

# 졸-겔 법에 의한 단분산 구형 실리카 입자의 성장과 특성에 관한 연구

(Growth and Characteristics of Monodispersed Spherical  
Silica Particles by Sol-Gel Method)

윤 호 성, 박 형 상\*

한국자원연구소 자원활용·소재연구부

\*서강대학교 화학공학과

## Abstract

From the formation of the monodispersed silica particle which is a valuable for the industry by Sol-Gel process, the effects of the parameters participated in the process, the growth mechanism and the characteristics of silica particles for each reaction conditions are investigated. To investigate about the formation of final silica particles, the suspension which performs the polymerization is reacted with molybdc acid, and the evolutions of TEOS and silica particle size are investigated in the reaction time due to the characteristics of molybdc acid with the suspension. From the results, a constant number of silica particle is formed at early reaction stage. Silica particles grow through the aggregation of smaller particles and nucleation is rate-limiting step for the growth of particles. In the conditions of this study, spherical silica particles are formed,  $[\text{NH}_3]$  and  $[\text{H}_2\text{O}]$  concentration increase the particle size but particle size decrease with  $[\text{H}_2\text{O}]$  concentration which is a certain above region. Average particle sizes are 187.4~483.3 nm and standard deviations in the average particle size are 1.7~2.9 % with each experimental condition. From the BET results, specific surface area is 5.5~23.4  $\text{m}^2/\text{g}$  and these values decrease with increase size. The average pore size is 50~70 Å.

## 1. 서론

단분산 입자들로 구성된 분말(powder)은 촉매, 세라믹, 염료, 제약 그리고 사 진 유화 등에서 매우 유용하게 사용된다. 이러한 단분산 입자들을 형성시키는 방법중의 하나가 '졸-겔 공정'에 의한 제조방법이다[1]. 졸-겔 공정은 저온공정의 특성에 기인하여 고순도의 산화물, 산화물 제조에 따른 낮은 소성온도 그리고 각 성분의 균일한 분포 등 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 분말제조의 경우에 있어서 입자의 크기와 형태 등의 조절이 용이한 장점을 가지고 있다[1].

형태와 크기가 균일한 입자들이 형성되기 위하여는 반응초기에 일정한 수의 입자들이 형성되고, 그 입자들이 성장하는 것으로 알려져 있다. Lamer와 Dinegar[2]의 연구결과에 의하면, 짧은 핵생성 기간을 통하여 모든 입자들이 형성되고, 형성된 입자들은 'self-sharpening growth'에 의하여 성장하는데, 최근에 침전반응에서 짧은 핵생성 기간을 통하여 일정한 수의 성장입자를 생성하는 메카니즘은 의문시 되어 왔다. 'colloidal stability theory'로 부터 파생된 개념을 이용하여 Feeney 등[3]은 균일한 라텍스 입자형성 과정을 연구하였는데, 형성된 핵은 불안정한 상태이며 따라서 핵은 응집(aggregation)이 더 이상 일어나지 않는 크기에 도달할 때까지 응집에 의하여 성장한다고 하였다. 일반적으로 침전에 의한 입자형성의 경우, 단량체첨가와 응집메카니즘을 구별하는 것은 어려우며, 핵생성과 관련된 용액의 반응속도론과 입자성장속도에 관한 지식이 요구된다. 그러므로 본 연구에서는 졸-겔 공정에 의한 단분산 구형 실리카입자를 제조함에 있어서, 반응조건이 실리카입자들의 성장특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

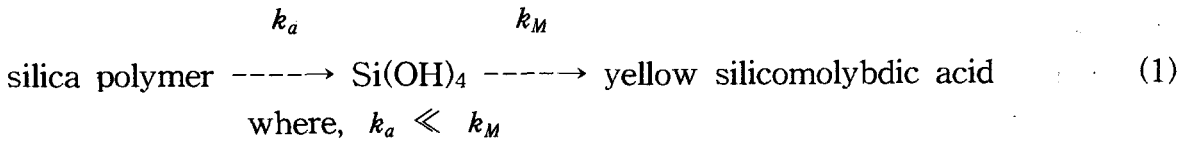
암모니아 기체를 수산화나트륨 펠렛으로 채워진 건조탑을 통하여 알코올에 녹인다. 암모니아가 녹아 있는 알코올, 물 그리고 순수한 알코올과 암모니아수(물과 암모니아의 농도를 고려)를 반응기에서 혼합한다. 반응기에 TEOS를 첨가하면 반응이 개시되는데, TEOS의 가수분해에 의하여 규산단량체가 형성되며, 형성된 규산단량체는 축합중합반응에 의하여 실리카입자로 발달된다.

본 연구에서는 TEOS의 가수분해에 관한 반응속도론 그리고 실리카입자의 성장 과정을 고찰하기 위하여, 축합중합반응시간에 따라 시료를 채취하여 몰리브딕산과 반응시키면서 U.V.로 흡광도 변화를 측정하였다. 반응이 종결된 후 전자현미경과 BET를 이용하여 최종 실리카 입자들의 특성을 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 중합반응시간에 따른 단량체분율과 입자크기의 변화

일반적으로 몰리브딕산과 특정 실리카중합체의 반응속도는 실리카중합체가 탈중합되는 속도와 같으며, 단량체로 탈중합하는 단계가 율속단계로 알려져 있다.



실리카중합체의 탈중합은 일차반응으로 잘 표현되므로[4], 특정 실리카중합체의 탈중합속도는 그들과 몰리브딕산과의 비반응속도상수에 의하여 특정화 될 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt_M} = k_M C \quad (2)$$

Fig. 1은 TEOS로부터 형성되는 실리카콜로이드용액을 중합반응시간,  $t_p$ 에 따라 채취하여 몰리브딕산과 반응시켜, 미반응 실리카분율( $C$ )과 몰리브딕산과의 반응시간,  $t_M$ 에 관하여 얻은 그림이다. Table 1은 본 연구조건에서 얻은 실리카입자들의 특성과 여러 연구자들의 결과들을[5,6] 나타내고 있는데, 본 연구조건에서는  $[\text{NH}_3]$ 와  $r$ 에 따른 실리카 입자들의 크기에 관계없이 성분이 거의 동일함을 보이며, 따라서 실리카입자들의 탈중합 특성은 각 반응조건에 관계없이 일정하다고 사료된다.

본 연구에서 얻은 최종 실리카입자들의 평균크기,  $D_\infty$ 와 몰리브딕산의 반응에 따른 반응속도상수,  $k_M$ 는 다음과 같았다.

$$D_\infty = 1.41 \cdot k_M^{-1.05} \quad (3)$$

Fig. 2는 일정한 반응조건에 따라 실리카입자들이 성장하는 과정을 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 본 연구조건에서 실리카입자들은 거의 반응 초반에 빠르게 성장하며, 그 후에는 최종 입자크기에 도달할 때까지 느리게 성장하는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 일정 조건에서 단량체분율의 거동을 중합반응시간에 따라 나타낸 것이다. 본 연구결과에 따르면, 일정 중합반응시간에 대하여 반응용액내 존재하는 단량체분율은 암모니아 농도,  $r$  및 온도의 증가에 따라 빠르게 감소하였으며, 일정 온도에서  $r$ 과  $[\text{NH}_3]$  변화에 대하여 단량체분율의 감소가 빨라질수록 성장하는 실리카의 평균크기가 증가하는 반면에, 일정한  $r$ 과  $[\text{NH}_3]$ 에서 온도를 증가시키면 반대의 경향이 나타나는 것을 알 수 있다.

본 계가 핵생성을 통하여 생성된 미세입자의 응집에 의하여 실리카입자들이 성장하는 계라면, 응집되는 미세입자들 사이에는 반발력이 작용하는데, 이러한 반발력은 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 이론으로부터 다음과 같다[7].

$$V_R = \frac{\epsilon a \phi_o^2}{2} e^{-\kappa h} \quad (4)$$

여기서  $1/\kappa$ 은 Debye-Huckel screening length라고 불리우며  $\kappa$ 는 다음과 같다.

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i C_i Z_i^2}{\epsilon \epsilon_o R_g T}} \quad (5)$$

따라서 온도의 증가는  $\kappa$  값을 감소시키며, 식(4)로부터 콜로이드 용액내에서 응집되는 미세입자들 사이의 반발력을 증가시킨다. 즉 온도가 낮은 경우와 비교하여 높은 경우에, 핵생성후 형성된 미세입자들은 더욱 큰 크기에서 응집이 일어나며, 따라서 응집되는 미세입자의 크기 증가는 최종 입자크기를 감소시키기 때문에 온도 증가에 따라 단량체분율의 감소가 빨라지는 반면에 실리카입자의 평균크기는 감소한다고 사료된다.

Fig. 3으로부터 중합반응시간에 따른 TEOS 농도 변화는 다음과 같은 1차 반응식으로 잘 표현된다.

$$[Si](t) - [Si]_e = ([Si]_0 - [Si]_e) \exp(-k_c t) \quad (6)$$

용액내의 TEOS는 단량체로 존재하며, 중합반응시간에 따른 단량체분율의 변화가 동곡선으로부터 반응속도상수를 구할 수 있다.

반응 초기에 입자들의 일정한 수가 형성된다고 가정하면, 식(6)으로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다[8].

$$D(t)^3 = D_\infty^3 (1 - \exp(-k_g t)) \quad (7)$$

Table 2는 중합반응시간에 따른 TEOS와 평균입자크기의 변화로부터 구한 성장속도상수를 나타내고 있는데, 중합반응시간에 따른 단량체분율의 변화와 평균입자크기 변화로부터 구한 속도상수가 거의 일치하는 것으로 보아, 성장입자들은 반응 초기에 일정수가 형성되는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 성장모델의 적용

Larmer 모델[2]에 의하면, 핵생성은 반응물의 농도가 임계값 이상일 때 일어나며, 균일한 크기의 입자를 형성하기 위해서는 핵생성 기간이 짧아야 한다. 그러나 본 연구조건에서는 반응후반에 해당하는 TEOS 농도로 일정 조건하에서 반응을 시켜본 결과, 용액내에서 실리카입자가 형성되는 것을 알 수 있었으며 (turbidity of solution), 따라서 본 연구계는 반응초기에 핵생성이 끝나는 Lamer 모델과는 잘 맞지 않음을 알 수 있다.

Matoukas와 Gulari[9]의 단량체첨가 모델에서, 입자들의 존재하에서 일어나는 단량체첨가속도는 용액내에 존재하는 실리카입자들의 수에 영향을 받을 것이라 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 중합반응용액내 실리카입자수의 변화에 따른 단량체분율의 거동을 조사한 결과, 반응용액내 입자수 변화에 따른 단량체분율의 거동이 같은 것을 알 수 있다. 따라서 반응용액내 입자수의 변화는 실리카입자들의 성장속도상수에 영향을 미치지 않을 것으로 사료되며, 이러한 결과로부터, 본 연구계는 실리카입자 표면에 대한 단량체첨가 효과가 매우 작으며, 따라서 단량체첨가 모델이 주요 성장모델로 작용하지 않는다고 사료된다.

Fig. 4는 각 반응조건에 따라 얻은 실리카입자들의 전자현미경사진이며, 본 연구조건에서 형성된 실리카입자는 균일한 크기의 구형입을 알 수 있다. Table 3은 전자현미경사진으로부터 구한 각 반응조건에 대한 최종 실리카입자들의 평균크

기와 표준편차의 백분율 및 비표면적과 평균세공크기를 나타내고 있는데, 세공율이 약 10 %로서 실리카입자의 내부에 미세세공이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 연구계에서 형성되는 실리카입자들은 핵생성에 의하여 형성되는 미세입자(nuclei)들의 응집(aggregation)에 의하여 성장하는 것이라 사료된다.

#### 4. 결 론

1. 본 연구조건에서, 반응 초기에 일정한 수의 입자들이 형성되며, 실리카 입자들은 핵생성에 의하여 형성되는 미세 입자들의 응집을 통하여 성장한다고 사료된다.
2.  $[\text{NH}_3]$ 와  $r$ 의 증가는 입자들의 크기를 증가시키나,  $r$ 의 경우에 어느 이상의 증가는 오히려 입자 크기를 감소시키며, 온도의 증가는 입자크기를 감소시킨다.
3.  $[\text{NH}_3]$ 와  $r$ 의 증가에 따라 입자들의 비표면적은 감소하며, 입자 내부에는 약 50~70 Å 정도 크기의 세공이 존재함을 알 수 있다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. Schmidt, H. : *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51 (1988).
2. LaMer, V. K. and Dinegar, R. H. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
3. Feeney, P. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G. : *Macromolecules*, **17**, 2520 (1984)
4. Iler, R. K. : 'The Chemistry of Silica', John Wiley & Sons Inc., (1979)
5. Van Helden, A. K., Jansen, J. W. and Vrji, A. : *J. of Colloid & Interface Sci.*, **81**(2), 354 (1981)
6. Bogush, G. H., Tracy, M. A. and Zukoski, C. F. : *J. of Non-Crystalline Solids*, **104**, 95 (1988)
7. Hunter, R. J. : "Foundations of Colloid Science", Oxford (1987)
8. Nielson, A. E. : 'Kinetics of Precipitation', Pergamon, London, (1964)
4. van der Woude, J. H. A. and deBruyn, P. L. : *Colloids Surf.*, **11**, 391 (1983)
5. Santacessaria, E., Tonell, M., Storti, G. and Pace, R. C. : *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 44 (1986)
6. Iler, R. K. : *J. Coll. Int. Sci.*, **75**, 138 (1980)
7. Coudurier, M. and Baudru, R. : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 3147 (1971)
8. Hoebbel, D. and Wieker, W. : *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **450**, 148 (1973)
9. Matsoukas, T. and Gulari, E. : *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252 (1988)

18 졸-겔 법에 의한 단분산 구형 실리카 입자의 성장과 특성에 관한 연구

Table 1. Composition of Final Silica Particles for Different Conditions.

sample	C(wt%)	H(wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (wt%)	H <sub>2</sub> O(wt%)
r=4.0, [NH <sub>3</sub> ]=2.0	0.17	0.06	99.0	0.32	0.50
r=8.0, [NH <sub>3</sub> ]=2.0	0.20	0.05	99.2	0.38	0.47
r=8.0, [NH <sub>3</sub> ]=3.0	0.18	0.06	98.9	0.34	0.48

Table 2. Reaction and Growth Rate Constants for Different Conditions.

[NH <sub>3</sub> ]	r	T(°C)	$k_c^a$ (min <sup>-1</sup> )	$k_g^b$ (min <sup>-1</sup> )
1.5	8	25	2.66E-2	2.53E-2
2.0			3.79E-2	3.34E-2
2.5			4.85E-2	4.68E-2
3.0			6.11E-2	6.38E-2
2.0	4	35	1.61E-2	1.62E-2
	10		4.91E-2	4.11E-2
	20		1.54E-1	1.53E-1
	8		35	5.74E-2
45		7.53E-2	7.52E-2	

a ; estimated from equation ( 6 ), b ; estimated from equation ( 7 )

Table 3. Characteristics of Final Silica Particles for Different Conditions.

[NH <sub>3</sub> ]	r	T(°C)	$D_w$ (nm)	$\sigma/D_w$ (%)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$D_p$ (Å)
1.5	8	25	338.6	2.3	12.1	66.1
2.0			406.8	2.0	8.1	67.6
2.5			449.8	1.8	6.6	71.0
3.0			478.7	1.8	7.1	59.0
2.0	4	35	187.4	2.9	23.4	101.2
	10		483.3	1.7	5.5	68.0
	20		442.7	1.9	16.9	52.7
	8		35	400.1	1.9	7.6
45		369.5	1.5	9.5	76.2	

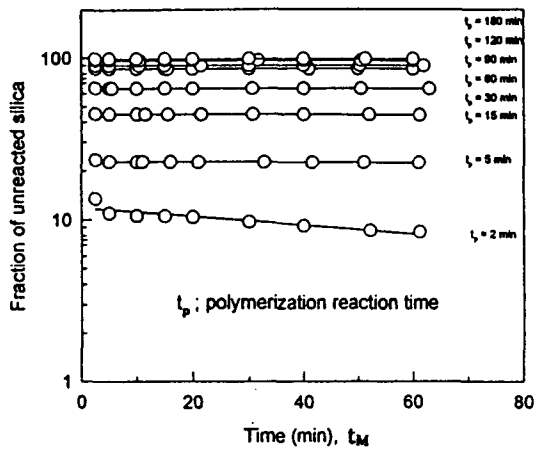


Fig. 1. Reaction of molybdic acid with a solution reacted to increasing stages of condensation.

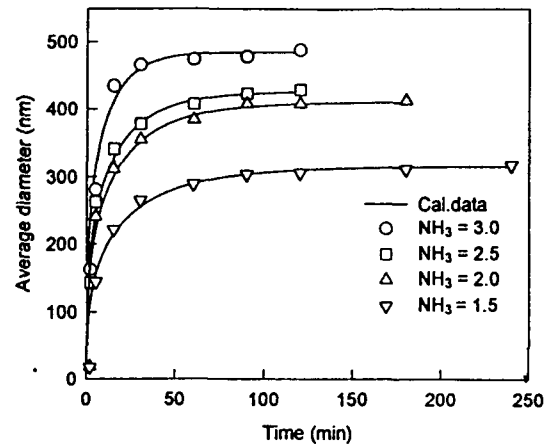


Fig. 2. Particle size as a function of time after the start of the reaction for different  $\text{NH}_3$ , at  $r=8$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

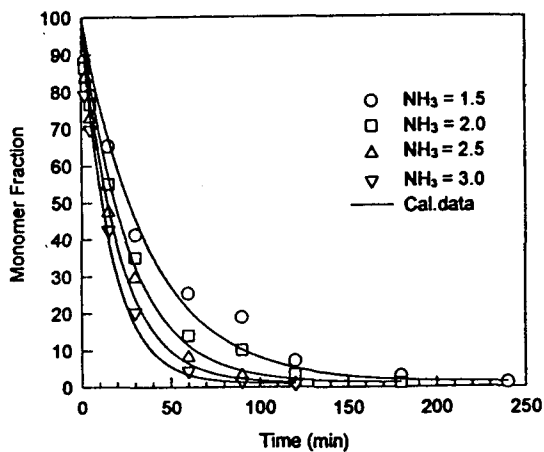


Fig. 3. The change of monomer fraction obtained by the molybdenum chemical technique with condensation time for different  $\text{NH}_3$ .

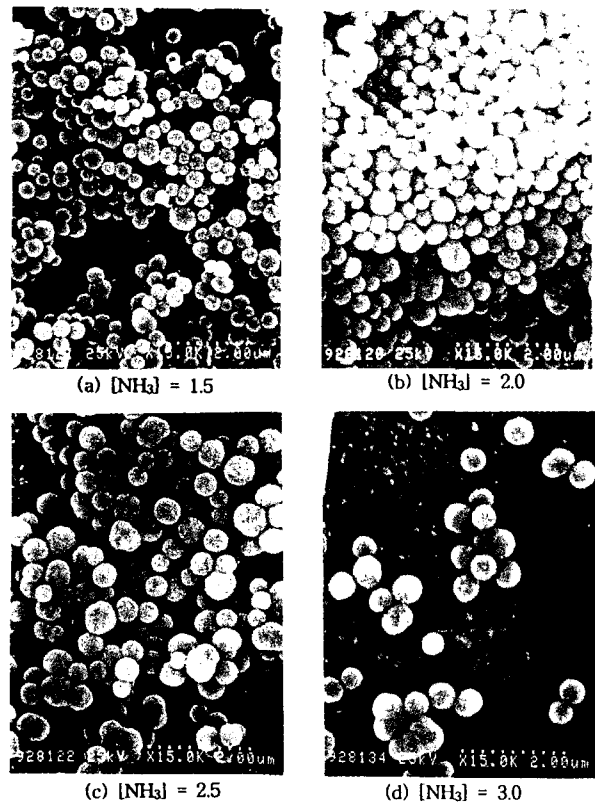


Fig. 4. Electronic microscope of silica particles for different  $\text{NH}_3$ , at  $r=8$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .