(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월20일
(11) 등록번호 10-1687952
(24) 등록일자 2016년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0168839
(22) 출원일자 2013년12월31일
심사청구일자 2013년12월31일
(65) 공개번호 10-2015-0078955
(43) 공개일자 2015년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110064986 A*
KR100501758 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박형호
서울 강남구 압구정로29길 23, 208동 402호 (압구정동, 현대아파트)
정해누리
서울 은평구 진흥로12나길 13-1, (녹번동)
이윤광
경기 안산시 상록구 안산천동로8길 10-1, 402호 (월피동)
(74) 대리인
이채형, 김승욱

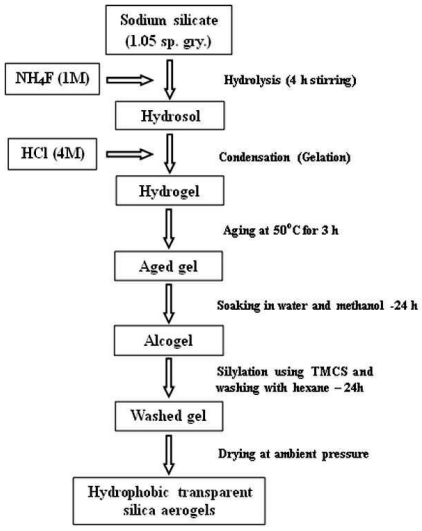
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **실리카 에어로겔의 제조방법과 상기 방법을 이용하여 제조된 실리카 에어로겔**

(57) 요 약

본 발명은 실리카 에어로겔의 제조방법, 더욱 상세하게는 고투명도를 갖는 실리카 에어로겔의 제조방법 및 상기 실리카 에어로겔의 제조방법을 이용하여 제조된 실리카 에어로겔에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔의 제조방법은 원재료로서 알칼리 실리케이트를 가수분해하여 하이드로졸(hydrosol)을 형성하는 단계; 상기 실리카 졸을 축합 반응시켜 SiO_2 네트워크 구조의 겔(hydrogel)을 형성하는 단계; 상기 하이드로겔을 시효처리 하는 단계; 상기 시효처리된 하이드로겔을 실릴화(silylation)하는 단계; 및 상기 실릴화된 하이드로겔을 상압건조하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	추후
부처명	미래창조과학부, 산업통상자원부
연구관리전문기관	(재)나노융합2020사업단
연구사업명	나노융합2020사업(현안 해결 기술매칭 사업)
연구과제명	나노기공성 입자 제조기술을 적용한 고내구성 투명 하드코팅 폴리카보네이트 시트 상용화
기 여 율	1/1
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2013.11.01 ~ 2014.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

원재료로서 알칼리 실리케이트(alkaline silicate)를 염기 촉매를 첨가하고 교반한 후 가수분해하여 하이드로졸(hydrosol)을 형성하는 단계;

상기 하이드로졸에 산 촉매를 첨가하고 축합 반응시켜 SiO_2 네트워크 구조의 하이드로겔(hydrogel)을 형성하는 단계;

상기 하이드로겔을 시효처리 하는 단계;

상기 시효처리된 하이드로겔을 실릴화(silylation)하는 단계; 및

상기 실릴화된 하이드로겔을 상압건조하는 단계를 포함하는 것

을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 실리케이트는 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3)인 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 염기 촉매는 NH_4F인 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 첨가되는 염기 촉매의 양은 몰비 기준으로 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 산성 촉매는 HCl인 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 첨가되는 산 촉매의 양은 몰비 기준으로 0.3 내지 0.7인 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 9

청구항 1, 청구항 2, 청구항 4, 청구항 5, 청구항 7 및 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실릴화하는 단계는 상기 시효처리된 하이드로겔을 메탄올, MTCS 및 n-헥산이 혼합된 용액을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 10

청구항 1, 청구항 2, 청구항 4, 청구항 5, 청구항 7 및 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시효 처리는 50

℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 11

청구항 1, 청구항 2, 청구항 4, 청구항 5, 청구항 7 및 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 하이드로겔을 시효처리하는 단계에 이어서, 시효처리된 하이드로겔을 DI 워터로 세척하는 단계 및 상기 세척된 하이드로겔을 메탄올 용액에 침지하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 에어로겔의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리카 에어로겔의 제조방법, 더욱 상세하게는 고투명도를 갖는 실리카 에어로겔의 제조방법 및 상기 실리카 에어로겔의 제조방법을 이용하여 제조된 실리카 에어로겔에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에어로겔은 기공율이 90% 이상이고, 비표면적이 수백m^2/g을 넘는 투명하고 밀도가 매우 낮으며, 열전도도도 낮은 첨단 소재이다. 또한, 에어로겔은 물질 사이사이에 많은 기공들이 분포하고 있는데, 물질에 분포된 기공들의 영향으로 굴절율이 매우 낮고 유전상수도 낮은 특성을 갖는다. 따라서, 다공성 에어로겔은 유전체, 촉매, 촉매의 담체, 단열재, 전극소재 및 방음재 등의 분야에 다양하게 응용이 가능하다.

[0003] 특히 실리카 에어로겔은 3차원 네트워크 구조를 갖는 물질로서, 특히 열전도도가 낮은 특성을 갖기 때문에 단열재로서 이용 가능할 뿐만 아니라, 냉장고, 자동차, 항공기, 화물창 등의 단열재로 이용 가능한 소재이다.

[0004] 하지만, 실리카 에어로겔은 높은 기공률로 인하여 기계적 특성이 좋지 못하며, 낮은 투과율 때문에 투명성이 좋지 못한 단점이 있다. 왜냐하면, 실리카 에어로겔은 주로 자연계에 많이 존재하는 소듐 실리케이트(물유리)를 이용하여 제조되는데, 이 때 소듐 실리케이트에 존재하는 소듐 이온이 실리카 에어로겔의 투명성을 방해하기 때문이다. 최근 에너지 사용량 절감의 필요성이 부각되는 가운데 에너지의 손실률이 높은 투명창 유리의 단열을 위해 실리카 에어로겔을 적용하는데 에어로겔의 불투명성은 치명적인 단점으로 작용한다.

[0005] 상기 실리카 에어로겔이 투명성이 나쁘다는 단점을 해결하기 위하여, 최근 에어로겔의 형성 전에 이온 교환법을 적용하여 투명성을 방해하는 소듐 이온을 제거하는 과정을 거치는 경우가 많은데, 이온 교환법을 통하여 소듐 이온을 제거하는 방법은 시간이 오래 걸리고, 비용이 비싸서 상용화에는 적절하지 않다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 종래의 실리카 에어로겔이 갖는 문제점을 해결하기 위하여 2단계 졸-겔 과정을 적용하여 기공율은 유지하면서도 투명도가 높은 실리카 에어로겔을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 소듐 실리케이트를 에어로겔 형성의 전구체로 사용하였는데, 소듐 실리케이트는 자연계에 많이 존재하여 기존에 전구체로 많이 이용되던 TMOS, TEOS에 비해 현저히 저렴하여 가격경쟁력 면에서 월등한 장점을

가진다.

[0008] 또한, 본 발명은 투명도가 높은 실리카 에어로겔을 제공하기 위하여 이온 교환법과 같은 비용이 비싸고 시간이 오래 걸리는 방법 대신 적은 비용과 빠른 시간에 투명도가 높은 실리카 에어로겔의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔의 제조방법은 투명도의 향상을 위하여 2단계 졸-겔 과정을 적용하여:

[0010] 원재료로서 알칼리 실리케이트(alkaline silicate)를 가수분해하여 하이드로졸(hydrosol)을 형성하는 단계;

[0011] 상기 하이드로졸을 축합 반응시켜 SiO_2 네트워크 구조의 하이드로겔(hydrogel)을 형성하는 단계;

[0012] 상기 하이드로겔을 시효처리 하는 단계;

[0013] 상기 시효처리된 하이드로겔을 실릴화(silylation)하는 단계; 및

[0014] 상기 실릴화된 하이드로겔을 상압건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 알칼리 실리케이트는 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3)인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 상기 가수분해는 소듐 실리케이트에 염기 촉매를 첨가하고 교반하여 수행되는 것이 바람직하다.

[0017] 이 경우, 상기 염기 촉매는 NH_4F인 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 상기 첨가되는 염기 촉매의 몰비는 0.1 내지 0.5인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 축합 반응은 상기 실리카 졸에 산 촉매를 첨가하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0020] 이 경우, 상기 산성 촉매는 HCl인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 첨가되는 산 촉매의 몰비는 0.3 내지 0.7인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 실릴화하는 단계는 상기 시효처리된 하이드로겔을 메탄올, TMCS 및 n-헥산이 혼합된 용액을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 상기 시효 처리는 50℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 상기 방법은 상기 하이드로겔을 시효처리하는 단계에 이어서, 시효처리된 하이드로겔을 DI 워터로 세척하는 단계 및 상기 세척된 하이드로겔을 메탄올 용액에 침지하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 상기 상압건조는 상대적으로 저온에서 1회, 상대적으로 고온에서 1회 수행하는 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 본 발명에 따른 실리카 에어로겔은 상기 실리카 에어로겔의 제조방법에 의하여 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면 실리카 에어로겔 형성 시 2단계 졸-겔법을 적용하여 산 촉매 또는 염기 촉매를 두 단계로 나누어 투입함으로서 투명 특성이 향상된다. 또한, 자연계에 많이 존재하는 전구체를 적용하여 실리카 에어로겔을 형성함으로서 제조 원가의 절감 및 응용 및 적용 범위가 확대될 수 있다.

[0028] 알칼리 실리케이트 대비 산 촉매 또는 염기 촉매(H_2O(basic))의 투입량 또는 농도를 증가시킴에 따라 겔화에 소요되는 시간이 짧아지게 되고, 따라서 초기 입자 또는 클러스터의 크기가 작아지므로 빛의 산란이 작아져서 투

명 특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔을 제조하는 절차를 개략적으로 도시하는 도면;

도 2는 실리카 에어로겔 제조 시 염기 촉매의 농도 변화에 따른 겔화 시간 변화를 도시하는 도면;

도 3은 실리카 에어로겔 제조 시 산 촉매의 농도 변화에 따른 겔화 시간 변화를 도시하는 도면; 및

도 4는 염기 촉매의 변화에 따른 실리카 에어로겔의 SEM 이미지 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔의 제조방법 및 상기 방법을 통하여 제조된 실리카 에어로겔의 특성을 첨부한 도면을 참고로 이하에서 설명한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔을 제조하는 절차를 개략적으로 도시하는 도면이다.

[0032] 도 1에서 보듯이, 먼저 원료 물질로서 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3)에 NH_4F 촉매를 첨가하고 교반하면, 아래 수학식 1의 반응이 일어나서, 주 생성물로서 하이드로졸인 Si-OH와 소듐 플로라이드(NaF)를 생성한다.

수학식 1

[0033] $$Na_2SiO_3 + H_2O + 2NH_4F \rightarrow \underset{\text{silicic acid}}{\equiv Si-OH} + \underset{\text{sodium flouride}}{2NaF} + 2NH_3$$

[0034] 이어서, HCl을 상기 하이드로졸이 형성된 용액에 첨가하면, 수학식 2에 도시된 것과 같은 축합반응이 일어나 SiO_2 네트워크 구조의 하이드로겔을 형성한다.

수학식 2

[0035] $$\equiv Si-OH + OH-Si\equiv \xrightarrow{HCl} \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O$$

[0036] 이어서, 상기 하이드로겔을 오븐에서 수시간 동안 에이징(aging)한다. 이어서, 에이징된 하이드로겔을 작은 직육면체 형상으로 자르고 물로 수차례 세척한 후, 메탄올 용액에 24시간 정도 담궈둔다.

[0037] 이어서, 메탄올(MeOH), n-헥산 및 트리메틸클로로실란(trimethylchlorosilane; TMCS)이 혼합된 용액을 이용하여 메탄올에 담궈둔 하이드로겔을 실릴화한다. 실릴화에 따른 하이드로겔의 변화는 다음의 수학식 3과 같다.

수학식 3

[0038] $$\equiv Si-OH + \underset{TMCS}{ClSi(CH_3)_3} \rightarrow \underset{\text{modified silica surface}}{\equiv Si-O-Si(CH_3)_3} + HCl$$

[0039] 마지막으로, n-헥산으로 실릴화된 겔을 잘 세척한 후, 상압건조를 실시하여 실리카 에어로겔을 완성한다. 본 실시예에서 상압 건조는 약 50℃ 및 약 200℃에서 각각 1번씩 진행되는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 방법에 의하여 실리카 에어로겔을 제조하면, 첫 단계에서 염기 촉매는 가수분해 반응에 의하여 초기 입자 생성에 영향을 미치고, 다음 단계에서 산 촉매는 중합 반응에 의하여 클러스터(cluster)를 형성하며, 이 단계에서 광학적 특성이 크게 조절되는데, 특히 HCl의 몰농도(M)가 3M 내지 4M일 경우 클러스터 크기가 작아지고 따라서 투명도가 높아진다.

[0041] 다음으로, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라서 형성된 실리카 에어로겔의 특성을 실험결과를 참고로 이하에서 설명한다.

[0042] 참고로, 본 실험에서 원료 물질로는 Na_2O:SiO_2의 혼합비가 1:3.33인 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3; 물유리)를 이용하였다. 또한, 가수분해용 촉매로는 염기 촉매인 1M의 NH_4F 촉매를 이용하였으며, 축합 반응용 촉매로는 산 촉매인 4M의 HCl 촉매를 이용하였다. 또한, 가수분해용 촉매 및 산 촉매의 첨가량을 다양하게 변화시켜, 촉매 첨가량의 차이에 따른 변화를 측정하였다. 또한, 실릴화 재료로는 메탄올(MeOH), n-헥산 및 트리메틸클로로실란(trimethylchlorosilane; TMCS)이 1:1:1로 혼합된 용액을 사용하였다. 또한, 하이드로겔의 에이징은 50℃ 정도의 오븐에서 약 3시간 동안 수행하였다.

[0043] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔 제조 시 염기 촉매의 농도 변화에 따른 겔화(gelation) 시간 변화를 도시하는 도면이다. 도 2에서 보듯이, 산 촉매(H_2O(acid))의 투입량을 0.43몰비(molar ratio)로 고정한 상태에서 실리카 에어로겔 형성 시 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3) 대비 염기 촉매(H_2O(basic))의 투입량을 0.22몰비(molar ratio)에서 0.38몰비(molar ratio)까지 증가시킴에 따라 겔화에 소요되는 시간이 80분에서 30분으로 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 겔화에 소요되는 시간이 짧아지면 초기 입자의 크기가 작아지므로 빛의 산란이 작아져서 투명 특성이 향상된다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 염기 촉매의 첨가량을 증가시키는 대신 염기 촉매의 농도를 높일 경우에도 겔화에 소요되는 시간을 짧게 함으로써 투명 특성을 향상시킬 수 있다는 점을 이해할 것이다.

[0044] 도 3은 실리카 에어로겔 제조 시 산 촉매의 농도 변화에 따른 겔화(gelation) 시간 변화를 도시하는 도면이다. 도 3에서 보듯이, 염기 촉매(H_2O(basic))의 투입량을 0.38몰비(molar ratio)로 고정한 상태에서 실리카 에어로겔 형성 시 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3) 대비 산 촉매(H_2O(acid))의 투입량을 0.36몰비(molar ratio) 내지 0.57몰비(molar ratio)로 증가시킴에 따라 겔화에 소요되는 시간이 140분에서 1분으로 짧아지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 겔화에 소요되는 시간이 짧아지면 클러스터 크기가 작아지므로 빛의 산란이 작어져서 투명 특성이 향상된다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 산 촉매의 첨가량을 증가시키는 대신 산 촉매의 농도를 높일 경우에도 겔화에 소요되는 시간을 짧게 함으로써 투명 특성을 향상시킬 수 있다는 점을 이해할 것이다.

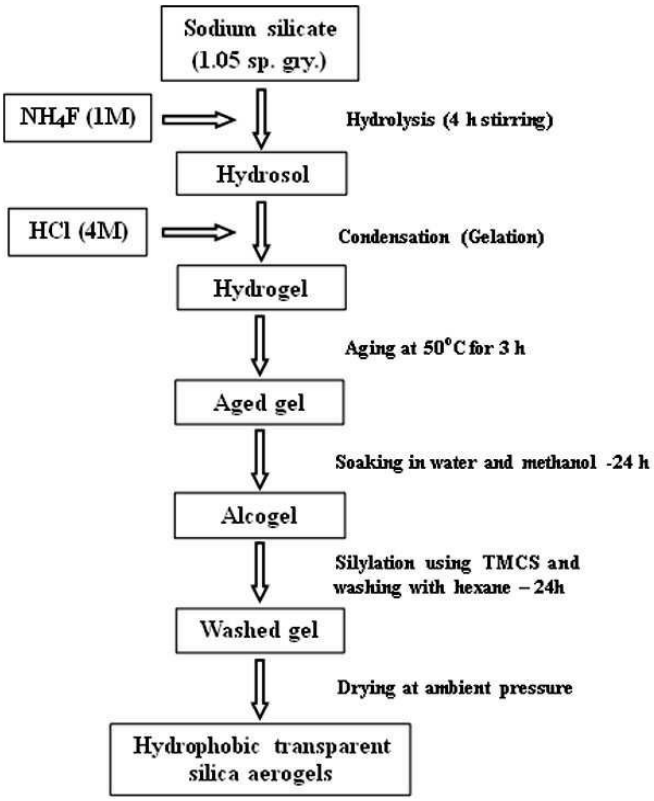
[0045] 도 4는 염기 촉매의 변화에 따른 실리카 에어로겔의 SEM 이미지 사진이다. 소듐 실리케이트(Na_2SiO_3) 대비 염기 촉매(H_2O(basic))의 투입량이 도 4(a)는 0.2, 도 4(b)는 0.26, 도 4(c)는 0.32 및 도 4(d)는 0.38이다. 도 4

에서 보듯이, 염기 촉매의 투입량이 증가할수록 입자의 크기가 작아져서 투명도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

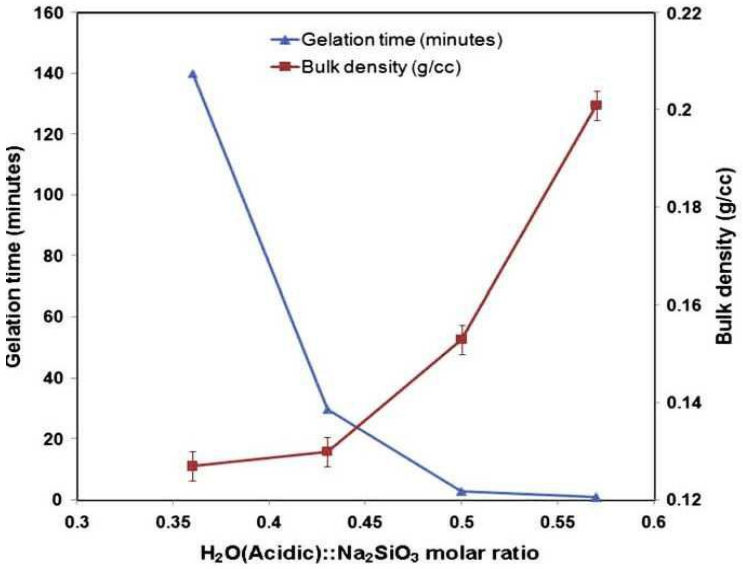
[0046] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리카 에어로겔의 제조방법 및 상기 제조방법에 의하여 형성된 실리카 에어로겔의 구성 및 특성을 상세하게 설명하였다. 하지만, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 구성에 대한 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 오직 뒤에서 설명할 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

도면

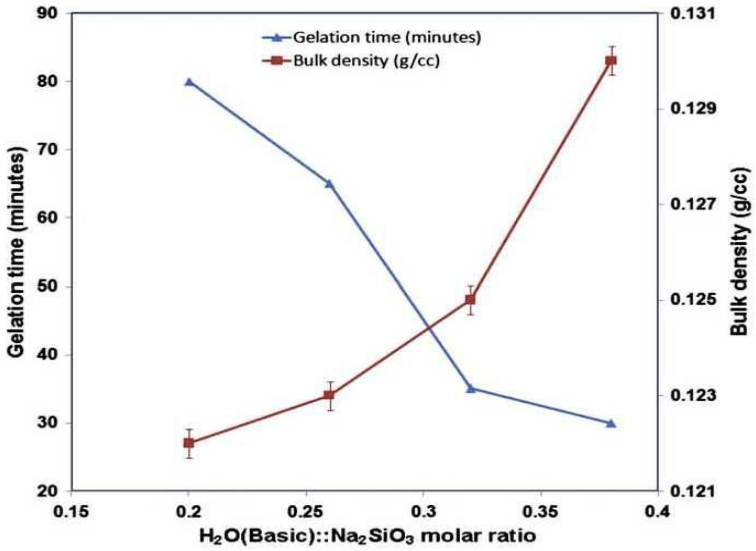
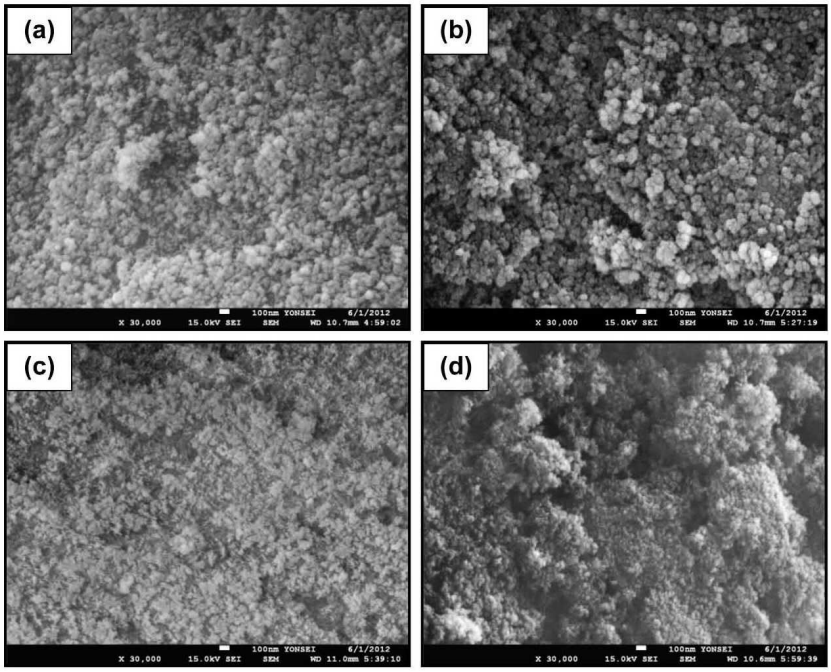
도면1



도면2


Gelation time (minutes)
Bulk density (g/cc)
Gelation time (minutes)
Bulk density (g/cc)
H2O(Acidic)::Na2SiO3 molar ratio
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0.22
0.2
0.18
0.16
0.14
0.12
0.3
0.35
0.4
0.45
0.5
0.55
0.6

도면3


Gelation time (minutes)
Bulk density (g/cc)
Gelation time (minutes)
Bulk density (g/cc)
H2O(Basic)::Na2SiO3 molar ratio
90
80
70
60
50
40
30
20
0.131
0.129
0.127
0.125
0.123
0.121
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4

도면4