

SONOGEL의 제조 및 저온 초임계 건조를 통한 실리카 에어로겔의 합성

국승원, 곽 현, 신희용, 배성렬*
한양대학교 화학공학과
(bae5272@hanyang.ac.kr*)

Manufacture of sonogels and synthesis of silica aerogels by supercritical drying

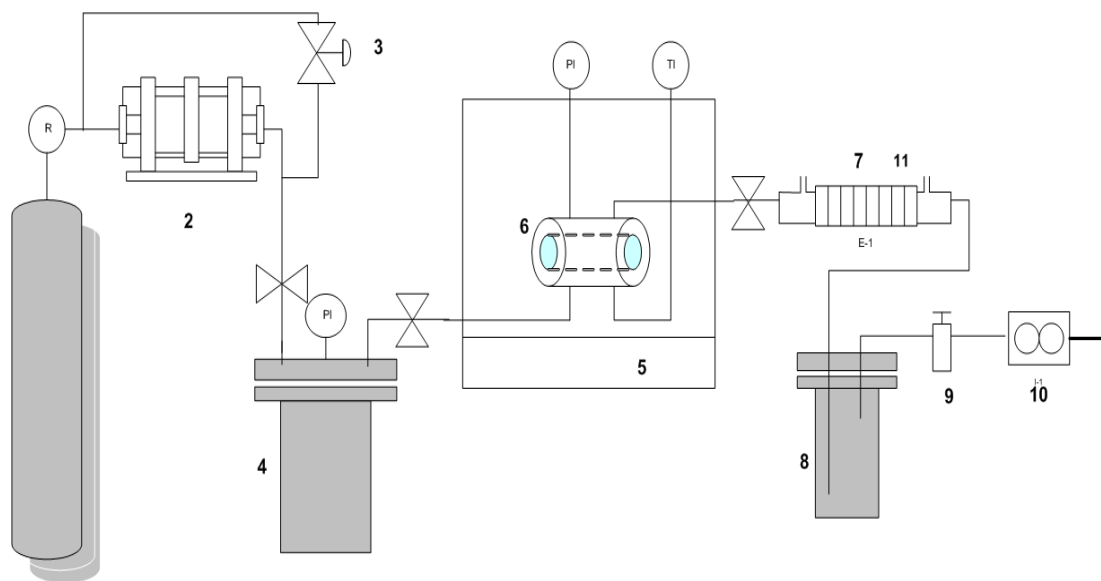
Seung-won Kuk, Hyun Kwak, Hee-Yong Shin, Seong-Youl Bae*
Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University
(bae5272@hanyang.ac.kr*)

서론

시대의 흐름과 함께 정보, 통신, 그리고 건축 부문 등의 발전과 더불어 새로운 재료를 찾게 되었고 이러한 흐름에 맞춰 무기계 에어로겔이 새로운 신소재로 주목받게 되었다. 무기계 에어로겔은 저밀도, 고 다공성, 투명성, 넓은 표면적 등의 특성으로 인해 초 단열이 요구되는 분야, 촉매의 담체, 고 에너지 물리등의 분야에 높은 응용잠재력을 갖고 있다. 에어로겔은 졸-겔 공정을 이용하여 습윤겔을 제조한 후 초임계 건조하여 얻어지는 소재이다. 습윤겔을 제조 하는 방법으로 졸-겔법이 흔히 이용되는데 졸-겔법은 금속의 유기 및 무기 화합물의 용액을 겔화시키고, 겔의 열처리를 통하여 산화물 고체를 제조하는 방법으로 섬유, 필름, 분말 및 단일체 등의 제조가 가능한 저온 합성법으로 다결정체 및 균일하면서 순수한 재료를 만들 수 있는 장점을 가진 방법이다. 하지만 겔화 하는데 시간이 너무 걸리고 생성된 겔 체의 특성의 차이가 큰 단점이 있다. Sonogels은 일반 졸-겔 공정에 비해 겔화 시간이 짧고 알코올을 가하지 않은 상태에서 가수분해 및 축중합이 가능하며 (-OH)기가 적게 되어 에어로겔 합성시 친수성을 덜 띄게 된다. 본 연구에서는 초음파를 이용한 Sonogels 을 제조한 후 초임계 CO₂를 이용 · 건조를 통해 에어로겔을 제조하였다. 에어로겔은 일반 Xerogels 과는 달리 응축 정도가 미약하여 넓은 비표면적을 가진 동시에 pore size 및 pore volume을 유지하게 된다. Sonogel 공정에서의 여러 변수들 중 TEOS(Tetraethylorthosilicate)와 H₂O의 몰비를 제어하여 반응조건을 최적화시켰다.

실 험

실리카 알콕사이드로는 TEOS(Aldrich)를 사용하였고 TEOS의 반응기인 에톡시기와의 반응을 위하여 증류수(DI-WATER)를 사용하였다. 술의 pH를 조절하기 위해서 HCl 및 NH_4OH 를 사용하였다. Sonogel제조에 있어 우선 물과 TEOS 비를 4, 8, 12, 16, 20, 24인 용액을 준비하였다. 그 후 가수분해를 촉진 시키기 위해 HCl를 이용하여 용액을 pH2상태로 만들고 초음파를 50°C 의 상태에서 60분간 반응시켰다. 다음으로 균질화된 용액에 NH_4OH 을 pH4.5 까지 가하여 축중합 반응을 활성화 시켜 실리카겔을 제조하였다. 제조된 실리카겔을 50°C 로 24시간 ageing 한 후 BET로 표면적 및 pore volume를 측정하여 제조된 실리카 겔에 대한 특징을 조사하였다. 다음으로 제조된 Sonogels을 24시간 메탄올로 치환시켰다. 치환된 하이드로겔을 View cell 반응기에 넣은 후 메탄올을 채웠다. Air bath의 온도를 40°C 로 승온 후 유지 시켰다. 온도를 유지시킨 상태에서 gas booster를 사용하여 이산화탄소를 가압하여 100bar로 유지시켰다. 40°C , 100bar의 초임계 이산화탄소 조건에서 하이드로겔을 수 시간 건조 후 압력을 상압으로 감압하고 온도를 상온으로 감온시켜 에어로겔을 제조하였다. Fig. 1.에 초임계건조장치의 개략도를 도시하였다.



- | | | | | | |
|----|--------------------------|-----|--------------------------|-----|---------------------|
| 1: | CO₂omb | 6: | view cell reactor | 11: | heating band |
| 2: | gas booster | 7: | condenser | | |
| 3: | BPR | 8: | separator | | |
| 4: | buffer | 9: | metering valve | | |
| 5: | air bath | 10: | flow meter | | |

Fig. 1. Schematic diagram of supercritical drying apparatus.

결과 및 고찰

Nanoporous sonogel을 합성하기 위해 TEOS를 출발물질로 하여 초음파를 이용한 졸-겔법으로 실리카 모노머인 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 를 생성시키고 성장응집에 의해 하이드로겔을 합성한 후 초임계 건조하여 실리카 에어로겔을 제조하였다. 다른 반응 변수들을 고정시킨 후 H_2O 와 TEOS 몰비를 제어하였다. Table 1에 H_2O 과 TEOS의 molar ratio에 따른 BET 측정 결과를 나타내었다. 표면적 및 Pore Volume값은 molar ratio가 증가함에 따라 4에서 12까지는 표면적이 증가하다가 12에서 24사이에 감소함을 알 수 있었다. H_2O 과 TEOS의 molar ratio외의 반응변수인 온도, pH에 따른 Sonogel의 특성변화 및 초임계 건조 후 에어로겔과 일반건조한 제로겔의 Pore volume을 비교할 계획이다.

Table 1. BET measurement.

	Surface Area(sq. m/g)	Pore Volume(cc/g)
(H_2O /TEOS) molar ratio 4	540.45	0.2722
(H_2O /TEOS) molar ratio 12	647.42	0.3252
(H_2O /TEOS) molar ratio 24	429.25	0.2180

참고 문헌

- [1] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., "Sol-Gel Science" , Academic Press, CA(1990).
- [2] Hunt, A.J. and Russo, R.E., J. of Non-Cryst. Solids, **86**, 219(1986).
- [3] Kistler, S.S., Nature, **127**,741(1931).
- [4] Lim. J.G., Koh. Y. P., Lee. K. H. and Rhee. S. W. "Manufacture of Silica Glass by Sol-Gel Process I. Manufacture of sonogels", J. of the Korean Institute of Chem. Eng., **30**(6), 657-663(1992).
- [5] Ahn. S. H., Kim. S. Y., Lee. K. H. , Bae. S. Y. , and Yoo. K. P.
" Manufacturing Ultraporous Transparent Aerogel from Water Glass by Sol-Gel Processing and Supercritical Drying" J. of the Korean Institute of Chem. Eng., **35**(4), 552-556(1997).