

## 졸-겔법을 이용한 Type-VI형 실리카 에어로겔의 제조 및 특성분석

김성철 · 최대원 · 최용수 · 이종혁\* · 이해욱\*\* · 김창은

연세대학교 세라믹공학과

\*삼성전관 기초연구소

\*\*가야대학교 공학부 세라믹공학과

(1997년 10월 31일 접수)

## Synthesis and Characterization of Type-VI Silica by Sol-Gel Method

Sung-Chul Kim, Dai-Won Choi, Yong-Soo Choi, Jong-Hyuk Lee\*,  
Hae-Wook Lee\*\* and Chang-Eun Kim

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Samsung Display Devices Co., LTD., Fundamental Material Technology Center

\*\*Kaya University, College of Engineering

(Received October 31, 1997)

### 요 약

졸-겔법으로 Type-VI형 실리카를 제조하기 위해, SiO<sub>2</sub> 에어로겔의 물성에 미치는 촉매의 영향을 조사하였고, 열처리하여 기계적 강도를 부여하였다. 1-step 염기성 촉매를 사용한 에어로겔이 망목 밀도가 가장 높고 수축률과 입자 크기는 가장 작았다. 2-step 공정의 경우 1st step과 2nd step 모두 산성 촉매를 사용한 경우 망목 밀도가 가장 낮고 수축률과 입자 크기는 가장 컸다. 투과율이 가장 높은 에어로겔은 미세구조가 가장 균일한 1-step 염기성 촉매를 사용한 경우에 얻어졌다. 에어로겔의 망목 밀도가 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이하일 경우에 200°C 이하의 온도에서 균열이 발생하였으며, 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이상일 경우에는 800°C까지 균열이 발생하지 않았다. 열처리 온도가 증가함에 따라 축합반응과 점성소결에 의해 수축률과 망목 밀도가 증가하였다.

### ABSTRACT

The effect of catalytic condition on the properties of SiO<sub>2</sub> aerogels has been investigated and then the dried aerogels were partially densified to induce mechanical strength by heat treatment in order to prepare Type-VI silica by Sol-Gel method. Aerogel made by 1-step base process had the highest skeletal density, lowest shrinkage and the smallest particle size. But in case of using acid catalyst in both 1st and 2nd step had the lowest skeletal density, highest shrinkage and the largest particle size. The aerogel synthesized by 1-step base process was most transparent because of its homogeneous microstructure. During heat treatments, cracks occurred below 200°C for aerogel with the skeletal density lower than 1.9 g/cm<sup>3</sup>, but the aerogel with the higher skeletal density did not cracked up to 800°C. shrinkage and skeletal density increased as heating temperature increased due to condensation and viscous sintering mechanism.

**Key words :** Aerogel, Supercritical drying, Partial densification, Type-VI silica, Impregnation

### 1. 서 론

졸-겔법으로 광학용 실리카를 제조하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저, Br ckner에 의해 명명된 Type-V형 실리카는 제조된 겔모놀리스(gel monolith)<sup>1,2)</sup>를 소결하여 완전 치밀화 시킨 비정질 실리카로서 현재 상용화된 I-IV형 실리카와 비교하여 열팽창 계수가 작고, 균질도가 높으며 다른 실리카에 비해 결함이 적고, 동일

하거나 더 우수한 광학적 성질을 가지고 있다. 다른 하나는 Hench와 Wang에 의한 새로운 형태의 공정으로 제조된 Type-VI형 실리카로서,<sup>3)</sup> 이것은 투명한 다공성 겔모놀리스를 부분 치밀화시켜 광학적으로 투명하고, 화학적, 열적으로도 안정하면서 15-35%의 상호 연결(interconnected pore)된 기공을 가진다.<sup>4)</sup>

Type-VI형 실리카는 가시광선 영역에서 빛의 산란을 피할 정도로 충분히 작은 잔류 기공을 가지고 있다. 이

런 다공질 matrix는 micro-optical array의 laser writing을 위한 기관으로 사용할 수 있고,<sup>5)</sup> 또한 실리카의 화학적 안정성은 Type-VI형 실리카가 가지고 있는 망목구조에 laser dyes, scintillator, wave-length shifter 등 광학적으로 활성인 물질을 함침시키는 host matrix로서의 사용을 가능하게 한다.<sup>6,7)</sup> 이렇게 Type-VI형 실리카에 다른 종류의 기능성 물질을 함침시키는 공정은 광학용 복합체의 제조에 새로운 대안을 제공한다.<sup>8)</sup>

그러나 졸-겔법으로 실리카를 제조하는 것은 우수한 장점에도 불구하고 실용화하는데 몇 가지 기술적인 난점이 있다. 그 중에서 가장 어려운 문제는 습윤겔의 건조과정 중 발생하기 쉬운 균열을 방지하는 것이다. 이것은 기공의 모세관력 차이에 의해 발생하는 현상으로 이를 극복하기 위해서는 formamide등의 DCCA(Drying Condition Chemical Additive)나 초임계 건조법을 사용하고 있다. 그러나 DCCA를 사용할 경우 균열의 가능성이 완전히 배제되지 않으며 건조 시간이 오래 걸린다. 또한 겔의 수축이 상당히 크며 잔류하는 기공의 크기도 상당히 작고 재현성에도 상당한 문제점을 가지고 있다. 특히 Type-VI형 실리카의 제조시 잔류 기공 크기가 작으면 다른 기능성 물질을 함침 시키기가 매우 어려워진다. 그러나 초임계 건조법을 사용할 경우 증속도와 초기 예압 등 몇 가지 공정변수를 조절하면 DCCA를 사용하는 경우보다 훨씬 짧은 시간내에 재현성 있는 건조겔(Xerogel)을 제조할 수 있고, 축합, 겔화과정 중에 형성된 기공을 제어할 수 있다. 이렇게 초임계 건조를 통해 얻어지는 겔을 에어로겔<sup>9)</sup>이라 한다. 이러한 에어로겔은 초기 습윤겔의 망목을 그대로 유지하기 때문에 높은 기공율을 갖는다. 특히 에어로겔은 용매의 증발에 의해 제조되는 건조겔에 비하여 기공이 크다. 그러므로 Type-VI형 실리카의 제조시 초임계 건조법을 적용한 실리카 에어로겔을 host matrix로서 사용하면 함침이 더욱 용이하고 잔류하는 수분이나 유기물의 제거가 용이하여 균열 발생률을 줄일 수 있다.<sup>10)</sup>

본 연구에서는 기능성 고분자를 함침시킬 host matrix로 응용할 광학적 특성이 우수한 에어로겔을 제조하기 위하여 산 촉매와 염기성 촉매를 이용하여 1-step과 2-step 공정을 행하였고, 미세구조에 따른 에어로겔의 광학적 특성 및 물리적 특성을 살폈다. 또한 Type-VI형 실리카를 제조하기 위해 에어로겔의 열처리 과정에 대한 물성 변화를 관찰하였다. 열처리전의 물성이 소결 거동에 미치는 영향을 관찰하였으며, 최종적으로 잉크를 함침시켜 Type-VI형 실리카의 host matrix로서의 응용 가능성을 살폈다.

2. 실험 방법 및 분석

2.1. 졸 및 습윤겔의 제조

안정한 SiO<sub>2</sub> 졸을 제조하기 위해서 Si<sub>1</sub>의 출발 물질로서 tetramethyl orthosilicate(TMOS, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich Chemical Co., Inc.)를 사용하였다. 출발물질의 가수분해를 위하여 초순수를 4몰비(H<sub>2</sub>O/TMOS)로 첨가하였으며, 용매로는 메탄올을 사용하였다. 알콕사이드의 가수분해 및 중축합 반응을 촉진시키기 위하여 산 촉매로는 염산(HCl, 35wt%), 염기성 촉매로는 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH, 28wt%)를 일정량 각각 사용하였다.

본 실험에서는 가수분해-중축합 반응시 1-step과 2-step 공정을 이용하였으며, 각각의 단계에서 촉매의 종류와 양을 다르게 하여 졸을 제조하였다. 먼저 1-step의 경우, MeOH을 공통 용매로 사용하여 TMOS와 MeOH을 혼합하고 여기에 다시 MeOH, H<sub>2</sub>O 그리고 촉매를 혼합한 용액을 적하시켰다. 2-step의 경우에는 1st step에서 알콕사이드와 물의 몰 비를 1로 하여 1시간 30분 이상 미리 부분 가수분해 반응을 시킨 후 가수분해와 중축합반응을 위해 나머지 양의 물을 적하하였다. 한편 2nd step은 0°C로 유지하여 갑작스러운 겔화를 방지하고 이론 수량의 물 전체를 적하할 수 있도록 하였다.

Table 1에 본 실험에서 SiO<sub>2</sub> 졸 제조시 사용한 각각의

Table 1. Composition of Sol, Gel time, Density and Skeletal Density

	TMOS (mol)	MeOH (mol)	H <sub>2</sub> O(mol)		Catalyst(mol)		Gel time (hrs)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Skeletal density (g/cm <sup>3</sup> )
			1st	2nd	1st	2nd			
4AA-0.1	1	6	1	3	HCl 0.01	HCl 0.1	41	0.41	1.6
4AA-0.2	1	6	1	3	HCl 0.01	HCl 0.2	20	0.45	1.58
4AB-0.0005	1	6	1	3	HCl 0.01	NH <sub>4</sub> OH 0.0005	39	0.23	1.76
4AB-0.001	1	6	1	3	HCl 0.01	NH <sub>4</sub> OH 0.001	0.5	0.21	1.85
4A'B-0.001	1	6	1	3	HCl 0.005	"	right after	0.18	1.92
4A'B-0.0005	1	6	1	3	HCl 0.0005	NH <sub>4</sub> OH 0.0005	right after	0.165	X
4B-0.001	1	6	4		NH <sub>4</sub> OH 0.001	X	right after	0.154	2.02

출발 조성을 나타내었다. 본 실험에서 사용한 조성 표기 방법은 다음과 같다. 먼저 촉매 변화의 표기 방법은 각 단계에 사용한 촉매의 종류를 산은 A(acid), 염기는 B(base)로 표기하였으며, 2-step 공정의 경우 1st step의 산 촉매의 양을 0.01 몰과 0.005 몰로 변화시켜 0.01 몰의 경우는 A로 표기하였고 0.005몰의 경우는 A'로 표기하였다. 그리고 촉매의 종류 뒤에 이온 수량의 물을 적하시키는 단계에서 사용된 촉매의 물수를 나타내었다. 본 실험에서 공통 용매인 메탄올의 양은 6몰로 고정하였다.

이런 방법으로 제조된 투명한  $\text{SiO}_2$  졸을 지름이 각각 2.50 cm와 1.80 cm의 teflon mold에 졸의 높이가 1.2 cm가 되도록 담아 밀봉한 후, 50°C의 건조기에서 겔화시켰다. 또한 겔화가 발생한 후에도 습윤겔을 같은 온도에서 충분한 자발 수축이 일어나도록 1주일간 숙성시켜 습윤겔을 얻었다.

## 2.2. 에어로겔의 제조 및 열처리

에어로겔의 제조를 위하여 숙성된 습윤겔을 autoclave에서 초임계 건조하였다. 초임계 건조는 1.8용량의 autoclave에 습윤겔을 유리 용기에 넣고 메탄올의 임계 온도인 240°C와 임계 압력인 1155 psi 이상에서 겔 기공 내의 메탄올을 완전히 제거하였다.

Autoclave 내에서 온도가 상승하는 동안 부분적인 용매의 증발을 막기 위해 질소 가스로 800 psi의 예압을 가하였다. 승온 속도는 시간당 30°C로 가열하여 메탄올의 임계점인 240°C 보다 높은 280°C까지 승온시켰다. 280°C에서의 autoclave의 내부 압력은 2400 psi 였다. 초임계 상태에 도달한 후, 약 1시간에 걸쳐 초임계 상태의 용매를 빼내어 대기압에 이르게 하고 autoclave 내부에 미량 잔존하는 용매를 제거하기 위해 20분 동안 질소 가스를 흘려주는 flushing 공정을 행한 후 공냉하여 균열없는 에어로겔을 제조하였다.

이렇게 제조된 에어로겔을 대기 분위기에서 1°C/min의 승온 속도로 400°C~800°C에서 3시간 동안 부분 치민화시켜 Type-VI형 실리카 에어로겔을 제조하였다.

## 2.3. 에어로겔 및 Type-VI형 실리카의 특성 분석

조성의 변화에 따른 에어로겔의 자발수축율을 측정하기 위해 습윤겔의 지름과 건조 후의 에어로겔의 지름을 측정하여 신수축율을 구해 비교하였다. 또한 He-piconometer(AccuPyc1330, micromeritics)를 사용하여 에어로겔의 조성 변화와 열처리 온도에 따른 skeletal density의 변화를 측정하였다. 제조된 에어로겔과 Type-VI형 실리카의 가시광선 영역에서의 광학적 투과율을 측정하기 위하여 spectrophotometer(UV-160A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 350~800 nm의 파장 범위

에서 광투과율을 측정하였고 에어로겔 및 Type-VI형 실리카를 구성하고 있는 기공중 mesopore 영역의 기공 크기 분포를 질소흡탈착방법(Gemini 2375, micromeritics)을 이용하여 구하였다. 에어로겔의 미세구조 변화를 보다 직접적으로 관찰하기 위하여 열적 거동을 관찰하기 위하여 시차열분석 및 중량분석(TG/DTA Analyzer 92, Setram, France)을 1°C/min의 승온 속도로 행하였고 수축률, 밀도 및 기공율의 변화를 관찰하기 위하여 열처리 전후의 질과 무게의 변화를 측정하였으며 에어로겔과 열처리 이후 얻어진 다공성겔을 적외선 흡수분광분석(FT/IR-300E, Jasco, Japan)을 실시하여 겔 내의 유기물 자존 여부와 열처리에 따른 결합 상태의 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 졸겔반응

$\text{SiO}_2$  졸 제조시 촉매 조건의 변화에 따른 졸의 겔화 시간과 겔보기 밀도의 변화를 Table 1에 나타내었다.

제조된 졸은 전과정에서 무색 투명한 성질을 가지고 있다. 먼저 졸의 부분 가수분해를 위해서 1st step에서 산성 촉매를 사용하고 다시 2nd step에서 산성 촉매를 사용한 4AA-0.2와 4AA-0.1은 산성 촉매의 양이 늘어남에 따라서 겔화 시간도 감소하였는데 이것은 산성 촉매가 주도하는 축합 기구의 속도가 증가한 결과이다. 또한 2nd step에서 염기성 촉매를 사용한 4AB-0.0005의 경우에는 4AB-0.001과 비교해 겔화 시간이 상당히 증가했는데 이것은 1st step에서 넣은 산성 촉매와 2nd step에서 넣은 염기성 촉매가 서로 중화 반응을 일으켜 염기성 촉매가 주도하는 중축합의 속도를 저하시킨 것으로 생각된다. 이것은  $\text{pH}$ 가 보인 실리카 졸의  $\text{pH}$ 에 대한 겔화 시간의 경향과도 일치한다.<sup>11,12)</sup> 그리고 1st step에서 부분 가수분해를 위하여 사용한 산의 양이 반으로 준 경우인 4A'B-0.0005는 4AB-0.0005와 비교하여 1st step의 산성 촉매의 양이 상당히 줄어들었기 때문에 2nd step의 염기성 촉매가 전체 중축합 반응 속도를 지배하여 건조기에 넣자마자 바로 겔화가 일어나는 것으로 생각된다. 또한 1-step 공정의 경우에도 건조기에서 바로 겔화가 발생하였다.

이런 경향에 대한 설명은 염기성 촉매 조건하에서는 중축합 반응속도가 가수분해 반응속도 보다 훨씬 빠르기 때문에 일단 가수분해가 일어나면 바로 중축합 반응을 일으키게 된다. 따라서 가수분해 반응이 전체 졸겔반응의 속도를 좌우한다.

촉매의 종류와 양에 따라 겔보기 밀도의 차이도 크게 나타나는데 이것은 습윤겔 상태에서 최종 에어로겔이

될 때까지의 수축률이 큰 영향을 미친다. 본 실험에서 습윤겔의 수축은 겔의 숙성단계와 초임계 건조 공정중에 발생하는 두 가지 수축으로 나눌 수 있다. 전체적으로 숙성단계에서 수축률이 큰 조성의 겔이 초임계 건조 공정에서도 같은 경향을 나타내었다. 먼저 1st, 2nd step 모두 산성 촉매로 겔을 제조할 경우 수축률이 가장 컸다. 이것은 산성촉매를 사용하여 비이온 수량의 물( $r = H_2O/TMOS=1$ )로 알콕사이드를 부분 가수분해시키면, 전체적으로 실란올기를 가지는 알콕사이드의 수는 늘어나지만 알콕사이드의 알콕시기 4개 모두 가수분해되어  $Si(OH)_4$ 종을 형성하는 정도는 크게 떨어지고 다수의  $Si(OR)_2(OH)_2$ 종이나  $Si(OR)_3(OH)$ 종이 존재하게 된다.<sup>13,14)</sup> TMOS의 경우는 다른 실리온 알콕사이드와는 달리 산성촉매에서도 축합속도가 늦지 않으므로<sup>15)</sup> 이렇게 잔여 OR기를 갖는 단량체가 서로 축합되어 1st step에서 어느 정도 성장한 입자를 형성하게 된다. 그리고 2nd step에서 나머지 양의 물( $r=3$ )을 가해 주어도 steric barrier로 인해 이미 성장한 입자 내부로 물이 들어가 OR기를 가수분해시킬 수 없고 단지 입자의 표면에 존재하는 OR기만을 가수분해시켜 입자의 성장만을 가져오게 한다. 이렇게 내부 망목구조가 형성된 산성촉매를 사용한 습윤겔은 일단 겔화된 이후 숙성과정 동안 cluster내부에 존재하는 미반응된 OR기가 점차 가수분해 반응을 일으키고 다시 축합하여 습윤겔의 수축을 가져오게 된다. 마찬가지로 초임계 건조시 수반되는 고온 공정에서 더 많은 반응 에너지를 얻어 건조 이후의 수축률을 더 크게 한다.

1 step 염기성 촉매의 경우 가수분해 속도가 전체적인 반응속도를 좌우하는데 일단 메톡시기 1개가 OH기로 가수분해되면 Si 원자의 전자가 실란올의 O에 끌리게 되고 그 결과 산도가 증가하여  $Si_2O_2$  기구에 의한 OH-의 공격이 쉽게 되어 다른 메톡시기도 연속적으로 가수분해된다. 그러므로 염기성 촉매를 사용하면  $Si(OH)_4$ 가 가수분해된 실란올 종의 대부분을 차지하게 된다. 이렇게 생성된 monomer가 빠른 축합반응을 일으키므로 초기의 cluster는 미세한 입자형을 갖게 된다. 또한 본 실험에서는 0°C로 유지한 상태에서 화학 정량적 물( $r=4$ )을 한 번에 가해 주고 교환함으로써 반응이 거의 정지된 상태에서 균일하게 물이 반응전의 알콕사이드 분자에 공급된다. 이후 건조기에서 빠른 가수분해와 축합반응이 진행되어 미반응된 OR기의 수가 적은 미세한 입자로 이루어진 치밀한 망목을 구성하게 된다. 그러므로 습윤겔의 숙성과정에서의 수축과 초임계 건조공정 중의 고온에서의 수축이 거의 일어나지 않게 되는 것이다. 이런 산성 촉매와 염기성 촉매에 의한 망목의 특성은 Table 1의 skeletal density에 잘 나타나 있다. 위에서 언급한

기구로 인해서 조성 AB-0.001과 A'B-0.001은 이 두 극단적인 예의 중간 값을 나타내게 된다.

3.2. 에어로겔의 광학적 특성과 미세구조

촉매 조건을 달리하여 제조한 에어로겔 4B-0.001, 4A'B-0.001, 4AB-0.001 그리고 4AA-0.2 모두 초임계 건조 과정 중에서 균열이 발생하지 않았다. 그러나 각 조성의 에어로겔의 수축률 차이가 존재하여 수축이 거의 일어나지 않은 4B-0.001의 경우는 두께가 1 cm이고 수축률이 커질수록 점점 두께가 작아지게 된다. 하지만 이렇게 시편 두께의 차이가 있음에도 불구하고 투광도의 차이는 확연하게 드러난다. 보다 정확한 투과율을 얻기 위하여 Fig 1에 동일한 에어로겔 시편의 가시광선 영역에서의 투과율을 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 350-800 nm의 파장 영역에서 조사하였다. 투과율이 4B-0.001, 4A'B-0.001, 4AB-0.001 그리고 4AA-0.2의 순으로 감소하는 것이 Fig. 1에 명확하게 나타나 있다. 모든 시편이 500 nm이하에서 투과율이 급격하게 감소하였고 파장이 증가함에 따라서 투과율이 증가하는 경향을 보이며, 4B-0.001의 경우 800 nm에서 최고 96%까지 투과율이 증가하였다.

에어로겔에서 빛의 산란은 표면에서의 산란과 내부에서의 산란으로 나눌 수 있다. 표면에서의 산란은 진방 방향으로 강하게 일어나 투광성의 저하에 영향을 미치지 않지만 내부에서의 산란은 등방적으로 일어나서 투광성에 큰 영향을 미친다. 이런 내부산란은 겔내 기공과 입자 집합체의 밀도 구배에 의해 결정된다고 할 수 있

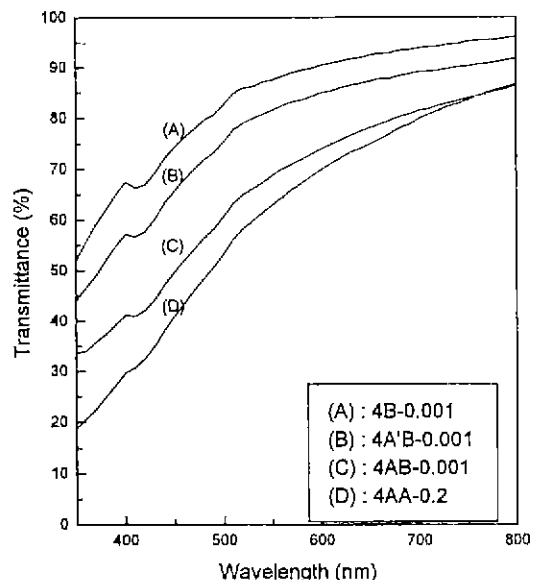


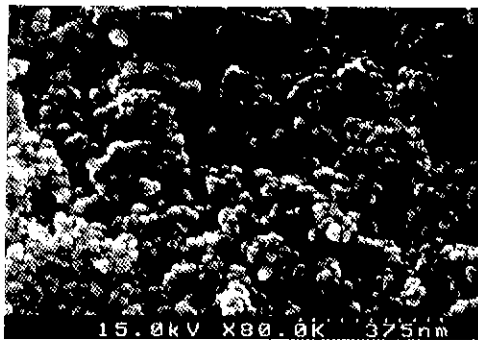
Fig. 1. Transmission spectra of silica aerogel.

다. 겔내 기공의 분포와 입자 집합체의 밀도는 졸겔 반응 단계에서 주로 결정되어지므로 투명한 에어로겔을 얻기 위하여 초기 졸의 제조 조건을 제어하는 것이 중요하다.

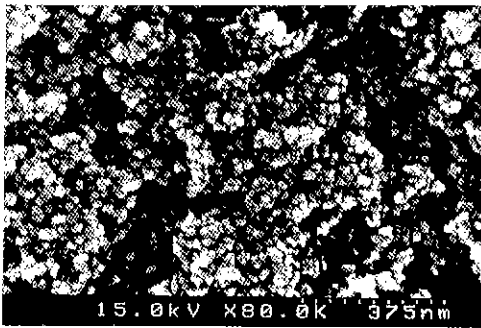
위와 같은 전제로부터 본 실험에서의 초기 졸의 조건 변화에 의한 에어로겔의 미세 구조 변화와 투과율을 연관시킬 수 있다. Fig. 2에 4AA-0.2와 4AB-0.001 그리고 4B-0.001의 전자현미경 사진을 나타냈다. 먼저 4AA-0.2의 경우 에어로겔을 구성하고 있는 망목의 입자가 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저 졸겔반응에서 설명한 바와 같이

TMOS의 초기 올리고머들의 축합반응 속도는 다른 실리 콘 알콕사이드에 비하여 상대적으로 빠르므로 입체장애 효과(steric effect)에 의해 물이 입자 내부의 미반응된 OR기와 반응하지 못하고 입자 표면과 반응하여 서로 무질서하게 응집되어 있는 입자구조(randomly branched structure)로 성장하게 된다. 두번째로 산성촉매 분위기에서는 입자 성장의 속도가 cluster와 cluster간의 반응에 의해 좌우되는 reaction limited cluster-cluster aggregation(RLCCA)이 지배적으로 일어나 많은 열린 기공을 포함하고 응집도가 적은 구조(weakly branched fractal structure)를 이루게 된다. 이렇게 4AA-0.2는 망목의 입자가 크고 응집도가 작기 때문에 1차적으로 망목내에 미세한 기공이 존재하고 2차적으로 큰 입자들 사이에 존재하는 중간 크기의 기공이 존재하게 된다. Fig. 3에 질소흡탈착법을 이용하여 BJH식으로 계산한 4AA-0.2의 기공 크기 분포를 나타내었다. 먼저 Fig. 3에 의하면 4AA-0.2의 경우 220 Å와 140 Å에 해당하는 mesopore가 존재하고 그 이하의 기공 크기 영역에서 각각의 크기가 다른 다량의 micropore가 존재하는 것이 확인되었다. 이렇게 4AA-0.2의 경우는 입자 자체의 밀도가 불균일하고 기공 크기 분포도 고르지 않으므로 내부에서의 산란이 크게 일어나 투과율이 크게 떨어지는 것으로 생각되어진다.

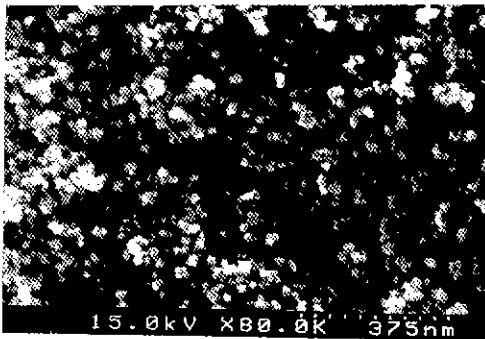
Fig. 2에 보이는 4B-0.001의 전자현미경 사진의 경우는 망목을 구성하는 입자가 매우 작고 고른 분포를 하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에 나타낸 기공 크기 분포를 보면 mesopore영역에서 특별한 크기의 기공은 거의 나타나지 않고 약 70 Å이하의 micropore만이 존재한다. 4B-0.001의 미세 구조가 이런 모습을 띠게 된 것은 초기 졸겔반응에서 그 원인을 찾을 수 있는데 As-



(A) 4AA-0.2



(B) 4AB-0.001



(C) 4B-0.001

Fig. 2. Scanning electron micrographs of aerogel prepared from different catalytic condition.

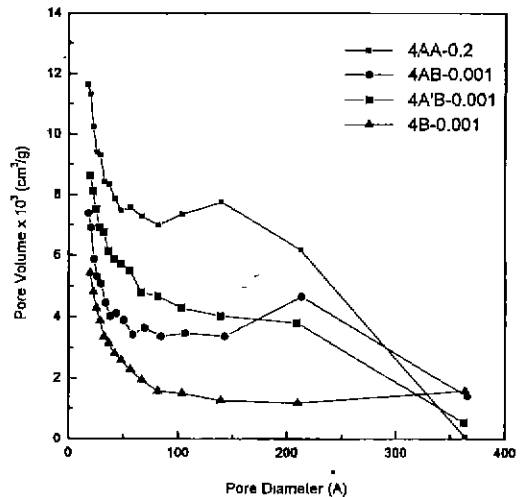


Fig. 3. Pore volume plot of aerogels.

sink의 NMR을 이용한 연구에서 산성촉매에서와는 달리 중성이나 염기성 조건하에서는 알콕사이드의 4개의 반응기가 모두 가수분해된 종과 모두 가수분해되지 않은 종, 즉 Q<sup>0</sup>와 Q<sup>1</sup>의 수가 Q<sup>2</sup>나 Q<sup>3</sup>에 비하여 월등히 많이 존재하는 것을 관찰하였다.<sup>165</sup> 따라서 이러한 조건에서는 monomer의 공급이 충분하므로 이미 형성된 cluster에 monomer가 붙어서 입자가 성장하는 reaction limited monomer-cluster aggregation(RLMCA)이 일어나게 된다. Monomer-cluster성장은 산성 촉매하에서 나타나는 cluster-cluster 성장보다 응집도가 큰 입자구조를 형성하게 된다.<sup>16,17</sup> 응집도가 큰 초기의 입자가 형성된 후 이 입자들이 연속적인 monomer-cluster 성장에 의해 계속적으로 성장되지 못하고 작은 입자 상으로 남게 되는 이유는, 가수분해 속도가 느려 입자 표면에 공통 용매인 알코올과 hamaker constant가 비슷한 OR기가 다수 존재하여 입자간의 정전기적 척력을 유지시켜 주기 때문에 계속적으로 성장하지 못하고 작은 입자 크기 상태를 비교적 안정하게 유지한다.<sup>169</sup> 4B-0.001은 망목을 구성하는 입자의 응집도가 매우 높고 크기가 작아서 입자와 입자간에 존재하는 작은 기공을 제외하고는 다른 크기의 기공이 거의 없어 전체적인 과정 영역에서 가장 투명한 특성을 보인다.

Fig. 3에 나타난 4AB-0.001의 경우는 mesopore가 약 200 Å에서 나타나고 micropore는 4B-0.001보다는 훨씬 넓은 기공 크기 영역에 걸쳐서 나타난다. 반면 4AA-0.2의 기공 크기 분포와 비교하면 mesopore의 크기가 더 작고 200 Å의 한 peak에서만 나타나며 또 micropore에서는 흡착량이 적어서 micropore의 양은 4AA-0.2보다 더 적다는 것을 알 수 있다. 4AB-0.001은 1st step인 산성 촉매 조건하에서 reaction limited cluster-cluster growth에 의하여 응집도가 낮은 초기 입자가 형성되고 2nd step에서 염기성 촉매의 존재로 인하여 초기 입자에 monomer가 붙어 입자가 성장하는 반응이 진행되고 4B-0.001의 경우와 같이 입자 표면의 OR기가 고갈되어 빠르게 응집된다. 그러므로 입자의 전체적인 성장이 4AA-0.2의 경우보다 작게 되고 입자 내부에 약간의 micropore를 포함하게 된다. 그 결과 입자와 입자간의 미세 기공만이 존재하는 4B-0.001의 경우보다 기공의 분포가 불균일하고 입자 밀도의 균일도도 떨어져 투광성이 감소하게 된다.

**3.3. 에어로겔의 열처리 거동**

제조된 각 에어로겔은 승온 속도를 1°C/min으로 고정하고 열처리하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 산성 촉매만을 사용한 4AA-0.2와 4AA-0.1 그리고 염기성 촉매가 1st step의 산성 촉매에 보다 적게 들어간 4AB-0.0005는 모두 200°C로 승온시키는 과정에서 균열이 발

**Table 2.**The Crack Occurrence at Aerogel with Heat Treatment(heating rate 1°C/min)

	200°C	400°C	600°C	800°C
4AA-0.1	○	-	-	-
4AA-0.2	○	-	-	-
4AB-0.0005	○	-	-	-
4AB-0.001	×	×	×	×
4A'B-0.001	×	×	×	×
4B-0.001	×	×	×	×

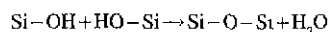
(○ : crack, × : no crack, - : no further heat treatment)

생하였다. 반면 1-step 공정과 2-step 공정을 거친 것 중 염기성 촉매가 상당량 들어간 4AB-0.001, 4A'B-0.001, 및 4B-0.001 에어로겔은 800°C까지 어떠한 균열도 발생하지 않았다.

에어로겔의 열처리과정 중 균열이 발생하는 가장 큰 원인은 겔의 수축이다. 열처리 온도 영역에 따라 수축을 주도하는 기구가 다른데 먼저 25°C-180°C에서는 에어로겔 내부의 수분이 제거되면서 발생하는 모세관 수축이 작용하고 180-500°C에서는 유기기가 산화되어 생성된 OH기간의 축합반응에 의한 수축이 발생한다. 또 500°C이상에서는 불안정한 망목을 구성하는 입자들이 metastable liquid의 특성을 띠며 보다 안정된 구조로 가기 위해 원자의 확산이 일어나 수축이 발생하며 마지막으로 viscous sintering에 의한 수축이 발생하게 된다.

그러므로 200°C이하에서 균열이 발생하는 원인은 모세관 수축에 의해 생성되는 응력을 치밀하지 못한 망목이 견디지 못하기 때문이라고 생각되는데 이것은 Table 1의 skeletal density가 4AA-0.2, 4AA-0.1의 경우가 가장 낮고, 그 다음으로 4AB-0.0005였던 것이 이를 증명해 준다.

에어로겔의 열처리 거동을 관찰하기 위하여 균열이 발생하지 않은 조성 중 투광도가 가장 좋은 4B-0.001을 400°C, 600°C 그리고 800°C로 열처리하였다. Fig. 4에 4B-0.001의 DTA/TG 곡선을 나타내었는데 먼저 100°C 부근에서 잔존하던 수분이 제거되면서 중량 감소가 있고 다음에 239°C에서 유기기가 분해되며 발열 peak와 큰 중량 감소를 나타낸다. 다시 500°C까지 중량 감소가 비교적 급격하게 이루어지며 500°C이후에서는 완만한 중량 감소를 보인다. 500°C까지 급격한 중량 감소를 나타내는 것은 망목의 내부나 표면의 유기기가 제거되어 생성된 Si-OH가 다음의 식과 같이 축합반응을 일으키기 때문이다.<sup>190</sup>



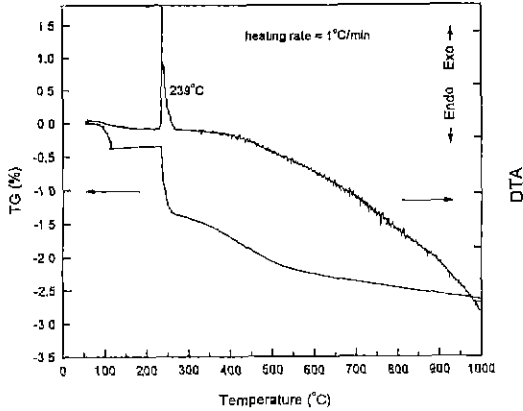


Fig. 4. DTA/TG curve of 4B-0.001 aerogel.

이 과정에서 생성된 수분이 겔의 외부로 빠져나가 비교적 급격한 중량 감소를 일으킨다. 500°C 이후에는 Si-OH간의 축합반응은 줄어들고 약간의 중량 감소만을 일으키는 viscous sintering이 일어나게 된다.

이런 반응은 Fig. 5의 적외선 흡수 스펙트럼으로 확인

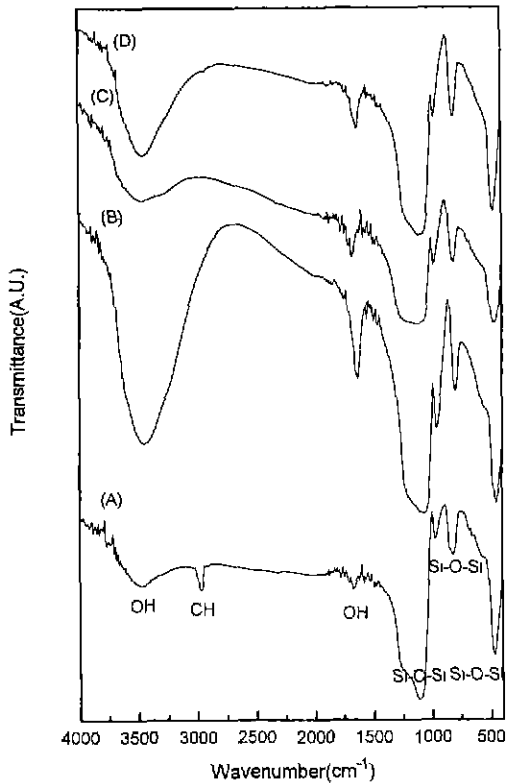


Fig. 5. FT-IR absorption spectra of 4B-0.001 aerogel with heat treatment. (A) aerogel (B) 400°C (C) 600°C and (D) 800°C.

하였다. 초기에 존재하던 C-H peak가 400°C에서 사라진 대신 OH peak가 증가했음을 알 수 있다. 600°C 이후에는 Si-OH간의 축합 반응으로  $1700\text{ cm}^{-1}$  부근의 OH peak가 다시 감소하기 시작하여 800°C까지 계속 감소하는 경향이 나타난다.

이러한 열처리 중의 축합반응으로 400°C-600°C 구간에서 20%의 선수축이 일어나고 600°C-800°C 구간에서는 반응이 점차 감소하며 10%의 선수축이 일어났다. 열처리 과정 중의 수축은 외부만 수축시키는 것이 아니라 망목도 치밀하게 하여 망목 밀도도 선수축율과 비슷한 거동을 나타낸다. 즉 400°C구간에서 에어로겔 보다 1.15배의 가장 큰 망목 밀도의 증가가 있었으며 나머지 600°C, 800°C 구간에서는 각각 1.2배와 1.22배의 완만한 증가가 있었다. 이것은 선수축율에서 설명한 바와 같이 축합반응에서 viscous sintering으로 넘어가는 중간 단계로 이해할 수 있다.

### 3.4. Type-VI형 실리카의 광학적 특성과 합침 특성

에어로겔을 열처리할 때 에어로겔 내부에 잔존하는 유기기가 산화되어 겔의 외부로 확산되어 나가지 못하고 겔의 내부에 잔존하게 되면 에어로겔이 회색빛을 띠면서 광학적 투광성이 감소하게 된다. 그러나 본 실험에서는 에어로겔을 제조하는 과정에서 내부에 잔존하는 유기물을 flushing 공정으로 최대한 제거하였다. 그러므로 Fig. 6의 열처리 온도에 따른 가시 광선 영역에서의 투광율을 보면 투광성의 저하가 거의 일어나지 않았고

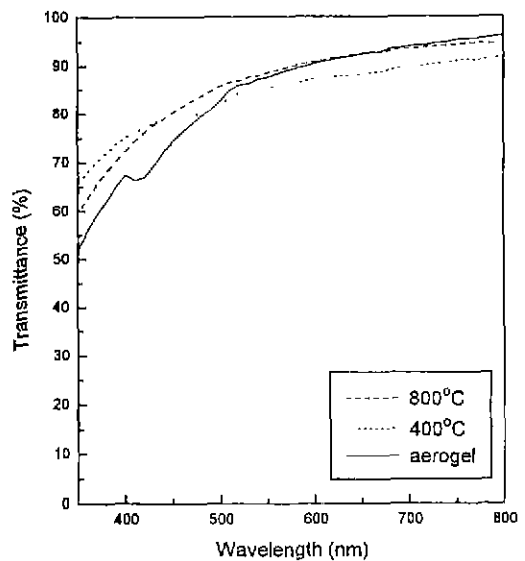


Fig. 6. Transmission spectra of 4B-0.001 prepared under differential heat-treatment temperature.

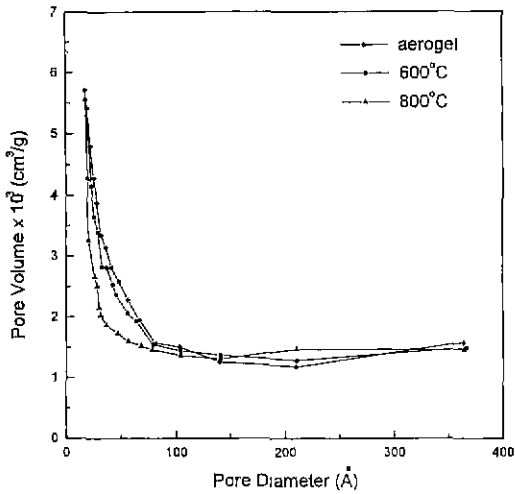
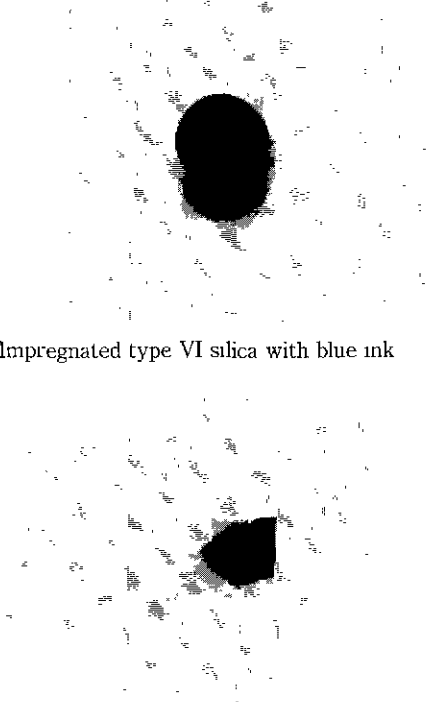


Fig. 7. Pore volume plot of 4B-0.001 aerogel.

오히려 500 nm 이하의 파장에서의 투과율이 조금 상승하였음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 7의 기공 분포에서 볼 수 있듯이 100 Å 이하의 기공들이 적어지



(A) Impregnated type VI silica with blue ink

(B) Cross-sectional area of the type VI silica and the impregnated type VI silica

Fig. 8. Photographs of impregnated 4B-0.001 silica with blue ink.

고 전체 영역에 걸쳐 기공분포가 균일해지는 것으로 설명될 수 있다.

Type-VI형 실리카의 제조 목적은 특수한 기능을 가지는 제 2상의 함침을 통하여 새로운 광학 재료를 제조하려는 것이다. 이런 목적을 만족시키기 위해서는 제 2상을 함침시키는 과정에서 균열의 발생이 생기지 않아야 하며 Type-VI형 실리카의 내부로 제 2상이 균일하게 스며들어야 한다. 이런 VI형 실리카의 응용 목적에 본 실험에서 제조한 Type-VI형 실리카가 부합되는지의 여부를 알아보기 위하여 메탄올을 용매로 사용하여 푸른색 잉크(Super royal blue.Pilot)를 겔 내부로 함침시켰다. Fig. 8에 푸른색 잉크를 함침시킨 Type-VI형 실리카와 그 단면을 나타냈다. 먼저 Type-VI형 실리카를 잉크 용액 속에 넣었을 때 균열 없이 용액이 내부로 들어갔고 다시 푸른색 잉크가 함침된 Type-VI형 실리카를 상온에서 건조시키는 동안에도 Type-VI형 실리카에는 어떤 균열도 발생하지 않았다. 이것은 열처리에 의한 망목구조의 강화가 용액이 실리카 내부로 들어갈 때와 건조될 때 발생하는 모세관력의 차이를 극복할 정도까지 이루어졌기 때문으로 생각되어진다. 또 푸른색 잉크가 Type-VI형 실리카 내부로 균일하게 들어갔을 지를 확인하기 위하여 단면을 관찰한 결과 농도 구배 없이 균일하게 함침되었다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

초임계 건조법으로 제조된 SiO<sub>2</sub> 에어로겔의 물성에 미치는 촉매 조건을 조사하고 대기 분위기에서 열처리하여 Type-VI 실리카의 특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1-step 염기성 촉매를 사용한 경우 망목 밀도가 가장 높고 수축률과 망목을 이루는 입자의 크기가 가장 작았다. 2-step 공정에 있어서 1st step과 2nd step 모두 산성촉매를 사용한 경우 망목밀도가 가장 낮고 수축률과 망목을 이루는 입자의 크기가 가장 컸다.

2. 가시광선의 투과율은 2-step 모두 산성 촉매로 제조한 에어로겔이 가장 낮았으며 미세구조가 가장 균일한 1-step 염기성 촉매로 제조한 에어로겔의 투과율이 가장 높았다.

3. 에어로겔의 망목밀도가 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이하에서는 열처리 중 200°C 이하의 온도에서 모세관 수축에 의한 균열이 발생하였다. 망목밀도가 1.9 g/cm<sup>3</sup> 이상인 경우는 800°C까지의 열처리 과정 중 어떠한 균열도 발생하지 않았으며 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-OH기의 축합 반응으로 에어로겔의 수축률과 망목밀도(skeletal density)가 모두 증가하였다.



4. 열처리하여 제조한 Type-VI형 실리카에 메탄올을 용매로 한 푸른색 잉크를 함침시킨 결과 균열 없이 실리카의 내부로 균일하게 들어가는 것이 확인되었다.

#### REFERENCES

1. Brckner R., "Properties and Structural of Vitreous Silica," *J. Non-Cryst. Sol.*, **5**, 121-170(1990).
2. Kirkbir F., Murata H., Meyers D and Sarkar A., "Drying and Sintering of Sol-Gel Derived Large SiO<sub>2</sub> Monoliths," *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **6**, 203-217(1996).
3. Hench L.L, Wang S.h. and Nogue J.L., "Gel-Silica Optics," *Multifunctional Materials* 878, edited by Robert L. Gunshor (SPIE, Bellingham, WA, 1988), pp. 76-85.
4. Hench L.L. and Wilson M.J.R., "Processing of Gel-silica Monoliths for Optics," *J. Non-Cryst. Sol.*, **121**, 234-243(1990)
5. Chia T. and Hench L.L., "Micro-optical Arrays by Laser Densification of Gel-Silica Matrices," *Sol-Gel Optics II*, edited by J.D.Mackenzie (SPIE, Bellingham, WA, July 1992), pp.215-226
6. Nogue J.L., Majewski S., Walker J.K., Bowen M., Wojcik R. and Moreshead M.V., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1159-1163(1988).
7. West J.K., Zhu B.F., Hench L.L. and Ochoa R., "Gel-Silica Hybrid Optics," *Sol-Gel Optics*, edited by J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (SPIE, Bellingham, WA, July 1990), pp.230-240.
8. Hench L.L., "Optical Composites," *Ceramic Transactions, 19 Advanced Composite Materials*, edited by M.D. Sacks (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1991), pp.265-278.
9. Kistler S.S., *Nature*, **127**, 741(1931)
10. S.Ray Chaudhuri and Arnab Sarkar, "Large Silica Monolith," *Sol-Gel Optics*, pp.83-108.
11. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
12. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990, pp.150-152.
13. R.H. Ottewill, *Langmuir*, **5**, 4-11(1989).
14. R.H. Heistand II, Y. Oguri, H. Okamura and H.K. Bowen in *Science of Ceramic Chemical Processing*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986), pp.482-496.
15. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990, pp 154-155.
16. T.A. Witten and L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400(1981).
17. K.D. Keefer in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986)
18. Kevin Daniel Lofftus, "Silica aerogel process modeling and Experimental Investigation," Univ. California Berkeley, November, 1989.
19. G.W. Scherer, *Relaxation in Glasses and Composite* (Wiley, New York, 1986).