

단열 페인트 첨가제로서 중공형 실리카 나노입자의 크기에 따른 효과

김지수, 김영훈*

광운대학교 화학공학과
서울시 노원구 광운로 20

(2021년 12월 16일 접수; 2022년 2월 14일 수정본 접수; 2022년 2월 15일 채택)

Size Effect of Hollow Silica Nanoparticles as Paint Additives for Thermal Insulation

Jisue Kim and Younghun Kim*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,
20 Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea

(Received for review December 16, 2021; Revision received February 14, 2022; Accepted February 15, 2022)

요 약

에너지 절약을 위한 연구 중 단열 기술 분야에서는 공기의 낮은 열전도도를 활용한 연구가 이뤄지고 있으며 널리 상용화되고 있다. 본 연구에서는 입자 내부에 공기층을 갖는 중공형(hollow) 형태의 실리카 나노 입자를 제조하여 공기층 크기가 단열 성능에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. Polystyrene 주형법을 이용하여 졸-겔공정을 통해 속이 빈 중공형 실리카 나노 입자(Hollow silica nanoparticles)를 제조하였고, 입자를 5 wt %로 도료에 첨가한 후 열전달 실험을 통해 단열 성능을 확인하였다. 기존 페인트에 입자를 혼합하여 약 15 %이상의 단열효율을 나타냈으며, 내부 공기층의 크기가 큰 입자가 작은 입자에 비해 5 % 높은 단열 성능을 나타냈다. 이번 연구를 통해 내부 크기에 따른 단열효과의 차이를 보여줌으로써, 중공형 형태의 입자를 첨가제나 도료 제조에 사용하는 경우 단열효과를 높이기 위해 매질 내에서 입자가 공기층을 최대한으로 이룰 수 있도록 입자의 크기를 고려해야함을 제시한다.

주제어 : 중공형 실리카 나노입자, 단열효과, 페인트 첨가제

Abstract : Using air as an insulator due to its low heat transfer coefficient has been studied and has been widely commercialized to save energy in the field of thermal insulation technology. In this study, we analyzed the heat insulating effect of hollow silica nanoparticles mixed in non-uniform size, and the maximum heat insulating efficiency of these particles given the limited number of particles that can be mixed with a medium such as paint. The hollow silica nanoparticles were synthesized via a sol-gel process using a polystyrene template in order to produce an air layer inside of the particles. After synthesis, the particles were analyzed for their insulation effect according to the size of the air layer by adding 5 wt % of the particles to paint and investigating the thermal insulation performance by a heat transfer experiment. When mixing the particles with white paint, the insulation efficiency was 15% or higher. Furthermore, the large particles, which had a large internal air layer, showed a 5% higher insulation performance than the small particles. By observing the difference in the insulation effect according to the internal air layer size of hollow silica nanoparticles, this research suggests that when using hollow particles as a paint additive, the particle size needs to be considered in order to maximize the air layer in the paint.

Keywords : Hollow silica nanoparticles, Thermal insulation effect, Additives

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: koreal@kw.ac.kr; Tel: +82-2-940-5768; Fax: +82-2-940-5602

doi: 10.7464/kset.2022.28.1.18 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

공기는 낮은 열전도도를 가지고 있어 에너지 절약을 위한 단열기술에 활발히 응용되고 있다[1]. 최근에는 에어로졸, 속이 빈 마이크로 입자 등 다양한 구조체나 매질을 이용해 공기층을 최대로 활용할 수 있는 연구가 주목받고 있다[2-4]. 이 중에서도 가장 상용화되어 있는 분야는 속이 빈 증공형 구조체 입자를 이용한 단열기술이다. 실리카와 티타늄 옥사이드와 같이 페인트 제조에 사용되는 물질을 증공형 입자로 제조하여 공기층의 낮은 열전도도를 이용한 단열재료로 활용하고 있다[5,6]. 입자의 크기는 마이크로미터에서 나노미터 수준까지 작은 입자로 합성되며, 단열페인트를 자체적으로 제작하거나 파우더 첨가제 형태로 제조된다. 하지만 대부분의 첨가제와 페인트는 마이크로부터 나노미터까지의 입자를 혼용하고 있으며 증공형 입자가 페인트 내에서 각기 나타내는 단열 성능에 대한 연구결과는 적다[7,8].

본 연구에서는 불균일한 사이즈로 혼재되어 사용되는 증공형 실리카 나노입자에 대한 단열 효과를 사이즈별로 분석하고 평가하여 페인트와 같은 매질에 혼합될 수 있는 한계함량에 있어 최대 단열 효율을 낼 수 있는 방안에 대하여 고찰하였다. 폴리스티렌 주형법으로 증공형 실리카 나노입자를 합성하여 내부 공기층의 차이로 나타나는 단열효과의 성능 차이를 확인하였다. 같은 함량으로 혼합되어 있는 서로 다른 크기의 입자가 어떤 분포로 매질에 포함되어 단열 효과를 내는지에 대해 기술하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 폴리스티렌을 제조하기 위해 모노머로 스티렌(styrene, Sigma-Aldrich), 안정제로 polyvinylpyrrolidone K30 (PVP, 10,000 wt, DAEJUNG), 개시제로 2,2 Azobis (2-methylpropanamide) dihydrochloride (97%, Sigma-Aldrich) 가 사용되었다. 실리카 합성을 위해서는 에탄올 (ethanol, 99%, SAMCHUN), tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich), 그리고 가수분해 촉매로 암모니아수(ammonia water, 25%~29%,

DUKSAN)를 구매하여 사용하였다. 합성된 증공형 실리카 입자를 페인트에 혼합하여 성능을 평가하기 위하여 백색페인트를 KCC에서 구매하여 사용하였다.

2.2. 폴리스티렌 입자 합성 및 사이즈 조절

증공형 실리카 입자를 합성하기 위해 폴리스티렌을 이용한 주형법을 이용하였다. 폴리스티렌 합성 시 모노머와 안정제, 개시제의 비율을 조절하여 폴리스티렌 입자의 크기를 다르게 합성할 수 있다. 약 260 nm의 폴리스티렌 제조를 위해 20 g의 모노머와 2 g의 PVP를 증류수 180 mL에 넣고 250 rpm에서 약 15분동안 교반한다. 개시제 0.4 g을 증류수 20 mL에 먼저 혼합한 후, 위 용액을 모노머 용액에 넣어주고 70 °C에서 8시간동안 반응시킨다. 앞의 입자와 내부 공기층의 크기에 따른 단열성능을 비교하기 위해 입자의 크기를 약 160 nm로 작게 조절하였다. 같은 양의 증류수를 기준으로 10 g의 모노머, 2 g의 PVP 그리고 0.1 g의 개시제를 사용하여 제조하였다.

2.3. 증공형 실리카 입자 합성

위에서 사이즈별로 합성한 폴리스티렌 5 mL를 에탄올 40 mL에 혼합하고 약 15분 동안 교반한다. 서로 다른 사이즈의 폴리스티렌 입자에 같은 두께로 실리카입자를 코팅하기 위해서 넣어주는 암모니아수의 양을 다르게 하였다. 300 nm 증공형 실리카 입자(1-H)는 4 mL의 암모니아수를, 200 nm 증공형 실리카 입자(2-H)의 경우 2 mL의 암모니아수를 넣어주었고, TEOS의 양은 1 g으로 동일하다. 다음으로 용액의 온도를 50 °C유지하며 1 h 30 min동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 용액을 건조시킨 입자를 550 °C에서 4 h 30 min 동안 소성시켜 1-H와 2-H를 각각 제조하였다(소성기 램핑 타임: 2 °C/min).

2.4. 입자의 특성 분석 및 단열 성능 평가

1차적으로 합성된 폴리스티렌 입자의 크기를 확인하기 위하여 동적 광산란 광도계(dynamic light scattering, DLS, OSTUKA)를 사용하였다. 최종적으로 합성한 1-H와 2-H의 분석은 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM, JEOL)을 사용하였다. 단열 첨가제로써 제조한 입자의 성능을

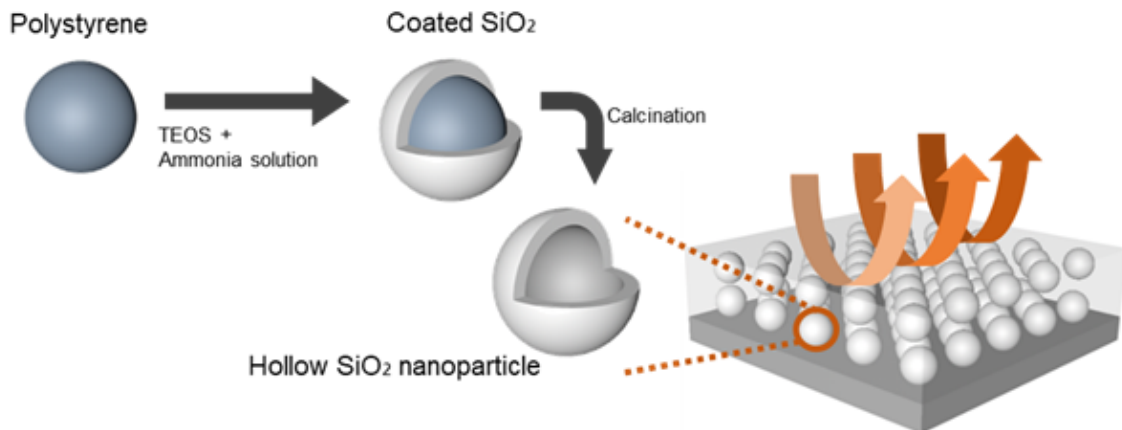


Figure 1. Scheme illustration of preparation for hollow silica nanoparticles (HSN).

평가하기 위해 Figure 1에서 보이듯이 제조한 1-H와 2-H를 각각 5 wt%로 하여 페인트와 혼합하였다. 입자가 혼합된 페인트는 유리판 위에 블레이딩 기법을 이용하여 건조 후 페인트의 두께가 300 μm가 되게 코팅되었다. 유리판은 다른 기판들보다 표면이 매끄럽고 결합이 쉽게 생기지 않아 두께차이에 대한 열 전달을 최소화하기 위하여 기판으로 선정하였다. 페인트로 코팅된 유리판 표면에 3.5 W 808 nm laser를 조사하여 열에너지를 전달하였고, 반대편으로 전달된 열에너지를 열화상 카메라 (SEEK Thermal)를 이용해 측정함으로써 페인트에 부여된 단열 효과를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 입자 특성 분석

Figure 2는 각기 다른 안정제:모노머:개시제 비율로 합성된 폴리스티렌의 DLS 결과를 나타낸다. 1:10:0.2 비율로 합성된

폴리스티렌 입자는 수용액 상에서 약 283.8 nm를, 1:5:0.05 비율은 182.6 nm를 나타냈다. 모노머 대비 개시제의 함량이 적어 질수록 작은 크기의 폴리스티렌 입자가 합성되는 것으로 확인되었다[9]. 폴리스티렌 입자 표면에 보다 고르게 실리카 입자를 합성할 수 있도록 안정제로 PVP와 개시제로 potassium persulfate 대신 AIBN을 선택하였다[10,11].

위 두 폴리스티렌 입자를 이용하여 합성한 중공형 실리카 나노입자 1-H와 2-H의 TEM 분석결과는 Figure 2와 3을 통해 확인할 수 있다. 1-H는 259.7 nm의 기공과 19.1 nm의 셸 두께를 갖는 중공형 실리카 입자로 합성되었다. Figure 1(a)의 DLS 결과와 비교해보면 수력학적 직경임을 감안하였을 때, 약 260 nm의 폴리스티렌 입자가 소성되면서 1-H가 합성된 것임을 알 수 있다. Figure 3을 통해서는 163.4 nm의 기공과 18.9 nm의 셸 두께를 갖는 중공형 실리카 입자가 합성된 것을 알 수 있다. Figure 2와 3의 결과로 셸 두께는 약 19 nm로 같지만 공기층의 크기가 100 nm가 차이 나는 것을 통해 셸 두께에 대한 영향 없

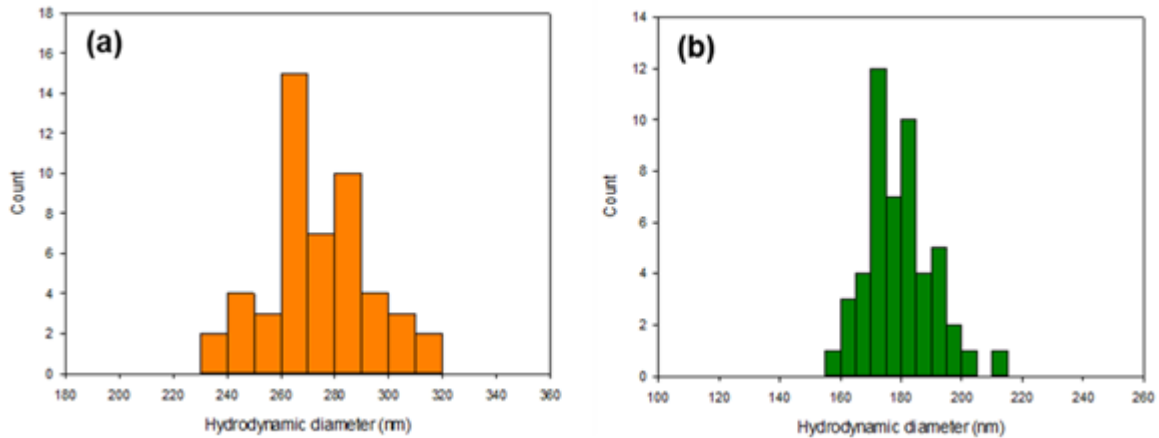


Figure 2. The results of hydrodynamic diameter of polystyrene synthesized with different ratio (stabilizer:monomer:initiator) (a) 1:10:0.2 and (b) 1:5:0.05.

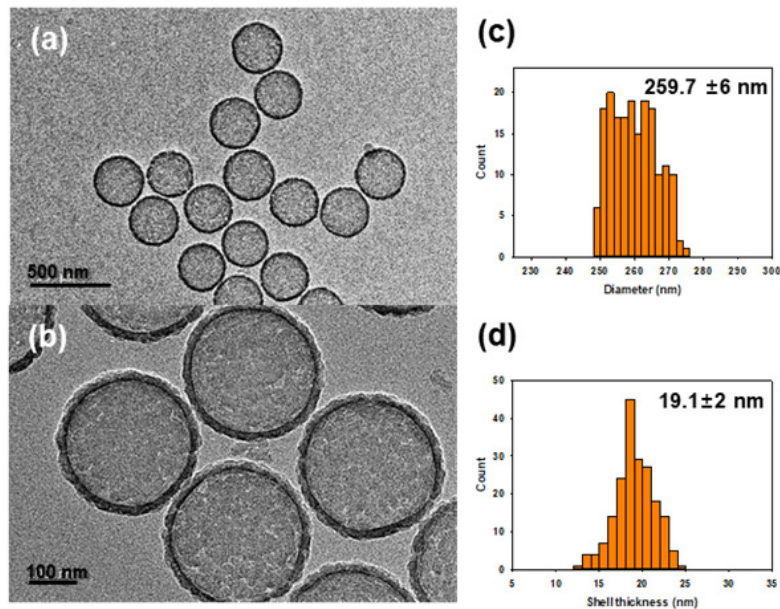


Figure 3. TEM images of 1-H at (a) 10 k and (b) 30 k, and the size distribution of (c) inner diameter and (d) shell thickness of 1-H.

이 내부 공기층의 크기만으로 단열성능의 비교가 가능함을 알 수 있다. 입자가 갖는 물성을 아래 식을 통해 계산하여 Table 1에 나타냈다.

$$\Pi = \left(\frac{d}{D}\right)^3 \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\rho = \left(1 - \left(\frac{d}{D}\right)^3\right) \times \rho_{silica} \quad (2)$$

$$k_n = \frac{\lambda}{d}, (\lambda \approx 68 \text{ nm}) \quad (3)$$

식 (1)은 공극률 계산식이며, D는 입자의 전체 직경, d는 내부 공기층의 직경 (내경)이다. 내경과 전체 직경의 비율로서 계산한다. 식 (2)는 입자의 밀도를 계산하는 식으로, 공극률을 배제한 수치에 실리카 밀도(ρ_{silica})를 곱하여 계산한다. 다음으로 식 (3)은 유효확산계수로 입자의 기공 내에서 평균 자유경로를 갖는 열에너지들이 확산하는 경우를 설명하는 척도이다. λ 는 평균 자유경로 값으로 공기의 경우 68 nm를 사용한다.

증공형 실리카 입자의 열전도도는 식 (4)를 통해 계산되었다. 입자 자체가 갖는 열전도도는 고체상, 기체상에서 전도, 그리고 복사에 의한 열전도의 합으로 나타낼 수 있다. 하지만 해당 입자의 경우 기체상에서 나타나는 열전달이 지배적이기에 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다. 식 (5)는 공기층에서의 열전도도를 계산하는 식이다. $k_{g,air}$ 는 공기의 열전달계수로 0.025 W/m·K로 정의하며, 공기층과 실리카 쉘에서 발생하는 열에너지 전달에 대한 매개변수로 β 를 설명한다[12].

$$k_t = k_s + k_g + k_\gamma \Rightarrow k \approx k_g \quad (4)$$

$$k_g = \frac{k_{g,air} \cdot \Pi}{1 + 2 \cdot \beta \cdot K_n} \quad (5)$$

Table 1의 결과를 보면, 1-H는 0.0082, 2-H는 0.0051로 2-H가 더 낮은 열전도도를 갖는 것으로 계산되었다. 이는 2-H가 갖는 공극률이 작기 때문에 나타나는 결과로 1-H를 활용하게 되면 2-H보다 단열성능이 낮아진다는 것을 결코 아니다. 따라서 본 연구에서는 밀도와 공극률 값을 고려하였을 때, 1-H의 단열효

과가 높을 것으로 예상된다. 입자가 갖는 열전도도는 낮을지라도 페인트와 같은 매체에 혼합되어 단열 성능을 보이기 위해서는 그 안에서의 열전달 기작에 대해 이해를 해야 한다는 것을 제안하며, 이를 이론적으로 확인하고자 하였다.

3.2. 페인트 내 입자 분포에 따른 단열 성능 예측

페인트 내 존재하는 입자의 개수와 포함된 공기층의 부피 계산을 위해 Table 2를 통해 계산하였다. 5 wt%로 동일하게 혼합하였기에 같은 양(0.3 g)의 증공형 실리카 입자에 입자의 밀도를 나눠주면 각각 증공형 실리카 입자가 페인트 내에서 차지하고 있는 전체 부피(V_t)가 계산된다. 이에 공극률을 곱해주면 증공형 실리카 입자가 포함하는 공기층의 부피($V_{t,air}$)가 계산된다. 입자 하나가 갖는 공기층의 부피(V_{air})는 Table 1에서 계산한 입자 부피에 공극률을 곱해주었고, 전체 공기층 부피에 입자의 공기층 부피를 나눠 입자의 개수(n_t)를 계산하면 2-H가 1-H에 비해서 2.36배 많이 페인트 내에 함유되어 있음을 알 수 있다.

Table 1과 2의 결과로, 페인트에 포함된 입자의 개수를 고려해보면 열전도도가 낮고 더 많은 개수가 포함되어 있는 2-H가 높은 단열효과를 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 하지만 Figure 4을 통해 열전달을 설명하면 그 반대의 경향성을 확인할 수 있다.

Figure 4에서, 같은 면적의 페인트 내에 존재하는 입자의 개수비와 실제 입자크기 비를 계산하여 그림으로 표현하였다. 입자의 개수가 많이 포함되더라도 크기가 작아 입자가 각기 차지하는 공간이 적어 오히려 열에너지가 이동할 수 있는 경로를 제공하여 단열효과가 비교적 적게 나타나는 것으로 예측할 수 있다. 반대로 1-H 경우 입자가 비교적 크기 때문에 열에너지가 전달되는 경로를 방해하며 분산시킨다. 이 때문에 최종적으로 유리판 반대편으로 전달되는 열에너지는 방해되는 경로에 의해 소실되며 더 높은 단열효과를 나타낸다.

3.3. 단열 첨가제로서의 실제 단열성능 평가

증공형 실리카 입자를 5 wt%로 일반 백색페인트와 혼합하여 열전달 실험을 진행했다. 유리판에 해당 혼합 페인트를 코팅하고 표면 위에 NIR laser를 조사하여 열에너지를 전달했다. 일정 시간동안 레이저를 조사하며 반대편 유리판으로 전달된 열에너지를 열화상 카메라를 이용해 측정하였다. Figure 4에서 볼 수 있듯이, 일반 페인트가 도포된 반대의 유리판 표면온도는 54 °C인 반면에 증공형 실리카 입자가 혼합된 페인트가 도포된

Table 1. Properties for each synthesized hollow silica nanoparticle.

	D (nm)	d (nm)	Π (%)	ρ (g/cm ³)	v (cm ³)	k _n	k _g (W/m·K)
1-H	297.9	259.7	66.26	0.89	1.38 × 10 ⁻¹⁴	0.26	0.0082
2-H	201.2	163.4	53.56	1.23	4.26 × 10 ⁻¹⁵	0.42	0.0051

Table 2. Calculation of the number of silica nanoparticles contained in the paint.

		V _t	V _{t,air}	V _{air}	n _t	n _{1-H} : n _{2-H}
1-H	0.3	0.335	0.222	9.14 × 10 ⁻¹⁵	2.43 × 10 ¹³	2.36
2-H	0.3	0.244	0.131	2.28 × 10 ⁻¹⁵	5.73 × 10 ¹³	

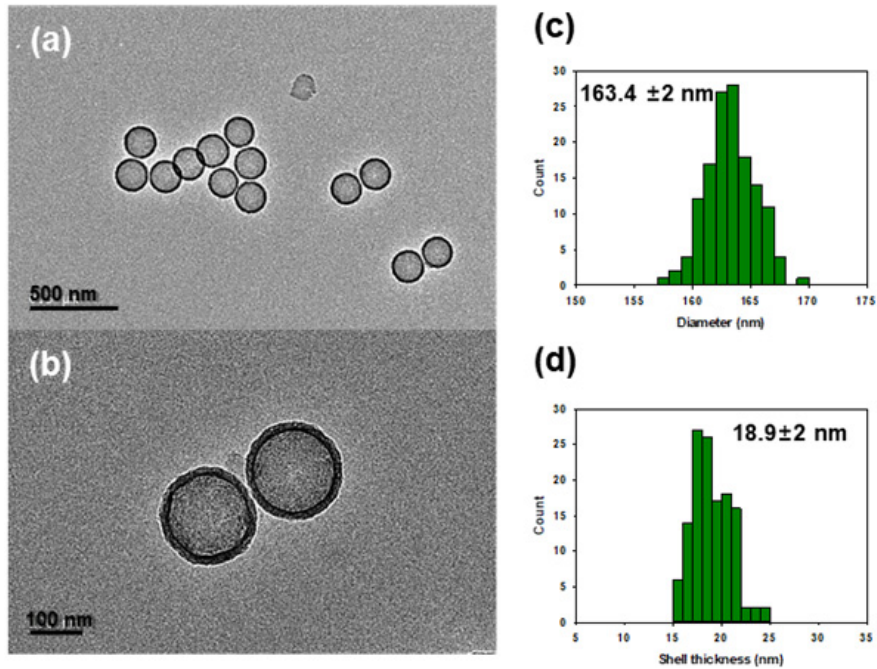


Figure 4. TEM images of 2-H at (a) 10 k and (b) 30 k, and the size distribution of (c) inner diameter and (d) shell thickness of 2-H.

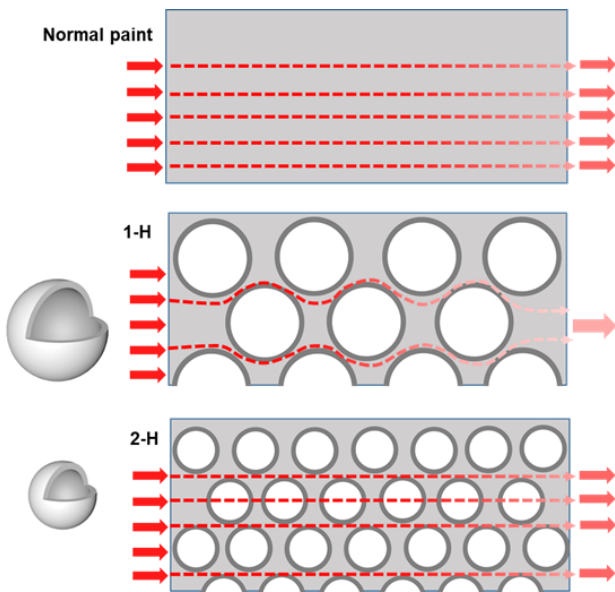


Figure 5. Scheme illustration of comparison to the thermal insulation performance according to diameter of hollow silica nanoparticles.

경우에는 2-H는 46 °C, 1-H는 43 °C의 표면온도를 나타냈다. 1-H의 경우 약 11 °C의 온도를 낮추며 가장 높은 단열성능을 보였다. 1-H는 약 3.4%의 열에너지를, 2-H는 약 2.4%를 소실 시킨 것으로 판단할 수 있다. 페인트의 두께와 조사된 열에너지 및 시간이 동일했으며 같은 양의 페인트와, 입자가 사용되었으므로 위 실험에서는 중공형 실리카 입자가 페인트에 영향을 주는 부분만이 비교되었음을 알 수 있다. Figure 5에서 3회 반복을 통해 단열효과가 동일하게 유지됨을 확인함으로써 재현성을 증명하였다.

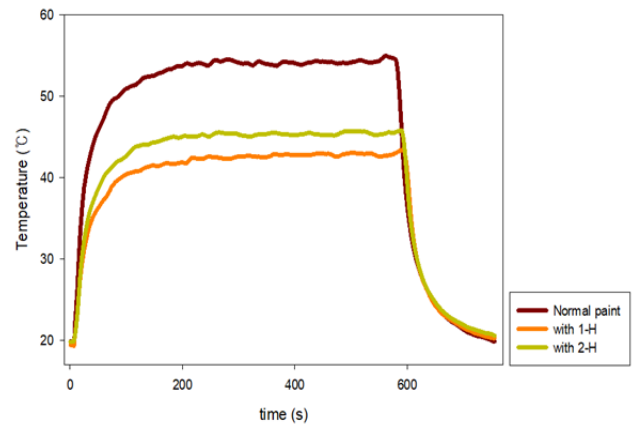


Figure 6. Temperature variation of glass plate coated paint with different hollow silica nanoparticles under irradiating 3.5 W NIR laser.

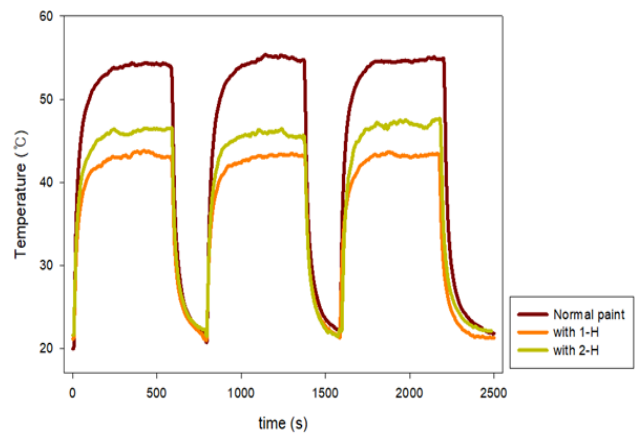


Figure 7. Temperature variation of glass plate coated paint with different hollow silica nanoparticles over three cycles of irradiating 3.5 W NIR laser.

첨가한 입자의 함량을 더 늘려 단열성능을 높일 수는 있겠지만, 페인트 합성 시 넣어주는 것이 아니라면, 후첨가제로서 5 wt% 이상 넣어주게 되면 페인트의 원기능을 하지 못하게 된다. 10 wt%로 혼합하여 페인트의 점도 및 도포 후의 표면을 확인하였을 때 페인트로써 기능을 잃는 것을 확인하였다. 따라서 5 wt%와 같이 첨가제로써 한계적인 양이 부여되기 때문에 매체의 원기능을 손실시키지 않으며 단열효과는 최대로 나타낼 수 있는 입자를 활용하는 것이 가장 효율적이라는 것을 제시한다.

4. 결론

증공형 실리카 나노 입자의 기공 크기에 의해 달라지는 단열효과를 확인하고자 하였다. 증공형 실리카 입자는 폴리스티렌을 주형으로 하여 제조되었으며, 폴리스티렌의 사이즈 조절에 따라 증공형 실리카 입자의 기공 크기를 조절할 수 있었다. 제조된 증공형 실리카 입자의 기공 크기는 각각 260 nm와 160 nm였다. 이를 첨가제로써 페인트와 혼합하여 전달되는 열에너지를 측정하였다. 일반 페인트와 비교하였을 때, 증공형 실리카 입자가 첨가된 페인트는 약 3.4%의 열에너지를 적게 전달하였다. 기공 크기를 비교하였을 때, 260 nm의 경우가 보다 높은 단열효과를 나타냈다. 입자 자체의 열전도도는 기공이 작을수록 낮아지지만 실제 페인트에서 열에너지 전달에 영향을 주는 거동은 입자의 크기가 약 100 nm 클수록 단열효율을 5% 높게 나타냈다. 같은 무게 함량으로 혼합되었을 때, 입자의 개수는 2배가량 차이 나지만 오히려 열에너지가 전달되는 것을 방해하는 경로는 입자의 개수가 적지만 기공의 크기가 큰 경우였다. 따라서 본 연구에서는 증공형 입자가 갖는 밀도와 기공 크기를 고려하면 보다 높은 단열효과를 나타내는 첨가제로 사용될 수 있음을 제안한다.

References

1. Al-Homoud, M.S., "Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials," *Build. Environ.*, **40**, 353-366 (2005).
2. Li, T., Huang, F., Zhu, J., Tang, J., and Liu, J., "Effect of foaming gas and cement type on the thermal conductivity of foamed concrete," *Constr. Build. Mater.*, **231**, 117197 (2020).
3. Hu, F., An, L., Li, C., Liu, J., Ma, G., Hu, Y., Huang, Y., Liu, Y., Thundat, T., and Ren, S., "Transparent and Flexible Thermal Insulation Window Material," *Cell Rep. Phys. Sci.*, **1**, 100140 (2020).
4. Zhang, Z., Wang, K., Mo, B., Li, X., and Cui, X., "Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers," *Energy Build.*, **87**, 220-225 (2015).
5. Tao, D., Li, X., Dong, Y., Zhu, Y., Yuan, Y., Ni, Q., Fu, Y., and Fu, S., "Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile," *Compos. Sci. Technol.*, **188**, 107992 (2020).
6. Long, J., Jiang, C., Zhu, J., Song, Q., and Hu, J., "Controlled TiO₂ coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties," *Particuology*, **49**, 33-39 (2020).
7. Grandcolas, M., Jasinski, E., Gao, T., and Jelle, B. P., "Preparation of low density organosilica monoliths containing hollow silica nanospheres as thermal insulation materials," *Mater. Lett.*, **250**, 151-154 (2019).
8. Li, B., Yuan, J., An, Z., and Zhang, J., "Effect of microstructure and physical parameters of hollow glass microsphere on insulation performance," *Mater. Lett.*, **65**, 1992-1994 (2011).
9. Ifijen, I.H., and Ikhuoria, E.U., "Monodisperse Polystyrene Microspheres: Studies on the Effects of Reaction Parameters on Particle Diameter and Colloidal Stability," *Tanzania J. Science.*, **46**, 19-30 (2020).
10. Hong, J., Han, H., Hong, C.K., and Shim, S.E., "A direct preparation of silica shell on polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization with polyvinylpyrrolidone", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **46**, 2884-2890 (2008).
11. Mofid, S.A., Jelle, B.P., Zhao, X., Gao, T., Grandcolas, M., Cunningham, B., Ng, S., and Yang, R., "Utilization of size-tunable hollow silica nanospheres for building thermal insulation applications," *J. Build. Eng.*, **31**, 101336 (2020).
12. Hu, F., Wu, S., and Sun, Y., "Hollow-Structured Materials for Thermal Insulation," *Adv. Mater.*, **31**, 1801001 (2019).