

## 고분자 젤 농도변화에 의한 실리카 나노분말의 합성

김지경 · 이상근 · 권재율 · 서금석\* · 박성수\* · 박희찬†

부산대학교 재료공학부

\*부경대학교 응용화학공학부

(2004년 11월 30일 접수; 2005년 1월 7일 승인)

### Synthesis of Silica Nanopowder via Change in Polymer Gel Concentration

Ji Kyung Kim, Sang Geun Lee, Jae Youl Kwon, Geum Seok Seo,\* Seong Soo Park,\* and Hee Chan Park†

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

\*Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received November 30, 2004; Accepted January 7, 2005)

#### 초 록

Tetraethyl Orthosilicate(TEOS)를  $\text{SiO}_2$  전구체 용액으로 사용하여 polyacrylamide gel 방법으로 나노 실리카 분말을 합성하였다. 이 gel 공정법은 비교적 간단한 중합법이며, 고분자 망상구조가  $\text{SiO}_2$ 의 응집을 억제하므로 비교적 낮은 하소온도에서 나노입자를 합성할수 있었다.  $\text{SiO}_2$  분말입자의 크기는 gel 전구체중의 ammonium persulphate와 N,N'-methylene-bis-acrylamide(BIS)의 농도에 영향을 받았다. 실리카 입자의 크기는 ammonium persulphate의 농도가 증가할수록 작아졌으며 그 농도가 0.01 M일때 가장작은 10 nm 크기의 입자를 얻었다. 또한 그 입자의 크기는 BIS의 농도가 증가할수록 작아졌으며 그 농도가 0.05 M일때 입자의 크기는 5 nm였다.

#### ABSTRACT

Nanoscale silica powder was synthesized from  $\text{SiO}_2$  precursor solution using Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) by polyacrylamide gel method. This process was of simplicity and provided ultrafine powders at relatively low calcination temperatures because polymer network could inhibit aggregation of  $\text{SiO}_2$  powder. The particle size of  $\text{SiO}_2$  powder was affected by the concentration of ammonium persulphate and N,N'-methylene-bis-acrylamide(BIS) in the gel precursor. The particle size decreased with increasing ammonium persulphate and was minimum size of 10 nm at 0.01 M. Also, the size decreased with increasing BIS concentration and was 5 nm at its concentration of 0.05 M

**Key words :** Silica, Nano powder, Precursor, Polyacrylamide gel

#### 1. 서 론

21세기 핵심 산업으로 일컬어지는 신과학 분야 중에서 정보기술(IT), 생명기술(BT)등과 함께 나노기술(NT)에 관한 연구들이 기하급수적으로 증가되는 추세이고, 특히 나노기술이 반도체분야, 재료분야, 생명공학 분야, 항공분야 등 많은 분야에 영향을 미칠 중요한 산업기술로 예측된다. 나노 기술의 산업화를 위한 기초 단계로서 나노 분말의 제조는 핵심 요소라고 말할 수 있다.<sup>1,2)</sup> 한편, 세라믹스는 고분자나 금속보다 열적, 기계적 및 화학적 안정성이 우수하고, 차별화된 전자기 특성을 보유함에 따라 자동차, 항공, 연료전지, 초경 공구, 내열소재, 생체재료, 센

서 등 광범위한 산업의 핵심 소재로 다양한 응용이 기대되고 있다. 최근, 세라믹스분야에서 나노기술과 접목하기 위하여 나노 분말의 합성, 신 합성공정의 개발 및 나노 재료의 특성을 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

산화물 세라믹스 재료로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  등을 들 수 있지만, 실리카는 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )의 총칭으로 단독 또는 규산염 광물로 지각 조성물의 약 60%를 점유하고 있기 때문에 오래전부터 실리카는 유리, 도자기, 시멘트 등의 원료로서 많이 사용되고 있다. 최근 미립의 실리카 분말은 높은 기공율, 저밀도, 높은 비표면적, 낮은 열전도도, 낮은 유전상수의 특성을 보유하므로 단열재, 페인트, 플라스틱, 정보 기록지, 전자재료, 촉매 담체, 화장품, 치약, 흡착제, 기계적 충격 흡수제 등 다양한 분야에 응용되고 있으며, 고기능성 무기소재로서 연구 개발되고 있다.<sup>3-7)</sup>

나노 실리카 분말의 제조방법에는 FHD(Flame Hydrolysis

†Corresponding author : Hee Chan Park  
E-mail : hcpark2@pusan.ac.kr  
Tel : +82-51-510-2388 Fax : +82-51-512-0528

Deposition)법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 졸-겔법, 에멀전법, 에어졸법 등이 있다.<sup>1,8-10)</sup> CVD법은 주로 염화물인 사염화규소를 출발원료로 하여 산소 또는 수증기와 고온 기상반응에 의하여 미립의 실리카 분말을 제조하는 방법으로 분산성이 양호하고 고순도이며 평균입경이 수백Å의 초미립 입자를 비교적 용이하게 제조할 수 있는 특징이 있다. 그렇지만, CVD법은 낮은 생산성과 제조비용이 고가라는 단점을 지니고 있다. 졸-겔법<sup>11,12)</sup>은 출발물질로 주로 금속 알콕사이드 화합물을 사용하여 가수분해와 축합반응을 통하여 낮은 온도에서 고순도의 입자 크기가 균일한 초미립 입자를 제조할 수 있지만, 제조된 입자들 간에 응집 현상이 발생하는 단점이 있다. 한편, polyacrylamide (PAA) 겔법은 간단한 제조법으로 PAA의 가교도 조절에 의해 나노입자의 크기를 조절할 수 있을 것으로 보인다.<sup>13,14)</sup> 또한 이방법은 낮은 온도에서 응집되지 않은 나노 입자들의 제조가 가능할 것으로 기대된다.<sup>15,16)</sup>

따라서, 본 연구에서는 PAA 겔법을 이용하여 실리카의 공급원인 Tetraethyl Orthosilicate(TEOS)를 출발물질로 하여 polyacrylamide의 *in-situ* 중합법을 통하여 중합개시제 및 중합가교제의 농도를 변화시키면서 미응집된 실리카 나노 분말을 제조하고자 하였다. 주어진 반응조건에서 제조된 실리카 나노분말의 특성을 조사하였고, 반응조건과 분말 특성의 상호관계를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약

SiO<sub>2</sub> 전구체 용액을 제조하기 위하여 Si<sup>4+</sup> 이온의 공급원 역할을 하는 Aldrich사의 시약급 tetraethyl orthosilicate (TEOS; Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)와 초기 겔화를 억제하는 안정화 역할을 하는 Aldrich사의 citric acid monohydrate(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O)를 사용하였다.<sup>17)</sup> PAA 겔을 제조하기 위하여 중합 반응에 사용되는 단량체로는 Jusei사의 시약급 acrylamide를 사용하였고, 중합 가교제로는 Fluka사의 시약급 N,N'-methylene-bis-acrylamide(BIS)를 사용하였고, 중합촉진제로는 Aldrich사의 시약급 N,N,N',N'-tetraethylmthylenediamine(TEMED)을 사용하였고, 중합개시제로는 중합반응에서 자유라디칼을 생성시키는 Aldrich사의 시약급 ammonium persulphate를 사용하였다. 또한, 용매로서 이차 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 시료합성

Fig. 1에 표기된 순서에 따라 1 l의 수용액에 0.138 M TEOS와 0.167 M citric acid monohydrate를 넣고 24 h동안 실온에서 교반시킨 후, 투명한 SiO<sub>2</sub> 전구체 용액을 제조하였다. Hot plate에 설치된 500 ml용 분리형 삼구플라스크에 136.4 g의 제조된 SiO<sub>2</sub> 전구체 용액을 넣고, 50 rpm의 교반속도로 교반하면서 0.2 M acrylamide, 0.0002~0.01 M

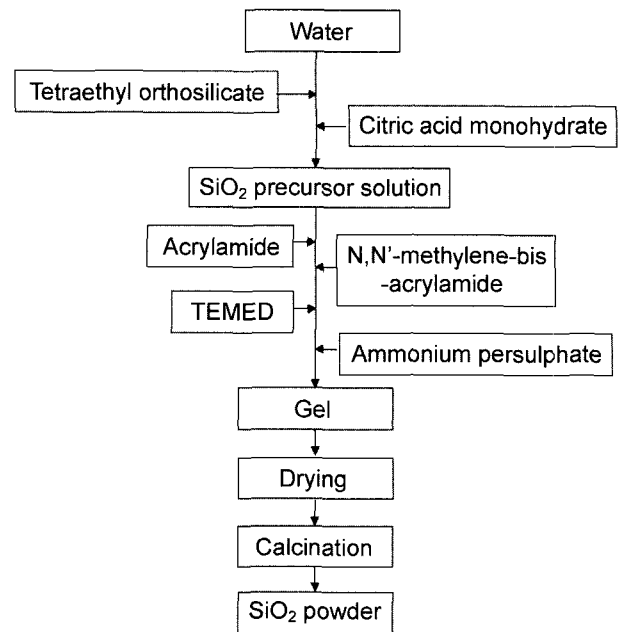


Fig. 1. Flow chart for the preparation of the SiO<sub>2</sub> powder by the polyacrylamide gel method.

ammonium persulphate, 0.005~0.05 M BIS 및 0.002 M TEMED를 순차적으로 투입하였다. 투입된 혼합물을 70°C에서 일정시간동안 중합 반응시켜서 투명한 겔을 얻었다. 얻어진 투명한 겔을 건조로에서 80°C, 24 h동안 건조시켜서 하얀 건조겔을 얻었다. 얻어진 건조겔을 일반전기로 내에서 800°C, 4 h동안 하소시켜서 최종생성물인 실리카 나노분말을 제조하였다.

### 2.3. 특성분석

겔 시료들의 형상분석은 주사형전자현미경(SEM; S-2400, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 시료들의 결정상과 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절장치(XRD; RINT 2000, Rigaku Co., Japan)를 사용하였으며, 측정조건은 Ni-filtered CuK $\alpha$ , 30 kV-25 mA, 5°/min의 주사 속도로 하였다. 시료들의 기능성 구조분석은 푸리에 변환 적외선 분석기(FT-IR; IFS88 Bruker, German)을 이용하여 관찰하였다. 시료들의 입자 크기는 투과형전자현미경(TEM; JEM-2010, JEOL Co., Japan)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 겔 형성

중합개시제의 농도 변화에 따라 중합된 PAA 겔의 형상을 조사하기 위하여 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, 0.002 M TEMED 및 0.0002~0.01 M ammonium persulphate의 조건으로 70°C에서 중합 반응시켜서 얻어진 겔 시료들의 표면미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 겔 시료들의

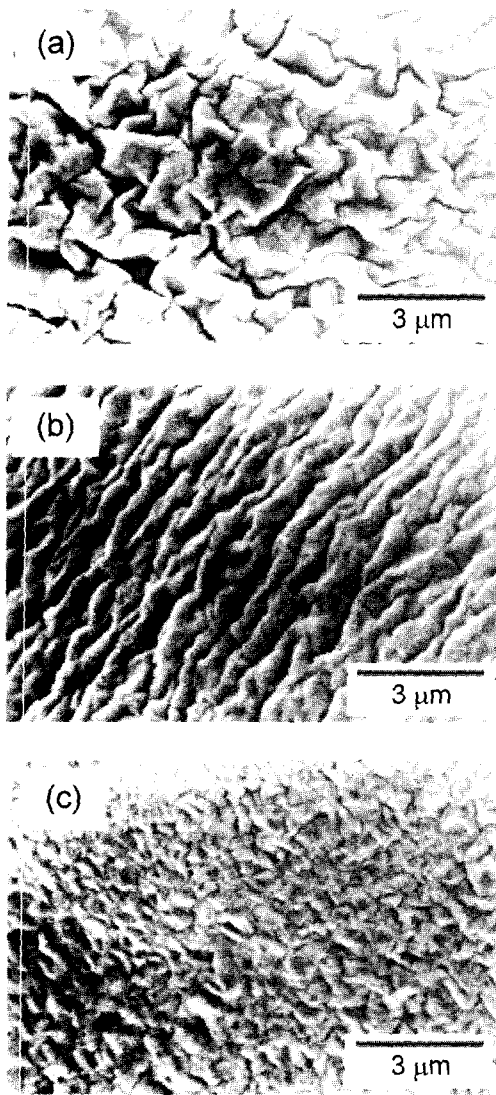


Fig. 2. SEM photographs of the surfaces of gels prepared in (a) 0.0002 M, (b) 0.005 M, and (c) 0.01 M of ammonium persulphate with fixed concentration of 0.2 M acrylamide, 0.002 M TEMED and 0.005 M BIS.

표면을 살펴보면, 중합개시제의 농도가 증가할수록 겔 표면의 주름 크기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 중합개시제의 농도가 증가하면, 중합된 PAA 겔의 분자량은 작아지고 분자사슬의 길이는 짧아지는 경향이 있다. 따라서, 이러한 겔표면의 주름크기 차이는 겔화가 일어난 후, 겔의 냉각시 겔 수축이 일어날 때 국소적 수축의 정도가 상이하기 때문이라고 사료된다.

### 3.2. 하소온도의 영향

PAA 겔법을 통하여 얻어진 시료들을 하소시킬 때, 하소온도의 변화에 따른 시료들의 결정상 특성을 조사하기 위하여 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, 0.002 M TEMED 및 0.0002 M ammonium persulphate의 조건으로 70°C에서

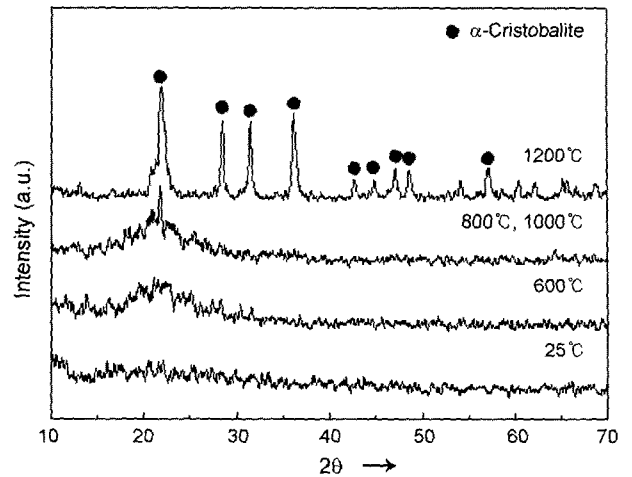


Fig. 3. XRD patterns of the samples obtained by calcining the gel with 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, 0.002 M TEMED, and 0.0002 M ammonium persulphate at different temperatures.

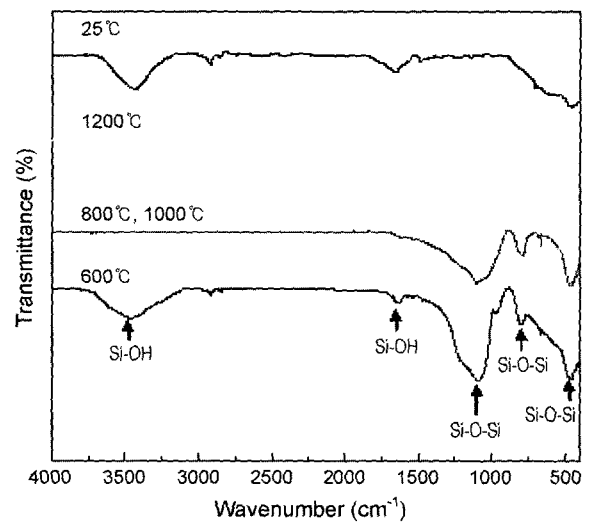


Fig. 4. FT-IR spectra of samples obtained by calcining the gel with 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, 0.002 M TEMED, and 0.0002 M ammonium persulphate at different temperatures.

중합 반응시켜서 얻어진 겔 시료들을 실온 25°C에서 24 h 건조하고 600°C, 800°C, 1000°C 및 1200°C에서 4 h 동안 하소시킨 시료들의 XRD 분석 결과 및 FT-IR 분석 결과들을 Figs. 3 및 4에 나타내었다. 주어진 Fig. 3을 살펴보면, 하소시키지 않은 시료 및 1000°C 이하에서 하소된 시료들은 모두 무정형상으로 존재하고, 1200°C에서 하소된 시료는 α-cristobalite 결정상으로 존재하는 것을 알 수 있다.

FT-IR에서 약 3500 cm<sup>-1</sup>의 폭넓고 강한 흡수밴드와 약 1650 cm<sup>-1</sup>의 흡수밴드는 Si-OH 진동 모드에 의해 나타난

다. 약  $1100\text{ cm}^{-1}$ 의 강한 흡수밴드는 Si-O-Si 비대칭 신축 모드에 의해 나타난다. 또한, 약  $805\text{ cm}^{-1}$  및 약  $480\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드는 Si-O-Si의 대칭 신축모드 및 대칭 굴곡모드에 의해 각각 나타난다.<sup>18)</sup> 따라서, 주어진 Fig. 4를 살펴보면, 하소시키지 않은 시료에서는 약  $3500\text{ cm}^{-1}$ 와  $1650\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드만이 나타나므로 오직 silanol만이 존재한다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료에서는 Si-OH 진동 모드에 의한 약  $3500\text{ cm}^{-1}$ 와  $1650\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드 및 Si-O-Si 진동모드에 의한  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  및  $480\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드가 나타나므로 silanol과 실리카가 공존한다. 이는 탈수중합반응에 의해 silanol이 감소되면서 일부가 실리카로 전환되었기 때문이다.  $800^\circ\text{C}$  이상에서 열처리한 시료들에서는 Si-O-Si 진동모드에 의한 약  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  및  $480\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드가 나타나므로 오직 실리카만이 존재한다. 특히,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료에서 약  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  및  $480\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드가 강하게 나타나는 것은 실리카가  $\alpha$ -cristobalite 결정상으로 존재하기 때문이다. 즉,  $800^\circ\text{C}$  이상에서  $1200^\circ\text{C}$  미만으로 열처리하면 무정형 실리카를 얻을 수 있고,  $1200^\circ\text{C}$  이상에서 열처리하면 결정형 실리카를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 한편, 주어진 Fig. 4로부터 Si-Si, Si-H 및 C-H 피크를 확인할 수 없으므로 본 시료에서는 PAA 겔이 완전히 제거되었다고 사료된다.

### 3.3. 미세구조 및 입자크기

중합개시제의 농도 변화에 따른 실리카 입자의 미세구조 변화를 조사하기 위하여 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, 0.002 M TEMED 및 0.0002~0.01 M ammonium persulphate의 조건으로  $70^\circ\text{C}$ 에서 중합 반응시켜서 얻어진 겔

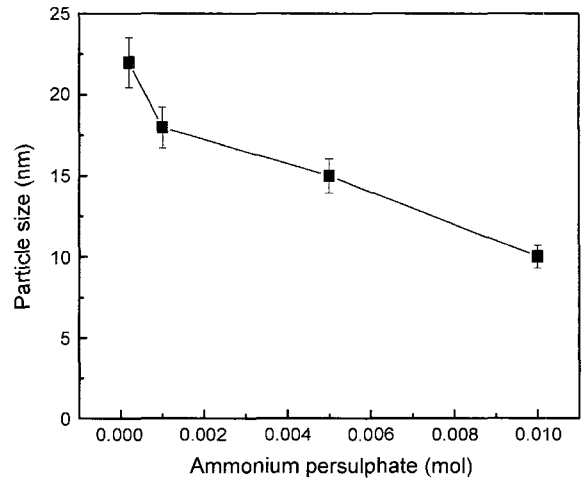


Fig. 6. Particle size of  $\text{SiO}_2$  powder obtained by calcination at  $800^\circ\text{C}$  for 4 h from the gels with different ammonium persulphate concentration in the fixed concentration of 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, and 0.002 M TEMED.

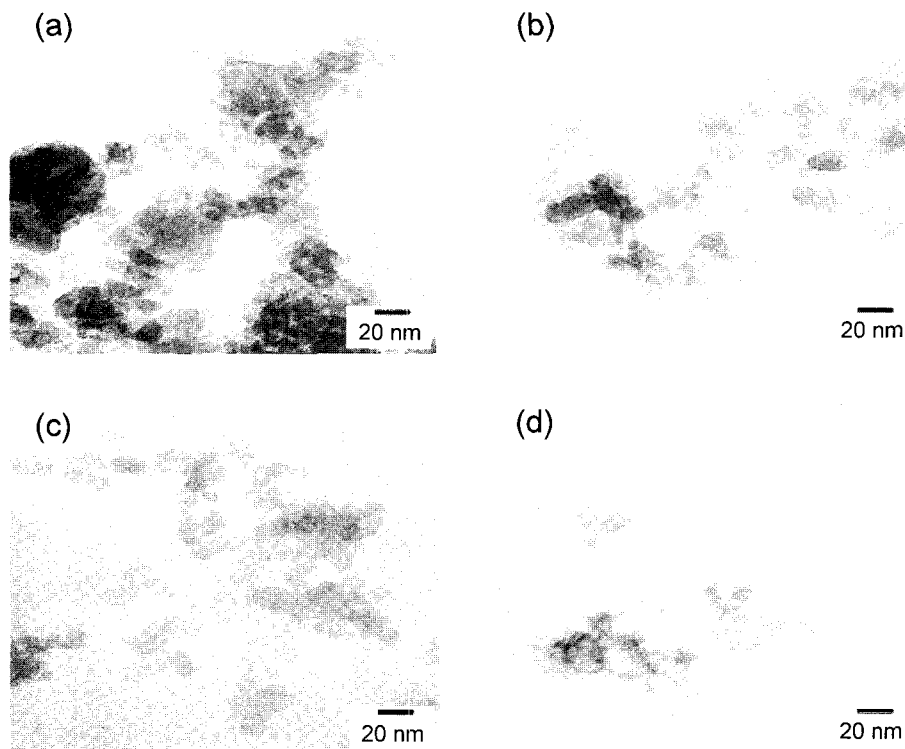
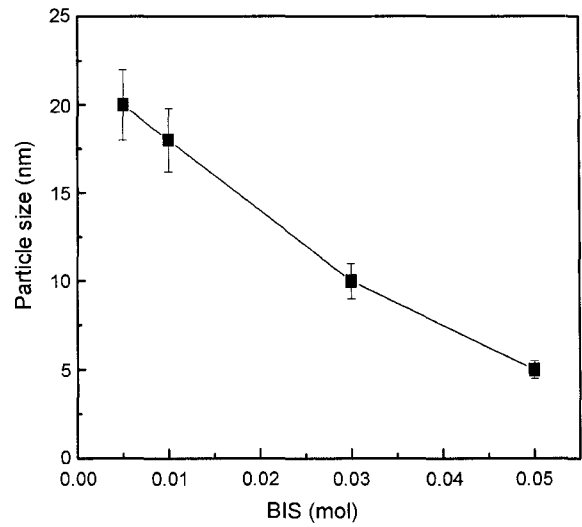


Fig. 5. TEM pictures of  $\text{SiO}_2$  powders obtained by calcination at  $800^\circ\text{C}$  for 4 h from the gels containing (a) 0.0002 M, (b) 0.001 M, (c) 0.005 M, and (d) 0.01 M of ammonium persulphate with 0.2 M acrylamide, 0.005 M BIS, and 0.002 M TEMED.

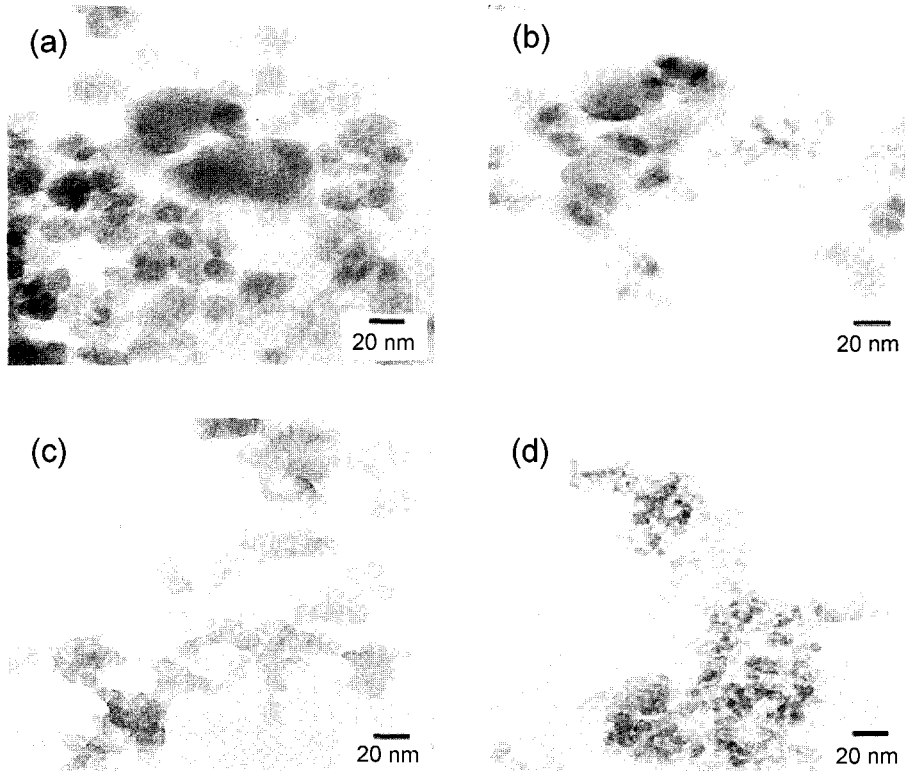
시료들을 800°C에서 4h동안 하소시켜 얻은 시료들의 미세구조 및 입자 크기를 Figs. 5 및 6에 나타내었다. 시료들의 미세구조 형상은 모두 육각 판상형으로 존재하고, ammonium persulphate의 농도가 증가함에 따라 육각 판상형 실리카 나노 입자들의 크기가 약 22 nm에서 약 10 nm까지 감소하였다. 이는 중합개시제의 농도가 증가함에 따라 중합된 PAA 겔의 분자량은 작아지며 분자사슬의 길이는 짧아지므로 PAA 겔의 내부에 Si<sup>4+</sup> 이온을 포집할 수 있는 밀폐 기공들의 크기가 작아지므로 실리카 나노 입자들의 크기가 작아졌다고 사료된다.

중합가교제의 농도 변화에 따른 실리카 입자의 미세구조 변화를 조사하기 위하여 0.2 M acrylamide, 0.0002 M ammonium persulphate, 0.002 M TEMED 및 0.005~0.05 M BIS의 조건으로 70°C에서 중합 반응시켜서 얻어진 겔 시료들을 800°C에서 4h동안 하소시켜 얻은 시료들의 미세구조 및 입자 크기를 Figs. 7 및 8에 나타내었다. BIS의 농도가 증가할수록 육각 판상형 실리카 나노 입자들의 크기가 약 20 nm에서 약 5 nm까지 감소하였다. 이는 중합가교제의 농도가 증가함에 따라 PAA의 가교밀도가 증가하여 PAA 겔의 내부에 Si<sup>4+</sup> 이온을 잘 포집할 수 있는 밀폐 기공들의 크기가 작아지므로 실리카 나노 입자들의 크기가 작아졌다고 사료된다.<sup>13)</sup> 또한, 미응집된 실리카 나



**Fig. 8.** Particle size of SiO<sub>2</sub> powder obtained by calcination at 800°C for 4 h from the gels with different BIS concentration in the fixed concentration of 0.2 M acrylamide, 0.0002 M ammonium persulphate, and 0.002 M TEMED.

노 분말을 얻을 수 있었는데 이것은 PAA에 의한 template 작용으로 응집을 억제하였다고 보아진다.



**Fig. 7.** TEM pictures of SiO<sub>2</sub> powders obtained by calcination at 800°C for 4 h from the gels containing (a) 0.005 M, (b) 0.01 M, (c) 0.03 M, and (d) 0.05 M of BIS with 0.2 M acrylamide, 0.0002 M ammonium persulphate, and 0.002 M TEMED.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Tetraethyl Orthosilicate(TEOS)를 출발물질로 하여 조제된 SiO<sub>2</sub> 전구체 용액으로부터 고분자 gel (PAA Gel)법을 이용하여 실리카 나노분말을 성공적으로 합성하였다. 이 합성에서 고분자 gel의 농도변화에 따른 실리카 입자의 크기변화를 조사하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 하소시키지 않은 시료에서는 오직 silanol만이 존재하고, 600°C에서 하소된 시료에서는 silanol과 실리카가 공존하고, 800°C와 1000°C에서 하소하면 무정형 실리카를 얻을 수 있고, 1200°C 이상에서 하소하면 결정형 실리카를 얻을 수 있었다.

2. Ammonium persulphate의 농도가 0.0002 M에서 0.01 M으로 증가할수록 육각 판상형 실리카 나노 입자들의 크기가 약 22 nm에서 약 10 nm으로 감소하였다.

3. BIS의 농도가 0.005 M에서 0.05 M으로 증가할수록 육각 판상형 실리카 나노 입자들의 크기가 약 20 nm에서 약 5 nm으로 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10139-0)지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. J. S. Jang and H. S. Park, "Formation and Structure of Polyacrylamide-Silica Nanocomposites by Sol-Gel Process," *J. Appl. Poly. Sci.*, **83** 1817-23 (2002).
2. P. Hajji, L. David, J. F. Gerard, J. P. Pascault, and G. Vigier, "Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate," *J. Poly. Sci. : Part B*, **37** 3172-87 (1999).
3. K. J. Kim and J. L. White, "Silica Agglomerate Breakdown in Three-Stage Mix Including a Continuous Ultrasonic Extruder," *J. Ind. Eng. Chem.*, **6** [6] 372-79 (2000).
4. S. K. Park, K. D. Kim, and H. T. Kim, "Synthesis of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Semibatch Reactor and Comparison of Parameters Effecting Particle Size and Particle Size Distribution," *J. Indust. Eng. Chem.*, **6** [6] 365-71 (2000).
5. K. J. Kim and J. L. White, "Breakdown of Silica Agglomerates and other Particles during Mixing in an Internal Mixer and their Processing Character," *J. Ind. Eng. Chem.*, **6** [4] 262-69 (2000).
6. E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, and A. Guyot, "Poly(Ethyl Acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: Functionalization and Dispersion of Silica," *Polymer*, **36** [23] 4385-89 (1995).
7. P. Espiard and A. Guyot, "Poly(Ethyl Acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: Morphology and Mechanical Properties of Reinforced Films," *Polymer*, **36** [23] 4397-403 (1995).
8. V. Gottardi and M. Guglielmi, "Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving toward Glass," *J. Non-Cryst. Solid*, **48** [1] 117-28 (1982).
9. R. Lingberg, J. Sjöblom, and G. Sunholm, "Preparation of Silica Particles Utilizing the Sol-Gel and the Emulsion-Gel Processes," *Colloids & Surfaces*, **99** 79-88 (1995).
10. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, and C. S. Ashley, "Sol-Gel Transition in Simple Silicates," *J. Non-Cryst. Solid*, **48** [1] 47-64 (1982).
11. S. I. Choi, D. Y. Shin, S. M. Han, and S. B. Lee, "Effect of Organic Substance in the Preparation of Porous Silica Glass by the Sol-Gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [10] 838-44 (1993).
12. V. C. Costa, F. S. Lameiras, M. T. C. Sansviero, A. B. Simoes, and W. L. Vasconcelos, "Preparation of Csd-Containing Silica-Titania Composites by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solid*, **348** 190-94 (2004).
13. J. K. Kim, S. G. Lee, J. S. Shin, S. S. Hong, S. S. Park, and H. C. Park, "Synthesis of Alumina Nano Particles by PAA Gel Method from Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 253-58 (2004).
14. S. S. Park, C. H. Hwang, J. K. Kim, D. H. Kim, S. G. Lee, and H. C. Park, "Microwave Synthesis of Alumina Nanoparticles by Polymer Gel Method from Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [9] 684-89 (2004).
15. A. Douy and P. Odier, "The Polyacrylamide Gel: A Novel Route to Ceramic and Glassy Oxide Powders," *Mater. Res. Bull.*, **24** [9] 1119-26 (1989).
16. Q. Li, L. Gao, and D. Yan, "The Crystal Structure and Spectra of Nano-Scale YAG: Ge<sup>3+</sup>," *Mater. Chem. & Phys.*, **64** 41-4 (2000).
17. A. E. Larsen and D. G. Grier, "Melting of Metastable Crystallites in Charge-Stabilized Colloidal Suspensions," *Phys. Rev. Lett.*, **76** [20] 3862-65 (1996).
18. Q. Zhao, W. Chen, and Q. Zhu, "Self-Assembly and Characterization of Novel Amorphous SiO<sub>x</sub> (x=2.1) Quantum Dots Using Polyacrylamide Gel Networks as Template," *J. Non-Cryst. Solids*, **343** 163-65 (2004).