

졸-겔법에 의한 단분산 구형 실리카입자의 성장에 관한 연구

윤호성[†] · 황운연* · 박형상*

한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

*서강대학교 화학공학과

(1996년 2월 26일 접수, 1996년 6월 22일 채택)

Growth of Monodispersed Spherical Silica Particles Prepared by Sol-Gel Method

Ho-Sung Yoon[†], Un-Yeon Hwang* and Hyung-Sang Park*

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

*Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

(Received 26 February 1996; accepted 22 June 1996)

요 약

본 연구는 저온 공정의 특성에 기인하여 물질합성에 많은 장점을 가지고 있는 '졸-겔 공정'을 이용하여 산업적으로도 이용가치가 높은 단분산 구형 실리카 입자를 제조함에 있어서, 공정에 참여하는 매개변수들의 영향을 알아보았으며, 또한 실리카 입자가 형성되고 성장하는 과정을 조사하되 이들의 성장 메카니즘과 각 반응조건에 따라 생성된 실리카 입자의 특성을 알아보았다. 본 연구에서 출발물질은 TEOS이며, 반응매개변수로서 $[\text{NH}_3]$, $r(\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS molar ratio})$, 온도 등을 선정하여 반응특성에 따라 출발물질인 TEOS 분율과 실리카 입자들의 크기를 중합반응시간에 따라 추적하였다. 본 연구 조건에서 가수분해반응은 율속단계이며, 각 반응은 S_N2 반응에 의하여 수행됨을 확인할 수 있었다. 또한 실리카 입자들은 반응 초기에 일정한 수가 형성되며, 단분산 입자를 형성시키는 여러 모델들의 적용성을 검증해 본 결과, 실리카 입자들은 핵생성을 통하여 형성되는 미세입자들의 응집(aggregation)에 의하여 성장하는 것을 알 수 있었다. 본 연구조건에서는 구형의 실리카 입자가 형성되며, $[\text{NH}_3]$ 와 $[\text{H}_2\text{O}]$ 농도의 증가는 입자들의 크기를 증가시키며, $[\text{H}_2\text{O}]$ 의 경우에 어느 이상의 농도 증가는 오히려 입자 크기를 감소시킨다. 각 반응 조건에 따라 평균입자 크기는 약 187.44-483.33 nm이었으며, 이에 대한 표준편차는 1.7-2.9%로 균일하였으며 입자의 크기가 증가함에 따라 분포도가 좋아졌다. BET 측정결과에 따르면, 비표면적이 약 5.5-23.4 m^2/g 으로 입자의 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 평균 세공크기는 50-70 Å이었다.

Abstract—From the formation of the monodispersed silica particle which is a valuable for the industry by Sol-Gel process, the effects of the parameters participated in the process, the growth mechanism and the characteristics of silica particles for each reaction conditions are investigated. In this study, the precursor is TEOS(tetraethoxysilane) and the parameters are $[\text{NH}_3]$, $r(\text{H}_2\text{O}/\text{Si molar ratio})$, temperature. To investigate about the formation of final silica particles, the suspension which performs the polymerization is reacted with molybdic acid, and the evolutions of TEOS and silica particle size are investigated in the reaction time due to the characteristics of molybdic acid with the suspension. The kinetics were performed about the effects of these parameters. Hydrolysis is the rate limiting step and each reaction is performed by S_N2 reaction and steric effect exists due to the change of alkoxy group. From the results, a constant number of silica particle is formed at early reaction stage. Silica particles grow through the aggregation of smaller particles and nucleation is rate-limiting step for the growth of particles. In the conditions of this study, spherical silica particles are formed, $[\text{NH}_3]$ and $[\text{H}_2\text{O}]$ concentration increase the particle size but particle size decrease with $[\text{H}_2\text{O}]$ concentration which is a certain above region. Average particle sizes are 187.44-483.33 nm and standard deviations in the average particle size are 1.7-2.9% with each experimental condition. From the BET results, specific surface area is 5.5-23.4 m^2/g and these values decrease with increase size. The average pore size is 50-70 Å.

Key words: Sol-gel Method, Silica Particles, Hydrolysis, Condensation, Growth of Particle

1. 서 론

침전반응(precipitation)에 관한 연구를 통하여, 형태와 크기가 균일

한 입자들이 형성되기 위하여는 반응초기에 일정한 수의 입자들이 형성되고, 그 입자들이 성장하는 것으로 알려져 있다.

Lamer와 Dinegar[1]의 연구결과에 의하면, 짧은 핵생성 기간을 통

하여 모든 입자들이 형성되고, 형성된 입자들은 'self-sharpening growth'에 의하여 성장하는데, 이러한 모델은 오랜 기간 균일한 입자형성에 관한 논의에 이용되어온 일반적인 메카니즘이었다. 그러나 최근에 침전반응에서 짧은 핵생성 기간을 통하여 일정한 수의 성장입자를 생성하는 메카니즘은 의문시 되어 왔다.

Matsoukas와 Gulari[2]는 암모니아를 촉매로 사용하여 TEOS로부터 콜로이드 실리카입자의 형성과정을 동적 광산란 분석기(dynamic light scattering)와 Raman 분광법을 이용하여 연구하므로써, TEOS 소모속도가 입자의 성장속도와 같다는 것을 밝혔으며, 이에 따라 TEOS 가수분해는 율속단계라는 결론을 내렸다. 또한 이들은 Lamer의 개념과 일치하는 단량체첨가(monomer addition) 메카니즘에 근거한 입자성장모델을 제시하였다. 이 모델에 의하면, 율속단계인 TEOS 가수분해에 의하여 활성 성분인 실리카 종(species)이 형성되며, 핵생성은 규산단량체[Si(OH)₄]의 축합중합반응에 의하여 일어난다. 핵은 입자크기에 영향을 받는 단량체첨가속도에 의하여 성장하며, 이 경우에 입자표면에 대한 단량체첨가속도가 핵생성속도를 능가하면, 핵생성은 정지한다고 하였다.

'Colloidal stability theory'로부터 파생된 개념을 이용하여 Feeney 등[3]은 균일한 라텍스 입자형성 과정을 연구하였는데, 형성된 핵은 불안정한 상태이며 따라서 핵은 응집(aggregation)이 더 이상 일어나지 않는 크기에 도달할 때까지 응집에 의하여 성장하는 것을 알았다. 많은 연구자들[4, 5]은 철산화물로드(rod)와 티타늄입자의 형성을 관찰하면서, 무기입자들의 침전과정에서 응집은 중요한 역할을 한다고 제시하였다.

일반적으로 침전에 의한 입자형성의 경우, 단량체첨가와 응집 메카니즘을 구별하는 것은 어려우며, 핵생성과 관련된 용액의 반응속도론과 입자성장속도에 관한 지식이 요구된다. 본 연구에서는 TEOS의 가수분해를 통하여 실리카입자들이 형성되는 과정을 연구하므로써 이러한 모델들에 대한 적용성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

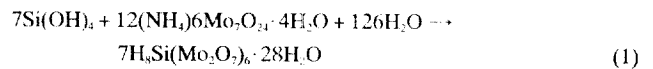
Fig. 1은 본 연구에서 사용한 실험장치도이다. 본 실험에서 용매는 에탄올(Carlo Ebba, 98%)을, 그리고 출발물질은 TEOS(tetraethoxysilane, Merck Co., 99.5%)를 사용하였다. 촉매로 암모니아를 사용하였으며, 고농도의 암모니아를 요구될 경우에는 암모니아수(Sensei,

14N)가 첨가되었다. 가수분해에 사용되는 물은 증류수를 탈이온화하여 사용하였다.

암모니아 기체를 수산화나트륨 펠렛으로 채워진 건조탑을 통하여 알코올에 녹인다. 암모니아를 녹아 있는 알코올, 물 그리고 순수한 알코올과 암모니아수(물과 암모니아의 농도를 고려)를 반응기에서 혼합한다. 반응기에 TEOS를 첨가하면 반응이 개시되는데, TEOS의 가수분해에 의하여 규산단량체가 형성되며, 형성된 규산단량체는 축합중합반응에 의하여 실리카입자로 발달된다.

YSMA(yellow silicomolybdic acid)를 형성하는 몰리브딕산(molybdic acid)과 규산단량체의 반응은 규산단량체를 조사하는데 그리고 실리카중합체가 몰리브딕 산과 반응을 하기 위하여 탈중합되는 속도에 의하여 그들의 특성을 알아보는 데 널리 이용되어 왔다[6-8].

YSMA는 하나의 Si 원자를 함유하기 때문에, 규산단량체만이 'acidified ammonium heptamolybdate'와 반응하여 YSMA를 형성한다.



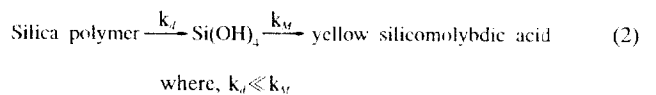
따라서 실리카중합체는 몰리브딕산과 반응하기 전에 우선 탈중합되어야 하며, 중합도가 클수록 탈중합에 요구되는 시간은 더욱 길어진다[7]. 따라서 몰리브딕산과 느리게 반응하는 실리카중합체로부터 빠르게 반응하는 단량체를 구별하는 것이 가능하다.

그러므로 본 연구에서는 TEOS의 가수분해에 관한 반응속도론 그리고 실리카입자의 성장과정을 고찰하기 위하여, 축합중합반응시간에 따라 시료를 채취하여 몰리브딕산과 반응시키면서 U.V.로 흡광도 변화를 측정하였다. U.V.는 Shimadzu사의 UV-Visible Spectrophotometer UV-240 모델을 이용하였으며, 몰리브딕산 용액은 Ilcr의 제조방법[9]에 의하여 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 중합반응시간에 따른 단량체분율과 입자크기의 변화

많은 연구자들에 의하면[10, 11], 몰리브딕산과 특정 실리카 중합체의 반응은 반응속도를 측정하므로써, 실제 이러한 반응속도는 실리카 중합체가 탈중합되는 속도와 같으며, 단량체로 탈중합하는 단계가 율속단계를 밝혔다.



실리카 중합체의 탈중합은 일차반응으로 잘 표현되므로[9], 특정 실리카 중합체의 탈중합속도는 그들과 몰리브딕산과의 비반응속도 상수에 의하여 특정화될 수 있다.

Alexander에 의하면[11, 12], 몰리브딕산과의 반응속도상수는 규산단량체에 대하여 2.3 min⁻¹이며, 이량체의 경우에는 0.9 min⁻¹이다. 그리고 Hoeblle에 의하면[13], 올리고머(oligomer)의 경우에는 0.3-0.5 min⁻¹이며 40-50 SiO₂ unit으로 이루어진 입자들의 경우에는 0.1-0.5 min⁻¹, 그리고 입자의 크기가 3-4 nm(800-900 silicon atom unit)인 경우에는 0.001 min⁻¹이다. 따라서 몰리브딕산과의 반응속도상수는 실리카 중합체의 크기가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 졸-겔법에 의하여 형성되는 실리카입자들을 몰리브딕산과 반응시키므로써 중합반응시간에 대한 실리카입자의 크기변화를 알아보도록 하였다.

실리카 중합체와 몰리브딕산의 반응을 1차 반응이라 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

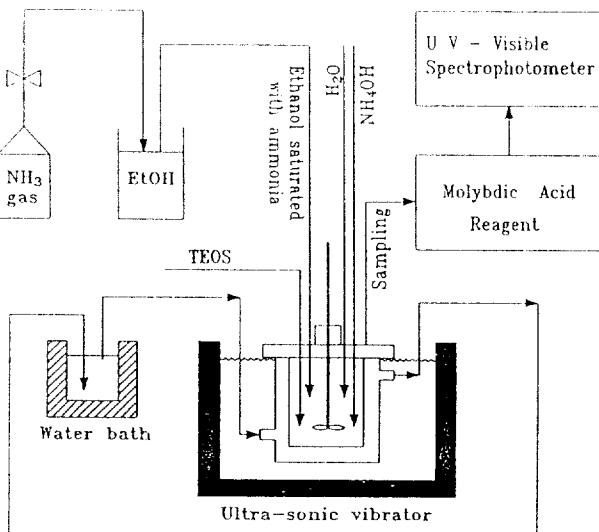


Fig. 1. Experimental apparatus.

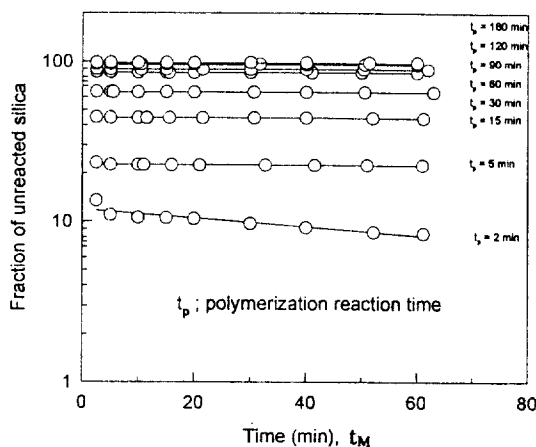


Fig. 2. Reaction of molybdic acid with a solution reacted to increasing stages of polymerization.

Table 1. Composition of final silica particles for different conditions

Sample	C(wt%)	H(wt%)	SiO ₂ (wt%)	OC ₂ H ₅ (wt%)	H ₂ O(wt%)
Vrji et al.[14]	0.80	0.90	91.5	0.97	5.25
Bogush et al.[15]	0.15	0.67	92.7	0.25	5.75
r=4.0, [NH ₃]=2.0	0.17	0.06	99.0	0.32	0.50
r=8.0, [NH ₃]=2.0	0.20	0.05	99.2	0.38	0.47
r=8.0, [NH ₃]=3.0	0.18	0.06	98.9	0.34	0.48

$$-\frac{dC}{dt} = k_M C \quad (3)$$

$$-\ln C = k_M t_M \quad (4)$$

여기서 C는 몰리브딕산과 미반응된 실리카의 분율이며, k_M 은 실리카 중합체와 몰리브딕산의 반응속도상수 그리고 t_M 은 반응시간이다.

실리카 중합체의 겔보기 반응속도상수는 몰리브딕산과의 반응에서 얻은 그래프에서 직선부분의 기울기로부터 얻을 수 있으며[6], 이때의 반응속도상수(k_M)는 실제로 실리카 중합체가 규산단량체를 형성하면서 탈중합된 속도상수를 의미한다. Fig. 2는 TEOS로부터 형성되는 실리카 콜로이드 용액을 중합반응시간, t_p 에 따라 채취하여 몰리브딕산과 반응시켜 얻은 미반응 실리카 분율(C)과 몰리브딕산과의 반응시간, t_M 에 관하여 얻은 그림이다. 이 결과에 따르면, 중합반응시간이 경과함에 따라 미반응된 실리카의 반응기울기가 작아짐을 알 수 있으며, 따라서 중합반응 정도에 따라 실리카입자의 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 1은 본 연구조건에서 얻은 실리카입자들의 특성과 여러 연구자들의 결과들[14, 15]을 나타내고 있는데, 이 결과에 의하면, 본 연구조건에서는 고순도의 TEOS를 사용하였기 때문에 상대적으로 순도가 높은 실리카입자가 생성되었으며, 또한 실험변수인 [NH₃]와 r 값에 따른 실리카 입자들의 크기에 관계없이 성분이 동일함을 보여주고 있다. 따라서 본 연구의 각 조건에서 얻은 실리카입자들의 형태와 성분이 동일하므로, 실리카입자들의 탈중합 특성은 각 반응조건에 관계없이 일정하다고 사료되며, 따라서 본 연구에서 얻은 최종 실리카입자들과 몰리브딕산의 반응에 따른 반응속도상수, k_M 과 입자크기의 상관관계를 알아보기 위하여 다음과 같은 관계식을 세웠다.

$$D_\infty = \alpha k_M^\beta \quad (5)$$

각 반응조건에 따른 최종 입자들의 크기, D_∞ 는 전자현미경 사진을 이용하여 측정하였으며, 식 (5)를 통하여 실험에서 구한 k_M 과 이에

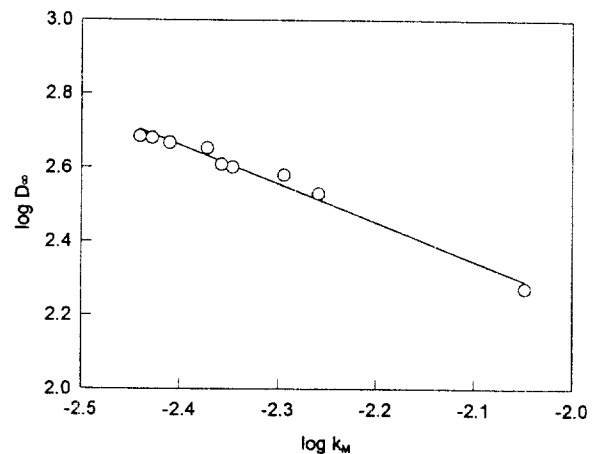


Fig. 3. Relation between molybdate reaction rate constant k_M and particle size.

따른 최종 실리카입자의 평균크기, D_∞ 의 관계를 Fig. 3에 나타내었는데, 이 결과에 따르면 본 연구조건에서는 k_M 과 D_∞ 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

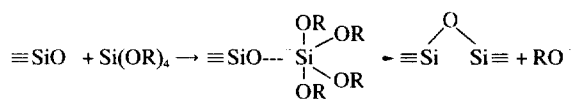
$$D_\infty = 1.41 \cdot k_M^{-1.05} \quad (6)$$

따라서 중합반응시간에 따른 실리카입자들과 몰리브딕산과의 반응에 따른 반응속도상수를 측정함으로써, 식 (6)에 의하여 각 중합반응 단계에서의 실리카입자의 크기를 얻을 수 있다. Fig. 4-6은 각 반응조건에 따라 실리카입자들이 성장하는 과정을 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 본 연구조건에서 실리카입자들은 거의 반응 중반 이전에 빠르게 성장하며, 그 후에는 최종 입자크기에 도달할 때까지 느리게 성장하는 것을 알았다.

반응용액내에서 단량체분율은 Ilers의 방법[6]에 의하여 몰리브딕산과의 반응후에 형성된 YSMA의 U.V. 흡광도로부터 얻을 수 있다.

반응용액내 단량체는 Si(OR)_4 , $\text{Si(OR)}_3(\text{OH})_{1-x}$ 그리고 Si(OH)_4 등 여러 종류가 존재할 수 있으나, 전보[16]의 결과에 의하면, 본 연구조건에서는 가수분해가 율속단계이며, 축합중합반응은 물을 형성하는 축합중합반응이 지배적이기 때문에, 반응용액내의 단량체는 주로 Si(OR)_4 라고 사료된다. 또한 몰리브딕산 용액은 pH 1.5 정도를 유지하고 있으며, 이러한 pH 영역은 실리카의 isoelectric point로서[9], 축합중합은 거의 일어나지 않으며 가수분해는 매우 빠르게 일어나는 영역이며, 따라서 단량체는 모두 Si(OH)_4 로 치환된 후에 몰리브딕산과 반응을 한다고 사료된다.

Fig. 7은 [NH₃] 농도의 변화에 따라 위의 결과로부터 얻은 단량체분율의 거동을 중합반응시간에 따라 나타낸 것이다. 이 결과에 따르면, 일정 중합반응시간에 대하여 반응용액내 존재하는 단량체분율은 암모니아 농도 증가에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 알칼리조건하에서 축합중합의 메카니즘은 다음과 같은 S_N2 반응으로 알려져 있다[17].



여기서 R은 H, C₂H₅ 또는 OSi이다.

즉 Si 원자의 탈양성자화(deprotonation)에 의하여 진행되는데, [NH₃] 농도 증가에 따른 가수분해속도 증가는 Si 원자 주위의 OR에서

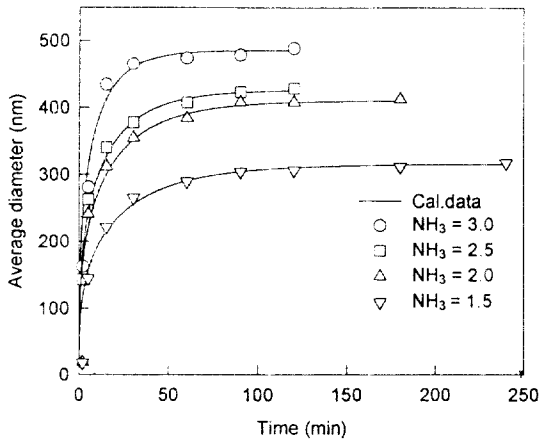


Fig. 4. Particle size as a function of time after the start of the reaction for different NH_3 at $r=8$, $T=25^\circ\text{C}$.

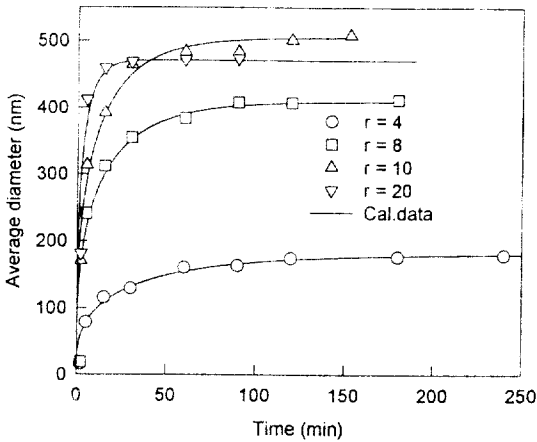


Fig. 5. Particle size as a function of time after the start of the reaction for different r at $\text{NH}_3=2.0$, $T=25^\circ\text{C}$.

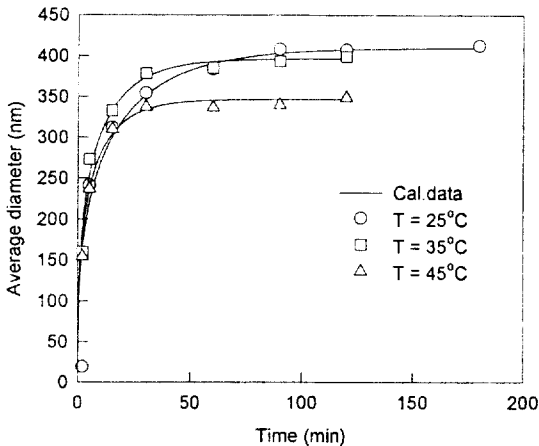


Fig. 6. Particle size as a function of time after the start of the reaction for different temp. at $\text{NH}_3=2.0$, $r=8$.

OH로의 치환에 의하여 전자끌기(electron-withdrawing)를 일으키고, 따라서 Si의 탈양성자화가 잘 일어나며, 따라서 $[\text{NH}_3]$ 의 증가는 축합중합반응을 빠르게 함을 알 수 있다.

Fig. 8은 $r(\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS molar ratio})$ 변화에 따른 단량체분율의 거동

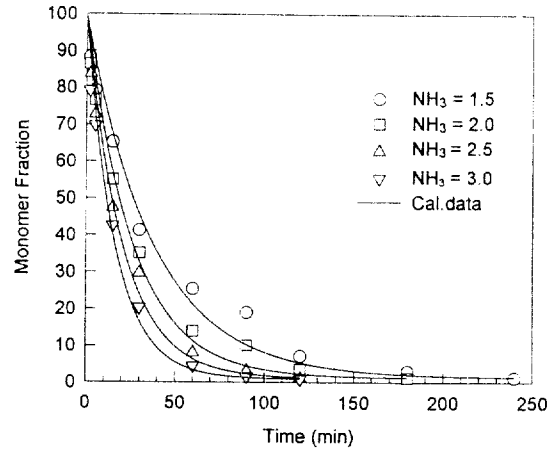


Fig. 7. The change of monomer fraction obtained by the molybdenum chemical technique vs. polymerization time for different NH_3 .

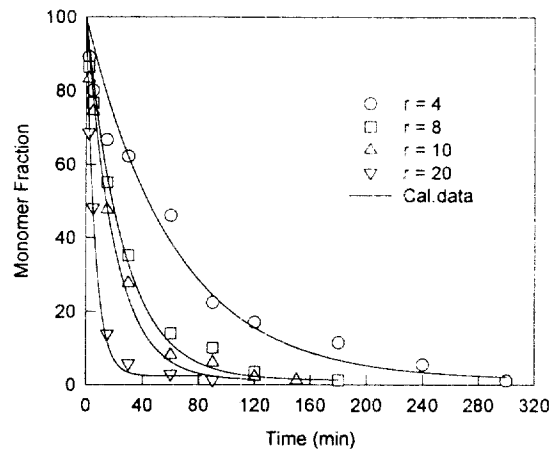


Fig. 8. The change of monomer fraction obtained by the molybdenum chemical technique vs. polymerization time for different r .

을 나타내고 있는데, r 의 증가에 따라 단량체분율이 빠르게 감소하는 것을 알 수 있다. 전보[16]의 결과에 의하면, 축합중합반응은 기의 물을 형성하는 축합중합에 의하여 수행되며, 따라서 Si-OR의 감소는 주로 가수분해에 의하여 일어나기 때문에 r 의 증가는 가수분해를 촉진시키는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 온도 증가에 따른 단량체분율의 거동을 나타내고 있는데, 온도가 증가함에 따라 단량체분율의 감소가 빨라지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과에 의하면, 일정 온도에서 r 과 $[\text{NH}_3]$ 변화에 대하여 단량체분율의 감소가 빨라질수록 성장하는 실리카의 평균크기가 증가하는 반면에, 일정한 r 과 $[\text{NH}_3]$ 에서 온도를 증가시키면 반대의 경향이 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 나중에 거론되었지만, 본 계가 핵생성을 통하여 생성된 미세입자의 응집에 의하여 실리카입자들이 성장하는 계라면, 응집되는 미세입자들 사이에는 반발력이 작용하는데, 이러한 반발력의 에너지는 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO) 이론으로부터 다음과 같다[18].

$$V_R = \frac{\epsilon a \phi_o^2}{2} e^{-\kappa h} \quad (7)$$

where, ϵ : dielectric constant

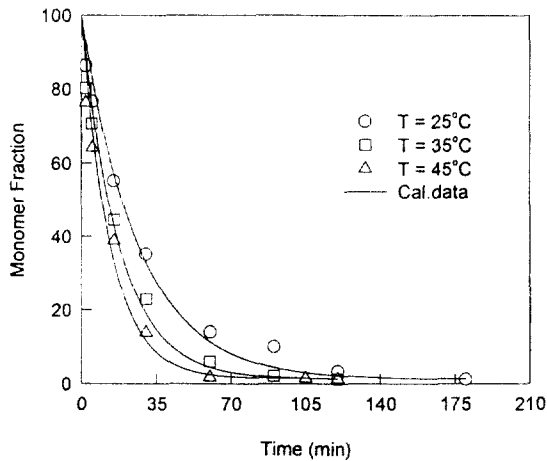


Fig. 9. The change of monomer fraction obtained by the molybdenum chemical technique vs. polymerization time for different temp.

Table 2. Reaction and growth rate constants for different conditions

[NH ₃]	R	T(°C)	k _r ^a (min ⁻¹)	k _g ^b (min ⁻¹)
1.5	8	25	2.66E-2	2.53E-2
2.0			3.79E-2	3.34E-2
2.5			4.85E-2	4.68E-2
3.0			6.11E-2	6.38E-2
2.0	4		1.61E-2	1.62E-2
	10		4.91E-2	4.11E-2
	20		1.54E-1	1.53E-1
	8	35	5.74E-2	6.05E-2
		45	7.53E-2	7.52E-2

^aEstimated from Eq. (9), ^bEstimated from Eq. (10).

ϕ_s : partial surface potential

κ : Debye-Huckel constant

여기서 $1/\kappa$ 은 Debye-Huckel screening length라고 불리우며, κ 는 다음과 같다[18].

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i C_i Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R_g T}} \quad (8)$$

where F : Faraday's constant

ϵ : dielectric constant of solvent

ϵ_0 : permittivity of vacuum

C_i : concentration of counterions

Z_i : valence of counterions

R_g : radius of gyration

T : temperature

따라서 온도의 증가는 κ 값을 감소시키며, 식 (7)로부터 콜로이드 용액내에서 응집되는 미세입자들 사이의 반발력을 증가시킨다. 즉 온도가 낮은 경우와 비교하여 높은 경우에, 핵생성후 형성된 미세입자들은 응집에 대한 반발력 증가에 기인하여 더욱 큰 크기에서 응집이 일어나며, 전보[19]의 결과로부터, 응집되는 미세입자의 크기 증가는 최종 입자크기를 감소시키기 때문에 온도 증가에 따라 단량체분율의 감소가 빨라지는 반면에 실리카입자의 평균크기는 감소한다고 사료된다.

Fig. 7-9로부터 중합반응시간에 따른 TEOS 농도 변화는 다음과 같

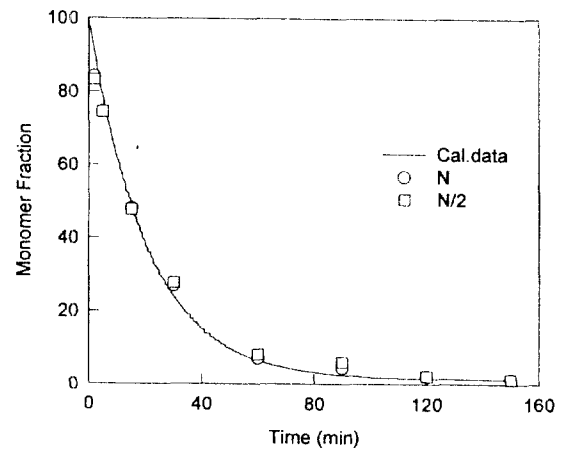


Fig. 10. Monomer fraction as a function of time for seed particle growth which was initiated by adding TEOS to suspension containing particle densities of N and N/2.

은 1차 반응식으로 잘 표현된다.

$$[Si](t) - [Si]_e = ([Si]_0 - [Si]_e) \exp(-k_e t) \quad (9)$$

여기서 $[Si]_0$ 는 반응초기의 TEOS 농도, $[Si]_e$ 는 TEOS의 반응후 평형 농도, $[Si](t)$ 는 중합반응시간 t에서의 TEOS의 농도이며, k_e 는 반응 속도상수이다.

용액내의 TEOS는 단량체로 존재하며, 중합반응시간에 따른 단량체분율의 변화가동곡선으로부터 반응속도상수를 구할 수 있다. Fig. 7-9의 실선은 반응속도상수 k_e 에 의한 계산곡선이며, Table 2는 각 반응조건에 따른 반응속도상수를 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, TEOS의 중합반응이 TEOS 농도에 관하여 1차 반응으로 잘 나타낼 수 있음을 알 수 있다[9].

반응 초기에 입자들의 일정한 수가 형성된다고 가정하면, 식 (9)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다[13, 20].

$$D(t)^3 = D_\infty^3 [1 - \exp(-k_e t)] \quad (10)$$

여기서 $D(t)$ 는 시간 t에서의 실리카입자들의 평균크기이며, D_∞ 는 최종 실리카입자의 평균크기이다. 그리고 k_e 는 실리카입자의 성장속도 상수이다. 식 (10)과 Fig. 7-9로부터 k_e 를 구할 수 있다.

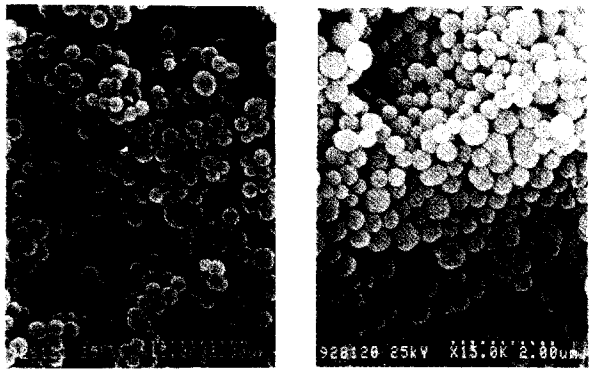
Table 2의 b는 중합반응시간에 따른 TEOS와 평균입자크기의 변화로부터 구한 성장속도상수를 나타내고 있는데, 중합반응시간에 따른 단량체분율의 변화와 평균입자크기 변화로부터 구한 속도상수가 거의 일치하는 것으로 보아, 성장입자들은 반응 초기에 일정수가 형성되는 것을 알 수 있다.

3-2. 성장모델의 적용

3-2-1. 핵생성 기간

Larmer 모델[1]에 의하면, 핵생성은 반응물의 농도가 임계값 이상 일 때 일어나며, 균일한 크기의 입자를 형성하기 위해서는 핵생성 기간이 짧아야 한다. 따라서 핵생성 기간이 어느 정도 인가를 알아보기 위하여, 본 연구조건에서 반응후반에 해당하는 TEOS 농도(0.05 M)로 일정 조건하에서 반응을 시켜본 결과, 용액내에서 실리카입자가 형성되는 것을 알 수 있었으며(turbidity of solution), 따라서 반응 후반에 도달할 때까지 핵생성에 필요한 농도의 실리카 단량체가 존재함을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구계는 반응초기에 핵생성이 끝나는 Lamer 모델과는 잘 맞지 않음을 알 수 있다.

3-2-2. 반응용액내 실리카입자수 변화에 따른 반응 비교

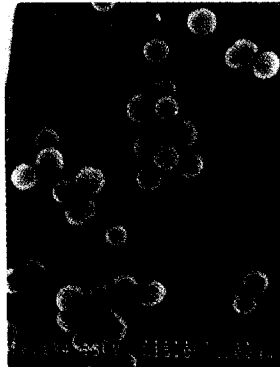


(a) $[NH_3] = 1.5$

(b) $[NH_3] = 2.0$



(c) $[NH_3] = 2.5$

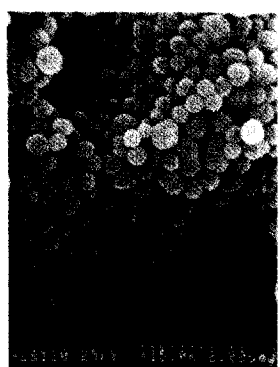


(d) $[NH_3] = 3.0$

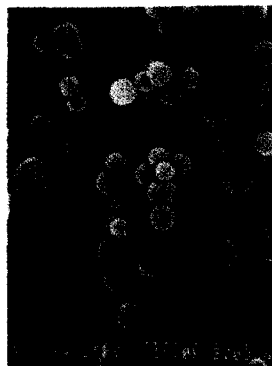
Fig. 11. Electron microscope of silica particles for different $[NH_3]$ ($r=8$, $T=25^\circ C$).



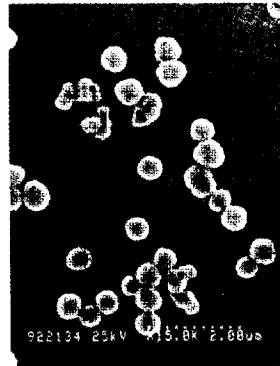
(a) $r = 4$



(b) $r = 8$

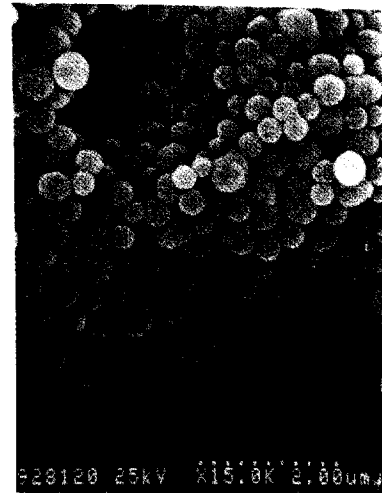


(c) $r = 10$

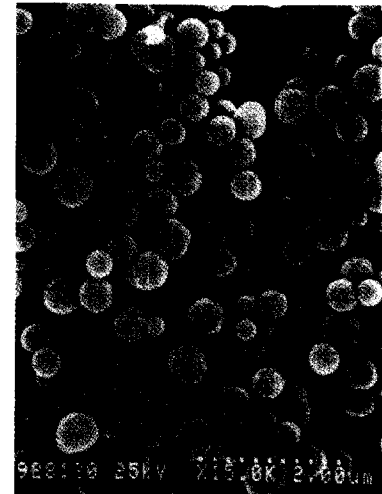


(d) $r = 20$

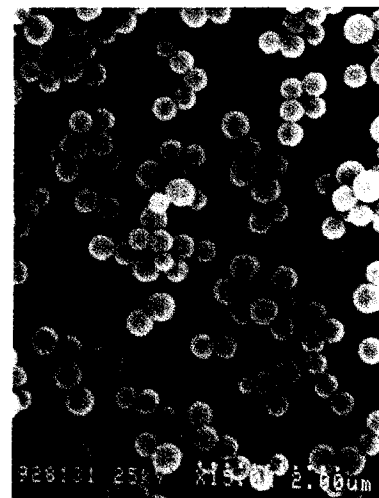
Fig. 12. Electron microscope of silica particles for different r ($[NH_3]=2.0$, $T=25^\circ C$).



(a) $T = 25^\circ C$



(b) $T = 35^\circ C$



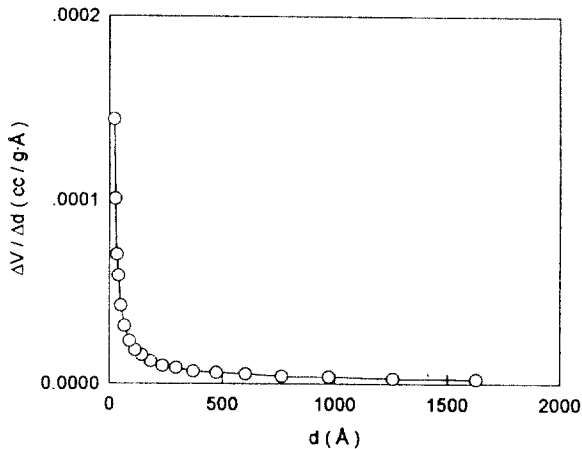
(c) $T = 45^\circ C$

Fig. 13. Electron microscope of silica particles for different temp. ($[NH_3]=2.0$, $r=8$).

Matoukas와 Gular[2]의 단량체침가 모델에서는, 가수분해된 TEOS가 반응할 수 있는 입자들이 용액내에 존재하지 않을 때는 반응 중

Table 3. Characteristics of final silica particles for different conditions

[NH ₃]	r	T(°C)	D _∞ (nm)	σ/D(%)	S _{BET} (m ² /g)	D _p (Å)
1.5	8	25	338.6	2.3	12.1	66.1
2.0			406.8	2.0	8.1	67.6
2.5			449.8	1.8	6.6	71.0
3.0			478.7	1.8	7.1	59.0
2.0	4	35	187.4	2.9	23.4	101.2
	10		483.3	1.7	5.5	68.0
	20		442.7	1.9	16.9	52.7
	8		400.1	1.9	7.6	72.1
		45	369.5	1.5	9.5	76.2

**Fig. 14. Pore size distribution for [NH₃]=2.0, r=8, T=25°C.**

반 이후에도 핵생성이 진행되며, 따라서 입자들의 존재하에서 일어나는 단량체첨가속도는 용액내에 존재하는 실리카입자들의 수에 영향을 받을 것이라 사료된다.

그러므로 본 연구에서는 중합반응용액내 실리카입자수의 변화에 따른 단량체분율의 거동을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 즉 실리카입자들을 일정조건하에서 형성시켰으며(입자수 = N), 이러한 현탁액(suspension)을 같은 농도의 물과 암모니아를 함유하는 에탄올로 실리카입자들의 수를 N/2로 희석을 시켜서, 두 현탁액(입자수 N, N/2)을 준비하였다. 여기에 일정한 TEOS 농도를 첨가하여 중합반응시간에 따른 용액내의 단량체분율 거동을 Fig. 10에 나타내었다.

3-1의 결과에 의하면, 단량체분율 변화에 따른 반응속도상수와 입자성장률에 따른 성장반응속도상수가 일치하며, 또한 Fig. 10의 결과로부터 반응용액내 입자수 변화에 따른 단량체분율의 거동이 같은 것을 알 수 있다. 따라서 반응용액내 입자수의 변화는 실리카입자들의 성장속도상수에 영향을 미치지 않을 것으로 사료되며, 이러한 결과로부터, 본 연구계는 실리카입자 표면에 대한 단량체첨가 효과가 매우 작으며, 따라서 단량체첨가 모델이 주요 성장모델로 작용하지 않는다고 사료된다.

3-3. 반응조건에 따른 실리카입자의 특성

Fig. 11-13은 각 반응조건에 따라 얻은 실리카입자들의 전자현미경사진이며, 본 연구조건에서 형성된 실리카입자는 균일한 크기의 구형임을 알 수 있다. Table 3은 전자현미경사진으로부터 구한 각 반응조건에 대한 최종 실리카입자들의 평균크기와 표준편차의 백분율을 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 암모니아와 물 농도의 증가

에 따라 최종 실리카의 평균 입자크기는 증가한다. 그러나 r값이 20일 때는 10일 때보다 오히려 입자크기가 감소하며, 따라서 물 농도를 어느 이상 증가시키면 실리카입자의 크기는 감소함을 알 수 있다. 또한 온도의 증가에 따라 실리카입자 크기는 감소한다. 본 연구 조건에서, 최종 실리카입자의 평균크기는 약 187.4-483.3 nm이며, 표준편차는 1.7-2.9%로 최종 입자의 크기가 증가함에 따라 균일도가 좋아짐을 알 수 있다.

Table 3은 각 반응조건에 따른 실리카입자들의 비표면적과 평균세공크기를 나타내고 있는데, 입자들의 크기가 증가함에 따라 감소하며 평균 세공크기는 50-70 Å 정도를 나타내고 있다. Fig. 14는 실리카입자들에 대한 세공크기분포를 나타내고 있는데, 미세세공(micropore)의 존재와 세공물리 약 10%로서 실리카입자의 내부에 미세세공이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과와 3-2의 결과로부터 본 연구계에서 형성되는 실리카입자들은 핵생성에 의하여 형성되는 미세입자(nuclei)들의 응집(aggregation)에 의하여 성장하는 것이라 사료된다.

4. 결 론

졸-겔 공정에 의하여 형성되는 실리카입자에 대한 각 반응조건의 변화를 고찰함으로써, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 연구조건에서, 반응 초기에 일정한 수의 입자들이 형성됨을 알았다.

(2) 본 연구조건에서 형성되는 실리카입자를 물리브딕산과 반응시킨 결과와 용액내 입자수 변화에 따른 단량체분율 변화를 통하여, 실리카입자들은 핵 생성에 의하여 형성되는 미세 입자들의 응집을 통하여 성장한다고 사료된다.

(3) [NH₃]와 [H₂O]의 증가는 입자들의 크기를 증가시킨다. [H₂O]의 경우에 어느 이상의 증가는 오히려 입자 크기를 감소시키며, 온도의 증가는 입자크기를 감소시킨다.

(4) [NH₃]와 [H₂O] 증가에 따라 입자들의 비표면적은 감소하며, 입자 내부에는 약 50-70(Å) 정도 크기의 세공이 존재함을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 아울러 본 연구에 많은 조언을 해주신 서강대학교 화공과 최청송 교수님께도 감사드립니다.

사용기호

- r : H₂O/TEOS molar ratio
- TEOS: tetraethoxysilane
- YSMA: yellow silicomolybdic acid
- k_d : dissolution rate constant of silica polymer
- k_w : reaction rate constant between monomeric silanol and molybdic acid
- C : fraction of unreacted silica concentration
- t_w : reaction time between monomeric silanol and molybdic acid [min]
- t_p : polymerization reaction time [min]
- [Si](t) : TEOS concentration at time t [mol/l]
- [Si]₀ : initial TEOS concentration [mol/l]
- [Si]_e : equilibrium TEOS concentration [mol/l]
- k : condensation reaction rate constant [min⁻¹]

D_{∞} : average diameter of final silica particles [nm]
 $D(t)$: average diameter of silica particles at reaction time t [nm]
 k_g : growth rate constant [min^{-1}]
 N : particle number density
 S_{BET} : specific surface area [m^2/g]
 DP : average pore diameter [\AA]
 σ : standard deviation

참고문헌

1. LaMer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
2. Matsoukas, T. and Gulari, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252 (1988).
3. Feeney, P. J., Napper, D. H. and Gilbert, R. G.: *Macromolecules*, **17**, 2520(1984).
4. van der Woude, J. H. A. and deBruyn, P. L.: *Colloids Surf.*, **11**, 391(1983).
5. Santacessaria, E., Tonell, M., Storti, G. and Pace, R. C.: *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 44(1986).
6. Iler, R. K.: *J. Coll. Int. Sci.*, **75**, 138(1980).
7. Coudurier, M. and Baudru, R.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 3147 (1971).
8. Hoebbel, D. and Wiekler, W.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **450**, 148 (1973).
9. Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons Inc., 1979.
10. Goto, K. and Okura, T.: *Jap. Anal.*, **4**, 175(1955).
11. Alexander, G. B.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5655(1953).
12. Alexander, G. B.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 1563(1957).
13. Hoebbel, D., Wiekler, W. and Stade, H.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **366**, 139(1969).
14. Van Helden, A. K., Jansen, J. W. and Vrij, A.: *J. of Colloid & Interface Sci.*, **81**(2), 354(1981).
15. Bogush, G. H., Tracy, M. A. and Zukoski, C. F.: *J. of Non-Crystalline Solids*, **104**, 95(1988).
16. Yoon, H. S., Park, H. S. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**(4), 557(1994).
17. Brinker, C. J.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 30(1988).
18. Hunter, R. J.: "Foundations of Colloid Science", Oxford(1987).
19. Yoon, H. S., Hwang, U. Y. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**(5), 556(1996).
20. Nielson, A. E.: "Kinetics of Precipitation", Pergamon, London (1964).