

Emulsion법에 의한 실리카 분말의 합성에서 반응조건이 입자의 형성에 미치는 영향

이상근 · 장윤식 · 문병영* · 강범수** · 박희찬†

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 ILIC

**부산대학교 ERC/NSDM

The Effect of Reaction Condition on Particle Formation in the Synthesis of Silica Powder Using Emulsion

S. G. Lee, Y. S. Jang, B. Y. Moon*, B. S. Kang** and H. C. Park†

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

*ILIC, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

**ERC/NSDM, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

(2005년 7월 5일 받음, 2005년 10월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Silica powders were synthesized using emulsion solution containing water, nonionic surfactant of Triton N-57, and cyclohexane. Silica powders were prepared at low cost using inexpensive starting material of sodium silicate and ammonium sulfate. Morphology, size and size distribution were observed and determined using SEM. The powder was identified as silica by FT-IR and XRD analysis. Particle size and size distributions were affected by concentration of reactants, reaction time, and concentration of surfactant. Particle size were increased with increasing concentration of reactants and particles became dense with increasing reaction time. As R value increased, the particle size was increased, reached a certain value and then decreased again. The silica powders synthesized under optimum condition were spherical in shape, 0.8 μm in average particle size, narrow in particles size distribution, and well dispersed.

Key words silica, powder, synthesis, emulsion.

1. 서 론

최근 초미립의 금속 및 산화물 분말은 벌크(bulk) 재료에서 나타나지 않는 새로운 물리적, 화학적 특성으로 인하여 여러 분야에 적용이 되고 있다.¹⁻³⁾ 그 중 실리카 미분말은 촉매, 전자부품, 흡착제, 필러, 경량구조재료, 습도센서, 광전소자, 콜로이드 템퍼 등 기계산업 및 정밀장치에서 널리 적용되고 있으며, 특히 물리, 화학적인 면에서 많은 장점으로 인하여 응용범위가 점차 확대되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 이러한 실리카 분말은 순도, 모양, 크기 및 크기 분포에 따라서 다양한 물성을 나타내기 때문에 많은 연구가 행해지고 있으며, 특히 모양과 크기 분포에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.

실리카 입자를 제조하는 방법은 기상반응법, 졸겔법, 침전법, 용매제거법 등 여러 가지 방법이 있으나 입도와 입도분포의 제어가 용이하지 않았다. 이러한 문제를 극복

하기 위하여 에멀전법을 사용하여 입자의 크기, 형상, 입도를 제어하는 연구가 많이 이루어지고 있다.⁸⁻¹²⁾ 일반적으로 에멀전법은 미셀(micell)이라는 반응기를 이용한 기술로서 입자의 생성반응이 미셀내부에서 일어나게 하는 방법이다. 주로 미셀 내부에서 TEOS의 가수분해 반응을 제어하여 실리카 분말을 합성하는 연구가 많이 보고되어져 있다.^{11,12)} 그러나 TEOS를 이용한 방법은 높은 순도와 입도, 입도분포를 제어하는데 편리하지만 출발물질이 고가라는 단점이 있다.

그 동안의 많은 연구에도 불구하고 물유리를 이용하여 에멀전법에 의한 미립의 좁은 입도 분포를 가진 분말을 합성한 연구는 드물다.

따라서 본 실험에서는 출발물질로서 가격이 저렴한 물유리를 이용하여 에멀전법으로 실리카 분말을 합성함에 있어서 반응시간, 계면활성제 농도, 물유리의 농도가 실리카의 생성반응에 미치는 영향을 관찰하였다.

†E-Mail : hcpark2@pusan.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 출발원료

에멀전법으로 미립 구형 실리카 입자를 제조하기 위해 오일상으로서 cyclohexane (99%, Daejung)을, 계면활성제로는 비이온계면활성제인 Triton N-57 (Dongsung)을 사용하였다. SiO_2 원의 전구체로서 가격이 저렴한 물유리 (Na_2SiO_3 , Aldrich)를, 반응제로서 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Junsei)을, 반응종료 후 액적의 파괴 및 오일상과 계면활성제를 제거하기 위하여 아세톤(98%, Dukan)을 사용하였다. 또한 수용액제조 및 SiO_2 세과정에서는 2차 증류수를 사용하였다.

2.2 실험 및 분석

실리카 입자는 A, B 두 종류의 에멀전 용액을 제조한 후, 혼합하여 합성하였다. 에멀전 용액은 cyclohexane과 Triton N-57을 혼합한 후, A용액은 0.5 M 농도의 Na_2SiO_3 수용액을, B용액은 0.5 M 농도의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 수용액을 첨가하여 제조하였다. 이때 물/Triton N-57, 물/cyclohexane 몰 비율을 A, B 두 종류의 에멀전 모두 동일하게 제조하였다. 이렇게 만들어진 에멀전 A, B 용액을 25°C로 유지된 반응기에 같은 부피비로 혼합하여 소정시간동안 진동식 교반기를 사용하여 교반하면서 반응시켰다. 소정시간 반응시킨 후, 5000 rpm 속도로 10분 동안 원심분리하여 침전입자를 얻었다. 분리된 입자에서 Triton N-57 및 반응시 생긴 부산물을 제거하기 위하여 아세톤과 물로 세척·원심분리 하는 과정을 3-4회 반복하였다. 이렇게 분리한 입자를 100°C의 건조기에서 24시간 건조하여 최종 입자를 얻었다. Fig. 1에 실험 개략도를 나타내었다.

위의 방법으로 제조한 실리카 입자의 성분 및 결정성 분석은 X-선회절분석기(XRD, RINT 2000, Rigaku Co. Japan) 및 적외선분광분석기(FT-IR, Jascow FT-IR-300E Instrument, Japan)를 이용하였고, 입자의 크기와 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-5400, JEOL)을 사용하였으며, 입도분포는 주사전자 현미경 사

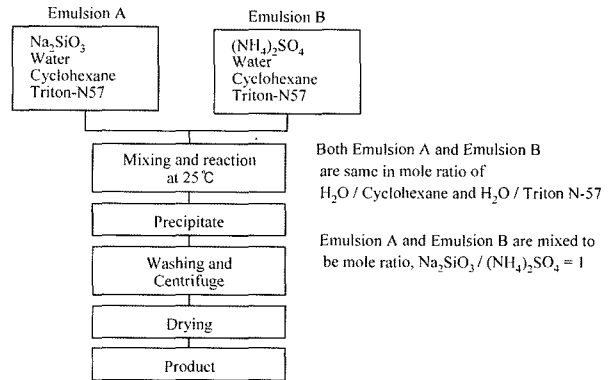


Fig. 1. Flow chart for synthesis of silica powder.

진을 통하여 입자의 크기를 측정하고 산술적으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물농도 및 반응시간의 영향

반응물 농도에 대한 영향을 조사하기 위하여 물/cyclohexane 몰비(W)를 0.15, 물/Triton N-57 몰비(R)를 0.5로 고정시키고, 반응물($\text{Na}_2\text{SiO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 농도를 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M로 변화시키면서 25°C에서 1시간 반응시켰다. 생성된 입자는 XRD와 FT-IR 분석 결과 SiO_2 입자임을 알 수 있었다. Fig. 2에 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M 농도로 제조한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 반응물질의 농도가 0.1 M에서 1.0 M로 증가함에 따라 평균 입자의 크기는 1 μm 에서 6 μm 로 증가하였다. 입자의 형상은 모두 구형이었지만 0.1 M 농도에서는 치밀도가 낮고 다소 응집된 형태로 관찰되었고 0.5 M과 1.0 M 농도에서는 양호한 분산성을 나타내고 치밀화된 형태로 관찰되었다. 이는 합성반응이 같은 크기의 액적 내에서 일어난다고 가정했을 때 반응물의 농도가 더 높을수록 과포화도가 높아져서 일차입자들이 성장하는 속도보다 응집하는 속도가 커져 이차입자가 생성되어서 최종적으로 큰 입자가 생성된 것이라 생각된다. 이는 일반적인 물유리 용액과 산의 반응에 의한 실리카 합성 모델¹³⁻¹⁵⁾과도 잘

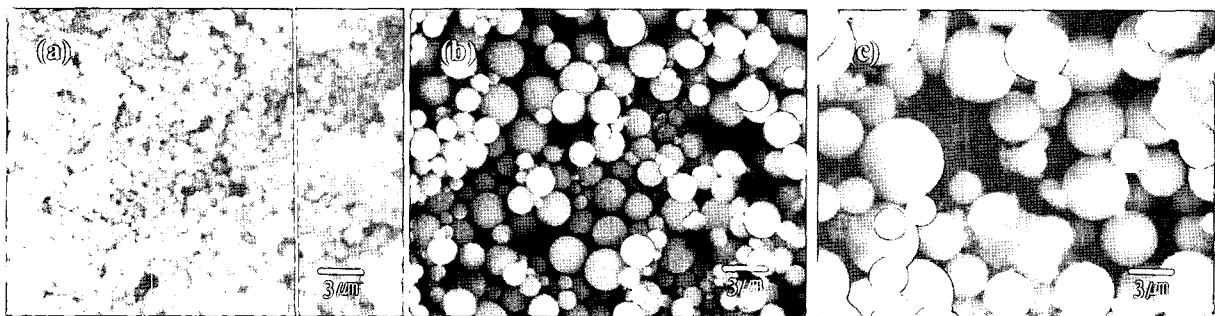


Fig. 2. SEM micrographs of silica powders with reactant concentration. (a) 0.1 M Na_2SiO_3 (b) 0.5 M Na_2SiO_3 and (c) 1.0 M Na_2SiO_3 .

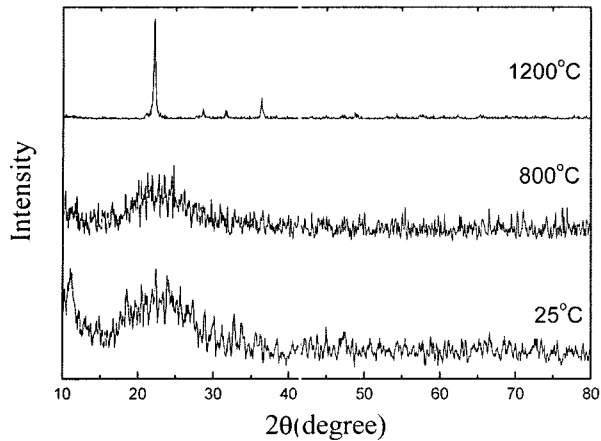


Fig. 3. XRD patterns of the silica powder with heat-treatment.

일치한다.

열처리 온도에 따른 합성 실리카 분말의 결정성을 조사하기 위하여 상기한 Na_2SiO_3 0.5 M 농도 조건에서 얻은 분말을 열처리하여 X-선회절분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 800°C까지는 비정질상 이었고, 1200°C에서 cristobalite상으로 전이되었다.

반응시간의 영향을 조사하기 위하여 물/cyclohexane 몰비(W)를 $W=0.28$ 로, 물/Triton N-57 몰비(R)를 $R=1$ 로, 반응물농도를 0.5 M로 고정하여 25°C에서 5~120분 동안 각각 반응시켰다. Fig. 4에 반응시간에 따라 합성한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 반응시간이 5분인 경우 수 나노미터 크기의 입자들이 엉성하게 응집하여 입자를 형성하였고, 반응시간이 경과함에 따라서 엉성하게 응집한 입자들이 치밀화 되어 조밀한 구조를 가지는 입자로 되었다. 반응시간이 30분일 때에는 거의 대부분의 입자들이 치밀한 구형의 형태를 가졌고, 1시간 반응시킨

경우는 응집입자들이 성장하여 보다 큰 입자들이 관찰되었으며 2시간 반응시 더욱 치밀하고 큰 단분산 입자들이 관찰되었다.

Zinsli 등¹⁶⁾은 두 종류의 에멀전을 반응시키는 방법에서는 입자의 생성 반응이 두 에멀전 용액이 혼합되는 동안에 매우 빨리 일어난다고 하였다. 초기 반응시간에서 입자들이 크고 엉성하게 형성되다가 시간이 경과 할수록 치밀해 지면서 보다 작은 크기로 변하는 것은 두 종류의 에멀전이 하나로 합쳐지면서 초기에 큰 액적이 형성되고 이 큰 액적 내에서 핵들이 빠른 시간 내에 생성된 후 약하게 응집되어 있는 상태로 있다가, 시간이 경과 할수록 교반기의 기계적인 힘이 지속됨으로서 혼합된 액적의 크기가 작아지고 그 속에서 입자들이 성장을 하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 시간이 경과함에 따라서 입자크기 감소와 더불어 입자의 크기 분포가 좁아지는 경향이 나타났는데, 이러한 이유도 교반시간이 늘어날수록 액적의 크기가 좀 더 균일하게 바뀌기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5은 반응시간의 경과에 따라 합성된 분말의 FT-IR분석 결과이다. 모든 시편은 1100, 945, 800, 550, 460 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수 밴드가 관찰되었는데 이것은 Si-O-Si 신축진동에 의한 피크였고, 또한 1700 cm^{-1} ~1620 cm^{-1} 부근에서 부근에서는 O-H 특성 피크가 관찰되었다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 이들 FT-IR 피크는 모두 전형적인 SiO_2 특성을 나타내는 피크로서 계면활성제의 특성피크는 관찰되지 않았는데 이로부터 수세 과정에서 계면활성제가 제거됨을 알 수 있었다.

3.2 R값의 영향(계면활성제의 농도)

물/cyclohexane 몰비(W)를 0.28, 반응물농도를 0.5 M로

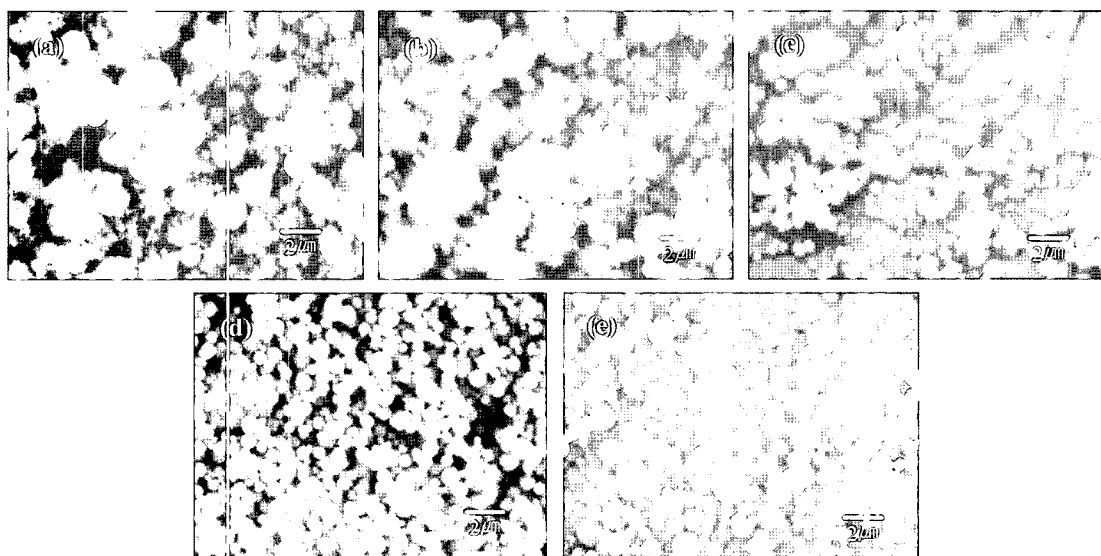


Fig. 4. SEM micrographs of silica powders with reaction time. (a) 5 min. (b) 10 min. (c) 30 min. (d) 1 h. and (e) 2 h.

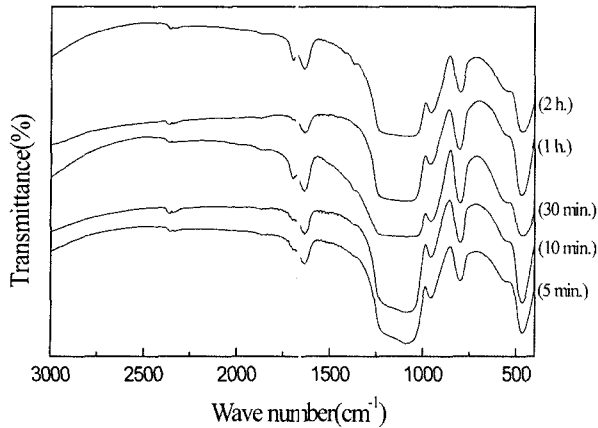


Fig. 5. FT-IR spectra of silica powders with reaction time.

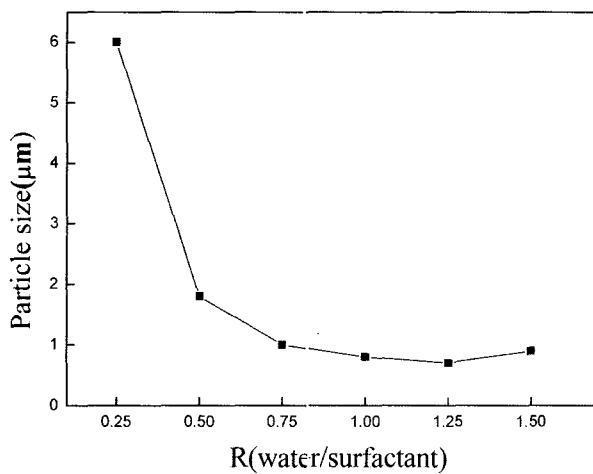


Fig. 6. Effect of R (mole ratio of water/surfactant) on particle size.

고정하고 R값을 0.25~1.50으로 변화시키면서 25°C에서 1시간 동안 반응하여 얻은 생성물의 입자크기 변화를 Fig. 6에 나타내었다. R값이 0.25일 때에는 입자크기가 6 μm 정도이며, R값이 증가함에 따라 입자크기는 감소하여 R값이 1.25일 때 0.7 μm 로 되었다.

Brinker 등¹⁴⁾은 에멀전 용액에서 에멀전들의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에서 일어나는 반응물의 교환속도(intermicellar exchange rate)는 에멀전의 계면강도(interfacial rigidity)에 의하여 크게 좌우된다고 하였다. 이에 따르면 계면활성제의 농도는 에멀전의 계면강도를 변화시키므로 이온의 교환속도를 변화시켜 입자크기에 큰 영향을 주며, 에멀전의 계면강도 감소에 따라 두 개의 에멀전이 충돌하여 깨져 반응물이 이동하는 교환속도가 증가한다. 교환속도의 증가는 입자핵을 생성하는 속도를 증가시키거나 상대적으로 입자의 성장속도를 감소시키므로 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다.²⁰⁻²⁴⁾ 또한 교환속도의 증가는 실리카 입자의 응집

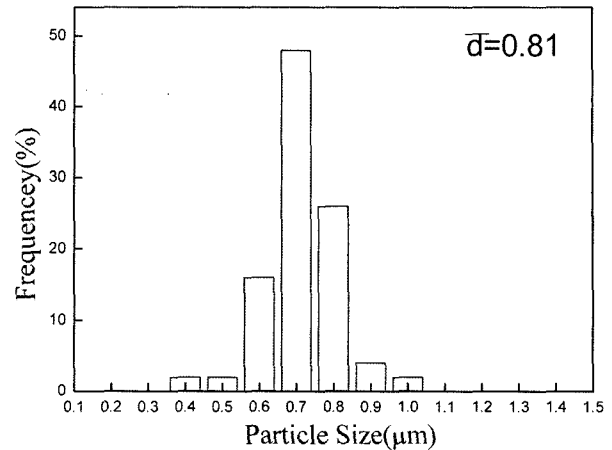


Fig. 7. Particle size distribution of silica powder prepared at optimum condition.

을 불러오는데 이러한 실리카 입자의 많은 응집으로 인해 일정 농도 이상이 되면 입자의 크기는 다시 증가하게 된다.²⁵⁾ 본 실험에서 계면활성제의 농도가 낮아질수록(높은 R값) 입자의 크기가 감소하다가 일정농도 이상에서 다시 증가하는 경향을 나타내는 것도 이와 같은 이유일 것이라 생각된다.

위 실험 조건에서는 R값이 1일 때 가장 좁은 입도분포와 양호한 분산성을 가지는 구형 입자를 가졌다. 그 결과는 Fig 4(d)와 같으며 입도분포를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 평균입경은 0.81 μm 이었다.

4. 결 론

SiO_2 공급원으로서 가격이 저렴한 물유리(Na_2SiO_3)와 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 출발원료로 하여 emulsion법으로 실리카 분말을 합성함에 있어서 출발물질의 농도, 반응시간, R값(물/계면활성제 비) W값(물/오일의 비)가 실리카의 입자생성에 미치는 영향을 조사하여, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. $W=0.15$, $R=0.5$ 일 때, 출발물질의 농도가 0.1~1.0 M로 증가함에 따라서 입자의 크기는 1~6 μm 로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 XRD 분석결과 상온 및 800°C까지 열처리한 시료는 비정질상의 실리카가 관찰되었고 1200°C 열처리시 cristobalite 상으로 전이되었다.

2. 반응시간이 증가함에 따라서 입자는 영성하고 큰 입자에서 작고 조밀한 구조로 변화하였다.

3. 반응시간의 경과에 따라 생성된 분말의 FT-IR 분석결과 모두 전형적인 SiO_2 특성 피크를 나타내었고 계면활성제 특성피크는 관찰되지 않았다.

4. $W=0.14$, 반응물의 농도가 0.5 M일 때, R값이 0.25~1.25에서는 입자의 크기가 R 값의 증가에 따라서 작아지는 경향을 나타내었다

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10139-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. N. A. Dhas and A. Fedanken, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(20), 2514 (1998).
2. Y. Zhu, C. Ding, G. Ma and Z. Du, *J. Solid State Chem.*, **139**(1), 124 (1998).
3. J. Li and X. Sun, *Acta Mater.*, **48**, 3103 (2000).
4. S. Ramesh, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Mater. Res.*, **12**(12), 3271 (1997).
5. S. Sadasivan, D. H. Rasmussen, F. P. Chen and R. K. Kannabiran, *Colloids and Surface A*, **132**, 45 (1998).
6. C. V. Suci, Inatsubo and S. Deki, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 62 (2003).
7. S. T. Bromley and E. Flikkema, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 622 (2003).
8. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, (1979).
9. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**(1), 62 (1968).
10. G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski, *J. Non-crystalline Solids*, **104**(1), 95 (1988).
11. D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge Univ. Press (1989).
12. D. Ganguli and M. Chatterjee, *Ceramic Powder Preparation: A handbook*, Kluwer, Boston (1997).
13. H. E. Bergna(editor), *The Colloid Chemistry of silica*, ACS, Washington DC (1944).
14. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic, San Diego (1990).
15. A. P. Legrand, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **33**, 91 (1990).
16. H. F. Eicke and P. E. Zinsli, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 131 (1978).
17. R. Alfonsoetti and L. Lozzi, *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**, 222 (1993).
18. H. Yamashita, M. Demiya and T. Makekawa, *J. Cerm. Soc. Jpan*, **100**, 1422 (1992).
19. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification Organic Compounds*, 4th., p.175, John Wiley, (1981).
20. K. Don, *Surface Colloid Sci.*, **15**, 125 (1993).
21. J. G. Darb, D. M. Pfund, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. Capel and Y. Ma, *Langmuir*, **10**, 135 (1994).
22. T. H. Kim, J. Y. Kim and J. C. Lim, *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 174 (2003).
23. M. J. Hou and D. O. Shah, *Langmuir*, **3**, 1086 (1987).
24. V. K. Bansal, D. O. Shah and J. R. Connel, *J. Colloid and Interface Science*, **75**, 462 (1980).
25. K. Johnson and D. O. Shah, *J. Colloid and Interface Science*, **107**, 269 (1985).