

분무열분해 공정을 이용한 메조기공을 가지는 실리카 구형입자의 제조

백철민 · 정경열[†] · 박균영 · 박승빈* · 조성백**

공주대학교 화학공학부
314-701, 충남공주시 신관동 182
*카이스트 생명화학공학과
305-701 대전광역시 유성구 구성동 373-1
**한국지질자원연구원
305-350 대전광역시 유성구 과학로 92
(2008년 5월 10일 접수, 2008년 7월 14일 채택)

Preparation of Mesoporous and Spherical-shaped Silica Particles by Spray Pyrolysis

Chul-Min Baek, Kyeong Youl Jung[†], Kyun Young Park, Seung Bin Park* and Sung Baek Cho**

Department of Chemical Engineering, Gongju National University, 275 Buda-dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea
*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
**Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM), 92 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea
(Received 10 May 2008; accepted 14 July 2008)

요 약

분무열분해 공정을 이용하여 규칙적인 메조기공을 가지는 실리카 분말을 제조하고 고표면적을 얻기 위한 합성조건을 최적화하였다. 주형제로 이용된 CTAB의 양과 액적들의 반응기 내에서 체류시간을 변화시켜주면서 입자를 제조하고 SEM, BET, SAXS, 그리고 DLS를 통해 분말특성을 조사하였다. 기체 유입속도를 고정하고 CTAB/TEOS 몰비를 0.05에서 0.30으로 변화시키기에 따라 비표면적은 200에서 1,290 m²/g으로 변화하였다. CTAB/TEOS 몰비를 고정했을 때 입자의 비표면적은 기체의 유입속도에 따라 1,062에서 1,305 m²/g 사이에서 변화되었다. 제조된 입자들의 BJH 탈착에 의한 평균 기공 크기는 21~23Å를 가졌으며, CTAB/TEOS 몰비나 기체 유입속도에 크게 영향을 받지 않았다. 최대 표면적은 CTAB/TEOS 비를 0.2, 기체 유속을 20 l/min으로 했을 때 1,305 m²/g를 얻었다. 제조된 실리카 분말은 육방형구조의 규칙적인 기공에 기인한 2θ=2.6° 강한 피크와 2θ=4.4° 및 5.1° 약한 피크를 가지는 것을 SAXS 분석결과로 확인하였다. 제조된 실리카 분말은 구형의 형상을 가졌으며 1.0 μm의 평균크기를 가졌다.

Abstract – Spray pyrolysis was applied to prepare spherical silica particles with mesopores of a regular structure. The physical properties such as surface area, pore size, pore structure, particle size, and morphology were studied by BET, SEM, SAXS, and DLS analysis. At a fixed gas flow rate, the BET surface area changed from 200 to 1,290 m²/g as changing the CTAB/TEOS molar ratio from 0.05 to 0.3. At a fixed CTAB/TEOS ratio, the surface area of silica particles was varied from 1,062 to 1,305 m²/g with changing the gas flow rate from 10 to 40 l/min. The average pore size measured by BJH desorption was about 21~23 Å and not significantly influenced by the CTAB/TEOS ratio and the gas flow rate. Finally, the highest surface area which was 1,305 m²/g were obtained when the CTAB/TEOS ratio and the gas flow rate were 0.2 and 20 l/min, respectively. According to SAXS analysis, the prepared silica particles showed a strong peak at 2θ=2.6° and two minor peaks around 2θ=4.4° and 5.1°, which are due to regular mesopores of hexagonal structure. The morphology of silica particles prepared were spherical shape and the average particle size was 1.0 μm.

Key words: Silica, Mesopore, Spray Pyrolysis, Aerosol Process

1. 서 론

메조기공을 가지는 입자는 촉매, 크로마토그래피용 충전제, 약물 방출용 모체, 광학적 활성을 가지는 물질의 모체로서 사용될 수 있어 많은 관심을 받고 있다. Mobil사의 연구진들이 메조기공 입자

에 관한 연구를 발표한 이래, 규칙적으로 배열된 기공을 갖는 입자를 제조하기 위한 여러 가지 방법들이 연구되었고 그 중 가장 많이 이용되는 것이 액상에서 계면활성제의 자기조립을 이용한 기술이다[2, 3]. 형성되는 기공의 크기나 구조는 계면활성제의 종류, 기공 형성에 사용한 주형제의 종류 및 특성에 따라 다양하게 조절 가능하다. 이러한 메조기공 물질은 입자, 박막, 막대 혹은 섬유 모양으로 제조함으로써 다양한 기능성을 부여할 수 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kyjung@kongju.ac.kr

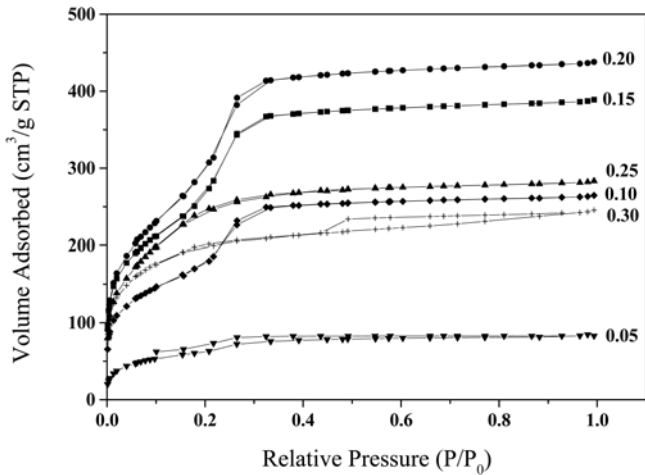


Fig. 2. Nitrogen adsorption and desorption isotherms for SiO₂ particles prepared with various CTAB/TEOS ratio.

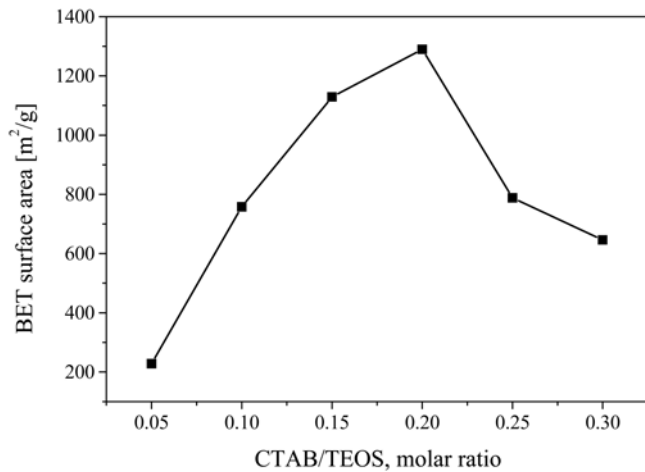


Fig. 3. BET surface area for SiO₂ particles prepared with changing the CTAB/TEOS molar ratio.

착부피는 CTAB량이 늘어남에 따라 급격히 증가하였다. 이는 많은 기공이 형성되었기 때문이다. 질소 흡착이 포화되는 상대압력(P/P_0)의 위치는 CTAB의 양이 증가함에 따라 왼쪽으로 이동하다가 0.4 이상에서 포화되었다. 질소흡착이 더 이상 없는 상대압력 $P/P_0=0.4$ 이상에서 흡착/탈착 곡선이 히스테리시스의 보이지 않는 것은 형성된 기공이 규칙적인 크기를 가진다는 간접적 증거이다.

질소 흡착/탈착 실험으로 얻어진 표면적, 기공크기 및 부피에 대한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 실리카 입자의 표면적 및 기공부피는 CTAB/TEOS 비가 증가함에 따라 증가하다가 0.25 이상에서 급격하게 감소하였다. 이에 반해, 평균 기공크기는 CTAB/TEOS 몰비에 변화에 따라 크게 변화하지 않았다. 이론적으로 CTAB량이 증가하면 기공을 형성을 위한 일정한 크기의 미셀의 수 농도가 증가하여 표면적과 기공부피가 증가해야 된다. 그러나 실험 결과를 보면 CTAB/TEOS 몰비가 0.20일 때 기공부피가 최대이다. 만약 CTAB/TEOS 몰비가 0.25 이상에서는 미셀의 수농도가 커서 액적 내에서 독립된 미셀로 존재하지 않고 큰 미셀을 만들었거나 형성된 기공끼리의 거리가 짧아져서 이웃한 기공끼리 합쳐져서 기공성장이 성장하고, 이것이 비표면적 및 기공부피의 감소의

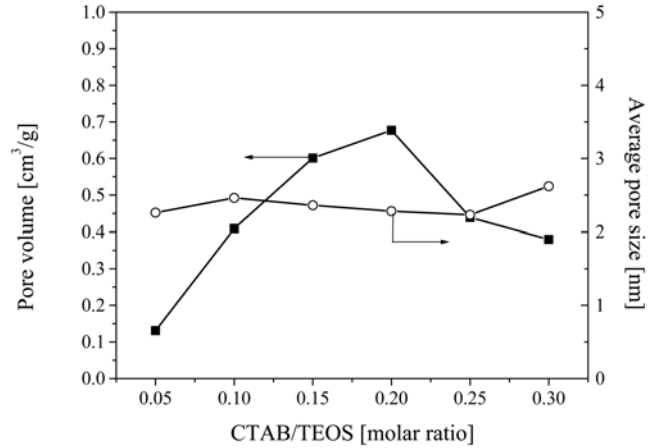


Fig. 4. Pore volume and average pore size for SiO₂ particles prepared with changing the CTAB/TEOS molar ratio.

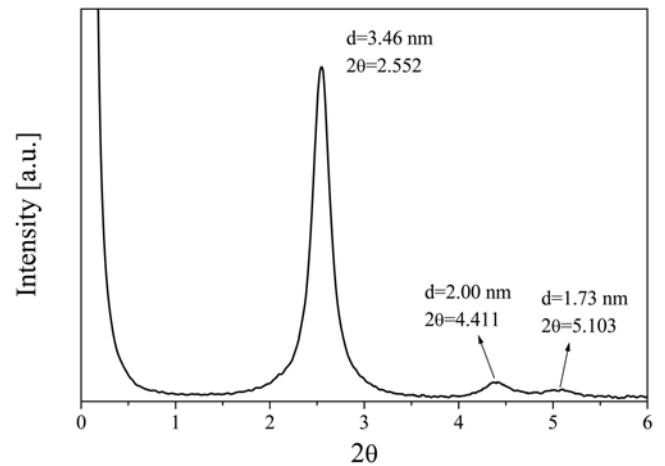


Fig. 5. SAXS-XRD patterns for SiO₂ particles (CTAB/TEOS=0.2).

원인이 되었다면 평균 기공크기는 증가해야 한다. 그러나 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 평균 기공크기는 크게 변화하지 않았다.

계면활성제가 규칙적인 크기의 기공형성을 위한 주형체로서 역할을 하기 위해서는 분무된 액적 초기에는 임계미셀농도(CMC)이하로 존재하던 상태에서 액적이 건조함에 따라 농도가 증가하여 자기조립이 빠르게 일어나야 한다. 액적의 건조속도가 빠르기 때문에 CTAB의 표면 농도가 CMC에 먼저 도달하게 된다. 이에 CTAB의 농도가 높으면 높을수록 표면에서 자기조립이 먼저 일어날 확률이 높다. 이는 최종적으로 액적 내부는 미셀을 형성할 수 없는 농도에서 완전 건조가 일어날 수 있는 원인을 제공한다. 가장 이상적인 경우는 액적이 건조하면서 실리카의 핵생성과 침전이 일어나기 전에 CTAB이 CMC 이상의 농도에 도달하여 액적 전체에서 미셀이 형성되고 그 후 실리카의 부피침전이 일어나 최종적으로 건조가 완료되고 열분해 되어 기공이 형성되는 것이다. 본 연구 결과를 볼 때 CTAB/TEOS 몰비가 0.2일 때 건조하는 액적내에서 CTAB의 자기조립이 가장 잘 이루어졌고 그 결과로 가장 많은 기공을 형성하는 결과로 이어진 것 같다. CTAB/TEOS 몰비가 0.25 이상에서는 액적이 건조하는 단계에서 CTAB의 농도가 높아 국부적인 표면 미셀을 많이 형성하고 이는 전체적인 미셀의 수 농도를 줄이는 결과로 이어져 평균 기공크기 변화 없이 표면적과 기공부피의 감

소를 가져온 것으로 보인다.

Fig. 5는 제조된 실리카 분말이 규칙적인 기공을 가지는 입자인지 확인하기 위해 측정된 SAXS 스펙트럼이다. 측정된 샘플은 가장 높은 표면적을 가진 CTAB/TEOS의 몰비가 0.2인 샘플에 대한 것이다. 제조된 입자는 $1^\circ < 2\theta < 6^\circ$ 의 범위에서 세 개의 회절피크의 관찰되었다. 이러한 결과는 액적이 건조하면서 CTAB이 미셀을 형성하고, 이것들이 무질서하게 흩어져 있거나 뭉쳐있지 않고 육방 밀집 구조로 배열되어 규칙적인 기공을 형성시켰다는 것을 말해준다. SAXS 결과에 의하면 제조된 실리카 입자는 3.46 nm 크기의 d-spacing을 가지는 육방형 기공 구조를 가짐을 알 수 있었다.

액적 생산량이 일정할 때, 운반기체의 유량은 최종 분말의 생산 속도에 직접적인 영향을 준다. 생산성을 향상시키기 위해서는 생성된 액적들이 다시 응축되어 용액으로 되지 않도록 충분히 빠른 기체 유속이 필요하다. 액적의 건조는 유입되는 기체의 유속에 영향을 받는다. 즉 기체의 유입 속도가 증가하면 체류시간이 짧아지고 건조는 더욱 빠르게 진행되게 된다. 분무열분해 공정을 이용하여 메조기공 실리카 분말을 제조할 때 기체의 유속이 분말의 표면적 및 기공 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 기체의 유량이 변화면 액의 반응기내 체류시간이 변한다. 또한 유체의 특성이 변화된다. 반응기 내에서 유체가 난류 특성을 보일 정도로 빠른 경우 입자 특성 조절에는 좋지 않다. 그래서 보통의 경우 층류 조건을 유지하는 것이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 운반기체를 10~40 l/min를 변화시켜 주었다. 이때, 건조반응기 온도 150 °C에서 레이놀즈수는 200~800 사이로 층류의 조건을 가진다. 기체의 유속변화에 따른 체류시간(t)은 식(1)과 같이 계산된다.

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (1)$$

여기서 V 는 반응기의 부피, v 는 반응기로 유입되는 공기의 유속이다. 반응기의 부피는 일정하였고, 부피유량에 따라 체류시간은 변한다. 반응기의 온도가 건조부와 반응부의 온도가 다르기 때문에 이에 대한 영향을 계산하였다. 기체를 이상기체라 생각하고 반응기의 온도에 따른 부피유량을 식 (2)와 같다.

$$v(T, K) = v_0 \times \frac{T}{298.15} \quad (2)$$

여기서 v_0 는 유입기체 온도 25 °C에서 부피유속이다. 건조부(길이 500 mm)와 반응부(길이 500 mm)의 부피는 1128.5 cm³이다. 건조부의 온도 150 °C, 반응부의 온도 450 °C를 고려하여 계산된 체류시간을 Table 1에 나타내었다. τ_1 은 건조부, τ_2 는 반응부에서 체류시간을 나타내며 τ_T 는 총 체류시간이다. 운반기체의 유량이 10 l/min에서 40 l/min으로 변할 때 체류시간은 약 7.8초에서 2.0초이다.

CTAB/TEOS 몰비를 최대 표면적을 보였던 0.2로 고정하고 운반기체인 공기의 유속을 변화시켜 주면서 실리카 분말을 제조하였다.

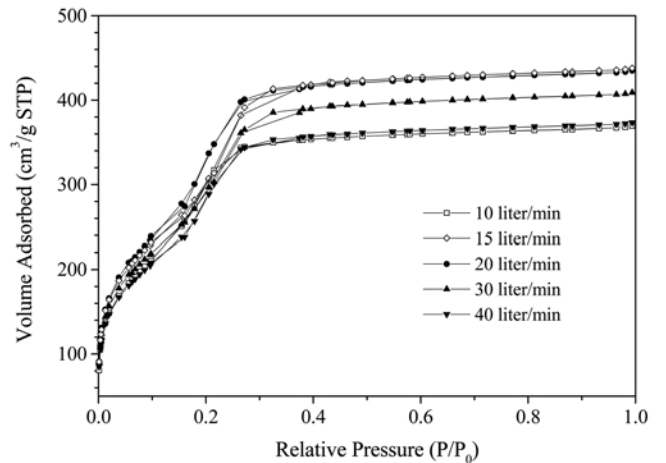
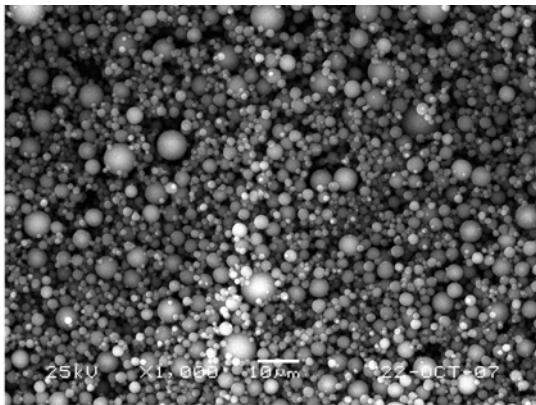


Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherms for SiO₂ particles prepared with changing the gas flow rate.

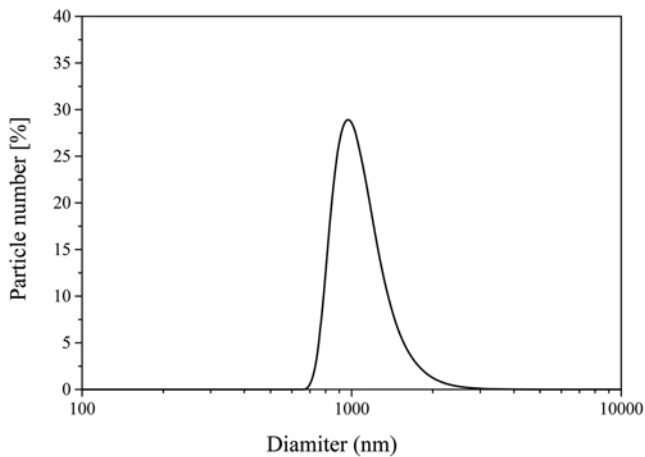
제조된 분말의 질소 흡착/탈착 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 계면활성제의 양이 일정함에도 불구하고 체류시간 즉 공기의 유속에 따라 포화흡착 부피가 변화였다. 흡착이 포화되는 상대압력은 $P/P_0 = 0.4$ 로 큰 변화가 없었다. 공기의 유속이 10 l/min에서 20 l/min로 증가함에 따라 상대적인 흡착된 기공의 부피는 증가하였다. 그러나 30 l/min이상에서는 다시 감소하였다. 질소 흡착/탈착 실험으로부터 얻은 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기를 Table 1에 정리하였다. Fig. 6에서 보였듯이 기공 부피는 기체의 유속이 10 l/min에서 20 l/min으로 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였고, 30 l/min 이상에서 감소하였다. 비표면적 또한 20 l/min에서 최대값을 보이고 그 이상의 유속에서는 감소하였다. 이에 반해 기공의 크기는 기체의 유량에 관계없이 일정하였다. 기체의 유속이 증가하면 반응기로 유입되는 액적의 수농도를 감소시키고 상대적으로 건조가 빠르게 진행된다. 유속이 낮은 경우는 반응기로 유입되는 액적의 수농도가 높아 건조가 잘 일어나지 않을 수 있다. 주형제인 CTAB이 액적 내에서 자기 조립이 일어난 후 건조가 완료되고 열분해가 진행되는 것이 바람직하다. 건조부에 체류하는 시간은 5초 이내이다. 기체의 유량이 낮은 경우는 체류시간은 충분하지만 액적의 수농도가 커져서 150 °C로 유지되는 반응기를 지나면서 건조가 충분히 일어나지 못하고 미셀의 형성이 완료되지 못한 상태의 액적들이 450 °C의 반응부로 유입되는 분율이 증가할 수 있다. 반대로 기체의 유속이 너무 빠르면 건조부에서 체류시간이 짧아져서 CTAB이 액적 내에서 미셀을 형성되지 못하고 고온의 반응부로 이동되거나 건조 속도가 증가하여 액적 전체보다는 표면에서 국부적인 미셀만 형성되고 고온의 반응부로 유입되는 분율이 증가할 수 있다. 이러한 극단적인 상황은 Table 1에 정리한 것과 같이 최종 얻어진 실리카 분말의 규칙적인 기공 형성에 영향을 주어 최종적으로 표면

Table 1. Summary of physical properties such as pore volume, BET surface area, and average pore size with changing the gas flow rate

Flow Rate [l/min]	τ_1 [sec]	τ_2 [sec]	τ_T [sec]	V_p [cm ³ /g]	S_{BET} [m ² /g]	$d_{B,MI}$ [nm]
10	4.8	3.0	7.8	0.571	1062	2.2
15	3.2	2.0	5.2	0.601	1129	2.4
20	2.4	1.5	3.9	0.673	1305	2.2
30	1.6	1.0	2.6	0.632	1223	2.3
40	1.2	0.80	2.0	0.578	1100	2.2



(a)



(b)

Fig. 7. (a) SEM and (b) particle size distribution of mesoporous silica particles prepared by spray pyrolysis; precursor solution molar ratio were TEOS/H₂O/CTAB/HCl = 1: 63.3: 0.2: 0.022 and residence time=3.9 s (air flow rate: 20 l/min).

적 및 기공부피 변화에 영향을 준다. 따라서 낮은 기체 유속에서는 건조가 충분히 이루어지지 못하여 미셀 형성이 완료되지 못하여 상대적으로 낮은 표면적을 가졌다. 기체의 유속이 증가는 건조부에서 미셀이 형성되기에 충분한 건조를 유도하고 그 결과 표면적이 증가하였다. 그러나 유속이 너무 빠르면 건조속도는 빠르게 일어날 수 있으나 건조부에서 체류시간이 부족하여 미셀 형성이 완료되지 못하고 반응부로 들어가게 되어 표면적이 줄어들게 된다. 따라서 최대 표면적을 가지는 최적의 유속이 존재하는 것으로 판단된다. 본 연구에서 최대 표면적(1,305 m²/g) 및 기공부피(0.673 cm³/g)는 CTAB/TEOS 몰비를 0.2로 하고 운반 기체의 유속은 20 l/min일 때 얻었다. Fig. 7은 CTAB/TEOS 몰비를 0.2, 운반 기체의 유속을 20 l/min로 했을 때 제조된 실리카 분말의 주사전자현미경(SEM)과 입자분포이다. 제조된 실리카 입자는 구형의 형태를 가졌으며 입자의 평균 입자크기는 약 1 µm이었고, 0.9~1.3 µm 크기의 입자들이 약 90%이상 분포하는 것으로 좁은 입도 분포를 가졌다.

5. 결 론

분무열분해 공정을 이용하여 메조포러스 실리카 입자를 제조하
화학공학 제46권 제5호 2008년 10월

었고 합성조건을 최적화하였다. CTAB/TEOS 몰비 및 기체의 유속 변화에 따라 BET 비표면적은 선형적으로 변화하지 않고 최대값을 보이는 비(본 연구에서는 0.20)와 기체 유속(20 l/min)이 존재하였다. SAXS 분석결과에 의하면 제조된 실리카 분말은 육방형구조의 규칙적인 기공을 가졌다. BJH 탈착에 의한 평균 기공 크기는 21~23Å를 가졌으며, CTAB/TEOS 몰비나 기체 유입속도에 크게 영향을 받지 않았다. 최대 표면적은 CTAB/TEOS 비를 0.2로 하고 기체 유속을 20 l/min(체류시간 약 4 s)로 했을 때 1,305 m²/g를 얻었다. 제조된 실리카 분말은 구형의 형태를 가졌으며, 평균입자 크기는 1.0 µm였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Corma, A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis," *Chem. Rev.*, **97**(6), 2373-2419(1997).
2. Rama Rao G. V., Lopez, G. P., Bravo, J., Pham, H., Datye A. K., Xu, H. and Ward, T. L., "Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres Formed by Evaporation-Induced Self Assembly of Surfactant Templates in Aerosols," *Adv. Mater.*, **14**(18), 1301-1304 (2002).
3. Nooney, R. I., Dhanasekaran, T., Chem, Y., Josephs, R. and Ostafin, A. E., "Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres With Controlled Particle Size," *Chem. Mater.*, **14**(11), 4721-4728 (2002).
4. Chung, J.-S., Kim, D.-J., Ahn, W.-S., Ko, J.-H. and Cheong, W.-J., "Synthesis, Characterization, and Applications of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 132-139(2004).
5. Roh, H.-S., Chang, J.-S. and Park, S.-E., "Synthesis of Mesoporous Silica in Acidic Condition by Solvent Evaporation Method," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(3), 331-337(1999).
6. Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T. and Brinker C. J., "Aerosol-assisted Self-assembly of Mesostructured Spherical Nanoparticles," *Nature*, **398**, 223-226(1999).
7. Mangesh, T. B., Shailendra, B. R., Timothy, L. W. and Abhaya, K. D., "Hexagonal Mesostructure in Powders Produced by Evaporation-Induced Self-Assembly of Aerosols from Aqueous Tetraethoxysilane Solutions," *Langmuir*, **19**(2), 256-264(2003).
8. Fan, H., Swol, F. V., Lu, Y. and Brinker, C. J., "Multiphased Assembly of Nanoporous Silica Particles," *J. Non-Crystal. Solids*, **258**(1-3), 71-78(2001).
9. Hampsey, J. E., Arsenault, S., Hu, Q. and Lu, Y., "One-Step Synthesis of Mesoporous Metal-SiO₂ Particles by an Aerosol-Assisted Self-assembly Process," *Chem. Mater.*, **17**(9), 2475-2480(2005).
10. Jung, K. Y., Kang, Y. C. and Park, Y.-K., "DMF Effect on the Morphology and the Luminescent Properties of Y₂O₃:Eu³⁺ Red Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**(2), 224-229(2008).
11. Jung, K. Y. and Lee, H. W., "Enhanced Luminescent Properties

- of $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+},Ce^{3+}$ Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis,' *J. Lumin.*, **126**(2), 469-474(2007).
12. Gurav, A., Kodas, T. T., Pluym, T. and Xiong, Y., "Aerosol Processing of Materials,' *Aerosol Sci. & Tech.*, **19**(4), 411-452(1993).
13. Ortega, J. and Kodas, T. T., "Control of Particles Morphology During Multicomponent Metal Oxide Powder Generation by Spray Pyrolysis,' *J. Aerosol Sci.*, **23**(1), 253-256(1992).