

## 실리카 에어로겔의 표면 개질

현상훈 · 이찬호 · 김동준

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 7월 31일 접수)

### Surface Modification of Silica Aerogels

Sang-Hoon Hyun, Chan-Ho Lee, and Dong-Jun Kim

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received July 31, 1996)

#### 요 약

이소프로판올을 용매로 한 졸-겔-초임계건조 공정으로 합성한 실리카 에어로겔의 열처리 및 propoxylation에 의한 표면개질에 따른 에어로겔의 구조 강화 효과 및 소수-친수 표면특성 변화가 연구되었다. 초임계건조법으로 제조한 실리카 에어로겔은 소수성인 반면에 200°C 이상의 온도에서 열처리 하였을 때에는 친수성으로 전이되었으며, 특히 500°C에서 열처리한 에어로겔의 골격구조는 많은 양의 수분을 흡착하여도 균열이 발생하지 않을 정도로 강화되었음을 알 수 있었다. 친수성 에어로겔을 280°C에서 20시간 동안 propoxylation 반응으로 표면개질시킴으로써 소수성으로 다시 환원시킬 수 있었으며 소수-친수성간의 전이는 가역적이었다. 실리카 에어로겔의 친수성과 소수성은 각각 표면에 형성된 Si-OH 결합과 비극성 유기종의 C-H 결합에 의하여 지배된다고 할 수 있다.

#### ABSTRACT

Silica aerogels were synthesized by the sol-gel-supercritical drying process using isopropanol as a solvent. Effects of the heat-treatment and the surface modification through propoxylation on the structural reinforcement as well as the surface hydrophobic/hydrophilic characteristics of aerogels were investigated. Silica aerogels synthesized by supercritical drying were hydrophobic, but aerogels heat-treated above 200°C were transformed to be hydrophilic. In particular, it was found that the skeletal structure of aerogels heat-treated at 500°C was strong enough not to crack after adsorbing a large amount of water vapor. Hydrophilic aerogels modified by propoxylation at 280°C for 20 h were reversed to the hydrophobic form. Transition between hydrophobicity and hydrophilicity was reversible. The hydrophobicity and the hydrophilicity of silica aerogels were attributed to the Si-OH bond and the nonpolar C-H bond groups of organic species, respectively.

**Key words:** Silica aerogel, Supercritical drying, Hydrophobicity, Hydrophilicity, Surface modification, Propoxylation

#### 1. 서 론

초경량 초단열 세라믹 에어로겔(aerogel)은 기존 단열재의 대체 재료로서 광범위한 응용 가능성을 갖고 있다. 특히 세라믹 에어로겔이 갖는 태양광 투과성 때문에 최근 건축 분야에서 각광 받고 있는 건물외피 단열시스템 개발을 위한 투명단열재(TIM) 및 태양열 난방 시스템 재료 등으로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 불투명화 시킴으로써 현재까지 개발 사용되고 있는 어떤 재료보다도 뛰어난 단열 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다<sup>1-3)</sup>. 그러나 세라믹 에어로겔이 초단열재료로 실용화 되기

위해서는 우선 강도 증진 및 소수성(hydrophobicity) 유지와 같은 문제점들이 해결되어야 한다<sup>4)</sup>.

일반적으로 알콜을 용매로 한 졸-겔-초임계건조법으로 합성한 세라믹 에어로겔은 소수성을 갖고 있지만 강도 증진이나 미세구조 제어를 위하여 특정온도 이상에서 열처리하게 되면 소수성에서 친수성(hydrophilicity)으로 변화되는 특성을 갖고 있다. 만일에 친수성 에어로겔을 대기중에서 장시간 사용할 시에는 공기중의 수분을 흡수하여 겔의 구조가 변형 또는 파괴될 뿐만 아니라 태양광 투과성 저하는 물론 열전도도 상승에 의한 단열 효과의 급격한 감소를 초래하게 된다. 따라서 세라믹

에어로겔이 갖는 고유한 단열 효과를 최대한 활용하기 위해서는 에어로겔의 표면이 항상 소수성을 유지하도록 해야만 한다.

친수성 에어로겔을 소수성으로 개질시키기 위해서는 에어로겔의 표면에 결합되어 있는 친수성기를 소수성 그룹으로 치환하는 화학적 표면개질 방법이 주로 사용되어지고 있다. 대표적인 화학적인 표면개질 방법으로는 표면의 친수성 하이드록실기(-OH)를 알킬(alkyl)기나 또는 아릴록시(aryloxy) 그룹으로 치환하는 에스테르화 반응을 들 수 있다<sup>5)</sup>. Mertens와 Fripiat<sup>6)</sup> 그리고 Lee et al.<sup>7)</sup> 등은 에스테르화 반응을 이용한 메톡실레이션(methoxylation)에 의해서 효과적으로 친수성 실리카 에어로겔을 소수성으로 표면개질한 바 있다. 에스테르화 반응을 이용한 표면개질은 장치나 공정면에서 간단하면서도 경제적이고 효율적인 방법이라고 할 수 있다. 반면에 Schwertfeger et al.<sup>8)</sup>은 메탄올을 용매로 한 졸의 제조 과정에서 출발물질인 MeTMOS와 TMOS의 혼합비를 조절한 후 염기성 조건하에서 제조한 실리카겔을 초임계 건조하여 에어로겔의 표면에 메틸(Methyl)기를 붙게 하므로써 MeTMOS/TMOS계 비에 따라 에어로겔의 표면을 친수성 또는 소수성으로 제어할 수 있는 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 이소프로판올(2-propanol)을 용매로 한 졸-겔-초임계건조법으로 합성한 실리카 에어로겔의 열처리에 따른 구조 강화 효과 및 소수-친수성 표면 특성 변화를 규명함과 동시에 기상 propoxylation 반응법에 의한 친수성 에어로겔의 소수성으로의 표면 개질 정도와 물성변화에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실리카 에어로겔

본 실험에서 사용한 투명 실리카 에어로겔(밀도 0.10 g/cm<sup>3</sup>)은 본 논문의 전편<sup>9)</sup>에서의 동일한 졸-겔-초임계 건조 공정에 의하여 합성되었으며 대략적인 제조 과정은 다음과 같다. TEOS(tetraethoxysilane, Fluka, Switzerland) 1몰을 3몰의 이소프로판올(2-propanol, YAKURI, Japan)에 용해시킨 후 용액중의 TEOS : H<sub>2</sub>O : HCl의 몰비가 1 : 1 : 1.80×10<sup>-4</sup>이 되도록 0.01 M의 HCl 용액을 서서히 첨가하여 25℃에서 부분 가수분해시킨 다음 TEOS : H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OH의 몰비가 1 : 3 : 8.12×10<sup>-3</sup>이 될 때까지 다시 0.15 M의 NH<sub>4</sub>OH 용액을 서서히 첨가함과 동시에 중합반응이 완결되도록 하는 2 단계 공정(two-step process)에 의하여 최종 실리카졸(TEOS : 2-propa-

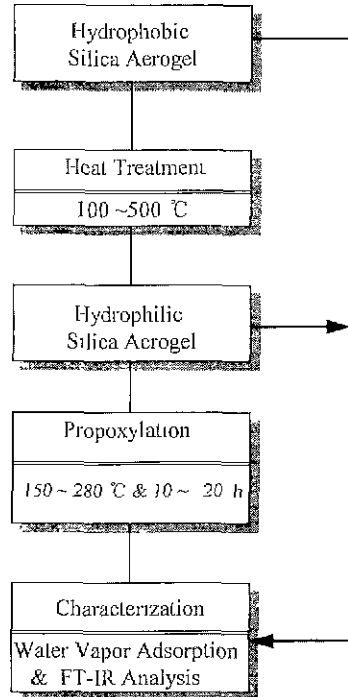


Fig. 1. Flowchart for surface modification of silica aerogels

nol : H<sub>2</sub>O : HCl : NH<sub>4</sub>OH = 1 : 3 : 4 : 1.80×10<sup>-4</sup> : 8.12×10<sup>-3</sup>)을 제조하였다. 초임계 건조용 습윤 실리카 알코겔의 제조는 실리카졸을 밀폐된 폴리프로필렌 용기 내에 넣고 상온에서 1시간 그리고 60℃에서 24시간 유지하여 겔화시킨 후 60℃에서 24시간 동안 숙성시키는 방법에 의하였다. 본 실험에서 출발물질로 사용한 실리카 에어로겔은 습윤겔을 용량 1l의 autoclave reactor(Model 4521, Parr, USA)에 넣고 50 ml의 이소프로판올 용매를 첨가한 후 불활성 기체인 질소를 이용하여 상온에서 400 psig의 초기압력을 가한 다음 2℃/min의 승온속도로 가열하여 250℃와 1100~1200 psig의 초임계 조건하에서 건조하여 균열이 없고 지름이 2.9 cm이고 두께 1.5 cm 정도인 디스크 타입으로 제조되었다.

실리카 에어로겔의 표면 개질에 관한 전체적인 공정도가 Fig 1에 주어져 있다. 합성 실리카 에어로겔의 골격구조 강화를 위하여 0.5℃/min의 승온속도로 100~500℃까지 가열한 후 각 온도에서 2시간 동안 유지시켰으며 골격구조 강화 정도의 판별은 정성적으로나마 수분흡수에 의한 균열 발생유무에 의하였다. 본 실험에서의 열처리 온도범위는 예비실험결과로부터 초임계 건조한 실리카 에어로겔의 구조(밀도, 기공률 및 비표면적등)를

거의 유지할 수 있는 온도인 500°C까지로 한정하였다.

2.2. 소수-친수 표면 특성 분석

각 열처리 온도에 따른 겔의 수분 흡착량(water vapor adsorption)<sup>9)</sup>과 물에 띄웠을 때 부유(floating) 여부 및 파괴 정도에 따라 실리카 에어로겔의 소수-친수 표면 특성 변화를 분석하였다. 수분 흡착량은 26°C에서 76%의 상대 습도를 갖는 항온 항습기(Model SW-025, Sam Woo, Korea) 내에서 시편들을 10일간 유지시킨 후 무게 증가에 의하여 계산되었으며, 수분 흡착에 의한 에어로겔의 수축율과 밀도 측정은 기하학적인 방법에 의하였다. 또한 소수-친수간의 표면 특성 변화 요인을 규명하기 위하여 두께 15 mm인 시편들에 대한 FT-IR(FT-IR 300E, JASCO, Japan) 분석을 실시하였다.

2.3. 표면 개질 방법

열처리에 의해 소수성에서 친수성으로 변화된 실리카 에어로겔을 다시 소수성으로 환원시키기 위한 표면 개질은 화학적 표면 개질 방법 중의 하나인 기상반응법<sup>10)</sup>에 의하였으며 그 실험 장치는 Fig. 2와 같다. 표면 개질 반응 물질로는 개질시 불순물의 유입을 방지하고, 또한 합성 당시의 에어로겔 표면에 결합된 유기물 외에 다른 화합물이 존재하지 않도록 하기 위하여 실리카 에어로겔 합성시 졸의 제조 및 초임계 건조 용매로 사용한 이소프로판올을 선택하였다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 실온에서 밀폐된 이소프로판올 용기내에 1000 cc/min의 유속으로 질소 가스를 bubbling 시킴으로서 대략 이소프로판올의 상온 증기압에 해당하는 44 mmHg 정도의 이소프로판올 증기가 반응기 내로 유입되어 일정 온도

하에 있는 에어로겔과 연속적으로 접촉함으로써 propo-xylation 반응<sup>6)</sup>이 일어나도록 하였다. 표면 개질 시료로는 500°C에서 열처리한 친수성 에어로겔을 사용하였으며 반응 온도와 반응 시간은 각각 150~280°C와 10~20 시간 범위 내로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 에어로겔의 소수-친수 표면 특성

실리카 습윤겔을 초기가압법<sup>9)</sup>으로 250°C와 1100~1200 psig 압력하에서 초임계 건조하여 얻은 실리카 에어로겔은 Fig. 3(a)에서와 같이 오랜기간 동안 물에 띄웠을 때 가라앉지 않고 완전히 떠 있는 것으로 봐서 현상적으로도 소수성을 확인 할 수 있었다. 반면에 초임계 건조한 에어로겔을 200°C 이상에서 열처리한 후 물에 띄웠을 때에는 Fig. 3(b)에서와 같이 순식간에 물을 흡수함과 동시에 균열이 발생하면서 가라앉음을 관찰할 수 있었다. 결국 열처리에 의해서 소수성 에어로겔이 친수성 에어로겔로 표면특성이 변화되었음을 알 수 있다.

합성 에어로겔의 열처리에 따른 표면 특성 변화를 규명하기 위하여 수분 흡착량을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 4에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 열처리를 하지 않은 에어로겔은 1% 미만의 흡착량을 보여주고 있는데, 이는 표면 흡착이러기보다는 76%의 높은 상대습도하에서 수분이 응축되어 표면에 부착된 물에 기인된다고 볼 수 있으며 이 결과로부터 Fig. 3에서의 소수성에 의한 부유 현상을 설명할 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 흡착량은 증가하고 있으나 150°C까지는 열처리 하지 않은 시료에서와 마찬가지로 물에 띄웠을 때 소수성이 유지되었다. 반면에 200°C 이상에서

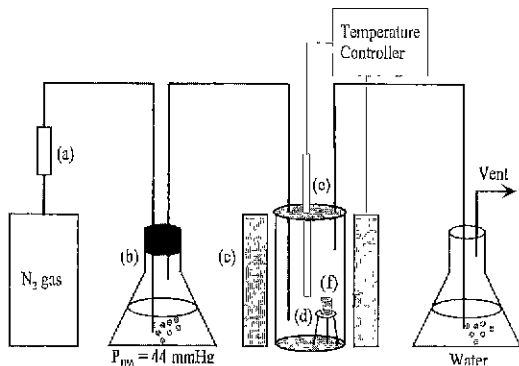


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for surface modification: (a) ball flowmeter, (b) flask, (c) heating element, (d) reactor chamber, (e) thermocouple, and (f) aerogel.

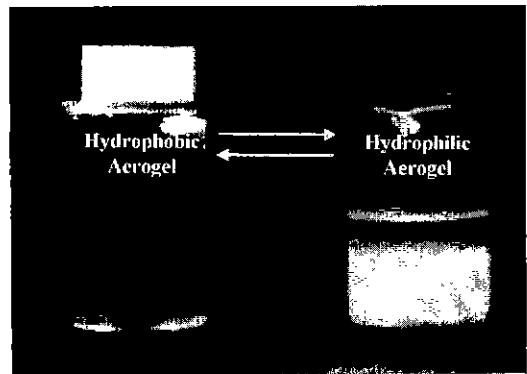


Fig. 3. Demonstration of hydrophobic and hydrophilic natures of silica aerogels.

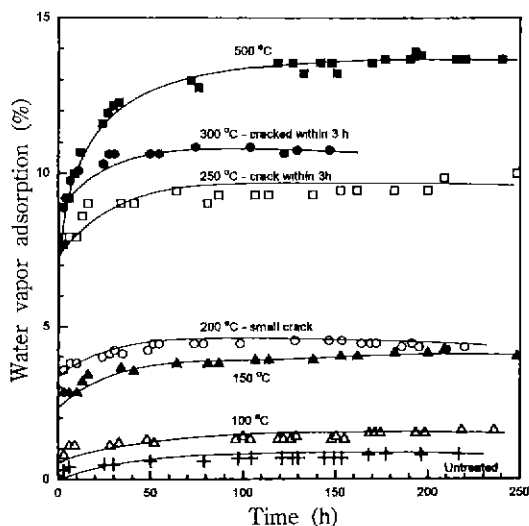


Fig. 4. Water vapor adsorption at 26°C and 76% RH of silica aerogels heat-treated at various temperatures.

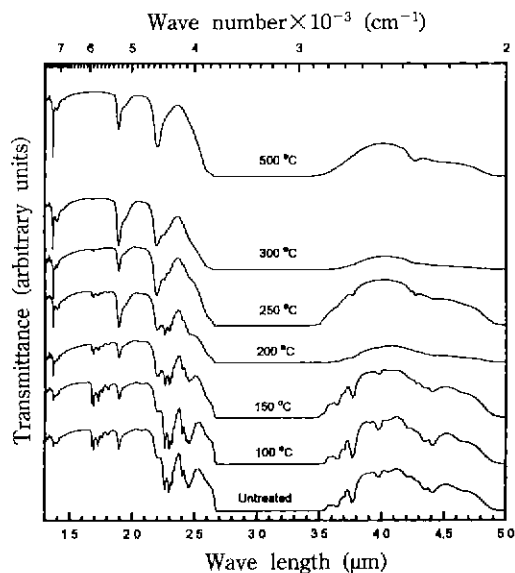


Fig. 5. FT-IR spectra of silica aerogels heat-treated at various temperatures.

열처리 하였을 때에는 흡착량이 열처리 온도에 따라 4%에서 14%까지 증가할 뿐만 아니라 물에 띄웠을 때 부유하지 않고 침강하는 것은 에어로겔 표면이 친수성에서 친수성으로 변화되고 있음을 입증해 준다고 할 수 있다. 특히 200~300°C 범위에서 열처리한 시편들은 수분 흡착에 의하여 겔 내에 균열이 발생하지만, 500°C인 경

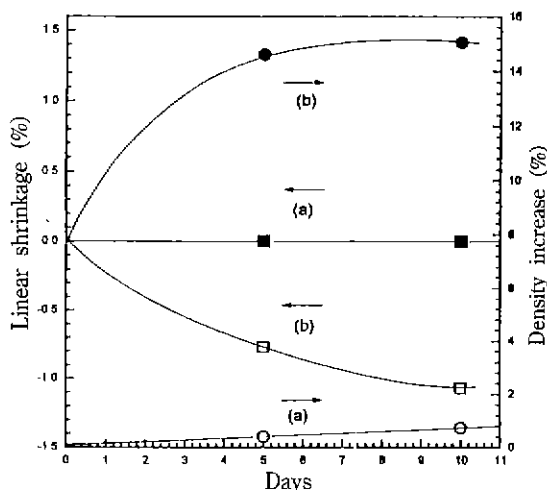


Fig. 6. Linear shrinkage and density variations of silica aerogels with water vapor adsorption at 26°C and 76% RH: (a) hydrophobic aerogel as synthesized and (b) hydrophilic aerogel heat-treated at 500°C.

우는 많은 수분이 흡착됨에도 불구하고 균열이 전혀 발생하고 있지 않아서 500°C에서의 열처리가 골격 구조 강화에 상당한 효과가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 열처리한 에어로겔에 대한 FT-IR spectra를 비교 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 진동수(wave number)가 3800~2800 cm<sup>-1</sup>인 범위에서는 열처리 온도에 관계없이 모든 겔에서 각종 OH 결합과 유기물 결합에 의한 피크들이 중첩되어 넓은(broad) 피크가 존재하고 있다. 반면에 150°C까지 열처리한 에어로겔에서는 진동수가 2830 cm<sup>-1</sup>과 2740 cm<sup>-1</sup>인 부분에서 C-H 결합에 의한 신축 진동(stretching vibration) 피크는 존재하지만 200°C 이상에서는 이들 피크가 없어지고 있다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 7320 cm<sup>-1</sup>에서의 Si-OH 결합 피크의 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이외에도 부착수에 의한 5240 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 피크가 모든 온도 범위에서 존재하고 있는 반면에 5990~5710 cm<sup>-1</sup>와 4430 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타나는 신축진동 이외의 C-H 결합 피크는 200°C까지는 존재하지만 250°C 이상에서는 이들 피크 뿐만 아니라 수소 결합의 실라놀(silanol) 그룹에 의한 피크(4070 cm<sup>-1</sup>)도 소멸되고 있음을 알 수 있다. 반면에 4550 cm<sup>-1</sup>에서의 free silanol 그룹에 의한 피크 강도는 증가하였다.

또한, 200°C 이상의 온도에서 열처리한 친수성 시편들은 물속에 가라앉는 반면에 150°C 이하에서 열처리한

소수성 에어로겔은 열처리 하지 않은 경우와 마찬가지로 물위에 떠 있음을 알 수 있었다. 이는 150°C에서 열처리한 에어로겔이 200°C에서 열처리한 시편과 거의 비슷한 3~4% 정도의 수분흡착량을 갖고 있으나 150°C 시편내에는 아직도 소수성을 갖는 C-H 유기물이 표면에 지배적으로 존재하는 반면에 200°C 시편내에는 C-H 결합에 비해 친수성 Si-OH 결합이 지배적으로 존재하는데 기인된다고 할 수 있다. 결국 에어로겔의 친수 또는 소수성은 겔 표면에서의 C-H나 Si-OH 결합중 표면에 어느 결합이 지배적으로 존재하느냐 따라서 좌우된다고 할 수 있다.

실리카 에어로겔의 소수-친수 표면 특성과 수분 흡착(흡착시간)에 따른 겔의 밀도와 선축율 변화를 측정된 결과가 Fig. 6에 주어져 있다. 소수성 에어로겔은 흡착시간이 경과해도 Fig. 4에서 설명한 바와 같이 표면 부착수에 의한 약간의 밀도 증가는 있으나 거의 표면 흡착이 일어나지 않기 때문에 수축율의 변화는 관찰할 수 없었다. 반면에 500°C에서 열처리한 친수성 에어로겔에서는 흡착시간이 경과함에 따라 친수성 OH 기와 흡착된 물사이의 인력작용에 의하여 상당한 수축이 일어남과 동시에 밀도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 친수성 실리카 에어로겔의 표면 개질

기상 propoxylation 반응법으로 500°C에서 열처리한 친수성 실리카 에어로겔을 표면 개질한 후 수분 흡착량을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 7에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 150°C에서 20시간 또는 250°C에서

10시간 동안 propoxylation 반응을 시킨 시료들은 원래 14%(Fig. 4)보다 상당히 낮은 각각 7%와 2% 정도의 수분 흡착량을 보여주고 있지만, 물속에 넣었을 때 균열이 발생하면서 가라앉은 것으로 봐서 소수성으로의 전이가 충분치 못하였다. 반면에 280°C에서 20시간 동안 반응시킨 에어로겔은 2% 정도의 아주 낮은 수분 흡착량을 갖고 있을 뿐만 아니라 열처리 하지 않은 경우와 마찬가지로 균열 발생없이 물위에 완전히 뜨는 것으로 봐서 충분히 친수성이 소수성으로 개질되었음을 알 수 있었다. 또한 표면 개질된 겔은 개질전 보다 propoxylation에 의한 유기물 결합에 의해 3% 정도의 상대적인 무게 증가가 관찰되었다.

Propoxylation에 의한 표면 개질 효과를 규명하기 위하여 초임계 건조겔, 500°C 열처리 겔 및 표면 개질한 겔들에 대하여 FT-IR 분석을 행하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다. 표면 개질한 겔의 FT-IR spectrum에서는 500°C에서 열처리한 친수성 겔에서는 관찰할 수 없는 C-H 유기물 피크가 존재하고 있을 뿐만 아니라 전체적인 spectrum의 유형이 원래 소수성 에어로겔에 대한 것과 거의 유사한 결과를 보여주고 있어서 소수성으로의 표면 개질이 충분히 이루어지고 있음을 입증하는 결과이다. 또한 친수성 에어로겔에서 관찰되는 Si-OH 피크가 잔존하기는 하나 C-H 결합을 갖는 유기종들로 둘러싸여 있기 때문에 친수성이 억제되어 표면 개질 에어로겔이 소수성을 갖게 된다고 할 수 있다.

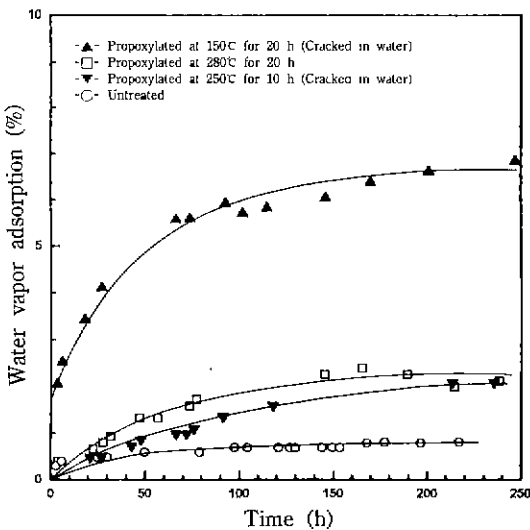


Fig. 7. Water vapor adsorption of silica aerogels propoxylated at various conditions.

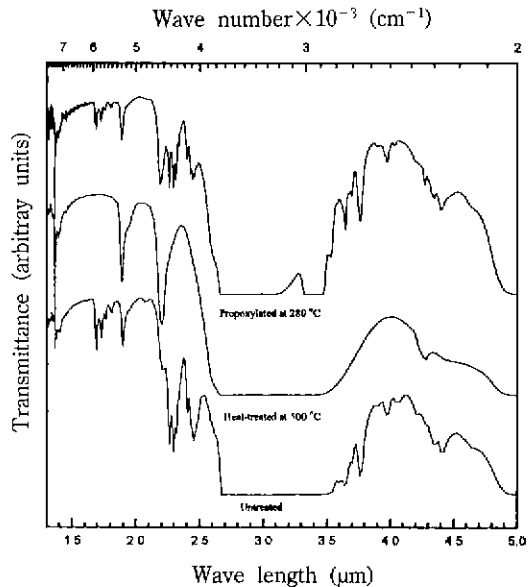


Fig. 8. FT-IR spectra of silica aerogels.

이상의 결과로부터 초임계건조법으로 합성한 소수성 실리카 에어로겔을 열처리하거나 propoxylation에 의한 에어로겔 표면의 OH<sup>-</sup>기와 알콜과의 에스테르화 반응에 의하여 Fig. 3에서와 같이 에어로겔의 표면특성을 가역적으로 용이하게 친수 또는 소수성으로 개질시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

초임계 건조법으로 제조한 실리카 에어로겔의 열처리 및 표면 개질에 따른 에어로겔 구조 강화 효과 및 소수-친수 표면 특성 변화에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 알코겔을 초임계 건조하여 제조한 실리카 에어로겔은 소수성인 반면에 200°C 이상의 온도에서 열처리하였을 때에는 표면 특성이 친수성으로 전이됨을 알 수 있었다.
2. 500°C에서 열처리한 친수성 실리카 에어로겔은 26°C와 76% 상대습도하에서 14% 정도의 많은 수분을 흡착하지만 겔의 강도가 높아서 균열이 발생하지 않았다.
3. 친수성 실리카 에어로겔(500°C에서 열처리)을 280°C에서 20시간 동안 기상반응법으로 propoxylation 시킴으로써 소수성으로의 표면 개질이 가능하였으며 소수-친수성간의 표면 개질은 가역적이었다.
4. 실리카 에어로겔의 친수성은 주로 표면의 Si-OH 결합에 의존하는 반면에 소수성은 알콜의 에스테르화 반응에 의해서 겔 표면에 생성되는 C-H 결합의 비극성 유기물기에 의하여 지배된다고 할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 특정기초연구비(과

제번호 : 95-0300-14-01-3)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

#### REFERENCES

1. J. Fricke, M.C. Arduini-Schuster, D. Büttner, H.P. Ebert, U. Heinemann, J. Hetfleisch, E. Hummer, J. Kuhn, and X. Lu, "Opaque Silica Aerogel Insulation as Substitute for Polyurethan Foams," pp. 235 in 21st International Thermal Conductivity Conference, Lexington, Kentucky, 1989.
2. J. Fricke, X. Lu, P. Wang, D. Büttner, and U. Heinemann, "Optimization of Monolithic Silica Aerogel Insulants," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**(9), 2305 (1992).
3. V. Wittwer, "Development of Aerogel Windows," *J. Non-Cryst Solids*, **145**, 233 (1992).
4. K.I. Jensen, "Passive Solar Compound based on Evacuated Monolithic Silica Aerogel," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 237 (1992).
5. M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, pp. 122, Marcel Dekker, New York, 1967.
6. G. Mertens and J.J. Fripiat, "The Methanol-Silica Gel System: III. Kinetics of the Methoxylation Process," *J. Colloid Interface. Sci.*, **42**, 169 (1973).
7. K.H. Lee, S.Y. Kim, and K.P. Yoo, "Low Density, Hydrophobic Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 18 (1995).
8. F. Schwertfeger, W. Glaubitt, and U. Schubert, "Hydrophobic Aerogels from Si (OMe)<sub>4</sub>/MeSi (OMe)<sub>3</sub> Mixtures," *Non-Cryst Solids*, **145**, 85 (1992).
9. D.J. Kim and S.H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(5), 485 (1996).
10. 鈴木 昇, 遠藤 敦, 宇津木 弘, "Surface Treatment of Silica Gel with 1-Pentanol through Gaseous Flow Method," *粉体および粉末冶金*, **31**(6), 202 (1984).