

분무열분해 공정에 의한 규산수용액으로부터 다양한 미세기공을 갖는 실리카 나노다공체 제조

김 선 경¹⁾ · 이 총 민^{1),2)} · 장 한 권^{1),2)} · 장 희 동^{1),2)}

¹⁾한국지질자원연구원 자원활용연구센터,

²⁾과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2016년 3월 24일 투고, 2016년 9월 13일 수정, 2016년 9월 18일 게재확정)

Preparation of Nanoporous Silica Particles containing Various Pore Sizes from Silicic Acid by Spray Pyrolysis

Sun Kyung Kim¹⁾, Chongmin Lee^{1),2)}, Hankwon Chang^{1),2)}, Hee Dong Jang^{1),2)}

¹⁾*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*

²⁾*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology*

Abstract

Nanoporous SiO₂ particles containing different pore volume and size were prepared from silicic acid by a spray pyrolysis. The pore size, pore volume and particle size could be controlled with varying the precursor concentration, reaction temperature, and amount of organic templates such as Urea and poly ethylene glycol (PEG). The pore size distribution, pore volume and specific surface area of as-prepared particles were analyzed by BET and BJH methods, and the average particle sizes were measured by a laser diffraction method. The nanoporous SiO₂ particles ranged 0.6 - 0.9 μm in diameter were successfully synthesized and the average particle size increased as the silicic acid concentration increased. The morphology of nanoporous SiO₂ particles was spherical and pores ranged 1 - 40 nm in diameter were measured in the particles. In case of Urea added into silicic acid, it showed no much difference in the morphology, pore size and pore volume at different Urea concentration. On the other hand, when PEG was added, it was clearly observed that pore diameter and pore volume of the particles surface increased with respect to PEG concentration.

Keywords : spray pyrolysis, nanoporous SiO₂ particles, silicic acid, Urea, PEG

* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-3612

E-mail : hdjang@kigam.re.kr

1. 서 론

실리카 분말은 흡착제, 바인더, 고품질 촉매로 사용 될 수 있으며 단열재, 습도센서, 고기능성 충전제 등의 용도로도 사용이 가능하므로 산업적으로 이용할 수 있는 응용범위는 방대하다(LeVier et al., 1995, Giesche, 1994).

이러한 실리카 분말을 여러 분야에 적용하기 위해서는 분말의 크기와 비표면적, 표면의 특성을 조절하는 것이 중요하다(Jang, 2011). 최근에는 실리카 분말의 특성을 제어하기 위해 다른 물질과 복합화하여 새로운 기능성 소재를 제조하거나 나노크기 기공을 갖는 실리카 나노다공체를 제조하는 기술과 응용연구들이 국내외로 활발하게 진행되고 있다(Jang et al., 2006, Mädler et al., 2002, Ehrmas et al., 1998). 나노다공체 응용기술은 미세조직과 표면특성 제어함으로써 에너지, 환경, 정보 및 전자 산업 등에 획기적인 응용이 가능한 첨단기술이다(Ishizaki et al., 1998, Holister et al., 2003). 특히 나노크기 기공을 갖는 다공체의 기공특성에 따라 구조용 소재와 기능성 소재 응용분야로 구분할 수 있다. 폐기공을 갖는 경우, 경량소재, 에너지 흡수재, 단열재 등 구조용 소재로서 응용될 수 있는 반면에, 개기공을 갖는 다공체의 경우에는 높은 비표면적을 요구하는 필터나 촉매체 등의 기능성 소재로 다양한 분야에 이용할 수 있다. 따라서 나노다공체는 가장 일반적으로 이용되고 있는 환경소재 분야로의 응용과 화학, 바이오 및 전자소재 분야 뿐만 아니라 에어로겔 및 벌크형 다공체 소재로 응용 등 다양한 분야에 적용할 수 있는 주목받는 소재이다(Kukulska-Zajac et

al., 2008, Datka et al., 2005, Kawashita et al., 2000).

많은 장점을 가지는 실리카 나노다공체를 제조하기 위하여 기상공정인 분무열분해 공정을 사용할 수 있다. 기상 공정을 통한 실리카 나노다공체 제조의 일반적인 장점은 고순도의 분말제조, 화학적 균질성 유지, 다공체를 다양한 크기로 생산할 수 있으며 또한 단위 무게당 표면적이 넓은 다공체를 생산할 수 있다. 그리고 분무열분해 공정에 의한 분말 제조 기술의 장점은 기존 공정에 비해 방법이 간단하고 에너지가 절약되며 시간이 적게 걸리고 대량 분말 생산이 가능하다(Pratsinis et al., 1989).

따라서 본 연구에서는 분무열분해 공정을 이용하여 규산수용액으로부터 다양한 미세기공을 갖는 실리카 나노다공체를 제조하였다. 나노다공체 제조를 위한 공정변수로서 반응온도, 전구체 농도 및 유기 주형(Urea, poly ethylene glycol (PEG)) 주입량의 변화를 선정하였다. 이때 생성된 나노다공체의 비표면적, 기공크기, 기공크기 분포, 형상을 BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda), Particle size analysis (PSA), Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) 분석을 통하여 관찰하였다. 그리고 다양한 기공크기와 기공부피를 갖는 실리카 나노다공체가 다양한 분야에 응용이 가능함을 보여 주고자 한다.

2. 실험방법

2.1 실리카 나노다공체 제조

원료물질로 규산나트륨수용액(Sodium silicate, DC

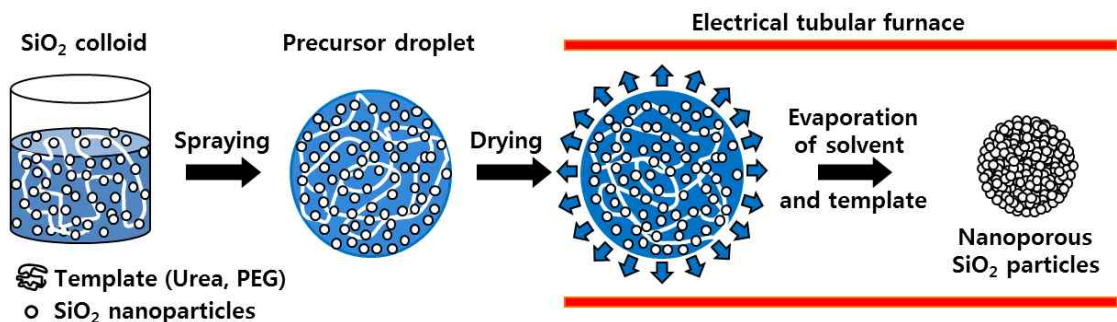


Figure 1. Schematic illustration of the nanoporous SiO₂ particles by spray pyrolysis.

Chemical)으로부터 이온교환법을 이용하여 나트륨을 제거한 규산수용액(Silicic acid)을 사용하였다. 이온교환 컬럼을 이용하여 규산나트륨수용액(1 M)으로부터 이온교환법을 사용하여 규산수용액(0.75 - 0.8 M)을 제조하였다. 이때 사용된 이온교환 수지는 사용 pH 범위가 pH 0 - 14인 수소형 양이온 교환수지 (TRILITE MC-1)이며 비중이 1.20 g/ml, 평균입자크기가 600 μm 인 구형입자이며 이는 스티렌 디비닐벤젠(Styrene Divinylbenzene)을 기본 모체로 하고 황산기를 교환기로 사용하는 기본 특성을 가진다. 나트륨 성분이 흡착된 이온교환수지는 염산용액으로 나트륨 성분을 제거한 후 증류수로 세척하여 재사용하였다. 실리카 나노다공체를 제조하기 위하여 이온교환법으로 제조된 규산수용액을 0.2, 0.5, 0.7 M 농도로 각각 준비하였다. 또한 유기주형을 이용해 기공크기 제어를 위하여 Urea (Sigma-aldrich)와 PEG(Polyethylene Glycol 200, Daejung chemicals & metals)를 제조된 규산수용액에 첨가하였다. 이때

PEG는 계면활성제인 Tween 20 (Sigma-aldrich)과 함께 사용하였다. 분무열분해 공정에 의한 실리카 나노다공체 제조 공정의 개략도는 Figure 1에 나타내었다. 실리카 나노다공체 제조를 위한 분무열분해 공정장치는 초음파 분무기(진동자: 1.7 MHz)와 전기로(직경: 2.5 cm, 높이: 57.0 cm), 그리고 필터(PTFE-Filter Pore size; 1.2 μm)로 구성되었다. 반응물질을 포함한 실리카 전구체는 초음파 분무기에 의해 미세액적으로 분무되어 이송가스인 공기와 함께 가열된 전기로를 통과하여 입자로 생성되어 감압 하에 테프론 재질의 필터에 포집된다. 반응기 온도는 600, 700, 800 $^{\circ}\text{C}$, 운반 공기 유량은 1 l/min의 조건하에서 실리카 나노다공체 제조실험을 수행하였다.

2.2 분석

본 연구에서 제조한 실리카 나노다공체의 형상, 분말 표면을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경

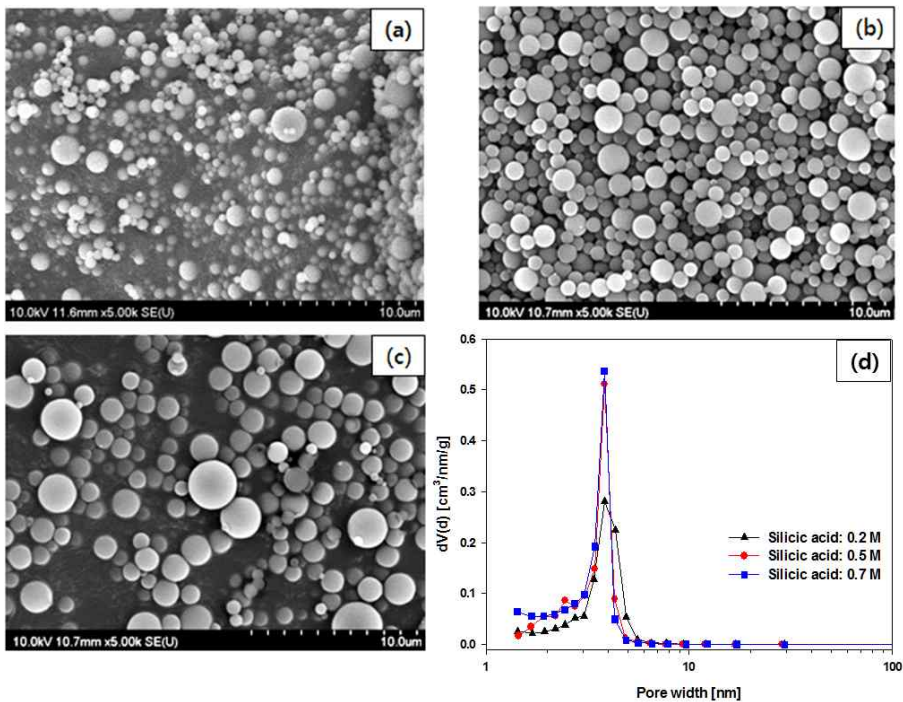


Figure 2. FE-SEM images (a, b, c) and pore size distributions (d) of the nanoporous SiO_2 particles prepared at different concentrations of silicic acid of 0.2 (a), 0.5 (b) and 0.7 M (c) (operating temperature: 700 $^{\circ}\text{C}$, carrier gas flow rate: 1 l/min).

(FE-SEM, HITACHI, S-4800)을 사용하였고, 분말의 평균 입자 크기를 측정하기 위하여 Particle Size Analysis (PSA, Mastersizer 2000, Malvern)를 이용하였다. 비표면적, 기공 크기 분포, 기공의 부피를 알아보기 위하여 BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH법을 적용한 질소흡착분석기(Quadrasorb SI, Quantachrome)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

규산수용액 농도 변화에 따라 제조한 실리카 나노다공체의 기공크기분포, 기공부피, 비표면적, 형상의 특성을 관찰하였다. 반응온도 700 °C, 이송가스 1 l/min 조건에서 규산수용액의 농도 0.2, 0.5, 0.7 M로 변화하여 실험을 진행하였다. Figure 2의 FE-SEM 분석 결과 실리카 나노다공체는 구형의 형상이었다. FE-SEM 결과로는 분말의 표면에 존재하는 기공을 관찰할 수 없었으나, BJH분석을 통해서 기공의 존재 여부를 확인할 수 있었다. BJH 결과 제조한 실리카 나노다공체는 모든 농도조건에서 기공크기가 3.8 nm에서 기공이 가장 많이 존재함을 확인할 수 있었다(Figure 2). 또한 전구체인 규산수용액의 농도가 0.2, 0.5, 0.7 M로 높아질수록 기공의 부피가 0.43, 0.47, 0.49 cm³/g으로 증가하였고, 비표면적도 468, 558, 610 m²/g로 넓어지는 것을 알 수 있었다. 실리카 나노다공체 평균 입자 크기 역시 0.6에서 0.8, 0.9 μm로 점점 커지는 것을 확인 하였다. 이는 규산수용액 전구체 농도가 0.2, 0.5, 0.7 M로 높아짐에 따라 분무된 한 액적 내에 포함된 실리카 나노분말의 농도가 높아진다. 그 결과 액적 크기자체가 커지기 때문에 분무열분해 공정에 의해 제조된 실리카 나노다공체의 크기가 커지는 것으로 판단되었다. 또한 아래의 식에 의하여 실리카 나노다공체 크기 d_p 는 전구체의 농도 c_{pr} 로부터 계산할 수 있다(Messing et al., 1993, Jokanovic et al., 2004).

$$d_p = d_d \left(\frac{c_{pr} M_p}{\rho_p M_{pr}} \right)^{1/3}$$

여기서 d_d 는 액적 크기, M_p 는 입자의 분자 질량, ρ_p 는 입자 밀도, M_{pr} 는 전구체의 분자 질량을 나타낸다. 모든 조건에서 다른 변수는 동일하다는 가정하에 실리카 나노다공체 크기 d_p 와 전구체의 농도 c_{pr} 와의 상관 식으로 간단히 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d_{p,0}}{d_{p,2}} = \left(\frac{c_{pr,0}}{c_{pr,2}} \right)^{1/3}$$

규산수용액 농도가 0.2에서 0.7 M로 증가할 때 예상되는 이론 값 입자크기의 비율은 1.5이다. 우리가 측정한 실리카 나노다공체 크기는 0.6 μm에서 0.9 μm로 증가했으며 이 비율도 1.5를 나타내므로 이론 값과 측정 값이 잘 일치한다.

일정한 조건(규산수용액 농도: 0.5 M, 이송가스 유량: 1 l/min)에서 반응기 온도를 600, 700, 800 °C로 변화시키며 생성된 실리카 나노다공체의 기공분포와 비표면적, 기공크기, 형상을 조사하였다. FE-SEM 분석을 통해 실리카 나노다공체는 전체적으로 구형 형상을 확인하였다(Figure 3). 기공크기는 3.8 nm에서 대부분 분포하고 있었고 반응온도에 따라 제조한 실리카 나노다공체간의 기공크기 변화는 없었으며, 이러한 결과는 규산수용액 농도에 따라 실험하여 얻은 결과 값과 유사하다. 반응온도 600, 700, 800 °C 조건에서 비표면적 값은 562, 558, 550 m²/g이고, 기공부피는 0.47, 0.47, 0.46 cm³/g을 각각 나타내었다. 이 결과로부터 본 실험에서 수행한 반응온도의 실험범위 600, 700, 800 °C는 미세 액적의 건조 속도와 실리카 나노다공체의 형상 및 크기에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 확인할 수 있었다.

규산수용액 농도 0.5 M과 반응기 온도 700 °C, 이송가스유량 1 l/min으로 고정하고 규산수용액에 유기주형인 Urea, PEG를 첨가하여 이에 따라 생성되는 실리카 나노다공체의 기공크기와 기공부피에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 첫 번째 첨가물질로 Urea를 사용하여 Urea/규산수용액의 비율을 0.1, 1의 물 비율로 실험을 진행하였다. FE-SEM 분석결과 모든 조건에서 구형의 형상을 보였다. 각각의 조건에서 비표면적은 613, 596 m²/g, 기공부피는 0.49, 0.50

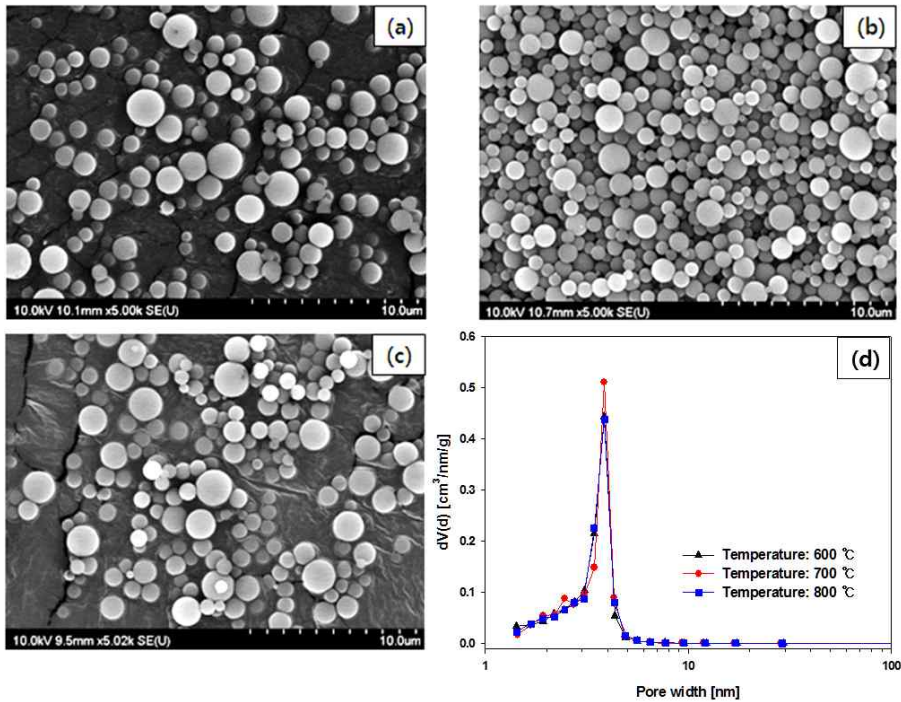


Figure 3. FE-SEM images (a, b, c) and pore size distributions (d) of the nanoporous SiO₂ particles prepared at different operating temperatures of 700 (a), 800 (b) and 900 °C (c) (silicic acid: 0.5 M, carrier gas flow rate: 1 l/min).

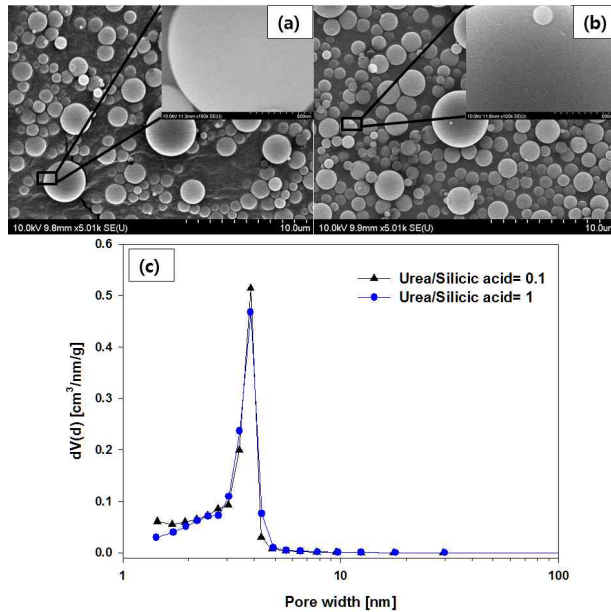


Figure 4. FE-SEM images (a, b) and pore size distributions (c) of the nanoporous SiO₂ particles prepared at different molar ratios of silicic acid/urea of 0.1 (a) and 1 (b) (silicic acid: 0.5 M, operating temperature: 700 °C, carrier gas flow rate: 1 l/min).

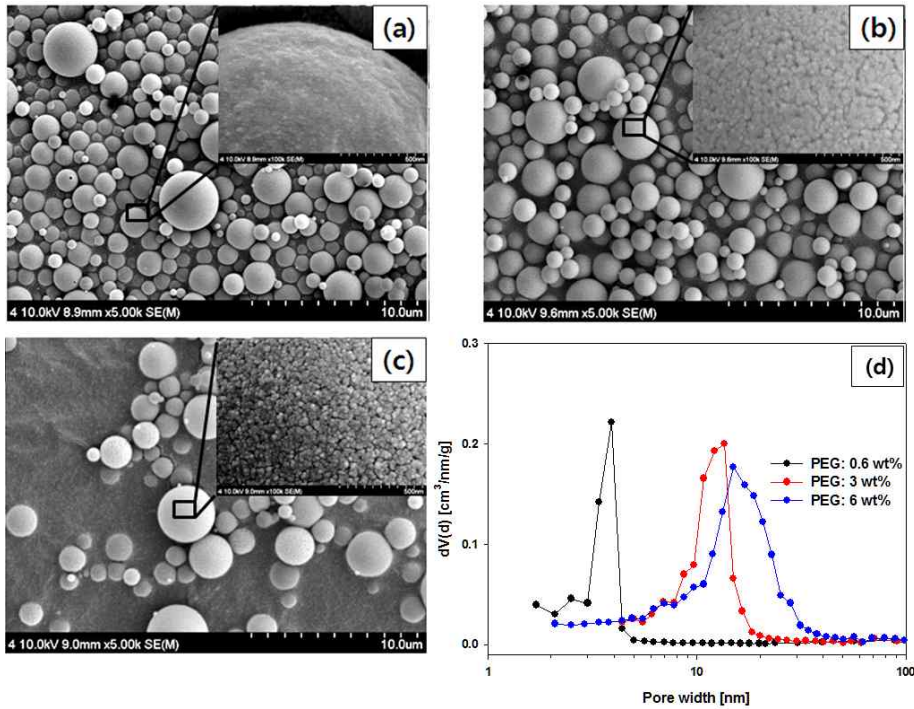


Figure 5. FE-SEM images (a, b, c) and pore size distributions (d) of the nanoporous SiO₂ particles prepared at different concentrations of PEG of 0.6 (a), 3 (b) and 6 wt% (c) (silicic acid: 0.5 M, operating temperature: 700 °C, carrier gas flow rate: 1 l/min).

cm³/g으로 나타내었으며 이 결과는 두 조건간에 비교하였을 때 큰 차이가 없었다(Figure 4). 이때 제조된 실리카 나노다공체의 평균 입자크기는 기존에 Urea를 첨가하지 않고 제조된 실리카 나노다공체와 비교하였을 때 0.8 μm 에서 1.7 μm로 증가하였다. 이러한 결과는 Urea가 실리카 콜로이드 용액에 첨가되어 실리카 나노다공체가 제조되는 경우에 Glass layer를 형성하게 되고, 실리카 나노다공체 제조 시 Urea가 규산수용액과 함께 고온에서 열분해를 발생하여 실리카 나노다공체의 표면의 기공크기에 영향을 끼친 것으로 판단된다(Kim et al., 2005).

또 다른 유기주형 물질로써 PEG를 사용하여 규산수용액 농도 0.5 M, 반응기 온도 700 °C, 이송가스유량 1 l/min 조건 하에서 실리카 나노다공체를 제조하였다. 이때 PEG 농도는 0.6, 3, 6 wt%로 변화시켰고 계면활성제인 Tween 20을 6:5 (PEG:Tween20)의 비율로 첨가하여 농도에 따라 생성되는 다공체 분말의 비표면적, 기공크기, 기공크기분포, 형상을 관찰하였다. 주입된 PEG 농도가 0.6, 3, 6 wt%로 증가

함에 따라 생성된 실리카 나노다공체의 비표면적은 528, 554, 566 m²/g으로 증가하였고, 기공 부피는 0.60, 1.22, 1.65 cm³/g으로 커지는 것을 확인하였다(Figure 5). 특히 평균 기공크기가 PEG 농도에 따라 3.8 nm에서 18.0 nm까지 약 5배가량 커지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 PEG가 실리카 콜로이드 용액에 첨가되어 실리카 나노다공체로 제조 시 고온에서 PEG가 제거되면서 실리카 나노다공체의 미세기공을 효과적으로 확보한 것으로 판단된다(Park et al., 2003). FE-SEM 분석결과 PEG 농도가 낮을 때는 실리카 나노다공체의 표면이 매끄럽고 기공이 육안으로 확인이 되지 않으나, PEG 농도가 높아짐에 따라 실리카 나노다공체의 표면에서 많은 미세기공이 관찰되었으며 그 수가 증가하는 것을 볼 수 있다(Figure 5). 이로부터 첨가된 PEG 농도를 조절함으로써 다양한 크기의 미세기공을 갖는 실리카 나노다공체가 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 규산수용액 농도 0.5 M에서 유기주형을 넣지 않았을 때 기공부피는 0.47 cm³/g를 나타냈고, 유기주형인

Urea와 PEG를 첨가했을때 0.50 cm³/g과 1.65 cm³/g로 각각 증가하는 경향을 보였다. 이로부터 첨가된 유기주형을 조절 함으로써 다양한 크기의 미세기공을 갖는 실리카 나노다공체가 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

분무열분해 공정을 이용하여 규산수용액으로부터 전구체의 농도, 반응온도, 첨가물질의 변화하여 다양한 미세기공을 갖는 실리카 나노다공체를 성공적으로 제조하였다. 실리카 나노다공체는 구형 형상이었으며, 전구체 농도 0.2에서 0.7 M로 증가할 수록 실리카 나노다공체의 비표면적과 입자크기가 468에서 610 m²/g, 0.6에서 0.9 μm로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 본 실험에서 수행한 반응온도의 실험범위는 실리카 나노다공체의 형상 및 크기에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 확인하였다. 또한 규산수용액에 첨가물질로서 Urea가 첨가된 경우에는 기공크기와 기공부피에서 큰 변화는 나타나지 않았지만 첨가물질로서 PEG를 사용한 경우에 PEG의 농도가 0.6에서 6 wt%로 높아질수록 미세기공부피와 크기가 0.60에서 1.65 cm³/g, 3.8에서 18.0 nm로 확대되는 것을 알 수 있었다. 이로부터 실리카 나노다공체의 다양한 분말 특성을 기공크기와 분말의 특성, 기공의 부피는 첨가물질과 시작물질의 농도에 따라 그 특성을 조절할 수 있었으며, 본 연구에서 제조한 실리카 나노다공체는 필터나 촉매체 등 기능성 소재로 사용가능하고 효과적인 약물방출 조절물질로 활용이 가능한 중요한 소재로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌 탑 환경기술개발사업 중 유용자원 재활용 기술개발사업단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다
(과제번호: R2-05_2016002220002).

Reference

- Datka, J., Kukulska-Zajac, E., Kobyzewa, W. (2005). The activation of acetylene by Cu⁺ ions in zeolites studied by IR spectroscopy, The activation of acetylene by Cu⁺ ions in zeolites studied by IR spectroscopy, *Catalysis Today*, 101, 123-129.
- Ehrman, S.H., Friedlander, S.K., Zachariah, M.R. (1998). Characteristics of SiO₂/TiO₂ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame, *Journal of Aerosol Science*, 29, 687-706.
- Giesche, H. (1994). Synthesis of monodispersed silica powders I. particle properties and reaction kinetics, *Journal of the European Ceramic Society*, *Journal of the European Ceramic Society* 14, 189-204.
- Holister, P., Roman, C., Harper, T. (2003). Nanoporous materials, *Cientifica*, 1, 15.
- Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M. (1998). Porous materials process technology and applications, *Materials Technology Series*.
- Jang, H.D. (2001). Experimental study of synthesis of silica nanoparticles by a bench-scale diffusion flame reactor, *Powder Technology*, 119, 102-108.
- Jang, H.D., Chang, H., Suh, Y., Okuyama, K. (2006). Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate by the flame spray pyrolysis, *Current Applied Physics*, 6, e110-e113.
- Jokanovic, V., Spasic, A.M., Uskokovic, D. (2004). Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 342-352.
- Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H., Yamamoto, K. (2000). Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method, *Biomaterials*, 21, 393-398.
- Kim, K.D., Choi, K.Y., Yang, J.W. (2005). Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254, 193-198.

- Kukulska-Zajac, E., Datka, J. (2008). The IR studies of the interaction of organic molecules with Ag^+ ions in zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, 49-57.
- LeVier, R.R., Harrison, M.C., Cook, R.R., Lane, T.H. (1995). What is silicon, *Journal of Clinical Epidemiology*, 48, 513-517.
- Mädler, L., Kammler, H.K., Mueller, R., Pratsinis, S.E. (2002). Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 33, 369-389.
- Messing, G.L., Zhang, S.C., Jayanthi, G.V. (1993). Ceramic powder synthesis by spray-pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 2707-2726.
- Park, J.H., Oh, C., Shin, S.I., Moon, S.K., Oh, S.G. (2003). Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 107-114.
- Pratsinis, S.E., Mastrangelo, S.V.R. (1989). Material synthesis in aerosol reactors, *Chemical Engineering Progress*, 85, 62-66.