

에멀전법을 이용한 실리카 분말의 초음파 합성

이상근·김형섭·강범수*·서금석**·박성수***·박희찬†

부산대학교 재료공학부, *부산대학교 ERC/NSDM

JPS 마이크로텍, *부경대학교 응용화학공학부

Ultrasonic Synthesis of Silica Powder Using Emulsion Method

S. G. Lee, H. S. Kim, B. S. Kang*, G. S. Seo**, S. S. Park*** and H. C. Park†

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

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

**JPS Microtech, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

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

(2006년 4월 13일 접수, 2006년 6월 9일 최종수정문 접수)

Abstract Fine silica powders were synthesized via w/o emulsion method using sodium silicate, ammonium sulfate, Triton N-57, and cyclohexane as silica source, precipitating agent, surfactant, and oil phase, respectively. The powders were prepared under a conventional process and an ultrasonic process using the same reactants at room temperature for 1 hr varying the concentration of Na_2SiO_3 solution and the mol ratio of H_2O /surfactant, respectively. The particle size of the silica powder was reduced with decreasing the concentration of sodium silicate solution and with increasing the mol ratio of H_2O /surfactant under with and without ultrasounds. The size of powder with ultrasounds was smaller than that without ultrasounds, which indicates that the application of ultrasound in the synthesis of silica powder is an efficient way to reduce particle size.

Key words silica, powder, ultrasound, emulsion.

1. 서 론

실리카 미분말은 촉매, 전자부품, 흡착제, 충전제(filler), 강량구조재료, 습도센서, 광전소자, 콜로이드 감쇠기(colloidal damper) 등에 널리 적용되고 있으며, 특히 물리, 화학적인 면에서의 많은 상전들로 인하여 응용범위가 점차 확대되고 있다.¹⁻⁴⁾ 최근에는 실리카 입자를 제조하는 여러 가지 방법들 중에서도 입도와 입도분포의 제어가 비교적 용이한 에멀전(emulsion)법을 사용하여 입자의 크기, 형상 및 입도를 제어하는 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻⁹⁾ 그러나 에멀전법을 이용하여 실리카 입자를 합성하는 연구의 대부분은 미셀(micell) 내부에서 TEOS의 가수분해 반응을 제어하여 실리카 분말을 합성하는 것으로 높은 순도와 입도 및 입도분포를 제어하는데 편리하지만 출발물질이 고가라는 단점이 있다.¹⁰⁾

한편 SuslicTM이 미정질 철(amorphous iron) 미분말을 초음파 합성법으로 제조한 이후로 세라믹 분말의 제조에서 초음파 합성법에 대한 관심이 증가되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 초

음파는 인간의 가청 주파수보다 높은 주파수 영역인 20-100 kHz의 주파수를 가진 파로서 이들 유기 및 무기 재료의 제조에 도입을 하면 재래식 공정에 비하여 많은 상전들을 제공한다고 보고되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 예를 들면 세라믹 분말을 결정화하는 과정에서 재래식 방법대신 초음파를 조사하면 보다 향상된 결정성과 큰 비표면적을 얻을 수 있고,¹¹⁾ 또한 세라믹 슬러리 내에서의 응집을 방지하고, 균질화를 촉진시킨다고 보고되고 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 출발물질로서 가격이 저렴한 불유리(Na_2SiO_3)와 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 이용하여 에멀전법으로 실리카 입자를 합성함에 있어서 초음파 에너지의 영향을 조사하였다. 또한, 초음파 에너지를 이용하여 합성된 실리카 분말과 일반적인 합성법에 의하여 합성된 실리카 분말의 크기 변화를 관찰 하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발원료

에멀전을 형성하기 위하여 오일상으로는 cyclohexane (99%, Daejung)을, 세면활성제로는 미이온세면활성제인

†E-Mail : hcpark2@pusan.ac.kr

Triton N-57 (Dongsung)을 사용하였다. SiO₂의 원료로서는 가격이 저렴한 물유리(Na₂SiO₃, Aldrich)를, 반응제로는 황산암모늄((NH₄)₂SO₄, Junsei)을 사용하였다. 반응 종료 후 액적(droplet)의 파괴 및 오일상과 계면활성제를 제거하기 위하여 아세톤(98%, Dukan)을 사용하였으며, 수용액 제조 및 수세 과정에서는 2차 증류수를 사용하였다.

2.2 실험 및 분석

실리카 분말을 합성하기 위하여 에멀전 A, 에멀전 B 두 종류의 용액을 준비하였다. 에멀전 A 용액은 cyclohexane에 계면활성제인 Triton N-57을 용해시키고, 이 혼합된 용액에 소정 농도의 Na₂SiO₃ 수용액을 첨가하여 제조하였고, 에멀전 B 용액은 같은 방법으로 Na₂SiO₃ 수용액대신 (NH₄)₂SO₄ 수용액을 첨가하여 제조하였다. 이때 물과 cyclohexane의 몰비(W), 물과 계면활성제의 몰비(R)는 에멀전 A 및 B 모두 동일한 조건으로 제조하였다. 이렇게 만들어진 두 에멀전 용액을 몰비로 Na₂SiO₃ / (NH₄)₂SO₄=1.0이 되게 혼합한 후 25°C로 유지되는 반응장치에서 교반하면서 1시간동안 초음파를 조사 또는 미조사 하여 반응시켰다. 소정시간 반응시킨 후, 5000 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리하여 침전 입자를 얻었다. 분리된 입자에서 계면활성제 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, RINT2000, Rigku Co., Japan) 및 적외선분광분석기(FT-IR, Jascow FT-IR-300E, Japan)를 이용하였다. 입자의 크기와 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, JSAM-5400, JEOL, Japan)을 사용하였으며, 입도분포는 주사전자 현미경 사진을 통하여 입자의 크기를 측정하고 산술적으로 구하였다.

2.3 실험장치

초음파 합성 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 초음파 발생 장치로서 130 W, 47 kHz의 초음파 세척기(Model 3210, Branson Ultrasonic Co. CT)를 개조하여 사용하였고, 초음파 반응 용기로서 스테인레스 스틸을 사용하였다. 초음파 반응 용기 내에 2구 플라스크를 설치하였고, 반응 중에 반응 용액의 증발을 막기 위하여 응축기를 설치하였다. 또한 반응 용액의 교반을 위하여 응축기 내로 교반기를 삽입 설치하였다. 또한 초음파 조사에 의한 초음파 용기 내의 온도 상승을 방지하기 위하여 초음파 용기 bath의 물을 순환 시키면서 온도를 유지하도록 하였다.

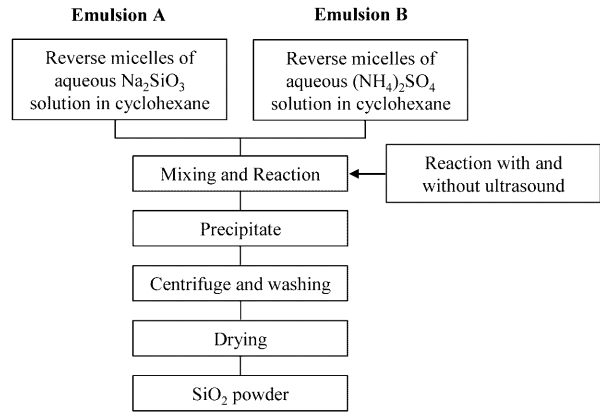


Fig. 1. Schematic flow chart for synthesis of silica powder.

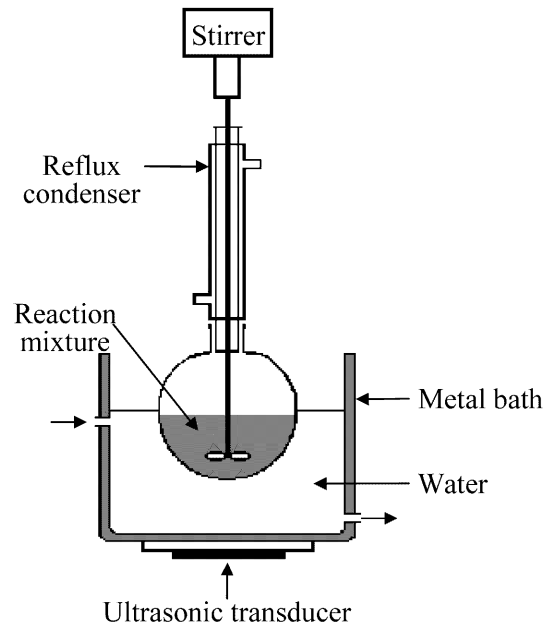


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물 농도의 영향

물/계면활성제의 몰비(R)를 0.25, 물/cyclohexane 몰비(W)를 0.07로 고정하고 반응물 농도를 0.1-1.0 M로 조절하여 25°C에서 1시간동안 일반적인 방법과 초음파 조사 방법으로 반응시키면서 실리카 입자크기에 미치는 반응물 농도의 영향을 관찰하였다. Fig. 3에 반응물의 농도를 0.1-1.0 M로 조절하여 일반적인 방법과 초음파 조사법에 의해 합성된 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 일반적인 합성법과 초음파 조사법에 의해 합성된 분말 모두 반응물의 농도가 증가 할수록 입자의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 일반적인 방법으로 합성된 분말의 경우 평균입경은 0.1-1.0 M 농도의 범위에서 약 0.89-1.67 μm로 관

찰되었고, 초음파 합성법의 경우는 0.14-0.18 μm 정도로 나타났다. 이러한 입자 크기변화는 Chang¹⁵⁾의 실험에서도 나타남과 같이 농도에 따른 에멀전 액적(droplet) 크기 변화에 기인한 것으로 생각된다. 또한 반응물의 농도가 0.1 M일 때, 두 공정에서 제조한 분말 모두 입자의 표면이 거칠고 porous한 모양으로 관찰되었다. 반응물의 농도가 0.5 M일 때 입자의 표면이 매끈하고 치밀하였으며 분산성도 타 농도에 비하여 양호하게 나타났다.

초음파 조사법의 경우 고온과 고압을 반복해서 발생하게 하는 캐비테이션 기포(cavitation bubble)가 발생하게 되는데, 이 캐비테이션 기포가 순수 교반에 의해 생성되는 액적(droplet)보다 크기가 작으므로 합성된 분말의 입자가 일반적인 합성법에 의해 합성된 분말의 입자 크기보다 작게 생성 된다. 그리고 액체매질(liquid medium)

내에서 초음파 유도 캐비테이션에 의해 발생한다고 알려져 있는 화학적 활성화(chemical activation)¹⁶⁾의 증가로 인하여 핵생성 속도(nucleation rate)가 성장 속도(growth rate)보다 빠르게 됨으로서 분말 입자의 크기가 작아진다고 설명할 수 있다. 또한, 초음파 조사에 의한 이온의 과포화도의 증가도 입자의 크기를 작게하는 원인이 될 수 있다.

3.2 물/계면활성제 몰비(R)의 영향

물/계면활성제의 몰비(R)의 영향을 조사하기 위하여 물/cyclohexane의 몰비(W)를 0.07, 반응물의 농도를 0.5 M로 고정하고 R값을 0.25-0.45로 각각 변화시키며 25°C에서 1시간동안 일반적인 합성방법과 초음파 합성법으로 반응시켰다. Fig. 4에 R값을 변화시키면서 일반적인 합

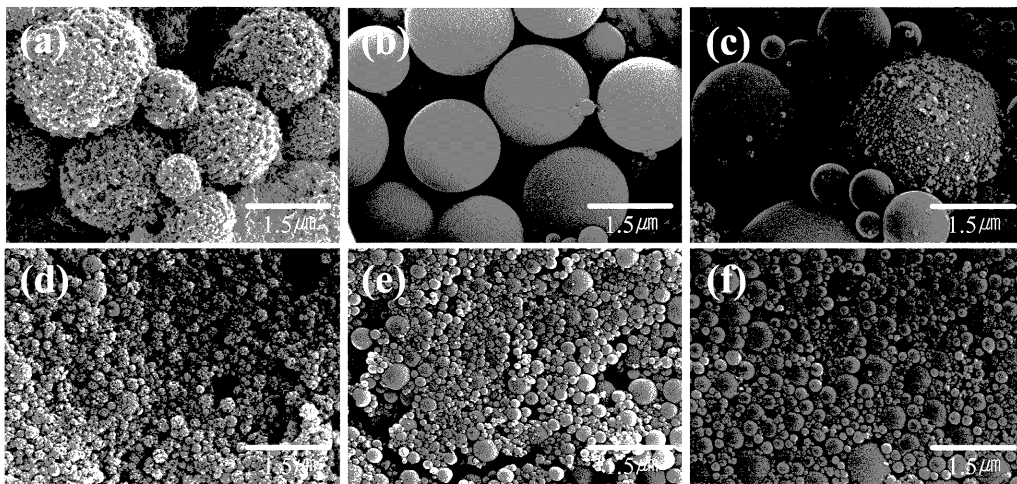


Fig. 3. SEM micrographs of silica powders synthesized with different concentrations of Na_2SiO_3 (a) 0.1M (b) 0.5M (C) 1.0M under conventional process and (d) 0.1M (e) 0.5M (f) 1.0M under ultrasonic process.

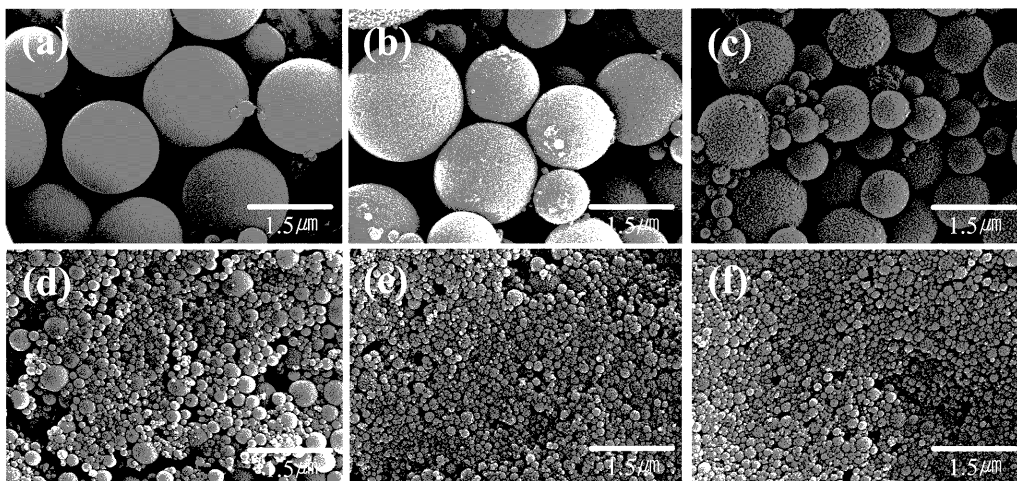


Fig. 4. SEM micrographs of silica powders synthesized with different values of R (a) 0.25 (b) 0.35 (C) 0.45 under conventional process and (d) 0.25 (e) 0.35 (f) 0.45 under ultrasonic process.

성방법과 초음파 합성법으로 합성한 입자의 SEM 사진을 나타내었다. 일반적인 합성법과 초음파 합성법으로 합성된 분말 모두 구형의 입자를 가졌으며, 일반적인 합성법의 경우 R값이 0.25에서 0.45로 증가함에 따라 입자의 크기는 $1.05\ \mu\text{m}$ 에서 $0.7\ \mu\text{m}$ 로 감소하였고 초음파 합성의 경우는 $0.17\ \mu\text{m}$ 에서 $0.11\ \mu\text{m}$ 로 감소하여 R값이 증가 할수록 작아지는 경향을 보였다. 에멀전 용액에서 에멀전들의 충돌 및 합체에 의한 물질 교환 과정에서 일어나는 반응물의 교환 속도(exchange rate)는 에멀전의 계면 강도(interfacial rigidity)에 의하여 크게 좌우된다고 Brinker 등¹⁷⁾은 설명하고 있다. 이에 따르면 계면활성제의 농도는 에멀전의 계면 강도를 변화시키므로 이온의 교환 속도를 변화시켜 입자크기에 큰 영향을 주며, 에멀전의 계면 강도의 감소에 따라 두 개의 에멀전이 충돌하면서 깨져 반응물이 이동하는 교환 속도가 증가한다. 교환 속도의 증가는 입자핵을 생성하는 속도를 증가시키거나 상대적으로 입자의 성장 속도를 감소시키므로 생성되는 입자의 크기는 작아지고 개수는 늘어나게 된다.¹⁸⁻²²⁾ 또한, 교환 속도의 증가는 실리카 입자의 응집을 불려오는데 이러한 실리카 입자의 많은 응집으로 인해 일정 농도 이상이 되면 입자의 크기는 다시 증가 하게 된다.²³⁾ 이와 같은 결과는 이전의 결과²⁴⁾에서 확인하였으며, 본 실험 범위인 0.25-0.45의 R 값 범위에서는 입자의 감소 효과만을 관찰할 수 있었다.

위 실험에서 제조한 R=0.45, W=0.07, 반응물의 농도가 0.5 M인 조건에서 일반적인 합성법 및 초음파 합성법 두 가지 방법으로 합성한 분말의 FT-IR 분석 결과와 X-선 회절분석 결과를 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5의 FT-IR 결과에서는 일반적인 합성법 및 초음파 합성법으로 합성된 시료 모두 1100, 945, 800, 550, $460\ \text{cm}^{-1}$ 부근에서 Si-O-Si 신축 진동에 의한 흡수 밴드

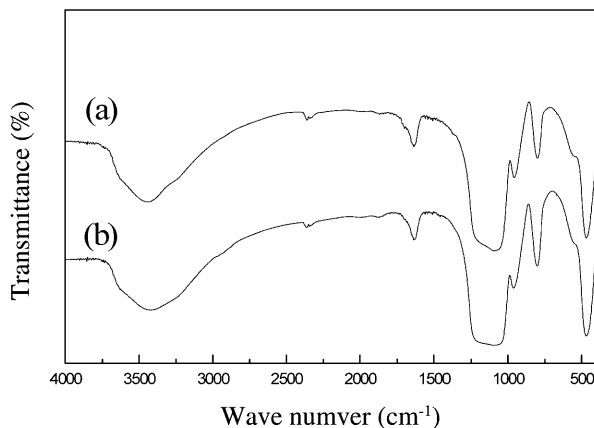


Fig. 5. FT-IR curves of silica powders prepared at 25°C for 1 h in R=0.45 and W=0.07 under (a) conventional process and (b) ultrasonic process.

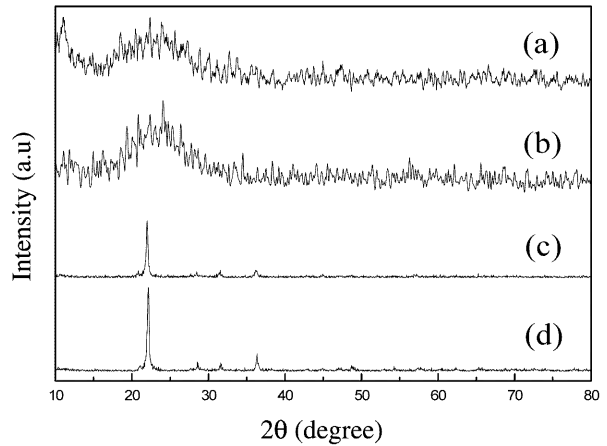


Fig. 6. XRD patterns of silica powders prepared at 25°C for 1 h in R=0.45 and W=0.07 dried at 100°C for 1 h under (a) conventional process (b) ultrasonic process and heat-treated at 1200°C for 1 h under (c) conventional process (d) ultrasonic process.

가 관찰되었고, $1700 - 1620\ \text{cm}^{-1}$ 부근에서는 O-H 특성 피크가 관찰되었다.²⁵⁻²⁷⁾ 이들 FT-IR 피크는 모두 전형적인 SiO_2 특성을 나타내는 피크로서 계면활성제의 특성 피크는 관찰되지 않았는데 이로부터 수세 과정에서 계면활성제가 제거됨을 알 수 있었다. Fig. 6의 X-선 회절분석 결과에서 보는바와 같이 일반적인 방법으로 합성된 분말은 비정질상을 나타내었으며, 1200°C 로 열처리한 후에는 모두 *crystalite*상으로 전이 되었다. 초음파 합성법으로 합성된 분말의 경우도 동일한 X-선 회절 결과를 보였다. 위의 FT-IR과 XRD분석 결과에서 확인한 바와 같이 합성된 분말은 모두 순수 SiO_2 이었다.

4. 결 론

출발물질로서 가격이 저렴한 물유리(Na_2SiO_3)와 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)를 이용하여 에멀전 법으로 실리카 입자를 합성함에 있어서 초음파 에너지의 효과를 적용시켜 일반적인 방법과 비교하여 그 영향을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응물의 농도가 0.1 M에서 1.0 M로 증가함에 따라 평균 입자의 크기는 일반적인 합성법의 경우 $0.89\ \mu\text{m}$ 에서 $1.67\ \mu\text{m}$ 로, 초음파 합성의 경우는 $0.14\ \mu\text{m}$ 에서 $0.18\ \mu\text{m}$ 로 증가하였다.

2. R값(물/계면활성제의 몰 비)이 0.25에서 0.45로 증가함에 따라서 평균 입자의 크기는 일반적인 합성법의 경우 $1.05\ \mu\text{m}$ 에서 $0.7\ \mu\text{m}$ 로, 초음파 합성의 경우는 $0.17\ \mu\text{m}$ 에서 $0.11\ \mu\text{m}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다.

3. 동일한 반응물의 농도, 반응시간, 반응온도 하에서 일반적인 합성법과 초음파 합성 실리카 분말입자크기를

미교하였을 때, 초음파에 의한 실리카 입자의 크기는 일반적인 방법에 의한 실리카입자 크기보다 6-10배 정도 작았다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. S. Ramesh, Y. Kolytyn and A. Gedanken, *J. Mater. Res.*, **12**(12), 3271 (1977).
2. S. Sadasivan, D. H. Rasmussen, F. P. Chen and R. K. Kannabiran, *Colloids and Surface A*, **132**, 45 (1998).
3. C. V. Suci, Inatsubo and S. Deki, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 62 (2003).
4. S. T. Bromley and E. Flikkema, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 622 (2003).
5. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979).
6. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**(1), 62 (1968).
7. G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski, *J. Non-crystalline Solids*, **104**(1), 95 (1988).
8. D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge Univ. Press (1989).
9. D. Ganguli and M. Chatterjee, *Ceramic Powder Preparation: A handbook*, Kluwer, Boston (1997).
10. M. Lee, C. Y. Tai and C. Lu, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 2593 (1999).
11. K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Chicowlas and M. W. Grinstaff, *Nature.*, **353**, 414 (1991).
12. N. Enomoto, S. Maruyama and Z. Nakagawa, *J. Mater. Res.*, **12**, 1410 (1977).
13. S. Ramesh, E. Sominska, B. Cina, R. Chaim and A. Gedanken, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 89 (2000).
14. T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2132 (2001).
15. C. Lu, Chang and H. S. Fogler, *Langmuir*, **13**, 3295 (1997).
16. S. V. Ley and C. M. Low, *Ultrasonic in Synthesis*, Springer-Verlag, New York (1989).
17. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic, San Diego (1990).
18. K. Don, *Surface Colloid Sci.*, **15**, 125 (1993).
19. J. G. Darb, D. M. Pund, J. L. Fulton, J. C. Linehan, M. Capel and Y. Ma, *Langmuir*, **10**, 135 (1994).
20. T. H. Kim, J. Y. Kim and J. C. Lim, *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 174 (2003).
21. M. J. Hou and D. O. Shah, *Langmuir*, **3**, 1086 (1987).
22. V. K. Bansal, D. O. Shah and J. R. Connel, *J. Colloid and Interface Science*, **75**, 462 (1980).
23. K. Johnson and D. O. Shah, *J. Colloid and Interface Science*, **107**, 269 (1985).
24. S. G. Lee, Y. S. Jang, B. Y. Moon, B. S. Kang and H. C. Park, *Kor. J. M. Res.*, **15**(11) 717 (2005).
25. R. Alfonsetti and L. Lozzi, *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**, 222 (1993).
26. H. Yamashita, M. Demiya and T. Makekawa, *J. Cerm. Soc. Jpn.*, **100**, 1422 (1992).
27. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification Organic Compounds*, 4th., John Wiley (1981).