(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0020924
(43) 공개일자 2012년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 18/00 (2006.01) *B32B 3/12* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *C01B 33/158* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0084860
(22) 출원일자 2010년08월31일
심사청구일자 2010년08월31일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13, 한림푸르지오 102동 1402호 (성주동)
박영조
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 노블파크 127동 402호 (반림동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인명문

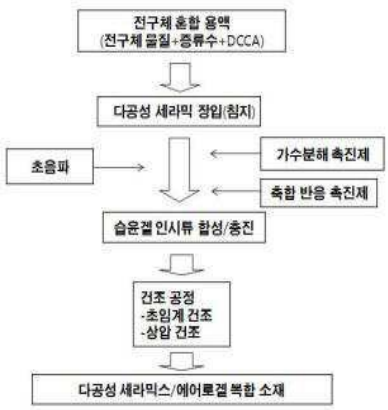
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 세라믹스 기지상과 이를 충진하는 나노 에어로겔로 이루어진 복합체 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 세라믹스 기지상에 기능성 나노물질을 인시튜로 복합화시킴으로서 기계 구조적 특성 및 나노소재의 특성을 동시에 구현할 수 있는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 에어로겔 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액에 다공성 세라믹스 구조체를 침지하는 단계; 상기 침지된 세라믹스 구조체의 기공 내부로 상기 용액의 침투와 인시튜로 상기 용액으로부터 습윤겔을 합성하는 단계; 및 상기 충진된 세라믹스 구조체를 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계를 포함하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 에어로겔의 합성과 에어로겔의 기공 내부 충진이 인시튜로 진행되어 구조체의 기공의 폐색 없이 내부까지 균일하게 에어로겔을 충진할 수 있게 된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

윤희숙

경상남도 창원시 성산구 상남로 83, 아크로타워 B-1605호 (상남동)

홍선욱

경상남도 창원시 성산구 창원대로 797, 재료연구소 기숙사 308호 (상남동)

특허청구의 범위

청구항 1

에어로겔 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액에 다공성 세라믹스 구조체를 침지하는 단계;

상기 침지된 세라믹스 구조체의 기공 내부로 상기 용액의 침투와 인시튜(in-situ)로 상기 용액으로부터 습윤겔을 합성하는 단계; 및

상기 충진된 세라믹스 구조체를 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계를 포함하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 세라믹스 구조체의 침지단계에서 에어로겔 합성시 초음파가 부가되는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 세라믹스 구조체는 허니컴 또는 셀룰라 구조인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 세라믹스 구조체는 질화규소, 실리콘카바이드, 알루미나, 코디어라이트 및 점토로 이루어진 그룹 중에서 선택된 소재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에어로겔 생성 단계는 초임계 건조를 이용하는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에어로겔 생성 단계는 상압 건조를 이용하는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 합성 단계는

상기 전구체 용액으로부터 전구체의 가수 분해 및 축합 반응에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 전구체 용액의 에어로겔 전구체는 실란계 또는 물유리인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전구체 용액은 글리세롤을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 세라믹스 기지상과 에어로겔 등 기능성 나노물질의 복합체 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 세라믹스 기지상에 기능성 나노물질을 인시튜(in-situ)로 복합화시킴으로서 기계 구조적 특성 및 나노 소재의 특성을 동시에 구현할 수 있는 복합소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 에어로겔(aerogel)은 나노 구조체가 부직포처럼 성글게 얽혀 전체 부피의 98%를 차지하는 공간에는 공기가 가득 들어차 있으며 기공 크기가 약 5?50 ㎚ 범위로 구성된 메조기공(mesopore)을 갖는 다공체이다. 밀도가 0.1g/cm^3 이하로 무기 단열재 중 가장 가벼우며, 80?99% 정도의 기공율과 1?50nm 범위의 기공크기를 갖는 고비표면적(600m^2/g 이상) 물질로서 최근 이들 재료의 합성에 응용에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 에어로겔은 습윤겔을 건조하여 제조되는데, 습윤겔을 합성하는 공정은 소재에 따라 차이가 있으나 전체적으로는 졸겔공정을 이용한다는 것은 동일하다. 졸겔 반응은 전구체의 가수분해(hydrolysis)에 이은 3차원적 구조를 형성하는 중합(condensation)으로 이루어진다. 대부분의 졸겔 공정에서는 친핵 반응성이 좋고 적절한 용매의 선택이 용이한 금속 알콕사이드가 전구체로 널리 사용된다. 그러나 현재 전구체로 많이 사용되고 있는 알콕사이드는 고가의 원료이므로 이를 물유리 등 값싼 물질로 대체하려는 노력이 계속되고 있다.

[0004] 에어로겔을 합성하는 방법은 제조된 습윤겔을 건조하는 방법에 따라 크게 분류할 수 있다. 즉 초임계 상태에서 건조하는 방법과 상압 분위기에서 건조하는 방법으로 크게 구분할 수 있다. 일단 겔이 생성되면 겔 구조 내에 함유되어 있는 용매를 제거하는 건조 과정이 필요하다. 건조 과정에서 겔의 기공 내에 액체와 증기가 공존하게 되고 액체가 증발함에 따라 기-액 계면에 표면장력에 의한 메니스커스(meniscus)가 형성되는데, 이 때 기공구조를 파괴할 수도 있는 기공 내 기-액 계면에서의 모세관압력이 발생한다. 일반적으로 사용되는 용매에 대하여 미세 기공에서의 모세관압력은 매우 큰데, 예를 들면 반경 20㎚의 실린더형 기공에 에탄올이 채워져 있는 경우, σ = 22.75 dyn/㎝, ρ = 0.7893 g/cm^3으로 압력은 22.5기압이나 된다. 이 힘은 젖은 기공 벽과 메니스커스가 만나는 매우 좁은 지역에 작용하므로 이러한 국부적인 힘에 의하여 겔이 수축하여 그 구조가 파괴될 가능성이 높다. 그러나 모세관 압력 그 자체보다도 다른 크기의 기공들 간의 압력 차이가 기공 구조에 오히려 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제는 일정한 크기의 기공 즉, 기공 크기 분포가 좁은 겔을 제조함으로써 최소화 할 수 있다. 이를 위해 가수분해나 중합속도를 조절하여 좁은 기공 크기 분포를 가지는 겔을 형성시키기 위하여

DCCA(Drying Control Chemical Additives)라고 불리는 포름아미드(formamide)나 글리세롤과 같은 유기물을 사용 할 수 있다.

[0005] 또한 모세관 압력을 줄여서 건조 시 기공 구조의 파괴를 줄이려면 표면 장력이 낮거나 접촉각이 90°에 가까운 용매를 사용하는 것도 하나의 방법이 될 수 있다. 그러나, 보다 적용 범위가 넓은 방법은 동결 건조나 초임계 건조와 같이 기-액 계면이 생기지 않도록 하는 방법이다. 종래의 에어로겔의 제조 과정에서 초임계 상태에서 겔에 함유된 알코올을 제거하기 위해서는 270°C 정도의 고온과 약 1800psi(12.4 MPa)의 고압 조건이 필요하였으나 1980년대 중반 로렌스 버클리(Lawrence Berkeley) 국립연구소의 테와리(Tewari) 등이 이산화탄소를 추출 매개물로 사용하여 40°C 이하에서 겔을 성공적으로 초임계 건조함으로써 훨씬 완화된 조건하에서 겔을 초임계 건조할 수 있게 되었다.

[0006] 이와 같이 오랜 기간 많은 연구가 이루어진 에어로겔은 자체의 우수한 특성을 가지고 있으므로 많은 응용범위를 가지고 있으나 아직도 많은 부분에서 실용화에 제약을 받고 있는 실정이다. 그 이유는 자체적으로 기계적 강도를 가지지 않으므로 분말형태, 비드(bead)형태 또는 브랭키트(blanket) 형태 등으로 응용이 제한되기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 한편, 세라믹스는 내열 및 내식성이 우수하며, 기공율을 크게 할 경우 고온 하에서 단열성이 양호하여 고온 구조용 재료로서 다양한 응용 분야에 사용되고 있으며, 최근 세라믹스의 제조 기술의 진보에 따라 열역학적 강도와 열충격 저항성 등이 개선되었다. 이와 같은 세라믹스의 다공질 재료기술은 응용범위가 광범위한 파급성이 매우 큰 기술이다. 또, 세라믹스 소재는 기공의 제어 방법에 따라 재료 내부에 기공의 크기, 형상, 크기 분포, 배향성 등을 제어함으로서 종래의 재료가 가지지 못하는 새로운 특성을 발현할 수도 있다.

[0008] 본 발명자들은 이와 같이 세라믹스와 에어로겔이 갖는 특성을 상호 보완하여 세라믹스-에어로겔 복합 재료를 제조하는 방법을 제공하고자 하였다.

[0009] 보다 구체적으로, 본 발명은 우수한 기계적 강도를 가지는 다공성 세라믹스 구조체를 도구로 하여 세라믹스 지지체 및 기공 내부를 에어로겔과 같은 나노 물질로 충진하여 새로운 특성을 가지는 복합체를 제조 하는 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한 본 발명은 세라믹스 구조체에 에어로겔을 단순 충진시키는 것이 아니라 에어로겔의 합성 및 충진이 인시튜(in-situ)로 진행되게 하여 에어로겔이 상기 세라믹스 구조체 내에서 균일하게 충진될 수 있는 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, 에어로겔 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액에 다공성 세라믹스 구조체를 침지하는 단계; 상기 침지된 세라믹스 구조체의 기공 내부로 상기 용액의 침투와 인시튜로 상기 용액으로부터 습윤겔을 합성하는 단계; 및 상기 충진된 세라믹스 구조체를 건조하여 에어로겔을 생성하는 단계를 포함하는 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명에서 상기 충진 단계의 에어로겔 합성시 초음파가 부가되는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 발명에서 상기 다공성 세라믹스 구조체는 허니컴 또는 셀룰라 구조를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명에서 다공성 세라믹스 구조체는 질화규소, 실리콘카바이드, 알루미나, 코디어라이트 및 점토로 이루어진 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 소재로 이루어지거나 이들의 복합체일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에서 상기 에어로겔 생성 단계는 초임계 건조 또는 상압 건조를 이용할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 상기 합성 단계는 상기 전구체 용액으로부터 전구체의 가수 분해 및 축합 반응에 의해 진행될 수 있다. 이 때, 상기 전구체 용액의 에어로겔 전구체는 실란계인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 상기 전구

체 용액은 글리세롤을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의한 다공성 세라믹스 구조체와 기능성 나노물질의 복합화 공정에 따라 종래 나노소재의 기계적 특성 취약성이 보완된다. 이에 따라, 실제 다양한 실형상을 구현하고 있는 세라믹스 지지체 및 기공 내부를 에어로겔과 같은 나노 물질로 채움으로서 새로운 특성을 가지는 단열, 촉매, 분리, 흡음 소재를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다.

[0018] 또한, 본 발명에 따르면, 에어로겔의 합성과 에어로겔의 기공 내부 충진이 인시튜(in-situ)로 진행되어 구조체 기공의 남김이 없이 내부까지 균일하게 에어로겔을 충진할 수 있게 된다.

[0019] 또한, 본 발명의 한 측면에 따르면, 허니컴 구조와 같은 다공성 세라믹스 구조체를 사용함으로써 에어로겔 충진 공간을 극대화하여 복합체를 경량화할 수 있고, 다량의 에어로겔을 충진하여 에어로겔이 갖는 특성을 최대한 구현할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체의 제조 방법을 모식적으로 도시한 도면이다.

도 3 내지 도 5는, 본 발명에 적용하기에 적합하도록 인위적인 기공 구조를 도입한 다양한 구조체를 모식적으로 도시하는 도면이다.

도 6은 도 4의 허니컴 구조체의 다공성 기지 조직 내부 기공에만 에어로겔이 합성된 것을 모식적으로 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 글리세롤 첨가 유무에 따른 (a) N2 흡착 특성 및 (b) 기공 분포 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 TEOS : H2O 비율 변화에 따른 (a) 흡착 특성 및 (b) 기공 크기 분포를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 초임계 상태에서 건조된 실리카 에어로겔의 미세구조를 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 에어로겔이 합성된 허니컴 구조의 구조체 외관을 촬영한 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 에어로겔 합성 반응 전의 허니컴 세라믹스 다공성 SiC 기지 조직의 미세구조(a)와 에어로겔 합성 반응후의 다공성 세라믹스 조직내 합성된 에어로겔의 미세구조(b)를 촬영한 전자현미경 사진이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 하니컴 세라믹스 구조체의 외관을 촬영한 사진이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따라 셀룰라 형태의 기공을 가진 다공질 세라믹스 구조체에 에어로겔이 채워지기 전 후의 미세구조를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다공질 세라믹스 구조체를 직접적으로 전구체 용액에 장입(침지)한 상태에서 균일한 졸-겔 반응을 구현하여, 에어로겔을 다공성 세라믹스 구조체에 충진한다.

[0022] 이를 위해 바람직하게는 에어로겔 합성시 초음파를 부가하여 다공성 세라믹스 구조체 내부로 전구체 용액이 침투한 상태에서 졸겔 반응을 유도하여 균일하게 나노 구조체를 인시튜(in-situ)로 형성한다.

[0023] 본 발명에 따른 초음파 합성 공정은 통상의 졸-겔 반응과 비교하여 다음과 같은 장점을 갖는다.

[0024] 먼저, 초음파 공정에서 겔의 겔화 시간은 종래의 방법으로 겔화 할 경우 수 일이 필요한 것에 비하여 본 발명에서는 2?3시간에서 겔화될 수 있다. 다음으로, 본 발명은 알코올을 가하지 않고 가수분해, 축중합을 빨리 일으킬 수 있다. 또, 초음파 합성에 의해 제조된 겔은 수분(-OH) 또는 유기 잔사가 적게 된다. 또, 초음파 합성에 의해

제조된 겔은 일반 졸-겔법에 의해 제조된 것 보다 망목(network)상의 구조를 잘 보존하게 된다.

[0025] 또한 다공성 세라믹스 내부에서 기지상과 정합성을 유지하고 건전하게 에어로겔이 채워지기 위해서는 습윤겔이 에어로겔로의 건조시 수축율을 최소화 해야 한다. 즉 높은 수축율은 에어로겔의 형상을 일정하게 유지하지 못할 뿐만 아니라 세라믹스 기지조직과 잘 붙어있지 못하고 박리되는 현상이 발생함으로 이와 같은 박리 현상을 억제하기 위해서는 수축율을 최소화하는 것이 매우 중요하다.

[0026] 이와 같은 문제점을 해결하기 TEOS (Tetraethylortho silicate)를 전구체로 사용한 경우 글리세롤을 첨가하여 가수분해나 중합속도를 조절하여 일정한 기공 분포를 가지는 겔을 제조함으로서 기공간의 압력차를 최소화하여 건조시 수축율을 최소화하는 결과를 얻을 수 있었다.

[0027] 구체적으로 다공성 세라믹스와 기능성 나노물질의 복합화를 이루기 위한 방법으로서 다공질 세라믹스의 구성 요건은 폐기공 보다 개기공이 발달한 경우 효과가 우수하다. 즉 폐기공이 발달할 경우 에어로겔이 다공질 세라믹스 내부로 침투가 어려워 양호한 복합체의 제조가 어려워진다. 또한 기공의 함량이 증가함에 따라 채워질 수 있는 나노 물질과 같은 에어로겔의 합성양이 증가하므로, 기공의 양의 50% 이상의 높은 기공을 형성하는 것이 매우 유리하다. 특히 세라믹스 재료 내부에 기공의 형태는 셀룰라 형태의 구형 기공을 형성할 경우 기공의 양이 증가하여 많은 양의 에어로겔을 채울 수 있는 장점이 있으며, 특히 개기공을 발달시킴으로서 그 효과를 극대화 할 수 있다.

[0028] 또 본 발명은 보다 많은 양의 에어로겔을 구조체와 복합화 하기 위한 방법으로, 허니컴 구조와 같은 벌집 구조로 되어있는 세라믹스를 이용하여 허니컴 구조의 구조체 내부에 에어로겔을 충진함으로써 단위 부피당 많은 양의 에어로겔 복합체를 형성할 수 있는 장점이 있다. 특히 허니컴 구조의 기지 조직 자체가 다공성 세라믹스로 이루어진 경우 허니컴 내부 뿐만아니라 다공성 기지 세라믹스 내에도 에어로겔을 형성시킴으로서 복합화에 보다 양호한 효과를 거둘 수 있을 것으로 판단된다.

[0029] 또한 허니컴 세라믹스 구조체 내부에서 수축율을 높게 함으로써 허니컴 구조체 내부에 형성된 에어로겔이 탈리되게 하고 다공질 세라믹스 기지 내부에만 형성하는 것도 가능하며, 이와 같은 방법은 향후 나노기공 구조를 가지는 새로운 허니컴 구조체로서 활용이 가능할 것으로 판단된다.

[0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상술한다.

[0031] 먼저, 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성 세라믹스-에어로겔 복합체의 제조 방법을 모식적으로 도시한 도면이다.

[0032] 도 1을 참조하면, 우선 에어로겔 전구체 물질과 증류수와의 혼합 용액을 제조한다. 본 발명에서 상기 에어로겔 전구체 물질로는 예컨대 TEOS(tetraethoxysilane), MTMS(trimethylmethoxysilane), 물유리 등이 사용될 수 있다.

[0033] 또한, 상기 혼합 용액에는 형성되는 에어로겔의 부피 변화 및 구조를 치밀하게 하기 위하여 건조 제어 첨가제(drying control chemical addition; DCCA)가 첨가된다. 상기 첨가제로는 예컨대 글리세롤(glycerol)이 사용될 수 있다.

[0034] 이어서, 상기 용액에 다공성 세라믹스 구조체를 침지하고, 가수분해 반응을 촉진하기 위한 촉진제와 축합 반응을 용이하게 하기 위한 축합 반응 촉진제를 첨가한 후, 초음파를 부가하여 에어로겔을 합성한다.

[0035] 본 발명에서 가수분해 촉진제로는 염산, 황산, 질산과 같은 통상의 촉진제가 사용될 수 있고, 축합 반응 촉진제로는 암모니아, 피리딘(pyridine), 히드라진(hydrazine), 피페리딘(piperidine)과 같은 통상의 촉진제가 사용될 수 있다

[0036] 본 발명에서는 졸겔 반응 공정 중에 초음파를 부가하여 외부에서의 교반 반응이 없이 다공성 세라믹스 내부에서 균일한 반응을 유도하여 다양한 다공성 세라믹스/습윤겔을 제조한다.

[0037] 이와 같이 제조된 습윤겔은 초임계건조 및/또는 상압 건조 공정을 거쳐 최종적으로 다양한 형상의 다공성 세라믹스/에어로겔 복합 소재를 제조할 수 있다.

[0038] 도 2는 다공성 세라믹스 구조체를 용액에 침지하여 에어로겔이 합성되는 거동을 모식적으로 설명하기 위한 도면이다.

[0039] 일반적으로 다공성 세라믹스는 원료 세라믹스 분말이 완전히 치밀하게 소결되지 않은 상태로 높은 기공율을 갖는다. 그러나 다공성 세라믹스 구조체를 모재로 사용하는 경우에도 형성된 기공 중 많은 양이 폐기공으로 존재하고 기공 채널의 직경 등으로 인해 기공의 통기도가 나쁜 경우가 많다. 또한, 형성된 에어로겔을 구조체 내로 함침하게 되면, 기공 채널의 폐색 등으로 시편의 두께가 두꺼운 경우 내부까지 함침액이 도달하지 못할 수가 있으며, 그에 따라 소재의 표면 부위에만 에어로겔이 합성되고 내부는 비어 있는 현상이 발생할 수 있다.

[0040] 다만, 조대한 세라믹스 분말로 이루어진 다공성 세라믹스 구조체의 경우 상대적으로 양호한 통기도를 나타내므로 내부까지 에어로겔의 침투가 보다 용이해질 수 있을 것이다.

[0041] 이러한 문제점으로 인해, 본 발명에서는 다공성 세라믹스 구조체를 용액 내에 침지한 상태로 에어로겔을 합성함으로써 용액이 상기 구조체의 기공 내로 침투하기가 용이해진다. 이에 따라, 기공 내부에까지 에어로겔이 균일하게 충진될 수 있다는 장점을 나타낸다. 또한, 본 발명에서는 이와 같은 침지 공정을 적용하기 때문에 통상의 교반 공정에 의해서는 균일한 에어로겔 합성 반응 발생을 담보할 수 없다. 따라서, 본 발명은 초음파를 부가하여 에어로겔을 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 도 3 내지 도 5는, 본 발명에 적용하기에 적합하도록 인위적인 기공 구조를 도입한 다양한 구조체를 모식적으로 도시하는 도면이다.

[0043] 먼저, 도 3의 (a)는 인위적으로 구형의 기공을 형성한 셀룰라 구조의 다공성 세라믹스 구조체를 모식적으로 도시한 도면이다. 이와 같은 셀룰라 구조는 다공성 세라믹스 구조체의 제조시 원료 분말에 구형의 기공 형성제를 혼입함으로써 구현될 수 있다. 이와 같은 다공성 세라믹스의 기공 형성 방법에 대해서는 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자에게 잘 알려져 있으므로, 여기서는 설명을 생략한다.

[0044] 도 3과 같이 인위적으로 증대된 기공율은 많은 양의 에어로겔 합성 공간을 제공하며, 통기성을 향상 시켜 에어로겔 합성을 위한 졸겔 반응이 기공내부에서 용이하게 일어나게 할 수 있다. 이 경우 구형 기공의 크기가 100㎛ 이하인 마이크로 셀룰라 세라믹스를 제조하는 경우 조밀한 기공 구조로 인하여 높은 기계적 강도를 달성할 수 있으므로, 매우 다양한 응용범위를 가질 수 있을 것으로 판단된다.

[0045] 한편, 기공 구조에 에어로겔을 형성할 때에 수축율을 조절함으로서 기공 구조 내부의 일부에만 에어로겔을 코팅할 수 있으며, 도 3의 (b)는 이와 같은 구조를 모식적으로 보여준다.

[0046] 도 4는 본 발명에서 적용 가능한 다공성 세라믹스 구조체의 특수한 형태로 허니컴 구조체를 예시한 것이다. 이와 같은 구조체는 기계 구조적 특성 및 형상을 가지고 있는 고기능성 단열 소재 등 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0047] 상기 구조에서는 격막 구조를 가지는 허니컴 세라믹스 소재의 격막 사이는 물론 기지(matrix) 조직 내부까지 에어로겔 등의 나노 기공 물질이 합성된다. 즉 허니컴의 구조적 강도 특성 등을 유지하면서도 다량의 에어로겔 등이 격막 사이 및 다공질 기지 조직 내부 까지 합성됨으로서 에어로겔의 함유량을 부피비율로 90% 이상으로 최대한 함유할 수 있게 된다.

[0048] 한편, 도 5는 치밀한 기지 조직을 갖는 허니컴 구조의 다공성 세라믹스 구조체를 예시한 도면이다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 허니컴 구조체의 기지 조직이 다공성 조직이 아닌 치밀질 조직으로 이루어짐으로써 기계적 강도 등 구조적으로 매우 우수한 특성을 나타낼 수 있게 된다.

[0049] 도 6은 도 4의 허니컴 구조체의 다공성 기지 조직 내부 기공에만 에어로겔이 합성된 것을 모식적으로 도시한 도면이다. 도시된 바와 같이, 경우에 따라 필터나 촉매 특성의 구현을 위해 허니컴 구조체의 격막사이에 충진된 에어로겔은 제거될 필요가 있다. 이러한 구조는 격막 사이에 형성된 습윤겔의 건조시 수축율을 조절하여 수축된 습윤겔이 기지 격막조직으로부터 자연스럽게 분리되게 함으로써 얻어질 수 있다. 그러나 기지조직 내부 다공성 기공내에 형성된 에어로겔은 그대로 유지됨에 따라 허니컴의 구조적 모습을 그대로 유지할 수 있다. 이와 같은 구조는 기존의 나노소재 포함 복합 세라믹스 소재를 제조 공정시, 허니컴 기지 원료분말과 에어로겔 분말을 혼합하여 혼합하여 압출 소성할 경우 고온의 열처리시 나노 구조 특성을 모두 잃어버릴 수 있지만, 1차적으로 제조된 다공성 허니컴 기지 조직을 이용하여 도 6과 같이 솔겔 반응에 의해 기공내부에 에어로겔을 합성시켜서 에어로겔/세라믹스 복합소재를 제조할 경우 다양한 허니컴 소재의 응용이 가능할 것으로 판단된다. 허니컴 구조체의 기지 조직 기공구조 내부에서 에어로겔이 합성될 경우, 효과를 극대화시키기 위해서는 기지 조직의 기공 구조를 셀룰라 기공구조로 형성하여, 기지 조직 기공 내부에 다량의 에어로겔이 합성 될 수 있어 더 높은 효과를 기대할 수 있다.

[0050] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상술한다.

실 시 예 1

[0051] 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane; TEOS, 98%, sigma aldrich)을 출발물질로 사용하였으며, 에탄올을 사용하지 않고 초음파(Branson 2510) 장치를 이용하여 증류수 함량(4?16mol)를 변화시키면서 TEOS를 가수분해를 시켰다. 동시에 다공성 세라믹스 구조체를 장입하여 미세 기공 구조에 실리카 졸이 잘 통과할 수 있도록 하였다. 용액의 pH는 TEOS 화합물의 가수분해 반응이 활발하도록 0.01M HCl(37%, sigma aldrich)을 첨가하여 산성(pH=2.5?3.5)이 되도록 조절하였다. 가수 분해는 50℃에서 약 1시간 동안 이루어졌다. 본 실시예에서 사용된 다공성 세라믹스 구조체는 허니컴 구조를 가지며, 기지상은 SiC 조성의 것을 사용하였다

[0052] 이어서, 1M NH4OH(28%, sigma aldrich) 용액을 사용하여 실리카졸을 응축(pH=5.5?7.0)시켜 다공성 세라믹스 내부에 습윤겔을 형성하였다. 이 때 건조 제어 첨가제(DCCA)로 글리세롤을 TEOS 몰 대비 0.05 mol를 사용하였다.

[0053] 이어서, 습윤겔을 포함하는 다공성 세라믹스 구조체를 50℃에서 3일 동안 에탄올(99.5%, sigma aldrich)로 숙성(aging)시키고, 이산화탄소를 용매로 하여 40℃, 100bar 조건하에서 7시간 동안 초임계 건조(SCF 조건 : 40℃, 100bar) 하였다. 건조 과정 중 높은 표면 장력에 의한 에어로겔 구조 파괴를 방지하기 위하여 에탄올(99.5%, sigma aldrich)을 채워 다공성 세라믹스 내부에 실리카 에어로겔이 유지되도록 하였다.

[0054] 이와 같이 제조된 실리카 에어로겔의 N2 흡착량(adsorption-desorption isotherms)을 측정하고(Micromeritics ASAP 2000, USA), 300℃에서 3시간 전처리한 후 BET법으로 비표면적을 측정하였고, BJH법으로 기공분포도를 측정하였다.

[0055] 또, 전계방사 주사현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6400, Japan)으로 실리카 에어로겔 미세구조를 관찰하였다. 또한 다공성 세라믹스가 포함된 에어로겔 형성 거동을 관찰하기 위하여 주사현미경(SEM, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

[0056] 표 1은 본 실시예에 사용된 원료 물질의 조성과 수분 함량 변화에 따라 초임계 건조 후 에어로겔의 겔 형성 상태(외관) 및 선 수축율 변화를 나타낸 것이다. 선 수축율을 측정하기 위한 시편은 정확한 측정을 위하여 다공성 세라믹스 구조체를 장입하지 않고 합성한 경우의 측정 결과이다. 선수축율은 합성된 에어로겔이 다공성 세라믹스 구조체와 복합화시 박리되는 현상을 억제시키기 위하여 낮은 값을 가지는 것은 매우 중요하다.

[0057] 표 1을 참조하면, 수분의 함량이 작은 A1 조성의 경우 건전한 겔화 반응이 일어나지 못하였으며, 백색의 분말 침전이 형성되어 선 수축율을 측정할 수가 없었다. 그러나 수분의 함량이 증가하는 A2 조성부터는 외형적으로 건전한 겔화 합성 거동을 보여 주었다. 특히 TEOS:H2O:glycerol=1:12:0.05로 제조된 에어로겔의 선 수축율은 5% 이하로 나타났다. 이것은 수분의 함량이 작거나 많은 A2, A4 조성보다 낮은 수축율 값인데, 다른 시편에 비해 수축율 측면에서는 보다 바람직한 결과로 볼 수 있다.

[0058] 한편, 글리세롤을 사용하지 않은 B3 조성의 경우, 양호한 에어로겔을 합성할 수 있었으나, 합성된 에어로겔은 10% 이상의 높은 수축율을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과부터 글리세롤의 첨가는 수축율을 억제하는데 효과가 있는 것으로 판단된다.

표 1

[0059]

시편	원료 조성	몰비	외관	선 수축률(%)
A1	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 4 : 0.05	나쁨	-
A2	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 8 : 0.05	양호	5~8%
A3	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 12 : 0.05	양호	3~5%
A4	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 16 : 0.05	양호	5~8%
B3	TEOS : H_2O	1 : 12	양호	7~14%

[0060] 표 2는 DCCA 첨가제로서 글리세롤 첨가 유무에 따른 초임계 건조 후에 에어로겔의 비표면적 및 기공 부피를 나타낸 것이다. DCCA를 첨가하지 않고 합성한 에어로겔과 DCCA를 첨가하여 합성한 에어로겔 모두 비표면적, 평균 기공 부피 및 기공 크기는 큰 차이를 보이지는 않음을 알 수 있다.

표 2

시편	원료 조성	몰비	BET (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	기공크기 (nm)
A3	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 12 : 0.05	936	2.86	12.23
B3	TEOS : H_2O	1 : 12	970	3.03	12.49

[0061]

[0062] 도 7은 글리세롤 유무에 따른 (a) N2 adsorption-desorption isotherms 곡선 및 (b) 기공 분포 곡선을 나타내는 그래프이다. 도 7을 참조하면, 글리세롤을 첨가한 에어로겔이 글리세롤을 첨가하지 않는 실리카 에어로겔 보다 입자 분포가 균일하게 나타냄을 알 수 있다.

[0063] 표 3은 글리세롤 함량을 0.05mol(TEOS mol 기준)로 일정하게 첨가하면서 H2O 함량을 TEOS 몰 대비 8?16mol로 변화시킨 경우의 에어로겔 특성을 관찰한 결과를 나타낸 것이다. H2O 함량이 많을수록 비표면적이 커지고, 기공 부피 및 기공 크기가 커지는 경향을 보이고 있다. 초음파 공정을 이용한 합성 시 사용된 H2O/TEOS 몰비의 증가 즉 수분의 증가에 따라 가수분해 속도와 중합반응이 활발하게 이루어져 비표면적이 증가하기 때문으로 판단된다.

표 3

시편	원료 조성	몰비	BET (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	기공 크기 (nm)
A2	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 8 : 0.05	918	1.95	8.54
A3	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 12 : 0.05	936	2.86	12.23
A4	TEOS : H_2O : glycerol	1 : 16 : 0.05	1036	3.78	14.60

[0064]

[0065] 도 8은 TEOS : H2O 비율 변화에 따른 (a) N2 adsorption-desorption isotherms 곡선 및 (b) 기공 크기분포를 나타내는 그래프이다. 글리세롤을 일정하게 첨가하여 TEOS : H2O 변화에 따른 실리카 에어로겔 특성을 보면 H2O 량의 변화에 관계없이 실리카 에어로겔은 히스테리시스 특성(hysteresis type)을 가지고 있다. TEOS 몰 대비 글리세롤 0.05mol 첨가한 실리카 에어로겔은 기공 분포도를 살펴보면 H2O 함량이 12mol 일 때 일정한 크기 즉, 기공 크기의 분포가 좁은 겔을 제조하여 건조시 기공압력차를 최소화 할 수 있어 다공성 세라믹스 내부에 실리카 에어로겔이 잘 형성 될 수 있음을 알 수 있다.

[0066] 도 9는 초임계 상태에서 건조된 실리카 에어로겔의 미세구조를 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진이다. 글리세롤을 첨가하지 않는 실리카 에어로겔과 글리세롤을 첨가한 실리카 에어로겔은 입자 크기는 큰 차이를 보이지 않았다.

[0067] 도 10은 실리카 에어로겔이 합성된 허니컴 구조의 구조체 외관을 촬영한 사진이다. 글리세롤이 첨가되지 않는 TEOS : H2O = 1 : 12는 초임계 건조 과정 중에 수축현상이 일어나 SiC 허니컴 구조 안에 실리카 겔이 완전히 채워지지 않았고, 좀더 정확하게는 채워진 실리카겔이 수축에 의해 다시 빠져나와 최종적으로 채워지지 않았고 (도 10의 (a)), 글리세롤을 첨가한 TEOS : H2O : glycerol = 1 : 12 : 0.05는 수축현상이 거의 일어나지 않아 SiC 허니컴 내부를 양호하게 충진함을 알 수 있다(도 10의 (b)). 도 6과 같이 글리세롤을 첨가하여 다공성 세라믹스 내부에 실리카 에어로겔 합성 시 기공크기의 분포가 좁은 겔을 제조하여 기공 압력차를 최소화 하여 수축

을 억제할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 수축율이 억제됨으로서 허니컴 구조안에 에어로겔이 잘 충진되는 것을 관찰 할 수 있다.

[0068] 도 11은 전자현미경(Scanning Electron Microscopy)으로 에어로겔 합성 반응 전의 허니컴 세라믹스 다공성 SiC 기지 조직의 미세구조(a)와 에어로겔 합성 반응후의 다공성 세라믹스 조직내 합성된 에어로겔의 미세구조(b)를 관찰한 사진이다. 다공성 세라믹스 기지상의 내부 기공에 에어로겔이 잘 충진됨을 관찰 할 수 있었다.

실 시 예 2

[0069] 상압 건조 공정으로 실시예1과 같은 허니컴 구조의 다공성 세라믹스 구조체를 제조하였다. 출발 물질로는 트리메틸메톡시실란(trimethylmethoxysilane)을 사용하였다. 다만 가수분해 촉매제로 0.01M HCl 용액 대신 0.01M C2H2O4 용액을 사용하였고, 중합 반응시 1.0M NH4OH 용액 대신 0.1M NH4OH 용액을 사용하였다. 표면개질 용액을 사용하지 않고 소수성 실리카 에어로겔을 합성하였는데, 표면 개질 용액이 필요 없는 이유는 TEOS의 경우 에어로겔을 제조하면 표면이 수산기(-OH) 물질로 되어 있어서 친수성 에어로겔을 띠게 되어 표면을 메틸기(-CH3)로 치환을 시켜 줘야 하나, 트리메틸메톡시실란(MTMS)을 출발 물질로 실리카 에어로겔을 제조하는 경우에는 표면이 메틸기(-CH3)로 되어 있어서 표면 개질의 필요가 없으며 실리카 에어로겔 제조시간을 단축 할 수 있다.

[0070] 다공성 세라믹스 구조체 내부에 에어로겔을 합성한 후 에탄올에서 24시간 동안 숙성하고, 상압에서 60oC, 100oC, 150oC, 200oC에서 각각 한 시간 동안 건조시켜 에어로겔을 합성하였다.

[0071] 합성 결과 MTMS :H2O의 비가 1:12인 경우 비표면적은 약 423 m2/g 이었으며 비교적 양호한 에어로겔이 합성되었다. 선수축율도 10%이하의 양호한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0072] 도 12는 본 실시예에 따라 제조된 다공성 하니컴 세라믹스 구조체의 외관을 촬영한 사진이다. 사진으로부터 확인되는 바와 같이, 에어로겔이 허니컴 구조 내부를 원활히 충진하는 것을 알 수 있다.

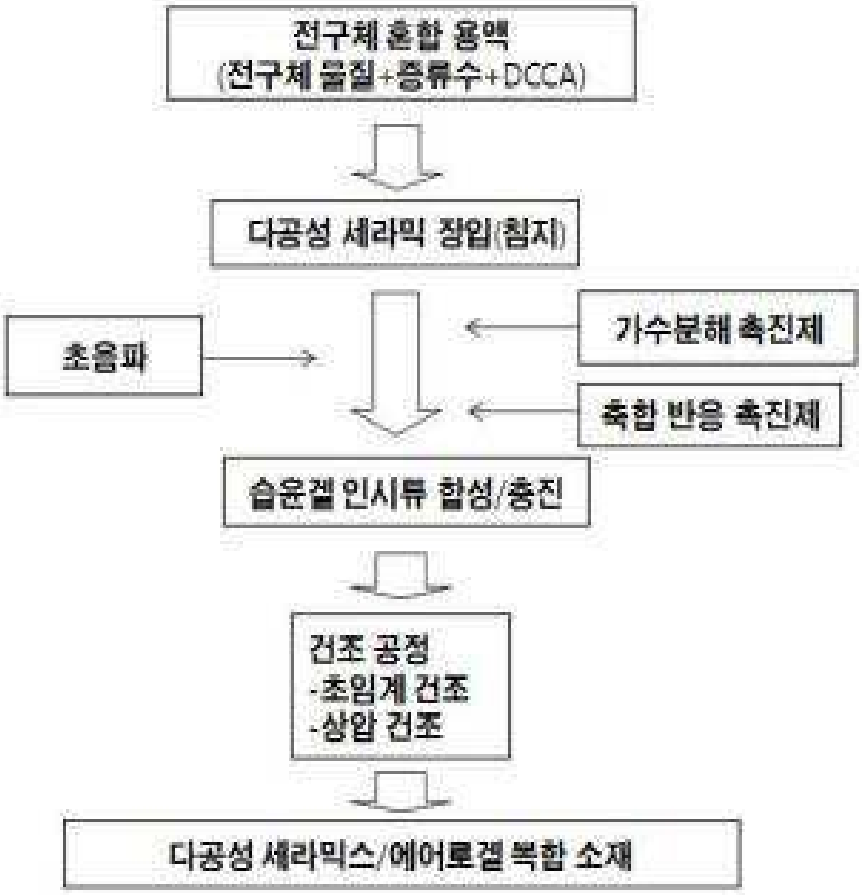
실 시 예 3

[0073] 실시예1과 동일한 조성의 출발 물질로 동일한 공정을 적용하여 에어로겔을 제조하였다. 다만 허니컴 구조의 다공성 세라믹스 구조체 대신 기공도가 높은 세라믹스 구조체를 사용하였다.

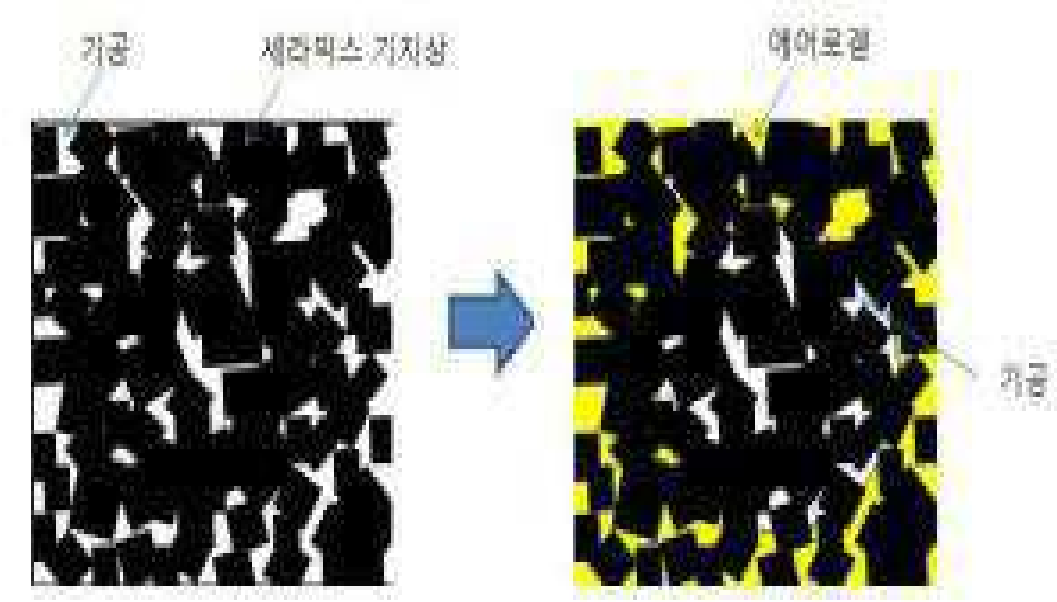
[0074] 이 경우, 기공의 통기도가 우수하고, 기공의 크기 및 기공의 양과 상관없이 에어로겔이 기공 내부를 잘 충진하는 것을 관찰할 수 있다. 도 13은 셀룰라 형태의 기공을 가진 다공질 세라믹스 구조체에 에어로겔이 채워지기 전 후의 미세구조를 나타내는 사진이다. 사진으로부터 에어로겔이 다공성 세라믹스 구조체의 셀룰라형 기공을 잘 충진함을 알 수 있다.

도면

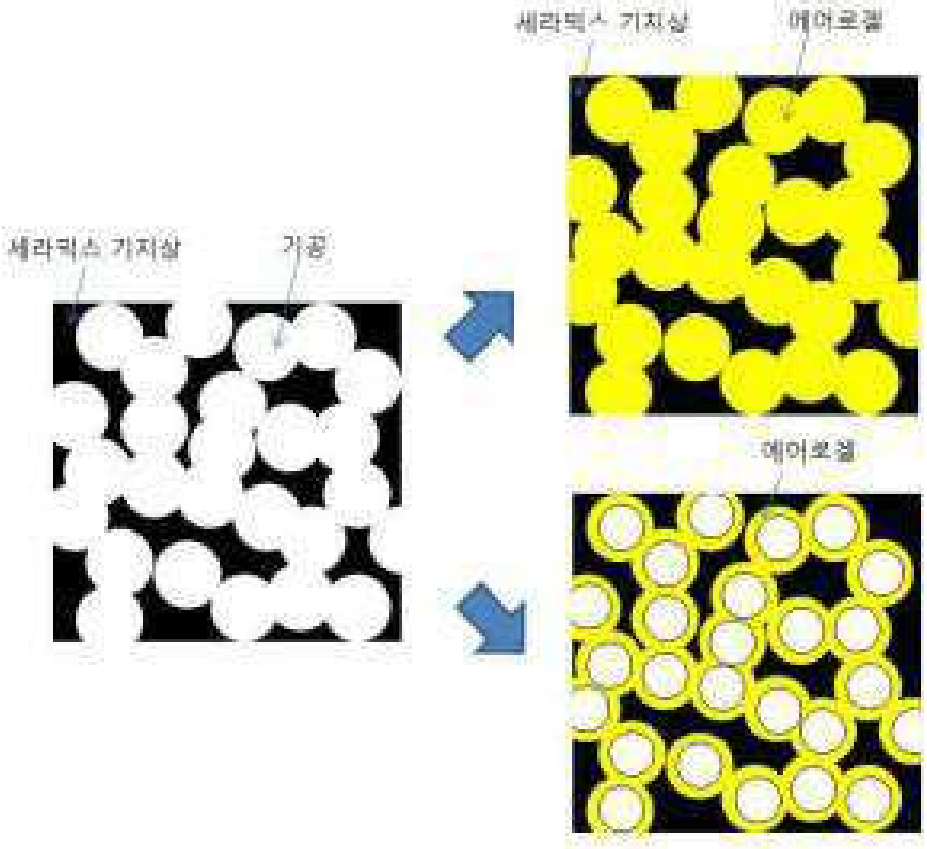
도면1


전구체 혼합 용액
(전구체 물질+증류수+DCCA)
다공성 세라믹 장입(침지)
초음파
가수분해 촉진제
축합 반응 촉진제
습윤겔 인시류 합성/숙진
건조 공정
-초임계 건조
-상압 건조
다공성 세라믹스/에어로겔 복합 소재

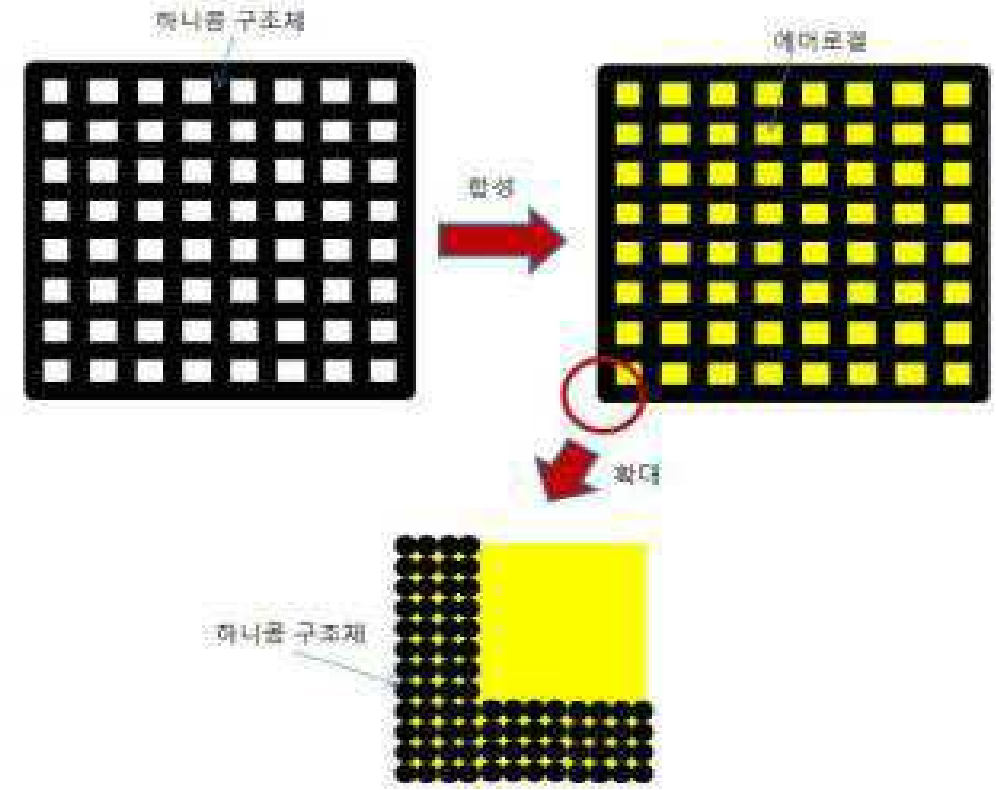
도면2



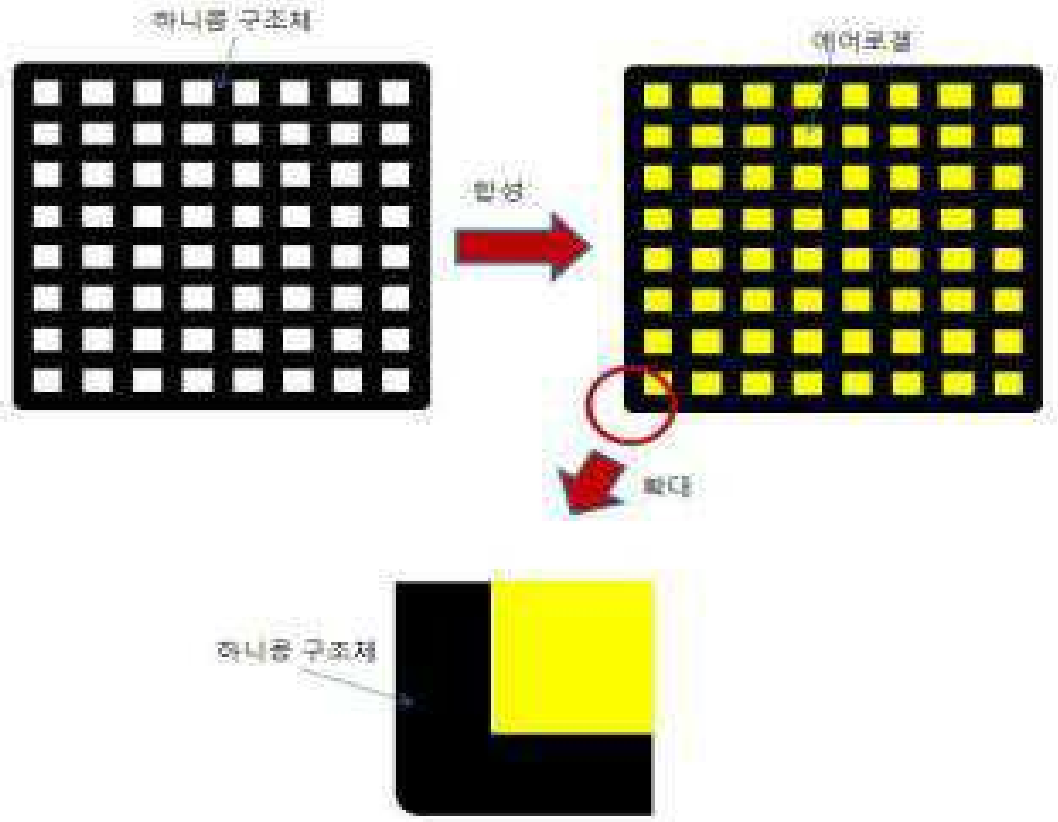
도면3



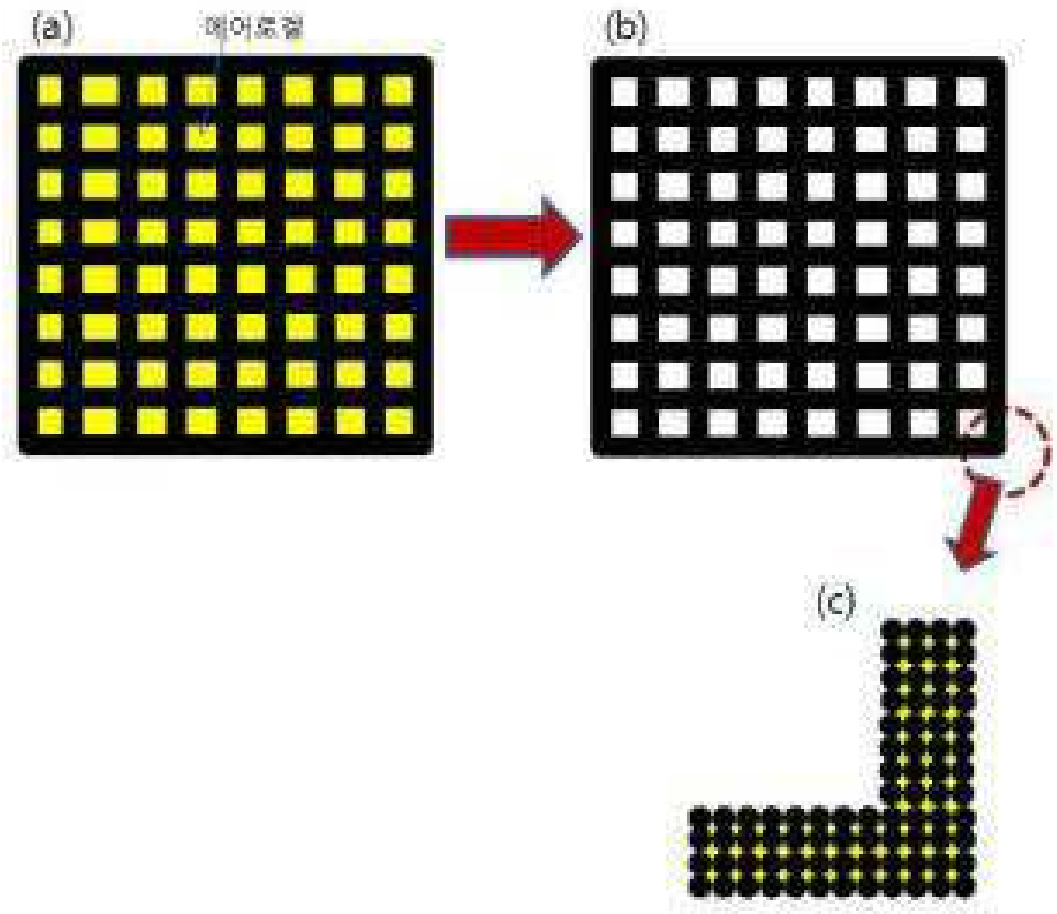
도면4



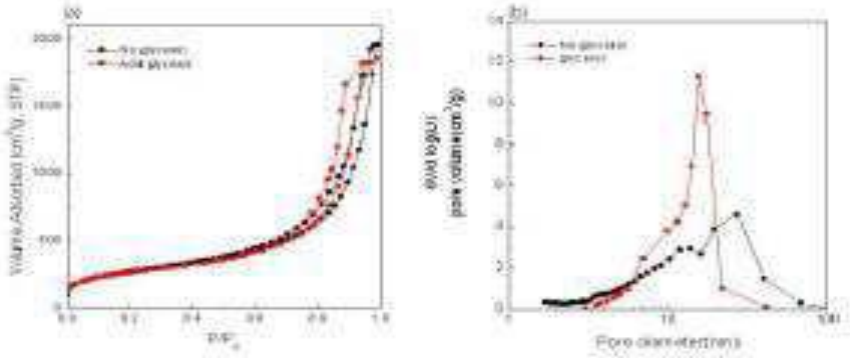
도면5



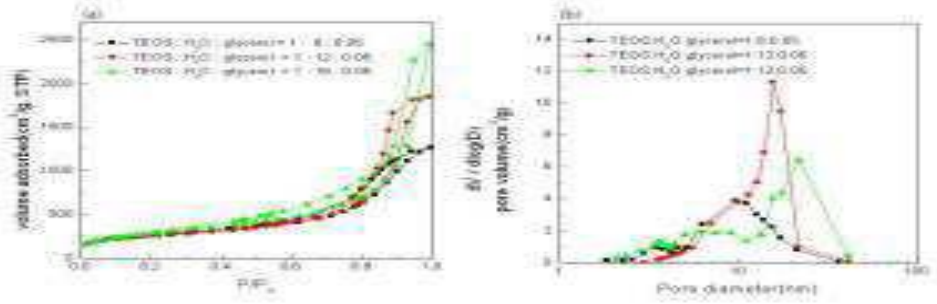
도면6



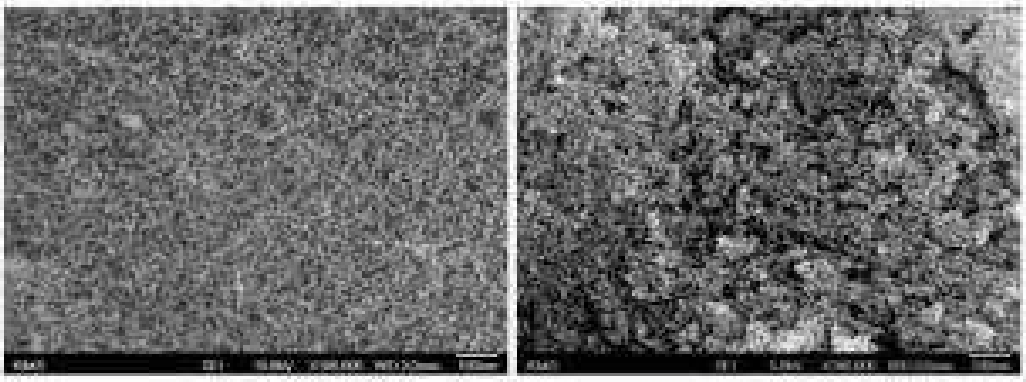
도면7



도면8



도면9



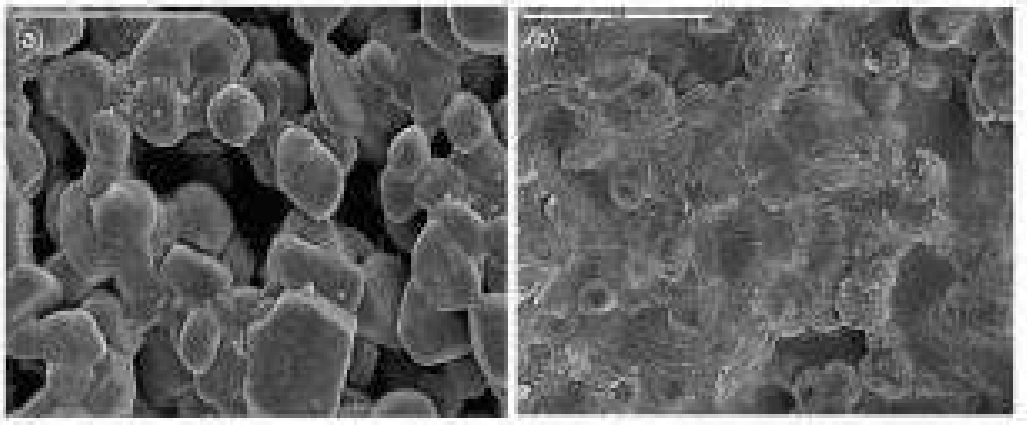
(a) TEOS : H_2O = 1:12 (b) TEOS:H_2O:glycerol=1:12:0.05

도면10

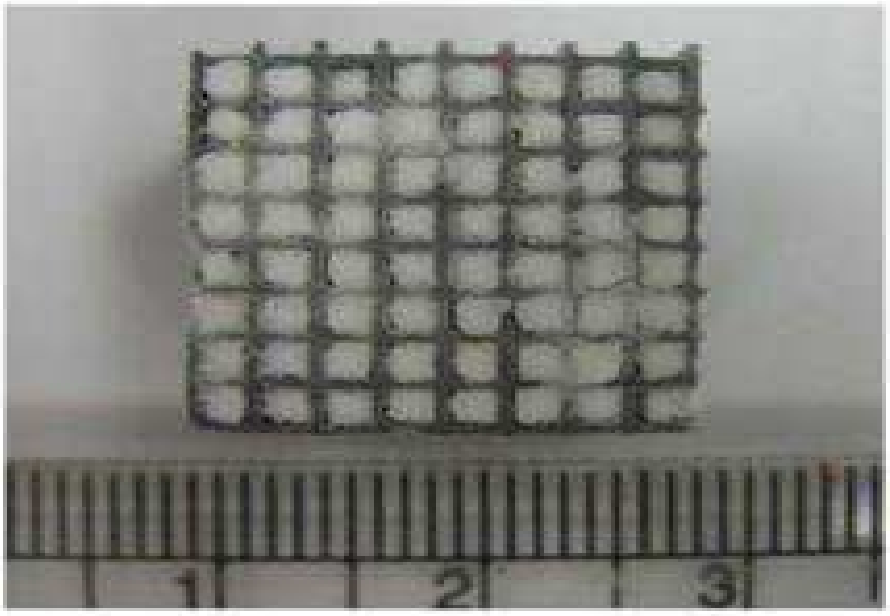


(a)TEOS : H_2O = 1:12 (b) TEOS:H_2O:glycerol=1:12:0.05

도면11



도면12



도면13

