



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139900
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
C01B 33/159 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0034148
(22) 출원일자 2023년03월15일
심사청구일자 2023년03월15일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호
김경선
경기도 성남시 분당구 판교공원로3길 18-1, 1층
남기선
인천광역시 남동구 소래역로 93 넷마을신영지웰아파트 906동 2002호
(74) 대리인
이익배

전체 청구항 수 : 총 5 항

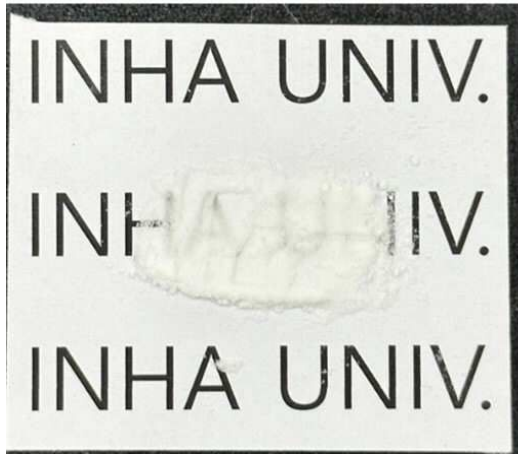
(54) 발명의 명칭 투광성이 향상된 구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법

(57) 요약

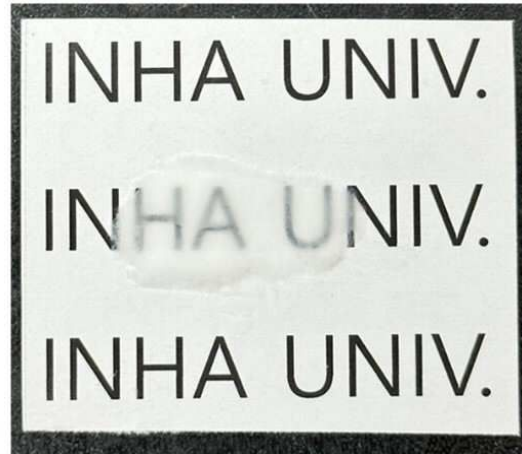
본 발명은 작업성 및 흐름성이 우수하고 높은 기공특성과 투광성을 가지는 구형의 실리카 에어로겔 분말의 제조 방법에 관한 것으로서, 물유리용액, 비수계 용매, 겔화제, 계면활성제를 포함하는 균일한 물유리 액적을 제조한 뒤 고온에서 겔화를 유도함으로써 물유리 액적 전체에 걸쳐 균일한 겔화가 가능하도록 하였다. 본 발명의 제조공정에 의하면 저밀도, 고기공부피, 고열전도도, 고투광성을 가지는 구형의 실리카 에어로겔 분말을 제조할 수 있으며, 단열재, 흡착제, 촉매담체, 흡음제 등에 적용될 수 있다.

대표도 - 도3

비교예 2



실시예 6



(52) CPC특허분류

C01P 2004/32 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711179745

과제번호 2022R1A2C1006547

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 초다공성 에어로겔 기반 나노구조 복합 전극 및 3차원 공간 활용형 anode-free 전고체 전지 개발

기 여 율 0.4/1

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711190281

과제번호 2020R1A5A1019131

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 에어로겔소재연구센터

기 여 율 0.6/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

물유리, 중화제, 겔화제를 혼합하여 실리카 졸 상태의 물유리 혼합용액인 제1 혼합용액을 준비하고,
비극성 유기용매에 계면활성제를 혼합한 제2 혼합용액을 준비하고,
준비된 제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 친수성 물유리 에멀전을 형성하고,
상기 에멀전을 가열하여 겔화 공정을 진행하고 습윤 실리카 겔을 형성하고,
상기 실리카 겔에 대해 용매치환하고 표면개질제를 첨가하여 실리카 겔 표면을 소수화하고,
표면 개질을 통해 소수화된 실리카 겔을 세척하고 건조하는 단계를 포함하며,
제2 혼합용액에 사용하는 비극성 유기용매는 헥산, 자일렌, 펜탄, 톨루엔 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용되며, 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액을 혼합 시 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 5:5 ~ 3:7의 범위이고,
제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 얻어지는 친수성 에멀전의 겔화 공정은 상기 에멀전을 50℃ ~ 90℃의 온도로 가열하여 실리카 졸을 겔화시키는 것을 특징으로 하는
구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
중화제는 아세트산을 물유리용액에 포함된 물유리에 대해서 몰비로 1.2 ~ 1.5배 첨가하는 것을 특징으로 하는
구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
겔화제는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하며, 물유리 혼합용액에서 물유리 대비 중량비로 1.2 ~ 1.5배의 겔화제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
제2 혼합용액에서, 친수형 유화를 위해 HLB(hydrophille-lipophile-balance)값이 낮은 계면활성제로서 sorbitan trioleate(SPAN85), sorbitan tristearate (SPAN65), Propylene glycol monostearate, Glycerol monostearate, sobitan monooleate(SPAN80), sobitan monostearate(SPAN60) 중에서 어느 하나 또는 두개 이상을 혼합하여 사용하며, 상기 계면활성제는 비극성 유기용매 대비 중량비로 3.0 ~ 9.0%의 범위로 첨가하는 것을 특징으로 하는 구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제1 혼합용액의 물유리의 농도는 5% 이상 12% 이하로 희석하여 사용하며, 물유리 농도가 8% 이상인 경우에는 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 4:6 ~ 3:7의 범위로 비극성 용매의 비율을 높이는 것을 특징으로 하는 구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구형 실리카 에어로겔 분말의 제조방법에 관한 것으로 계면활성제, 중화제, 겔화제를 포함한 물유리 용액을 출발원료로 사용하며 가열 공정으로 실리카 겔을 형성하여 물성이 우수하고 균일한 구형의 투광성 실리카 에어로겔을 제조할 수 있다.

배경 기술

[0003] 실리카 에어로겔은 나노 크기의 실리카 입자가 3차원 망목구조를 형성한 실리카의 일종으로서, 기공율이 90% 이상의 초다공성 소재이다. 실리카 에어로겔은 다공성으로 인하여 낮은 열전도도, 굴절율, 유전상수 등의 특징을 가지고 있으며, 건축 및 산업용 단열제, 흡착제, 각종 담체, 저유전코팅막, 반사방지막 등 다양한 분야에 활용되고 있다.

[0004] 실리카 에어로겔은 모노리스(monolith) 또는 분말(powder) 형태로 제조되며, 분말의 경우 용기 내에 충전하여 사용하거나 섬유 등과의 복합화를 통해 블랭킷(blanket) 또는 시트(sheet) 형태로 제조할 수 있다.

[0005] 일반적으로 실리카 에어로겔 분말은 실리카 습윤겔을 제조한 뒤, 이를 상압 또는 초임계 조건에서 건조한 뒤 분쇄하여 원하는 사이즈를 갖는 에어로겔 분말을 제조하게 된다. 그러나 실리카 에어로겔은 밀도가 매우 낮기 때문에 분쇄 및 분급과정에서 분진이 발생하기 쉽고, 원하는 사이즈로 제어하기 위해서는 긴 분쇄시간과 노력이 필요하다.

[0006] 대한민국 등록특허 제10-1955314호에서는 에어로겔 분말의 사이즈 제어가 용이하고 분말의 흐름성을 향상시킴으로써 분말 충전율을 높이고 작업 시 발생하는 분진을 억제함으로써 실리카 에어로겔의 상품성을 개선하기 위한 새로운 공정을 제안하였는데, 물유리용액을 출발원료로 하고 에멀전법을 이용하여 구형도가 우수한 실리카 에어로겔 분말을 제조하였다. 그러나 상기 특허는 구형도 향상과 에어로겔의 제조 시간 단축에 최적화되어 있었기 때문에 에어로겔 분말의 탭밀도, 기공 부피, 투광성 등의 특성이 기존 제품에 비해서 떨어지는 단점이 있었다. 특히 물유리를 원료로 하는 실리카 에어로겔 분말 합성 과정에서 실리카 에어로겔의 특성을 좌우하는 핵심 공정은 겔화 공정이며, 실리카 졸의 겔화는 물유리용액에 겔화제를 첨가함으로써 개시되는데 이 과정에서 겔화제가 물유리 용액 내에서 불균일하게 분포할 수 있고 이는 에어로겔 분말의 불균일성을 초래하는 중요한 원인이 되었다.

[0007] 이에 발명자는 상기 문제점을 극복하기 위해서 연구한 결과, 구형도를 유지하면서 실리카 에어로겔의 특성을 향상시킬 수 있는 신규 실리카 에어로겔 분말 제조방법을 발명하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 우수한 특성의 구형 실리카 에어로겔 분말을 제공하는 것이다.

[0010] 구체적으로 본 발명의 기술적 과제는 실리카 에어로겔 제조 공정을 변화시켜저밀도, 고기공율, 저열전도도, 고투광성을 갖는 구형 실리카 에어로겔 분말을 제공하는 것이다.

[0011] 이를 위하여 본 발명의 세부적인 기술적 과제는 실리카 에어로겔 제조 과정에서 특히 겔화 공정을 제어하여 고품질의 구형 실리카 에어로겔 분말을 제조하는 것이다.

[0012] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 물유리, 중화제, 겔화제를 혼합하여 실리카 졸 상태의 물유리 혼합용액인 제1 혼합용액을 준비하고, 비극성 유기용매에 계면활성제를 혼합한 제2 혼합용액을 준비하고, 준비된 제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 친수성 물유리 에멀전을 형성하고, 상기 에멀전을 가열하여 겔화 공정을 진행하고 습윤 실리카 겔을 형성하고, 상기 실리카 겔에 대해 용매치환하고 표면개질제를 첨가하여 실리카 겔 표면을 소수화하고, 표면 개질을 통해 소수화된 실리카 겔을 세척하고 건조하는 단계를 포함하며, 제2 혼합용액에 사용하는 비극성 유기용매는 헥산, 자일렌, 펜탄, 톨루엔 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용되며, 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액을 혼합 시 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 5:5 ~ 3:7의 범위이고, 제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 얻어지는 친수성 에멀전의 겔화 공정은 상기 에멀전을 50℃ ~ 90℃의 온도로 가열하여 실리카 졸을 겔화시키는 것을 특징으로 하는 구형 실리카 에어로겔 분말 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 중화제는 아세트산을 물유리용액에 포함된 물유리에 대해서 물비로 1.2 ~ 1.5배 첨가하는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명에 있어서, 겔화제는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하며, 물유리 혼합용액에서 물유리 대비 중량비로 1.2 ~ 1.5배의 겔화제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 제2 혼합용액에 혼합되는 계면활성제는 sorbitan trioleate(SPAN85), sorbitan tristearate (SPAN65), Propylene glycol monostearate, Glycerol monostearate, sobitan monooleate(SPAN80), sobitan monostearate(SPAN60) 중에서 어느 하나 또는 두개 이상을 혼합하여 사용하며, 상기 계면활성제는 비극성 유기용매 대비 중량비로 3.0 ~ 9.0%의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명에 있어서, 물유리의 농도는 5% 이상 12% 이하로 희석하여 사용할 수 있는데, 물유리 농도가 8% 이상인 경우에는 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 4:6 ~ 3:7의 범위로 비극성 용매의 비율을 높이는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 물유리용액, 비수계 용매, 겔화제, 계면활성제를 포함하는 균일한 물유리 액적을 제조한 뒤 고온에서 겔화를 유도함으로써 물유리 액적 전체에 걸쳐 균일한 겔화가 가능하도록 하였다.

[0021] 이러한 공정으로부터 얻어지는 실리카 에어로겔 분말은 밀도가 낮고 기공 부피가 클 뿐만 아니라 입자 크기와 기공 구조가 매우 균일하여 낮은 열전도도와 높은 투광성을 나타낸다. 또한 1~1000 μm 범위에서 균일한 사이즈를 갖는 구형의 실리카 에어로겔 분말의 제조가 가능하다.

[0022] 본 발명에 의하면 저밀도, 고기공부피, 고열전도도, 고투광성을 가지는 구형의 실리카 에어로겔 분말을 제조할 수 있으며, 고품질의 단열재, 흡착제, 촉매담체, 흡음제 등에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 실리카 에어로겔 구형 분말 제조 공정도

도 2는 실시예 및 비교예의 실리카 에어로겔 구형 분말 및 표면 사진

도 3은 실시예 및 비교예의 실리카 에어로겔 구형 분말의 투광성 비교 사진

도 4는 실리카 에어로겔 구형 분말의 가시광선 투과율 비교 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 투광성이 향상된 실리카 에어로겔 구형 분말의 새로운 제조 방법을 제안한다.
- [0026] 본 발명에서는 실리카 에어로겔 제조 시 물유리 용액 전체에서 균일한 겔화 반응이 일어날 수 있도록 물유리 용액과 겔화제의 농도를 최적화함과 동시에 고온에서 겔화가 진행되는 공정을 제안하며, 이러한 겔화 공정의 적절한 제어로부터 저밀도, 고기공율, 저열전도도, 고투광성 등의 우수한 특성을 갖는 에어로겔 분말을 제조한다.
- [0027] 물유리를 이용한 실리카 에어로겔의 분말의 제조공정은 물유리용액에 중화제 및 겔화제를 순서적으로 투입하여 가수분해반응과 겔화반응을 유도함으로써 습윤 실리카 겔을 제조하는 공정과 상기 습윤 겔의 표면을 소수성화하는 용매치환 및 표면개질공정 그리고 용매 건조 과정으로 구성된다. 실리카 에어로겔 분말의 특성을 좌우하는 핵심 공정은 습윤겔 제조 공정 (겔화 공정)이며, 고품질의 실리카 에어로겔 분말을 제조하기 위해서는 겔화 공정을 적절하게 제어하는 것이 매우 중요하다.
- [0028] 기존에는 물유리용액에 중화제 및 겔화제를 순차적으로 또는 동시에 첨가하여 습윤겔을 제조하였다. 그러나 물유리용액에 겔화제를 투입하는 순간부터 겔화반응이 시작된다는 점을 고려하면 물유리용액에 겔화제를 혼합함으로써 겔화 반응을 유도하는 종래의 공정으로부터는 균일한 겔화 반응을 기대할 수 없다.
- [0029] 본 발명에서는 물유리, 중화제, 및 겔화제 등으로 구성된 균일한 물유리 혼합 용액을 제조하였으며, 물유리 혼합 용액이 상온에서는 자발적으로 겔화 반응이 일어나지 않도록 겔화제 농도, 중화제 물질, 중화제 첨가량, 비극성 용매의 함량 등 공정 조건을 제어하고 용액의 온도를 높일 경우 겔화 반응이 시작되어 용액전체에서 균일한 겔화가 일어나도록 하였다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 실리카 에어로겔 구형 분말 제조 공정을 보인 것이다.
- [0031] 먼저, 물유리, 중화제, 겔화제를 혼합하여 제1 혼합용액 (실리카 졸 상태의 물유리 혼합용액)을 준비한다. 이와 더불어 비극성 유기용매에 계면활성제를 혼합한 제2 혼합용액을 준비한다. 준비된 제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 친수성 물유리 에멀전을 형성한다. 이후 상기 에멀전을 가열하여 겔화 공정을 진행하고 습윤 실리카 겔을 형성한다. 다음으로, 상기 실리카 겔에 대해 용매치환하고 표면개질제를 첨가하여 에어로겔 표면을 소수화한다. 마지막으로, 표면 개질을 통해 소수화된 실리카 겔을 세척하고 건조하여 구형 실리카 에어로겔 분말을 완성한다.
- [0032] 물유리에 중화제 및 겔화제를 혼합하여 실리카 졸 상태의 제1 혼합용액을 준비하는 단계는 다음과 같다
- [0033] 본 발명의 일실시예에 있어서 물유리의 조성은 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ($n=2\sim4$) 외에 소량의 Fe_2O_3 로 되어 있고, 농도는 8~30% 일 수 있다. 고농도의 물유리를 사용할 경우 중화제 또는 겔화제를 첨가함에 따라서 물유리가 급속하게 또는 불균일하게 겔화될 수 있다. 따라서 물유리의 농도는 5% 이상 12% 이하로 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 5% 이하의 경우 실리카 에어로겔의 수율이 낮다는 단점이 있고, 12% 이상의 경우 겔화제에 의해서 급속한 또는 불균일한 겔화가 발생하기 쉽다.
- [0034] 본 발명에서 사용하는 중화제는 물유리 용액과 반응하여 염을 생성함으로써 물유리용액속에 포함된 나트륨을 제거하고 순수한 실리카 졸을 얻기 위해서 사용하는 물질이며 질산, 염산, 황산과 같은 강산과 아세트산과 같은 약산이 사용될 수 있는데, 강산의 경우 물유리용액의 pH가 빠르게 하강하므로 인하여 겔화가 급속하게 진행되는 반면, 아세트산과 같은 약산은 물유리용액의 pH 하강을 억제하면서 나트륨과 염을 생성하기 때문에 구형의 실리카 에어로겔 제조에 적합한 pH값 및 겔화시간을 확보할 수 있다. 상기 중화제는 물유리용액에 포함된 물유리에 대해서 몰비로 1.2배에서 1.5배를 첨가하는 것이 바람직하다. 1.2배 이하일 경우 나트륨을 완전하게 제거할 수 없고, 1.5배 이상인 경우 물유리용액의 pH를 과도하게 낮춤으로써 원치 않는 겔화를 유발할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 사용하는 겔화제는 암모니아, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 및 솔비톨로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 물 및 에어로겔과의 혼합성을 고려할 때 상기 친수성의 극성 유기용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 또는 부탄올 등과 같은 탄소수 1 내지 6의 1가 알코올계 용매인 것이 바람직하다.
- [0036] 물유리 혼합용액에서 겔화제는 물유리 대비 무게비로 1.2 ~ 1.5 배의 범위로 첨가한다. 겔화제의 양이 많을 경우 후속적인 가열 공정 전에 겔화가 발생할 수 있고, 겔화제가 적을 경우 가열 겔화 온도가 과도하게 높아지거

나 겔화 시간이 증가하여 생산효율이 감소하는 단점이 있다.

- [0037] 본 발명에 있어서 겔화제를 물유리에 미리 혼합하였는데 이를 통해 물유리와 균일한 혼합이 가능하며, 이와 달리 물유리를 에멀전 상태로 변화시킨 후 겔화제를 첨가하게 되면 겔화제가 물유리 액적과 균일하게 접촉하기 어렵게 된다. 또한, 본 발명은 물유리 혼합용액에서 물유리가 겔화제와 접촉하면 겔화가 발생하므로 상온에서 겔화가 일어나지 않도록 공정 조건을 제어하고 이후 열처리를 통해 겔화가 일어나도록 하여 균일한 겔화 반응이 가능하게 한다.
- [0038] 비극성 유기용매에 계면활성제를 혼합하여 제2 혼합용액을 준비하는 단계는 다음과 같다.
- [0039] 서로 섞이지 않는 두 액체가 다른 액체 속에 입자 형태로 균일하게 분산되어 있는 것을 유화(emulsion)라고 하며, 본 발명에서는 헥산, 펜탄, 톨루엔, 자일렌과 같은 비극성 유기용매가 연속상(continuous phase)을 이루고, 물유리가 비연속상(discontinuous phase) 입자(액적)를 형성하여 안정되게 분산된 친수형 water-in-oil 유화를 제조하고자 하며, 이를 위해서 다양한 종류의 계면활성제 또는 유화제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 유화의 종류에 따라서 최적의 계면활성제가 결정되는데, 본 발명에서 목적으로 하는 친수형 유화인 경우 HLB(hydrophilic-lipophile-balance)값이 낮은 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, sorbitan trioleate(SPAN85), sorbitan tristearate (SPAN65), Propylene glycol monostearate, Glycerol monostearate, sobitan monooleate(SPAN80), sobitan monostearate(SPAN60) 등의 계면활성제 중에서 어느 하나 또는 두개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0040] 상기 계면활성제는 비극성 유기용매 대비 중량비로 3.0 내지 9.0% 의 범위로 사용할 수 있으나 목적으로 하는 액적의 크기에 따라서 최적 함량은 변화할 수 있다. 계면활성제의 함량이 3.0% 이하인 경우 균일한 크기의 실리카 졸 액적을 제조하기 어려우며, 9% 이상일 경우 계면활성제간의 결합으로 생성되는 마이셀이 액적의 안정성을 해칠 수 있다. 한편, 액적의 사이즈가 작을수록 계면활성제의 함량이 높은 것이 유리하며, 액적의 사이즈가 클수록 계면활성제의 함량을 낮출 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 제2 혼합용액에 사용하는 용매는 물유리 혼합용액과 섞이지 않으면서 물유리 혼합용액의 pH를 변화하지 않고, 겔화 반응 후 실리카 습윤겔 입자가 안정하게 존재할 수 있는 비수계 용매인 비극성 유기용매를 사용하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 헥산, 자일렌, 펜탄, 톨루엔 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0042] 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액을 혼합하여 에멀전을 형성하는 단계는 다음과 같다.
- [0043] 실리카 졸 상태의 제1 혼합용액과 비극성 유기용매를 포함하는 제2 혼합용액은 강하게 혼합하여 친수성 에멀전을 형성한다. 물유리용액과 비극성 유기용매로부터 에멀전을 형성하기 위해서는 상기 두 용액을 강하게 혼합할 필요가 있는데, 혼합을 위해서는 마그네틱 스테러, 프로펠러형 교반기, 또는 호모지나이저(homogenizer)를 사용할 수 있으나, 액적사이즈의 균일성을 위해서는 호모지나이저를 사용하여 액적을 제조하는 것이 바람직하다. 액적의 사이즈는 교반기 또는 호모지나이저의 회전속도, 유화시간, 계면활성제의 함량 등에 의해 결정되므로 원하는 액적 사이즈를 얻기 위한 최적의 조건을 도출할 필요가 있다.
- [0044] 비극성 유기용매는 에멀전 제조 시 실리카 졸을 안정되게 분산시키는 연속상(continuous phase)의 역할을 할 뿐만 아니라 실리카 졸의 겔화를 억제하는 역할을 하는데, 비극성 유기용매의 양이 작을 경우 실리카 졸의 겔화가 발생할 수 있다. 따라서 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 5:5에서 3:7인 것이 바람직하다. 물유리 혼합용액의 양이 5 초과일 경우, 상기 물유리 혼합용액에서 실리카 졸의 불균일한 겔화가 발생할 수 있다. 한편, 물유리 혼합용액의 양이 3 미만일 경우 한번의 공정으로 얻을 수 있는 실리카 에어로겔의 양이 작아 효율적이지 못하다.
- [0045] 제1 혼합용액과 제2 혼합용액을 혼합하여 얻어지는 친수성 에멀전의 겔화 공정은 다음과 같다.
- [0046] 본 발명에서는 상기 에멀전을 가열하여 실리카 겔(습윤겔)을 형성하는 단계를 수행한다. 겔화는 50℃에서 90℃에서 이루어질 수 있다. 50℃ 이하인 경우 실리카 졸의 겔화반응이 완전하게 이루어지지 않을 수 있으며, 90℃ 이상인 경우 겔화반응이 과도하게 빠르게 진행될 수 있기 때문에 불균일한 겔화 또는 습윤겔 파괴 현상이 발생할 수 있다. 겔화시간은 겔화온도에 따라 변할 수 있다. 겔화온도가 높은 경우 겔화시간은 짧아질 수 있고, 겔화온도가 낮은 경우 겔화시간이 길어질 수 있다. 다만 실리카 습윤 겔 내부의 망목구조의 균일성 및 안정성을 위해서는 겔화시간을 최소 1시간 이상 유지할 필요가 있다.
- [0047] 겔화 공정을 통해 얻어진 실리카 겔에 대해 용매치환하고 표면개질제를 첨가하여 실리카 겔 표면을 소수화하는

단계는 다음과 같다.

- [0048] 겔화를 통해 얻어진 실리카 습윤겔은 기공이 물로 채워져 있으며 이후 건조 공정에서 기공수인 물을 제거하게 되는데, 물은 기화되면서 강한 표면장력으로 인하여 실리카의 기공을 수축시키거나 심하면 기공구조의 붕괴 또는 균열이 생겨날 수 있다. 따라서 다공성 실리카 에어로겔을 제조하기 위해서는 상기 습윤겔의 기공에 있는 물을 표면장력이 작은 용매로 치환할 필요가 있으며 이와 동시에 실리카 표면의 수산기를 소수성 관능기로 치환해야 한다.
- [0049] 치환되는 용매로는 친수성을 갖는 극성용매가 유리한데, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올과 같은 1가 알코올 또는 글리세롤, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸글리콜, 디프로필렌글리콜과 같은 다가 알코올 및 이들 중 하나 이상의 혼합물을 포함하는 알코올계 용매를 사용할 수 있다.
- [0050] 또한 실리카 입자의 표면은 수산기(OH-)가 결합하고 있고, 건조 후 실리카 표면에 존재하는 수산기로 인하여 실리카 에어로겔은 친수성 표면을 갖게 된다. 친수성 에어로겔은 사용 중 대기 중의 수분을 흡수할 수 있으며 열전도율 등 에어로겔 본연의 특성이 손상될 수 있다. 따라서 실리카 에어로겔의 표면은 소수성 관능기로 치환할 필요가 있다.
- [0051] 표면개질제로는 헥사메틸디실란(HMDS), 에틸트리메톡시실란(ETES), 트리메톡시실란(TMS), 트리에틸에톡시실란(TEES), 메틸트리메톡시실란(MTMS), 에틸트리메톡시실란(ETMS), 트리메틸클로로실란(TMCS), 및 트리에틸클로로실란(TECS)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0052] 표면개질제는 헥산, 펜탄, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 용매 혼합물에 용해하여 사용하며, 표면개질제의 농도는 5%에서 20%를 사용하는 것이 바람직하다. 5% 미만의 경우 표면개질 속도가 느려서 충분한 표면개질이 이루어질 수 없으며, 20% 초과인 경우 표면개질 속도가 과도하게 빠르게 진행되어 습윤겔의 액적이 파괴되거나 불균일한 조직이 생겨날 수 있다. 표면개질 과정은 상온에서 1시간 내지는 12시간의 범위에서 진행할 수 있으며, 최적시간은 초기 물유리 농도에 따라 변화할 수 있다. 표면개질은 최소 2회 이상 수행하는 것이 바람직하며 표면개질 반응의 진행 정도에 따라서 2회 이상 반복하여 수행할 수 있다.
- [0053] 다음으로 본 발명은 f) 상기 소수화된 실리카 습윤겔을 건조하는 단계를 수행한다. 건조 단계는 상압 하에서 80℃ ~ 110℃의 범위로 진행한다. 건조시간은 제조하는 실리카 에어로겔의 양에 따라서 변화할 수 있다.
- [0054] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0056] 실시예 1

- [0057] 물유리(영일케미컬, 실리카 함량 28~30 중량%, $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3.52:1$)와 증류수를 희석하여 물유리의 함량이 5중량%인 물유리 용액을 제조한 후, 중화제로 아세트산을 1.2몰%, 겔화제로 에탄올을 물유리혼합용액:겔화제=1:2의 부피비로 첨가하여 물유리혼합용액을 제조하였다. 이후, 계면활성제(SPAN80)가 5중량% 포함된 비극성유기용매인 헥산을 상기 물유리혼합용액과 혼합(물유리혼합용액:비극성유기용매=5:5)한 뒤 호모지나이저를 이용하여 에멀전을 제조하였다. 이후 치환용매로 에탄올을 사용하여 용매치환하고 표면개질제인 8% HMDS 용액을 이용하여 실리카 겔의 표면을 소수성화하였다. 표면이 소수화된 실리카 습윤겔은 에탄올로 세척한 후 80℃의 오븐에서 건조하여 구형의 실리카 에어로겔을 제조하였다.

[0059] 실시예 2 내지 7

- [0060] 상기 실시예 1에서 하기 표 1과 같이 제조 조건을 달리하여 실리카 에어로겔을 제조하였다.

[0062] 비교예 1 내지 2

- [0063] 상기 실시예 1에서 하기 표 1과 같이 제조 조건을 달리하여 실리카 에어로겔을 제조하였다.

표 1

	물유리 농도(%)	계면활성제 (SPAN80) 함량(%)	중화제	겔화제	비극성유 기용매	치환용매	물유리용 액:용매 (부피비)	표면개질 제(HMDS) 농도(%)
실시예1	6.5	5	아세트산	에탄올	헥산	에탄올	5:5	8
실시예2	6.5	5	아세트산	에탄올	헥산	아세톤	5:5	8
실시예3	6.5	5	아세트산	에탄올	헥산	헥산	5:5	8
실시예4	12	5	아세트산	에탄올	헥산	에탄올	6:4	20
실시예5	12	5	아세트산	에탄올	헥산	에탄올	5:5	20
실시예6	12	5	아세트산	에탄올	헥산	에탄올	4:6	20
실시예7	12	5	아세트산	에탄올	헥산	에탄올	3:7	20
비교예1	6.5	5	황산	에탄올	헥산	에탄올	5:5	8
비교예2	6.5	5	아세트산	암모니아	헥산	에탄올	5:5	8

[0065]

[0067] 실험예 1: 물성평가

[0068] 본 발명의 실시예 및 비교예에 제시된 공정을 이용하여 제조한 구형의 소수성 실리카 에어로겔 분말의 탭 밀도, 비표면적, 기공 부피, 구형도를 포함하는 제반 특성을 표 2에 나타내었다.

표 2

	밀도 (g/cm ³)	BET (m ² /g)	기공 부피 (m ³ /g)	열전도도 (mW/mK)	구형성 정도
실시예 1	0.07	989	4.64	22.4	좋음
실시예 2	0.12	740	2.87	28.6	좋음
실시예 3	0.15	685	2.22	30.2	좋음
실시예 4	0.12	731	3.20	25.0	약함
실시예 5	0.09	680	3.85	24.1	보통
실시예 6	0.07	956	4.52	22.8	좋음
실시예 7	0.06	887	4.31	23.5	좋음
비교예 1	0.23	234	1.84	31.3	없음
비교예 2	0.28	185	1.62	35.6	없음

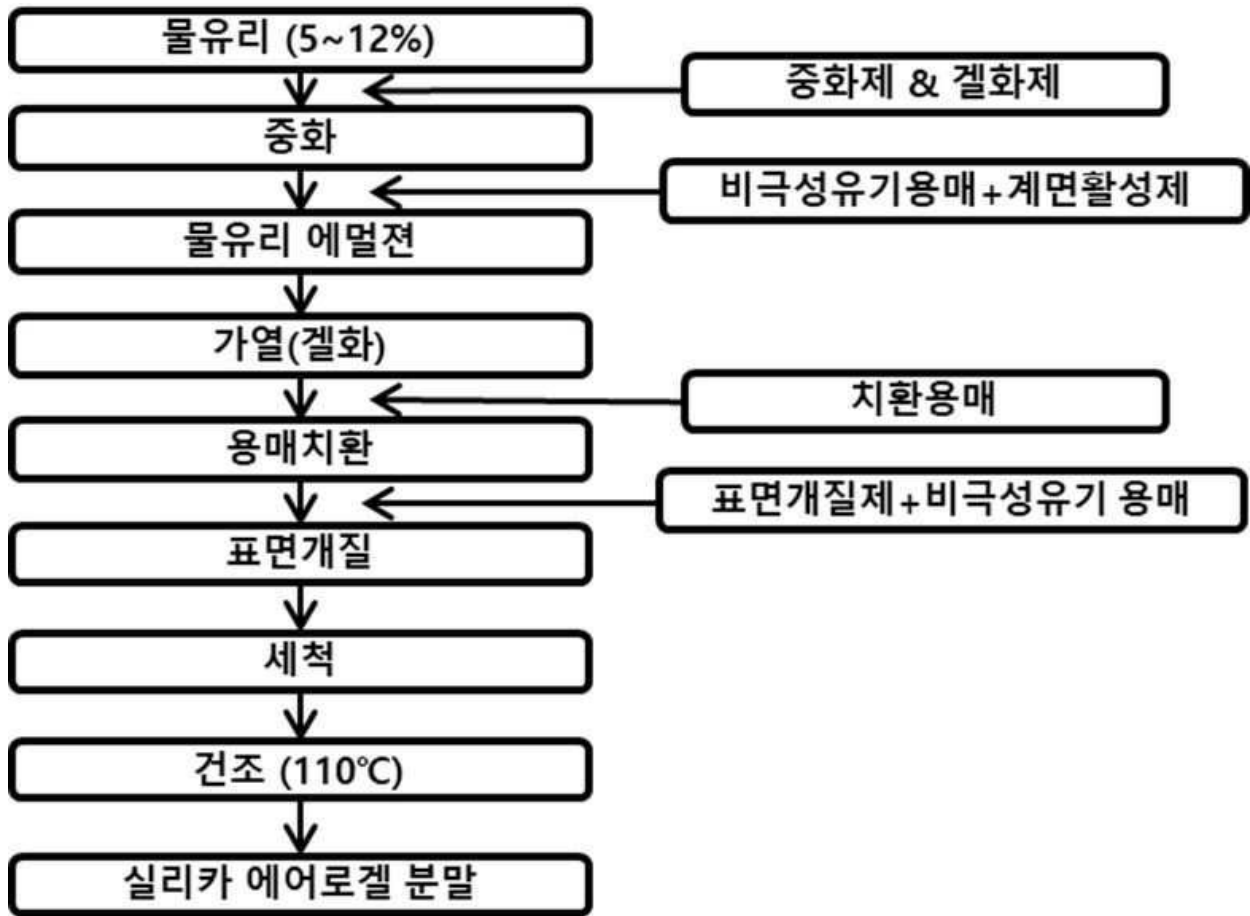
[0069]

[0070] 도 2는 실시예 1, 4, 6 및 비교예 2로부터 제조한 실리카 에어로겔 분말의 주사전자현미경 사진이다. 입자사이즈는 5에서 10 μm정도였고, 비교예 2에 비하여 실시예 1 및 6으로부터 제조한 실리카 에어로겔 분말이 구형도가 매우 우수한 것을 확인할 수 있다.

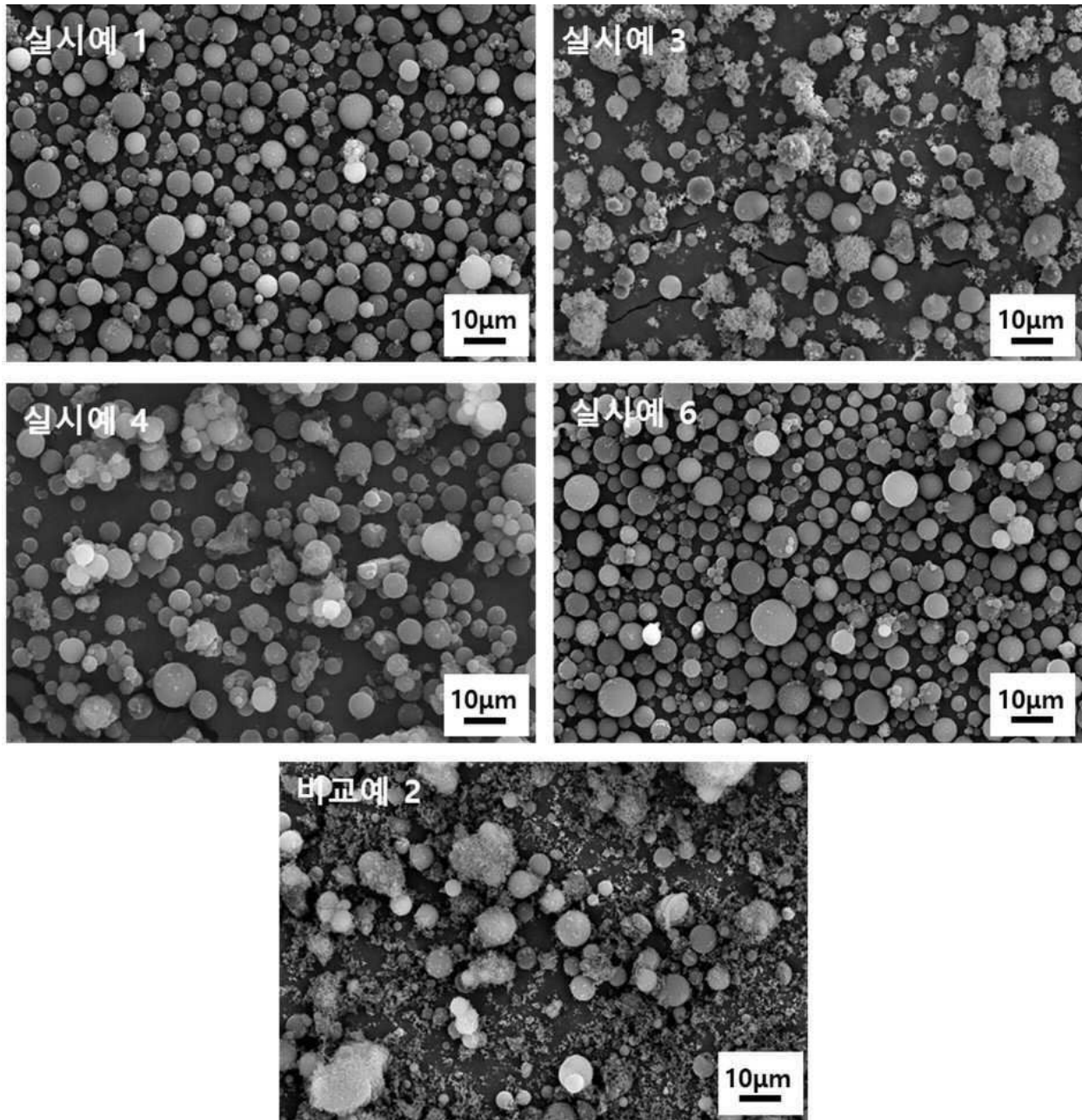
- [0071] 실시예 1 내지 실시예 3은 중화제와 겔화제가 동일한 물질을 사용하였는데 후속 용매치환 공정에서 겔화제와 동일한 용매물질을 쓰는 경우 성능이 더 높아지는 것을 볼 수 있다. 비교예1은 중화제로 황산을 사용하여 가열 공정 전에 초기에 겔화가 개시되어 구형도가 낮고 성능이 낮았다. 또한, 비교예 2는 겔화제로 암모니아를 사용하여 역시 가열 공정 전에 겔화가 개시되어 구형도가 낮고 성능도 높지 않았다.
- [0072] 실시예 1 내지 3의 경우 물유리농도가 낮아서 가열 겔화에 큰 문제가 없었으나, 수율을 높이기 위해 물유리 농도를 높이면(실시예 4) 동일한 중화제와 겔화제를 사용하더라도 겔화가 불균일하게 발생하여 실시예 1 보다 성능이 낮아지는 것을 확인하였다.
- [0073] 고농도 물유리에서 사전에 겔화제와 중화제를 미리 섞어놓으면 겔화가 불균일하여 원하는 성능의 실리카 에어로겔을 얻기 어려운데, 제1 혼합용액의 물유리 대비 제2 혼합용액의 비극성 용매의 비율을 높이면 성능이 향상된다는 것을 발견하였다(실시예 5 내지 실시예 7). 이로부터 비극성 용매로 사용한 헥산이 물유리 혼합용액의 안정성에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다.
- [0074] 이와 같은 결과를 감안할 때 수율을 높이기 위해 고농도 물유리를 사용하는 경우, 예를 들어 물유리 농도가 8% 이상인 경우에는 물유리가 포함된 제1 혼합용액과 제2 혼합 용액에 포함된 비극성 용매의 부피 비율은 4:6 ~ 3:7의 범위로 비극성 용매의 비율을 높이는 것이 바람직하다.
- [0075] 도 3은 분말의 투광성을 확인하기 위해 본 실시예에 따라 제조한 구형의 실리카 에어로겔 분말을 글씨가 인쇄된 용지 위에 뿌린 뒤 찍은 사진이다. 비교예 2에 비하여 실시예 6으로부터 제조된 실리카 에어로겔 분말의 투광성이 보다 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 도 4은 본 발명에서 제조한 구형의 실리카 에어로겔 분말의 가시광선 투과율 그래프이다. 실시예의 방법으로 제조한 실리카 에어로겔 분말은 비교예보다 높은 가시광선 투과율을 가짐을 확인할 수 있다. 이와 같은 향상된 특성으로부터 본 발명의 실리카 에어로겔을 고품질 단열재, 흡착제, 촉매담체, 흡음제 등의 제품에 적용하는 것이 가능하다.
- [0076] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

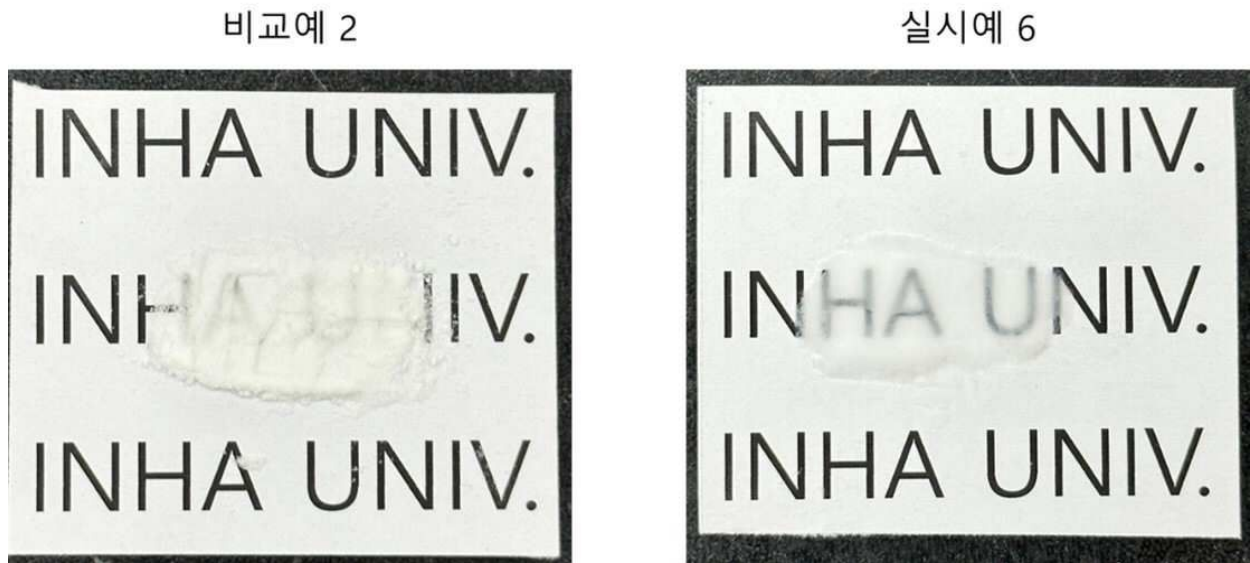
도면1



도면2



도면3



도면4

