

표면 솔-젤 반응을 활용한 마이크로미터 크기의 비구형상 공동 입자의 제조

조영상***,† · 전석진** · 이기리***

*한국과학기술원 생명화학공학과 광자유체집적소자연구단
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1

**뉴욕 대학교 물리학과 연성소재 연구 센터
New York, NY 10003, USA

***한국기초과학지원연구원 나노바이오시스템연구팀
136-713 서울시 성북구 안암동 5가 126-16
(2007년 8월 7일 접수, 2007년 9월 26일 채택)

Fabrication of Hollow Micro-particles with Nonspherical Shapes by Surface Sol-gel Reaction

Young-Sang Cho***,†, Seog-Jin Jeon** and Gi-Ra Yi***

*National Center for Integrated Optofluidic Systems and Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST,
373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

**Center for Soft Matter Research, New York University, New York, NY 10003, USA

***Nano-Bio System Research Team, Seoul Center, Korea Basic Science Institute, 126-12, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
(Received 7 August 2007; accepted 26 September 2007)

요 약

아민기로 코팅된 단분산 폴리스티렌 입자를 제조한 뒤 톨루엔-물로 구성된 유중수 액적(oil-in-water emulsion) 내부에서 입자를 자기 조립(self-assembly)시켜 다양한 다면체(polyhedra) 구조의 콜로이드 클러스터(colloidal cluster)를 제조하였다. 콜로이드 클러스터의 표면에서 솔-젤(sol-gel) 반응을 유발한 뒤 표면이 실리카로 코팅된 복합(composite) 콜로이드 클러스터를 제조할 수 있었고 이를 주형(template)으로 활용하여 고온 소성에 의해 내부의 폴리스티렌 입자를 제거하고 마이크로미터 크기의 다양한 구조의 비구형상 공동 입자(hollow particle)를 제조하였다. 밀도구배원심분리법(density gradient centrifugation)에 의해 폴리스티렌 구성 입자의 수와 구조가 균일한 콜로이드 클러스터를 제조할 수 있었으며 표면 솔-젤 반응에 의해 비구형상 구조의 공동 입자를 제조하였다.

Abstract – We demonstrate the sol-gel coating technique of colloidal clusters for producing hollow micro-particles with complex morphologies. Cross-linked amidine polystyrene (PS) microspheres were synthesized by emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and divinylbenzene. The amidine PS particles were self-organized inside toluene-in-water emulsion droplets to produce large quantities of colloiddally stable clusters. These clusters were coated with thin silica shell by sol-gel reaction of tetraethylorthosilicate (TEOS) and ammonia, and the organic polystyrene cores were removed by calcination at high temperature to generate nonspherical hollow micro-particles with complex morphologies. This process can be used to prepare hollow particles with shapes such as doublets, tetrahedra, icosahedra, and others.

Key words: Colloidal Clusters, Sol-gel Coating, Hollow Particles, Density Gradient Centrifugation

1. 서 론

크기가 1 μm 미만인 콜로이드 입자 표면에 다른 물질을 도포하여 얇은 코팅층을 형성하는 공정은 입자의 표면 물성을 변화시켜 반응성을 부여하거나, 광학적, 전자기 특성을 조절하거나, 촉매 활성을 부여하기 위한 목적으로 행해지고 있다[1-4]. 이러한 입자를 코

어-셸(core-shell) 입자라고 통칭하는데 무기질 입자의 표면에 고분자와 같은 유기질 코팅막을 입히는 경우도 있지만 고분자 입자의 표면에 실리카나 타이타니아와 같은 무기질 층을 코팅하는 경우가 가장 흔한 예이다[5-6]. 최근에는 고분자 입자의 표면에 금이나 은과 같은 금속성 물질을 얇은 막의 형태로 코팅하는 기술도 소개되고 있다[7]. 이러한 코어-셸 입자를 제조하기 위한 방법으로는 코어 입자의 표면에 다른 재질의 나노 입자를 도포시키는 경우도 있으나 금속 산화물이나 금속성 물질의 전구체(precursor)를 코어 입자와 반

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yscho78@kaist.ac.kr

응시켜 코팅층을 형성하는 기술이 가장 일반적이라고 할 수 있다 [8-9].

코어-셸 입자의 내부를 구성하는 코어가 실리카와 같은 금속 산화물인 경우에는 불산 등으로 에칭하여 제거할 수 있으며 고분자 재질의 입자인 경우에는 유기 용매로 용해시키거나 고온에서 가열하여 기화시키는 방법 등에 의해 제거할 수 있다[10-12]. 이러한 방식으로 제조된 내부가 비어 있는 입자를 공동 입자(hollow particle)라고 칭하며 콜로이드 광결정(colloidal photonic crystal) 등을 제조하기 위한 구성 입자(building block particle)로 활용되는 경우가 많다[13]. 또한 촉매 담체로도 활용 가능하므로 잠재적인 응용 범위는 넓은 화학 재료에 속한다고 할 수 있다[14]. 하지만 현재까지 제조되고 있는 공동 입자의 경우 주형(template)으로 활용되는 코어 입자의 형상이 구형인 경우가 대부분이므로 표면 솔-겔 반응을 활용하여 비구형상의 공동 입자를 제조하는 사례는 아직까지 보고되지 않고 있다. 단지 본 연구진에 의해 콜로이드 클러스터를 주형으로 활용하여 나노 입자를 흡착시킨 뒤 고온 소성에 의해 비구형상 공동 입자를 제조하는 연구는 보고된 바 있다[15].

비구형상의 공동 입자를 제조하기 위해서는 주형으로 활용되는 코어 입자의 형상이 비구형상인 경우 가능하다는 발상을 할 수 있다. 최근 15개 미만의 구형 고분자 입자를 자기 조립시켜 다면체 형태의 콜로이드 입자를 형성하는 기술이 보고된 바 있으며 이를 통해 표면에 sulfonate 기를 갖는 구형 폴리스티렌 입자를 콜로이드 클러스터(colloidal cluster)의 형태로 자기 조립시킬 수 있다[16-17]. 이 기술은 유증수 액적을 제한 공간으로 활용하여 액적의 수축 과정에서 내부에 포함된 폴리스티렌 입자의 자기 조립을 유도하는 방식인데 이러한 과정을 거쳐 제조되는 클러스터의 표면은 폴리스티렌 구성 입자와 마찬가지로 sulfonate 기에 의해 음전하를 띄게 된다. 음전하를 띄는 콜로이드 입자의 경우 실리카나 산화 금속의 전구체와 반응시킬 경우 표면에 무기질 코팅층을 도포시키기 어렵다는 한계를 보이는데, 이는 실리카나 타이타니아의 전구체 물질이 솔-겔 반응을 통해 형성될 때 얻어지는 미세 입자의 표면 전하는 코어 입자와 같은 음전하를 띄는 경우가 대부분이기 때문이다.

본 논문에서는 액적을 제한 공간으로 활용하여 자기 조립 과정을 거쳐 제조된 비구형상 콜로이드 클러스터와 실리카의 전구체인 tetraethylorthosilicate를 반응시켜 비구형상 코어-셸 입자를 제조한 뒤 고온 소성에 의해 내부의 고분자 입자를 제거하고 비구형상 공동 입자를 제조하는 실험적 방법을 제시하고자 한다. 이를 위해 콜로이드 클러스터의 표면이 실리카 전구체의 반응 생성물과 정전기적으로 결합하기 용이하도록 양전하를 띄게 할 필요가 있다. 본 논문에서는 양전하를 띤 구형 콜로이드 입자로서 아민기로 코팅된 폴리스티렌 입자를 합성하고 이를 다면체 형태로 자기 조립시킨 뒤 솔-겔 반응을 거쳐 표면에 실리카 층을 입히고 내부의 유기질 코어를 제거하여 최종적으로 비구형상 공동 입자를 제

조하는 방법을 제시하고자 한다. 이러한 과정은 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

2. 실험

2-1. 표면 아민기를 갖는 단분산 구형 폴리스티렌 입자의 합성

단분산 구형 폴리스티렌 입자는 무유화제유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)에 의한 액상 반응으로 제조한다. 본 논문에서는 표면 아민기를 포함하는 고분자 현탁액의 유화 중합에 관한 기존의 연구 결과를 기초로 하여 중합 반응을 진행하였다[18]. 중합 반응에 활용된 단량체에 함유된 소량의 중합 억제제(inhibitor)는 단량체를 알루미늄 미분체(aluminum oxide for chromatography, Fluka)로 충전된 칼럼에 통과시켜 흡착에 의해 제거한다. 반응 단량체(monomer)인 스티렌(styrene, 99%, Aldrich), 다이비닐벤젠(divinylbenzene, 80%, Aldrich)과 증류수를 반응기에 주입하여 고속으로 교반하면서 반응기의 온도를 70 °C로 유지한 뒤 자유라디칼 중합 반응을 유발하기 위한 개시제(α, α' -azodiisobutyramidine dihydrochloride, 98%, Fluka)를 첨가하고 16시간 동안 반응시킨 뒤 반응을 종료한다. 개시제 분자에는 아민(amine)기가 포함되어 있으므로 최종적으로 제조된 폴리스티렌 입자의 표면에 아민 관능기(amine functional group)를 부여할 수 있다. 본 연구에서는 폴리스티렌 입자를 합성하기 위하여 우선 500 nm 크기의 입자를 최초로 중합한 뒤 이 입자들을 seed particle로 활용하여 단량체와 개시제의 첨가에 의해 더 큰 입자로 성장시키는 seeded growth 방식을 취하였다. 상세한 반응 조건은 Table 1에 명기하였다. 혼합물 내에 잔존하는 단량체와 개시제 등의 미반응물을 제거하기 위하여 원심분리를 거쳐 액상 반응물을 제거한 뒤 에탄올과 증류수에 의한 세척을 거쳐 초음파 분쇄에 의해 증류수에 재분산시킨다. 제조된 입자의 형상과 물성은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitachi 3500N)과 TGA(thermogravimetric analysis, Q500, TA Instruments), FT-IR(fourier transform infrared, Nicolet 550) 분광계에 의해 조사한다.

2-2. 단분산 구형 폴리스티렌 입자의 자기조립에 의한 콜로이드 클러스터의 제조와 분리

단분산 구형 폴리스티렌 입자를 자기 조립시켜 콜로이드 클러스터를 제조하기 위하여 톨루엔과 물을 활용한 유증수 액적을 제한공간(confined geometry)으로 활용한다. 원심분리에 의해 구형 폴리스티렌 입자를 분산매로부터 분리한 뒤 에탄올로 세척하고 초음파 분쇄를 거쳐 에탄올에 재분산한다. 유사한 과정으로 표면 아민기를 갖는 폴리스티렌 입자를 톨루엔(toluene, 99.8%, Aldrich)에 재분산한 뒤 초음파 분쇄를 거쳐 안정한 콜로이드 용액을 얻는다. 톨루엔에 분산된 입자 분산액(1 무게 %)을 유화제(Pluronic F108, BASF)가 1% 용해된 증류수와 1:8의 부피비로 혼합한 뒤 유화기(homogenizer,

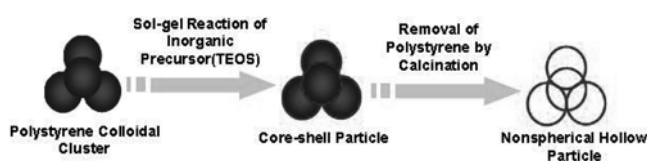


Fig. 1. Schematic of the fabrication of nonspherical hollow particles from colloidal clusters as sacrificial templates by surface sol-gel reaction of TEOS.

Table 1. Detailed emulsion polymerization condition for amidine polystyrene particles

Chemicals	Seed particles	1st grown particles
Deionized water	450 ml	350 ml
Styrene	44.9 g	44.9 g
Divinylbenzene	0.57 g	0.57 g
Seed particles suspension	-	100 ml (9.1 wt.%)
Initiator	0.37 g	0.37 g

IKA model T25)에 의해 8,000 rpm에서 40초, 9,500 rpm에서 20초 간 고속으로 교반하여 유중수 액적을 제조한다. 액적의 내부에 포함된 입자를 자기 조립시키기 위해 90 °C에서 1시간 동안 가열하여 톨루엔을 증발시키고 액적의 수축 과정에서 자기 조립되는 구형 입자의 응집체를 최종적으로 물에 분산된 비구형상의 콜로이드 클러스터의 형태로 얻는다. 제조된 콜로이드 클러스터의 구조는 광학 현미경(Nikon)과 주사전자현미경에 의해 조사한다.

콜로이드 클러스터의 표면에 아민기가 아닌 음전하를 띤 sulfonate 기가 존재할 경우 표면 솔-겔 반응에 의한 실리카 코팅 층의 형성이 성공적인지 여부를 판단하기 위하여 sulfonate 기를 갖는 지름 2 μm 의 폴리스티렌 입자를 사용하여 콜로이드 클러스터를 제조하였다. 제조 과정과 조건은 표면 아민기를 갖는 폴리스티렌을 활용한 콜로이드 클러스터의 제조와 거의 동일하지만 톨루엔에 재분산된 폴리스티렌 입자의 무게 %를 3.8%로 조절하여 사용하였다.

제조된 콜로이드 클러스터를 구성 입자수와 구조에 따라 균일하게 분리하기 위하여 밀도구배원심분리(density gradient centrifugation) 방식을 활용한다. Two-jar type gradient maker(Aldrich)를 활용하여 유리 튜브에 다당류인 Ficoll type 400이 3~9%로 선형으로 분포된 밀도구배를 제조한 뒤 swing bucket rotor에 의해 3,700 g에서 20분간 원심분리를 거쳐 튜브 내부에 여러 개의 밴드를 얻으며 각각의 밴드에서 샘플을 추출하여 구성 입자수와 구조가 균일한 클러스터를 분리한다. 분리된 클러스터의 구조는 주사전자현미경으로 조사한다.

2-3. 비구형상 콜로이드 클러스터를 주형으로 활용한 비구형상 공동 입자의 제조

증류수에 분산된 비구형상 콜로이드 클러스터를 3,000 g에서 10분간 원심분리를 통해 분산매로부터 분리한 뒤 에탄올로 세척하고 10초간 초음파 분쇄를 통해 에탄올에 재분산된 콜로이드 클러스터를 얻는다. 분산액을 교반하면서 반응물인 tetraethylorthosilicate (TEOS, 99.9%, Aldrich)와 물을 수산화암모늄(NH_4OH , 28%, Aldrich)의 농도를 조절하면서 반응시켜 클러스터 표면에 솔-겔 반응을 진행한다. 상세한 반응 조건은 Table 2에 나타내었다. 2시간 동안 솔-겔 반응을 진행한 뒤 혼합물 내에 잔존하는 물, 알콜, 부반응물 등을 제거하기 위해 원심분리를 거쳐 고형분을 액상으로부터 분리한 뒤 증류수로 세척하여 실리카 막으로 표면 코팅된 클러스터의 수용액을 제조한다. 제조된 클러스터를 슬라이드 글라스 위에서 증발시켜 수분을 제거한 뒤 고온로(furnace)를 활용하여 500 °C에서 5시간 동안 소성(calcination)하여 유기질 폴리스티렌 입자를 제거하고 속이 빈 공동(空洞) 입자를 얻는다. 제조된 공동 입자의 구조는 주사전자현미경에 의해 조사한다. 한편, 소성 전에 실리카 층으로 코팅된 폴리스티렌 클러스터의 코어-셸 구조는 투

과전자현미경(TEM, transmission electron microscope, F20 Tecnai)을 통해 조사한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단분산 구형 폴리스티렌 입자의 합성

무유화제유화중합 방식에 의해 합성된 폴리스티렌 입자의 형상과 크기는 주사전자현미경을 통해 확인하였으며 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 수분산된 폴리스티렌 입자를 건조시킨 뒤 얻은 이미지로 입자의 형상은 구형이고 직경은 약 750 nm 정도임을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)는 동일한 입자를 톨루엔에 재분산시킨 뒤 건조하여 얻은 이미지로 입자가 톨루엔에 의해 약간 팽윤(swelling)된 상태에서 건조되어 입경이 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서 제조된 폴리스티렌 입자는 중합과정에서 스티렌과 함께 다이비닐벤젠을 단량체로 활용하므로 입자가 가교(crosslinking)되어 톨루엔과 같은 유기 용매에 분산되어도 용해되지 않는 장점을 지니고 있다.

수분산된 폴리스티렌 입자를 건조시킨 분말을 활용하여 FT-IR 분석을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 FT-IR 분석으로부터 폴리스티렌의 특성 피크를 확인할 수 있는데, 3,000 cm^{-1} 에서 C-H stretch, 1,470 cm^{-1} 에서 C-C stretch, 700 cm^{-1} 에서 C-H out-of-plane bend, 1,700-2,000 cm^{-1} 에서 aromatic overtone이 나타남을 확인할 수 있다[6]. 한편, 폴리스티렌 입자의 표면에 존재하는 아민기에 의한 FT-IR 피크는 현격히 드러나지는 않지만, 3,226 cm^{-1} 에 존재하는 미세한 피크는 N-H stretch에 기인하는 것으로 여겨진다[19].

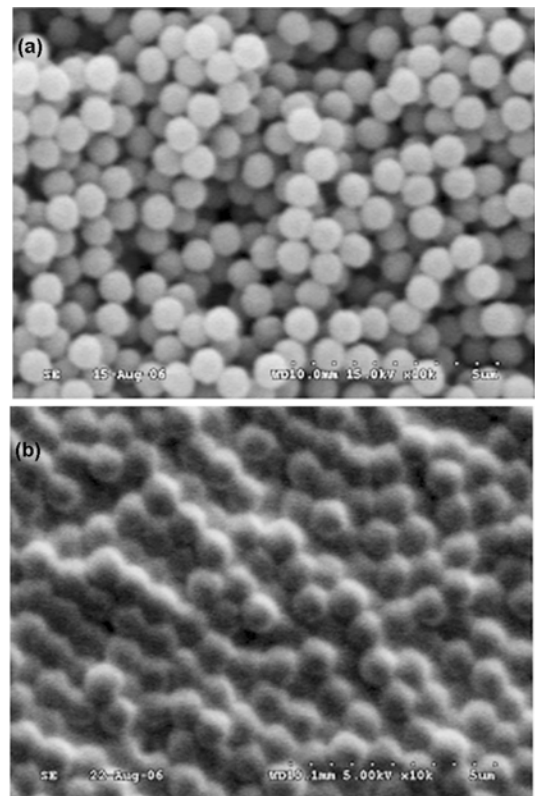


Fig. 2. Scanning electron micrographs of amidine polystyrene particles dried from (a) water and (b) toluene.

Table 2. Detailed reaction condition for the silica coating reaction of amidine polystyrene clusters

Chemicals	Condition 1	Condition 2
Cluster suspension	1.5 ml	1.5 ml
NH_4OH	0.05 ml	0.05 ml
H_2O	0.15 ml	0.15 ml
EtOH	0.53 ml	0.53 ml
TEOS	16 μl	4 μl

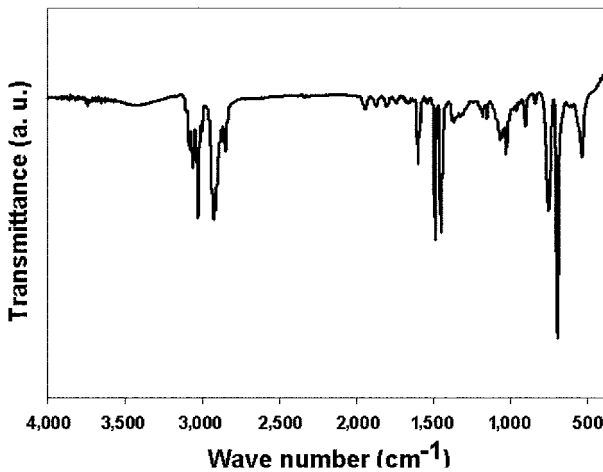


Fig. 3. FT-IR analysis results of amidine polystyrene particles.

3-2. 단분산 구형 폴리스티렌 입자의 자기조립에 의한 콜로이드 클러스터의 제조와 분리

단분산 구형 폴리스티렌 입자를 원심분리를 거쳐 톨루엔에 재분산한 뒤 블록공중합체인 Pluronic F108이 유화제로 용해된 증류수와 입자 분산액을 혼합하여 유화 과정을 거쳐 20개 미만의 폴리스티렌 입자를 포함하는 톨루엔 액적을 제조하였다. Fig. 4(a)는 이러한 과정으로 제조된 액적의 광학현미경 사진을 나타내고 있다. Fig. 4(a)를 통해 폴리스티렌 입자는 분산상인 톨루엔 액적과 연속상인 물이 형성하는 계면 부근에 분포함을 알 수 있으며 이는 소수성인 폴리스티렌 입자의 표면에 친수성을 띄는 아민기가 소량 분포하므로 폴

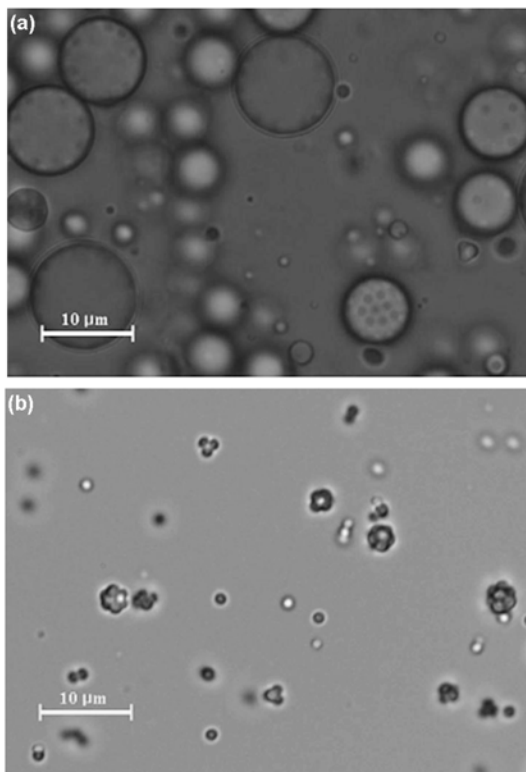


Fig. 4. Optical microscope images of (a) toluene-in-water emulsion droplets encapsulating amidine polystyrene particles and (b) colloidal clusters of amidine polystyrene particles.

N	Minimal 2 nd moment structures	Polystyrene clusters
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		

Fig. 5. Scanning electron micrographs of colloidal clusters for N=2 to 14. N indicates the number of particles for each cluster. Scale bar is 1 μ m.

리스티렌 입자가 양친성을 띄기 때문에 나타나는 현상으로 여겨진다. Fig. 4(a)의 유중수 액적을 가열하여 톨루엔 액적을 증발시키면 액적의 수축과정에서 발생하는 모세관 힘(capillary force)에 의해 액적 내부의 폴리스티렌 입자들이 응집되고 톨루엔이 완전히 증발하면 최종적으로 반 데르 발스 분산력(van der Waals dispersion force)에 의해 입자들이 서로 결합되어 규칙적인 구조의 콜로이드 클러스터를 형성하게 된다[16]. Fig. 4(b)는 이러한 과정을 통해 형성된 콜로이드 클러스터의 광학 현미경 사진을 나타내고 있으며 폴리스티렌 입자의 구성 개수에 따라 다양한 구조의 콜로이드 클러스터가 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 액적의 증발 과정을 거쳐 얻어진 콜로이드 클러스터의 전자 현미경 이미지를 나타내고 있다. 클러스터의 구성 입자수 N에 따라 Fig. 5의 클러스터 구조가 균일하게 얻어졌음을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 아민기로 코팅된 폴리스티렌 입자를 사용하여

얻어진 클러스터는 sulfonate 기로 코팅된 폴리스티렌 입자나 실리카 입자를 활용하여 클러스터를 제조한 기존의 연구 결과들과 거의 유사한 구조를 취함을 확인하였다[16, 17]. 이러한 구조는 클러스터를 구성하는 입자들의 이차 모멘트를 최소화하는 minimal second moment 구조라 불리며 클러스터를 구성하는 n 번째 입자의 중심 좌표를 r_i 라 하고 클러스터의 무게 중심 좌표를 r_0 라고 할 때 클러스터의 이차 모멘트 M 은 다음과 같이 정의될 수 있다[20].

$$M = \sum_{i=1}^n \|r_i - r_0\|^2$$

Minimal second moment 구조란 클러스터의 이차 모멘트 M 을 최소화하는 구조를 의미하는 것으로 Fig. 5로부터 유증수 액적을 제한공간으로 활용하여 제조된 클러스터의 구조와 일치함을 확인할 수 있다. 하지만 Fig. 5에 나타난 $N > 11$ 인 구조에 대해서는 이차 모멘트를 최소화하는 구조와 일치하지 않음을 확인할 수 있는데 이러한 고차(higher-order) 구조를 갖는 클러스터의 자기조립 현상에 대해서는 보다 심도 있는 연구가 요구된다고 할 수 있다.

본 연구에서 제조된 콜로이드 클러스터는 Fig. 4(b)와 같이 그 구성 입자의 개수가 다양한 자기 조립체들이 혼재하여 얻어진다는 한계를 지니고 있다. 이러한 문제점은 밀도구배원심분리를 통한 콜로이드 클러스터의 분급(fractionation)을 통해 극복할 수 있으며 본 연구에서는 다당류인 Ficoll type 400을 활용하여 선형 밀도구배를 제조한 뒤 원심분리를 거쳐 Fig. 6과 같은 콜로이드 클러스터 용액의 밴드를 얻었다. Fig. 6에서와 같이 각 밴드로부터 구성 입자의 개수 N 과 구조가 균일한 콜로이드 클러스터를 추출할 수 있었으며 콜로

이드 클러스터의 분급이 가능함을 확인하였다. 즉, Fig. 6의 두 번째 밴드에서 분리된 샘플은 두 개의 폴리스티렌 입자로 구성된 이합체(dimer) 구조의 클러스터이고, 세 번째 밴드로부터 분리된 샘플은 삼합체(trimer), 네 번째 밴드의 샘플은 사면체(tetramer) 구조를 취하고 있음을 알 수 있다.

3-3. 비구형상 콜로이드 클러스터를 주형으로 활용한 비구형상 공동 입자의 제조

본 연구에서는 Fig. 4의 콜로이드 클러스터 용액을 활용하여 솔-젤 반응에 의해 클러스터를 얇은 실리카 층으로 코팅하는 실험을 수행하였다. 솔-젤 반응을 종료한 뒤 실리카 코팅층 내부의 폴리스티렌 입자는 고온 소성에 의해 제거하여 내부가 비어 있는 비구형상의 공동 입자를 제조하였다. 본 연구에서 폴리스티렌 입자를 제거하기 위한 소성 온도는 500 °C로 설정하였다. Fig. 7(a)의 경우 솔-젤 반응의 반응물인 TEOS의 농도를 [TEOS]=31.94 mM을 사용한 경우(condition 1 in Table 2)의 공동 입자들의 전자 현미경 이미지이며 Fig. 7(b)의 경우 [TEOS]=8.03 mM인 경우(condition 2 in Table 2)의 전자 현미경 이미지이다. Fig. 7(a)를 통해 TEOS의 농도가 상대적으로 높을 경우 실리카 전구체가 클러스터 표면 뿐 아니라 용액 상에서도 반응하여 100 nm 미만의 실리카 입자가 이차 핵(secondary nuclei)의 성장에 의해 형성됨을 알 수 있다. 반면 Fig. 7(b)에서와

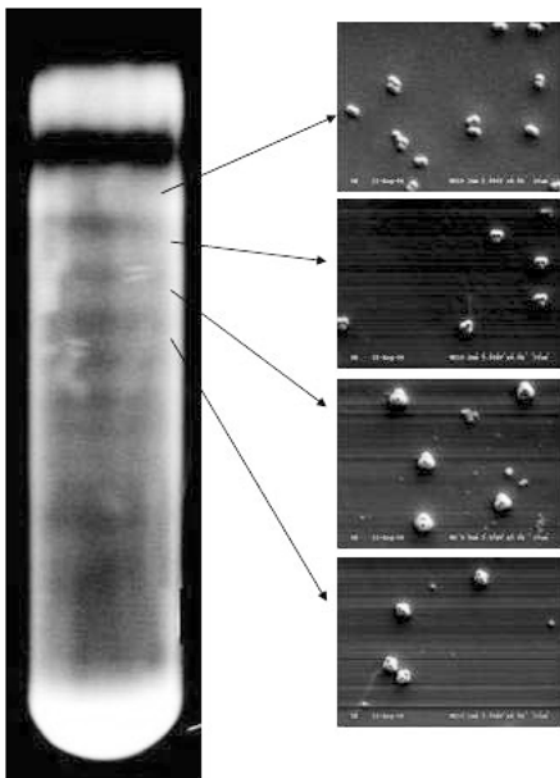


Fig. 6. Test tube containing colloidal clusters of PS microspheres separated by density gradient centrifugation and scanning electron micrograph images of clusters extracted from each band.

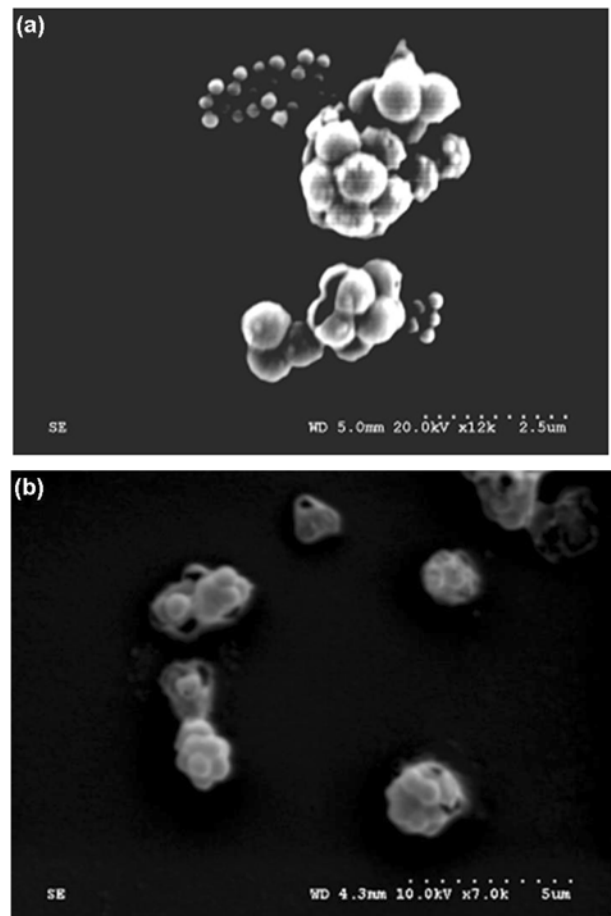


Fig. 7. Scanning electron micrographes of nonspherical hollow particles made of silica generated from (a) [TEOS]=31.94 mM and (b) [TEOS]=8.03 mM.

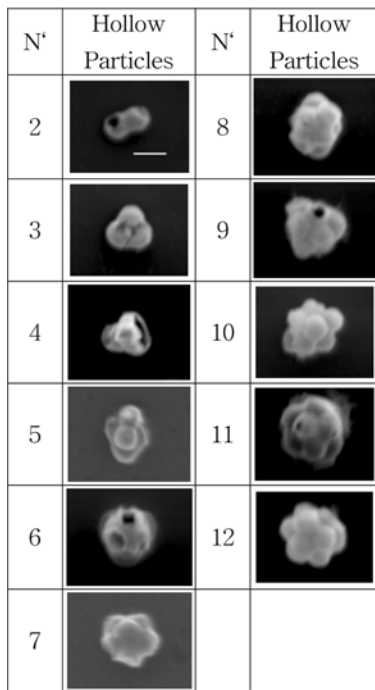


Fig. 8. Scanning electron micrographs of nonspherical hollow particles for $N'=2$ to 12. N' indicates the number of macropores inside the particles. Scale bar is 1 μm .

같이 TEOS의 농도가 충분히 낮을 경우 솔-젤 반응이 클러스터 표면에서만 진행됨을 확인할 수 있다. 또한 전자현미경 사진으로부터 클러스터에 코팅된 실리카 층의 두께는 30 nm 미만임을 추정할 수 있다.

Fig. 7(b)의 샘플 제조 조건에서 얻어진 공동 입자의 구조를 Fig. 8에 나타내었다. N' 은 비구형상 공동 입자 내부에 존재하는 거대 기공 (macropore)의 개수로 본래 폴리스티렌 입자가 차지하고 있던 공간을 의미한다. Fig. 8의 전자현미경 사진들을 통해 콜로이드 클러스터의 minimal second moment 구조가 주형으로 활용되어 공동 입자의 형태로 역전(inversion) 되었음을 확인할 수 있다. Fig. 8의 전자현미경 이미지에 나타난 비구형상 공동 입자의 구조는 간혹 불완전한 형태로 약간 변형이 일어나거나 입자 표면에 구멍이 존재하는 경우가 있음을 확인할 수 있으며 이는 고온 소성 과정에서 폴리스티렌 입자가 기화하여 실리카 코팅층의 약한 부분을 파괴하면서 제거되었기 때문으로 여겨진다.

Fig. 9(a)는 실리카 층으로 코팅된 클러스터 중 이합체의 투과전자현미경 이미지를 소성 전에 찍은 것이며 Fig. 9(b)는 보다 배율을 확대하여 찍은 것이다. 샘플 제조 조건은 $[\text{TEOS}]=8.03 \text{ mM}$ 인 경우 (condition 2 in Table 2)를 활용하였으며 전자현미경 이미지를 통해 클러스터의 표면이 얇은 층으로 도포된 것을 확인할 수 있다. 코팅막의 두께는 부분적으로 편차를 보이기도 하며 얇은 코팅층의 경우 대략 10 nm 정도임을 알 수 있다. 이는 Fig. 7(b)의 저배율 전자현미경 이미지로부터 얻은 두께 30 nm에 비해 정확한 수치로 여겨진다.

Fig. 10의 TGA 결과를 통해 450 $^{\circ}\text{C}$ 근방의 온도에서 폴리스티렌 입자의 제거가 거의 100% 가능하다는 사실을 확인할 수 있다. 한편, 실리카로 코팅된 클러스터의 경우 450 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서도 초기 시료 무게의 10% 이상이 잔류하는 것을 Fig. 10의 점선 그래프를 통

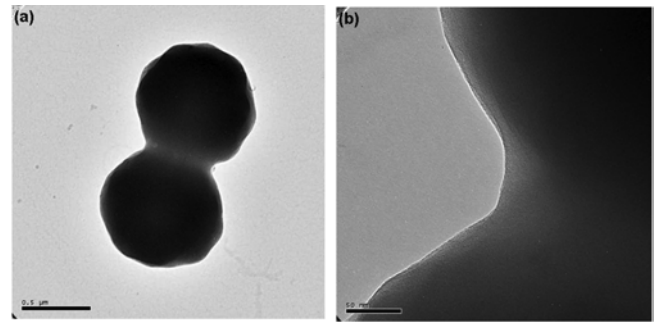


Fig. 9. Transmission electron micrographs of silica coated polystyrene clusters. $[\text{TEOS}]=8.03 \text{ mM}$ was used for silica coating (condition 2 in Table 3).

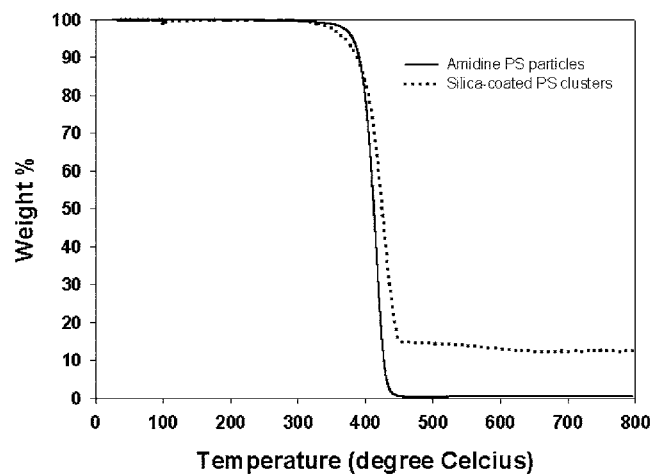


Fig. 10. TGA results of polystyrene powder and silica-coated polystyrene clusters.

해 확인할 수 있으며 이는 실리카 코팅층이 고온 소성에서도 유지되기 때문이다.

Fig. 11은 밀도구배원심분리에 의해 콜로이드 클러스터의 이합체만 분리한 뒤 에탄올에 재분산시켜 표면 솔-젤 반응을 통해 클러스터 표면에 실리카 층을 형성시키고 고온 소성을 통해 내부의 폴리스티렌 입자를 제거한 샘플의 전자현미경 이미지를 나타낸다. 구형

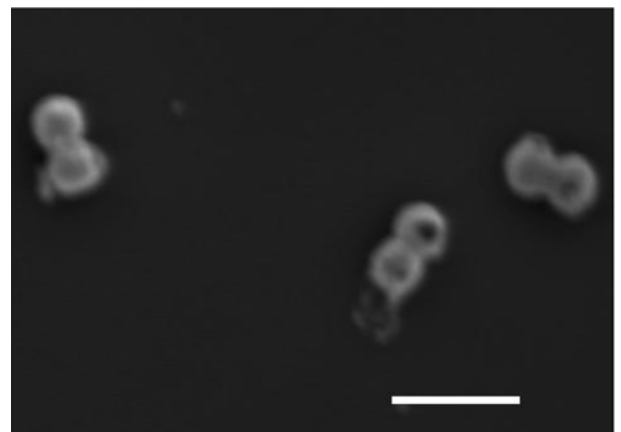


Fig. 11. Scanning electron micrographs of nonspherical hollow dimer particles. Scale bar indicates 2 μm .

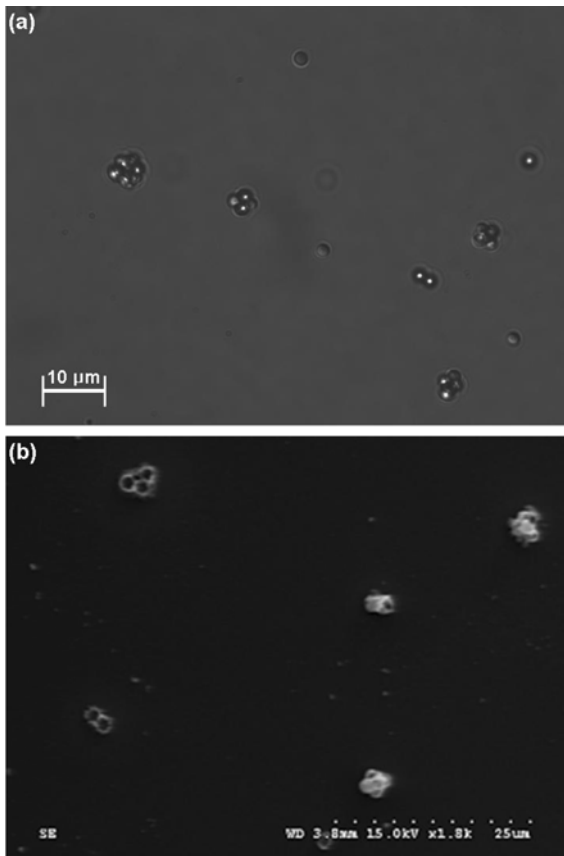


Fig. 12. (a) Optical microscope image of colloidal clusters of sulfonate polystyrene particles and (b) scanning electron micrograph of nonspherical hollow particles generated from colloidal clusters of sulfonate polystyrene particles as templates with lack of structural robustness.

고분자 입자를 제한 공간 내부에서 자기 조립시킨 뒤 표면 솔-젤 반응과 고온 소성을 통해 비구형상 공동 입자를 균일한 구조로 제조할 수 있는 예를 나타내고 있으며 콜로이드 클러스터의 구성 입자 수 N 이 $N=3$ 이상인 경우에도 적용 가능한 실험 방법이라고 할 수 있다.

한편, 본 논문에서는 표면에 sulfonate 기를 갖는 음전하를 띤 폴리스티렌 입자를 활용하여 제조된 콜로이드 클러스터의 표면을 TEOS와 반응시켜 실리카로 코팅하는 실험을 시도하였다. Fig. 12(a)는 실험에 사용된 콜로이드 클러스터의 광학 현미경 이미지를 나타내고 있다. 표면 솔-젤 반응을 시도하였을 경우 내부의 폴리스티렌 입자를 고온 소성으로 제거하였을 때 Fig. 12(b)와 같이 대부분 매우 불완전한 구조의 공동 입자가 형성됨을 알 수 있으며 표면 실리카 코팅층이 견고하지 못함을 알 수 있다. 그 이유는 콜로이드 클러스터의 표면이 음전하를 띤 경우 TEOS의 반응으로 형성된 미세한 실리카 입자들과의 정전기적 반발력에 의해 견고한 코팅층을 형성하지 못하기 때문으로 여겨진다. 이 경우 암모니아의 농도를 증가시켜 입자의 표면에 양전하를 띤 암모늄 이온을 흡착시킨 뒤 산화 금속 입자의 전구체와 반응시켜 코팅을 시도하는 연구가 시도되었으나 본 연구에서와 같이 표면 아민기를 갖는 입자를 표면 솔-젤 반응에 활용할 경우 이러한 처리 과정이 요구되지 않는 장점을 보이고 있다[21].

4. 결 론

본 논문에서는 무유화제유화중합 반응에 의해 아민기로 코팅된 가교된 구형 고분자 입자를 제조하는 합성법 및 유중수 액적을 제한공간으로 활용하여 구형 입자들을 자기조립 시키는 방법을 기술하였다. 이러한 방식으로 제조된 콜로이드 클러스터의 구조는 구성 입자 수 N 이 $1 < N < 12$ 인 경우 이차 모멘트를 최소화하는 다면체 구조를 형성함을 확인하였다. 콜로이드 클러스터를 주형으로, TEOS를 전구체로 활용하여 표면 솔-젤 반응에 의해 클러스터 표면에 실리카 코팅층을 형성하였으며 고온 소성에 의해 내부가 비어 있는 비구형상 공동 입자를 제조할 수 있었다. 또한 클러스터의 코팅에 사용된 실리카 전구체의 농도가 충분히 낮을 때 용매상에서 이차 핵형성이 억제됨을 관찰하였다. 한편, 밀도구배원심분리법에 의해 크기와 구조가 균일한 클러스터를 분급한 뒤 표면 솔-젤 반응 및 고온 소성을 거쳐 비구형상 공동 입자를 제조할 수 있음을 이합체를 통해 예시하였다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2006-214-D00035)이며 지원에 감사드립니다.

사용기호

- r_i : position of i -th particle in the cluster
- r_o : center of mass of cluster
- M : second moment of particles
- N : number of polystyrene particles for each colloidal cluster
- N' : number of macropores for each nonspherical hollow particles

참고문헌

1. Mulvaney, P., Giersig, M., Ung, T. and Liz-Marzan, L. M., "Direct Observation of Chemical Reactions in Silica-coated Gold and Silver Nanoparticles," *Adv. Mater.*, **9**(7), 570-575(1997).
2. Ocana, M., Hsu, W. P. and Matijevic, M., "Synthesis of Nano-sized Gold-silica Core-shell Particles," *Langmuir*, **12**(18), 4329-4335 (1991).
3. Philipse, A. P., van Bruggen, M. P. B. and Pathmamanoharan, C., "Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-modified Silica Particles with a Magnetic Core," *Langmuir*, **10**(1), 92-99(1994).
4. Hanprasopwattana, A., Srinivasan, S., Sault, A. G. and Datye, A. K., "Titania Coatings on Monodisperse Silica Spheres," *Langmuir*, **12**(13), 3173-3179(1996).
5. Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A. and van Blaaderen, A., "A General Method to Coat Colloidal Particles with Silica," *Langmuir*, **19**(17), 6693-6700(2003).
6. Imhof, A., "Preparation and Characterization of Titania-coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells," *Langmuir*, **17**(12), 3579-3585(2001).
7. Kato, N. and Caruso, F., "Homogeneous, Competitive Fluores-

- cence Quenching Immunoassay Based on Gold Nanoparticle/polyelectrolyte Coated Latex Particles," *J. Phys. Chem. B.*, **109**(42), 19604-19612(2005).
8. Kawahashi, M. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Colloidal Particles: V. Yttrium Basic Carbonate on Polystyrene Latex," *J. Colloid Interface Sci.*, **138**(2), 534-542 (1990).
 9. Srinivasan, S., Datye, A. K., Hampden-Smith, M., Wachs, I. E., Deo, G., Jehng, J. M., Turek, A. M. and Peden, C. H. F., "The Formation of Titanium Oxide Monolayer Coatings on Silica Surfaces," *J. Catal.*, **131**(1), 260-275(1991).
 10. Dhas, N. A. and Suslick, K. S., "Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(8), 2368-2369(2005).
 11. Jiang, P., Bertone, J. F. and Colvin, V. L., "A Lost Wax Approach to Monodisperse Colloids and Their Crystals," *Science*, **291**(5503), 453-457(2001).
 12. Bamnolker, H., Nitzan, B., Gura, S. and Margel, S., "New Solid and Hollow, Magnetic, Organic-inorganic Monodispersed Hybrid Microspheres: Synthesis and Characterization," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**(16), 1412-1415(1997).
 13. Hotta, Y., Alberius, P. T. A. and Bergstorm, L., "Coated Polystyrene Particles as Templates for Ordered Macroporous Silica Structures with Controlled Wall Thickness," *J. Mater. Chem.*, **13**(3), 496-501(2003).
 14. Jin, P., Chen, Q., Hao, L., Tian, R., Zhang, L. and Wang, L., "Synthesis and Catalytic Properties of Nickel-silica Composite Nanospheres," *J. Phys. Chem. B.*, **108**(20), 6311-6314(2004).
 15. Cho, Y.-S., Yi, G.-R., Lim, J.-M., Kim, S.-H., Manoharan, V. N., Pine, D. J. and Yang, S.-M., "Self-Organization of Bidisperse Colloids in Water Droplets," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(45), 15968-15975 (2005).
 16. Manoharan, V. N., Elsesser, M. T. and Pine, D. J., "Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres," *Science*, **301**(5632), 483-487(2003).
 17. Cho, Y.-S., Yi, G.-R., Kim, S.-H., Pine, D. J. and Yang, S.-M., "Colloidal Clusters of Microspheres from Water-in-oil Emulsions," *Chem. Mater.*, **17**(20), 5006-5013(2005).
 18. Goodwin, J. W., Ottewill, R. H. and Pelton, R., "Studies on the Preparation and Characterization of Monodisperse Polystyrene Latices V: The Preparation of Cationic Latices," *Colloid Polym. Sci.*, **257**(1), 61(1979).
 19. Lala, N. L., Deivaraj, T. C. and Lee, J. Y., "Auto-deposition of Gold on Chemically Modified Polystyrene Beads," *Colloid Surface A*, **269**(1-3), 119-124(2005).
 20. Sloane, N. J. A., Hardin, R. H., Duff, T. D. S. and Conway, J. H., "Minimal Energy Clusters of Hard Spheres," *Discrete Comput. Geom.*, **14**, 237-259(1995).
 21. Wang, P., Chen, D. and Tang, F.-Q., "Preparation of Titania-Coated Polystyrene Particles in Mixed Solvents by Ammonia Catalysis," *Langmuir*, **22**(10), 4832-4835(2006).