

## 졸-겔 법에 의한 단분산 구형 실리카입자 형성에 대한 합성조건 및 전해질의 영향

윤호성<sup>†</sup> · 황운연\* · 박형상\*

한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

\*서강대학교 화학공학과

(1995년 7월 1일 접수, 1996년 4월 22일 채택)

## Effects of Synthetic Conditions and Electrolytes on the Formation of Monodispersed Spherical Silica Particles Prepared by the Sol-Gel Method

Ho-Sung Yoon<sup>†</sup>, Un-yeon Hwang\* and Hyung-Sang Park\*

Division of Minerals Utilization & Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

\*Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

(Received 1 July 1995; accepted 22 April 1996)

### 요 약

본 연구에서는 졸-겔 공정에서 여러 변수( $[\text{NH}_3]$ ,  $T$ ,  $r$  [ $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  molar ratio])들이 가수분해와 축합중합반응 그리고 최종 실리카입자 크기에 미치는 영향과 전해질첨가에 따른 최종 실리카입자 크기 변화를 고찰하였다. 본 연구조건에서  $[\text{NH}_3]$ 와  $r$ 의 증가는 가수분해와 축합중합반응을 촉진시킨다. 가수분해와 축합중합반응의 활성화에너지는 5.78 그리고 3.34 kcal/mol 이었다.  $[\text{NH}_3]$ 와  $r$ 의 증가는 최종 입자 크기를 증가시키나, 물 농도가  $r=20$ 일 때는 10일 때와 비교하여 오히려 입자 크기가 감소하였으며, 온도의 증가는 입자의 크기를 감소시켰다. 용액내 염첨가에 의한 반응속도상수는 큰 영향을 받지 않으나, 최종 실리카입자의 크기는 증가하였으며, 따라서 용액내 염의 첨가는 화학적인 작용보다는 물리적인 작용에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 염의 종류를 변화시키면서 얻은 최종 실리카입자는 LiCl, NaCl 그리고 KCl 순으로 전기 이중층 내에서의 대이온농도 증가에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 따라서 전해질에 대한 본 연구결과에 의하면, 전해질의 농도와 전해질의 이동도가 클수록 최종 실리카입자의 크기는 증가하며, 이러한 결과는 콜로이드 용액내  $\kappa$  (Debye-Huckel constant)값의 증가는 응집체를 이루는 미세입자의 크기를 감소시키고 최종 입자(응집체) 크기는 증가시킨다는 DLVO 이론에 잘 부합됨을 알 수 있다. 또한 응집메커니즘에 의하여 얻은 미세입자와 최종입자 크기의 상관관계로부터, 본 연구결과는 핵생성에 의하여 생성된 미세입자의 응집에 의하여 실리카입자가 성장하는 것을 알 수 있다.

**Abstract**—The effects of reaction parameters such as  $[\text{NH}_3]$ ,  $r$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  molar ratio) and temperature on hydrolysis, condensation and final silica particles, and the effects of electrolyte addition on the change of final silica particle sizes in the sol-gel process were investigated. In our experimental conditions, the increment of  $[\text{NH}_3]$  and  $r$  accelerates the hydrolysis and condensation and increases the particle size. But particle size decreases when  $r=20$  as compared to when  $r=10$ . The activation energies of hydrolysis and condensation are 5.78 and 3.34 kcal/mol, respectively, and the increase of the temperature decreases the particle size. The addition of salt to solutions does not affect the reaction rates, but increases the final silica particle sizes. The increase of the electrolyte concentration and the number of counter ions in electric double layer increase the final silica particle sizes due to the mobility of the counter ions in LiCl, NaCl and KCl. These results are quite compatible with DLVO theory in which the increase of  $\kappa$  (Debye-Huckel constant) decreases primary particle size and increases final particle size. Correlating primary particle sizes to final particle sizes obtained by the aggregation growth mechanism shows that the final particles grow through the aggregation of primary particles.

**Key words:** Sol-gel Method, Silica Particle, Hydrolysis, Condensation, Aggregation

### 1. 서 론

단분산 입자들로 구성된 분말(powder)은 촉매, 세라믹, 염료, 제약 그리고 사진 유화 등에서 매우 유용하게 사용된다. 이러한 단분산

입자들을 형성시키는 방법 중의 하나가 '졸-겔 공정'에 의한 제조방법이다[1]. 졸-겔 공정은 출발물질의 반복적 가수분해와 축합중합반응을 통하여 저온의 용액내에서 미세고체입자의 콜로이드 현탁액 상태인 졸을 형성시키며, 연속적인 축합중합반응을 거쳐 겔을 형성

시키는 공정으로서, 저온공정의 특성에 기인하여 고순도의 산화물, 산화물 제조에 따른 낮은 소성온도 그리고 각 성분의 균일한 분포 등 많은 장점을 가지고 있으며, 특히 분말제조 경우에 있어서 입자의 크기와 형태 등의 조절이 용이한 장점을 가지고 있다[1]. 사용되는 출발물질은 여러 리간드에 의하여 둘러싸여 있는 금속 또는 준금속으로 이루어져 있으며, 일반적으로 출발물질에 대한 필수조건은 반응매질에 용해될 수 있어야 하며, 공정에 참여할 수 있도록 충분한 반응성이 있어야 한다[2].

졸-겔 공정에 의한 합성조건 변화에 따라 fiber, films, mono-dispersed spheres 등 여러 구조의 생성물을 얻을 수 있다[3-6]. 이러한 결과들에 의하면 낮은 r(H<sub>2</sub>O/Si molar ratio)값을 갖는 산화물화 반응은 약하게 가지(branch)결합하는 그물결합구조의 용액을 형성하며, 반면에 큰 r값을 갖는 염기 촉매화반응에서는 축합중합이 더욱 진행된 입자형태의 결합구조를 함유하는 용액을 형성한다고 알려져 있다. 즉 졸-겔 공정을 통한 실리카 구조의 변화는 가수분해와 축합중합반응을 결정하는 매개변수들의 상관관계라고 볼 수 있다.

졸-겔 공정에 의한 실리카입자 제조에 대한 본 연구 이전의 연구 결과에 의하면[7], 촉매로 암모니아([NH<sub>3</sub>]=1.5-3.0 mol/l)를 사용시 r(H<sub>2</sub>O/Si molar ratio=4-20)의 조건하에서의 생성물은 단분산 형태의 실리카 분말을 얻을 수 있었으며, 가수분해가 연속단계이고 알코올을 형성하는 축합중합보다는 물을 형성하는 축합중합이 지배적으로 일어남을 알 수 있었다. 또한 용매의 변화에 따라 출발물질(tetraethoxysilane)의 에스테르 교환반응이 일어나며, 이에 따른 결과로 발생하는 입체효과(steric effect)와 용매 분자량에 따른 OH<sup>-</sup> 이온을 용매화시키는 능력은 각 반응속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이 결과에 따르면 일반적으로 가수분해와 축합중합반응은 S<sub>N</sub>-2 반응(bimolecular nucleophilic substitution reaction)이고 용액의 성질에 따라 반응물의 이온화가 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 졸-겔 공정에 의한 단분산 구형 실리카입자를 제조함에 있어서, 반응조건 변화 및 용액내 전해질첨가에 따른 전해질의 농도와 종류가 실리카입자들의 형성특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. DLVO Theory

일정 크기의 콜로이드 입자들은 용액내 성질에 따른 표면전하에 의해서 확산이 잘 되는 경우(well dispersion)와 응집(aggregation)에 의하여 성장하는 경우가 있다. 확산이 잘 되는 입자들은 같은 전하로 하전되어 서로간의 반발력에 의해 안정한 상태를 유지한다. 그러나 입자들의 표면전하가 감소되면 입자들은 응집되어 초기의 분산 상태가 유지될 수 없다. 이러한 분산상태의 변화는 용액 성질에 따라 콜로이드 입자들 사이의 충돌에 의하여 일어나는데, 충돌에 의한 응집속도는 입자의 물리·화학적 상태(입자 크기, 표면에너지), 분산매의 조건(극성, 밀도, 점도, 온도) 등 많은 변수들에 의해 결정된다[8].

분자 사이에는 van der Waals의 힘에 의한 인력이 존재한다. Hamaker는 분자 집합체로 이루어진 입자들 사이에도 보편적인 인력이 존재하며, 그것은 분자간의 인력을 전부 더한 것이라고 생각하여 크기가 같은 두 입자 사이의 인력 에너지 V<sub>A</sub>에 관한 식을 다음과 같이 도출하였다[9].

$$V_A = -\frac{A_H a}{12h} \quad (1)$$

where, a : particle radius

h : distance between particles

A<sub>H</sub>: Hamaker constant

같은 종류의 전하로 하전된 입자들 사이에는 반발력이 작용하는데, 이러한 반발력은 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)에 의하여 계산된다. 구형 입자일 경우에 이 반발력의 에너지, V<sub>R</sub>은 다음과 같다[10].

$$V_R = \frac{\epsilon a \phi_s^2}{2} e^{-\kappa h} \quad (2)$$

where, ε : dielectric constant

φ<sub>s</sub>: partial surface potential

κ: Debye-Huckel constant

여기서 1/κ은 Debye-Huckel screening length라고 불리우며, κ는 다음과 같다[10].

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum C_i Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R_g T}} \quad (3)$$

where F : Faraday's constant

ε : dielectric constant of solvent

ε<sub>0</sub>: permittivity of vacuum

C<sub>i</sub>: concentration of counterions

Z<sub>i</sub>: valence of counterions

R<sub>g</sub>: radius of gyration

그러므로 DLVO 이론은 콜로이드 상태의 현탁액을 이루고 있는 입자들 사이의 인력과 반발력의 합에 의한 total pair interaction potential에 의해서, 입자의 확산과 응집에 대한 논의에 이용되어 왔다. 그러나 입자가 10 nm 이상일 경우에는 입자 표면에 얇은 막이 생성되는 용매화작용을 고려하여야 하며, 이것은 다음과 같이 표현할 수 있다[11].

$$V_s = \pi A_s l [2r_1 r_2 / (r_1 + r_2)] \exp[-(R_s - r_1 - r_2)/l] \quad (4)$$

where, l : the decay length

A<sub>S</sub>: preexponential factor

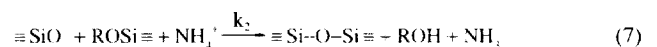
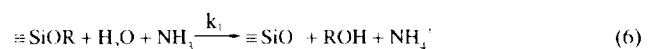
따라서 total pair interaction은 다음과 같다.

$$V = V_A + V_R + V_s \quad (5)$$

### 2-2. Conductivity of Solution

전도도(conductivity)는 이온화된 종(ionic species)의 활동도와 이동도의 값이다. 따라서 전도도는 이들 값의 변화를 추적하는데 이용될 수 있다. 만일 가수분해된 규산이 이온화되면, 이온화된 종의 이동도 변화에 기인하여 전도도의 변화가 기대된다. 결과적으로 [NH<sub>3</sub>]가 규산 그룹을 탈양성화시키면 이온화된 종이 증가하며, 이것은 용액내의 전도도를 증가시킨다. 따라서 전도도의 증가는 TEOS(tetraethoxysilane)의 가수분해된 종(silanol) 형성에 기인하며, 전도도의 감소는 축합중합에 의한 실록산 결합(siloxane bond)의 형성과 양성자가 첨가(protonated)된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 소멸에 기인할 수 있다.

졸-겔 공정에서 출발물질로부터 SiO<sub>2</sub>로의 전이과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].



where, ≡SiOR : silane

- $\equiv\text{SiO}$  : deprotonated silanol  
 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  : siloxane bond  
 $k_1$  : hydrolysis rate constant  
 $k_2$  : condensation rate constant

본 연구조건에서는 가수분해가 율속단계이고, 중합속도가 아주 빠르다. 따라서  $[\equiv\text{SiOH}]$ 의 탈양성화는 빠르기 때문에 전도도 변화를 통하여 관찰되는 반응속도는 가수분해와 축합중합을 나타내며, 다음과 같이 표현된다[12].

$$[\text{SiO}] = \{([\text{SiOR}]_0 - k_1/(k_2 - k_1)) \cdot \{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\} \quad (8)$$

따라서 식(8)로부터  $[\text{SiO}]$ 의 변화에 따른 용액내의 전도도변화는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\sigma(t) - \sigma_0 \propto \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \quad (9)$$

where,  $\sigma(t)$ : conductivity of colloidal solution at time  $t$

$\sigma_0$  : conductivity of colloidal solution at time  $t=0$

그러므로 식 (9)로부터 중합반응이 진행됨에 따라 용액내의 전도도 변화를 추적하므로써 각 반응속도상수를 구할 수 있다.

### 3. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 용매로서 에탄올(CARLO-EBBA, 98%)을, 그리고 출발물질로서 TEOS(tetraethoxysilane, MERCK Co., 99.5%)를 사용하였다. 촉매로서는 실리카입자 제조에 널리 사용되고 있는 암모니아를 사용하였으며, 전해질로는 LiCl(MERCK Co., 99.5%), NaCl(MERCK Co., 99.5%) 그리고 KCl(YAKURI PURE CHEMICAL Co., 99.5%)을 사용하였다. 가수 분해에 사용한 물은 증류수를 탈이온화하여 사용하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 이용한 실험장치도이다. 암모니아 기체를 수산화나트륨 펌프로 충전된 진조탑을 통하여 에탄올에 용해시킨 후, 암모니아가 포함된 에탄올, 물 그리고 순수한 에탄올을 적정 암모니아와 물의 양을 고려하여 항온조에 장착된 반응기에 혼합하였다. TEOS를 첨가하면 반응이 개시되며 반응이 진행됨에 따라 반응기에 장착된 전도도 측정 셀을 통하여 용액의 전도도변화를 측정하였다. 전해질의 영향을 고찰하기 위하여는 TEOS를 첨가하기 전에 전해질을 첨가하였다.

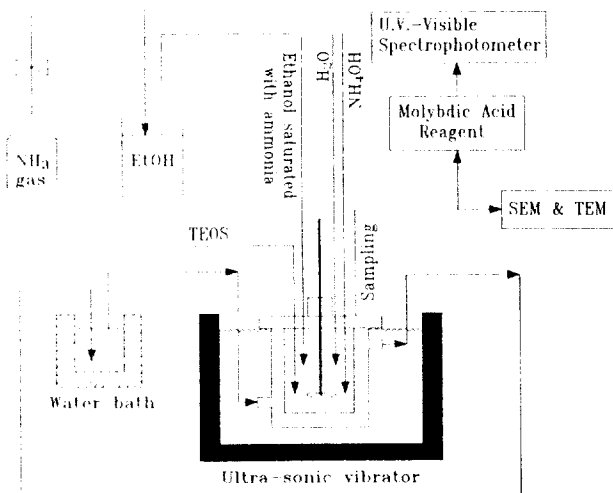


Fig. 1. Experimental apparatus.

반응이 종결된 후 전자현미경을 통하여 최종 실리카입자들의 형상과 크기를 살펴보았으며, 반응 종결후 TEOS의 농도는 몰리브딕산과 반응시킨 후 U.V.를 이용하여 측정하였다. 몰리브딕산 용액은 ILER의 제조법[13]에 의하여 제조하였다. Table 1은 본 실험조건을 나타내고 있다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 가수분해와 축합중합반응

Fig. 2-4는 반응조건에 따른 용액의 전도도변화를 나타내고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 중합반응에 대하여 반응 용액내의 전도도 변화를 측정하므로써, 그리고 식 (9)를 이용하여 Fig. 2-4의 실험치를 만족하는 속도상수를 구하여, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면, 가수분해속도상수  $k_1$ 이 축합중합속도상수  $k_2$ 보다 작으며, 따라서 본 연구 조건에서 가수분해가 율속 단계를 확인할 수 있었다.  $[\text{NH}_3]$  농도가 증가함에  $k_1$ 과  $k_2$ 는 증가하는 것을 알 수 있

Table 1. Experimental conditions

(a) Experimental conditions for  $[\text{TEOS}]=0.5 \text{ M}$

Sample	$[\text{NH}_3](\text{M})$	$r(\text{H}_2\text{O}/\text{Si molar ratio})$	$T(^{\circ}\text{C})$
S1	1.5	8	25
S2	2.0	8	25
S3	2.5	8	25
S4	3.0	8	25
S5	2.0	4	25
S6	2.0	10	25
S7	2.0	20	25
S8	2.0	8	35
S9	2.0	8	45

(b)  $r=50$ ,  $[\text{TEOS}]=0.15 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_3]=2.0 \text{ M}$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$

Sample	NaCl(M)	KCl(M)	LiCl(M)
S10	-	-	-
S11	$10^{-5}$	-	-
S12	$10^{-4}$	-	-
S13	$10^{-3}$	-	-
S14	-	$10^{-3}$	-
S15	-	-	$10^{-3}$

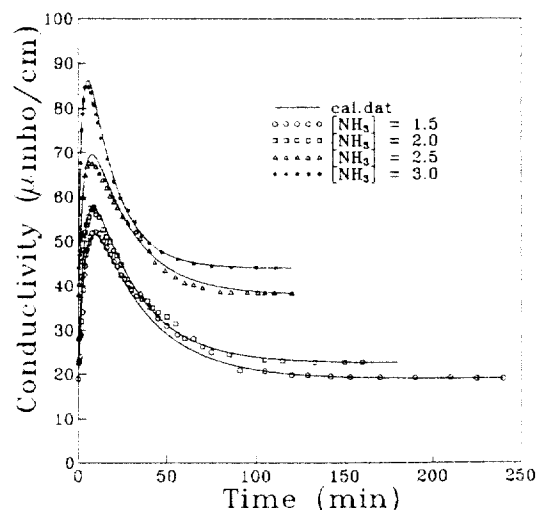


Fig. 2. Conductivity as a function of reaction times for S1, S2, S3 and S4.

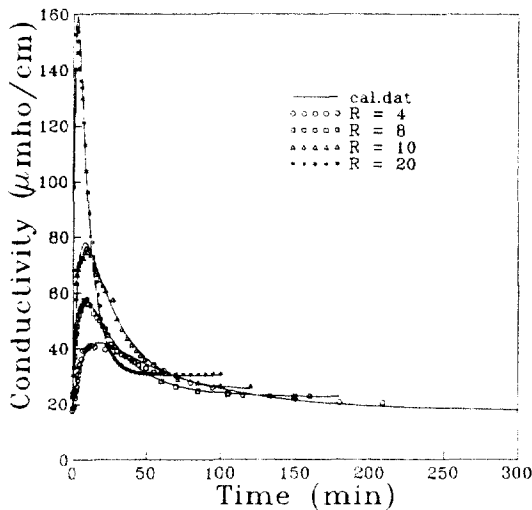


Fig. 3. Conductivity as a function of reaction times for S2, S5, S6 and S7.

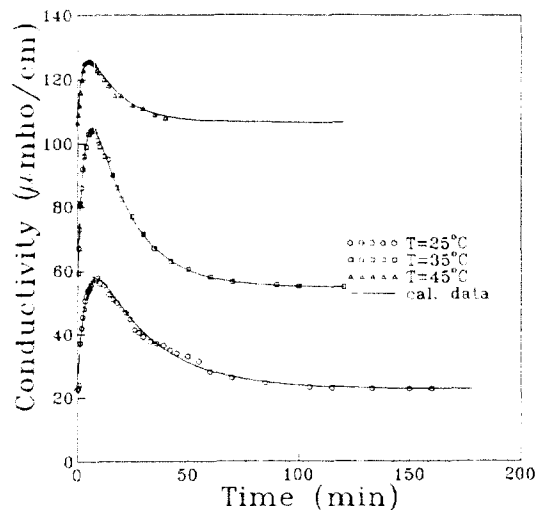
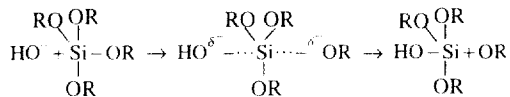


Fig. 4. Conductivity as a function of reaction times for S2, S8 and S9.

다. 알칼리 조건하에서, TEOS의 가수분해는 OH<sup>-</sup>의 Si 원자에 대한 친핵성 치환반응(S<sub>N</sub>-2)에 의하여 일어난다고 알려져 있다[14].



따라서 반응물의 암모니아는 물을 해리시켜, 친핵성 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)을 생성하는데, 이러한 암모니아 농도의 증가는 물의 해리를 촉진시킨다. 그러므로 Table 2의 결과와 같이 [NH<sub>3</sub>] 증가에 따라 k<sub>1</sub>이 증가되는 것이라 사료되며, 이는 TEOS의 가수분해가 촉매의 영향을 받고 있음을 입증한다.

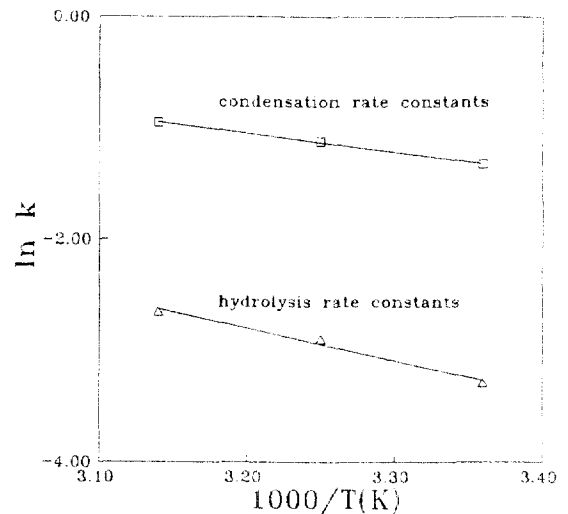
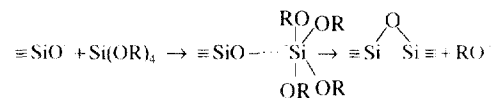
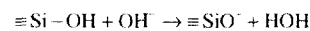


Fig. 5. A plot of Arrhenius equation for hydrolysis and condensation.

또한 알칼리 조건하에서 축합중합반응 역시 S<sub>N</sub>-2 반응으로 알려져 있다[14].



where, R = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OSi

즉, 가수분해된 Si 원자가 OH<sup>-</sup>에 의하여 탈양성자화되며, 탈양성자화된 SiO<sup>-</sup>가 Si를 친핵성 공격함으로써 축합중합반응이 수행된다. 그리고 [NH<sub>3</sub>]가 증가함에 따라 가수분해 속도가 증가함으로써, Si 원자 주위에 대하여 OR에서 OH로의 치환을 더욱 많이 일어나게 하며, 용액내 OH<sup>-</sup>이온의 증가에 의하여 전자 끌기(electron-withdrawing) 현상에 의하여 Si의 탈양성자화가 잘 일어난다. 따라서 Table 2의 결과와 같이 [NH<sub>3</sub>] 증가에 따라 k<sub>1</sub>가 증가함을 알 수 있다. 또한 r이 증가함에 따라 k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>가 증가하는 것으로 보아서, 물 농도의 증가 역시 가수분해와 축합중합을 촉진시킨다는 것을 알 수 있다.

본 연구 조건에서의 가수분해와 축합중합반응의 활성화에너지를 구하기 위하여, Arrhenius equation을 도입하였다. Fig. 5는 Table 2의 온도변화에 따른 각 반응속도상수와 온도의 관계를 Arrhenius plot한 것이다. 위 직선의 기울기로부터 가수분해와 축합중합의 활성화에너지는 5.78 그리고 3.34 kcal/mol이었다. 이 활성화에너지는 선보의 방법[7]으로 구한 활성화에너지와 거의 일치하는 것을 알 수 있으며, 따라서 용액내 전도도의 변화를 추적함으로써 각 반응의 속도론적 고찰이 가능함을 알 수 있다.

#### 4-2. 최종 실리카입자 크기에 미치는 합성 조건의 영향

Fig. 6은 각 반응 조건에 따라 얻은 실리카입자들의 전자현미경 사진이다. Table 3은 전자 현미경의 사진으로부터 각 반응 조건에 따

Table 2. Rate constant for different experimental conditions

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	2.95E-2	3.72E-2	4.23E-2	6.24E-2	1.50E-2	3.96E-2	7.21E-2	5.50E-2	7.07E-2	5.27E-2	5.41E-2	5.43E-2	5.53E-2
k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	2.33E-1	2.68E-1	2.85E-1	3.87E-1	1.41E-1	2.76E-1	8.89E-1	3.25E-1	3.85E-1	6.28E-1	6.20E-1	5.26E-1	4.45E-1

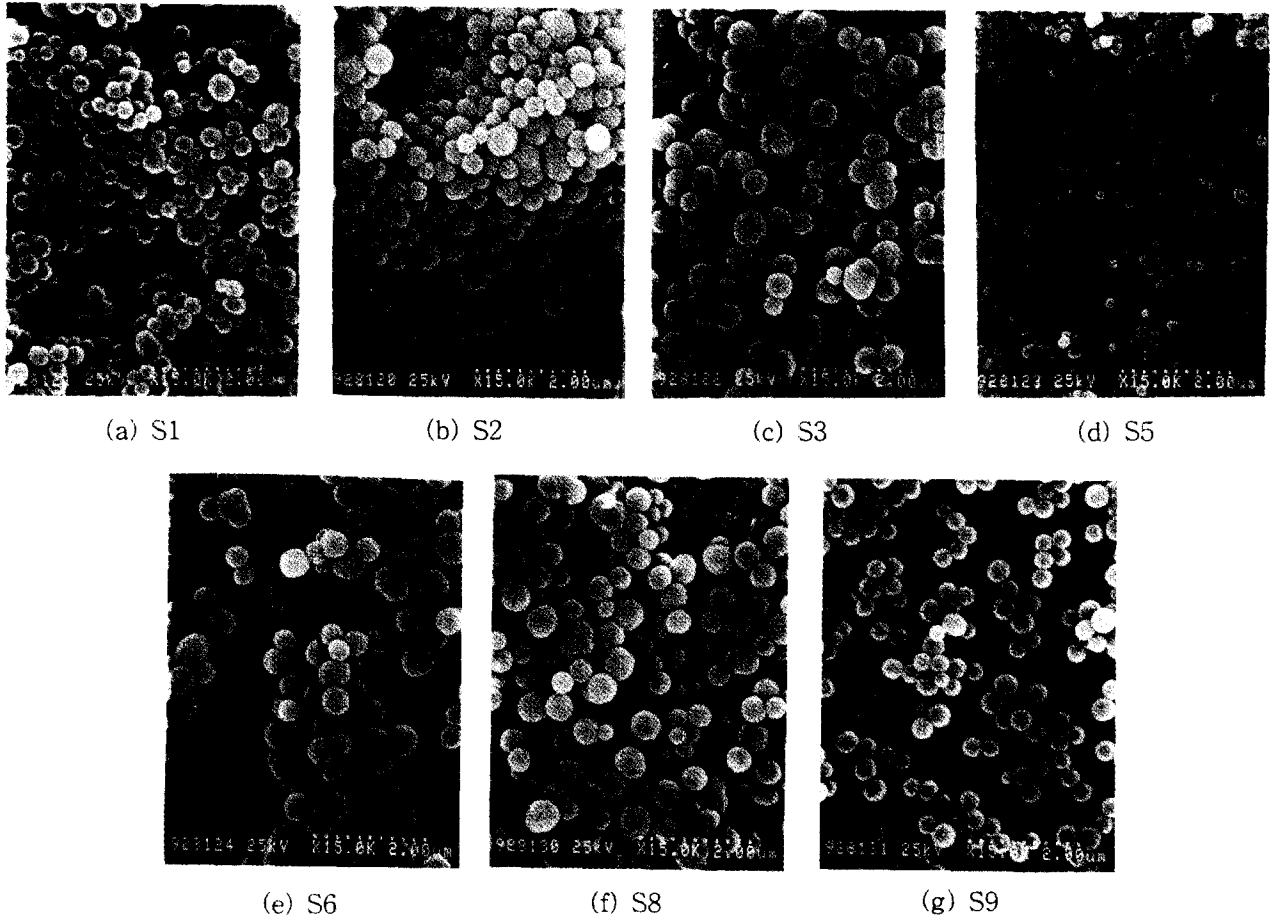


Fig. 6. Electron microscope photograph of silica particles for different experimental conditions.

Table 3. Average final particle size, standard deviation, equilibrium solubility and Debye-Huckel constant for different experimental conditions

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
$D_p$ (nm)	338	406	449	478	187	483	442	400	369
Stand. dev.( $\sigma/D_p$ , %)	2.3	2.0	1.8	1.8	2.9	1.7	1.9	2.0	1.5
$\kappa$ ( $m^{-1}$ )	4.94E+7	5.37E+7	6.94E+7	9.27E+7	4.99E+7	5.49E+7	1.44E+7	-	-
[Si] <sub>e</sub>	6.43E-3	6.20E-3	5.40E-3	4.65E-3	6.70E-3	5.90E-3	1.20E-2	-	-

른 최종 입자의 평균크기와 표준편차의 백분율을 나타내고 있다. 이들 결과에 따르면,  $[NH_4]$ 와  $r$ 의 증가에 따라 최종 평균 입자크기는 증가한다. 그러나  $r$ 의 경우 20에서는 10일 때보다 오히려 입자크기가 감소하였다. 따라서  $r$ 을 어느 이상 증가시키면 오히려 입자크기는 감소함을 알 수 있다. 온도의 증가는 최종 입자크기를 감소시키며, 각 반응 조건에서 최종 평균 입자크기가 증가함에 따라 각 평균 입자크기에 대한 표준편차의 백분율은 감소하는데, 이러한 경향은 Vrij와 Bogush의 결과[15, 16]와 같으며, 또한 반응조건에 무관하게 입자크기 증가에 따라 표준편차의 백분율은 감소를 하며, 따라서 본 연구 조건에서는 입자의 크기가 증가함에 따라 균일도가 좋아짐을 알 수 있다.

Fig. 2와 3에 따르면,  $[NH_4]$ 와  $r$ 의 증가에 따라 용액내 전도도가 증가한다. DLVO 이론에 의하면 대이온(counter ion) 농도의 증가는  $\kappa$ 값을 증가시키며, 따라서 식 (2)로부터 콜로이드 용액내에서 응집되는 입자들 사이의 반발력을 감소시킨다. 즉 대이온 농도가 적은 경우와 비교하여 많은 경우에, 핵생성후 형성된 미세입자들은 더욱 작은 크기에서 응집이 일어난다. 그러므로 본 계가 핵생성에 의하여

형성된 미세입자들의 응집에 의하여 실리카입자가 성장하는 계라면, 용액내 전도도가 증가함에 따라 응집되는 미세입자의 크기가 작아지며, 따라서 Table 3의 결과로부터 전도도 증가에 따라 최종 입자크기가 증가하므로, 응집되는 미세입자의 크기 감소는 최종 입자크기를 증가시킨다고 사료된다.

#### 4-3. 최종 입자 크기에 미치는 전해질의 영향

4-2의 결과에 의하면, 용액내 대이온의 농도에 따라 실리카입자의 크기가 영향을 받는다. 따라서 인위적으로 대이온의 농도를 조절하고자 전해질을 첨가하여 이에 따른 영향을 고찰하였다.

Fig. 7은 전해질 첨가에 따른 전도도 변화를 나타내고 있으며, 이에 따른 가수분해와 축합중합반응의 속도상수와 Fig. 8의 전해질 첨가에 따라 얻은 실리카입자들의 전자현미경사진으로부터 얻은 실리카입자의 크기를 Table 4에 나타내었다(S10-S13). NaCl 농도 증가에 따라 각 반응속도상수의 변화는 크지 않으나 최종 입자의 크기는 증가함을 알 수 있다. 따라서 염 첨가에 따른 반응속도상수 변화가 크지 않음에도 불구하고 최종 입자가 커지는 것은 염의 첨가가 화학적

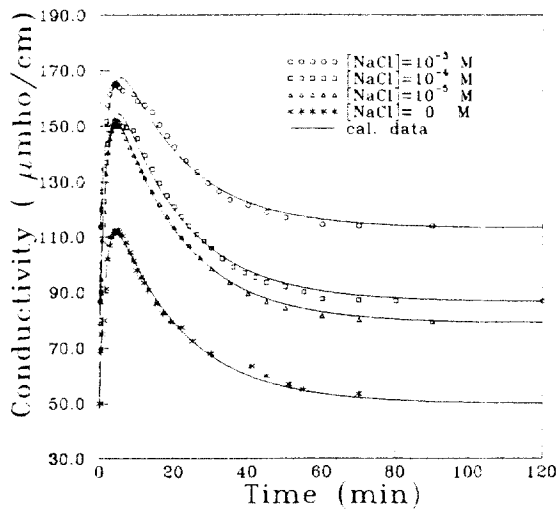


Fig. 7. Conductivity as a function of reaction times for S10, S11, S12 and S13.

보다는 주로 물리적 작용에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 입자의 첨가는  $\kappa$  값을 증가시키며 입자의 응집방해를 감소시킨다. 따라서 미세입자는 좀더 작은 상태에서 응집되며 최종 입자 크기는 증가한다. Table 4의 결과에서도 알 수 있듯이 전해질의 농도 변화에 따른 최종 실리카입자의 크기 증가는 위의 내용과 잘 일치함을 알 수 있다.

또한 일정 농도의 전해질의 종류에 따라 LiCl, NaCl 그리고 KCl 순으로 최종 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 전기 이중층에서 입자의 표면 전하에 대하여 대이온의 농도가 증가하면 반발력은 감소하여 응집이 쉽게 일어난다. 일정 입자크기에 대하여 전기이중층내에서의 대이온의 농도는 이농도 차이에 의하여  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  그리고  $\text{K}^+$  이온의 순으로 증가한다[17]. 그러므로 Table 4의 결과(S13-S15)에서도 알 수 있듯이 일정 크기의 미세입자에서  $\text{K}^+$ 인 경우에는 응집이 일어나도  $\text{Li}^+$ 인 경우에는  $\text{K}^+$ 와 비교하여 대이온의 이농도 차이에 의하여 응집이 일어나지 않고 어느 이상의 크기로 성장한 후에 응집이 일어난다고 사료되며, 이러한 이유에서 대이온의 이농도가 가장 큰 KCl을 첨가할 때 최종 실리카입자의 크기가 가장 큼을 알 수 있다.

위의 결과로부터 본 계는 핵생성후 형성된 미세입자들의 응집을 통하여 실리카입자가 성장하는 것으로 사료되며, 따라서 응집성장 모델을 이용하여 응집되는 미세입자와 최종 실리카입자의 상관관계를 고찰하였다.

응집이 일어나는 현탁액에서 질량보전은 다음과 같은 Smoluchowski의 응집방정식으로 잘 표현된다[18].

$$\frac{\partial n(k, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \beta(i, k-i) n(i, t) n(k-i, t) - n(k, t) \sum_{i=1}^{\infty} \beta(k, i) n(i, t) + \delta_{k,1} g_n(t) \quad (10)$$

where,  $n(k, t)$ : the number density of particles containing  $k$  primary particles at time  $t$

$\beta(i, j)$ : aggregation rate constant of particles of size  $i$  and  $j$

$g_n(t)$ : the rate of production of primary particles ( $k=1$ )

$$\delta_{k,1} = \begin{cases} = 1 & \text{for } k=1 \\ = 0 & \text{for } k \neq 1 \end{cases}$$

Brownian 운동을 하는 입자들에 대하여, 두 성분의 응집속도상수  $\beta$

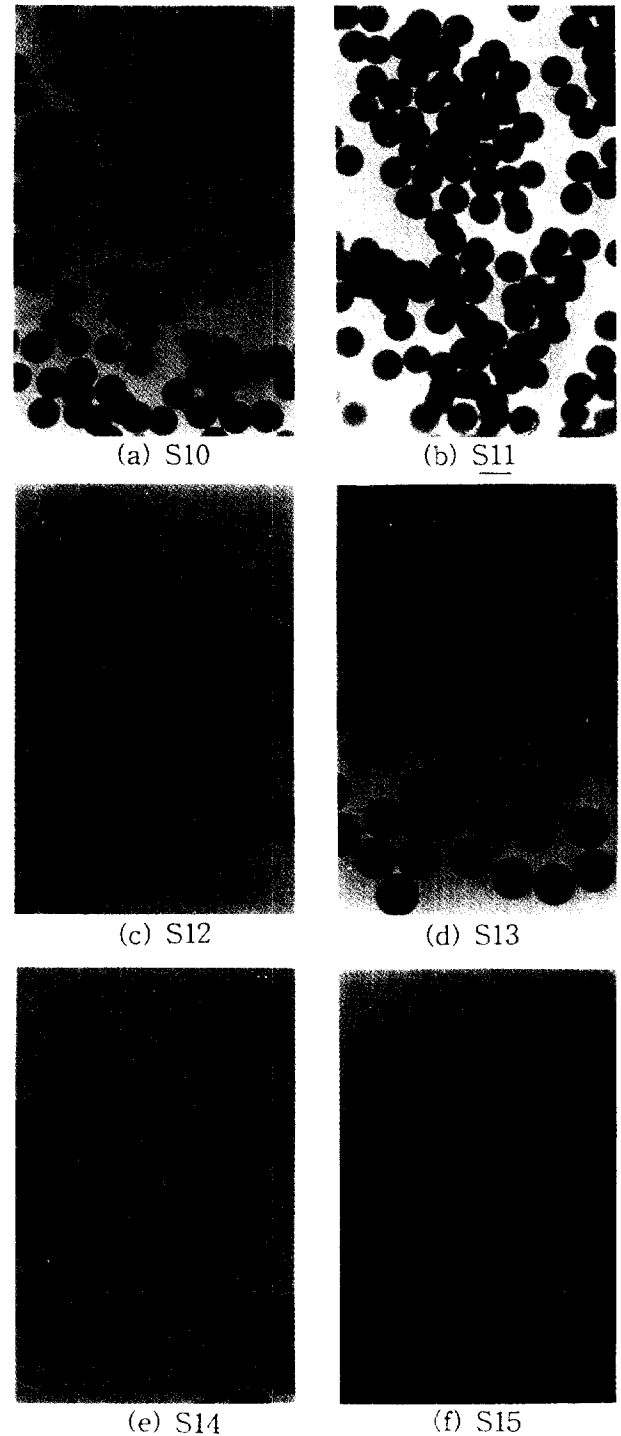


Fig. 8. Electron microscope photograph of silica particles for different experimental conditions.

bar size=500 nm

( $i, j$ )는 반경  $r_i$ 의 입자가 반경  $r_j$ 의 입자로 이동하는 속도로부터 알 수 있다[19].

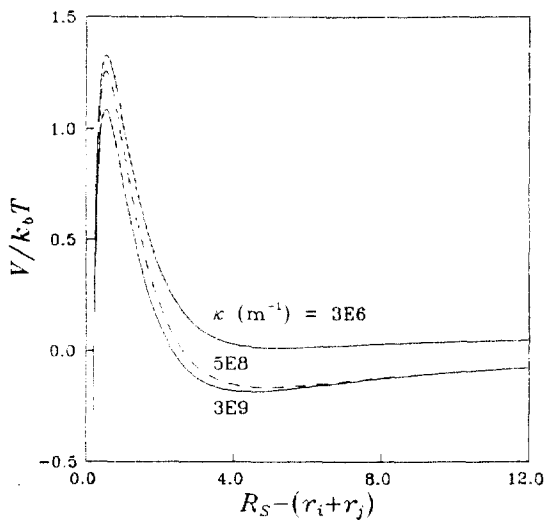
$$\beta(i, j) = \frac{2k_B T(r_i + r_j)^2}{3\mu r_i r_j W_{ij}} \quad (11)$$

where,  $W_{ij}$ : stability ratio between size  $i$  and  $j$

응집속도 상수  $\beta(i, j)$ 는 주로 stability ratio  $w_{ij}$ 의 영향을 받는다.

**Table 4. Primary particle size and final particle size for different experimental conditions** (size: nm)

Sample	Primary particle radius	Final particle diameter
S1	6	338
S2	3	406
S3	3	449
S4	2	478
S5	11	187
S6	2	483
S7	2	442
S8	1	400
S9	1	369
S10	3	363
S11	2	388
S12	2	445
S13	1	539
S14	1	611
S15	1	532

**Fig. 9. Total particle interaction energy for different Debye-Huckel constant.**

$$W_{ij} = (r_i + r_j) \int_{r_i+r_j}^{\infty} \frac{\exp(V/kT)}{R_S^2} dR_S \quad (12)$$

where,  $V$  : the total pair interaction energy for particle of  $i$  and  $j$

$R_S$  : the pair separation

Fig. 9는  $\kappa$  변화에 따른 total potential  $V$ 를 나타내고 있는데,  $\kappa$ 가 증가함에 따라  $V_{max}$ 가 감소함을 알 수 있다.  $V_{max}$ 는 응집에 대한 장해를 의미하며, 따라서 이 값이 감소함에 따라 응집이 촉진됨을 알 수 있다.

다음 식은 용액내의 성질에 따른 최종 실리카입자와 기본입자 사이의 상관관계를 나타내고 있으며[11].

$$\langle r \rangle_{\infty} = r_1 \left[ \frac{3V([TEOS]_0 - [Si]_c)}{4\pi r_1^3 n_s N_{STB}} \right]^{1/3} \quad (13)$$

where,  $\langle r \rangle_{\infty}$  : average final particle radius(nm)

$r_1$  : primary particle radius(nm)

$N_{STB}$  : a constant value for the number density of stable particles

식 (10)으로부터 본 연구계에 대한 수치모사를 통하여  $N_{STB}$ 를 구할 수 있다.

성장하는 입자의 경우  $N_{STB}$ 는 본 연구조건에서 다음과 같은 상관관계를 나타내고 있다[20].

$$N_{STB} = 3.08 \times 10^{-2} (Jr_1)^3 \quad (14)$$

where,  $J$  : proportional constant

따라서 식 (13)과 (14)로부터 각 반응 조건에 따른 최종입자 크기와 기본입자 크기를 Table 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 용액의 조건에 영향을 받는  $\kappa$ 는 기본입자의 크기와 이에 따른 최종 실리카 입자의 크기를 조절하며, 본 연구결과로부터  $\kappa$ 값의 증가는 응집방해를 감소시켜 미세입자가 좀더 작은 상태에서 응집될 수 있게 하며, 미세입자 크기의 감소는 최종 실리카입자의 크기를 증가시킴을 알 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 실리카 입자 형성에 미치는 합성 조건의 영향을 알아보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 연구 조건에서, 가수분해와 축합중합반응의 활성화에너지는 5.78과 3.34 kcal/mol이다.

(2) 용액내 염첨가에 의한 반응속도상수는 큰 영향을 받지 않으나, 최종 실리카입자의 크기는 증가하였으며, 따라서 용액내 염의 첨가는 화학적인 작용보다는 물리적인 작용에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

(3) 염의 종류를 변화시키면서 얻은 최종 실리카입자는 LiCl, NaCl 그리고 KCl 순으로 전기 이중층내에서의 대이온농도 증가에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다.

(4) 본 계는 핵생성에 의해서 생성된 미세입자의 응집에 의하여 실리카입자가 성장하며, 미세 입자의 크기는 용액내 전해질의 성질에 영향을 받으며, Debye-Huckel 상수,  $\kappa$ 의 증가는 응집되는 미세입자들의 반발력 감소를 유발하여 최종 실리카입자의 크기를 증가시킨다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 사용기호

$a$	: particle radius
$A_H$	: Hamaker constant
$A_s$	: preexponential factor for silica
$C_c$	: concentration of counter ion
$E$	: activation energy [kcal/mol]
$F$	: Faraday's constant
$g_p(t)$	: the rate of production of primary particles
$h$	: distance between particles
$J$	: proportional factor
$k_1$	: hydrolysis rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]
$k_2$	: condensation rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]
$k_B$	: Boltzmann constant
$l$	: decay length
$n(k, t)$	: the number density of particles containing $k$ primary par-

	icles at time $t$
$n_i$	: a characteristic number density
$N_{sfb}$	: a constant value for the number density of stable particles
$r$	: $H_2O/Si$ molar ratio
$r_i$	: primary particle radius [nm]
$\langle r \rangle_\infty$	: average final particle radius [nm]
$R_s$	: the pair separation
$[Si]_e$	: equilibrium TEOS concentration [mol/l]
$[Si]_0$	: initial TEOS concentration [mol/l]
$\equiv SiO$	: deprotonated silanol
$[Si-OH]$	: moles of silanol per volume
$[Si-OR]$	: moles of silane per volume
$\equiv SiOR$	: silane
$[Si-O-Si]$	: moles of siloxane per volume
$\equiv Si-O-Si \equiv$	: siloxane bond
$t$	: reaction time
$T$	: absolute temperature [K]
TEOS	: tetraethoxysilane
$[TEOS]_0$	: initial moles of TEOS per volume
$V$	: the total pair interaction energy for particles of $i$ and $j$
$V_A$	: van der Waals interaction potential
$V_{max}$	: maximum potential interaction
$V_R$	: repulsion potential
$V_S$	: solvation interaction potential
$W_u$	: the stability ratio for two particles of size $i$
$W_c$	: stability ratio between size $i$ and $j$
$Z_i$	: valence of counter ion

#### 그리스 문자

$\beta(i, j)$	: aggregation rate constant of particles of size $i$ and $j$
$\beta$	: a characteristic aggregation rate constant
$\epsilon$	: dielectric constant of solution
$\epsilon_0$	: permittivity of free space
$\kappa$	: Debye-Huckel constant
$\sigma$	: medium conductivity
$v$	: the molar volume of solid silica [27.3 cm <sup>3</sup> /mol]
$\psi_0$	: particle surface potential

#### 참고문헌

- Schmidt, H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51(1988).
- Bradley, D.C.: "Metal Alkoxides", Academic Press, London (1978).
- Nogami, N. and Moriya, Y.: *J. Non-Crystalline Solids*, **37**, 191 (1980).
- Sakka, S.: "Better Ceramics through Chemistry I". Eds. Brinker, D. E., Clark, D. R., Ulrich, North-Holland, New York(1984).
- Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **63**, 223(1984).
- Stober, W. and Fink, A.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
- Yoon, H.-S., Park, H.-S. and Kim, S.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**(4), 557(1994).
- Hiemenz, P.C.: "Principle of Colloid and Surface Chemistry", 3rd ed., Dekker(1986).
- Hamaker, H. C.: *Physics*, **4**, 1058(1937).
- Hunter, R.J.: "Foundations of Colloid Science", Oxford(1987).
- Bogush, G.H. and Zukoski, C.F.: *J. of Colloid Interface Sci.*, **142**, 1(1990).
- Octave, Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.(1972).
- Iler, R.K.: "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons Inc. (1979).
- Brinker, C.J.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **100**, 30(1988).
- Vrij, A. and Van Halden, A.K.: *J. of Colloid Interface Sci.*, **81**, 354(1981).
- Bogush, G.H., Tracy, M. A. and Zukoski, C. F.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **104**, 95(1988).
- Nielson, A.E.: "Kinetics of Precipitation", Pergamon, London (1964).
- von Smoluchowski: *M. Phys. Z.*, **17**, 557(1916).
- Muller, H.: *Kolloidchem-Beih*, **27**, 223(1928).
- Yoon, H.-S.: "A Study on the Formation and the Characteristics of Monodispersed Silica Particles by Sol-Gel Method", Ph.D. Dissertation, Sogang University(1993).