

초임계 건조에 의한 실리카 에어로겔의 저압 합성

김동준 · 현상훈

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 2월 3일 접수)

Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying

Dong-Joon Kim and Sang-Hoon Hyun

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received February 3, 1996)

요 약

용매첨가법 및 초기가압법의 두 가지 초임계 건조법으로 밀도와 기공율이 각각 0.1 g/cm^3 와 96% 정도인 실리카 에어로겔을 합성하였다. 보다 낮은 온도와 압력 하에서 에어로겔을 제조하기 위하여 메탄올이나 에탄올보다 낮은 임계값을 갖는 이소프로판올을 용매 및 초임계 건조 용매로 사용하였다. 첨가 용매의 양, 초임계 건조 온도와 압력 등의 초임계 건조 조건을 최적화 하기 위하여 이소프로판올의 온도-압력-체적 거동을 실험적으로 측정하여 평형상태도를 작성하였다. 용매첨가법에서는 반응기 체적의 40 vol%에 해당하는 용매만을 첨가하여 250°C 와 900 psig의 조건하에서 결함이 없는 투명한 에어로겔을 합성할 수 있었으며, 초기가압법의 경우에는 400 psig의 초기압과 5 vol%의 용매를 이용하여 250°C 와 1100~1200 psig에서 결함이 없는 에어로겔을 제조하였다.

ABSTRACT

Silica Aerogels with the density and porosity of 0.1 g/cm^3 and 96% were synthesized by two different supercritical drying processes (i.e., additional solvent and initial pressure methods). Isopropanol was chosen as solvent and supercritical drying solvents in order to synthesize aerogels at the lower temperature and pressure because the critical values of isopropanol are lower than those of methanol and ethanol commonly used. The P-V-T relationship of isopropanol was experimentally described for optimizing supercritical drying conditions such as the amount of extra solvent and supercritical drying temperature and pressure. In the additional solvent method, monolithic and transparent aerogels were obtained by supercritical drying at 250°C and 900 psig after 40% of the reactor volume was filled with isopropanol. Crack-free aerogels were synthesized at 250°C and 1100~1200 psig by the initial pressure method with an initial nitrogen gas pressure of 400 psig and the isopropanol amount of 5% of the reactor volume.

Key words: Silica aerogel, Isopropanol, Supercritical drying, Additional solvent method, Initial pressure method

1. 서 론

초임계 건조(supercritical drying)법으로 합성한 에어로겔(aerogel)은 90% 이상의 기공율과 1~100 nm 정도의 기공 크기를 갖는 다공성 물질로서 최근 이들 재료의 개발과 응용에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)} 에어로겔의 망목구조를 이루는 고상 입자의 크기는 가시광보다 작기 때문에 가시광을 투과시키며, 열전도도가 유리보다 100배 정도 낮고 공기보다도 작기 때문에 투명/반투명 초단열 재료³⁾ 및 공해 유발 물질인 CFC-blown polyurethane foam 단열재의 대체 재료⁴⁾로써 실용화가

기대되고 있다. 또한 에어로겔의 높은 비표면적($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)과 다공구조 특성 등을 이용한 촉매 또는 촉매 담체⁵⁾, 압전세라믹스의 transducer 효율 증진을 위한 매체⁶⁾, 음파지연체 그리고 radioluminescence light source의 형광성 증진용 재료^{8,9)}로서의 응용성이 높기 평가되고 있다.

에어로겔은 1930년대에 Kistler에 의하여 최초로 제조된^{10,11)} 이후에 Teichner^등¹²⁾ 많은 연구자¹⁴⁻¹⁷⁾들에 의하여 에어로겔의 합성 공정 개발과 구조 해석에 대한 연구가 진행되어 왔으나 아직까지도 에어로겔의 제조에 대한 최적 공정이 확립되어 있지 않은 실정이다. Lie-

rop등¹⁸⁾은 건조 용매인 에탄올($T_c=241^\circ\text{C}$, $P_c=890$ psi)을 반응기에 첨가한 후 불활성 가스인 질소로 1200 psi 정도로 초기가압하므로써 300°C 와 3500 psi의 조건하에서 수축이 전혀 발생하지 않고 균열 없는 에어로겔을 제조한 반면에 Laudise와 Johnson¹⁹⁾은 초기압력 없이 반응기에 에탄올로 100% 채워 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 및 8000 psi에서 초임계 건조한 경우에만 균열이 없는 에어로겔을 제조하였다. Phalippou등²⁰⁾은 메탄올($T_c=239^\circ\text{C}$, $P_c=1173$ psi)을 건조 용매로 사용하여 25 vol%의 용매만을 이용한 용매첨가법(Additional Solvent Method : ASM)과 아르곤 가스에 의한 725 psi의 초기압을 가한 초기가압법(Initial Pressure Method : IPM)등 두 가지 초임계 건조 공정으로 300°C 와 2900~4400 psi의 범위에서 균열이 없는 에어로겔을 제조하였다고 보고하였다. 또한 Rao²¹⁾등은 에탄올과 메탄올 등의 다양한 유기 용매를 25 vol% 첨가한 후 질소를 이용하여 45 psi로 가압하여 280°C 와 2100 psi로 초임계 건조하여 에어로겔의 물성에 미치는 용매의 영향을 연구하였다. 이와 같이 에어로겔을 monolith 형태로 재현성 있게 제조하기 위해서는 용액과 졸의 제조에서부터 초임계 건조 용매의 선택, 초기가압 여부, 초임계 건조 온도와 압력 등과 같은 초임계 건조 공정 변수의 정확한 제어와 고온-고압 공정에 대한 안정성이 요구된다. 특히 건조 용매로 주로 사용되고 있는 메탄올이나 에탄올 보다 낮은 임계온도와 압력을 갖는 유기 용매를 이용한 초임계 건조 공정에 의하여 보다 낮은 온도와 압력 하에서 세라믹 에어로겔을 합성할 수 있는 공정 개발이 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 초임계 건조 공정의 안정성과 경제성을 고려하여 낮은 임계온도와 압력을 갖는 이소프로판올($T_c=235^\circ\text{C}$, $P_c=690$ psi)을 용매로 한 졸-겔-초임계 건조 공정을 최적화 하기 위하여 이소프로판올의 온도-압력-체적 거동을 규명하고자 하였다. 또한 용매첨가법(ASM) 및 초기가압법(IPM)의 두 가지 초임계 건조 공정을 통하여 실리카 에어로겔의 제조를 위한 저온 저압 합성 공정 개발과 공정 변수들이 합성 실리카 에어로겔의 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

초임계 건조법에 의한 실리카 에어로겔의 합성에 관한 주요 공정과 각 공정에 따른 생성물 및 관련 변수들이 Table 1에 주어져 있으며, 각 공정에 대한 세부적인 실험 방법은 다음과 같다.

Table 1. Processing Parameters for the Preparation of Silica Aerogels

Process	Product	Parameter
2 Step sol-gel process	Silica alcocol	- TEOS concentration - Molar ratio of water/TEOS - Molar ratio of isopropanol/TEOS - Catalyst concentration
	Silica wet gel	- Gelling temperature/time - Aging temperature/time - Flushing temperature/time
Super-critical drying	Silica aerogel	- Kind and amount of solvent - Final temperature/pressure - Initial/holding pressure - Gel size/shape - Heating rate/soaking time - Venting rate - Purging rate

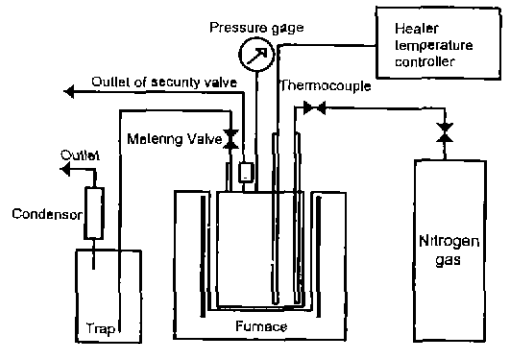


Fig. 1. Autoclave reactor for supercritical drying.

2.1. 이소프로판올의 압력-온도-비체적 관계

본 연구에서는 실리카 에어로겔을 보다 낮은 온도와 압력 하에서 제조하기 위하여 초임계 건조 용매로 널리 이용되고 있는 에탄올이나 메탄올 보다 임계온도와 압력이 낮은 이소프로판올을 용매로 선택하였다. 초임계 건조 용매의 양, 초임계 건조 온도와 압력을 결정하기 위하여 이소프로판올의 압력-온도-비체적에 대한 평형상태를 작성하였다. 또한 초임계 건조의 용매의 양을 줄이기 위하여 단순 용매첨가법 대신에 초기가압법을 이용하기 위하여 초기압력에 따른 압력-온도에 대한 평형상태도 작성을 시도하였다.

초임계 건조 장치는 Fig. 1과 같은 316 SUS 재질의

용량 1l인 autoclave reactor(Parr model 4521 reactor with 4843 controller)로 최대 작동 압력과 온도는 각각 1900 psig와 350°C이다. 이소프로판올의 압력-온도-비체적 거동에 대한 상태도는 이소프로판올을 1l 용량의 반응기에 5~90 vol% 범위로 넣은 후 반응기를 밀봉하여 300°C까지 가열하는 동안 온도 증가에 따른 반응기 내의 압력 변화를 측정하였으며 장치 상의 안정성을 고려하여 최종 압력이 1200 psig를 초과하지 않도록 조절하였다. 실험적으로 얻어진 결과를 이용하여 이소프로판올의 첨가량 변화에 따른 압력과 온도와의 관계를 상태도 상에 나타내었으며, 기상과 액상이 공존하는 영역을 확인하기 위하여 Reidel model²⁰로부터 이론적으로 계산한 포화 증기압 곡선과 비교하였다. 또한 이소프로판올의 첨가량 변화에 따른 압력-온도 평형상태도로부터 압력-비체적에 대한 관계를 산출하였다. 즉, 액상과 기상이 공존하다가 액상이나 기상의 단일상으로 전이하는 점에서의 이소프로판올의 양을 비체적으로 환산하여 그때의 비체적과 압력에 대한 관계를 도식화하므로써 이소프로판올에 대한 압력-비체적 상태도를 작성하였다.

초기압에 따른 압력-온도 상태도 작성을 위하여 상온에서 1l의 반응기에 질소로 일정한 초기압력(300~500 psig)을 가한 후 300°C까지 가열하는 동안 온도 증가에 따른 반응기 내의 압력 변화를 측정하였다. 그후 질소의 초기압에 따른 온도-압력 상태도 결과를 근거로 하여 반응기 내에 5 vol%의 이소프로판올을 넣고 밀봉한 후 상온에서 400 psig의 초기압력을 가하고 250°C까지 가열하는 동안 온도 증가에 따른 반응기 내의 압력 변화를 측정하여 온도-압력 상태도를 작성하였다.

2.2. 실리카 알코겔의 제조

본 실험에서 사용된 실리카졸은 산성 용액 내에서 수화반응을 촉진시킨 후에 염기성 분위기 하에서 응축(중합)반응을 가속화시키는 2단계 공정(two-step process)을 이용하여 25°C에서 제조되었다. 우선 첫 단계에서는 1 mol의 TEOS(tetraethoxysilane, Fluka 社, Switzerland)를 3 mol의 이소프로판올(2-propanol, YAKURI 社, Japan)에 용해시킨 용액에 0.01M의 HCl 용액을 TEOS : H₂O : HCl의 몰비가 1 : 1 : 1.80×10⁻⁴이 되도록 1 방울씩 첨가하여 부분 가수분해시켰으며, 두 번째 단계에서는 최종 TEOS : H₂O의 몰비가 1 : 4의 화학정량비를 맞추기 위하여 0.15M의 NH₄OH 용액을 TEOS : H₂O : NH₄OH=1 : 3 : 8.12×10⁻³이 되도록 1 방울씩 첨가하여 중합 반응이 완결되도록 함으로써 최종 실리카졸(TEOS : 2-propanol : H₂O : HCl : NH₄OH=1 : 3 :

Table 2. Critical Values of Supercritical Drying Fluids

Fluid	T _{bp} (°C)	T _c (°C)	P _c (psi)	V _c (cm ³ /g)
Water	100.0	374	3207	3.17
CO ₂	-78.5	31	1070	2.13
Methanol	64.5	239	1173	3.68
Ethanol	78.2	241	890	3.63
1-Propanol	97.1	264	750	3.64
2-Propanol (Isopropanol)	82.2	235	690	3.66
1-Buthanol	117.7	290	641	3.71
2-Buthanol	99.5	263	606	3.63

4 : 1.80×10⁻⁴ : 8.12×10⁻³)을 제조할 수 있었다. 제조된 실리카졸을 원통형 폴리프로필렌 용기에 담아서 밀봉한 후 상온 및 60°C에서 겔화시켜 실리카 알코겔을 제조하였다. 60°C에서 겔화시킨 습윤겔은 60°C에서 일정 시간 숙성(aging)을 시킨 후 용매첨가법에 의하여 초임계 건조하였으며, 상온에서 방치하여 겔화시킨 습윤겔은 일정량의 이소프로판올 용액에 담아서 60°C의 건조기에서 일정 시간 숙성 및 세척(flushing)시킨 후 초기가압법에 의하여 초임계 건조하였다.

2.3. 초임계 건조

세라믹 에어로겔 제조를 위해 일반적으로 흔히 사용되는 용매의 임계값들이 Table 2에 주어져 있는데, 본 연구에서 사용된 이소프로판올의 임계값은 고온-초임계 건조(high-temperature supercritical drying)에서 주로 사용되는 에탄올이나 메탄올의 임계값보다 훨씬 작은 임계값을 가지며, 또한 저온-초임계 건조(low-temperature supercritical drying)시에 사용되는 CO₂보다도 훨씬 작은 임계압력을 보여주고 있다. 본 연구에서 이소프로판올을 초임계 건조 용매로 선택한 이유는 임계값이 다른 알코올보다 낮아서 보다 낮은 온도와 압력 하에서 초임계 건조를 수행할 수 있을 뿐만 아니라 초임계 건조시 순수한 알코올 단일상이 아니라 물과 알코올의 혼합 용액을 행하는 경우에도 이소프로판올의 경우 압력-조성 상태도 상에서 알코올 성분이 많은 조성과 낮은 온도에서 광범위한 azeotropic point가 존재하기 때문에 혼합 용매에서도 다른 알코올보다 낮은 온도와 압력의 임계값을 갖기 때문이다. 그러나 250°C 이상의 온도에서는 앞에서 언급한 azeotropic point가 존재하지 않기 때문에 본 연

Table 3. Reactor Pressures at 250°C according to the Amount of Isopropanol Added

Amount of isopropanol ($\frac{\text{vol. of isopropanol}}{\text{vol. of the reactor}} \times 100$)	Pressure (psig)
50	1000
40	900
30	860
20	800

구에서는 일반적인 초임계 건조 온도(270~300°C)보다 낮은 온도인 250°C에서 용매첨가법(Additional Solvent Method : ASM)과 초기가압법(Initial Pressure Method : IPM)으로 초임계 건조를 실시하였다.

용매첨가법(ASM)에 의한 초임계 건조 공정에서 초기에 첨가한 건조 용매의 양과 건조 온도와 압력과의 관계를 규명하기 위하여 첨가 용매의 양(40~50 vol%)을 변화시켜 가면서 초임계 건조를 시도하였다. Table 3에는 초기에 첨가한 용매의 양(20~50 vol%)의 변화에 따른 250°C에서의 반응기 내의 최종 압력이 주어져 있다. Table 3에서도 알 수 있듯이 20 vol% 이상의 이소프로판올을 첨가한 경우 250°C에서의 모든 압력이 이소프로판올의 임계치($T_c=235^\circ\text{C}$, $P_c=690\text{ psi}$) 이상이 되어 모두 초임계 유체임을 알 수 있다. Table 3에 주어진 초임계 조건에서 겔을 건조하기 위하여 상온에서 일정량의 이소프로판올(40~50 vol%)과 제조된 알코겔(alcogel)을 반응기에 넣고 밀봉한 후 2°C/min의 승온 속도로 250°C까지 가열하였다. 반응기 내의 온도를 250°C까지 승온시킨 후 온도 안정성과 첨가한 모든 용매가 초임계 유체로 전이할 수 있는 속도론적 측면을 고려하여 1시간 동안 250°C에서 유지시킨 후 건조 압력에 따라 2시간 이내에 초임계 유체를 반응기에서 제거하여 초임계 건조가 완결되도록 하였다. 초임계 유체의 제거 방법은 반응기에 장치된 needle valve를 단계적으로 열어주는 조작이었으며, 초임계 유체를 제거하는 동안 반응기 내의 온도는 250°C를 유지시켰다. 초임계 유체 제거 후 자연 냉각에 의하여 반응기의 온도를 상온으로 냉각시켰으며, 잔여 이소프로판올의 확실한 제거를 위하여 냉각하는 동안 반응기 내부로 질소 가스를 흘려주었다.

이소프로판올의 상태도를 근거로 하여 다음과 같이 초기가압법(IPM)에 의한 초임계 건조를 수행하였다. 제조된 습윤겔을 5 vol%의 이소프로판올 용매에 넣어서 반응기 내에 위치시킨 후 반응기를 밀봉하고 불활성

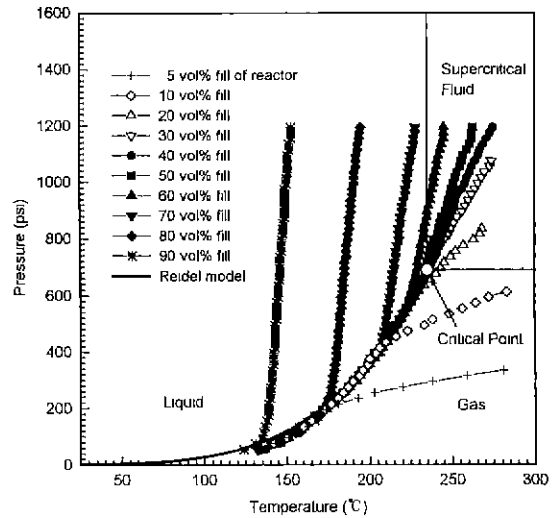


Fig. 2. P-T diagram according to the amount of isopropanol.

기체인 질소를 이용하여 상온에서 400 psig의 초기압력을 가한 다음 단순 용매첨가법과 같은 2°C/min의 승온 속도로 250°C까지 반응기를 승온시켰다. 초임계 유체의 제거는 반응기의 온도가 250°C에 도달하자마자 행하여졌다. 용매첨가법에서 사용된 needle valve의 단계적 조작에 의한 불규칙한 초임계 유체의 제거 방법은 에어로겔의 균열 발생에 중대한 영향을 미치는 변수이므로 균일한 배기 속도로 초임계 유체를 제거할 수 있도록 하기 위하여 metering valve를 이용하여 valve가 열린 정도에 따른 배기 시간을 측정하였다. 이러한 측정 결과를 근거로 하여 초기가압법에서는 약 1시간 이내에 초임계 유체를 제거하였으며, 초임계 유체를 제거하는 동안 반응기 내의 온도는 계속 250°C가 되도록 유지시켰다. 초임계 유체의 제거 후의 과정은 용매첨가법과 마찬가지로 자연 냉각에 의하여 반응기의 온도를 상온으로 냉각시켰으며 냉각시키는 동안 반응기 내부로 질소 가스를 계속 흘려주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이소프로판올의 압력-온도-비체적 평형상태도

Fig. 2는 1l 용량의 반응기에 첨가된 이소프로판올의 양에 따른 압력-온도 평형상태도를 보여주고 있다. 그림에서 첨가된 이소프로판올의 양이 증가할수록 이소프로판올의 비체적은 감소하게 되는데, 그 이유는 비체적 값이 반응기 용적(1l)을 첨가한 이소프로판올의 무게로

나눈 값이기 때문이다. Fig. 2에는 기상-액상-고상의 3상이 공존하는 삼중점으로부터 초임계 유체(supercritical fluid)의 단일상으로 전이하는 임계점까지 액상과 기상의 2상이 평형 상태로 공존하는 영역을 표시하기 위하여 Reidel model^[22]에 의해서 이론적으로 계산한 포화증기압 곡선을 사용하였다. 즉 Fig. 2에서 상온에서부터 임계점까지의 실선이 포화증기압 곡선으로써 액상과 기상이 공존하는 영역이다. 반응기에 이소프로판올의 임계비체적값(3.66 cm³/g, ≈35 vol%)과 동일한 양을 첨가하여 승온시킬 경우에는 임계점까지 액상과 기상이 공존하므로 포화증기압 곡선과 동일한 거동을 나타낼 것이며 임계점에서 액상과 기상이 전부 초임계 유체 단일상으로 전이할 것이다. 첨가된 용매의 양이 임계비체적값보다 작은 경우, 즉 그림에서 40 vol% 이상의 이소프로판올이 첨가된 경우에는 반응기 내의 이소프로판올이 일정 온도까지 액상과 기상이 공존하다가 임의의 온도에서 액상만의 단일상으로 전이된 후 임계온도 이상에서 초임계 유체로 전이하며, 첨가된 용매의 양이 증가할수록 액상만이 존재하는 온도가 낮아짐을 알 수 있다. 반면에 30 vol% 이하의 이소프로판올을 반응기에 첨가한 경우(비체적값이 임계비체적값보다 큰 경우)에는 액상과 기상이 공존하다가 임의의 온도에서 모두 기상으로 전이되며, 첨가된 용매의 양이 적을수록 기상으로 전이하는 온도가 낮아진다. 특히 10 vol% 이하의 이소프로판올이 첨가된 경우에는 300°C까지 용기를 가열하여도 이소프로판올은 초임계 유체로 전이되지 않고 있는데 이러한 현상은 초임계 건조 공정상 매우 중요한 의미를 갖고 있다. 즉, 이처럼 임계비체적 이상의 용매가 첨가된 경우 초임계 유체에 도달하기 위해서는 상당한 고온이 요구되어지며, 비록 초임계 유체에 도달할지라도 겔을 초임계 건조하기 위한 조건으로는 적합하지 않다. 이에 대한 자세한 설명은 다음의 압력-비체적 관계에서 언급하고자 한다.

Fig. 3에 이소프로판올의 압력-비체적 관계와 임계온도 이하에서의 등온선을 함께 나타내었다. 임계온도 이하의 임의의 온도에서의 액상과 기상의 비체적은 각각 V_l 와 V_g 이며, 온도가 임계온도($T=T_c$)에 도달하면 액상과 기상의 비체적값은 임계비체적값(V_c)과 같은 값을 갖는다. 즉, 액상과 기상의 비체적값인 V_l 와 V_g 가 동일한 값을 갖게 된다. 상온에서 반응기에 일정량의 이소프로판올 용액을 첨가한 경우, 반응기의 체적은 항상 일정하므로(1 l) 첨가된 이소프로판올의 양이 적을수록 비체적값은 증가하는 반면에 온도가 상승하여도 반응기의 체적은 계속 일정하므로 비체적 역시 상온에서의 값과 동일하게 된다. 따라서 온도 증가에 따른 압력 상승은 P-V 상태도

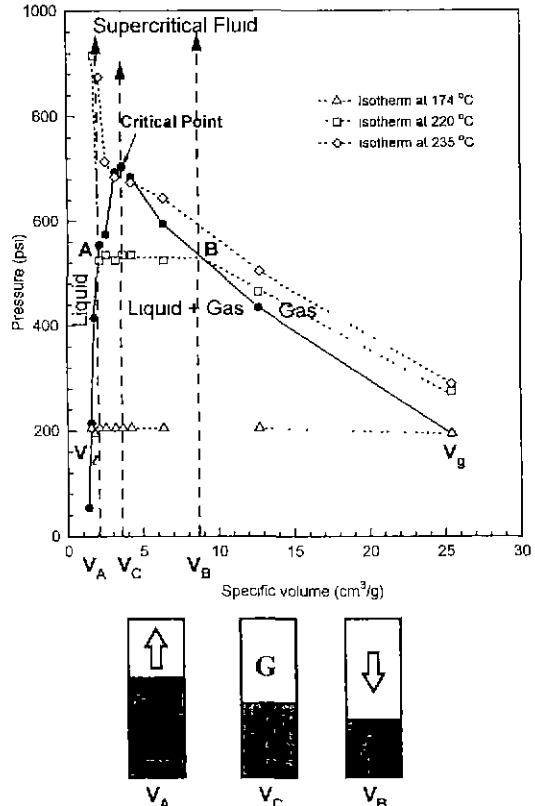


Fig. 3. P-V diagram of isopropanol.

상에서 직선 V_A -A와 같이 비체적 축에 수직한 방향으로 증가하게 된다. 그림에서 V_A 와 같이 비체적값이 임계비체적값보다 작은 경우, 액상-기상계는 온도 증가에 따라서 V_A 에서 A로 변화되며, A점에서는 액상만이 존재하게 된다. 즉, A점은 액상-기상계가 액상의 단일상으로 전이하게 되는 점이며, 따라서 반응기 내의 이소프로판올은 모두 액상으로 변화되어 기상-액상의 계면이 상승하게 된다. 승온 중에 이러한 현상이 나타나기 위해서는 임계비체적 이하의 이소프로판올이 상온에서 반응기에 첨가되어야만 한다. 단일 상온에서 첨가된 이소프로판올의 양이 이소프로판올의 임계비체적(V_c)과 같다면, 승온 중에 기-액계면은 움직이지 않고 반응기 내의 온도가 임계온도가 되었을 때($T=T_c$) 기-액계면이 사라지면서 초임계 유체 단일상만이 존재한다. V_B 와 같이 첨가된 이소프로판올의 양이 임계비체적보다 큰 경우, 점 B에서 액상이 기상으로 변화되면서 기-액 계면이 감소한다. 즉, 상온에서 첨가된 이소프로판올의 비체적이 임계값보다 크다면, 반응기를 가열하는 동안 기상이 차지하는 부분은 증가되고 액상의 양은 감소하다가 점 B에서 모든 액상이

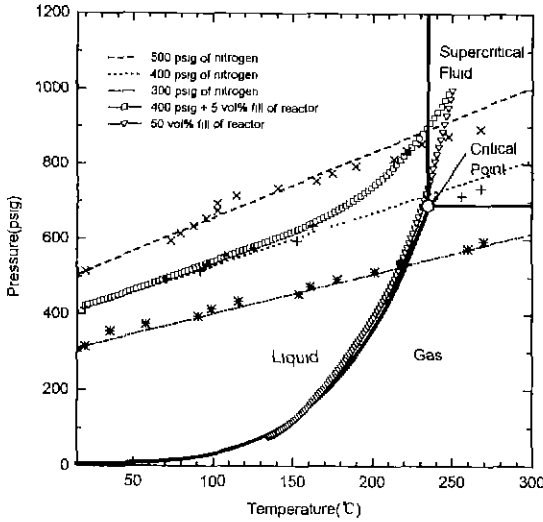


Fig. 4. Ways to bypass the supercritical point of isopropanol.
 (-○-) initial pressure method and -▽- additional solvent method)

기상으로 전이된다. 이와 같이 상온에서 첨가된 이소프로판올의 양이 임계비체적값보다 클 경우에는 반응기 내의 온도가 임계온도가 되기 이전에 즉, 초임계 조건에 도달되기 전에 액상이 기상으로 전이되면서 겔로부터 용매가 제거되어 겔 내부에 기-액계면이 형성될 것이다. Fig. 2에서 10 vol%의 이소프로판올이 첨가된 경우($V = 12.7 \text{ cm}^3/\text{g}$)는 300°C까지 승온 시켜도 첨가된 이소프로판올은 초임계 유체로 전이되지 못하고 모두 기상으로 전이되므로 반응기 내의 알코겔은 기-액계면의 형성에 의한 응력을 받아 균열이 발생할 것이다.

이상의 결과로부터 첨가 용매의 양은 임계비체적값보다 작은 40~50 vol% 범위로 결정하였다. 초임계 건조는 초임계 유체로 확실히 전이될 수 있고 azeotropic point가 존재할 수 있을 뿐만 아니라 승온시 온도 조절기에 의해 임계온도 이상의 온도에 대한 안정성이 보장되는 온도 범위 내에서 다른 알코올을 사용했을 때보다 상당히 낮은 250°C로 결정하여 모든 실험을 행하였다.

Fig. 4는 1l의 용량의 반응기에 질소에 의해서 가해진 초기압력의 변화(300~500 psig)에 따른 압력-온도 변화 및 5 vol%의 이소프로판올을 반응기에 넣고 400 psig의 초기압을 가하였을 경우의 온도-압력 변화 그리고, 초기 압력 없이 50 vol%의 이소프로판올만을 반응기에 넣었을 때의 온도-압력의 변화에 대한 상태도를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 상온에서 질소를 이용하여 초

기압력을 가한 경우 반응기 내의 온도에 따른 압력의 변화는 기체 상태방정식에 의하여 계산한 값과 아주 잘 일치하였으며, 400 psig 이상의 초기압력이 가해진 경우 이소프로판올의 임계온도와 임계압력을 우회하여 이소프로판올의 초임계 유체 영역으로 진입함을 알 수 있었다. 이를 근거로 하여 5 vol%의 이소프로판올을 반응기에 넣고 400 psig의 초기압력을 가한 후 250°C까지 가열한 결과 반응기 내부의 압력은 이소프로판올이 기상으로 존재할 수 없는 압력 거동을 보여주었다. 즉 상온에서 임계온도인 235°C까지는 반응기 내의 이소프로판올이 액상으로 존재하나 임계온도 이상에서는 초임계 유체로 존재하며 최종 온도인 250°C에서는 초기압력 없이 50 vol%의 이소프로판올을 첨가하였을 때의 압력인 1000 psig에 도달하였다. 이상의 결과로부터 초임계 건조 공정시 용매첨가법과 같은 최종 온도와 압력 하에서 초기가압법을 이용하여 초임계 건조 공정을 수행하여 에어로겔을 제조할 수 있었다. 단순 용매첨가법에 의한 초임계 건조 공정에서는 임계체적 이하의 비체적, 즉 35 vol% 이상의 용매를 과량으로 필요로 하고 있으나 본 연구에서 사용된 초기가압법에서는 소량의 초임계 용매를 이용하여 초임계 건조 공정을 수행할 수 있었다. 또한 단순 용매첨가법에서는 250°C까지 승온 시킨 후 온도의 안정성과 첨가한 용매가 초임계 유체로 전이할 수 있는 속도론적 측면을 고려하여 1시간 동안 250°C에서 유지시켰으나, 초기가압법에서 첨가한 초임계 용매인 이소프로판올의 양은 용매첨가법에서의 양의 1/10 정도로 아주 적은 양이기 때문에 초임계 유체로 전이하는데 필요한 시간은 임계온도인 235°C에서 250°C까지 이르는 시간인 약 8분 정도의 시간이면 충분하였고 결국 반응기의 온도가 250°C에 도달하자마자 바로 초임계 유체를 제거할 수 있었다. 결과적으로 공정 시간을 1시간 정도 단축시킬 수 있었으며 이에 따른 에너지 손실도 감소시킬 수 있었다.

3.2. 실리카 에어로겔

투명하면서도 균열이 없는 monolith 형상의 실리카 에어로겔을 재현성 있게 제조하기 위해서는 초기 단계인 용액과 졸의 제조에서부터 마지막 단계인 초임계 건조 공정 사이에 내재된 많은 공정 변수들에 대한 정확한 이해와 제어가 요구되어지는데 우선 실리카졸의 제조에 대한 예비 실험 결과 실리카졸이나 알코겔이 모두 투명해야만 투명한 에어로겔을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 졸의 안정성과 졸 입자의 균일성에 의해 좌우될 수 있는 졸의 투명도가 높을수록 투명한 알코겔의 제조가

Table 4. Effects of the Aging Time on Densities of Aerogels Prepared by the Additional Solvent Method

Aging temperature (°C)	Aging time (h)	Density (g/cm ³)
60	1.5	0.09
	6.0	0.10
	12.0	0.12

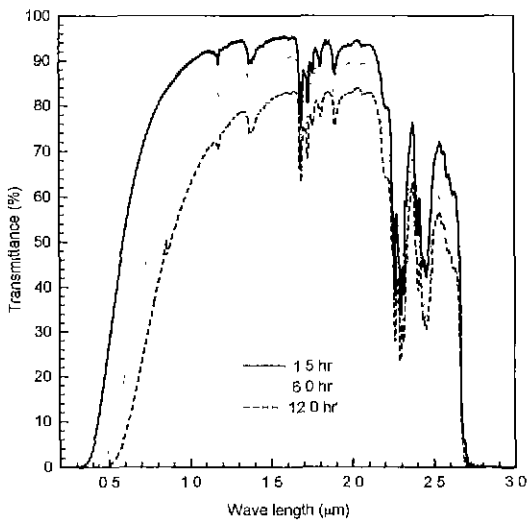


Fig. 5. UV/VIS/NIR transmittance of aerogels vs. aging time of the aerogel.

용이할 뿐만 아니라 결국 Rayleigh scattering을 일으켜 청색이나 황색빛의 투명성을 갖는 에어로겔을 제조할 수가 있다.

실리카졸의 제조시 제조 온도가 높을수록 겔화 시간은 빨라지므로 본 연구에서는 실리카졸을 균일하게 분산시키기 위한 혼합 시간과 작업상 시간을 고려하여 실리카졸 제조 온도를 25°C로 고정시켰으며, 알코겔의 숙성 시간과 첨가 용매의 양을 변화시켜 가면서 용매첨가법(ASM)에 의하여 초임계 건조시켜 제조한 최종 에어로겔의 물성 변화를 조사하였다.

알코겔의 숙성 시간이 최종 에어로겔의 형상 및 물성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 알코겔에 대한 숙성 시간을 1.5~12시간 범위 내에서 변화시키면서 50 vol%의 건조 용매로 초임계 건조한 결과 모두 균열이 없는 에어로겔을 얻을 수 있었으나 겔의 밀도(Table 4)나 광 투과도는 숙성 시간에 의존함을 알 수 있었다. 숙성 시

Table 5. Absorption Bands in the Near Infrared Spectral Range

Wave number (cm ⁻¹)	Wave length (μm)	Intensity	Assignments
4060	2.46	Low	Stretching-bending combination modes of hydrogen-bonded silanol groups
4420	2.26	Strong	Stretching-bending combination modes of C-H bond
4540	2.20	Low	Stretching-bending combination modes of free silanol groups
5230	1.91	Strong	Stretching-bending combination modes of molecular water
5700 ~ 6000	1.75 ~ 1.67	Broad (several peaks)	Overtone and combination of asymmetric and symmetric mode of C-H
7140	1.40	Strong	Combination of stretching modes of Si-OH and H-OH bonds
7350	1.36	Strong	Overtone of Si-OH stretching mode (gel structure)

간이 길어짐에 따라 알코겔에서도 수축이 발생하였기 때문에 에어로겔의 밀도도 숙성 시간이 길어질수록 증가하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 합성 에어로겔은 알코겔의 숙성 시간에 관계없이 0.2~3.0 μm의 파장 영역에서 일정한 모양의 투과 특성을 갖고 있으며, 특히 가시 영역인 0.4~0.8 μm의 파장 영역에서는 그 투과도가 낮으나 근적외 영역인 1~2.1 μm의 파장 영역에서는 95% 이상의 투과 특성을 갖고 있다. 또한 숙성 시간이 긴 알코겔을 초임계 건조한 에어로겔의 투과도는 숙성 시간이 짧은 알코겔을 초임계 건조한 에어로겔보다 저하되는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 광투과 특성은 에어로겔의 고체 프랙탈 구조 및 기공 구조와 밀접한 관련이 있기 때문에 보다 확실한 원인 규명을 위하여 숙성 시간 별로 제조된 에어로겔에 대하여 전자현미경에 의한 미세구조 변화와 BET법을 이용한 기공 크기 및 분포

변화 등이 현재 연구 중에 있다. Table 5에는 제조된 에어로겔 내에 존재하는 OH기 등의 물리 화학적 결합에 의한 광투과 특성(Fig. 5)에 해당하는 근적외 영역에서의 각각의 흡수띠(absorption band)들을 열거하였다²³⁾. 용매의 첨가량에 따른 초임계 건조 실험 결과 40 vol%의 용매를 사용하여 250°C와 900 psig의 건조 조건에서도 균열이 없는 에어로겔을 제조할 수 있었으며 숙성 시간에 따른 밀도와 광투과 특성은 50 vol%의 첨가 용매를 사용한 결과와 동일하였다. 그 이하의 첨가량에 대한 실험은 현재 진행 중에 있다.

초임계 건조 공정 중에서 초임계 유체의 배기 속도(venting rate)는 에어로겔의 균열의 유무와 아주 밀접한 관계가 있다. 배기 속도가 빠른 경우에는 에어로겔에 균열이 발생할 확률이 높아지는데 이를 방지하기 위하여 아주 느린 속도로 초임계 유체를 배기 시킬 경우 배기 시키는 동안 초임계 건조 온도에서 반응기의 온도를 유지시켜야 하므로 시간적인 손실과 더불어 에너지적인 손실을 수반하므로 가능하다면 빠른 배기 속도가 바람직할 것이다. 초임계 유체의 배기에 있어서 문제시되는 것은 배기 속도뿐만 아니라 배기의 일정성이 아주 중요한 변수이다. 같은 시간 내에 초임계 유체를 배기 시킬지라도 배기의 균일성과 불균일성에 따라서 에어로겔의 균열에 상당한 영향을 미친다. 용매첨가법의 경우에는 초임계 유체의 배기 시에 needle valve를 단계적으로 열어주는 수동적인 조작에 의하여 초임계 유체를 배기 시켰다. 이 경우 needle valve의 열린 정도를 정확하게 미세하게 조절하기가 어렵기 때문에 재현성 있고 균일하게 초임계 유체를 제거하기가 곤란하였다. 따라서 초기가압법에 의하여 초임계 건조를 행할 때에는 재현성 있고 미세한 valve의 조절이 가능한 metering valve를 반응기에 장치하여 균일하게 초임계 유체를 배기하였다. 배기 속도에 따라 초임계 건조를 행한 결과, 초임계 건조시키고자 하는 습윤겔의 크기가 작을 경우에는 30분의 배기 시간에서도 균열이 없는 에어로겔을 제조할 수 있었으나 습윤겔의 크기가 증가할 경우에는 균열이 발생하였다. 따라서 본 실험에서는 반응기에서 제조할 수 최대 크기의 습윤겔을 초임계 건조할 경우에도 균열이 없는 에어로겔을 제조할 수 있는 1시간을 최적의 배기 시간으로 선정하였다. Fig. 6에는 5 vol%의 이소프로판올을 반응기에 넣고 400 psig의 초기압력을 가하여 250°C까지 승온시켰을 때의 최종 압력인 1200 psig에서 metering valve를 조작하여 초임계 유체를 배기시킬 때와 용매첨가법에서 50 vol%의 용매를 사용했을 경우의 최종 압력인 1000 psig에서 needle valve를 조작하여 배기시

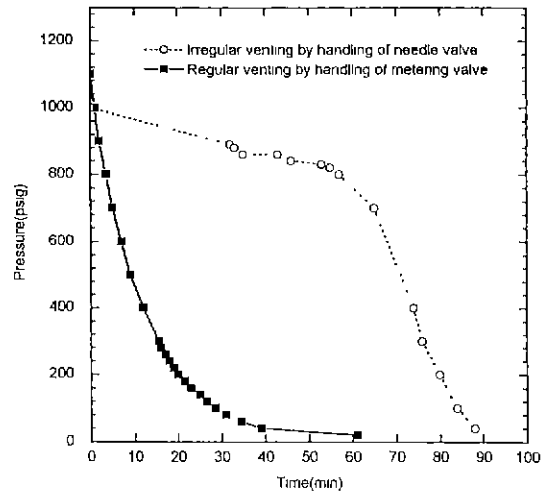


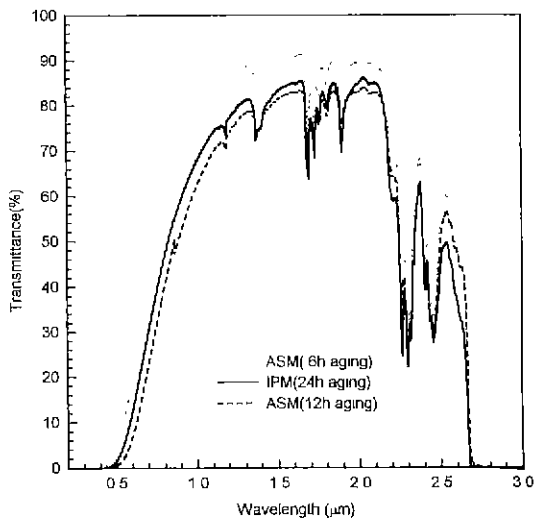
Fig. 6. Venting rates of the supercritical fluid of isopropanol and nitrogen.

켰을 때의 배기 정도를 시간에 따른 압력 감소로 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이 metering valve를 사용한 경우 일정한 모양의 배기가 가능하였다.

초기가압법(IPM)에 의한 초임계 건조를 위한 실리콘 겔의 제조 온도는 용매첨가법과 마찬가지로 25°C로 고정시켰으나, 겔화 온도와 시간 및 방법에는 약간의 변화를 주었다. 즉 겔화시키는 온도를 60°C에서 상온으로 변화시켰다. 그 이유는 60°C에서 겔화시킬 경우 너무 빠른 겔화로 인하여 겔의 겔화 시에 겔의 윗부분에서 용매의 증발이 먼저 일어나므로 겔화 도중 균열이 발생할 확률이 높아질 뿐만 아니라 균열이 발생하지 않음지라도 약간의 수축에 의한 휘어지는 현상(warping)이 나타날 수 있으며, 이로 인해 초임계 건조 시에도 균열 발생의 확률이 높아지기 때문이다. 숙성 온도는 용매첨가법과 마찬가지로 60°C로 하였으나 숙성시키는 방법에는 변화를 주었다. 용매첨가법에서는 제조된 겔을 폴리프로필렌 용기에 밀봉한 채로 60°C의 건조기에서 겔의 겔화와 동시에 숙성시켰으나, 초기가압법에서는 겔화된 습윤겔의 고른 숙성 효과와 더불어서 습윤겔 내에 존재할 수 있는 잔존 H₂O를 세척하는 효과를 주기 위하여 상온에서 겔화된 습윤겔을 일정량의 이소프로판올에 담겨서 밀봉한 후 60°C에서 12~96시간 동안 숙성시킨 후 초기가압법에 의하여 초임계 건조하여 균열이 없는 에어로겔을 제조할 수 있었으며 이들의 밀도는 Table 6에 주어진 바와 같다. Table 6에서의 밀도값을 용매첨가법의 결과와 비교하여 볼 때 상당한 변화가 있음을 알 수 있다. 60°C에서의 숙성 시간이 12~48시간까지 변화시켜도 그 밀도값은 0.10 g

Table 6. Effects of the Aging Time on Densities of Silica Aerogels Prepared by the Initial Pressure Method

Aging temperature (°C)	Aging time (h)	Supercritical drying condition	Density (g/cm ³)
60	12	Temperature: 250°C	0.10
	24	Pressure: 1100~	0.10
	48	1200 psig	0.10
	96	Venting time: 60 min	0.12

**Fig. 7.** Variations of UV/VIS/NIR transmittances of aerogels according to the the supercritical drying method.

/cm³로 변화가 없었는데 이 값은 용매첨가법에 의하여 제조된 에어로겔의 경우 60°C에서 6시간 동안 숙성시켰을 때의 값과 동일하였으며, 96시간 동안 숙성시켰을 때의 밀도값인 0.12 g/cm³는 용매첨가법에서의 12시간 동안 숙성시켰을 때와 동일한 값이다. 이러한 결과의 첫째 이유는 겔화 시의 온도 변화에 있다. 용매첨가법의 경우 겔화 온도가 60°C였으나 초기가압법에서는 상온으로 변화되었기 때문에 겔화되는 동안의 습윤겔의 망목구조에 변화가 있었을 것이다. 이러한 결과의 두 번째 이유는 60°C에서 숙성시키는 방법의 변화라고 할 수 있다. 겔화된 습윤겔의 숙성시 이소프로판올 용액 내에서 숙성되었기 때문에 겔의 숙성 시에 수반되는 체적 변화율이

상당히 느려졌으며 이로 인하여 초임계 건조된 에어로겔의 밀도 변화와 숙성 시간간의 관계가 용매첨가법에 의하여 제조된 에어로겔에 비하여 민감하지 않음을 알 수 있었다. Fig. 7에는 24시간 동안 숙성시킨 습윤겔을 초임계 건조시켜 제조한 에어로겔의 광투과 특성을 용매첨가법(ASM)으로 제조한 에어로겔과 비교하여 나타내었다. 밀도값의 변화에서도 알 수 있었듯이 제조된 에어로겔의 광투과율은 용매첨가법에 의하여 제조된 에어로겔(0.09~0.12 g/cm³)의 광투과율의 사이 값을 가지고 있었으며, 6시간 숙성시킨 에어로겔(0.1 g/cm³)보다 다소 작은 값을 나타내었다. 이러한 차이는 기공 구조의 변화에 기인한 것으로 생각되며 이와 관련된 미세구조에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

4. 결 론

균열이 없고 투명한 실리카 에어로겔을 보다 낮은 온도와 압력 하에서 합성할 수 있는 초임계 건조 공정을 개발하기 위하여 메탄올이나 에탄올 보다 낮은 임계점을 갖고 있는 이소프로판올을 건조 용매로 사용하였다. TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 이소프로판올(2-propanol) 용액을 가수분해하여 얻은 실리카 중합체를 겔화시킨 후 초임계 건조(supercritical drying)하므로써 실리카 에어로겔(aerogel)을 합성하였다. 초임계 건조 공정의 최적화에 필요한 건조 용매의 첨가량과 건조 경로를 결정할 수 있는 이소프로판올의 압력-온도-비체적에 대한 평형상태도를 작성하였으며, 또한 겔의 제조 조건, 겔화 조건, 건조 용매의 첨가량, 초임계 건조 온도 및 압력 등이 최종 에어로겔의 형상과 물성에 미치는 영향을 규명하였다. 반응기에 40 vol%의 건조 용매(이소프로판올)를 첨가한 단순 용매첨가법으로 초임계 건조하였을 때 250°C와 900 psig의 건조 온도와 압력 하에서 균열이 없고 투명한 실리카 에어로겔을 제조할 수 있었다. 초기가압법(초기압=400 psig)으로 제조한 경우 단순 용매첨가법에 비해 보다 짧은 시간에 재현성 있게 에어로겔을 제조할 수 있었으며, 초임계 건조 용매의 사용량은 5 vol% 만으로도 충분하였으며, 결합이 없는 실리카 에어로겔을 합성할 수 있는 초임계 건조 온도, 압력 및 배기 시간은 각각 250°C, 1100~1200 psig, 그리고 1시간 정도이었다. 용매첨가법과 초기가압법에 의해서 제조된 에어로겔의 밀도와 기공율은 각각 0.1 g/cm³과 96% 정도으로써 동일하였다.

REFERENCES

1. J. Fricke, "Aerogels-Highly Tenuous Solids with Fascinating Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 169 (1988).
2. J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels," *J. Am. Ceram Soc.*, **75**(8), 2027 (1992).
3. J. Fricke, M.C. Arduini-Schuster, D. Buttner, H.P. Ebert, U. Heinemann, J. Hefleisch, E. Hummer, J. Kuhn and X. Lu, in "21st International Thermal Conductivity Conference," 15-18 October 1989, Lexington, Kentucky.
4. J. Fricke, X. Lu, P. Wang, D. Büttner and U. Heinemann, "Optimization of Monolithic Silica Aerogel Insulators," *Int J Heat Mass Transfer*, **35**(9), 2305 (1992).
5. D. Mater, G.M. Pajonk and S.J. Teichner, in "Catalysis of the Energy Scene," edited by S. Kaliaguine and A. Mahay (Elsevier Science, Amsterdam 1984) pp. 347.
6. G.M. Pajonk, "Aerogel Catalysts," *Appl Catal*, **72**, 217 (1991).
7. L.M. Hair, R.W. Pekaia, R.E. Stone, L. Chen, and S.R. Buckley, "Low-Density Resorcinol-Formaldehyde Aerogels for Direct-Drive Laser Inertial Confinement Fusion Targets," *J Vac Sci Technol. A*, **6**, 2559 (1988).
8. R. Gerlach, H. Altmann, J. Gross and J. Fricke, "Acoustical and Acousto-Optical Measurements with Highly Porous SiO₂-Aerogels," presented at 9th FASE Symposium, Balatonfured, Hungary, May 1991.
9. C.S. Ashley, S.T. Read, C.J. Blmker, R.J. Walko, R.E. Ellefson and J.T. Gill, in "Sol-Gel Optics," edited by J.D. Maxkenzie and D.R. Ulrich, proc. SPIE 1328 (1990). 220 (SPIE, Washington, 1990).
10. S.S. Kistler, "Coherent Expanded Aerogels and Jellies," *Nature*, **127**, 741 (1931).
11. *Idem*, "Coherent Expanded Aerogels," *J. Phys. Chem.*, **34**, 52 (1932).
12. G.A. Nicolaon and S.J. Teichner, "Preparation of Silica Aerogels from Methylorthosilicate in an Alcoholic Medium, and Their Properties," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 1900 (1968).
13. J. Zarzycki, M. Prassas and J. Phalippou, "Synthesis of Glasses from Gels: Problem of Monolithic Gels," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3371 (1982).
14. M. Prassas, J. Phalippou and J. Zarzycki, "Synthesis of Monolithic Silica Gels by Supercritical Solvent Evacuation," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1656 (1984).
15. J. Fricke (Ed.), *Aerogels, Springer Proceedings in Physics*. Vol. 6, Springer Verlag, Heidelberg, FRG, 1986.
16. B. Rangarajan and C.T. Lira, "The Effect of Aging on Acid-catalyzed Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 111 (1991).
17. R.A. Weeks (Ed.), *3rd International Symposium on Aerogels*, Würzburg Germany, Sept./Oct. 1991: to be published in *J. Non-Cryst. Solids*, **145** (1992).
18. J.G. van Lierop, A. Huizing, W.C.P.M. Meerman and C.A.M. Mulder, "Preparation of Dried Monolithic SiO₂ Gel Bodies by Autoclave Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 265 (1986).
19. R.A. Laudise and D.W. Johnson Jr., "Supercritical Drying of Gels," *Ibid.*, **79**, 155 (1986).
20. J. Phalippou, T. Woignier and M. Prassas, "The Synthesis of Monolithic Silica Aerogels," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3111 (1990).
21. A.V. Rao, G.M. Pajonk and N.N. Parvathy, "Effect of Solvents and Catalysts on Monolithicity and Physical Properties of Silica Aerogels," *J. Mater. Sci.*, **29**, 1807 (1994).
22. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1986.
23. T. Woignier, J. Phalippou and M. Prassas, "The Aerogel-Glass Transformation," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3118 (1990).