

실리카 에어로겔의 상압합성 및 특성연구(II)

권영근 · 최세영 · 강신규*
연세대학교 세라믹공학과 *현대전자산업(주)
(1999년 6월 4일 접수)

Synthesis of Silica Aerogel at Ambient Pressure and Characterization (II)

Young-Geun Kwon, Se-Young Choi and Shin-Kyu Kang*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea
*Hyundai Electronics Industries Co. Ltd., San 136-1, Ami-ri, Bubal-eub,
Ichon-si, Kyoungki-do, 467-701, Korea
(Received June 4, 1999)

초 특

TMCS로 표면개질한 후 상압하에서 건조한 실리카겔을 열처리하여 350°C에서 최저 밀도 0.24 g/cm³를 갖는 실리카겔을 합성하였으며 기계적, 열적, 광학적 특성을 연구하였다. 합성된 실리카겔의 일축가압에 따른 변형거동은 비선형탄성거동을 나타내었으며, 밀도가 0.24 g/cm³인 경우 압축강도와 압축률은 각각 250 kPa과 0.2 MPa를 나타내었다. 실리카겔의 열전도도는 밀도가 감소함에 따라 감소하는 밀도 의존성을 보였고, 밀도가 0.24 g/cm³인 경우 상온에서 최저 0.02 W/m·K로, 초임계 건조에 의해 합성된 에어로겔과 유사한 값을 나타내었으며 상온 열전달 기구는 주로 고체전도와 방사열전도에 의한 것으로 생각된다. 합성된 실리카겔은 푸른빛의 투명한 상태였으며, 350°C에서 열처리한 경우 1500~2100 nm의 파장영역에서 60%이상의 투과율을 나타내었다. 공정시간을 충분히 유지함으로써 중형의 실리카 에어로겔(Φ=50 mm)을 상압하에서 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Low-density silica gel monolith was synthesized at ambient pressure by surface modification with TMCS and subsequent heat treatment. The mechanical, thermal, and optical properties of gel were studied. Compressive strength and modulus of compression of 350°C-heated gel with the density of 0.24 g/cm³ were 250 kPa and 0.2 MPa, respectively. The thermal conductivity of silica gels synthesized at ambient pressure exhibited 0.02 W/m·K for the density of 0.24 g/cm³ which is similar to that of the gel via supercritical drying and their main thermal transfer mechanism is considered to be solid and radiation conduction at room temperature. Ambient-dried silica gels were transparent blue, showing about 60 % of transmittance in the wavelength of 1500~2100 nm and typical absorption bands of existing bonds under heat treatment at 350°C. Medium scale monolith(Φ=50 mm) at ambient pressure could be successfully prepared through total 5-month process period.

Key words : Silica gel, Modification, Ambient pressure, Mechanical & Thermal properties, Medium scale monolith

1. 서 론

에어로겔(aerogel)은 기공율이 90 % 이상임과 동시에 기공크기가 1~100 nm정도인 투명 또는 반투명한 첨단 소재로서 광범위한 응용이 가능하여 이들 재료의 개발에 많은 연구가 진행 중에 있다.¹⁾ 특히 실리카 에어로겔은 특유의 열적, 전기적, 광학적 특성으로 인하여 에너지 및 환경소재, 전자산업의 고도화를 위한 소재로서 응용성이 높ی 평가되고 있을 뿐 아니라, 실리카 에어로겔의 낮은 밀도에 기인하는 극저의 유전상수를 나타내는데 실리카 에어로겔을 박막화하여 반도체의 금속층간 절연소자(IMD;

intermetallic dielectrics) 등으로의 응용이 예상되고 있으며 이외에도 에어로겔은 특유의 높은 비표면적과 다공구조 특성 등을 이용하여 촉매 또는 촉매 담체, transducer, 음파지연재로서의 응용가능성이 폭 넓게 논의되고 있다.²⁾

에어로겔은 그러나 이같은 특유의 우수한 물성에도 불구하고 아직까지 상업적인 응용에 제한이 있어 왔는데, 그 주된 이유는 초임계건조법을 사용해야 하는 제조공정 상에 있다. 초임계건조법에 의한 에어로겔의 합성은 유체의 기액 계면이 사라지는 초임계점(supercritical point) 이상의 온도와 압력 하에서 합성³⁾되므로 임계점 이상의

높은 온도와 압력이 필요하기 때문에 정밀한 제어가 요구되고, 생산비용이 고가이며, 연속공정의 도입이 어렵다는 단점을 갖는다. 따라서 1992년 Smith 등⁴⁾은 에어로겔의 상업적 응용을 앞당기려는 노력으로 초임계 건조가 아닌 상압하에서 에어로겔을 합성하기 시작하였다.

본 연구에서는 실리카 습윤겔 표면의 -OH기를 반응성 없는 종으로 개질 하여 건조시 모세관력의 작용으로 나타나는 표면 -OH기의 연속적인 축합반응을 억제하고 건조 이후 다시 제팽창 하는 효과(spring back effect)를 이용하여, 초임계건조법으로 제조된 에어로겔과 밀도 및 비표면적 등의 특성이 유사한 저밀도/고비표면적 실리카겔을 상압하에서 합성하였다.^{5,6)} 상압하에서 합성된 겔에 대하여 열처리하고 열처리과정에서의 겔의 변화를 관찰하여 실리카 에어로겔의 합성조건 및 합성된 실리카 에어로겔의 기계적, 열적 특성을 측정하고 기존의 초임계건조 에어로겔과 비교하였다.

2. 이 론

2.1. 실리카 에어로겔의 상압 합성

졸-겔 전이과정에서 가수분해 및 축합반응은 연속적으로 진행되며 습윤겔체 내에는 불완전한 축합으로 인해 표면에 상당량의 -OH기가 존재하고, 이러한 -OH기는 건조시 모세관력을 통해 습윤겔의 골격구조를 수축하게 한다. 건조시에는 식(1)에서와 같이 모세관력에 의한 수축으로 서로 연속적인 반응을 통해 Si-O-Si 결합을 형성함으로써 건조이후의 겔 구조는 습윤겔의 구조와는 많은 차이를 보이게 된다.

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{a} \quad (1)$$

ΔP : 모세관력, γ : 표면장력 θ : 접촉각, a : 기공반경

그러나 이러한 -OH기를 습윤겔 상태에서 silane coupling을 통해 반응성이 없는 종으로 표면개질하게 되면, 건조 수축시 서로 반응을 하지 않기 때문에 Si-O-Si 결합의 생성을 억제하게 되고 건조이후에도 구조적으로 습윤겔과 유사한 상태를 유지하게 된다.

그리고 기공내부의 기체는 겔 골격을 유지하는 고상에 비하여 상대적으로 높은 열팽창성을 나타내고 겔 골격자체의 낮은 투과성(permeability)으로 인하여 팽창된 기체는 겔 골격에 입력을 가하게 되어 기체의 열팽창은 겔을 구성하는 고상골격의 열팽창을 유도하게 된다.⁷⁾ 따라서 표면개질된 겔을 열처리하면 이러한 팽창효과(spring back effect)로 다시 원래의 습윤겔의 형태를 유지하게 된다.

2.2. 에어로겔 내에서의 열전달 기구

에어로겔 내에서의 열전달 기구는 고상 망목구조를 통한 고체 전도, 기상을 통한 기체 전도, 그리고 적외선 방사를 통한 방사 열전도의 세 가지 기구를 통해서 발생하게 되고, 각 메카니즘의 기여 정도는 겔의 재료나 형상(타일, 과립 및 분말)에 따라 달라지며,⁸⁾ 또한 고상 전도, 기상 전도 및 방사 열전도의 세 가지 전도 모두가 에어로겔의 총 열전도도를 결정한다. 고상 전도는 특정 물질의 고유한 성질로서 치밀한 실리카의 경우 고상 전도는 상대적으로 크다. 그러나 실리카 에어로겔은 고상의 실리카를 10%의 적은 양만을 함유하고 있고, 이들은 삼차원적 망목구조로 서로 연결된 매우 작은 입자로 존재하므로 실리카 에어로겔의 고상을 통한 열전달은 직선적이지 않다. 구불구불한 삼차원적 망목구조를 통하여 일어나게 되어 열전도에 큰 영향을 미치지 못한다. 따라서 실리카 에어로겔의 경우, 고체에 의한 열전도는 90% 이상의 기공율이 의미하듯 에어로겔의 희박한 고상 구조의 사슬(지름 ≈ 5 nm)을 따라서 여기전파(excitation transfer)가 제약받기 때문에 비정질 실리카에 비해서 100~1000 배 정도 낮아지게 된다. 에어로겔은 진공 하에서가 아니라면 그 공간의 대부분은 고상이 아닌 기상으로 이루어져 있으므로 에어로겔을 통한 열전달은 기공 구조내의 기상을 통해서 발생하게 된다. 보고된 바에 의하면 10 mbar까지의 압력 하에서의 열손실계수는 에어로겔 내부의 기체 압력과는 무관하며, 100 mbar 이상에서부터 열손실계수의 증가가 관찰되었다.⁹⁾ 기체 전도의 증가 현상은 Knudsen formula에 의한 기체 분자의 평균자유행로에 의존하며, 열전도도 변화로부터 계산한 유효 기공 크기는 50~100 nm이다. 에어로겔의 기공 크기는 1~100 nm 범위에 있으므로 에어로겔을 통한 기체의 평균 자유행로는 1~100 nm범위에 있게 된다. 대기압 하의 공기의 경우 평균 자유행로는 약 70 nm이므로 에어로겔 내부에서는 공기와 기공 벽과의 충돌뿐만 아니라 공기 분자 간의 충돌도 상당히 빈번하게 발생하게 되어 결과적으로 에어로겔의 열전도도는 약 0.010 W/m \cdot K 정도의 낮은 값을 갖게 된다.⁹⁾ 에어로겔의 방사 열전달은 적외선 흡수에 의해서 지배되는데, 20°C이하의 낮은 온도에서는 주로 30 μ m이상의 파장 대역에서, 반면에 상온과 고온에서는 3~5 μ m범위에서 에어로겔을 투과하므로 고온 방사 열전달이 용이하게 된다. 단열재로서 실리카 에어로겔의 장점 중 하나는 가시광의 투과성에 있다. 즉, 창이나 채광창으로의 응용이 가능하다는 것이고 적외광 특히 3~5 μ m사이의 광도 투과한다. 저온에서는 열전달에 있어서 방사에 의한 기여도가 낮기 때문에 문제가 되지 않으나, 고온에서는 방사 열전달이 열전달의 주기구로 작동하게 된다. 그러나 이러한 방사에 의한 열전

Table 1. Starting Composition of Silica Sol Prepared in This Study

	TEOS	EtOH	H ₂ O	HCl	NH ₄ OH
	molar ratio				
1st Step	1	3	1	0.0007	-
2nd Step	-	10.5	2.6	-	0.002
Total	1	13.5	3.6	0.0007	0.002

달은 적절한 불투명화를 통해 제어될 수 있음이 보고되고 있다.¹⁰⁾

3. 실험 방법

3.1. 실리카 에어로겔의 상압 합성 및 열처리

본 연구에서 사용한 실리카 졸은 TEOS(Tetraethoxysilane; Fluka, Switzerland)와 에탄올(Ethanol; Duksan Chem. Co. Ind., Korea)을 출발 물질로 하여 산/염기 촉매의 2 단계 공정(two-step acid/base catalyst procedure)으로 제조하였으며, 자세한 공정은 이미 보고한 바와 같다.⁹⁾ Table 1에 졸의 전체적인 조성을 나타내었으며, 제조된 실리카 졸은 원통형 폴리프로필렌 용기에 담아서 밀봉한 후, 상온에서 24시간 동안 방치하여 습윤겔을 제조하였다. 제조된 습윤겔 내부의 미반응물 및 물을 제거하기 위해 과량의 에탄올로 세척한 후 n-hexane(Duksan Chem. Co. Ind., Korea)으로 용매치환을 실시하였다. 용매가 치환된 습윤겔을 6 vol% TMCS(Trimethylchlorosilane; Lancaster, England)/n-hexane의 개질용액으로 30°C에서 72시간동안 표면개질 하였으며, 이후 상온에서 48시간, 60°C에서 24시간 동안 건조하였다.

건조된 실리카겔은 공기분위기에서 250°C까지 1 K/min, 250°C이상의 온도까지는 0.5 K/min으로 승온하고, 각 온도에서 2시간동안 유지하여 monolith 형태의 실리카겔을 합성하였다.

3.2. 측정 및 분석

상압 합성 실리카겔의 밀도는 겔보기 부피와 질량을 통해 측정하였다.

일반적으로 세라믹스의 강도측정에는 3 및 4 point bending 등의 적입강도와 인장강도 등이 사용되어지나 본 연구에서는 시편제조상 3 point bending 등의 방법은 사용하기 곤란하였으므로 탄성체의 강도평가에 주로 사용되는 압축강도측정을 이용하여 기계적 강도를 평가하였다. 압축강도는 UTM(H10K-C, Hounsfield, U K.)을 사용하여 0.5 mm/min의 down cross head speed로 일축가압(uniaxial pressing)시의 변형 정도로 평가하였으며, 측정

시 표면 영향을 감소시키기 위하여 각 시편들에 대하여 SiC 연마지(#1500)로 표면을 평탄화하였다.

열전달시 단위 면적당 열전달 속도($\frac{dQ/dt}{A}$)는 Fourier의 법칙에 따라 아래 식(2)과 같이 온도구배($-\frac{dT}{dx}$)와의 비례관계식으로 나타내어 질 수 있으며 이때 비례상수로 표현되는 k를 열전도도라고 한다.

$$\left(\frac{dQ/dt}{A}\right) = -k\left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (2)$$

본 연구에서는 제조된 겔의 열전도도를 transient hot wire법(열선법)을 이용하여 측정하였는데, 이 방법은 시료에 박혀있는 열선의 온도증가곡선으로부터 열전도도를 계산하는 다이내믹 측정법 중의 하나로써 일반적으로 열전도도가 약 2 W/m·K 이하인 물질에 대해 그 측정값을 신뢰할 수 있으며, 고온에서도 직접 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.¹¹⁾ 열선법에 의한 측정시 열전도도 k에 관련된 식은 Carslaw와 Jaeger의 정리¹²⁾에 의하면 다음과 같다.

$$k = \frac{Q}{4\pi} \frac{\ln t_2 - \ln t_1}{\theta_2 - \theta_1} = \frac{Q}{4\pi S} \quad (3)$$

여기서 S는 온도(θ)와 시간(t)의 자연대수 곡선에서 선형부분의 기울기이며 Q는 단위 길이당의 열(heat), 즉 (전류·전압)/(길이)이다. 따라서 열선에 발생한 열의 정확한 양과 그 때의 시간에 따른 열선의 온도 변화를 측정하면 열선을 품고 있는 매질의 열전도도를 알 수 있다. 구체적인 실험방법은 다음과 같다. 시편은 합성된 실리카겔 2개를 SiC 연마지로 표면 연마하여 1조로 하였으며 열선은 지름 0.3 mm인 백금선(고유저항계수 : $3.9 \times 10^{-1} \Omega$)을 사용하였다. 시편엔 위의 중앙에 열선을 놓고 동종의 다른 하나의 시편편으로 누른 상태에서 열선과 시편편의 접촉 상태가 좋아지도록 적절한 무게로 가압한 상태로 열선에 교류 정전류를 흘리면서 열선에 걸리는 전압과 흐르는 전류 그리고 열전대의 전위차를 측정하였다. 이러한 일련의 열전대의 전위차 측정결과는 컴퓨터에 의해 온도차로 환산되고, 열전도도는 환산된 온도차와 $\ln t$ 의 관계에서 선형부분의 기울기와 측정된 전류, 전압 그리고 열선의 길이로부터 계산하였다

UV/VIS/NIR spectrophotometer(Jasco UV-570 Spectrometer, Jasco, Japan)를 이용하여 실리카겔의 광학적 특성을 측정하고, 화학 결합 상태를 확인하였다. 표면에서의 산란 효과와 두께에 의한 차이를 감소시키고자 SiC 연마지(#1500)로 표면을 연마하여 평탄화하고 5 mm의 동일한 두께에 대해 측정하였다.

3.3. 상압하에서 중형 실리카 에어로겔의 제조

3.1절에서 기술한 방법을 통해 세척과 표면개질 공정

Table 2. The Conditions for Synthesizing Modified Silica Aerogel Monolith ($\Phi=50$ mm $t=30$ mm)

Process	Condition		
Washing	Ethanol & n-hexane	30°C	2 months
Modification	6 vol% TMCS/ n-hexane	30°C	2 months
Drying	in Air	30°C	1 month

에 5개월 정도의 충분한 시간을 유지하여 지름 50 mm, 두께 30 mm의 디스크 형태의 중형 실리카 에어로겔을 상압하에서 합성하였으며, 공정 조건을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 세척과 표면개질은 2개월 동안 4일(96시간)에 한번씩, 습윤겔 부피의 10배에 해당하는 양으로 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

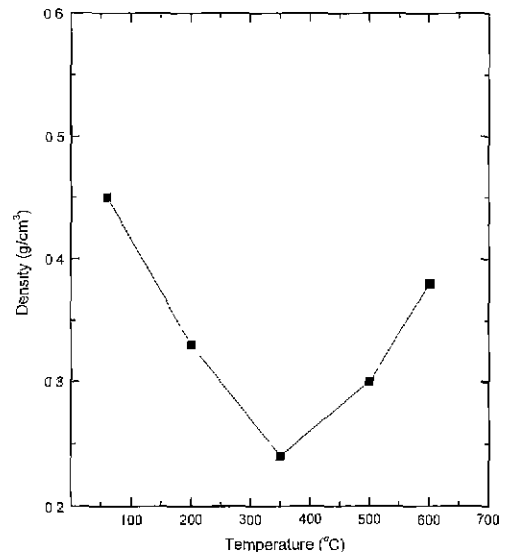
4.1 실리카 에어로겔의 상압 합성 및 열처리

이미 보고³⁾된 바와 같이, 건조 공정에 수반되는 균열의 발생을 억제하기 위해 본 연구에서 실행한 세척, 용매치환 및 표면개질 공정은 pore liquid와 용매 등 액상의 상호확산에 의해서 이루어진다고 할 수 있으므로, 균열 없는 실리카 에어로겔의 제조에는 농도구배, 확산시간, 온도 등이 영향을 미친다. 일반적으로 온도가 증가할수록 확산 속도는 증가하지만, 본 연구의 경우 표면개질에 사용되는 용액이 끓는점이 60°C미만인 TMCS를 함유하고 있으므로 이 온도 이상에서는 개질 용액의 급격한 확산과 bubbling으로 인해 겔 골격에 응력을 야기해 균열을 발생시킬 가능성이 커지기 때문에 세척 및 표면개질 온도를 30°C로 고정시킨 후 96시간동안 유지하여 액체의 상호 확산을 효과적으로 진행할 수 있었다. 실제로 공정 온도가 50°C이상인 경우, 과도한 부피수축과 더불어 균열이 발생하여 monolithicity의 감소가 관찰되었다.

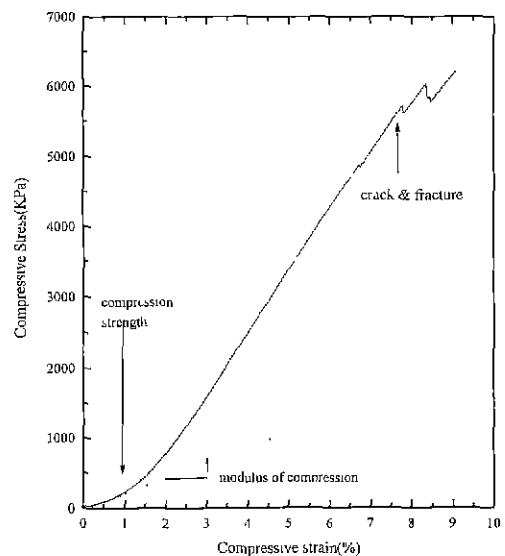
상압 합성 실리카 에어로겔의 열처리는 250°C부근에서 유기종의 산화가 발생하는데, 이 때 건조겔의 낮은 투과성으로 인해 겔 골격과의 충돌로 균열 및 파괴가 발생할 수 있으므로 시편의 monolithicity를 유지하기 위해 이 이상의 온도영역에서는 0.5 K/min으로하여 급격한 질량감소에 의한 균열 및 파괴를 효과적으로 방지할 수 있었다.

4.2 밀도

Fig. 1에 건조겔과 열처리 후의 겔의 밀도를 나타내었다. 본 연구에서는 표면개질을 통해 건조시 수축을 야기하는 추가적인 축합반응을 억제하였기 때문에 상압에서 건조한 기존의 건조겔(xerogel)보다는 훨씬 더 낮은 밀도

**Fig. 1.** The evolution of density of modified silica gel as a function of temperature.

를 보였으며, 열처리 후의 겔의 경우, 이미 보고³⁾한 바와 같이, 열처리 공정을 통해 표면 유기종의 산화에 의한 중량감소와 그에 따른 재팽창(spring back)으로 인한 부피 증가의 영향으로 600°C까지 열처리한 경우 건조겔보다 더 낮은 밀도를 나타내었다. Fig 1에서 알 수 있듯이 350°C로 열처리했을 때 가장 낮은 밀도를 나타내었는데 이는 이 온도 범위에서 spring back effect가 가장 크게 나타나기 때문으로 생각된다.

**Fig. 2.** Typical uniaxial compression stress-strain curve of modified silica gel.

4.3. 기계적 특성

Fig. 2에서 알 수 있듯이 상압 합성 실리카겔의 일축 가압에 따른 변형 거동은 전형적인 비선형탄성거동(non-linear elastic behavior)¹⁵⁾을 나타내고있다. 즉, 초기에는 탄성변형을 나타내며 elastic modulus가 점진적으로 증가하는 소성범위가 나타나다가 이후 elastic modulus의 변화가 없는 탄성범위 내에서 elastomer적인 탄성 거동을 나타내었고 이후 항복점에 이르러 균열 및 파괴를 나타냄을 알 수 있었다. 보고에 따르면 에어로겔은 순수한 탄성체(elastic material)이며, 에어로겔의 기계적 거동은 유리나 세라믹스와 동일하게 취성파괴를 나타낸다고 보고되고 있다.^{14,16)} 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구에서의 강도 측정시에는 소성변형을 나타내는 구간이 나타나는데, 이러한 현상은 첫째로, 본 연구에서 사용한 강도측정방법인 압축강도 측정시 다공성 재료에서 관찰되는 elastic buckling 현상, 즉 고상 골격부분이 힘을 받음에 따라 변형을 일으켜 기공사이로 밀려들어가는 현상과, 둘째로 에어로겔의 fractal 구조상에서는 서로 연결되지 않은 고상 부분(dead end)이 존재하며, 이 연결되지 않은 고상 부분은 압축력이 가해질에 따라 서로 접촉하여 강도가 점진적으로 증가하는 plastic hardening현상이 나타나고, 이로 인한 추가의 Si-O-Si bond를 형성하게 되기 때문인 것으로 보고되고 있다.^{17,18)} 따라서 본 연구에서 합성한 에어로겔의 modulus는 Fig. 2에서의 같은 응력-변형 곡선 상에서 초기 선형 탄성 거동을 나타내는 직선의 기울기로부터 구하였으며, 이러한 기울기는 선형

탄성 물질의 성질을 나타내는 Young율과 비교하여 압축률(modulus of compression)로 표현된다. 한편 본 실험에서의 정의된 강도는 이러한 직선으로부터 이탈하는 지점에서의 압축 응력값으로 선정하였으며, 이러한 방법은 탄성체의 강도선정에 있어서 주로 이용되는 방법이다.¹⁹⁾

Fig. 3에 상압 합성 실리카겔의 압축률의 분포 및 강도의 분포에 대하여 나타내었다. 그림에서 압축률과 강도는 모두 밀도가 클수록 커질음을 알 수 있었으며, 특히 압축률의 경우, 그림에서 나타나는 선형의 log-log plot은 다른 많은 저밀도 재료에서 관찰되는 것과 마찬가지로 식(4)의 지수(n)에 의존함을 알 수 있었다

$$E=cp^n \tag{4}$$

여기서 p는 밀도, c는 상수 그리고 n은 일반적으로 2-4 범위의 값을 가지는 정수가 아닌 값으로서 일반적으로 opened-cell foam의 경우는 2.0 근처의 값을 나타내며 이상적인 closed-cell foam의 경우에는 3.0 근처의 값을 나타내는 한편 에어로겔과 같은 fractal type의 재료는 3.0 이상의 값을 나타낸다고 보고되고 있다.¹⁹⁾ 본 연구에서 합성된 실리카겔은 n값이 3.85 정도로 보고된 실리카 에어로겔의 3.7±0.3과 거의 유사함을 알 수 있었다.

4.4. 열전도도

Fig. 4는 상압 합성 실리카겔을 hot wire method에 의하여 상온에서 측정하여 얻은 온도(열전대 emf)-시간의 곡선이고, Fig. 5는 열선에 흘린 전류가 19.60 mA, 열선 양단에 걸린 전압이 51.32 mV, 그리고 열선의 길

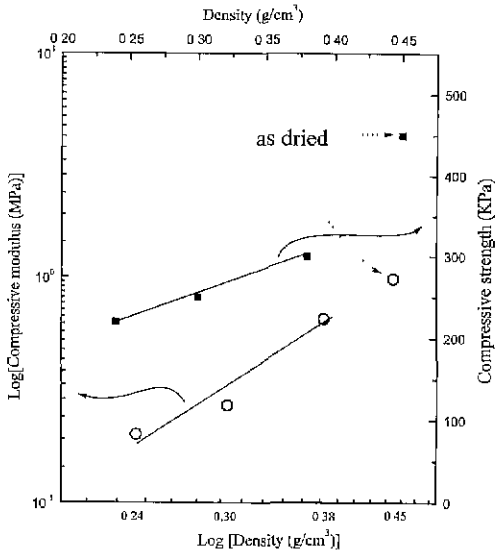


Fig. 3. A log-log plot of compressive modulus vs. density and a plot of compressive strength vs. density for silica gels.

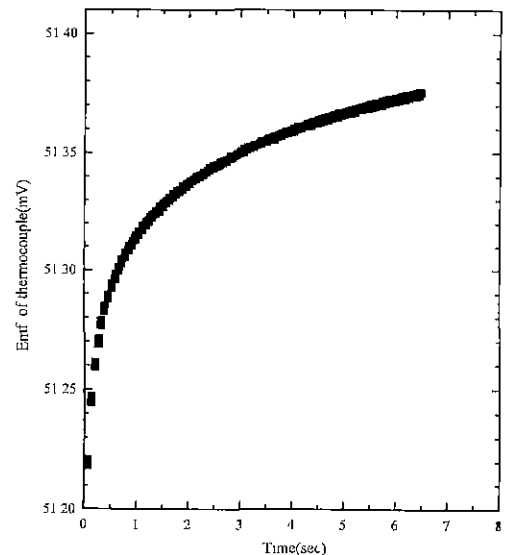


Fig. 4. The Emf of the thermocouple attached to the hot wire as a function of the measurement time.

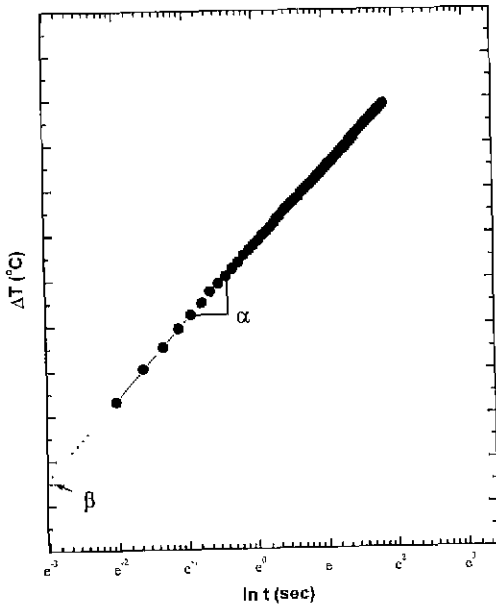


Fig. 5. Temperature vs. ln t plot generated from fig. 4.

이를 1.02 cm로 하였을 때 Fig. 4의 시간 축을 자연대수로 취하여 ΔT vs. $\ln t$ 로 표시한 결과로서, $\ln t$ 의 선형함수로 fitting하면 $\Delta T = \alpha \ln t + \beta$ 의 관계식을 얻을 수 있다. 이 결과로부터 식(3)의 S값에 α 를 대입하면 열전도도를 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 측정된 결과 밀도가 낮을수록 낮은 열전도도를 나타냄을 알 수 있었으며 밀도가 0.24 g/cm³일 경우 0.02 W/m·K의 값을 나타내

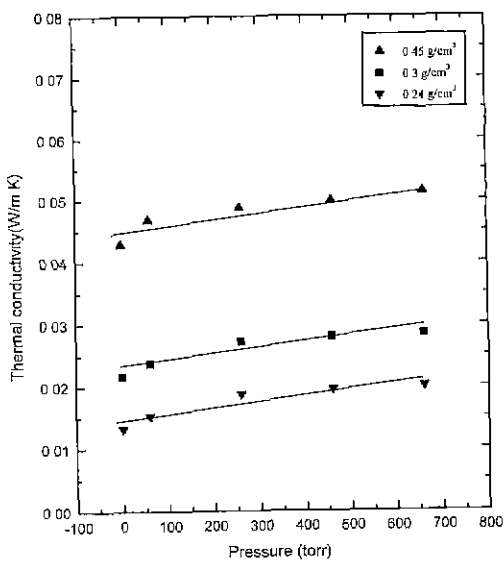


Fig. 6. The changes of thermal conductivity of silica gels as a function of internal gas pressure at room temperature.

어 초임계건조법으로 합성한 실리카 에어로겔과 유사한 극저의 열전도도를 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 6은 상압 합성 실리카겔 내부의 압력을 변화시키면서 측정된 열전도도 결과를 나타낸 것으로, 열전도도는 내부압력이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향이 나타나고 있으나 그리 큰 변화는 보이지 않고 있다. 에어로겔 내에서의 열전달 기구는 주로 기상을 통한 기체전도, 고상 망목 구조를 통한 고체전도, 그리고 적외선 방사를 통한 방사열전도 등으로 구분 할 수 있으며, 에어로겔의 열전도도는 이러한 기구들의 합으로서 나타난다. 그러나 본 연구에서 합성한 실리카겔은 60 nm이하의 기공들과 고상 사슬로 이루어졌으므로¹¹ 위의 열전달 기구 중 기상을 통한 기체전도의 경우에는 그 평균자유행로(mean free path)가 이러한 기공들로 인해 영향을 받아 그 기여도가 거의 무시될 수 있을 정도로 낮아질 것으로 생각할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 합성한 겔의 열전도도는 내부기체에 의한 영향을 무시할 수 있을 정도로 작음을 확인할 수 있었으며, 주된 열전달 기구는 고상 사슬에 의한 고체전도와 적외선 방사에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

4.5. 광학적 특성

저밀도/고기공을 실리카겔의 단열특성을 응용하여 solar pond와 같은 TIM(Translucent Insulating Material)로의 이용을 위해서는 높은 광학적 투명성이 요구된다. 일반적으로 에어로겔과 같은 고기공율의 실리카겔은 기공크기가 매우 작고 균일한 미세구조를 가질 경우 투광성을 나타낸다.

Fig. 7에 건조겔과 최저 밀도를 보인 350°C에서 열처리한 겔을 나타내었다. 그림에서 (a)에 비해 (b)가 크기에 있어서 더 증가하였으며, 더욱 투명함을 알 수 있었

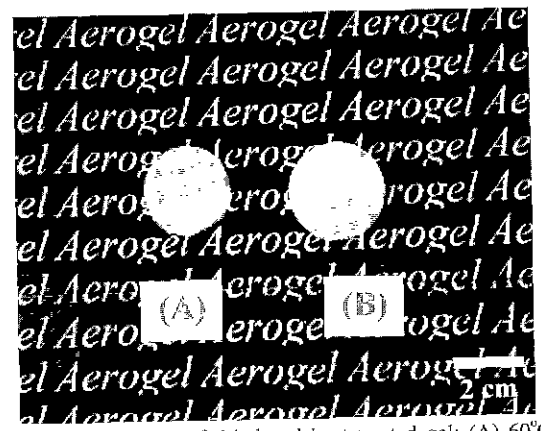


Fig. 7. Photographs of dried and heat treated gel: (A) 60°C dried gel and (B) : 350°C heat treated gel

다. 이는 열처리를 통한 spring back 효과로 겔이 재팽창 하였고 그에 따라 기공율이 80%에서 90%로 증가하였으며, 또한 열처리에 의해 기공이 고르게 분포되었기⁵⁾ 때문이라 생각된다. 그리고 두 시편 모두 푸른빛을 띠는 투명한 상태로, 이는 상압 합성 실리카겔이 투광성 조건인 작은 기공크기와 균일한 미세구조를 갖고 있음을 의미한다. 상압 합성 실리카겔이 푸른빛을 나타내는 이유는 재료의 구조내 특성크기가 작아 Rayleigh 산란이 일어나기 때문인데, Rayleigh 산란은 입자의 크기가 빛의 파장에 비해 아주 작은 경우 나타나는 것으로서 산란된 빛의 강도는 λ 에 반비례하므로 짧은 파장의 빛이 더 많이 산란되어 푸른색을 띠는 것으로 생각된다.^{20,21)}

Fig. 8은 UV/VIS/NIR 영역에서의 광투과 특성을 나타낸 것이다. 합성된 실리카겔들은 모두 동일한 형태의 투과 특성을 나타내고 있으며, 건조이후의 겔과 비교할 때, 열처리이후의 겔은 모두 보다 높은 광투과 특성을 나타내었다. 이는 열처리에 의해서 겔 내부의 유기물들이 산화되어 산란의 영향이 감소된 것과 구조적으로 열처리이후 겔의 기공분포가 보다 균일해졌기 때문으로 생각된다. Fig. 8의 파장 범위 1.3-2.5 μm 에서 관찰되는 흡수 피크들은 기본 진동의 결합(combination)과 조화(overtone)에 의한 것들로서 Table 3에 에어로겔 내에 존재하는 결합에 의한 광투과 특성에 해당하는 근적외영역에서의 흡수 피크들을 나타내었다. 1.9 μm 부근의 흡수피크는 molecular water의 stretching과 bending mode에 의한 것이고, 열처리 온도가 증가할수록 1.6과 2.3 μm 부근의 C-H에 의한 흡수피크와 2.46 μm 부근의 hydrogen-bonded silanol group에 의한 흡수피크가 감소하였다. 이를 통해

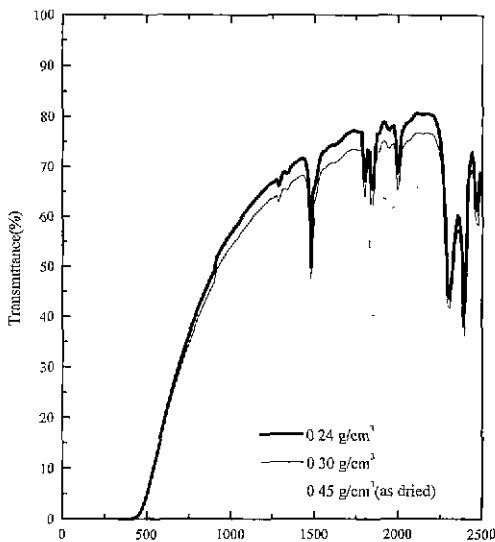


Fig. 8. UV/VIS/NIR spectra of silica gels according to various densities.

Table 3. Adsorption Bands in the Near Infrared Spectral Range²²⁾

Wavelength (μm)	Assignments
2.46	Stretching-bending combination modes of hydrogen-bonded silanol groups
2.26	Stretching-bending combination modes of C-H bond
2.20	Stretching-bending combination modes of free silanol groups
1.90	Stretching-bending combination modes of molecular water
1.75~1.67	Overtone and combination of asymmetric and symmetric mode of C-H
1500	Combination of stretching modes of Si-OH and H-OH bonds
1360	Overtone of Si-OH stretching mode (gel structure)

250°C부근의 중량 감소가 유기물의 산화와 silanol group을 형성에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

4.6. 상압하에서 중형 실리카 에어로겔의 제조

현재까지 실리카 에어로겔 합성에 널리 사용되고 있는 초임계 건조법은 이론치에 가까운 물성을 가지는 에어로겔을 제조할 수 있다는 장점을 소유하고 있는 반면 고비용, 위험성 및 연속공정 불가와 제조할 수 있는 시편의 크기에 상당한 제약이 따른다는 단점이 있다. 우선 autoclave가 크기의 제한을 가지고 있고, 시편이 커질수록 초임계 건조 공정의 압력, 온도, 감압, 배기 등 공정상의 변수들이 증가하게 되어 그에 따른 초임계 건조 공정의 위험성은 더욱 커지게 된다. 상압 건조법으로 실리카 에어로겔을 합성 및 제조하는데 가장 어려운 점은 건조단계에서 균열의 발생을 억제/방지하는 것이다. 일반적으로 겔의 건조시 균열은 주로 CRP(Constant Rate Period) 후반기에 나타난다고 보고²³⁾되고 있으므로 이 시기에서의 공정 변수 제어가 중요하다. 특히, 중형 실리카 에어로겔을 제조할 때는 건조되는 유효 면적이 증가하므로 모세관 압력의 정밀한 제어가 요구된다.

4.1절에서 기술한 바와 같이, 균열 없는 중형 실리카 에어로겔의 상압 합성에 사용된 용액의 낮은 휘발 온도 때문에 공정 온도를 30°C로 고정하고, 공정 시간을 길게 유지하여 액체의 상호 확산과 monolithicity를 효과적으로 이룰 수 있었으며, 이 결과로부터 0.17 g/cm³의 밀도를 가진 중형 실리카 에어로겔 합성하였으며, Fig. 9에 겔의 사진을 나타내었다.



Fig. 9. Photograph of medium scale silica gel monolith synthesized at ambient pressure.

초임계건조법과 비교했을 때 상압 합성법은 크기에 제한이 없는 실리카 에어로겔을 연속적으로 합성할 수 있는 장점이 있다. 이는 현재까지 진행된 실리카 에어로겔의 응용 범위를 더욱 확대시킴으로써, 실용화 가능성을 증가시킬 수 있으리라 기대된다. 그러므로 실리카 에어로겔의 중 대형화 합성조건 및 메카니즘의 정확한 규명은 앞으로도 계속 되어야 할 중요한 연구라 할 수 있다.

5. 결 론

실리카 에어로겔을 상압 합성하고, 기계적, 열적, 광학적 특성을 분석하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 상압 합성된 실리카겔의 일축가압에 따른 변형거동을 관찰한 결과 비선형탄성거동을 나타내었으며, 350°C에서 열처리하여 밀도가 0.24 g/cm³인 경우 압축강도와 압축률이 각각 250 kPa과 0.2 MPa을 나타내었다.
2. 상압 합성된 실리카겔의 열전도도는 밀도가 감소함에 따라 감소하는 밀도 의존성을 보였고, 밀도가 0.24 g/cm³인 경우 상온에서 최저 0.02 W/m·K로, 이는 초임계 건조에 의해 합성된 에어로겔과 유사한 값을 나타내었고, 상온 열전달 기구는 주로 고체전도와 방사열전도라 생각된다.
3. 5개월 정도의 충분한 공정시간을 유지함으로써 중형의 실리카 에어로겔($\Phi=50$ mm)을 상압하에서 합성할 수 있었다.
4. 상압 합성 실리카겔은 푸른색의 투명한 상태였으며, 350°C에서 열처리한 경우 1500~2100 nm의 파장영역에서 60% 이상의 투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF: 95-0300-14-01-3)의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Fricke and A. Emmertling, "Aerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2027-2036 (1992).
2. J. Fricke and T. Tillotson, "Aerogels. Production, Characterization, and Applications," *Thin Solid Films*, **297**, 212-223 (1997).
3. 김동준, 현상훈, "초임계 건조에 의한 실리카 에어로겔의 저압 합성," *요업학회지*, **33**(5), 485-494 (1996)
4. D. M. Smith, R. Deshpande, and C. J. Brinker, "Preparation of Low-Density Aerogels at Ambient Pressure," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 567-572 (1992).
5. 강신규, 최세영, "실리카 에어로겔의 상압합성 및 특성 연구(I)," *요업학회지*, **33**(12), 1394-1402 (1996).
6. H. S. Yang, S. Y. Choi, S. H. Hyun, and H. H. Park, "Ambient-Dried Low Dielectric SiO₂ Aerogel Thin Film," *J. Non-Cryst. Solids*, **221**, 151-156 (1997).
7. S. S. Prakash and C. J. Brinker, "Silica Aerogel Film Prepared at Ambient Pressure by Using Surface Derivatization to Induce Reversible Drying Shrinkage," *Lett. to Nature*, **374**, 439-443 (1995).
8. R. Caps and J. Fricke, "Radiative Heat Transfer in Silica Aerogel"; pp.110-115 in *1st ISA*, Eds. J. Fricke, Springer-Verlag, Germany, 1986.
9. D. Bittner, R. Caps, U. Heinemann, E. Hümmer, A. Kadur, P. Scheuerpflug, and J. Fricke, "Thermal Conductivity of SiO₂-Aerogel Tiles"; pp.104-109 in *1st ISA*, Eds. J. Fricke, Springer-Verlag, Germany, 1986.
10. S. Q. Zeng, A. J. Hunt, and R. Greif, "Theoretical Modeling of Carbon Content to Minimize Heat Transfer in Silica Aerogel," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 271-277 (1995).
11. 한국표준과학연구원, "Thermal Conductivity Measurement Technology for Refractory Materials," 과학기술 연구보고서, 1995.
12. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* 2nd Ed; pp.256 Oxford U. P., Oxford, 1959.
13. H. W. Hayden, W. G. Moffatt, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, Mechanical Behavior, John Wiley & Sons Inc., NY, 1985.
14. C. J. Brinker, W. D. Drotning, and G. W. Scherer, "A Comparison between The Densification Kinetics of Colloidal and Polymeric Silica Gels," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 25-32 (1984).
15. D. W. Matson and R. D. Smith, "Supercritical Fluid Technologies for Ceramic Processing Application" *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(6) 871-881 (1989).
16. J. G. Van Lerop and A. Huizing, "Preparation of Dried

- Monolithic SiO₂ Gel Bodies by an Autoclave Process," *J. Non-Cryst Solids*, **82**, 265-270 (1986).
17. L. Dulfours, T. Woignier, and J. Phalippou. "Plastic Behavior of Aerogels under Isostatic Pressure." *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 321-327 (1995).
 18. G. W. Scherer, D. M. Smith, X. Qiu, and J. M. Anderson. "Compression of Aerogels." *J Non-Cryst. Solids*, **186**, 316-320 (1995)
 19. R. W. Pekela, C. T. Alviso, and J. D. Lemay. "Organic Aerogels: Microstructure Dependence of Mechanical Properties in Compression." *J. Non-Cryst. Solids*, **125**, 67-75 (1990).
 20. M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, NY, 1969.
 21. H. C. Van de Hurst *Light Scattering by Small Particles*, Dover, NY, 1981.
 22. T. Woignier, J. Phalippou, and M. Prasad. "Glasses from Aerogels," *J. Mater. Sci* **25**, 3118-3126 (1990).
 23. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Ch 8, Academic Press, Boston, 1990.