

# 오일 양이 최소화된 물/오일 에멀전을 통한 구형 마이크로 크기 실리카 합성

표은지 · 차연아 · 강동균\* · 권기영<sup>†</sup>

경상대학교 화학과, \*자이언트케미칼  
(2020년 10월 8일 접수, 2020년 10월 28일 수정, 2020년 11월 2일 채택)

## Preparation of Spherical Silica by Water/oil Microemulsion with Minimal Oil Content

Eunji Pyo, Yeona Cha, Donggyun Kang\* and Ki-Young Kwon<sup>†</sup>

Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea

\*GIANT CHEMICAL, Yangsan 50567, South Korea

(Received October 8, 2020; Revised October 28, 2020; Accepted November 2, 2020)

### 초 록

W/O 에멀전을 통해 구형의 실리카를 합성하는데 있어서 오일의 양을 최소화하는 연구를 수행하였다. 물유리 283 g에 오일로서 헥산을 최소한으로 20~60 mL 사용하여 구형의 실리카가 합성됨을 확인하였다. 실리카의 크기는 오일의 양에 의존하였으며, 오일의 양이 증가함에 따라서 실리카 입자의 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 합성된 구형 실리카의 비표면적을 BET법을 통해 측정해본 결과 186~230 m<sup>2</sup>/g 값을 확인하였다. XRF 분석으로부터 90% 이상이 SiO<sub>2</sub>임을 확인하였으며, 물유리 사용으로 인한 나트륨이 3.27~4.5 wt. %의 불순물로 함유되어 있었다. 본 연구에서 제조한 구형의 실리카는 Si의 전구체를 공업용 규산나트륨 용액을 사용함과 더불어 최소한의 헥산과 비이온계면활성제를 통하여 만들어졌기 때문에 대량 합성 및 상업화에 최적화되어 있는 조건이라고 판단된다.

### Abstract

We prepared spherical silica by minimizing the amount of oil through water/oil (W/O) emulsion. The spherical silica was successfully synthesized by using 20 to 60 mL of hexane as an oil for 283 g of water glass. The size of silica was dependent on the amount of oil where the size of silica particles increased as the amount of oil increased. The specific surface areas of samples measured using the BET method were 186 to 230 m<sup>2</sup>/g. X-ray fluorescence (XRF) analysis results showed that the SiO<sub>2</sub> content was more than 90% while sodium was 3.27~4.5 wt. %. The spherical silica prepared in this study could be optimized for mass synthesis and commercialization because the industrial sodium silicate solution was used as a precursor of Si as well as the minimum amounts of hexane and nonionic surfactant were employed.

**Keywords:** Silica, W/O emulsion, Hexane, Sodium silicate, Nonionic surfactant

## 1. 서 론

실리카는 기능성 화장품, 제약, 전자제품, 식품 및 페인트 산업에 있어서 필수불가결한 재료로 널리 사용되어 왔다[1-3]. 실리카 입자의 물성은 크기와 형태에 의해서 상당부분 의존하기 때문에 나노에서 마이크로미터 단위의 다양한 형태의 실리카의 합성 방법이 활발하게 연구되어지고 있다. 특히 구형의 실리카는 경화제, 접착제, 점성이 제어된 표면특성 조절제 등의 소재로서 활용되어 왔으며, 연마제, 표면 흡착제 또는 촉매의 지지체 등의 재료로 응용되어져 왔다[4-7]. 이러한 구형실리카를 제조하기 위해서 용액 상에 에멀전을 이용한 방법이 가

장 널리 적용되고 있다[8-14].

구형의 실리카 입자의 합성 방법으로 가장 널리 알려져 있는 방법은 Stöber법[15]으로 실리카 전구체로 사용된 tetraethyl orthosilicate (TEOS)가 용매에서 가수분해되면서 실리카 나노 입자를 생성시키는 방법이다[16-20]. 그리고 다른 방법으로는 규산나트륨 용액(Sodium silicate, Na<sub>2</sub>O · xSiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)을 에멀전으로 제조하여 실리카를 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, TEOS에 비하여 규산나트륨 용액이 가격이 매우 저렴하므로 규산나트륨 용액을 전구체로 사용하는 합성방법은 산업적으로 중요하다. 규산나트륨 용액을 이용한 구형 실리카 입자의 제조는 계면활성제와 침전제의 종류에 따라서 크기, 형태 및 물성의 제어에 대한 연구가 다수 보고되었다[21-23].

본 연구에서는 W/O (water in oil) 마이크로 에멀전 방법을 통하여 구형의 실리카를 합성하였다. 분포도가 향상된 1.5~3 μm 크기의 구형의 실리카를 제조하였다. 이를 제조하기 위하여 Si의 원료로서는 값싼 규산나트륨 용액(Na<sub>2</sub>O · xSiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)을 사용하였다. 그리고 오일 상

<sup>†</sup> Corresponding Author: Gyeongsang National University,  
Department of Chemistry and RINS, Jinju 52828, South Korea  
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

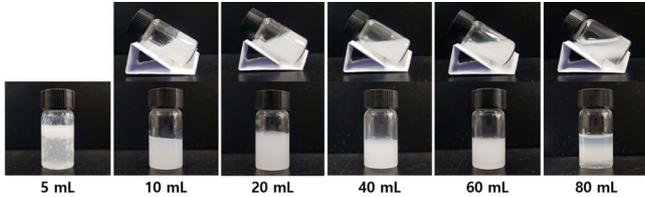


Figure 1. Images showing the stability of the emulsions depending on amount of hexane.

으로서 가장 광범위하게 사용되는 비극성 용매인 헥산을 사용하였다. 또한 규산나트륨 용액(283 g) 대비 비이온계면활성제 2 g으로 소량 첨가하였고 특히, 헥산의 양을 10~60 mL로 최소화하였다. 기존의 연구에서는 W/O에멀전 제조 시 물상과 오일상의 비가 1 : 1, 0.67 : 0.33 (2 : 1), 1 : 9등으로 사용하였으나[24-26], 본 연구에서는 물상과 오일상의 비율이 약 28 : 1, 14 : 1, 7 : 1, 4.7 : 1으로 매우 소량의 오일을 사용하여 구형 실리카 합성에 적합한 W/O 에멀전을 형성하였다. 다른 합성방법과 비교하였을 때, 본 연구자가 고안한 합성법은 물유리 대비 헥산의 양이 최소한으로 사용된 것으로서 대량 합성 및 상업화에 적합하다고 판단된다.

## 2. 실험

구형실리카를 제조하기 위해서 규산나트륨 용액( $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2$  함량 28%, 공업용 3호)을 47.7%의 농도로 물로 희석하였다. 47.7% 규산나트륨 용액 283 g에 오일상으로서 헥산(5, 10, 20, 40, 60, 80 mL)을 사용하여 비이온계면활성제 2 g과 혼합한 후 희석한 규산 나트륨 용액에 첨가하여 호모믹서(MTOPS<sup>®</sup>, HM1200D)를 통해 에멀전화하였다. 이때 호모믹서의 교반속도는 4000 rpm으로 5 min 동안 유지하여 W/O 에멀전을 제조하였다.

침전제로는 중탄산암모늄( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )을 사용했다. 중탄산암모늄 10 g을 100 mL 물에 녹여준 뒤, 규산나트륨 에멀전에 서서히 첨가하였다. 반응을 진행시켜 완전한 실리카 침전을 유도하기 위해서 5.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액을 첨가해준 뒤, 75 °C 온도에서 30 min 동안 150 rpm으로 교반하였다. 반응이 종결된 후, 감압여과를 통해 침전물을 얻었으며 침전물은 물로 세척하였다. 이후 105 °C 오븐에서 건조하여 시료를 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

W/O 에멀전 방법을 통하여 실리카 입자를 제조할 경우 구형의 입자가 생성되며, 입자 형성 시 영향을 주는 요인으로는 물유리의 농도, 물과 오일의 비율, 계면활성제의 양, 교반속도 등에 영향을 받는다 [9,11,27]. 본 연구에서는 계면활성제 양과 호모믹서의 속도는 동일한 조건에서 오일상으로 사용된 헥산의 양을 조절하여 에멀전을 제조하였다.

실리카를 합성하기 전에 규산나트륨 용액과 헥산의 양(5, 10, 20, 40, 60, 80 mL + 비이온계면활성제 2 g)에 따른 에멀전의 안정성을 확인하였다(Figure 1). 헥산의 양이 5 mL일 때는 균일한 에멀전이 형성되지 아니하고 층분리가 생성되었다. 그러나 헥산의 양이 10~60 mL로 첨가되었을 때는 균일한 에멀전이 층 분리 없이 형성되는 것을 확인하였다. 하지만, 헥산의 양이 80 mL 이상일 때는 또다시 층분리가 일어남을 확인하였다. 특히, 헥산의 양이 10 mL일 때 점성이 매우 강한 젤과 같은 성질을 띠는 것을 용액을 기울여서 확인하였다. 이러한 성

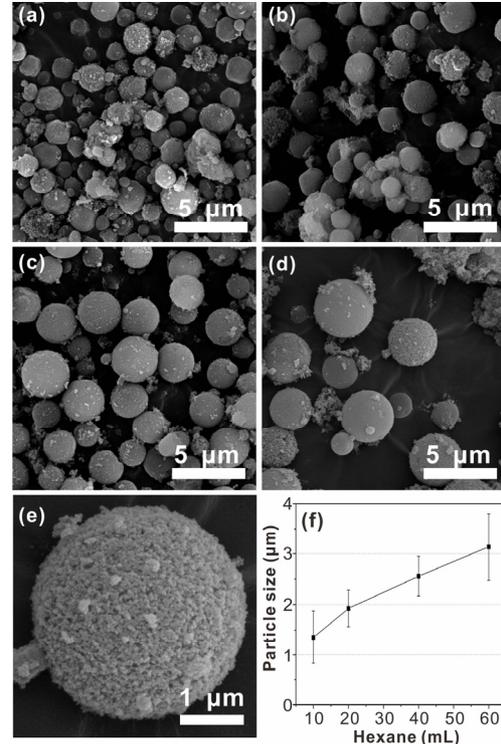


Figure 2. SEM images of spherical silica particles. The amount of hexane (a) 10 mL, (b) 20 mL, (c) 40 mL, (d) 60 mL, (e) Magnification of silica particle, (f) comparison of silica particles size.

질은 헥산의 양이 증가할수록 젤의 형태가 다시 일반적인 용액 형태로 전환됨을 확인하였다. 이렇게 형성된 에멀전은 오일상과 물상의 층분리 없이 일주일 이상 안정성을 유지하는 것을 확인하였다.

헥산의 양에 따른 에멀전 제조하고, 물유리를 첨가하여 실리카를 합성하였다. 그리고 합성된 실리카의 형태를 scanning electron microscopy (SEM, TESCAN, S8000)으로 분석하였다[Figure 2(a)-(d)]. 헥산의 양에 관계없이 실리카의 형태는 구형으로 만들어졌으며, 헥산 양이 증가하면서 실리카의 평균 입자 크기도 1.35 (±0.53), 1.93 (±0.36), 2.56 (±0.39), 3.13 (±0.66) µm로 증가하는 것을 확인하였다[Figure 2(f)]. 이러한 결과를 통해 오일상으로 사용된 헥산의 양이 실리카 입자의 크기에 영향을 주는 요소임을 확인하였다. 또한, 오일상이 증가할 때 실리카의 입자 크기도 증가하는 현상이 나타났는데, 오일상이 증가할 때 에멀전 액적의 크기가 커지고 안정해지기 때문이다[27]. 실리카를 고배율로 관찰해보면 표면이 거친 형태로 존재하였다. 이는 일반적으로 실리카 합성 시 표면적이 매우 큰 다공성의 실리카 입자로 생성되는 것이라고 생각된다[Figure 2(e)].

Brunauer-Emmett-Teller (BET) plot을 통하여 입자의 평균 크기를 확인하였다. 헥산의 양이 증가할수록 실리카 표면에 흡착된 부피와 비표면적 값이 감소하는 것을 확인하였다[Figure 3(a)]. 그리고 헥산의 양에 관계없이 합성된 실리카는 180 m<sup>2</sup>/g 이상의 매우 큰 비표면적을 나타냈다. 이는 앞서 거친 표면의 다공성의 SEM 이미지와 잘 일치하는 결과이다. 그리고 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) plot을 통하여 10, 20, 40, 60 mL의 헥산을 첨가한 실리카의 pore 지름이 각각 12.24, 16.06, 16.06, 16.06 nm으로 나타나는 것을 확인했다[Figure 3(b)].

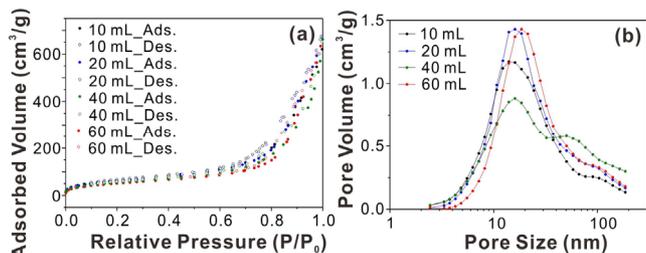
Table 2는 X-ray fluorescence (XRF, Bruker AXS, S8 TIGER) 통한 실리카 샘플의 조성을 나타냈다. 헥산의 양에 따른 Si의 함량을 분석

**Table 1. Adsorption Volume and Specific Surface Area of Silica**

Hexane (mL)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> /g)
10	53.248	231.76
20	50.692	220.64
40	45.701	198.91
60	42.884	186.65

**Table 2. XRF of Spherical Silica Particles**

Hexane (mL)	Si (wt. %)	Na (wt. %)	SiO <sub>2</sub> (wt. %)
10	43.13	3.27	92.27
20	43.10	3.42	92.20
40	43.14	3.64	92.29
60	42.95	4.51	91.89



**Figure 3. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) BJH pore size distribution of spherical silica.**

해본 결과, 헥산의 양에 관계없이 Si의 함량이 약 43 wt.%로 유사한 값을 가지는 것을 확인했고, SiO<sub>2</sub> 함량은 약 92 wt.% 값을 가지는 것을 확인했다. XRF결과를 통하여 헥산의 함량이 실리카를 제조할 때 성분비에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. Si함량 다음으로 높은 원소는 Na (약 3.2 wt. %)이었으며, 규산나트륨 용액에 과량으로 존재하는 NaOH로부터 제거되지 않은 Na<sup>+</sup> 이온이 존재하기 때문이라 생각된다. 이는 실리카 제조 후 물을 이용하여 여러 차례 세척을 통하여 Na<sup>+</sup>를 제거한다면 SiO<sub>2</sub>의 함량이 더 높은 고순도의 실리카를 제조할 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 규산나트륨 용액과 헥산, 비이온계면활성제를 이용하여 W/O 에멀전 제조 후 구형의 실리카를 합성하였다. 특히, 헥산의 양이 최소화로 사용되는 조건을 통하여 안정한 형태의 W/O 마이크로 에멀전을 형성하였으며, 헥산의 양에 따라서 구형실리카의 크기도 제어됨을 확인하였다. 그리고 모든 샘플의 조성도 XRF를 통하여 일정한 함량을 가지는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 에멀전 합성 방법은 1) Si 화학종으로는 값이 저렴한 물유리를 사용하고 2) 최소한의 헥산을 사용하여 에멀전을 제조하는 장점을 가지고 있어 대량 합성 및 상업화에 적합하다고 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 2019년 교육부의 재원으로 지역대학우수과학자지원사업

(NRF-2019R111A3A01059837)와 2020년도 교육부의 재원으로 한국 기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구임(2019R1A6C1010042).

#### References

1. F. Rancan, Q. Gao, C. Graf, S. Troppens, S. Hadam, S. Hackbarth, C. Kembuan, U. Blume-Peytavi, E. Rühl, J. Lademann, and A. Vogt, Skin penetration and cellular uptake of amorphous silica nanoparticles with variable size, surface functionalization, and colloidal stability, *ACS Nano*, **6**, 6829-6842 (2012).
2. D. Napierska, L. C. J. Thomassen, D. Lison, J. A. Martens, and P. H. Hoet, The nanosilica hazard: Another variable entity, *Part. Fibre Toxicol.*, **7**, 39 (2010).
3. A. Rahman, D. Seth, S. K. Mukhopadhyaya, R. L. Brahmachary, C. Ulrichs, and A. Goswami, Surface functionalized amorphous nanosilica and microsilica with nanopores as promising tools in biomedicine, *Naturwissenschaften*, **96**, 31-38 (2009).
4. R. Van Grieken, J. Aguado, M. J. López-Muoz, and J. Marugán, Synthesis of size-controlled silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148**, 315-322 (2002).
5. R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic, Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **43**, 13-26 (2003).
6. Y. Han, G. Hwang, H. Kim, B. Z. Haznedaroglu, and B. Lee, Amine-impregnated millimeter-sized spherical silica foams with hierarchical mesoporous-macroporous structure for CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.*, **259**, 653-662 (2015).
7. C. Lu, F. Su, S. C. Hsu, W. Chen, H. Bai, J. F. Hwang, and H. H. Lee, Thermodynamics and regeneration of CO<sub>2</sub> adsorption on mesoporous spherical-silica particles, *Fuel Process. Technol.*, **90**, 1543-1549 (2009).
8. T. Jesionowski, Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium, *Powder Technol.*, **127**, 56-65 (2002).
9. J. H. Park, C. Oh, S. I. Shin, S. K. Moon, and S. G. Oh, Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, **266**, 107-114 (2003).
10. J. Esquena, T. F. Tadros, K. Kostarelos, and C. Solans, Preparation of narrow size distribution silica particles using microemulsions, *Langmuir*, **13**, 6400-6406 (1997).
11. S. G. Lee, Y. S. Jang, S. S. Park, B. S. Kang, B. Y. Moon, and H. C. Park, Synthesis of fine sodium-free silica powder from sodium silicate using w/o emulsion, *Mater. Chem. Phys.*, **100**, 503-506 (2006).
12. B. P. Binks and S. O. Lumsdon, Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica, *Langmuir*, **16**, 2539-2547 (2000).
13. D. G. Kang, K. D. Kim, and H. T. Kim, Silica nanoparticles prepared by W/O microemulsion Method at Acid/Base Conditions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 500-504 (2000).
14. J. H. Park, S. C. Chung, C. Oh, S. I. Shin, S. S. Im, and S. G. Oh, Preparation and size control of spherical silica particles using W/O emulsion, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 502-508 (2002).
15. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface*

- Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
16. A. K. Van Helden, J. W. Jansen, and A. Vrij, Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 354-368 (1981).
  17. J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, and G. Q. Lu, Extension of the stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5947-5951 (2011).
  18. T. Nakamura, M. Mizutani, H. Nozaki, N. Suzuki, and K. Yano, Formation mechanism for monodispersed mesoporous silica spheres and its application to the synthesis of core/shell particles, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093-1100 (2007).
  19. D. Niu, Z. Ma, Y. Li, and J. Shi, Synthesis of core-shell structured dual-mesoporous silica spheres with tunable pore size and controllable shell thickness, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15144-15147 (2010).
  20. T. Suteewong, H. Sai, R. Cohen, S. Wang, M. Bradbury, B. Baird, S. M. Gruner, and U. Wiesner, Highly aminated mesoporous silica nanoparticles with cubic pore structure, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 172-175 (2011).
  21. B. L. Newalkar and S. Komarneni, Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions: Effect of salt addition, *Chem. Mater.*, **13**, 4573-4579 (2001).
  22. B. Knoblich and T. Gerber, The arrangement of fractal clusters dependent on the pH value in silica gels from sodium silicate solutions, *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 81-87 (2001).
  23. J. M. Kim and G. D. Stucky, Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers, *Chem. Commun.*, **13**, 1159-1160 (2000).
  24. B. R. Midmore, Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion, *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 352-359 (1999).
  25. J. H. Park, S. Y. Bae, and S. G. Oh, Fabrication of hollow silica microspheres through the self-assembly behavior of polymers in W/O emulsion, *Chem. Lett.*, **32**, 598-599 (2003).
  26. S. Yun, H. Luo, and Y. Gao, Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: Rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties, *RSC Adv.*, **4**, 4535-4542 (2014).
  27. S. C. K. H. C. Park, The characteristic control of spherical silica particle using by W/O type emulsion(1), *J. Korean Oil Chemist. Soc.*, **23**, 1-11 (2006).

#### Authors

Eunji Pyo; M.Sc., Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea; eunji2684@gnu.ac.kr  
 Yeona Cha; B.S., Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea; yoona20@naver.com  
 Donggyun Kang; M.Sc., GIANT CHEMICAL, Yangsan 50567, South Korea; seawardsol@naver.com  
 Ki-Young Kwon; Ph.D., Professor, Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea; kykwon@gnu.ac.kr