나노 실리카의 분무건조를 이용한 중공구 입자 제조와 실리카중공구의 열전달 특성

윤찬기 · 임형미[†] · 차수진 · 김대성 · 이승호
한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터

Preparation of Hollow Silica by Spray Drying of Nano Silica Particles and Its Heat Transfer Property

Chan Ki Youn, Hyung Mi Lim[†], Sujin Cha, Dae Sung Kim and Seung-Ho Lee

Eco-composite Materials Center, Green Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and
Technology, Seoul 153-801, Korea

(2012년 8월 3일 접수 : 2012년 9월 19일 최종수정 : 2012년 9월 21일 채택)

Abstract Hollow silica spheres were prepared by spray drying of precursor solution of colloidal silica. The precursor solution is composed of 10-20 nm colloidal silica dispersed in a water or ethanol-water mixture solvent with additives of tris hydroxymethyl aminomethane. The effect of pH and concentrations of the precursor and additives on the formation of hollow sphere particles was studied. The spray drying process parameters of the precursor feeding rate, inlet temperature, and gas flow rate are controlled to produce the hollow spherical silica. The mixed solvent of ethanol and water was preferred because it improved the hollowness of the spheres better than plain water did. It was possible to obtain hollow silica from high concentration of 14.3 wt% silica precursor with pH 3. The thermal conductivity and total solar reflectivity of the hollow silica sample was measured and compared with those values of other commercial insulating fillers of glass beads and TiO_2 for applications of insulating paint, in which the glass beads are representative of the low thermal conductive fillers and the TiO_2 is representative of infrared reflective fillers. The thermal conductivity of hollow silica was comparable to that of the glass beads and the total solar reflectivity was higher than that of TiO_2 .

Key words hollow silica, spray drying, heat transfer, insulation, nano silica sol.

1. 서 론

마이크로 중공구 입자는 다공성 혹은 비다공성 껍질(shell)로 둘러싸인 입자로 중앙이 비어있는 마이크로 구조를 가지고 있으며,¹⁾ 낮은 밀도, 높은 비표면적, 높은 흡습성 등의 특성²⁾ 때문에 경량 충전재 및 단열 재료, 센서, 촉매, 약물 전달체 등 많은 분야에 적용될 수 있다.²⁻⁶⁾ 중공구 입자는 코어-셸(core-shell),⁵⁻⁸⁾ 에멀전(emulsion),⁹⁾ 분무건조(spray drying) 혹은 분무 열분해(spray pyrolysis),¹⁰⁾ 자기조립(self assembly), 용융발포(smelting)¹⁰⁾ 등 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 코어-셸이나 에멀전법 및 자기조립법은 고상 혹은 액상의 코어를 템플레이트로 하여 그 표면에 셸을 형성하고, 코어를 제거하여 중공형 입자를 얻는 방법이다.^{5-9,12)} 용융발포는 발포

제가 포함된 적절한 조성의 유리를 제조하고, 분쇄하여 입도를 조절한 다음, 이를 고온에서 용융하면서 발포하여 제조하는 방법으로 유리조성, 발포제 종류와 함량, 용융온도, 가열시간, 로 내 체류시간, 냉각속도 등의 변수에 영향을 받는다.¹¹⁻¹²⁾ 분무건조(Spray drying) 기술은 액상, 에멀전, 분산액, 현탁액 등을 건조분말 형태로 바꾸는 방법이다. 액상 시료를 분무하여, 미세한 액적 형태로 만든 후, 뜨거운 건조 가스를 이용하여 물이나 유기용매를 증발시킨다(Fig. 1).

분무건조(Spray drying) 방법은 코어-셸 혹은 에멀전법과 비교하여 코어를 제거하는 별도의 단계를 포함하지 않으며 열분해, 발포 등의 제조방법과 비교하여 저온에서 생성되므로, 중공구 입자를 제조하는데 상대적으로 빠르고 경제적이라고 볼 수 있다. 더불어, 효소(enzyme), 단백질, 항생물질(antibiotic)과 같이 온도에 민감한 물질은 분무건조 기술을 사용하여, 열적 변형이 없이 분말화가 가능하다. 또한 분무건조방법을 적용하여 다양한 전구체

[†]Corresponding author
E-Mail : lim@kicet.re.kr (H. M. Lim)

Fig. 1. Scheme of the mini spray dryer, 1) gas inlet, 2) electric heater, 3) nozzle, 4) Spray cylinder, 5) cyclone, 6) product collection vessel, 7) outlet filter and 8) aspirator.

를 분무건조하여, 구형, 다공체, 중공체, 찌그러진 구형, 디스크형, 등의 다양한 형상으로 건조하는 것이 가능하다. 초기에 분무건조방법으로 세라믹 중공구를 제조하는 방법은 수마이크론의 원료입자를 사용하여 수 mm 크기의 중공입자를 제조하는 방법으로 제시되었다.²⁾ 그 이후 균일한 나노입자의 제조와 이용이 용이해지면서, 분무건조방법을 통해 수 마이크론 크기의 실리카, 하이드록시아파타이트, 부분안정화 지르코니아 중공입자 제조에 대한 연구결과가 발표되었다.¹⁴⁻¹⁷⁾

약물전달체로 적용하기 위하여 실리카 나노입자의 응집형태로 실리카 중공구를 제조할 때 전구체의 고형분 농도, pH, 그리고 가스 분사 속도 대비 전구체 주입 속도 비율이 주요 공정변수로 알려졌고, 특히 실험 범위인 pH 5~9, 0.2~1.2 wt% 범위의 실험에서 평균 2~4 μm 의 입도를 얻었으며, 낮은 pH(<7), 저농도(<1 wt%) 조건에서 평균 3 μm 의 단분산 입도분포를 보이는 중공구를 얻었다고 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite) 슬러리의 분무건조,^{15,16)} 3YSZ(yttria-stabilized zirconia) 서스펜션의 분무건조 연구¹⁷⁾를 통해 슬러리의 농도와 바인더 첨가 유무 등의 전구체 제조 조건 및 분무건조 공정변수가 건조입자의 형상과 강도에 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 5~150 nm 크기의 폴리아크릴레이트(polyacrylate)와 실리카(silica) 나노입자를 에탄올/물(70:30, v/v) 용매에 0.18~3.2 wt% 함량으로 제조한 전구체 슬러리를 분무 건조하여 중공구 입자를 제조하고, 건조입자의 형상 및 중공특성이 나노입자의 화학적 특성에 의존하지만, 나노입자 크기의 영향은 미미하였다.¹⁸⁾ 기존의 슬러리를 분무건조하는 방법을 통해 제조된 중공구 입자는 전구체의 농도가 낮은 조건에서 제조되었고, 특히 분무건조 공정을 통해 중공입자를 제조할 수 있는 전구체 및 분무건조 공정 조건과 생성 메커니즘에 대해 알

려진 정보가 제한적이다.

본 연구에서는 나노실리카 전구체 졸을 분무 건조하여, 실리카 응집형의 중공 입자를 제조하는 공정에 대한 연구로, 전구체의 물성, pH 3~10, 농도 0.2~14.3 wt%, 첨가제, 용매의 종류에 따라 또한 분무건조 장비의 건조공정변수인 용액주입속도 $0.09 \times 10^3 \sim 0.27 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$, 가스주입속도 300~600 l/h, 입구온도 100~150°C범위에서 전구체와 건조공정 변수가 중공구 형성에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 열전달 속도 억제 필러로 적용하는 것을 목적으로, 생성된 실리카 중공구의 열전도도 및 태양광 반사 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

분무건조에 사용되는 전구체의 출발물질로 1차 입자의 크기가 20~30 nm인 콜로이달 실리카(YGS 3040p, 30 wt%, 영일화성)를 출발물질로 사용하였다. 용매치환에 사용된 알콜은 isopropyl alcohol(IPA, assay 99.9%, Dae Jung)이고, 첨가제로 tris(hydroxymethyl)-aminomethane(THAM, assay 99+%, Sigma Aldrich), methyl trimethoxy silane(MTMS, Z-6070, Dow coming), Triton-X(Junsei Chemicals)을 사용하였다. 용매치환 과정은 질산(HNO_3)과 양이온교환수지(SCR-BH, 삼양사)를 사용하여 잔류하는 알칼리이온(Na, K)를 H로 치환하여 실리카졸을 산성화하여 pH 10에서 pH 3 수준으로 낮추고, IPA를 혼합하여 부분적으로 물 용매가 알코올로 치환된 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 전구체 용액의 구성은 Table 1에서와 같이 물 단독 혹은 물과 IPA 혼합용매 타입, 슬러리 농도 0.8~14.3 wt%, pH 3 또는 10, 첨가제로 THAM, MTMS, Triton-X 등의 조성변화에 따른 영향을 관찰하였고, Table 2는 분무공정조건 변화 조건에 대한 영향을 관찰하기 위한 조건변화로 P4와 동일한 조성의 전구체졸을 사용하여 분무건조 공정변수로 inlet 온도, gas flow rate, feed flow rate변화에 따른 영향을 관찰하였다.

노즐 분사타입의 분무건조장비(Mini Spray Dryer B-290, Buchi)를 사용하였으며 전구체졸 제조 시 유기용매의 함량이 전체 졸 대비 20% 이상일 경우, 유기용매의 휘발성 때문에 안전장치의 일환으로 순환 냉각기(B-296, Buchi)를 사용하였고 냉각기 사용시에는 공기 대신 질소 가스를 사용하여 분무건조 하였다. 본 연구에서 사용된 two fluid nozzle(Fig. 2)의 경우 분사에 사용되는 에너지는 분무 가스의 이송에 의해서 제공받으며, 분무 가스는 노즐 내부(internal mixing)에서 시료 용액과 혼합되거나, 그 자체의 팁(external mixing)을 이용하여 시료 용액과 혼합될 수 있다. 이때 노즐 또는 챔버 내부의 온도가 상승되었을 때, 분무된 액적 표면에서부터 열에너지를 잃게

Table 1. Parameters of the precursor sol and spray drying process.

R U N	Parameter of the precursor sol				Parameter of the spray drying process			Properties of the manufactured particles		
	Solvent	Conc. (wt%)	Additives	pH	Inlet temp (°C)	Gas flow rate (l/h)	Feed flow rate (m ³ /h × 10 ³)	PSA Mean particle size (μm)	SEM Max Particle size (μm)	Shape
A1	water	0.8	THAM	10	120	343	0.18	4.49	8.35	Disc
A2	water	0.8	THAM	3	120	343	0.18	0.67	5.34	Disc
A3	water	0.4	THAM	3	120	343	0.18	2.84	6.20	Sphere
A4	water	0.2	THAM	3	120	343	0.18	0.41	3.60	Sphere
C1	Water +IPA	3.4	THAM	3	100	600	0.27	2.16	10.6	donut
P4	Water +IPA	10.0	THAM	3	100	600	0.27	0.79	8.3	Sphere or donut
U1	Water +IPA	14.3	THAM	3	100	600	0.27	2.22	13.8	sphere
U2	Water +IPA	14.3	MTMS	3	100	600	0.27	0.35	11.0	Sphere or donut
U3	Water +IPA	14.3	Triton-X	3	100	600	0.27	0.50	12.8	Disc

Table 2. Comparison of the manufactured particle property and outlet temperature by change the spray drying process.

Run	Parameter of the spray drying process			Properties of the manufactured particles				
	Inlet temp. (°C)	Gas flow rate (l/h)	Feed flow rate (m ³ /h × 10 ³)	PSA Mean particle size (μm)	SEM Max Particle size (μm)	Shape	Yield (%)	Tapped density (g/ml)
P1	100	300	0.09	0.87	10.0	Sphere or donut	81	0.68
P2	100	600	0.09	0.99	9.1	Sphere or donut	85	0.63
P3	100	300	0.27	1.08	23.6	Sphere or donut	78	0.78
P4	100	600	0.27	0.79	8.3	Sphere or donut	97	0.52
P5	150	300	0.09	1.33	22.8	Sphere or donut	93	0.77
P6	150	600	0.27	0.78	10.5	Donut	88	0.66

Fig. 2. Schematic illustration of the formation of hollow microspheres.

되고 액적 안의 용매는 끓는점 이상의 온도에서 모두 증발되며, 이때 전구체에 포함된 나노입자 표면의 열에너지가 감소하면서 에너지를 잃은 나노 입자들끼리 자기조립(self-assembly) 되어 구형 또는 중공구 형상을 만들 수 있다

분무 건조된 입자의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SM-300, TOPCON)을 사용하였다. 그리고 입자의 평균 크기를 분석하기 위하여 입도측정기(Particle size analysis, LA950V2, HORIBA)를 사용하였으며, 분무 건조된 입자의 중공여부를 확인하기 위해 집속이온빔(Focused ion beam, Helios-600, FEI COMPANY) 장비로 입자의 단면을 잘라 분석하였다. 또한 분무 건조된 입자의 비표면적을 분석하기 위하여 질소흡착 비표면적 측정 장비(Surface area and porosity analyzer, TriStar II 3020, MICROMERITICS)를 사용하였다. 또한 열전도도를 측정하기 위하여 LASER FLASH ANALYZER(LFA-427, BUCHI)를 사용하였으며, 분말의 열전도도는 지름 12.6 mm인 알루미늄 재질의 셀에 분말이 넘치지 않게 채우고, 뚜껑을 닫아 알루미늄 층간에 0.55 mm 두께로 적층된 분말의 열전도도를 25°C의 온도에서 측정하였다. 총태양광반사율(total solar reflectance; TSR)은 반사율측정장비(UV/VIS/NIR Spectrophotometer, V-570, JASCO)를 이용하여 300~2500 nm범위 각 파장의 반사율을 측정하고, 태양광 스펙트럼의 증가계수를 곱

하여 구하였다. TSR 측정용 분말의 샘플링은 지름 1.6 cm 이고 레이저가 입사하는 부분이 원형유리로 되어있는 분말 셀(JASCO)에 분말을 넣어 덮개부분을 손으로 최대한 압축하여 샘플링 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체의 농도, pH, 용매의 영향

Fig. 3은 저농도 조건에서 전구체 졸의 농도, pH에 따른 분무 건조된 입자의 형상 변화를 관찰한 것이며, 저농도 범위(0.2~0.8 wt%)에서 전구체 졸의 pH를 산성으로 낮추었을 경우 디스크 형상에서 구형 형상으로 근접해갔으며(Fig. 3(b)(c)(d)), 전구체 졸의 농도가 낮아지면서 전체적으로 구형도가 높은 형상(Fig. 3(d))의 분말을 얻었다.

나노실리카 전구체의 분무건조로 중공구를 제조한 연구결과¹⁴⁾에 따르면 pH 7 이하, 1 wt% 이하 저농도 조건에서 3 μ m의 단분산 중공실리카를 얻을 수 있다고 보고된 바와 같이, 전구체 졸의 pH, 농도가 낮아지면 최종적으로 노즐에서 분무될 때 구형 형상을 유지하는데 유리한 것으로 관찰되었다. 실리카졸의 pH변화에 따른 분산안정성을 보면, 중성 영역에서 겔타임이 짧아 상대적으로 불안정하고, 제타전위차가 0이 되는 등전점 근처인 산성 조건에서 부분적인 응집이 일어나기 쉬운 상태이므로, 분무 건조 시 액적의 표면에서 입자들의 응집으

Fig. 3. SEM image of hollow spheres by concentration, pH of the precursor sol, 5kx. (a) 0.8 wt%, pH 10, (b) 0.8 wt%, pH 3, (c) 0.4 wt%, pH 3 and (d) 0.2 wt%, pH 3.

Fig. 4. TEM image (a) Non-hollow sphere, A4 and (b) Hollow sphere, U1.

Fig. 5. Cross section image of the hollow silica sphere, U1. (a) image after mold and (b) image by focused ion beam.

로 인한 네트워크 구조 형성이 알칼리 영역에서 보다는 용이할 것으로 추정된다. 저농도 조건에서 얻은 구형 입자의 경우(Fig. 3(c)) 중공 여부를 확인하기 위해 TEM 및 FIB 분석결과 중공구가 아닌 입자 내부가 꽉 차 있는 구형의 실리카 입자(Fig. 4(a))가 관찰되었다. 표면에 나노 실리카 입자의 형상이 관찰되어 나노실리카 응집체인 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 농도가 낮은 조건에서 중공성 입자를 얻기에 유리한 것으로 알려져 있지만, TEM 관찰 결과 중공구는 관찰되지 않았다. 그 이유는 분무할 때 액적 내의 전구체 졸 농도가 낮을 뿐 아니라, 겔화시간도 상대적으로 길어, 최종적으로 분무 건조된 액적 내의 용매가 휘발하면서 액적이 작아지는 동안, 액적의 표면에서 건조 및 겔화는 일어나지 않아, 입자 크기가 작아지면서 고농도화 되면서 구형으로 수축된 미립자가 얻어지는 것으로 추정된다.

용매의 종류에 따른 차이를 알아보기 위하여 IPA를 일부 치환한 물과 IPA 혼합용매 전구체 졸을 제조하여 분무건조 하였는데, 이때는 물 단독 용매의 전구체 졸과 달리 주로 도넛 형상이 관찰되었다. 고형분 농도를 3.4 wt%(C1)에서 10.0 wt%(P4)로 높인 결과, 도넛과 구형 입자가 관찰되었고, U1의 조건처럼 농도를 더 높여 실험한

결과, 구형이면서 내부가 빈 중공입자를 제조할 수 있었다. U1처럼 알코올과 물을 혼합한 전구체 졸은 물 base 전구체 졸보다 액적이 건조되는 속도가 상대적으로 빨라 표면에서 건조가 빠른 속도로 이루어지고, 표면에서 실리카 나노입자의 겔화가 촉진되며, 액적 내부의 용매가 휘발되면서 고농도 출발물질로 중공구를 제조하는데 있어서 유리한 것으로 판단된다.

U1 입자의 중공여부 확인을 위해 TEM장비로 분석한 결과, 중공이 확인되었으며(Fig. 4(b)) TEM분석의 경우 제조된 입자의 크기가 크면 입자의 wall두께도 커져 전체적인 중공 이미지를 얻기 어려운 것도 있어, 얻어진 입자들의 성상을 전체적으로 관찰하기 위하여 수지 몰드에 성형하여 단면을 분석한 결과 전체적으로 입자의 중공성을 확인할 수 있었고(Fig. 5(a)) FIB 장비로 입자의 단면을 잘라 분석한 결과, 중공형상(Fig. 5(b))이 관찰되었다.

3.2 분무건조장비의 매개변수에 따른 영향

분무건조 공정에서의 변수는 입구온도, 가스 유입속도, 전구체 용액 주입속도, 등으로 용액 주입속도를 증가 시키면(P1/P3, P2/P4) 가스 유량이 300 L/h일 때는 입자 크

기가 증가하지만, 가스 유량이 600 L/h으로 높아지면, 입자크기가 오히려 작아지는 경향을 보였다. 가스유량과 용액 주입속도가 높은 조건에서 겔보기 밀도가 가장 작아지는 것을 관찰하였다. 용액 주입속도가 일정할 때, 가스 유량의 변화에 따른 영향을 보면, 주입속도가 낮을 때는 가스 유량의 변화에 따른 영향이 작지만, 주입속도가 상대적으로 높을 때는 가스 유입속도가 빨라지면, 입자의 크기는 작아지고 수득률은 높아졌다. 가스 유입속도가 빨라지면, 노즐에서 분사되는 액적의 크기가 같더라도, 건조속도가 빨라져 건조분말의 입경은 작아지고, 특히 고농도에서는 액적의 표면에서 실리카 나노입자의 겔화가 발생하여 네트워크를 형성, 도막을 형성하여 중공형의 입자가 형성된다고 추정된다.

P5, P6의 조건과 같이 입구온도를 증가시킨 결과, 낮은 가스 유량 및 feed flow rate 조건에서는 평균크기가 증가하나, 높은 유량 및 flow rate에서는 온도증가로 인한 입경 증가 효과는 미미하다. P1 조건의 결과보다 P5에서는 입자 평균크기가 증가하는 경향이 뚜렷하다. 이것은 액적이 상대적으로 고온에 노출되면서, 표면에서 겔화 및 건조가 저온조건에서 보다는 빨리 일어나서 입자의 크기가 커진 것으로, 이에 따라 셀의 벽면 두께도 상대적으로 얇아지는 것으로 추정된다. 셀의 벽면 두께가 얇아지면서 건조과정에서 셀의 형상을 유지하지 못하고, 도넛모양으로 형성되는 것으로 생각된다. 분무건조 공정의 입구온도 변화로 생성되는 입자의 크기 및 형상 차이와 함께 P5 조건에서는 수득율과 겔보기 밀도가 조금씩 증가하였고 P6조건에서는 P4조건 대비 입자 수득율과 겔보기 밀도가 약간 증가하였다. P4 조건에서 겔보기 밀도는 0.52 g/ml로 다른 조건들에 비해 가장 낮고, 수득율 97%, 도넛 형상이 나타나는 비율이 상대적으로 적고, 구형에 가까운 형상으로 나타나 중공구를 제조하기에 가장 유리한 조건으로 분석되었다(Table 2).

3.3 첨가제 종류에 따른 영향

고농도 조건(14.3 wt%)에서 첨가제 종류에 따른 분무건조된 입자의 형상 변화를 SEM으로 관찰하였다(Fig. 6).

THAM를 첨가한 U1에서는 전반적으로 구형 형상이 관찰되었고, MTMS를 첨가한 전구체를 분무건조한 U2에서는 전반적으로 도넛 형상이 나왔고, Triton-X를 첨가한 전구체를 분무건조한U3에서는 구형 형상이 가장 많이 찌그러진 모습의 판상 형태가 관찰되었다(Fig. 6). 평균입자크기는 U1의 경우 2.2 μm 로 가장 컸으며, U2, U3의 평균입자크기는 1 μm 미만으로 U1보다는 대체적으로 작았다(Table 1).

U1의 경우, THAM를 소량 첨가함으로써 최종적으로 구형 형상의 입자를 제조하는데 있어서 유리한 것으로 보이며 U2의 경우에는 가수분해된 MTMS가 실리카 표면의 OH 및 가수분해된 다른 MTMS와 축합반응을 하여 표면개질 및 부분 축합이 일어나지만, 분무 상태의 액적이 형성되었을 때, 표면건조가 빠르게 일어나 얇은 벽면이 형성되고, 건조가 진행됨에 따라 수축되는 스트레스를 이기지 못하고, 한쪽으로 말려들어가 덩집이 형성되는 것으로 보인다. U3의 경우 전구체 졸의 입자 크기가 U1, U2에 비해 크고 Triton-X를 첨가함으로써 최종 전구체 졸의 점도가 감소하고 표면장력이 낮아져 분무건조장비의 노즐에서 분무되었을 때 액적의 건조가 가장 빠르게 일어나며 디스크 및 도넛형의 형상을 이룬다.

3.4 분무건조법으로 제조된 실리카 중공구의 열전달 관련 물성 비교

분무건조법으로 만든 실리카 중공구 분말(U1)의 열전달 물성을 관찰하기 위해 반사율과 열전도도를 측정하고, 결과를 시판되는 단일 및 차열 필러인 유리 중공구 및 TiO_2 분말과 비교하였다(Table 3).

Table 3. Comparison of the particle properties, apparent density, TSR(%), thermal conductivity.

Properties \ Sample	Hollow silica	TiO_2	Glass bubble
Apparent density(g/cm^3)	0.60	1.11	0.23
TSR(%)	90.1	73.6	90.6
Thermal conductivity ($\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$)	24.4	31.9	11.7

Fig. 6. SEM image of the particle shape by type of additives, 1 kx. (a) THAM, U1, (b) MTMS, U2 and (c) Triton-X, U3.

Fig. 7. Change of the reflectance according to the wavelength.

분말의 반사율 측정은 분말 셀에 분말을 넣어 측정하는데, 분말 셀에 들어가는 분말의 두께에 따른 TSR값의 변화를 먼저 분석하였다. 분말 셀에 채워넣는 시료의 양이 증가할수록 TSR값도 증가하였다. TiO_2 분말의 경우 0.5 mm, 실리카중공구의 경우 1.5 mm 정도 이상에서는 더 이상 증가하지 않은 반면, 유리중공구의 경우 3.0 mm 두께까지 반사율이 증가하였다. 셀에 중공구 분말을 패킹할 수 있는 두께가 한정되어 있어 3 mm 두께로 패킹하여, 각 분말의 반사율을 측정하고, TSR값을 비교하였다(Fig. 7).

TSR값은 유리 중공구가 90.6%로 가장 높았으며 제조된 실리카 중공구는 90.1%로 비슷하였다. 반면 TiO_2 분말은 73.7% 내외로 상대적으로 낮은 값으로 분석되었다. 실리카 중공구가 400 nm 이하 파장에서 100% 이상의 반사율을 보이는 것은 참조시료로 사용된 BaSO_4 펠렛 대비 상대적으로 높은 반사율을 보이기 때문이며, 태양광 스펙트럼의 증가계수를 반영하여 TSR은 계산되므로, TSR 결과에는 작은 영향을 미친다. 흰색 안료에 해당되는 TiO_2 는 일반적으로 반사율이 높은 소재로 알려져 있으나, 분말 단독으로 반사율을 측정하는 경우, 입경 및 충전도에 따른 기공 및 샘플링 표면 거칠기의 변화 등으로 인해 TSR 결과에 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다. 따라서, 필러로 사용하였을 때 발휘할 수 있는 반사특성은 분체 단독으로 측정한 결과와는 차이가 있을 수 있다.¹⁹⁾

분말의 열전도도 값($\text{mW/m}\cdot\text{K}$)은 충전 상태에 따른 영향을 받을 수 있으므로, 충분한 태핑(tapping)을 통해 최대한 최밀충진을 한 상태에서 측정하였고, 실리카 중공구 분말의 열전도도는 $24.4 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ 로 유리 중공구의 열전도도 $11.7 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ 보다는 높고 TiO_2 $31.9 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ 보다는 낮은 값을 나타내었다.

본 연구에서 제조된 실리카 중공입자는 분무 건조된 입

자의 셀부분은 실리카 나노입자의 응집체로 구성되며, 입자 사이에 소량의 유기첨가제가 나노입자 사이의 결합을 도우지만, 나노입자의 응집체 내에 수 nm의 입자간 기공 및 중공구 입자간 수 μm 기공이 존재하는 형태로, 열전도율은 다공성 응집체로 구성된 셀입자 내의 기공과 입자간 충전으로 존재하는 입자간 기공이 반영된 결과이다. 분무건조법으로 제조된 실리카 중공입자는 그 제조공정이 매우 간단하고 제조과정에 소모되는 에너지가 매우 낮아 대량생산에 적합할 것으로 기대되며, 낮은 열전도도와 높은 태양광반사를 나타내므로 전달 억제 소재에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

분무건조법을 이용하여 실리카 나노입자로 구성된 14 wt%인 고농도 전구체 용액을 출발물질로 실리카 응집형 중공구 입자를 제조하였다. 전구체 줄은 SiO_2 14.3 wt%, THAM 1 wt%, 용매는 물과 IPA 1:1 비율의 조건으로 제조되었으며, 분무건조 장비의 공정조건을 제어하여 입구온도 100°C , 가스주입속도 600 L/h, 용액투입속도 $0.27 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$ 의 조건으로 분무건조하여 입자 크기는 2~14 μm , 비표면적은 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 실리카 중공구를 제조하였다. 또한 TEM 및 FIB 분석으로 입자의 중공 형상을 확인하였다.

제조된 실리카 중공입자의 분말 TSR은 90.1%로 TSR값이 90.6%인 유리 중공구와 유사한 물성을 나타내었으며, TiO_2 의 TSR값 74% 보다는 높았다. 중공구 실리카는 가시광선 영역 및 적외선 영역 전체에서 TiO_2 보다 높은 반사율을 보였다. 분말의 열전도도 값($\text{mW/m}\cdot\text{K}$)은 레이저 플래시법(LFA)으로 알루미늄셀을 이용하여 측정결과를 얻었고, 실리카 중공구 분말의 열전도도는 $24.4 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ 로 유리 중공구 보다는 높고 TiO_2 보다는 낮은 값을 나타내었다. 따라서 실리카 중공구는 상대적으로 낮은 열전도도와 높은 태양광반사 특성으로 열의 전도 및 복사 전달을 차단하는 필러로 적용 가능하다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 청정기반산업원천기술개발사업(과제번호 10034034)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Wei, C. J. Van Oers, X. Hao, Q. Qiu, P. Cool and S. Liu, Microporous Mesoporous Mater., **138**, 17 (2011).
2. A. -J. Wang, Y. -P. Lu and R. -X. Sun, Mater. Sci. Eng.,

- 460-461, 1 (2007).
3. J. K. Cochran, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 474 (1998).
4. F. Caruso, R. A. Caruso and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
5. C. J. Martinez, B. Hockey, C. B. Montgomery and S. Semancik, *Langmuir*, **21**, 7937 (2005).
6. W. Yin, W. Wang, M. Shang, L. Zhou, S. Sun and L. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4379 (2009).
7. S. Sadasivan and G. B. Sukhorukov, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 437 (2006).
8. H. Bamnolker, B. Nitzan, S. Gura and S. Margel, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1412 (1997).
9. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky and F. Schuth, *Science*, **273**, 768 (1996).
10. T. Kato, M. Tashiro, K. Sugimura, T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, 146 (2002).
11. X. Qi, C. Gao, Z. Zhang, S. Chen, B. Li and S. Wei, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 1518 (2012).
12. Z. Deng, M. Chen, S. Zhou, B. You and L. Wu, *Langmuir*, **22**, 6403 (2006).
13. Y. Lu, J. McLellan and Y. Xia, *Langmuir*, **20**, 3464 (2004).
14. W. S. Cheow, S. Li and K. Hadinoto, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 673 (2010).
15. P. Luo and T. G. Nieh, *Biomaterials*, **17**, 1959 (1996).
16. P. Luo and T. G. Nieh, *Mater. Sci. Eng. C*, **3**, 75 (1995).
17. X. Q. Cao, R. Vassen, S. Schwartz, W. Jungen, F. Tietz and D. Stoeber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2433 (2000).
18. K. Hadinoto, P. Phanapavudhikul, Z. Kewu and R. B. H. Tan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3697 (2006).
19. J. Jeon, S. Hwang, J. Ahn and H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**, 407 (2009) (in Korean).