degradation were observed in SEM.

Keywords: aerogel, holocellulose, specific surface, carbonization, heating rate

1. 서 론

에어로겔은 액체상대인 겔을 기체로 치환시키면서 공극구조를 그대로 유지시키도록 제조된 저밀도의 고체물질로서, 초경량, 고표면적 및 방음성, 구조적 안정성 등의 우수한 물성을 지닌 환경 친화적 신소재로서 다양한 분야에서 활용이 가능한 재료이다.

에어로겔은 1930년대에 최초로 Kistler가 겔의 수축을 유발시키지 않기 위해 액체를 기체로 치환시켜 제조하였다. 그는 실리카, 알루미늄, 주석, 셀룰로오스 등을 사용하여 다양한 겔을 만들었는데, 처음 만든 것은 실리카 겔이었다(Kistler, 1931, 1932). 이후 대부분의 연구는 지금까지 졸-겔 기술로 만들어진 실리카 에어로겔을 사용하였다. 그러나 실리카 에어로겔은 강도가 약한 경향이 있다.

이에 반해 셀룰로오스를 이용하여 만들어진 에어로겔은 저밀도 물질이고 무기 및 폴리머를 이용하여 제조한 에어로겔에 비해서 유연성과 강한 강도를 지니는 장점이 있어 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있는 재료이다(Hüsing and Schubert, 1998; Pekala *et al.*, 1992). 이것은 처음으로 Tan 등(2001)이 polyisocyanate에 의해 가교 결합시킨 셀룰로오스 아세테이트를 이용한 연구에서 셀룰로오스 농도가 5~30% 정도일 때 에어로겔의 형태를 이루고 있다고 보고하였다. Fisher 등(2006)은 셀룰로오스 에어로겔 합성과정에 있어서 상온에서 7일 정도의 오랜 겔화시간이 필요하다고 언급하였다. Innerlohinger 등(2006)은 NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide)를 이용하여 0.5~13%의 셀룰로오스 농도로 에어로겔을 만들었다. 이 겔은 물, NMMO, 알콜 또는 아세톤으로 치환시킨 후, 초임계건조를 실시하여 제조하였다. Jin 등(2004)은 에어로 겔을 제조하

기 위해 다양한 알콜로 치환시킨 후에 동결건조시켜 1 mm 이하 두께의 필름을 제조하였다. 최근, Cai 등(2008)이 Alkali hydroxide-urea solution을 이용한 간단한 제조공정으로 다공성 셀룰로오스 에어로겔을 제조하였다.

셀룰로오스를 이용하여 만들어진 hydrogel들은 크로마토그래피 칼럼(Kuga, 1980; Kim and Kuga, 2000), 폐수 정화를 위한 membrane (Ghanshyam and Harinder, 2003) 등으로 산업에 이용되고 있다.

현재 에어로겔은 용매로 알콜을 사용하여 초임계건조로 제조하고 있어 에너지 소비와 불필요한 장치 비용이 소요되는 단점이 있다.

또한, 유기 에어로겔은 무기 에어로겔과 유사한 물성을 가지고 있지만, 탄화시킴으로써 탄소 에어로겔로의 제조가 가능하다는 점이다. 이것은 비표면적이 크고, micro와 meso porosity가 잘 발달되어 있어 고표면적 흡착제, 전기화학 소재로서 환경오염물질의 제거 등의 제거가 가능하다고 알려져 있다(Farmer, 1995).

따라서, 본 연구에서는 홀로셀룰로오스를 alkali hydroxide-urea 수용액을 이용하여 에어로겔화로의 가능성을 검토하고, 에어로겔 제조공정시 초임계건조 대신 용매치환에 의한 동결건조로 제조된 에어로겔에 대한 다공성 및 열적특성을 검토하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 홀로셀룰로오스 및 에어로겔 제조 및 밀도측정

본 연구에는 삼나무(*Cryptomeria japonica*)를 30~60 mesh 정도 크기의 목분으로 만들어 사용하였

다. 홀로셀룰로오스는 Wise법을 사용하여 제조하였다. 에어로겔은 Cai 등(2008)이 사용한 alkali hydroxide-urea 수용액을 이용하여 제조하였다. 즉, 먼저 NaOH/Urea/H₂O (7:12:81 W/W)를 혼합용액으로 제조하여 -12°C에서 미리 냉각시켰다. 이 용액에 홀로셀룰로오스를 넣어 실온에서 10분 정도 휘저어서 시료를 분산시켰고, 이 때 홀로셀룰로오스 농도는 4%로 하였다. 이후 홀로셀룰로오스 겔용액에 있는 공기방울을 제거하기 위해 5분 동안 5000 rpm으로 원심분리하였으며, 이것을 MeOH에 12시간 정도 침적하여 재생시킨 후, 물로 세척하였다. 그것을 EtOH과 t-BuOH로 치환시켜 동결건조에 의해 에어로겔을 제조하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 시료의 중량과 치수를 측정하여 중량을 체적으로 나눈 값으로 계산하였다

2.2. 밀도측정

홀로셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 시료의 체적과 질량으로 계산에 의해서 구하였다.

2.3. 시료의 열처리

시료에 대한 열적특성을 분석하기 위해 Thermal gravity analyzer (TGD9600, Ulvac 社)를 이용하였다. 열처리는 200 ml/min의 질소(N₂ gas)상태에서, 900°C까지 승온속도 10°C/min의 조건으로 하였고 이 때 시료의 중량변화를 측정하였다. 승온조건에 따른 시료의 탄화특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 시료의 열분해가 일어나는 온도영역(210~350°C)에서만 승온속도를 1°C/min와 0.5°C/min의 조건으로 열처리하여 10°C/min로 탄화시킨 것과 비교, 검토하였다.

2.4. 비표면적 및 다공성 구조측정

시료는 110°C에서 3시간동안 건조시켜 시료 내의 기체들을 제거한 후, 자동가스흡착분석기(NOVA 4000, Quantachrome instruments)로 77 K에서 얻

어진 질소흡착등온선을 이용하여 비표면적, 총공극체적 등을 분석하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔과 탄화물의 표면적은 BET(Brunauer *et al.*, 1938)식을 이용하여 계산하였다. Micropore는 시료들에 대한 흡착시의 흡착등온선에서 BET값과 Mesopore값 사이의 차로 계산하였고, Mesopore값은 BJH법(Barrett *et al.*, 1951)에 의해 계산하였다. 총 공극체적은 $P/P_0 = 0.97$ 의 상대압력에서 액체질소체적으로 측정하였다.

2.5. 주사전자현미경 관찰

홀로셀룰로오스 에어로겔과 탄화물의 표면을 주사전자현미경(Hitachi, S-4000)으로 8~10 kV의 가속전압조건에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 구조 및 밀도

Fig. 1A는 동결건조된 홀로셀룰로오스 에어로겔의 사진이다. 육안적으로는 흰색의 스티로폼의 형태를 나타내었다. 주사전자현미경으로 관찰한 결과(Fig. 1B), 홀로셀룰로오스 에어로겔은 셀룰로오스 에어로겔의 전형적인 구조와 유사한 그물모양 또는 스폰지와 같은 다공성 net work 구조를 보여주었다.

한편, 본 실험에서 얻어진 홀로셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 0.04 g/cm³였다. 셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 제조방법에 따라 다소 다르게 보고되고 있다. 즉, alkali hydroxide-urea 수용액으로 여러 농도에서 제조한 셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 0.03~0.14 g/cm³ (Cai *et al.*, 2007), NaOH 수용액으로 제조한 셀룰로오스 에어로겔은 0.06~0.3 g/cm³ (Gavillon and Budtova, 2008), N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) 수용액을 이용하여 여러 조건으로 제조한 셀룰로오스 에어로겔은 0.05~0.26 g/cm³ (Liebner *et al.*, 2008)의 범위였다. 본 실험에서 제조한 홀로셀룰로오스 에어로겔의 밀도는 이전의 연

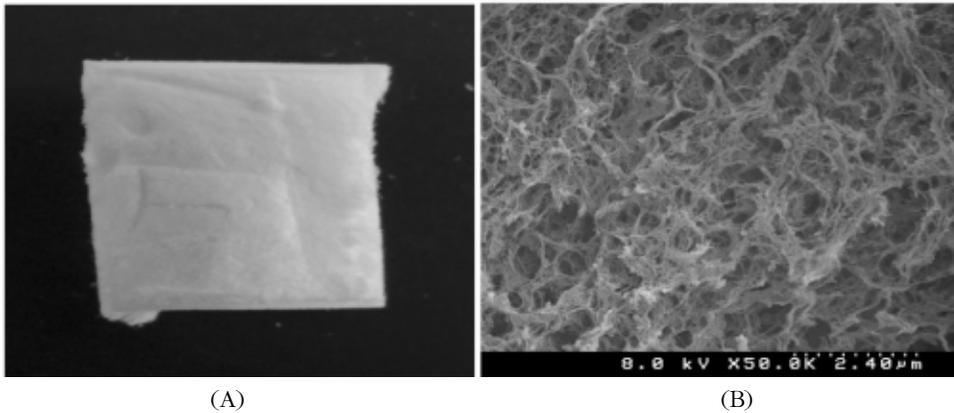


Fig. 1. Macro structure (A) and SEM image (B) of holocellulose aerogel.

구결과의 범위에 속하지만 다소 낮은 밀도를 나타낸 것은 순수한 셀룰로오스로 만든 에어로겔과는 달리 헤미셀룰로오스의 영향으로 밀도가 다소 낮게 나타난 것으로 생각된다.

3.2. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 TG (Thermal Gravity) 분석

Fig. 2는 전형적인 홀로셀룰로오스 에어로겔에 대한 열분해 과정의 TG곡선을 나타낸 것이다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 열분해과정은 전체적으로 3단계로 진행되었다. 승온속도 10°C/min 조건에서, 첫 번째 단계는 상온~105°C까지로 시료의 중량이 6% 정도 감소하였다. 이것은 에어로겔 제조과정에서 유기용매에 치환되지 않은 미량의 수분에 의한 것으로 추정된다. 두 번째 단계는 210~350°C 사이로 급격한 열분해가 일어나 80% 정도의 중량이 감소하는 것을 나타냈다. 일반적으로 이 온도영역은 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 열분해 온도로서 헤미셀룰로오스는 200~260°C, 셀룰로오스는 330~350°C의 온도범위에서 열분해가 일어나는 것으로 알려져 있다(Brown and Tang, 1962; Hirata *et al.*, 1991). 세 번째 단계에서는 450°C 이후에 온도상승과 함께 중량이 조금씩 감소하여 최종 탄화온도 900°C까지 탄화하였을 때, 중량이 90% 정도 감소하였다.

또한 승온속도가 탄화물특성에 미치는 영향을 검

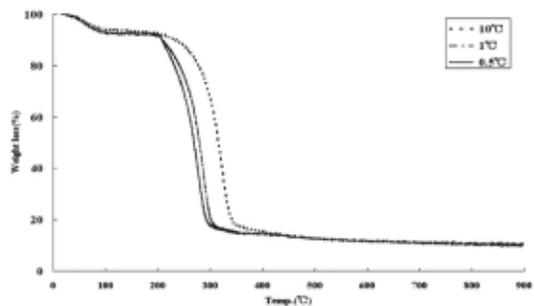


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of samples (HA; Aeroholocellulose).

토하기 위해 열분해가 가장 많이 일어나는 210~350°C 사이의 온도영역에서 승온조건을 1°C/min, 0.5°C/min로 하여 10°C/min로 처리한 결과와 비교, 검토하였다. 그 결과, 승온속도를 저속으로 한 시료의 열분해는 10°C/min를 기준으로 하였을 때보다 보다 낮은 온도에서 일어났다. 그러나 최종온도 900°C에서 탄화물 수율은 승온속도에 관계없이 10% 정도로 비슷하였다.

3.3. 홀로셀룰로오스 에어로겔 및 탄화물의 다공성

Fig. 3은 홀로셀룰로오스 에어로겔과 각각의 탄화조건에서 얻어진 에어로겔 탄화물의 질소흡착등온선을 나타낸 것이다. 전체적으로 상대압력이 높을

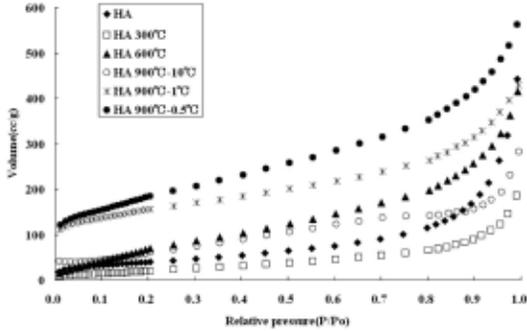


Fig. 3. N₂ adsorption isotherms for samples (HA; Aeroholocellulose).

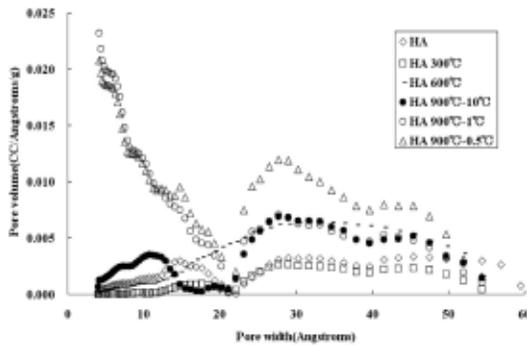


Fig. 4. DFT (Density Functional Theory) pore size distribution for samples (HA; Aeroholocellulose).

수목 흡착된 체적은 점점 증가하여 흡착량이 증가하는 곡선을 나타내고 있다. 에어로겔을 900°C에서 0.5°C/min 승온조건에서 탄화시킨 시료가 본 실험에서 가장 높은 흡착체적을 보여주었다. 본 실험의 결과에 나타난 흡착등온선은 IUPAC (Sing *et al.*, 1985)에 의한 분류기준에서 Type I과 Type II의 유사한 형태를 보여주고 있다.

Fig. 4는 홀로셀룰로오스 에어로겔과 탄화물에 대한 공극분포곡선을 나타낸 것이다. IUPAC에 정한 공극크기의 분류기준에 의하면 micro pore (~20 Å), mesopore (20~500 Å), macro pore (500 Å~)로 구분하고 있다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 공극크기는 15 Å 부근과 20~50 Å 사이에서 분포하고 있다. 그러나 300°C에서 얻어진 탄화물의 20~50 Å의

Table 1. Pore parameters and BET plots for samples

	S_{BET} (m ² /g)	S_{mi} (m ² /g)	S_{me} (m ² /g)	V_{tot} (cc/g)	D (Å)
HA	145.3	54.1	91.2	0.49	135.9
HA 300°C	82.6	12.8	69.8	0.23	109.1
HA 600°C	346.4	104.2	242.2	0.56	64.7
HA 900°C-10°C	241.2	63.8	177.4	0.36	59.4
HA 900°C-1°C	538.9	369.0	169.9	0.61	45.4
HA 900°C-0.5°C	656.7	371.1	285.6	0.80	48.7

S_{BET} : BET surface area, S_{mi} : micropore surface area, S_{me} : mesopore surface area, V_{tot} : total volume, D : average pore diameter

공극율은 홀로셀룰로오스 에어로겔과 비슷한 경향을 나타냈지만, 10~20 Å 사이의 공극율은 감소하였다. 이것은 홀로셀룰로오스 에어로겔의 미세공극들이 열처리의 영향으로 축소 및 변형된 때문으로 생각된다. 600°C에서 얻어진 탄화물은 전체적으로 10~50 Å의 넓은 범위로 분포하고 공극율도 300°C의 탄화물보다 높게 나타났다. 900°C에서 얻어진 탄화물은 10 Å 부근과 20~50 Å사이로 나뉘어 분포되었다. 본 실험의 결과, 300°C 이하의 온도에서 micro pore들은 열에 의해 체적이 작아지다가, 고온으로 갈수록 열분해로 생성된 가스에 의해 공극이 점차 커지는 것으로 생각된다.

또한 승온속도를 달리하여 얻어진 탄화물의 pore 크기를 비교하였을 때, 승온속도가 저속일수록 micro pore와 meso pore의 체적이 점점 증가하여 0.5°C/min의 조건에서 가장 높은 체적을 보여주었다. 것으로 저속의 승온속도로 탄화시킬수록 micro pore가 증가하는 것으로 생각된다.

Table 1은 각 조건에서 얻어진 시료의 비표면적을 나타낸 결과이다. 본 실험에서 동결건조에 의해 얻은 홀로셀룰로오스 에어로겔의 비표면적은 145.3 m²/g이었다. 이 결과는 Cai 등(2008)이 동결건조방법으로 4% 농도의 셀룰로오스 에어로겔의 비표면적

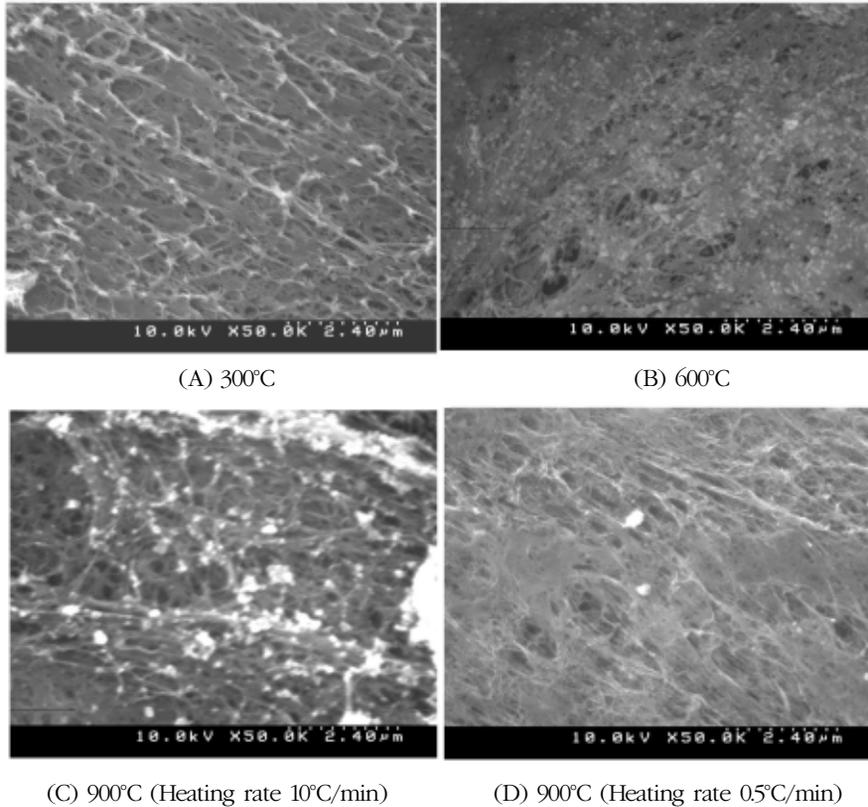


Fig. 5. SEM micrographs of pyrolyzed samples.

319 m²/g에 비해 상당히 작은 값이다. 본 실험의 홀로셀룰로오스 에어로겔이 셀룰로오스 에어로겔 보다 비표면적이 낮은 것은 홀로셀룰로오스 제조시 완전히 제거되지 않은 리그닌과 헤미셀룰로오스의 영향에 의한 것으로 생각된다. 그러나 셀룰로오스 재료들을 이용하여 다양한 조건으로 초임계처리로 얻은 에어로겔의 비표면적은 100~400 m²/g의 결과 값을 보여주어, 에어로겔은 재료와 제조방법에 따라 비표면적은 차이가 있음을 알 수 있다(Tan *et al.*, 2001; Fisher *et al.*, 2006; Innerlohinger *et al.*, 2006).

10°C/min의 조건에서 탄화온도별 비표면적은 600°C에서 탄화한 시료가 346.4 m²/g로 다른 온도 조건에 비해 높은 값을 보여주었다. 승온조건을 달리하여 얻어진 탄화물들의 비표면적을 비교해 보았을 때, 승온속도가 저속일수록 비표면적이 증가하였다. 본 연구에서 0.5°C/min 조건의 경우가 656.7

m²/g로 가장 높은 비표면적 값을 보여주었다.

탄화온도별 micro pore, meso pore, total volume은 탄화온도 600°C까지 증가하다가 900°C에서 감소하였다. 평균 pore직경은 탄화온도의 증가와 함께 감소하였다.

승온조건별로 900°C까지 탄화시켰을 때 micro pore, meso pore, total volume은 저속일수록 증가하여 0.5°C/min.의 조건이 가장 높은 값을 보여주었다. 승온조건별 평균 pore직경은 저속일수록 다소 감소하였다.

3.4. 홀로셀룰로오스 에어로겔 탄화물의 SEM관찰

Fig. 5는 홀로셀룰로오스 에어로겔을 각각 다른 온도조건으로 탄화시켜 얻은 탄화물의 주사전자현

미경사진이다. 300°C에서의 탄화물은 열처리를 하지 않은 에어로겔에 비해 섬유들이 다소 밀착되어 있었고, 섬유들사이의 공극이 다소 작아진 것이 관찰되었다. 600°C와 900°C에서의 탄화물은 섬유상 물질이 그물모양으로 관찰되었고 탄화물의 표면에 수 nm 정도의 파티클들이 많이 붙어 있다. 900°C에서는 600°C에 비해 파티클이 다소 감소하였다. 이러한 파티클은 홀로셀룰로오스 에어로겔 제조과정에서 사용되어진 alkali hydroxide-urea의 잔유물이 탄화과정에 응고되어 형성된 것을 생각된다. 0.5°C/min의 승온조건에서는 에어로겔 표면에 섬유상구조가 나타났지만 무정형의 매끈한 부분도 많이 관찰되었다. 따라서 탄화온도 승온조건은 홀로셀룰로오스 에어로겔 탄화물의 구조와 특성에 영향을 주는 주요 인자로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 홀로셀룰로오스를 alkali hydroxide-urea 수용액에 4% 농도로 제조하여 겔화시킨 후 재생과정을 거쳐 동결건조에 의해 만들어진 에어로겔, 그리고 이것의 열적특성과 탄화물의 형상 및 다공성에 대해서 검토하였다. 홀로셀룰로오스 에어로겔은 그물모양 또는 스폰지와 같은 다공성구조로 이루어졌고, 밀도는 0.04 g/cm³이었다. 이것은 탄화과정에서 승온속도 10°C/min기준으로, 210~350°C 사이에서 급격한 열분해가 일어났으나, 저속의 승온조건일 수록 열분해가 보다 낮은 온도에서 일어났다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 pore들은 15 Å 부근과 20~50 Å에서 분포하고 있다. 그러나 탄화과정에서 홀로셀룰로오스 에어로겔의 micro pore들이 300°C 이하의 온도에서는 열처리의 영향으로 미세공극들이 축소 및 변형됨으로써 감소하다가 고온으로 갈수록 점차 확대되었다. 승온속도를 달리하여 얻어진 탄화물은 승온속도가 저속일수록 micro pore와 meso pore의 체적율이 높게 나타났다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 비표면적은 145.3 m²/g이었다. 탄화물은 0.5°C/min 조건으로 탄화시켰을 때 656.7 m²/g로 가장 높은 비표면적값을 보여주었다. 홀로셀룰로오스 에어로겔의 탄화물은 열에 의해 섬유들

의 배열이 변형되어 불규칙성 구조로 변화된 것이 관찰되었다.

이상의 연구결과에서 홀로셀룰로오스를 동결건조로 제조한 에어로겔이 같은 방법으로 제조한 셀룰로오스 에어로겔과 비슷한 비표면적을 보여주어, 홀로셀룰로오스를 이용한 에어로겔 제조가 가능함을 확인하였다. 그러나 에어로겔의 탄화물 수율향상을 위한 문제를 검토해야 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

사 사

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-357-F00014).

참 고 문 헌

1. Barrett, E. P., L. G. Jopyner, and P. H. Halenda. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73: 373~380.
2. Browne, F. L. and W. K. Tang. 1962. Thermogravimetric and differential analysis of wood and wood treated with inorganic salts during pyrolysis. *Fire Res. Abs. Rev.* 4: 76~91.
3. Brunauer, S., P. H. Emmett, and E. Teller. 1938. Adsorption of gases in Multi molecular layers *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309~319.
4. Cai, J., S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, and L. Zhang. 2008. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *Chemsuschem* 1: 149~154.
5. Farmer, J. 1995. Method and apparatus for capacitive deionization, electrochemical purification, and regeneration of electrodes, U.S. Patent No. 5,425,858.
6. Fisher, F., A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon-Fabry, and P. Achard. 2006. Cellulose-base aerogels. *Polymer* 47: 7636~7645.
7. Gavillon, R. and T. Budtova. 2008. Aerocellulose: New highly porous cellulose prepared

- from cellulose-NaOH aqueous solutions. *Bio-macromolecules* 9: 269~277.
8. Ghanshyam, S. C. and L. Harinder. 2003. Novel grafted cellulose-based hydrogels for water technologies. *Desalination* 159: 131~138.
 9. Hirata, T., S. Kawamoto, and T. Nishimoto. 1991. Thermogravimetric of wood treated with water-insoluble retardants and a proposal for development of five-retardant wood materials. *Fire Materials* 15: 27~36.
 10. Hüsing, N. and U. Schubert. 1998. Aerogels-airy materials; chemistry, structure, and properties. *Angew Chem. Int. Ed.* 37: 22~45.
 11. Innerlohinger, J., H.K. Webber, and G. Kraft. 2006. Aerocellulose: Aerogels and Aerogel-like Materials made from cellulose. *Macromol Symp.* 244: 126~135.
 12. Jin, H., Y. Nishiyama, M. Wada, and S. Kuga. 2004. Nanofibrillar cellulose aerogels, *Colloids surf A: Physicochem Eng. Aspects* 240: 63~67.
 13. Kim, U. J. and S. Kuga. 2000. Relative interaction of aromatic amines with dialdehyde cellulose gel. *Celluloses* 7: 287~297.
 14. Kistler, S. S. 1931. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature.* 127: 741.
 15. Kistler, S.S. 1932. Coherent expanded-Aerogels. *J. Phys. Chem.* 36: 52~64.
 16. K.S.W. Sing et al. 1985. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 57(4): 603~619.
 17. Kuga, S. 1980. New cellulose gel for chromatography. *J. Chromatoga. A* 195: 221~230.
 18. Liebner, F., A. Potthast, T. Rosenau, E. Haimer, and M. Wendland. 2008. Cellulose aerogels: Highly porous, ultra-lightweight materials. *Holz-forschung* 62: 129~135.
 19. Pekala, R. W., C. T. Alviso, F. M. Kong, and S. S. Hulse. 1992. Aerogels derived from multi-functional organic monomers. *J. Non-cryst Solids* 145: 90~98.
 20. Tan C., M. Fung, J. K. Newman, and C. Vu. 2001. Organic aerogels with very high impact strength. *Adv. Mater.* 13: 644~646.