

나노세공 실리카 분말의 합성과 열적 특성에 관한 연구

김종길 · 박진구 · 김호건
한양대학교 응용화학전공

Study on the Synthesis and thermal Characteristics of Nano Porous Silica Powder

Jong Kil Kim, Jiu Koo Park and Ho Kun Kim

Department of Applied Chemistry Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received 24 September 2002 ; Accepted form 16 October 2002)

Abstract Silica hydrogel was synthesized by the reaction of liquid sodium silicate with sulfuric acid. The condensation polymerization of the synthesized hydrogel was carried out via an aging process under the acidic or alkaline conditions. Nano porous silica with the pore size below 3 nm and surface area of 715 m²/g, was obtained by the above processes in acidic ranges(pH = 3~5). The pore size and surface area of the silica varied with pH, and in alkaline ranges(pH = 8~10), those were 21 nm and 300 m²/g respectively. The characteristics of the silica varied with the thermal treatment which caused the change of surface area, pore volume and pore diameter.

Keywords: Porous silica, Sodium silicate, Pore size, Surface area, Silanol group

1. 서 론

미립자를 소재로 하는 기능성 재료는 전자기재료, 광학재료, 촉매, 세라믹, 안료, 화장품, 의약품^{1,2} 석유화학³ 등 많은 분야에서 사용되고 있다. 또한 이들 재료는 입자의 크기, 형태, 내부구조 등에 의해 물성이 좌우되기 때문에 이를 완전히 제어할 수 있는 기술이 확립되면 이상적인 미립자 소재의 설계가 가능하다.¹ 그러나 현재 미립자 입자 자체의 공업적 생산이 대단히 어려우며, 어느 정도 생산 가능하다고 해도 줄기 방법과 마이크로 에멀전, 기상합성 등과 같이 고가의 출발원료를 사용하여 미립자를 얻는 방법으로 한정되고 있다. 또한 국내외의 대학이나 연구소에서 고가의 금속 알콕시드^{4,5}가 아닌 비교적 저가의 액상염을 출발물질로 이용하여 미립자를 제조하는 방법에 대해서는 연구성과가 미미한 상태이다.

본 연구에서는 상대적으로 저가이면서 미립자 제조 시 물성제어가 가능한 규산염을 출발물질로 하는 액상법에 의해 고순도의 미립자를 합성하고, 합성과

정의 각종 인자를 제어하여 서로 다른 물성의 나노세공 실리카⁶ 미분말을 제조한 후, 열처리에 의한 물성 변화에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

황산(25~30%) 및 규산나트륨([SiO₂]/[Na₂O]=3.2)을 injection pump를 통해 중간 저장 pot로 옮기고 pump가 부착된 nozzle을 통하여 균일하게 혼합 반응시켰다. 겔화(gelation) 반응이 진행된 슬러리에서 Na⁺ 및 SO₄²⁻ 이온을 제거하고 실리카 표면의 실라놀기를 축중합시키기 위하여 다음과 같이 aging을 실시하였다. 겔화된 슬러리를 배수가 가능한 반응용기에 이송한 후 슬러리의 액성을 산(pH=3~5) 또는 알칼리성(pH=8~10)으로 조정된 후 수 시간 동안 물을 흘려 보냈다. Aging 후, 건조된 실리카는 유체기류 분쇄기(Micronized Zetmill, 8"-800 USA)를 사용하여 μ m 단위의 미립자로 입도를 제어하였다. 입도가 제어된 실리카 분말은 electric furnace를 이용하여

150°C, 250°C, 400°C 및 800°C에서 2시간씩 가열하였다. 열처리 전후 미립자의 물성 변화는 BET (Brunauer Emmett Teller, Micromeritics ASAP 2400), SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM-840A), PSA(Particle Size Analyzer, Mastersizer Instruments), TGA(Thermal Gravimetric Analyzer, Metler Toledo Star System) 등을 이용하여 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Nano porous 실리카의 합성

규산염과 황산의 혼합 후 겔화(gelation) 속도에 대한 온도의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 겔화 시간은 반응 온도에 크게 의존하는 것을 알 수 있다. 즉 10°C 이하의 낮은 온도에서는 겔화 시간이 10~12시간까지 가는 반면, 반응 온도를 상대적으로 높게 제어할 경우 40°C 이상에서는 2시간, 60°C 이상에서는 1시간 정도로 겔화 시간이 단축되는 것을 알 수 있으며, 온도가 높을수록 겔화 시간은 짧아져서 80°C 이상의 경우에는 30분 이내에 즉시 겔 상태가 되었다. 따라서 온도가 너무 높은 경우에는 균일한 혼합반응에 따른 균일한 primary particle의 물성을 제어하는 것이 어려워진다. 따라서 실리카의 물성을 최적으로 제어하기 위해서는 겔화 시간을 보다 느리게 해야하고 그때의 반응온도는 50°C 이하가 가장 이상적임을 본 연구를 통해 알 수 있었다.

겔화 공정에서 만들어진 시료를 aging하여 표면 실

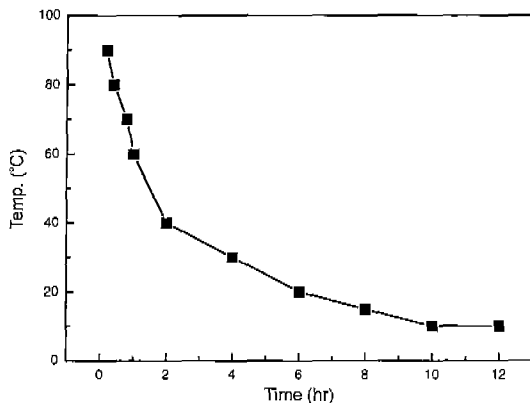


Fig. 1. Relationship of the gelation time vs. temperatures.

Table 1. Physical properties of silica prepared under the acidic(NPS-A) and alkaline(NPS-B) conditions

	NPS-A	NPS-B
Surface area(m ² /g)	715	300
Pore volume(ml/g)	0.45	1.6
Pore size(nm)	2.5	21
pH(5% slurry)	4.0	7.5
Ignition loss(%)	7.0	5.0

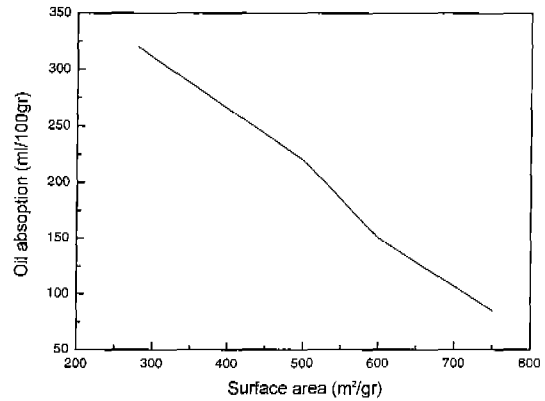


Fig. 2. Relationship of surface area vs. oil adsorption.

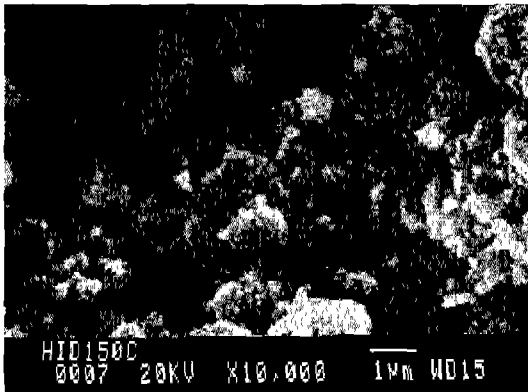
라늘기를 축중합 시켜서 얻어지는 실리카의 물성은 aging 시의 pH에 크게 의존하는 경향을 보였다.⁷⁾ 산성조건(pH = 3~5)으로 aging시켰을 때 얻어진 실리카(이하 이 시료를 NPS-A로 칭함)와, 알칼리조건(pH = 8~10)으로 aging시켰을 때 얻어진 실리카(이하 이 시료를 NPS-B로 칭함)의 물성치를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타난 것과 같이 산성 영역에서 서서히 중합반응시킨 시료(NPS-A)는 상대적으로 실라늘기의 밀도가 높아서 pore diameter가 작아지며(2.5 nm, micro pore), 따라서 비표면적이 높은 것(715 m²/g)을 알 수 있다. 이에 비해서 알칼리성 영역에서 빠른 속도로 중합반응시킨 시료(NPS-B)는 실라늘기의 이탈 정도가 높고, 따라서 pore diameter가 비교적 크며(21 nm) 비표면적이 작다(300 m²/g). Fig. 2에는 두 시료에 대하여 비표면적과 흡유량과의 관계를 나타내었다. Fig. 2에 의하면 열처리의 비표면적과 흡유량은 서로 반비례 관계가 있는 것을 알 수 있다.

3.2. 열처리에 따른 실리카의 물성변화

NPS-A와 NPS-B의 미세구조를 SEM으로 관찰한



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of the NPS-A(a) and NPS-B(b).

결과, NPS-A의 경우 열처리 온도가 증가할수록 실리카 표면의 유리수 및 흡착수의 이탈로 입자간의 간격이 커지는 현상을 볼 수 있었지만 pore의 크기가 2.5 nm 정도(Table 1)로서 미세하기 때문에 pore의 morphology가 뚜렷하게 나타나지 않았다. NPS-B의 경우에도 온도의 증가에 따라 입자간의 간격이 커지는 현상은 마찬가지로이지만 약 21 nm 정도의 pore (Table 1)를 갖는 다공체 표면을 확인할 수 있었고 NPS-A에 비하여 전체적으로 구형의 bulk 형태를 나타내었다. NPS-A와 NPS-B의 열처리 전 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 흡착수, 결합수, 실라놀기 등이 이탈되면서 1차입자가 깨지는 현상이 나타나고 다음에는 서로 다른 1차 입자의 응집에 의하여 입자의 수가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.⁶⁻⁹⁾ 이와 같은 사실은 열중량분석(TGA)에 의해 확인할 수 있다. Fig. 4에 나타낸 열중량분석 결과에

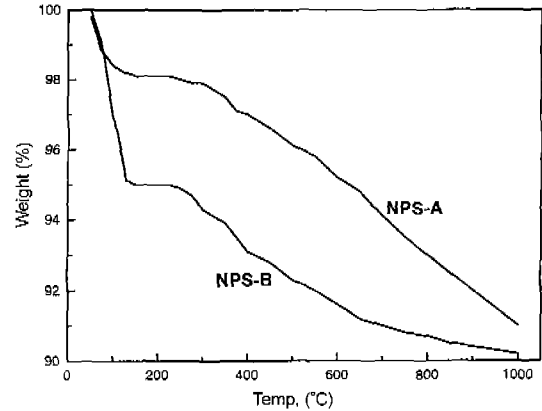


Fig. 4. Thermogravimetric analysis patterns of NPS-A(a) and NPS-B(b).

Table 2. BET data of NPS-A at various temperatures

BET data Temp. (2hr heat)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
150°C	587	0.34	2.3
250°C	602	0.34	2.25
400°C	559	0.31	2.25
800°C	72	0.06	3.42

Table 3. BET data of NPS-B at various temperatures

BET data Temp. (2hr heat)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
150°C	268	1.63	24.3
250°C	267	1.66	24.8
400°C	273	1.68	24.6
800°C	264	1.65	25.0

의하면, 200°C 근처에서 표면에 결합되어 있는 수소 결합형 수분(H₂O)이 떨어지면서 큰 무게 감량을 보이고 그 이후에는 400°C 부근에서 실라놀기에 결합되어 있는 결합수가 떨어져 나가면서 무게 감량을 보인다. 850°C 이상에서는 silanol group의 -OH가 떨어져지면서 1000°C까지 계속적으로 중량이 감소하는 것을 볼 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 또한 열중량분석 pattern 변화에 의하면 NPS-B의 경우에 비하여 NPS-A에 수소 결합형 수분이 상대적으로 많이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Table 2와 3에는 NPS-A와 NPS-B의 열처리 온도 조건에 따른 BET 분석결과를 나타내었다. NPS-A의

비표면적이 NPS-B의 경우와 비교하여 매우 높은 경향을 보이며 열처리 온도 변화에 있어서도 현격한 차이를 보이고 있다. 즉, NPS-A의 경우 800°C로 처리하였을 때 비표면적 값이 급격히 떨어지는 반면, NPS-B의 경우에는 큰 변화가 없다. 이것은 중합시 NPS-B의 경우는 대부분이 실록산 결합으로 중합이 되어 800°C 정도의 열처리에 의해서도 비교적 안정한 반면 NPS-A의 경우 상대적으로 높은 밀도의 실라놀기의 영향으로 열분해에 의해 급격한 분해에 의한 비표면적 감소로 판단된다. 또한 pore volume에 있어서도 유사한 경향을 보이고, pore diameter의 경우는 그 반대 경향을 보였다.

NPS-A와 NPS-B의 BET 측정에 의한 BJH adsorption plot을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 두 종류 시료에 대한 흡착 곡선의 모양은 매우 다르게 나타났다. 이것은 NPS-A의 경우 대부분의 흡착이 micropore 영역(2 nm 이하)으로 치우쳐서 나타나는 반면, NPS-B의 경우에 있어서는 대부분의 흡착이 mesopore 영역(2~50 nm 정도)에서 나타난다는 것을 보여주는 것이다. 또한 NPS-A에 대해서는 800°C로 가열했을 경우 거의 흡착을 나타내

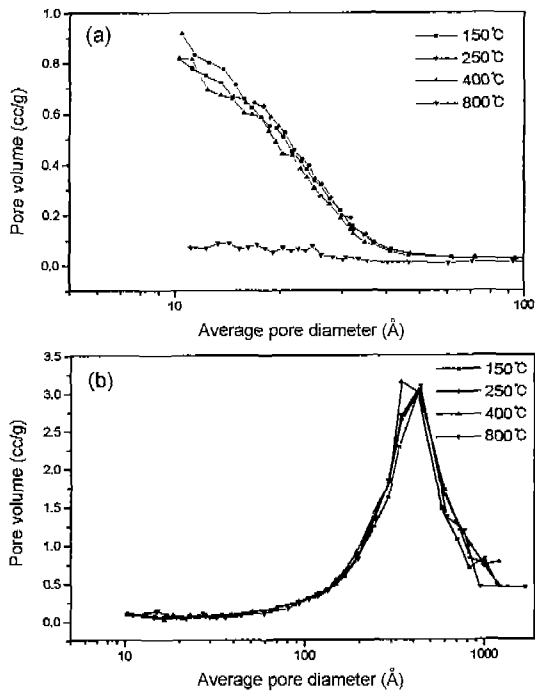


Fig. 5. BJH adsorption plots of NPS-A(a) and NPS-B(b).

지 않지만, NPS-B의 경우는 모든 온도에 대하여 비슷한 흡착 곡선을 보이고 있다. 한편, Fig. 6에는 두 시료에 대하여 온도 변화에 따른 pore volume과 pore diameter의 관계를 나타내었다. Fig. 6의 곡선에서 두 시료 모두 비표면적과 pore diameter 사이에 반비례 관계가 성립하고 있음을 알 수 있다. 전반적으로 보아 온도가 증가할수록 실리카 표면에 존재하는 실라놀기에서 dehydroxylation이 일어나 흡착 능력이 떨어지며, 특히 NPS-A에 대해서는 현저한 감소를 볼 수 있었다. 이것은 micropore쪽으로 갈수록 (NPS-A) 흡착 능력이 표면의 실라놀기에 큰 영향을 받고 있음을 보여준다.

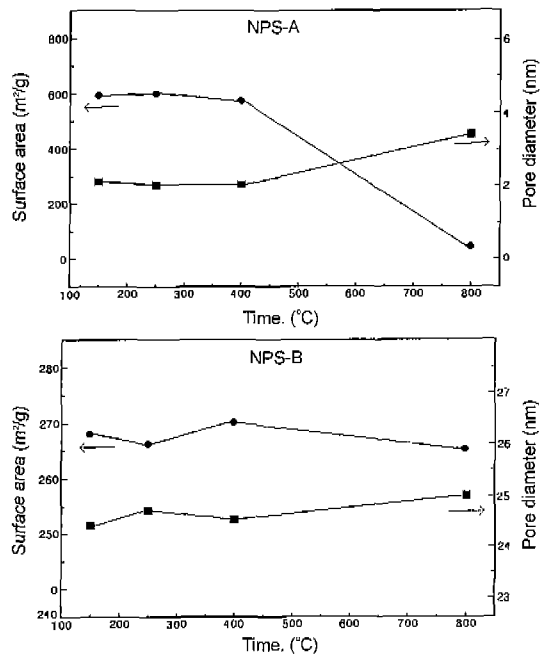


Fig. 6. Relationship of surface area vs. pore diameter at various temperatures.

Table 4. Physical properties of NPS-A at various temperatures

	Temp.(2hr heat)			
	150°C	250°C	40°C	800°C
Physical properties				
Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}$)	15,469	16,260	20,661	24,450
pH (5% slurry)	6.02	5.95	6.05	4.84
Oil absorption (%)	82.0	74.0	73.1	45.8
Moisture absorption (%)	5.0	5.0	5.0	5.0

Table 5. Physical properties of NPS-B at various temperatures

Physical properties	Temp.(2hr heat)			
	150°C	250°C	400°C	800°C
Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}$)	14,409	14,903	14,204	2,183
pH (5% slurry)	8.42	8.23	8.27	6.08
Oil absorption (%)	302	295	290	282
Moisture absorption (%)	21.70	21.00	20.60	12.69

Table 4와 5에는 열처리에 따른 NPS-A와 NPS-B의 물성 변화를 측정된 결과이다. 온도증가에 따라서 두 시료들의 흡유량과 흡습량이 감소함을 볼 수 있는데, 흡유량의 경우 온도가 증가할수록 감소하는 이유는 표면의 silanol기의 이탈로 인해 흡착 능력이 떨어지기 때문으로 추정할 수 있다. 특히 NPS-A의 경우 NPS-B에 비하여 현저히 감소하는 경향을 보인다. 이것은 실리카BET분석 결과와도 일치하는 것이며, 이러한 결과는 실리카의 기공이 많을수록 silanol기의 밀도가 높아지고 더 높은 흡착력을 보이기 때문이다. 또한 800°C에서 pH가 급격히 감소하는데 이것은 표면에 있는 실라놀기에서 -OH기가 떨어져 나가면서 수산화 이온의 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

1. 황산과 규산나트륨의 반응 시, 반응 온도가 높을수록 겔화 시간이 짧아지며 특히 50°C 이상의 경우에는 겔화가 급격하게 일어나기 때문에 primary particle을 균일하게 형성하기 위해서는 50°C 이하의 온도조건에서 반응시켜야 한다.

2. 실리카 중합 시, aging 온도 및 pH에 따라 생성된 입자의 물성은 현격한 차이를 나타냈으며, 비표면적의 경우 온도 및 pH가 낮을수록(NPS-A) 크게 나타났고, pore volume과 pore size의 경우는 온도

및 pH가 높을수록(NPS-B) 크게 나타났다.

3. 시료의 BET 측정 결과 NPS-A의 흡착 특성과 비중이 높게 나타난 반면, NPS-B의 흡착 특성은 낮게 나타났다. 이것은 NPS-A의 표면 및 내부에 존재하는 실라놀기의 밀도가 상대적으로 높기 때문이다.

4. 열중량분석 결과, 온도 증가에 따라서 시료의 비표면적과 pore volume이 감소하고 pore diameter는 증가하였다. 이것은 온도증가에 따라서 표면의 실라놀기가 축중합에 의하여 제거되기 때문이며, 특히 NPS-A의 경우 800°C 부근에서 급격한 변화를 보였다.

5. 시료의 열처리에 따른 흡착특성 분석 결과 열처리 온도 증가에 따라 흡유량과 흡습량이 감소하는 경향을 보였으며, 이는 비표면적과 pore volume의 감소에 따른 것으로 실리카의 흡착특성이 pore 구조에 영향을 받는 것으로 추정되었다.

참고문헌

1. J. K. Kim, J. K. Park and H. K. Kim: 3rd IMMS2002 in Jeju, Korea (2002).
2. S. W. Park and K. H. Jung: J. Biochemical & Bioeng., **3598** (2002) 1.
3. M. W. Bert and R. A. Schoonheydt: Catalyst Today, **51** (1999) 215.
4. S. Vaufreuil and L. Bonneviot: Microporous and Mesoporous Materials, **44** (2001) 249.
5. A. N. Murashkevich and I. M. Zharskii: J. of Sol-gel Science and Tech., **20** (2001) 17.
6. R. K. Iler: *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Son, New York (1979).
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer: *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc., New York (1990).
8. A. V. Kiselev: Kolloidn. zh., **2** (1936) 17.
9. P. C. Carman: Trans Faraday Soc., **36** (1940) 964.
10. 川崎仁士: *Filler Handbook*, 大成社, (1980) 205
11. F. L. Galeener: *The Structure of Non Crystalline Materials*, Tailer & Francis, London, (1983).
12. V. Ya. Davydov: Trans Faraday Soc., **60** (1964) 2254.