

## 순수/불투명화 실리카 에어로겔의 기계적 강도 및 열전도도

현상훈 · 이찬호 · 김동준 · 성대진\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국표준과학연구원, 온도그룹

(1997년 8월 13일 접수)

### Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Pure/Opacified Silica Aerogels

Sang-Hoon Hyun, Chan-Ho Lee, Dong-Joon Kim and Dae-Jin Seong\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Korea Research Institute of Standards and Science, Temperature Group

(Received August 13, 1997)

#### 요 약

졸-겔 초임계건조법으로 합성한 순수/불투명화 실리카 에어로겔의 미세구조, 소수/친수 표면특성, 기계적 강도 및 열전도 특성이 연구되었다. 카본 첨가에 의한 불투명화 실리카 에어로겔(밀도  $0.13 \text{ g/cm}^3$ , 기공율 94%, 비표면적  $580 \text{ m}^2/\text{g}$ )은  $300^\circ\text{C}$  에서 표면특성이 소수성에서 친수성으로 전이 되었으며 순수 실리카 에어로겔에 비해 대략 20배 정도의 높은 압축률(1.85 MPa)과 압축강도(0.5 MPa)를 보여주었다. 또한 실리카 에어로겔을  $700^\circ\text{C}$  정도까지 열처리 함으로써 기공율과 밀도에 큰 변화없이 기계적 물성을 상당히 증진시킬 수 있었으며, 특히 순수 실리카 에어로겔을  $1000^\circ\text{C}$ 와 80 bar 하에서 GPS 처리시에는 압축율과 압축강도가 각각 140배와 37배 정도 증진되었다. 순수/불투명화 실리카 에어로겔의 상온 및  $227^\circ\text{C}$  에서의 열전도도는 각각  $0.013 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 와  $0.019 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  그리고 상온 10 torr 이하의 압력 하에서는  $0.004 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  정도의 매우 낮은 값이었다.

#### ABSTRACT

The properties of microstructure, hydrophobicity/hydrophilicity, mechanical strength, and thermal conduction of pure/opacified silica aerogels synthesized by the sol-gel supercritical drying technique were investigated. The hydrophobic surface of opacified silica aerogels doped with carbon ( $0.13 \text{ g/cm}^3$  density, 94% porosity,  $580 \text{ m}^2/\text{g}$  specific surface area) transformed to hydrophilic surface after heat-treated above  $300^\circ\text{C}$ . The values of compressive modulus(1.85 MPa) and strength(0.5 MPa) of opacified silica aerogels were about 20 times higher than those of pure silica aerogels. The mechanical properties of pure silica aerogels heat-treated at  $700^\circ\text{C}$  were also considerably improved without changing their porosity and density. Particularly, compressive modulus and compressive strength of pure silica aerogels GPSed under  $1000^\circ\text{C}$  and 80 bar were improved 140 and 37 times, respectively. Thermal conductivities of pure/opacified silica aerogels measured at room temperature and  $227^\circ\text{C}$  were about  $0.013$  and  $0.019 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , respectively, and were to be found very low value of  $0.004 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  below 10 torr pressure at room temperature.

**Key words :** Opacified silica aerogel, Supercritical drying, Hydrophobicity, Mechanical strength, Thermal conductivity

#### 1. 서 론

세라믹 에어로겔(aerogel)은 미세기공들로 이루어진 초경량 초단열 재료로서 기존 단열재의 대체 재료로 광범위한 응용 가능성을 갖고 있다. 특히 실리카 에어로겔

은 태양광 투과성 때문에 최근 건축분야에서 각광받고 있는 건물외피의 단열시스템 개발을 위한 투명단열재(Transparent Insulating Materials: TIM) 및 태양열 난방 시스템 재료등으로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 환경적인 측면에서 오존층 파괴의 주범으로 논란의 대상

이 되고 있는 CFC-blown polyurethane foam 이나 현재 개발 사용되고 있는 어떤 재료 보다도 환경 친화적이며 성능면에서 뛰어난 단열효과를 얻을 수 있는 재료로 평가되고 있다.<sup>15)</sup> 또한 에어로겔의 높은 비표면적( $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ )과 다공구조 특성을 이용한 촉매 또는 촉매담체와 같은 물리/화학적 응용분야 뿐만 아니라 극저 유전체와 같은 전자기 분야에서의 응용을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나 에어로겔은 높은 기공을 때문에 강도가 낮을 뿐만 아니라 사용 온도에 따라 표면특성이 변화하므로 실리카 에어로겔을 단열재로 사용하기 위해서는 우선 강도를 증진시키고 동시에 소수/친수성과 같은 표면특성 제어는 물론 상온과 고온에서도 낮은 열전도도를 갖도록 하는 것이 선결 과제라고 할 수 있다. 실리카 에어로겔의 표면특성 개질/제어에 대해서는 이미 본 논문의 전편<sup>9)</sup>에서도 보고된 바 있으나 아직까지 에어로겔이 갖고 있는 가장 취약한 점중의 하나인 강도를 증진시킬 수 있는 뚜렷한 방안이 제시되어 있지 않다.

에어로겔 내에서의 열전도는 고상 망목구조를 통한 고체전도, 기체전도 그리고 적외선 방사에 의한 방사 열전도의 세가지 메커니즘들에 의해서 일어나게 되며 에어로겔의 유효 열전도는 이들 3가지 구성요소의 합으로 결정되고 각 메커니즘의 기여 정도는 겔의 재료나 형상 및 온도에 의존한다. 특히 고온에서의 열전도도는 주로 방사열전도에 의해서 좌우됨으로 고온단열재료로 활용하기 위해서는 방사 열전도에 의한 영향을 최소화해야만 한다. 최근에는 순수 실리카 에어로겔의 방사 열전도를 억제하기 위해서 불투명화제를 첨가하여 적외선 투과를 억제하는 방법이 주로 연구되어지고 있다. 순수 실리카 에어로겔은  $8 \mu\text{m}$  이하의 파장범위에서 상당히 작은 적외선 소멸계수(extinction coefficient)값을 갖기 때문에 온도 상승에 따라 방사 열전도가 급격히 상승하게 된다.<sup>10,11)</sup> Ebert 등<sup>12)</sup>은 방사열전도도를 낮추기 위한 방법으로 불투명화제인 carbon black 을 첨가하여 현재까지 상압 하에서의 가장 낮은 값인  $0.012 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 인 불투명화 실리카 에어로겔을 제조한 바 있다. 또한 Kuhn 등<sup>13)</sup> 그리고 Wang 등<sup>10)</sup>은 titania powder, iron oxide 그리고 ilmenite 등과 같은 불투명화제를 함침시켜 제조한 실리카 에어로겔의 고온 단열재료로서의 응용성을 제시하였다. Caps 와 Fricke<sup>15)</sup>은 실리카 에어로겔의 표면 방사율(emissivity)이 방사 열전달에 미치는 영향을 규명한 반면에 Lu 등<sup>16)</sup>은 유기질 에어로겔이 실리카 에어로겔보다  $2\text{--}8 \mu\text{m}$ 의 적외선 파장영역에서 높은 소멸계수를 갖고 있기 때문에  $0.012 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 의 낮은 열전도도 값을 갖는다고 설명하였으나 아직 불투명화 실리카 에어로겔의 고온 열전도도 특성에 대한 정확한 평가가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 이소프로판올을 용매로한 졸-겔 초임계 건조법을 이용하여 카본성분이 첨가된 불투명화 실리카 에어로겔의 합성공정을 최적화함과 동시에 합성 순수/불투명화 실리카 에어로겔에 대하여 열처리 방법/조건에 따른 소수/친수성 표면특성 및 물성 변화와 강도 증진효과 및 열전도도 특성등을 비교 평가하여 초단열 재료로서의 응용성을 제시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 순수/불투명화 실리카 에어로겔 제조

졸-겔 초임계건조법에 의한 순수 실리카 에어로겔과 불투명화 실리카 에어로겔 합성을 위한 출발 실리카 졸 (TEOS : Isopropanol :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HCl}$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$  =  $1 : 3 : 4 : 1.80 \times 10^{-4} : 8.12 \times 10^{-3}$ )의 제조는 본 논문의 전편<sup>9)</sup>에서와 동일한 방법에 의하였으며 에어로겔 제조를 위한 전체적인 공정도는 Fig. 1과 같다. 실리카 에어로겔의 불투명화는 실리카 졸 제조에 사용된 TEOS 1 몰에 대하여 0.15몰의 카본블랙(carbon black)을 첨가한 졸(TEOS : Isopropanol :  $\text{H}_2\text{O}$  : Carbon black :  $\text{HCl}$  :  $\text{NH}_4\text{OH}$  =  $1 : 3 : 4 : 1.5 \times 10^{-1} : 1.80 \times 10^{-4} : 8.12 \times 10^{-3}$ )을 겔화시킨 후 초임계건조하는 방법에 의하였으며 최종 건조 에어로겔내에서의 카본 함량은 3 wt% 정도였다. 카본블랙의 공급 원으로는 평균입자 크기가  $35 \text{ nm}$  정도인 제도용 잉크 (PILOT Drawing Ink, PILOT CHEM. CO., Korea)를 사용하였으며 잉크에 함유된 카본블랙의 양은 TOC (SHIMADZU, TOC-5000, Japan)를 사용하여 측정된 유

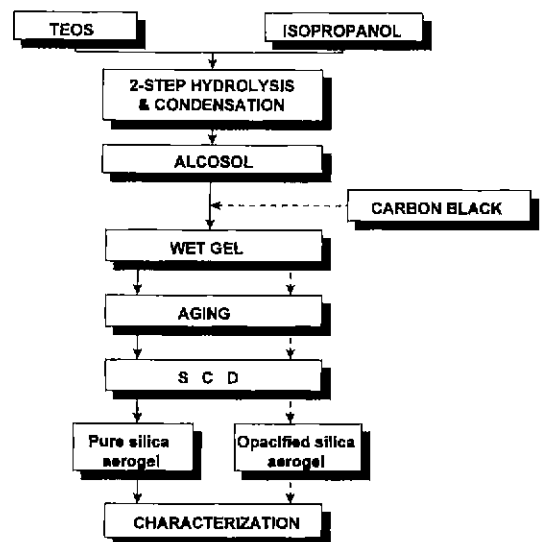


Fig. 1. Overall flowchart for preparation of silica aerogels by supercritical drying .

기카본 함량 기준으로 10 wt% 였다.

초기압법<sup>5)</sup>에 의한 초임계전조용 습윤 불투명화 실리카 알코겔은 일단 졸을 밀폐된 폴리프로필렌 용기내에 넣고 25°C 에서 1시간 방치하여 겔화시킨 후 카본블랙 첨가시 첨가된 과량의 잔존 H<sub>2</sub>O를 추출하기 위하여 60°C 건조기 안에서 습윤겔 용량의 5배 정도의 이소프로판올 용액내에서 24시간 동안 숙성시킨 다음 다시 같은 용량의 이소프로판올 용액을 갈아준 후 24 시간 동안 숙성시켜 제조되었다. 최종 순수/불투명화 실리카 겔의 제조는 지름이 2.8 cm 이고 두께가 1.5 cm 정도인 원통형의 실리카 알코겔을 1 l 용량의 반응기에 넣고 100 ml의 이소프로판올 용매를 첨가한 후 불활성 기체인 질소를 이용하여 상온에서 400 psig의 초기압력을 가한 다음 2°C/min의 승온속도로 가열하여 250°C와 1350 psig의 초임계 조건 하에서 건조시키는 방법에 의하였다.

합성 실리카 에어로겔의 열처리 온도에 따른 미세구조 및 기계적 물성 변화를 규명하기 위하여 10°C/min의 승온속도로 200°C~1000°C 까지 승온시킨 후 최종 처리 온도에서 순수 실리카 에어로겔인 경우에는 주로 30분 그리고 불투명화 실리카 에어로겔에 대해서는 120분 동안 유지한 시편들에 대하여 기하학적 밀도, 수축 및 기공률 측정, BET(Gemini 2375, Micrometrics, USA)에 의한 비표면적 측정과 SEM(H600, Hitachi, Japan)에 의한 표면 미세구조 관찰을 실시하였다. 또한 고온-고압 처리에 의한 순수 실리카 에어로겔의 구조 강화 효과를 규명하기 위하여 GPS 장치(Gas Pressing Sintering Furnace, The Electrofuel Manufacturing Co., Canada)를 사용하여 capsule를 사용하지 않고 아르곤 분위기 하에서 500°C~1000°C와 80 bar의 압력 하에서 등압 소결하였다.

불투명화 실리카 에어로겔 표면의 소수성/친수성 관별은 순수 실리카 에어로겔의 경우와 동일한 방법<sup>6)</sup>에 의하였으며 불투명화 실리카 에어로겔에서는 IR이 투과되지 않기 때문에 KBr 과 에어로겔을 100:1의 무게 비율로 혼합 후 pellet 타입의 시편을 만들어 FT-IR(FT-IR 300E, JASCO, Japan)분석을 하였다.

## 2.2. 기계적 물성 분석

에어로겔의 기계적 물성은 UTM(H10K-C, Hounsfield, U·K)을 사용하여 1000°C 이하에서 열처리한 시편들에 대해서는 5 mm/min 그리고 1000°C 이상으로 열처리한 시편에 대해서는 0.5 mm/min의 down cross head speed로 일축가압(uniaxial pressing)에 의한 변형 정도로 평가하였다. 에어로겔과 같은 초다공성 물질에 대한 기계적 특성 분석에 관한 연구가 보고된 바는 있으나<sup>7)</sup> 아직 이들에 대한 분석 방법이 표준화되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 일단 압축응력-변형 곡선

(compressive stress-strain curve)상에서 압축률(compressive modulus)은 선형 탄성 구간의 기울기로 계산하였으며, 압축강도(compressive strength)는 선형 탄성 구간의 직선으로부터 이탈하여 buckling 현상이 일어나기 직전 점으로 구하였다. 측정 시편은 초임계전조한 에어로겔과 동일한 크기(직경 28 mm, 높이 13.5 mm)의 원통형이었으며 SiC 연마지(#1500)로 균일한 두께를 갖도록 양쪽 표면을 연마하였다.

## 2.3. 열전도도 측정

실리카 에어로겔의 열전도도를 측정하기 위하여 세라믹스의 열전도도 측정에 주로 사용되고 있는 평판법과 laser flash 법을 시도하여 봤으나 에어로겔의 낮은 열전도도와 취약성 때문에 이들 방법을 적용할 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 실리카 에어로겔의 시험편에 가장 적합한 방법으로써 시료에 박혀있는 열선의 온도 증가 곡선으로부터 열전도도를 계산하는 transient hot wire<sup>18-20)</sup> 법을 채택하였으며 한국 표준과학 연구원이 설계 제작한 장비<sup>20)</sup>를 사용하였다. 측정 시료는 SiC(#1500) 연마지로 표면을 연마한 에어로겔 2 개를 1 개조로 하여 사용하였으며, 에어로겔 사이에 지름 0.0125 mm인 백금선(고유저항 계수:  $3.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ )을 놓고 열선과 시험편이 밀착되도록 일정한 힘으로 눌러 주었는데 에어로겔의 탄성적인 물성때문에 시편사이의 접촉 불량으로 인한 열손실의 문제는 없었다. 열전도도 측정은 상온에서 227°C 까지와 상압에서부터 60 torr 범위 내에서 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 순수/친수 표면 특성

불투명화에 의한 실리카 에어로겔의 기계적 강도 증진과 열전도도 특성을 규명하기 위하여 Fig. 1에 주어진 공정도와 2장 2.1항에 설명한 방법에 의해서 균열이 없는 monolith 타입의 순수 실리카 에어로겔(밀도 0.12 g/cm<sup>3</sup>, 기공률 95%)과 불투명화 실리카 에어로겔(밀도 0.13 g/cm<sup>3</sup>, 기공률 95%)을 합성할 수 있었으며 이들 에어로겔에 대한 비교 사진이 Fig. 2에 주어져 있다. 이들 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 순수 실리카 에어로겔은 어느 정도 투명성을 나타내고 있으나 3 wt%의 카본이 첨가됨으로써 불투명화가 이루어지고 있음을 알 수 있다.

실리카 에어로겔의 실용화를 위해서는 응용분야에 따라 소수/친수성과 같은 표면 특성이 매우 중요한 물성 중의 하나이다. 일반적으로 알코겔을 초임계전조하여 제조한 순수 실리카 에어로겔은 소수성인 반면에 200°C 이상의 온도에 노출되었을 때에는 친수성으로 전이하게 된다.<sup>9)</sup> 따라서 본 연구에서는 카본첨가에 의한 불투명화

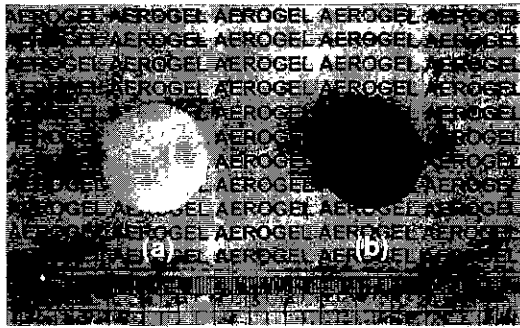


Fig. 2. Photographs of aerogels : (a) silica aerogel and (b) opacified silica aerogel.

실리카 에어로겔의 소수-친수 전이 온도를 규명하기 위하여 본 논문의 전편<sup>9)</sup>에서와 같이 물에 띄웠을 때의 부유(floating) 실험과 Fig. 3의 수분 흡착 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 불투명화 실리카 에어로겔을 300°C 까지 열처리하여도 수분 흡착량이 5% 정도에 불과하며 이는 순수 실리카 에어로겔이 소수에서 친수성으로 전이되는 온도인 200°C로 열처리했을 때와 거의 비슷한 값이다. 또한 부유 실험 결과에서도 300°C 이상에서 열처리한 불투명화 실리카 에어로겔들은 물에 띄웠을 때 순식간에 물을 흡수함과 동시에 균열이 발생하면서 가라앉는 현상을 관찰할 수 있었다. 결국 실리카 에어로겔을 카본 첨가에 의해 불투명화 시킴으로써 소수-친수 전이온도가 100°C 정도 상승된다고 볼 수 있으며 온도에 따른 수분 흡착량에 대한 구체적인 설

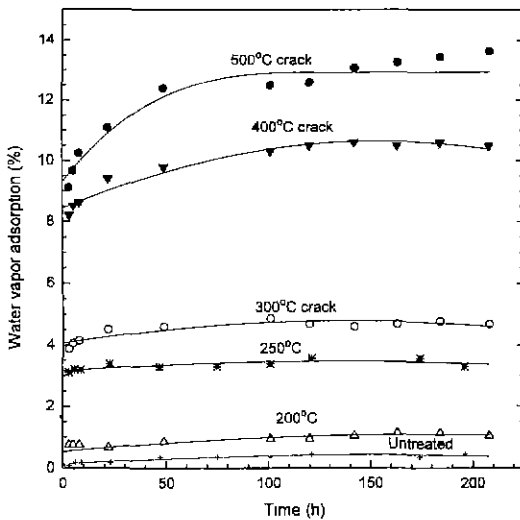


Fig. 3. Water vapor adsorption at 26°C and 76% RH of opacified silica aerogels heat-treated at various temperatures.

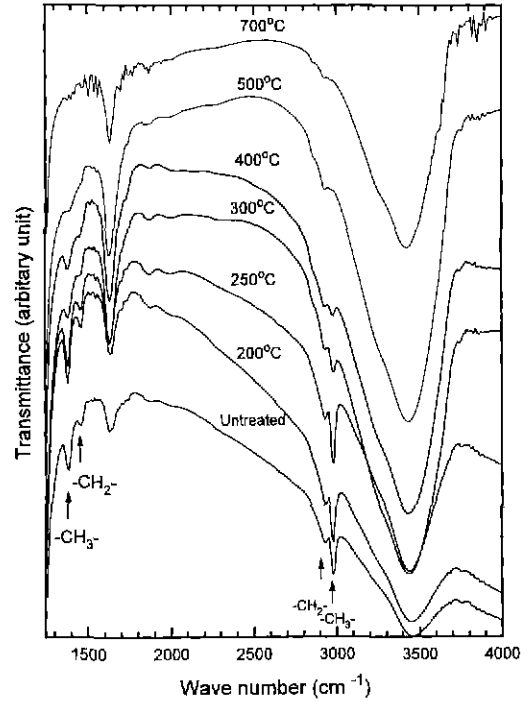


Fig. 4. FT-IR spectra of opacified silica aerogels.

명은 본 논문의 전편<sup>9)</sup>에서와 동일하다.

Fig. 4는 불투명화 실리카 에어로겔에 대한 처리 온도에 따른 FT-IR spectra를 비교 분석한 결과이다. 진동수 (wave number)가 1380, 1460, 2930, 2980  $\text{cm}^{-1}$ 인 부분에서 소수성을 띠게 하는 비극성 유기물에서 기인된 C-H 결합에 의한 신축 진동(stretching vibration) 피크가 500°C 까지도 잔존하나 대략 300°C 이상에서 피크 강도가 확연히 감소하고 있음을 알 수 있다. 반면에 3300~3600  $\text{cm}^{-1}$  진동수 범위에 존재하면서 친수성을 띠게 하는 -OH 결합 피크 강도는 온도에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. 결국 300°C 이하에서 열처리한 시편 내에는 친수성 -OH 결합에 비해 C-H 결합 유기종이 지배적으로 많이 존재하기 때문에 소수성을 띠고 그 이상의 온도에서는 반대로 -OH 결합이 지배적이기 때문에 친수성으로 전이된다고 볼 수 있다.

### 3. 2. 미세구조

실리카 에어로겔의 기계적 강도 증진을 위한 열처리 시 수반되는 에어로겔의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 처리 온도에 따른 에어로겔의 중량감소, 수축율, 밀도 및 기공을 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 5와 6에 주어져 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 불투명화 실리카 에어로겔은 순수 실리카 에어로겔에 비해 300°C

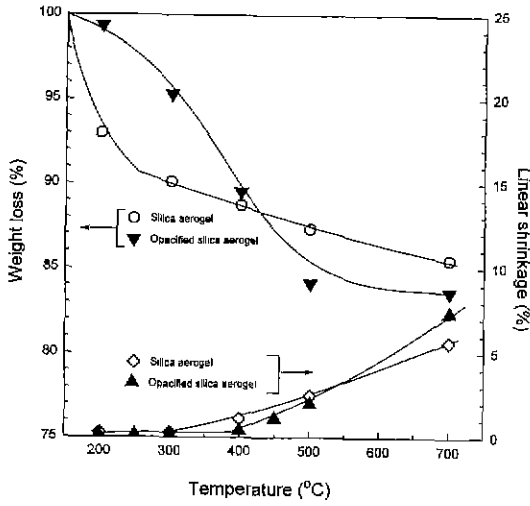


Fig. 5. Weight loss and linear shrinkage of aerogels as a function of temperature.

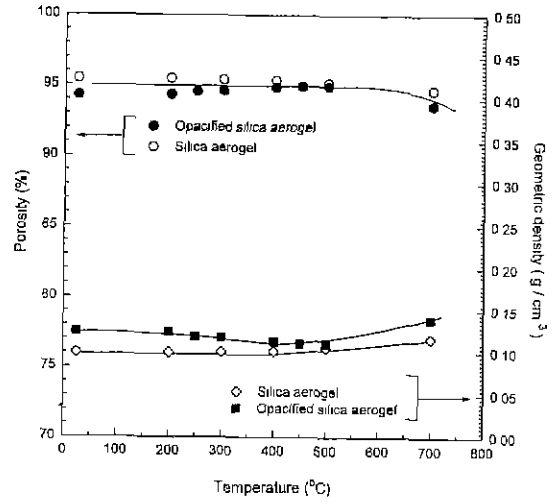


Fig. 6. Geometric density and porosity of aerogels as a function of temperature.

이하 범위에서의 수축율은 비슷하나 중량감소가 훨씬 적은 것으로 봐서 열적 안정성이 양호하다고 볼 수 있

다. 반면에 400°C 이상에서는 불투명화 실리카 에어로겔내의 카본 산화에 의하여 실리카 에어로겔보다 약간 높은 중량감소와 수축율을 보여주고 있다. Fig. 6은 대

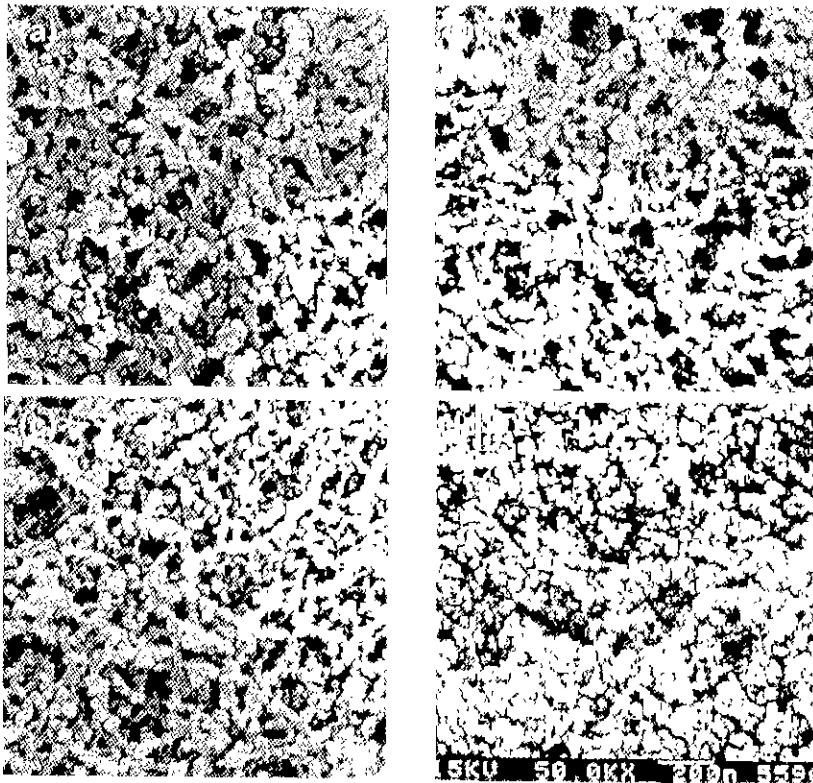


Fig. 7. SEM micrographs of aerogels heat-treated for 30 min : (a) Untreated, (b) 150°C, (c) 500°C and (d) GPSed at 1000°C

략 700°C 까지 상압 열처리하여도 밀도와 기공율이 거의 변화가 없음을 보여주는 결과로써 차후 에어로겔의 다공 특성에 변화없이 열처리에 의해 구조강화 효과만을 기대할 수 있다. 또한 1000°C와 80 bar의 압력 하에서 30분간 GPS 처리한 순수 실리카 에어로겔의 기공율과 비표면적은 각각 75%와 250 m<sup>2</sup>/g 정도까지 감소하나 높은 다공특성을 유지하고 있다.

Fig. 7은 열처리에 따른 순수 실리카 에어로겔의 미세 구조 변화를 관찰하기 위한 표면 SEM 사진들이며 불투명화 실리카 에어로겔에서도 거의 유사한 경향을 관찰할 수 있었다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 유기물의 산화 온도보다 낮은 150°C 에서 열처리한 에어로겔은 처리하지 않은 초임계건조 에어로겔과 거의 동일한 형태의 고상 망목구조와 기공분포를 보여주고 있다. 또한 500°C 에서 열처리한 경우에도 거대 기공의 감소와 더불어 고상 망목구조가 다소 치밀화되었으나 큰 차이점은 발견할 수 없었으며 Fig. 5와 6의 결과와도 잘 일치하고 있다. 반면에 Fig. 7(d)의 1000°C와 80 bar 하에서 GPS 처리한 경우는 거대 기공의 소멸과 더불어 입자들이 상당히 치밀화되었으며, 입자들간의 응집정도도 상당히 증가되었음을 알 수 있다. 그러나 GPS 처리시 capsule을 사용하지 않았기 때문에 열린 기공들 내에 일정한 압력이 작용하게 되어 cluster 내의 neck 구조를 치밀화시키는 소결 구동력인 점성유동을 가속화시켜 cluster 내의 소결을 증진시키지만 cluster 들간의 응집력은 어느 정도 억제되기 때문에 75% 정도의 높은 기공율이 유지될 수 있다고 본다.

3.3. 기계적 강도

3.3.1 순수 실리카 에어로겔

초임계건조 에어로겔의 실용화에 있어서 가장 문제시 되는 점이 기계적 강도가 낮다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 강도 증진 방안의 하나로써 Fig. 8과 9 에서와 같이 열처리에 따른 기계적 강도 증진효과를 측정 분석하였다. Fig. 8은 상압 열처리한 순수 실리카 에어로겔에 대한 압축응력-변형 곡선이며 Fig. 9는 Fig. 8의 압축응력-변형 곡선으로부터 계산한 압축율과 압축강도값을 보여주고 있다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 500°C로 열처리한 시편은 Fig. 6에서 밀도와 기공율의 증가가 거의 없었던 것과 마찬가지로 초임계건조 겔의 압축율(0.1 MPa)과 압축강도(0.025 MPa)와 거의 비슷한 값을 갖고 있지만 700°C~1000°C 범위에서는 온도에 따라 압축율과 압축강도가 각각 3.4 MPa과 0.28 MPa 까지 급격히 증가하고 있다. Fig. 8 에서 500°C 까지 처리한 에어로겔의 응력-변형 곡선은 전형적인 elastomer 적인 비선형 탄성 거동을 보여주고 있어서 이들 에어로겔에 탄성한계 이내의 압축응력을 가한 뒤 압력

요약화되지

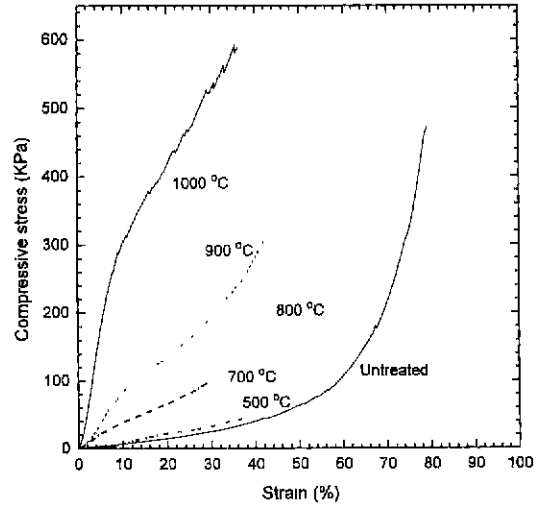


Fig. 8. Compression curves for aerogels heat-treated up to various temperatures (heating rate=10°C/min and soaking time=30 min).

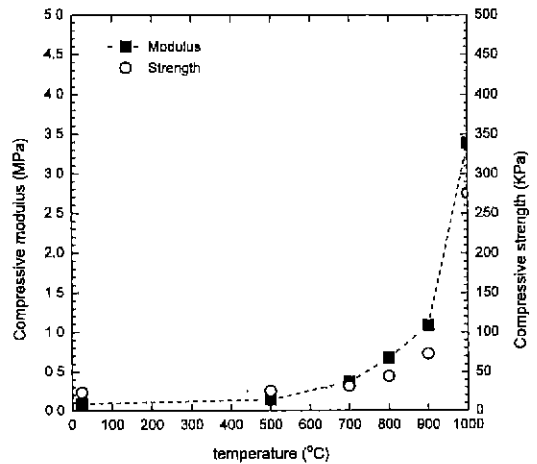


Fig. 9. Evolution of compressive modulus and strength of aerogels as a function of temperature.

을 제거하면 원래의 모습으로 복원될 수 있음을 말해준다. 반면에 700~900°C 에서 열처리한 시편들은 10~30%의 변형범위에서 다공성 물질(cellular material)을 압축할 때 나타나는 elastic buckling 현상을 그리고 1000°C 에서 열처리한 경우는 선형탄성 거동을 보여주고 있다. 일반적으로 cellular material의 압축응력-변형 곡선에서는 elastic buckling 현상이 시작되기 이전에 선형 탄성 거동을 관찰할 수 있는데 실리카 에어로겔의 경우도 이와 유사함을 알 수 있다.

Fig. 10과 11은 80 bar의 압력 하에서 30분간 GPS 처리한 순수 실리카 에어로겔의 온도에 따른 압축응력-변

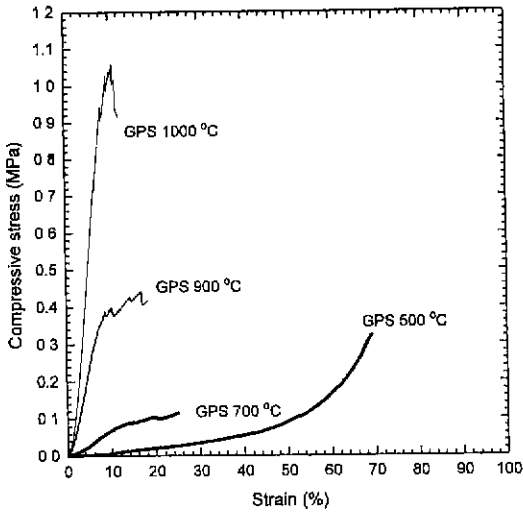


Fig. 10. Compression curves for aerogels GPSed up to various temperatures (heating rate=10°C/min and soaking time=30 min).

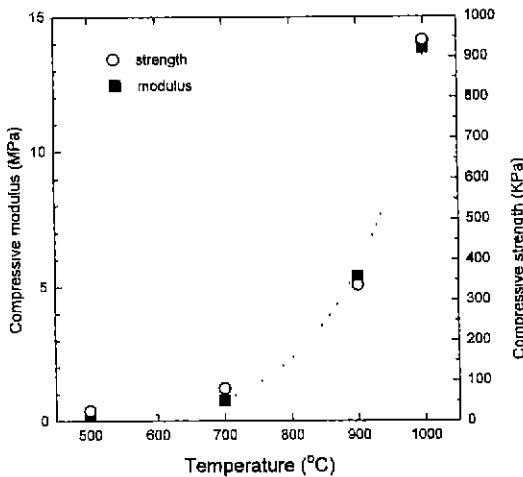


Fig. 11. Evolution of compressive modulus and strength of aerogels as a function of GPS temperature.

형 곡선과 압축율 및 압축강도를 측정된 결과이다. GPS 처리온도가 500°C 일때는 Fig. 8과 9의 500°C 상압 열처리와 거의 동일하므로 500°C 에서의 GPS 처리는 강도 증진에 별 효과가 없는 반면에 700°C로 GPS 처리한 에어로젤은 900°C로 상압 열처리한 겔과 그리고 900°C로 GPS 처리한 경우에는 1000°C로 상압 열처리한 겔과 유사한 기계적 특성을 보여주고 있다. 또한 1000°C에서 GPS 처리한 에어로젤은 유리나 세라믹스에서 흔히 볼 수 있는 완전한 선형 탄성 거동을 하고 있으며 이들 겔의 압축율과 압축강도는 초임계건조 겔에 비해 각각 140배 (14 MPa)와 37배(0.93 MPa)까지 증진되었다.

### 3.3.2. 불투명화 실리카 에어로젤

카본첨가에 의한 실리카 에어로젤의 구조강화 효과를 규명하기 위하여 Fig. 12와 13 에서와 같이 불투명화 실리카 에어로젤에 대한 강도 분석을 실시하였다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초임계건조한 불투명화 실리카 에어로젤의 압축율(1.85 MPa)과 압축강도(0.5 MPa)는 500°C에서 120분 동안 상압처리한 순수 실리카 에어로젤(0.9 MPa 압축율, 0.23 MPa 압축강도)에 비해 모두 2배 정도 그리고 Fig. 9의 초임계건조 순수 겔에 비해서는 20배 정도 기계적 물성이 증진되었다. 또한 Fig.

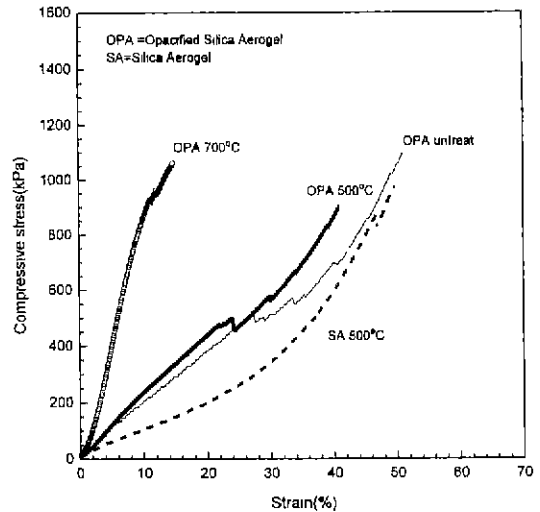


Fig. 12. Compression curves for aerogels heat-treated for 2h at various temperatures

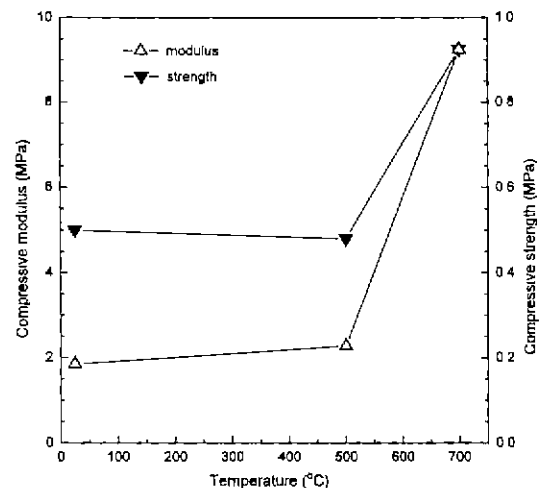


Fig. 13. Evolution of compressive strength and modulus of opacified aerogels heat-treated for 2h as a function of temperature.

9와 Fig. 13을 비교해 볼 때 열처리 시간이 30분에서 120분으로 길어짐에 따라 순수 에어로겔의 압축율과 압축강도가 모두 10배 정도까지 증가하고 있는 점으로 봐서 열처리 온도는 물론 열처리 시간도 중요한 변수로 작용한다고 볼 수 있다.

불투명화 에어로겔도 순수 에어로겔에서와 마찬가지로 500°C까지는 거의 동일한 압축용력-변형 곡선을 보여주고 있으나 순수 겔에서와는 달리 elastic buckling 현상을 보이는 탄성 거동을 하고 있다. 반면에 700°C에서 열처리한 불투명화 겔은 명확한 항복점을 갖는 선형 탄성 거동을 하고 있으며 Fig. 6에서 설명한 바와 같이 93% 정도의 높은 기공율을 유지하면서도 건조 겔에 비해 높은 기계적 강도 값을 갖고 있다. 특히, 불투명화 에어로겔을 700°C까지 가열함으로써 기공율과 밀도에 큰 변화없이 압축율(9.2 MPa)과 압축강도(0.92 MPa)를 상당히 증진시킬 수 있었다. 그러나 초임계건조 당시 불투명한 겔도 500°C 이상의 온도에서 열처리하였을 때에는 카본이 산화되어 순수 에어로겔과 거의 비슷한 형상을 갖지만 기계적 물성면에서는 서로 다른 거동을 보여주고 있는데 이에 대한 원인 규명을 위한 연구가 현재 수행 중에 있다.

3.4. 열전도도

3.4.1. 상온 열전도도

에어로겔의 고상 망목구조를 통한 고체전도, 기상을 통한 기체전도 그리고 적외선 방사 열전도등이 실리카 에어로겔의 유효열전도도(effective thermal conductivity)에 미치는 영향을 분석하기 위하여 분위기 및 온도에 따른 합성 에어로겔의 열전도도 변화를 hot wire method로 측정하였다.

Fig. 14는 상온 공기 분위기 하에서 압력에 따른 순수/불투명화 실리카 에어로겔의 열전도도를 측정한 결과이다 상온 상압 하에서의 실리카 에어로겔의 열전도도(0.013 W/m K)는 지금까지 문헌상에 보고된 순수 실리카 에어로겔(밀도=0.150 g/cm<sup>3</sup>)의 열전도도(0.020 W/m K)보다 낮을 뿐만 아니라 실리카 에어로겔에 불투명화제를 첨가하여 상온에서 얻을 수 있었던 가장 낮은 열전도도인 0.012 W/m K 값과도 유사한 값이며, 또한 이론적으로 예측할 수 있는 에어로겔의 열전도도 중에서도 가장 낮은 값인 0.010 W/m K에 근사한 값이다.<sup>16),22)</sup> Fig. 14에서 알 수 있는 바와 같이 상압 부근에서는 불투명화 실리카 에어로겔이 순수 겔에 비해 조금 낮지만 거의 비슷한 열전도도를 보여주고 있으며 에어로겔의 타입에 무관하게 압력이 낮아질수록 열전도도는 급격히 감소하고 있다 특히 10 torr 정도 이하의 압력하에서는 압력의존성이 거의 없는 점으로 봐서 기상을 통한 기체전도가 억제되고 단지 회박한 3차원적

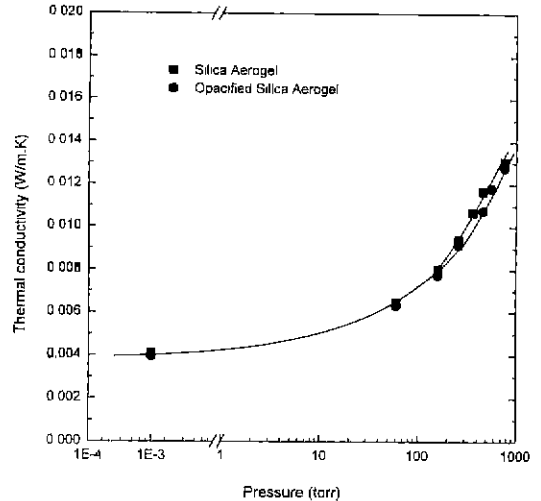


Fig. 14. Thermal conductivities for aerogels at room temperature as a function of air pressure.

망목구조를 이루는 비정질 실리카를 통한 고체전도만이 일어나기 때문에 전도도가 아주 낮은 0.004 W·m·K 정도에 불과하다. 결국 실리카 에어로겔 내의 5%에 해당하는 비정질 실리카 골격을 통한 열전달이 직선적으로 일어나지 않고 구불구불한 3차원적 망목구조를 따라 일어나기 때문에 95%의 기공을 갖는 에어로겔 내의 실리카 골격구조를 통한 고체 전도도가 순수 실리카 유리(1.47 W/m K)에 비해 370배 정도 낮아진다고 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 상압 하에서의 주요 열전달 메카니즘은 기체전도인 반면 저압 하에서는 고상 망목구조를 통한 고체전도가 지배적이다.

3.4.2. 고온 열전도도

세라믹 에어로겔을 고온 단열재로 활용하기 위해서는 고온에서도 상온에서와 같은 낮은 열전도도를 유지할 수 있어야 한다. 그러나 실리카 에어로겔은 상온 이상에서 2~8 μm 파장대역의 적외선을 투과시킴으로 온도 상승에 따라 적외선 방사 열전도가 증가하게 되고 결국 에어로겔의 유효 열전도도도 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서는 투명 순수 실리카 에어로겔의 방사 열전도를 억제하기 위하여 카본을 첨가한 불투명화 실리카 에어로겔을 제조하였다. Fig. 15는 본 연구에서 합성한 순수/불투명화 실리카 에어로겔의 상압 공기 분위기 하에서 측정된 온도에 따른 열전도도 변화와 문헌상<sup>1,23)</sup>에 보고된 자료들을 함께 보여주고 있다. 일반적으로 흔히 사용되고 있는 CFC-blown polyurethane foam 이나 microporous silica 는 온도 상승에 따라 열전도도가 상당히 증가하고 있다. 반면에 본 연구에서 합성한 실리카 에어로겔의 열전도도는 다른 재료들보다도 낮은 값을



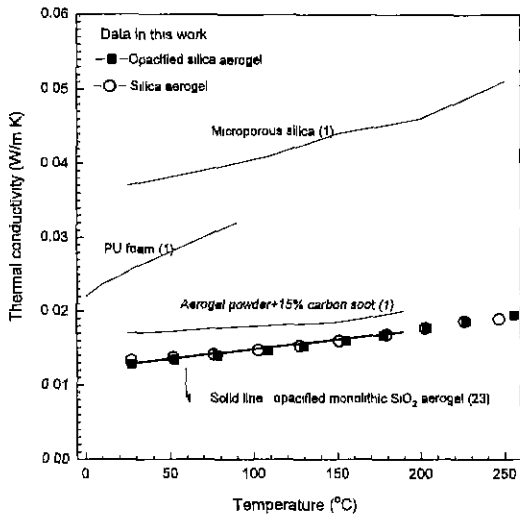


Fig. 15. Thermal conductivities of materials as a function of temperature under ambient pressure.

갖고 있을 뿐만 아니라 상온과 227°C 에서 각각 0.013 W/m·K와 0.019 W/m·K 정도로서 그 상승 폭이 매우 작음을 알 수 있다. 또한 순수 실리카나 불투명화 실리카 에어로겔 간의 열전도도 차이도 거의 관찰할 수 없을 정도여서 본 연구에서 예상했던 불투명화에 의한 방사 열전도 억제 효과를 얻을 수 없었다. 이는 본 실험의 측정 온도 범위 내에서 방사에 의한 열전도가 기체전도에 비해 상대적으로 작기 때문이다. 따라서 카본 첨가에 의한 불투명화가 순수 에어로겔의 방사열전도 억제 효과에 미치는 영향을 명확하게 규명하기 위해서는 차후 보다 고온에서의 열전도도 측정 실험이 이루어져야 할 것이다. 끝으로 문헌상<sup>11)</sup>의 불투명화 monolithic SiO<sub>2</sub> 에어로겔의 온도 상승에 따른 열전도도 변화와 본 실험에서의 측정값들이 아주 잘 일치하고 있는 점은 간접적으로나마 본 실험에서 채택한 열전도도 측정 방법의 타당성과 정확성을 입증할 수 있는 결과이다.

#### 4. 결 론

1. TEOS와 이소프로판올 용액을 가수분해하여 얻은 실리카 중합졸에 carbon black을 첨가하여 제조한 졸 (TEOS : Isopropanol : H<sub>2</sub>O : Carbon black : HCl : NH<sub>4</sub>OH=1 : 3 : 4 : 1.5×10<sup>-1</sup> : 1.80×10<sup>-4</sup> : 8.12×10<sup>-3</sup>)을 겔화시켜 250°C와 1350 psig의 조건하에서 초임계 건조함으로써 균열이 없는 불투명화 실리카 에어로겔(밀도=0.13 g/cm<sup>3</sup>, 기공율=94%, 비표면적 580 m<sup>2</sup>/g)을 합성할 수 있었으며 300°C 이상의 온도에서 열처리하였을 때 표면 특성이 소수성에서 친수성으로 전이되었다.

2. 순수/불투명화 실리카 에어로겔을 상압 하에서 700°C 까지 열처리하여도 초임계건조시와 비슷한 93% 이상의 기공율을 유지하였으나 1000°C와 80 bar의 조건 하에서 30분간 GPS 처리한 에어로겔의 기공율과 비표면적은 각각 75%와 250 m<sup>2</sup>/g 정도였다.

3. 초임계건조 순수 실리카 에어로겔의 압축율과 압축강도는 각각 0.1 MPa과 0.025 MPa 정도인 반면에 1000°C 에서 30분 동안 상압 열처리 하였을 때에는 각각 3.4 MPa과 0.28 MPa 정도까지 증가하였다. 반면에 1000°C와 80 bar 하에서 30분 동안 GPS 처리시에는 압축율과 압축강도 값이 14 MPa과 0.93 MPa 정도로서 건조겔에 비해 각각 140배와 37배 정도의 강도증진 효과가 있었다. 또한 초임계건조 불투명화 실리카 에어로겔의 압축율과 압축강도는 1.85 MPa과 0.5 MPa 정도로서 순수 실리카 에어로겔에 비해 모두 20 배 정도로 강도가 증진되었으며 700°C 까지 열처리함으로써 기공율과 밀도에 큰 변화없이 압축율과 압축강도를 각각 9.2 MPa과 0.92 MPa 까지 증진시킬 수 있었다.

4. 순수 실리카 에어로겔은 500°C 까지 상압 열처리시에는 elastomer적 탄성 거동, 500°C 이상에서는 rigid cellular plastic과 유사한 탄성 거동 그리고 1000°C 이상에서의 상압 열처리 및 900°C 이상에서의 GPS 처리시에는 선형 탄성 거동을 보였다. 반면에 불투명화 실리카 에어로겔은 500°C 까지 상압 열처리시에는 rigid cellular plastic 탄성 거동 그리고 700°C 이상에서는 선형 탄성 거동을 보임으로써 카본첨가가 강도증진에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

5. 순수 실리카와 불투명화 실리카 에어로겔은 상온 및 227°C 에서 매우 낮은 0.013 W/m·K와 0.019 W/m·K 정도의 열전도도 값을 갖고 있었으며, 특히 10 torr 이하의 압력하에서는 0.004 W/m·K 정도의 초단열 특성을 발휘하였다. 또한 본 실험의 측정온도 범위 (상온~227°C) 내에서는 온도증가에 따른 방사 열전도 영향이 아주 작을 뿐만 아니라 순수/불투명화 에어로겔들 간의 차이점도 관찰할 수 없었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 특정기초연구비 (과제번호: 95-0300-14-01-3)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

#### REFERENCES

1. J. Frick and A. Emmering, "Aerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8) 2027 (1992).

2. J. Fricke, X. Lu, P. Wang, D. B. ttner and U. Heinemann, "Optimization of Monolithic Silica Aerogel Insulants," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**(90) 2305 (1992).
3. V. Wittwer, "Development of Aerogel Windows," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 233 (1992).
4. S. Svendsen, "Solar Collector with Monolith Silica Aerogel," *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 240 (1992).
5. D. J. Kim and S. H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(5) 485 (1996).
6. P. Tsou, "Silica Aerogel Captures Cosmic Dust Intact," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 415 (1995).
7. S. H. Hyun, J. J. Kim, D. J. Kim, M. H. Jo and H. H. Park, "Ultralow Dielectric Properties of SiO<sub>2</sub> Aerogel Thin Films," *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**(3) 314 (1997).
8. M. H. Jo, H. H. Park, D. J. Kim, S. H. Hyun, S. Y. Choi and J. T. Paik, "SiO<sub>2</sub> Aerogel Film as a Novel Intermetal Dielectric," *J. Appl. Phys.* **82**(3) 1(1997).
9. S. H. Hyun, C. H. Lee and D. J. Kim, "Surface Modification of Silica Aerogels," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(12) 1319 (1996).
10. E. H. mmer, X. Lu, Th. Rettelbach and J. Fricke, "Heat Transfer in Opacified Aerogel Powders," *J. Non-Cryst. Solid.*, **145**, 211 (1992).
11. J. Kuhn, G. G. bel, S. Korder, M. C. Arduini-Schuster and J. Fricke, "Infrared-Optical Properties of Insulating Powders," *High Temp-High Press.* **25**, 343 (1993).
12. H. P. Ebert, V. Bock, O. Nilsson and J. Fricke, "The Hot-Wire Method Applied to Porous Materials of Low Thermal Conductivity," *High Temp.-High Press.*, **25**, 391 (1993).
13. J. Kuhn, T. Gleissner, M. C. Arduini-Schuster, S. Korder and J. Fricke, "Integration of Mineral Powders into SiO<sub>2</sub> Aerogels," *J. Non-Cryst Solid.*, **186**, 291 (1995)
14. J. Wang, J. Kuhn and X. Lu, "Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO<sub>2</sub> Powder and Ceramic Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 296 (1995).
15. R. Caps and J. Fricke. "Radiative Heat Transfer in Silica Aerogels," pp.104 in *Aerogels, Springer Proceedings in Physics*, Vol. 6, Springer, Heidelberg. (1986).
16. X. Lu, M. C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilsson, J. Fricke and R. W. Pekala, "Thermal Conductivity of Monolithic Organic Aerogels," *Science*, **255**, 971 (1992).
17. T. Woignier and J. Phalippou, "Mechanical Strength of Silica Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 404 (1988).
18. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., pp.256-261, Oxford University Press, Oxford (1959).
19. Dong-Joon Kim, "Synthesis of Silica Aerogels by the Isopropanol-Supercritical Drying Technique and Effects of Heat-Treatment on Their Properties," Ph.D. Thesis, Yonsei University (1996).
20. D. J. Seong, J. C. Kim and S. H. Lee, "Thermal Conductivity Measurement Technology for Refractory Materials," MOST Research Report (1995).
21. X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke and R. W. Pekala "Thermal and Electrical Conductivity of Monolithic Carbon Aerogels," *J. Appl. Phys.* **73**(2) 581 (1993).
22. P. Scheuerpflug, M. Hauck and J. Fricke, "Thermal Properties of Silica Aerogels between 1.4 and 300 K," *J. Non-Cryst Solids*, **145**, 196 (1992).
23. J. Fricke, M. C. Arduini-Schuster, D. B. ttner, H. P. Ebert, U. Heinemann, J. Hetfleisch, E. H. mmer, J. Kuhn and X. Lu, "Opaque Silica Aerogel Insulation as Substitute for Polyurethan Foams," pp.235 in the 21st International Thermal Conductivity Conference, Lexington, Kentucky (1989).