

산 촉매가 물유리 기반 실리카 에어로겔의 기공구조에 미치는 영향

나하윤¹ · 정해누리¹ · 이규연¹ · 구양서² · 박형호^{1,†}

¹연세대학교 신소재공학과

²(주)지엘켄

Effect of Acid Catalyst Kinds on the Pore Structural Characteristics of Water Glass based Silica Aerogel

Ha-Yoon Nah¹, Hae-Noo-Ree Jung¹, Kyu-Yeon Lee¹, Yang Seo Ku², and Hyung-Ho Park^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

²GLChem Co., Ltd., 57, 143, Yecheon 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do 28217, Korea

(Received March 7, 2017; Corrected March 27, 2017; Accepted June 15, 2017)

초 록: 물유리는 기존의 silicon alkoxide보다 훨씬 단가가 저렴하여 상업화에 유리하다는 장점을 나타낸다. 물유리 기반 실리카 에어로겔의 제조에서 산 촉매에 의한 중합 과정이 최종 미세 기공구조 특성에 상당한 영향을 끼치는데, 본 연구에서는 이러한 산 촉매의 종류와 양에 대한 물유리 기반 실리카 에어로겔의 비표면적, 기공 크기 분포 등 각 경우에 해당하는 물성 및 그에 따른 차이를 연구하였다. 최종 생성물의 물성을 통해 물유리 기반 실리카 에어로겔은 중합 반응에 관여하는 산 촉매의 종류와 농도, 몰수에 의해 영향을 받고, 특히 산 촉매의 몰수에 의한 영향이 몰 농도에 의한 영향보다 크게 작용함을 확인하였다. 기존 방식으로 4M 염산 촉매를 첨가할 경우 비표면적이 394 m²/g, 기공의 부피가 2.20 cc/g, 평균 기공 지름이 22.3 nm이며 기공률이 92.53%인 실리카 에어로겔을 합성할 수 있었다. 반면 4M의 황산 촉매를 적정량의 몰수인 73 mmol로 투입하여 최종 물유리 기반 실리카 에어로겔을 제조할 경우 비표면적은 516 m²/g, 기공의 부피는 3.10 cc/g, 평균 기공 지름은 24.1 nm, 기공률은 96.1%로, 기존의 산 촉매를 투입하여 만든 물유리 기반 실리카 에어로겔보다 전반적으로 기공구조의 특성이 향상됨을 확인하였다.

Abstract: Water glass is much cheaper than silicon alkoxide, so it has advantage for commercialization. A condensation by acid catalyst makes considerable effect about the properties of water glass based silica aerogel among many factors in silica aerogel process. The pore structural properties of water glass based silica aerogel such as specific surface area and pore size distribution have been investigated through the changes in the amount and the kinds of acid catalyst. It has been confirmed that water glass based silica aerogel is affected by various conditions of catalyst in the condensation reaction such as the kind, concentration, and the amount of mole of acid catalyst on the properties of final products. Especially, it is checked that the effect of mole of acid is more prominent than that of concentration. In the case for conventional method with introducing 4M HCl in condensation step, the silica aerogel could be synthesized which has 394 m²/g of specific surface area, 2.20 cc/g of pore volume, 22.3 nm of average pore size, and 92.53% of porosity. On the other hand, when 4M sulfuric acid was used with 73 mmol at the condensation step of water glass based silica aerogel, the pore structural characteristics of water based silica aerogel showed better properties than the case of using HCl, for example, specific surface area was measured as 516 m²/g, and pore volume, average pore diameter, and porosity were obtained as 3.10 cc/g, 24.1 nm, and 96.1%, respectively.

Keywords: water glass, silica aerogel, ambient pressure drying, HCl, H₂SO₄

1. 서 론

실리카 에어로겔은 주로 졸겔법에 의해 만들어지는 물질로, 높은 기공성(80~99.8%)을 비롯하여 낮은 밀도(~0.003 g/

cm³), 낮은 유전율(k=1.0-2.0), 낮은 굴절률(~1.05) 등 여러 독특한 물성을 지니고 있다.¹⁾ 넓은 비표면적을 가져 약물 전달자, 오일 흡착제, 기체 저장 매체, 전극소재, 센서소재 등으로 이용 가능하고, 많은 기공으로 인해 최종적으로

[†]Corresponding author

E-mail: hhpark@yonsei.ac.kr

© 2017, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로는 열전도도가 감소하기 때문에 단열재로서의 역할이 가능하다. 이외에도 고온단열재료의 우주항공소재나 단열 반응용 건축소재, 정밀화학 분야의 필터소재 등 다방면에서 이용될 수 있는 차세대 물질로 알려져 있다.^{1,3)}

실리카 에어로겔의 전구체는 크게 silicon alkoxide와 몰유리, 2 종류로 나뉜다. Silicon alkoxide로 제조한 실리카 에어로겔의 경우 몰유리로 만든 실리카 에어로겔보다 대체로 특성이 우수하고, 몰유리 기반 실리카 에어로겔은 전구체인 몰유리가 silicon alkoxide보다도 2배 이상 단가가 낮다.⁴⁾ 특히, 몰유리의 경우 저렴한 단가로 인해 실리카 에어로겔의 상업화에 있어 중요한 전구체로서 대두되었다. 이러한 경향에 발맞춰 산 중합 반응에서 타타르산을 이용하여 제조한 몰유리 기반 실리카 에어로겔의 여러 변수에 따른 물성 변화를 관찰한 연구가 진행되어 왔고⁵⁾, 또한 표면 개질제인 trimethylchlorosilane(TMCS)와 hexamethyldisilazane(HMDS)에 의한 몰유리 기반 실리카 에어로겔의 물성 변화에 대한 연구도 수행된 바 있다.⁶⁾ 이외에도 몰유리에 methyltriethoxysilane(MTES)를 공동의 전구체로 첨가하여 기존의 몰유리 기반 실리카 에어로겔보다 소수성이 증가된 생성물을 얻는 실험이 진행되기도 하는 등⁷⁾, 몰유리 기반 실리카 에어로겔에 대해서 다양한 연구가 수행되어 왔다. 이 중 특히 비표면적 상승 및 기공 크기의 균질화는 실리카 에어로겔의 물성 향상에 중요한 영향을 끼친다. 에어로겔의 비표면적 증가는 오일 또는 기체에 대한 흡착량 증가와 관련이 있고²⁾, 기공의 균질도 증가는 에어로겔의 투명도의 증가와 연관되기 때문이다.⁸⁾

이러한 몰유리 기반 실리카 에어로겔의 제조 과정에서 최종 생성물의 특성에 영향을 끼치는 요인은 여러 가지가 있다. 그 중에서도 주요한 요인으로는 몰유리와 물의 몰 분율⁹⁾, 온도¹⁰⁾, 가수 분해 및 중합 반응에서의 염기 또는 산 촉매^{11, 12)}, 겔 세척 시간¹³⁾ · 횟수 및 에이징 시간^{14, 15)} 그리고 에이징 온도¹⁶⁾ 등이 있다. 이 중 특히 중합 반응 시 보통 산 촉매를 이용하는데, 이러한 산 분위기에서 몰유리 용액 내의 silanol group, 즉 Si-OH가 서로 Si-O-Si 간 가교를 형성하게 된다. 이 단계에서 염산이 산 촉매로 주로 사용되는데, 기화할 경우 염화 수소 기체가 되어 주위 환경을 부식시킨다는 문제를 야기한다. 이러한 현상은 실험실 단위에서는 크게 문제가 되지 않으나, 산업 현장에서는 반응기의 수명 단축과 더불어 환경의 노후화라는 중요한 문제로 부각되고 있다. 따라서 염산이 아닌 다른 비부식성 산으로의 교체가 중요한데, 염산을 제외한 기타 산 종류의 영향에 연구 사례가 현재로서는 미비한 실정이다.¹¹⁾

에어로겔 제조를 위한 습윤겔의 건조 방식으로는 초임계 건조 방식과 상압 건조 방식이 있다. 초임계 건조 방식은 용매의 기화 시 표면 장력 때문에 발생하는 기공의 수축을 방지하기 위해 용매를 초임계 유체 상태가 되도록 조건을 설정하는 방식이다. 따라서 이 방식을 통해 최

종적으로 생성된 에어로겔은 기공률이 일반적으로 98% 이상으로 높은 편에 속한다. 하지만 초임계 장치의 가격이 비싸며, 일반적으로 240°C 이상의 고온, 7.93 MPa 이상의 고압의 조건에서 건조가 실시되기 때문에 안전성이 다소 결여되어 있어 위험하다는 것이 단점으로 작용한다.¹⁷⁾ 반면 상압 건조 방식은 상압에서 행해지는 건조 방식이므로 상대적으로 초임계 건조 방식보다 안전하고 비용도 더 낮은 장점을 가지지만, 용매 교환 및 표면 개질제 세척으로 인해 과량의 용매가 사용된다는 단점도 내포하고 있다.¹⁾

본 연구에서는 에어로겔 제조 단가를 낮추어 상업화에 기여하고자 상압 건조 방식을 채택하였고, 전구체로는 저렴한 전구체인 몰유리를 이용하여 몰유리 기반 실리카 에어로겔을 제조하였다. 그리고 중합 반응에서 쓰이던 산 촉매인 염산을 대체하여 비부식성 강산의 일종인 황산을 이용하였다. 또한 황산의 몰 농도를 유지하되, 투입량을 감소시켜서 만든 몰유리 기반 실리카 에어로겔을 비롯해 황산 농도를 감소시키는 대신 기존 염산 첨가 몰수와 동일한 몰수를 첨가하여 제조한 생성물 역시 본 실험에서 샘플로 활용하였다. 염산과 황산의 동일 몰수를 이용하여 만든 샘플, 그리고 투입한 산 촉매의 기타 조건들을 다르게 설정한 샘플을 포함하여 각 샘플의 기공구조 형성 특성 등을 상호 간 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

상압 건조 몰유리 기반 실리카 에어로겔 제조 방식에 근거하여 해당 실험을 실시하였다.¹⁸⁾ 몰유리에 비이온수를 첨가하여 비중이 1.05인 몰유리 용액을 제조하였다. 비커에 마그네틱 바를 넣고 교반시키고 몰유리가 비이온수에 충분히 용해되었을 때 NH₄F를 첨가하여 4시간 동안 가수 분해 반응을 촉진시켰다. 그 후 산 촉매를 첨가하여 중합 반응을 가속화하였고 겔화가 완료되면 50°C의 오븐 내에서 3시간 동안 에이징(aging) 과정을 수행하였다. 이 과정은 겔화로 인해 형성된 습윤겔 내부의 Si-OH 간 중합 반응을 진행시켜 주는 역할을 하므로, 입자 간 연결되어 있는 neck 부분을 더욱 넓고 강하게 만들어 결국 거시적으로는 습윤겔의 기계적 강도를 증가시킨다.¹⁹⁾ 이후 겔을 비이온수로 세척, 불순물을 제거하여 간접적으로 최종 생성물의 특성을 향상시키고, 과량의 메탄올을 넣어 50°C의 오븐 내에서 24시간 동안 에이징(aging) 과정을 실시하였다. 이 단계 역시 습윤겔의 기계적 강도를 증가시켜 건조 시에 생기는 수축의 정도를 감소시켜 준다. 그리고 메탄올을 제거한 후 표면 개질 과정을 수행하였다. 메탄올과 헥세인, TMCS를 1 : 1 : 1의 부피비가 되도록 투입한 다음, 반응기를 밀봉하여 50°C의 오븐 내에서 24시간 동안 표면 개질 단계를 거치고 이후 표면 개질 혼합액을 제거하였다. 습윤겔에 잔류하고 있는 표면 개질 혼합액을 제거하기 위해, 헥세인을 이용하여 습윤겔을 3회 세척하였다. 그 다음 과량의 헥세인을 투입하여

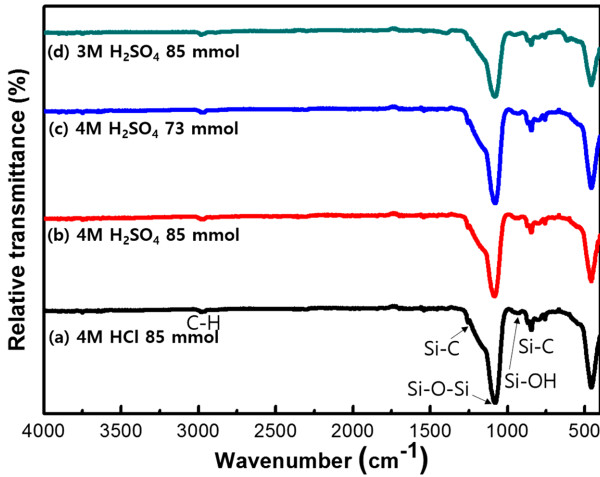


Fig. 1. FT-IR spectra of water glass based silica aerogels: (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol.

50°C의 오븐 내에서 24시간 동안 에이징(aging) 과정을 실시하였다. 헥세인을 제거한 후 50°C에서 1시간, 200°C에서 1시간 동안 습윤겔에 대해 건조 과정을 시행하여 최종적으로 상압 건조 물유리 기반의 실리카 에어로겔을 제조하였다.

Fourier transform infrared(FT-IR) spectrometer(Perkin Elmer, Model No. 760, USA)를 사용하여 500-4000 cm⁻¹ 범위에서 그래프 내에 존재하는 peak의 위치와 모양을 통해 화학적 결합 구조를 파악하였다. FT-IR peak 분석을 위해 모든 샘플은 powder 형태로 만든 후 그래프 양상을 관찰하였다. 해당 FT-IR 그래프는 Fig. 1에 제시하였다. 또한 각 샘플의 기공 및 입자의 모양을 입체적으로 인식하기 위하여 scanning electron microscopy(JEOL, JSM 7001F, Japan)으로 표면의 양상을 측정하였다. 또한 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면 분석기(Quantachrome, autosorb-iQ, USA)를 통해 산 촉매에 따른 비표면적을 측정하였고, 마찬가지로 본 장비를 통해 Barrett-Joyner-Teller(BJH) method를 산출하여 기공의 크기, 기공 부피 등 전반적인 기공구조 분포 양상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

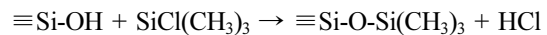
산의 종류 및 투입 조건에 따른 최종 생성물의 특성 변화를 비교·분석하고자 (a), (b), (c), (d) 4 가지의 샘플을 제조하였다. 각 샘플에 대한 정보가 포함된 표를 Table 1에 제시하였다. 중합 반응에 첨가하는 산 촉매의 조건을 변화시켜 최종적으로 각각의 물유리 기반 실리카 에어로겔이 완성되었다. 각 샘플의 특성을 파악함으로써 산 촉매가 최종 생성물에 미치는 영향을 알아보았다. (a)는 4M 염산으로, 본 실험의 대조군으로서의 역할을 하였다. 또한 (b), (c), (d)는 황산인데, (b)는 (a)와 동일한 몰 농도인

Table 1. The condensation condition of each sample: (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)
The kind of acid catalyst	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Molarity (M)	4	4	4	3
Mole (mmol)	85	85	73	85

4M이며 몰수 역시 같은 황산을 산 촉매로 첨가하여 최종적으로 물유리 기반 실리카 에어로겔을 제조하였다. (c) 역시 4M의 몰 농도를 지닌 황산을 투입하여 만든 샘플이지만 투입량이 다르며, (a) 또는 (b)보다 12 mmol의 몰수 만큼 적은 황산을 투입해 최종적으로 물유리 기반 실리카 에어로겔로 제조되었다. 마지막으로 (d)는 3M 황산을 첨가하여 생성된 에어로겔인데, 해당 샘플에 투입한 황산의 몰수는 (a) 및 (b)와 동일하게 설정되었다. 즉 (a), (b), (d)는 투입한 몰수는 동일하나, 산 촉매 종류 및 몰 농도에서 차이를 두었다. 그리고 (c)는 대조군과 동일한 농도이지만 중합 반응에서의 산 촉매 몰수가 적다.

Figure 1는 네 개의 샘플에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼에 나타나 있는 흡수 peak 들은 물질 표면 및 내부에 존재하는 화학 결합을 보여준다. 해당 스펙트럼은 표면 개질된 실리카 에어로겔의 전형적인 특성을 잘 반영하고 있다. 가장 기본적인 Si-O-Si 결합은 FT-IR의 1100 cm⁻¹ 부근에서 높은 peak의 형태로 나타나 있다. 해당 샘플들이 공통적으로 실리카로 구성된 물질이므로, 높은 peak로 표현되는 것이다. 그리고 800 cm⁻¹과 2900 cm⁻¹의 영역에서 나타나는 각각의 peak는 Si-C 및 C-H 결합이 존재함을 보여준다.^{20, 21)} 이는 해당 시료가 표면에 소수성을 지니고 있음을 나타낸다. 관련 반응식을 아래에 제시하였다.



즉, 최종 생성물이 되기 전 습윤겔의 시료의 표면에 존재하고 있는 실란올 그룹이 표면 개질제인 TMCS와 서로 반응하여 소수성 그룹을 형성하였음을 알 수 있다.²²⁾ 그러나 이러한 소수성 반응은 완전하게 진행되지 않아 Si-OH 결합에 의한 흡수 peak 역시 존재하게 된다. 이러한 실란올에 의한 peak는 900 cm⁻¹ 근방에서 관찰된다.

Figure 2는 각 샘플의 기공 크기 분포에 대한 그래프이며, Table 2는 각 샘플의 물성을 정리한 표다. 기공의 균질도는 기공 크기 분포 그래프를 통해 파악할 수 있는데, 특정한 기공 지름에서의 그래프가 좁고 높게 나타날수록 해당 물질의 기공 크기는 균질하다고 판단할 수 있다. 이는 지름에 대한 기공 부피의 변화율 (dV/dD)의 정도를 근거로 하여 알 수 있다. 즉, dV/dD가 클수록 해당 지름 값을 지닌 기공의 부피가 크다는 의미가 된다. 앞서 언급한 바와 같이 (a)는 염산을 산 촉매로, (b)는 황산을 산 촉매로

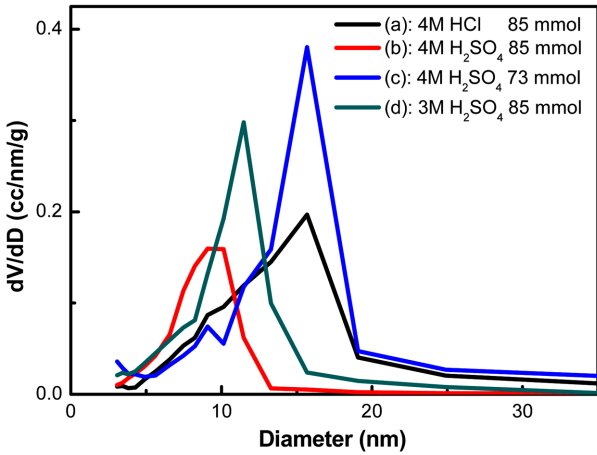


Fig. 2. Pore size distributions of samples prepared by various condition of acid catalysts: (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol.

하여 제조된 물유리 기반 실리카 에어로겔인데 (a)의 그래프는 기공 지름 15 nm 부근에서 최고점을 가지고, (b) 그래프는 약 10 nm의 기공 지름에서 최고점을 지닌다. dV/dD가 0.1 cc/nm/g 이상인 기공 분포 그래프 내 지름의 범위를 비교할 때, (b)가 약 2.7 nm이고 (a)가 약 5.5 nm로 (b)가 (a)보다 좁다. 그리고 dV/dD의 최대값을 비교해보면 (a)는 0.19 cc/nm/g이고 (b)는 0.13 cc/nm/g으로 (a)보다 (b)가 더 높다. 또한 Table 2에 제시된 (a)와 (b)의 물성을 비교해보면 (a)의 경우 기공 부피 2.20 cc/g, 기공률 92.53%이므로 0.83 cc/g의 기공 부피, 86.3%의 기공률을 지닌 (b)보다 높다는 것을 알 수 있다. 즉, (a)와 (b) 모두 산 촉매 농도 및 몰수는 동일하지만 염산을 첨가할 때보다 황산을 첨가할 시 발열이 더 크게 일어나므로 이로 인해 겔화 속도가 증가하게 되고, 급속한 겔화로 인해 siloxane 결합이 동시다발적으로 빠르게 증가하여 습윤겔 내부의 기공이 차지하는 부피가 감소하였으므로 기공률 역시 저하된 것이다. (c)는 dV/dD가 0.1 cc/nm/g 이상 값을 지니는 지름의 범위가 약 6 nm인 것에 비해 dV/dD 최고점은 0.38 cc/nm/g으로, 기공 분포가 좁고 균질한 양상을 보인다. (c)의 경우 (a), (b)와 동일한 농도의 황산을 이용하였으나 몰수가 상대적으로 더 적으므로 발열이 감소하여 안정된 겔화 속도로 중합 반응이 진행되었고, 따라서 기공 균질도가 높은 에어로겔이 형성되었다. Table 2를 통해 (c)의 물성을 확인해보면 기공 부피는 3.10 cc/g으로 가장 크고, 기공률 역시 96.1%로 해당 특성이 샘플들 중 가장 우수하다는 것을 파악할 수 있다. (d)의 경우 dV/dD가 0.1 cc/nm/g 이상 값을 지니는 지름의 범위는 약 4.5 nm인 것에 비해 dV/dD의 최고점은 0.29 cc/nm/g이다. (c)에 비해 dV/dD의 최고점이 0.09 cc/nm/g 가량 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 이는 (d)의 중합 반응에서 3M 황산을 이용하였으나, 몰수를 동일하게 설정하기 위해 투

Table 2. Pore-structural properties of different silica aerogels: (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)
Specific surface area (m ² /g)	394	350	516	418
Pore volume (cc/g)	2.20	0.83	3.10	1.91
Average Pore diameter (nm)	22.3	9.48	24.1	18.3
Porosity (%)	92.53	86.3	96.1	94.5

입량을 증가시킨 것이 주된 원인이라고 할 수 있다. 즉 (d)의 경우 산 촉매의 몰수를 동일하게 설정한 대신 중합 반응에서 투입된 물의 양 역시 증가하여 황산에 의한 발열의 영향은 상쇄시킬 수 있었으나 나머지 샘플보다 습윤겔 상태에서의 부피는 더 증가하였고, 따라서 Si-O-Si 간 결합이 불안정하게 형성되었을 것으로 유추할 수 있다. 이는 건조 과정에서 기공의 크기 분포에 상당한 영향을 끼치게 된다. 외부에서 투입되는 열로 인해 습윤겔 내부 용매가 기화하면서 용매의 모세관력이 기공에 작용하게 되고, 이로 인해 기공을 형성하고 있는 주위 Si-O-Si 결합에 힘이 가해져 건조 시 기공의 부분적인 붕괴가 초래되므로 (c)에 비해 비교적 감소한 물성을 지니게 된다. 이는 Table 2에서 (d)의 기공 부피가 1.91 cc/g이고 기공률은 94.5%라는 점에서 확인할 수 있다.

Figure 3에는 각 샘플에 대한 질소 기체의 흡·탈착 등온 그래프를 나타내었다. 질소 기체를 각 실리카 에어로겔의 표면에 흡·탈착시켜 비표면적을 측정하는 방법으로, 샘플 표면에 존재하는 질소 기체 원자의 개수를 파악하여 비표면적을 파악하는 것이다. 본 측정에 의한 정량적인 결과가 Table 2에서 각 샘플의 비표면적 값으로 정리되어 있다. (a), (b), (c), (d)의 그래프 모두 type IV의 흡·탈착 등온 그래프를 나타내고 있으며, 이는 기공의 지름이 2-50 nm인 시료에서 나타나는 곡선이다. 따라서 이로부터

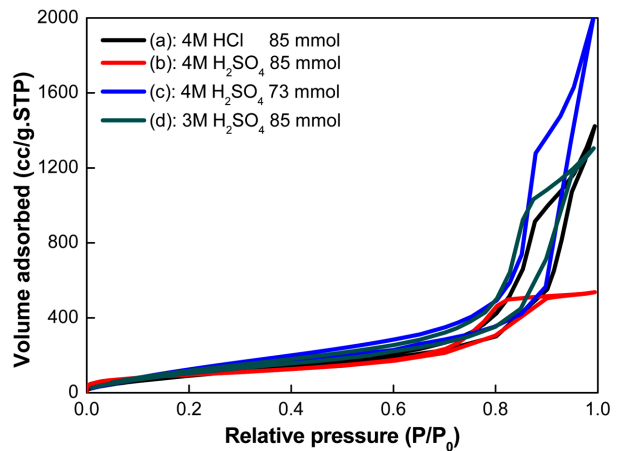


Fig. 3. N₂ absorption-desorption isotherms of samples prepared by various condition of acid catalysts: (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol.

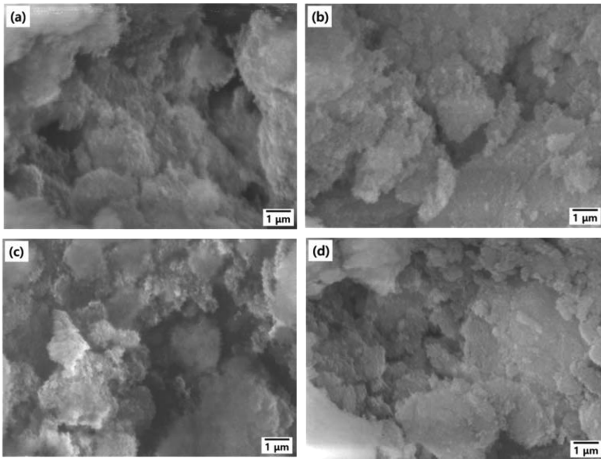


Fig. 4. SEM images of (a) 4M HCl 85 mmol, (b) 4M H₂SO₄ 85 mmol, (c) 4M H₂SO₄ 73 mmol, and (d) 3M H₂SO₄ 85 mmol.

해당 샘플들이 메조포러스 구조를 갖는 물질이라는 것을 알 수 있다.²³⁾ 흡·탈착 그래프가 이루는 면적은 샘플의 비표면적을 의미하므로 비표면적은 (d)가 가장 크고, (b)가 가장 작다. (b)에 해당하는 그래프의 경우 상대 압력 증가에 따른, 시료의 질량 대비 흡수되는 질소 기체의 부피량이 타 샘플에 비해 현저히 낮다는 것을 알 수 있다. 즉, (a), (b), (c), (d) 각각의 비표면적 넓이는 394 m²/g, 350.1 m²/g, 516.5 m²/g, 461.3 m²/g이다. 즉, 동일 농도 및 동일 물수의 황산을 투입하여 최종 제조된 (b)가 비표면적이 가장 작음을 알 수 있다. 또한 투입량을 증가시키되 산 촉매 물수를 맞춘 (d)는 (a)와 (b)보다는 비표면적이 크지만, 물수를 적게 투입시킨 (c)보다는 비표면적이 작음을 알 수 있다.

(a), (b), (c), (d)에 해당하는 각각의 샘플에 대한 SEM 사진은 차례대로 Fig. 4에 제시되어 있으며 (a)가 (b)보다 입자의 크기가 작고 비교적 더 균등하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 평균 입자 크기를 비교해보면 (a)는 133±15 μm이고, (b)는 181±20 μm이다. 반면 Fig. 4(c)를 보면 작은 입자들이 모여 있으며, 또한 입자의 크기가 서로 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 알 수 있다. (c)의 평균 입자 크기는 111±9 μm이다. 이에 비해 Fig. 4(d)의 경우, 이미지 상으로는 (c)의 표면과 큰 차이가 없어 보이나 117±12 μm 입자로 크기 차이를 나타내고 이로부터 Fig. 2와 같은 기공의 크기 차이가 발생하게 된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 산 종류 및 첨가량에 따른 물유리 기반 실리카 에어로겔의 기공 구조의 차이를 연구하였다. 산 촉매의 종류가 다르지만 농도 및 투입량은 같을 경우, 염산을 투입한 경우가 최종 생성물의 비표면적이 394 m²/g, 기공 부피는 2.20 cc/g, 기공률은 92.53%로 황산을 투입하여 합성한 생성물보다 물성이 우수함을 알 수 있었다. 기

공의 염산 촉매와 동일한 물 농도와 투입량의 황산을 이용할 경우, 비표면적 비표면적이 350 m²/g, 기공 부피는 0.83 cc/g, 기공률은 86.3%이다. 이는 황산을 투입할 시 염산을 투입한 경우보다 발열의 정도가 높아 겔화 속도가 급격하게 증가하기 때문에 생기는 현상으로 추측된다. 또한 황산의 농도를 낮추는 대신 물수를 유지하여 황산용액 산 촉매 반응에 투입할 시 기공의 크기가 1.91 cc/g의 값을 나타내었다. 이는 상대적으로 묽은 황산을 이용하여 중합 반응을 진행하였으므로 습윤겔 내 Si-O-Si의 결합이 제대로 형성되지 못해서 건조 시 수축이 많이 일어났기 때문에 기공 크기의 증가 폭이 작게 된 것이다. 마지막으로 농도를 유지한 채 황산의 물수를 감소시켜 최종적으로 제조된 물유리 기반 실리카 에어로겔은 비표면적, 기공 부피, 기공률 등의 물성이 향상되었다. 물수를 적게 하였으므로 중합 반응의 속도는 느려져 상대적으로 겔화 시간은 증가하였으나, 습윤겔 내부 비이온수의 물분율은 감소하여 Si-O-Si 결합은 상대적으로 강해졌다. 따라서 건조 과정 중 기공이 무너지는 정도가 감소하여 96.1%의 기공률을 가지고 비표면적 역시 516 m²/g으로 크게 증가하였다. 또한 기공의 크기 분포도 비교적 균질한 결과가 나타났다. 이는 특정한 산 촉매 농도 및 투입량에서 겔화 속도는 지연되지만, 그만큼 겔화가 안정하게 진행되면서 기공의 크기 분포가 균일해지기 때문이다. 최종적으로 산 촉매에 따른 최종 생성물의 물성 차이가 존재하며, 염산 대신 황산을 이용하여 물성이 우수한 물유리 기반 실리카 에어로겔을 제조할 수 있음을 알았다.

감사의 글

이 논문은 미래창조과학부·산업통상자원부가 공동 지원한 ‘나노융합2020사업(www.nanotech2020.org)’으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다(과제명: 보냉재용 초단열 에어로겔 복합 발포체 상용화 개발).

References

1. A. S. Dorcheh, and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal of Materials Processing Technology*, 199(1), 10 (2008).
2. M. Schmidt, and F. Schwertfeger, "Applications for silica aerogel products", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 364 (1998).
3. J. Fricke, and T. Tillotson, "Aerogels: production, characterization, and applications", *Thin solid Films*, 297(1), 212 (1997).
4. M. A. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, "Aerogels Handbook", 104, Springer, New York (2011).
5. J. L. Gurav, A. V. Rao, A. P. Rao, D. Y. Nadargi, and S. D. Bhagat, "Physical properties of sodium silicate based aerogels prepared by single step sol-gel process dried at ambient pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 397 (2009).

6. P. M. Shewale, A. V. Rao, and A. P. Rao, "Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels", *Applied Surface Science*, 254(21), 6902 (2008).
7. Z. Shao, F. Luo, X. Cheng, and Y. Zhang, "Superhydrophobic sodium silicate based silica aerogel prepared by ambient pressure drying", *Materials Chemistry and Physics*, 141(1), 570 (2013).
8. A. J. Hunt, "Light scattering for aerogel characterization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 303 (1998).
9. A. V. Rao, A. P. Rao, and M. M. Kulkarni, "Influence of gel aging and $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio on Non-Crystalline Solids, 350, 224 (2004).
10. H. Omranpour, and S. Motahari, "Effect of processing conditions on silica aerogel during aging: Role of solvent, time and temperature", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379(1), 7 (2013).
11. D. J. Suh, T. J. Park, J. H. Sonn, and J. C. Lim, "Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by NH_4OH and NH_4F catalyzed sol-gel process", *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1473 (1999).
12. B. Karakuzu, T. M. Temel, S. Yucel, P. Terzioglu, and Y. Elamis, "Effect of acid type and gelation pH on the structural properties of silica aerogels prepared by use of rice hull bio-silica", *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 34(2), 175 (2016).
13. M. A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G. M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, and F. Ehrburger-Dolle, "Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285(1), 1 (2001).
14. U. K. Bangi, A. V. Rao, and A. P. Rao, "A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient pressure drying", *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 1 (2008).
15. S. Smitha, P. Shajesh, P. R. Aravind, S. Rajesh Kumar, P. K. Pillai, and K. G. K. Warriar, "Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels", *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1), 286 (2006).
16. P. B. Sarawade, J. K. Kim, A. Hilonga, and H. T. Kim, "Influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4), 1301 (2010).
17. P. H. Tewari, A. J. Hunt, and K. D. Lofftus, "Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels", *Materials Letters*, 3(9), 363 (1985).
18. U. K. Bangi, I. K. Jung, C. S. Park, S. Baek, and H. H. Park, "Optically transparent silica aerogels based on sodium silicate by a two step sol-gel process ambient pressure drying", *Solid State Sciences*, 18, 50 (2013).
19. S. Haereid, J. Anderson, M. A. Einarsrud, D. W. Hua, and D. M. Smita, "Thermal and temperal aging of TMOS-based aerogel precursors in water", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185(3), 221 (1995).
20. K. Y. Lee, H. N. R. Jung, D. B. Mahidik, and H. H. Park, "Characterization of Mechanical Property Change in Polymer Aerogels Depending on the Ligand Structure of Acrylate Monomer", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(3), 15 (2016).
21. D. B. Mahidik, H. N. R. Jung, Y. K. Lee, K. Y. Lee, and H. H. Park, "Elastic and Superhydrophobic Monolithic Methyltrimethoxysilane-based Silica Aerogels by Two-step Sol-gel Process", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(1), 35 (2016).
22. S. W. Hwang, T. Y. Kim, and S. H. Hyun, "Effect of surface modification conditions on the synthesis of mesoporous crack-free silica aerogel monoliths from waterglass via ambient-drying", *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1), 295 (2010).
23. P. He, X. D. Gao, X. M. Li, Z. W. Jiang, Z. H. Yang, C. L. Wang, and Z. Y. Gu, "Highly transparent silica aerogel thick films with hierarchical porosity from water glass via ambient pressure drying", *Materials Chemistry and Physics*, 147(1), 70 (2014).