

에어로졸 자기조립에 의한 실리카 나노분말의 표면개질

길대섭 · 장희동[†] · 장한권 · 조국 · 김선경* · 오경준* · 최진훈*
한국지질자원연구원 산업원료화학연구소, *서강대학교 화공생명공학과

Surface Modification Silica Nanoparticles by Aerosol Self Assembly

Dae Sup Kil, Hee Dong Jang[†], Hankwon Chang, Kuk Cho, Sun Kyung Kim*,
Kyoung Joon Oh* and Jin Hoon Choi*

Industrial Materials Research Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350 Korea

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul, 121-742, Korea

(2010년 1월 7일 접수 : 2010년 1월 29일 최종수정 : 2010년 2월 1일 채택)

Abstract Surface modification of silica nanoparticles was investigated using an aerosol self assembly. Stearic acid was used as surface treating agent. A two-fluid jet nozzle was employed to generate an aerosol of the colloidal suspension, which contained 20 nm of silica nanoparticles, surface modifier, and ethyl alcohol. Powder properties such as morphology, specific surface area and pore size distribution were analyzed by SEM, BET and BJH methods, respectively. Surface properties of the silica power were analyzed by FT-IR. The OH bond of the SiO₂ surface was converted to a C-H bond. It was revealed that the hydrophilic surface changed to a hydrophobic one due to the aerosol self assembly. Morphology of the surface treated powder was nanostructured with lots of pores having an average diameter of around 2 μm. Depending on the stearic acid concentration (0.25 to 1.0 wt%), the pore size distribution of the particles and the degree of hydrophobicity ranged from 1.5 nm to 180 nm and 29.6% to 50.2%, respectively.

Key words nanostructured material, surface modification, silica nanoparticles, aerosol self-assembly.

1. 서 론

나노분말은 일반적으로 입자크기가 100 나노미터 (nm) 이하인 분체를 지칭한다. 금속, 금속산화물, 세라믹 및 고분자 등의 나노분말은 신소재 물질로서 현재 정밀화학공업 및 정밀요업 등의 분야에서 사용되고 있으며 뛰어난 물리화학적 특성과 가까운 미래에 사용처와 수요가 크게 증가될 것으로 기대되는 재료로서 이에 대한 제조기술과 용도개발로 활발히 연구가 진행 중에 있다.

실리카 (SiO₂) 나노분말은 플라스틱과 고무의 첨가제로 사용되어 점탄성 특성 및 기계적 성질을 향상시키고, 액상계에서 분산 거동을 개선시킨다. 이러한 응용에 있어 입자의 형상 및 평균 입경은 제어해야 할 중요한 인자이다.^{1,2)} 실리카 나노분말은 공업적으로 입경 및 결정구조 등의 제어가 용이하고 건조, 소결, 분쇄 같은 후처리 공정 없이 고순도 분말을 연속적으로 생산할 수 있는 화염 에어로졸 공정으로 제조되며 분말의 입경은 공정 조건에 따라 수 nm에서 수 백 nm의 범위이다.^{3,4)}

화염 반응에 의해 제조된 실리카 나노분말은 표면특성이 친수성이다. 이러한 친수성 나노분말은 표면적이 커서 대기 중에 노출시 주변의 수분을 쉽게 흡수하여 분말이 응집되고 분말의 흐름성이 낮아지는 특성이 있다. 이에 산업적 응용을 위해 실리카 나노분말의 사용시 수분의 유입을 막아서 사용해야 한다. 실리카 나노분말을 고분자 및 유기 용매에 첨가하여 사용시에는 분말의 표면 특성을 친수성에서 소수성으로 전환하여 사용하여야 한다. 실리카 나노분말의 표면 특성을 제어하는 연구는 많은 사람들에 의해 수행되었다. 여러가지 표면처리제와 액상 표면처리, 드라이 코팅, 초음파 주사 등의 다양한 처리방법이 연구되었으나 효과적이고 경제적인 처리방법의 개발이 높은 관심사이다.⁵⁻¹¹⁾

본 연구에서는 에어로졸 자기조립 (aerosol self-assembly) 을 이용하여 스테아린산에 의한 실리카 나노분말의 표면처리를 수행하였다. 에어로졸 자기조립은 실리카 나노분말과 표면처리제 및 용매가 혼합된 콜로이드 상의 반응물질을 분무 가열하여 표면처리 실리카 분말을 제조하는 새롭고 효율적인 방법으로 표면처리 공정에 필요한 반응시간이 1분 이하로 매우 짧으며 열처리, 분쇄, 분급 등과 같은 분말의 후처리도 전혀 필요 없는 것을 장점으로

[†]Corresponding author

E-Mail : hdjang@kigam.re.kr (H. D. Jang)

한다. 표면처리제로서는 값싸고 인체에 무해한 스테아린산을 사용하였으며 표면개질제의 농도 및 온도 변화에 따른 표면특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 실리카 나노분말은 실리콘 알콕사이드인 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%)로부터 화염분무 열분해 공정으로 제조하였으며 표면 특성이 친수성이며 평균입자 크기가 20 nm 이고 결정상이 비정형이었다.¹²⁾ 실리카 분말의 표면개질을 위해 값싸고 인체에 무해한 스테아린산 (Junsei, 95%)을 사용하였으며 스테아린산의 용해를 위한 용매로서는 에탄올 (Aldrich, 99%)을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

에어로졸 자기 조립에 의한 소수성 실리카 분말을 제조하기 위한 장치는 분무액적 발생, 에어로졸 가열 및 입자 포집 부분으로 구성되었으며 Fig. 1에는 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험에 사용된 콜로이드 용액은 실리카 나노분말, 스테아린산 및 에탄올로 구성되었으며 실리카 분말의 농도는 5 wt%로 고정하였으며 스테아린산은 0.25, 0.5 및 1.0 wt%로 변화시켰다. 상기 콜로이드 용액을 고압 펌프에 의해 이류체 노즐로 공기와 함께 주입하여 액적을 생성시킨 후 190-400°C로 유지되는 가열부분에서 표

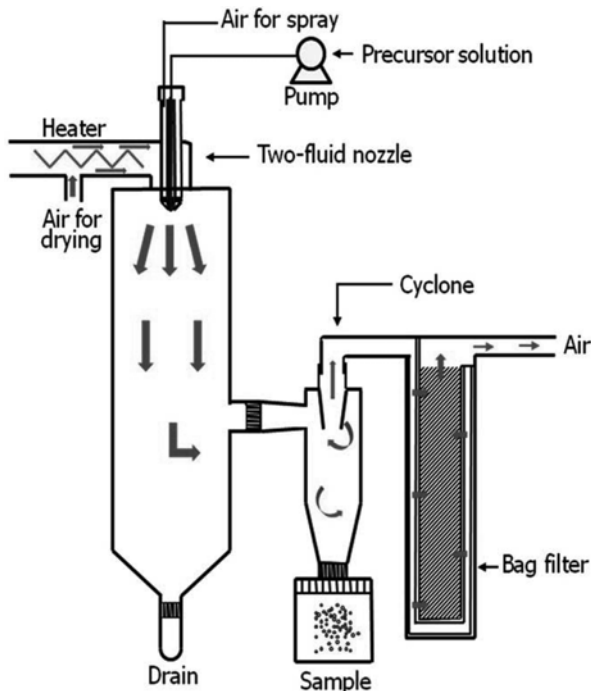


Fig. 1. A schematic of experimental apparatus for the fabrication of hydrophobic nanostructured SiO₂ particles by the aerosol self-assembly.

면개질 된 분말을 자기조립에 의해 제조하였다. 에어로졸 자기 조립에 의해 생성된 분말은 반응기 후미에 직렬로 연결된 사이클론과 백필터에 의해 포집하였다. 실험 중에 증발된 에탄올은 백필터 후단에 부착된 응축기를 통해 액상으로 회수하였다.

2.3. 특성분석

합성된 입자의 형상 및 입경은 주사전자현미경 (SEM; JSM-6380LA, JEOL; S-4800, Hitachi)으로 관찰 및 분석하였다. 또한 가스흡착법 (Micromeritics Model ASAP 2400)을 이용하여 BET (Brunauer, Emmett, and Teller) 식에 의해 입자의 비표면적을 측정하였으며, BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) 방법에 의해 기공크기 분포를 측정하였다.¹³⁾ 또한, X선 회절분석기 (Rigaku Co. Model RTP 300RC) 및 푸리에변환 적외선분광기 (FT-IR, Thermo Electron Co. Model Nicolet 380)를 사용하여 합성된 분말의 결정성과 분말 중 표면개질제 성분 주입으로 인한 화학결합 특성을 조사하였다. 표면개질 된 분말의 소수화도는 methanol wettability를 측정하여 분석하였다.⁶⁾

3. 결과 및 고찰

에어로졸 자기조립에 의한 소수성 실리카 나노분말의 구체적인 생성과정은 다음과 같다. 실리카 나노분말, 스테아린산 및 에탄올로 구성된 콜로이드 용액을 이류체 노즐에 의해 입자크기 20 μm인 액적들이 생성되면서 190°C로 유지되는 가열부분으로 이송되어 용매인 에탄올이 증발과 동시에 액적 내부에 균일하게 존재하는 스테아린산이 실리카 입자들의 표면에 코팅되고 실리카 입자들은 외부에서 주입된 에너지로 인해 입자들간에 자기조립을 하게 된다. 이 과정에서 액적내부에 존재하던 실리카 나노

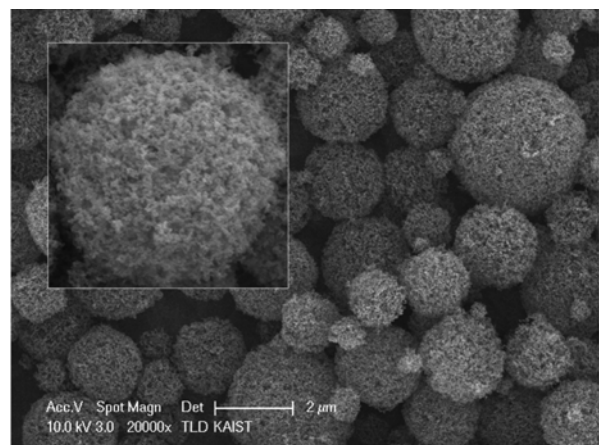


Fig. 2. SEM image of nanostructured SiO₂ particles prepared by the aerosol self-assembly (Dispersion gas flowrate: 10 l/min, Precursor feedrate: 4.5 l/min, Temperature : 190°C, SiO₂: 5 wt%, stearic acid: 0.5 wt%).

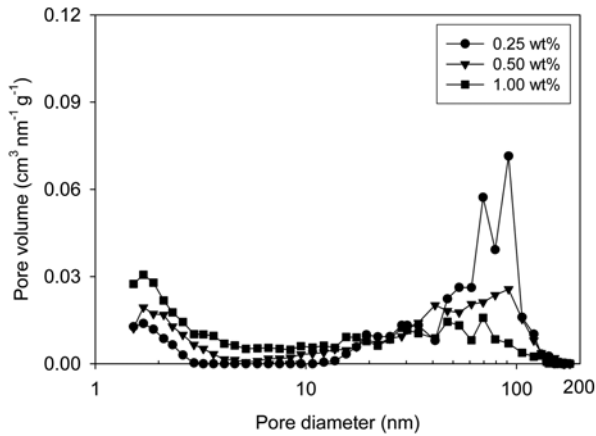


Fig. 3. Effect of stearic acid concentration on the pore size distribution of hydrophobic SiO_2 particles prepared by aerosol self-assembly.

분말들이 서로 결합하면서 기공을 가진 나노구조체로 탄생하게 된다. 이때 생성된 입자들의 표면특성은 표면에 코팅된 스테아린 산에 의해 친수성에서 소수성으로 전환된다. Fig. 2에는 상기 공정에 의해 제조된 나노구조체 실리카 분말의 20,000배율 SEM 분석 결과를 나타내었다. SEM 분석결과 생성된 분말이 미세한 기공들로 구성된 나노구조체임을 확인하였으며, 특히 사진 속의 고배율(80,000배율) 이미지의 관찰을 통해 나노사이즈 실리카 분말이 자기조립 결과 나노구조체로 잘 발달된 형상임을 확인할 수 있었으며 전체적인 입자의 평균크기는 약 $2\ \mu\text{m}$ 정도 이었다. Fig. 3에는 일정한 실험 조건 (온도: 190°C , 콜로이드 주입속도: $4.5\ \text{ml/min}$, 이류체 공기유량: $10\ \text{l/min}$, SiO_2 농도: $5\ \text{wt\%}$)에서 에어로졸 자기 조립에 의해 제조된 나노구조체 실리카 분말의 스테아린 산의 농도 변화에 따른 기공크기 분포 변화를 나타내었다. 스테아린산의 농도 변화에 무관하게 생성된 분말의 기공크기가 약 1.5 에서 $180\ \text{nm}$ 로 분포하였으며 이는 micro ($2\ \text{nm}$ 이하), meso ($2\text{-}50\ \text{nm}$) 및 macropore ($50\ \text{nm}$ 이상)가 존재하는 나노구조체임을 알 수 있었다. 그러나 스테아린산의 농도가 0.25 에서 $1.0\ \text{wt\%}$ 로 증가할수록 분말의 기공부피가 약 3.2 에서 $1.1\ \text{cm}^3/\text{g}$ 로 감소하였다. 이는 표면개질제의 농도가 증가할수록 자기조립에 의한 나노입자들 간의 결합력이 증가하여 입자 내부의 기공크기가 작은 나노구조체가 생성된 것으로 판단된다. Fig. 3을 살펴보면 표면개질제의 농도가 증가할수록 meso 및 macro 기공의 부피가 줄어들면서 micro 기공이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 조건에서 측정된 비표면적은 약 150 에서 $140\ \text{m}^2/\text{g}$ 로 감소하였다. 상기의 실리카 나노구조체들은 입자들간의 소결이 발생하지 않는 저온에서 입자들간의 자기조립에 의해 생성된 것으로 실리카 나노분말의 특성이 유지되면서 형상만이 달라졌음을 알 수 있었다.

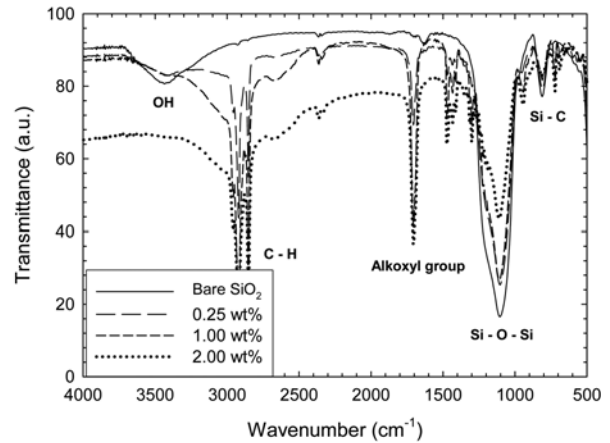


Fig. 4. FT-IR spectrum of surface modified SiO_2 particles with respect to stearic acid concentration.

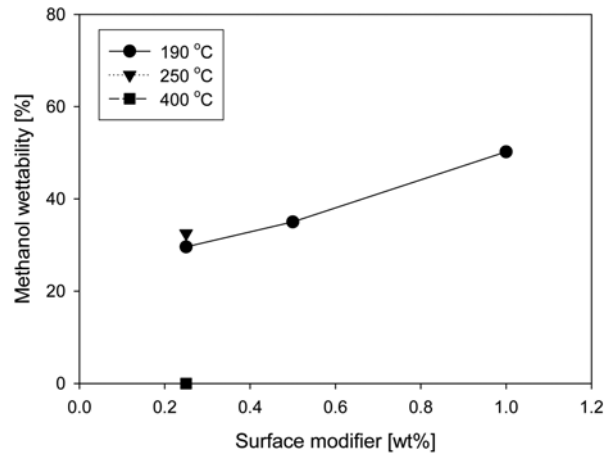


Fig. 5. Effect of stearic acid concentration and temperature on the hydrophobicity of SiO_2 particles.

대기 중에서 친수성 실리카 분말은 물과의 접촉각이 0 이며 입자 표면에 하이드록실 (OH)기를 가진다. 소수성 실리카 나노분말을 제조하기 위해 스테아린산이 사용된 경우에는 실리카 입자표면의 OH기와 스테아린산이 반응하여 C-H 결합을 가진 표면이 생성된다. 이와 같은 반응으로 생성된 소수성 실리카 분말은 주변의 수분에 대하여 영향을 받지 않게 되며 오일이나 소수성 용매에 첨가되어 유용하게 사용할 수 있게 된다. Fig. 4에는 친수성 실리카 분말과 스테아린 산으로 소수화 처리된 분말의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 파장 $3600\ \text{cm}^{-1}$ 에서 OH 라디칼을 갖는 친수성 실리카 분말이 스테아린산으로 표면처리 함에 따라 그것이 없어지고 $2900\ \text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 결합이 생성되었다. 이로부터 스테아린산 농도 $0.25\ \text{wt\%}$ 에서부터 소수화 반응이 효과적으로 진행되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 일정한 실험 조건에서 에어로졸 자기조립에 의해 제조된 소수성 실리카 분말의 스테아린산의 농도

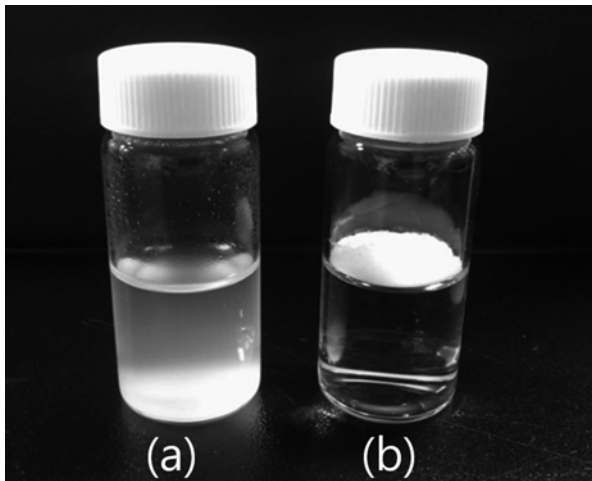


Fig. 6. Photograph of the hydrophobic SiO₂ nanoparticles with respect to stearic acid concentration (a) bare SiO₂ and (b) 1.0 wt% of stearic acid.

변화에 따른 소수화도를 메탄올 wettability로 측정한 결과를 나타내었다. 스테아린산의 농도가 0.25 wt%에서 1.0 wt%로 증가함에 따라 분말의 소수화도는 29.6에서 50.2%로 증가하였다. 표면개질 온도를 190°C에서 400°C로 증가시키며 온도 변화에 따른 분말의 소수화도를 측정하였는데 250°C에서는 소수화도가 거의 비슷한 값을 나타내었으나 400°C에서는 소수화도가 나타나지 않았다. 이는 400°C에서 스테아린산의 분해가 일어나 표면에 안정한 C-H 구조가 생성되지 않았음에 기인한 것으로 판단되었으며 FT-IR 분석을 통해 확인되었다. Fig. 6에는 스테아린산에 의해 190°C에서 표면개질 된 실리카 분말을 대상으로 증류수에서 부유되는 현상을 고찰하였다. 표면개질 처리를 하지 않은 Fig. 6(a)의 친수성 실리카 분말은 증류수에서 부유하지 못하고 침강되었으나 스테아린산 1.0 wt%에 의해 표면개질 된 Fig. 6(b)의 소수성 분말은 증류수에서 부유되어 있음을 확인하였다.

4. 결 론

에어로졸 자기조립에 의해 표면특성이 친수성에서 소수성으로 전환된 실리카 나노분말을 성공적으로 제조하였다. 실리카 나노분말의 표면특성을 변화시키기 위해 친환경 물질인 스테아린산이 사용되었으며 표면특성 전환에

효과적이었다. 에어로졸 자기조립에 의해 생성된 분말은 평균입자크기가 2 μm 이고 기공크기가 1.5 nm에서 180 nm 까지 분포하였으며 이로부터 micropore, mesopore 및 macropore를 포함하는 나노구조체가 합성되었음을 알 수 있었다. 표면처리 된 실리카 분말의 소수화도는 스테아린산의 주입 농도에 비례하였으며 스테아린산의 농도 1.0 wt%에서 최대 58%이었다. FT-IR 분석에 의해 표면처리 된 분말의 표면에 OH기가 제거되고 C-H기가 생성되었음을 알 수 있었다. 표면처리 된 분말들이 증류수에서 침전하지 않아 스테아린산에 의해 효율적으로 소수화처리가 되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Mohwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
2. H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 205 (1994).
3. H. D. Jang, *Aerosol Sci. Technol.*, **30**, 477 (1999).
4. L. Mädler, H. K. Kammler, R. Mueller and S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.*, **33**, 369 (2002).
5. C. Gellermann, W. Storch and H. Wolter, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 173 (1997).
6. S. Y. Oh, I. N. Kim, J. W. Choi, M. S. Kim and H. D. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(8), 890 (2000).
7. T. Kimura, M. Suzuki, S. Tomura, and K. Oda, *Chemistry Letters*, **32**, 188 (2003).
8. Y. Nishida, H. Takahashi, M. Iso, M. Matsuoka and R. Partch, *Advanced Powder Technol.*, **16**, 639 (2005).
9. K. N. Pham, D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil, *J. Colloid Interface Sci.* **315**, 123 (2007).
10. R. Shen, P. H. C. Camargo, Y. Xia, and H. Yang, *Langmuir*, **24**, 11189 (2008).
11. Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau, B. Guilhot, *Powder Technol.*, **190**, 200 (2009).
12. H. Chang, J. Park, H. D. Jang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **313 - 314**, 140 (2008).
13. E. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).