

유기 주형 입자를 이용한 소디움 실리케이트로부터 중공형 실리카 입자 제조

이충민^{*,**} · 김지웅^{*,**} · 장한권^{*,**} · 노기민^{*} · 장희동^{*,**†}

*한국지질자원연구원 희유자원활용연구실
305-350 대전광역시 유성구 과학로 124

**과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공
305-350 대전광역시 유성구 가정로 217

(2014년 6월 13일 접수, 2014년 7월 10일 수정본 접수, 2014년 7월 16일 채택)

Synthesis of Hollow Silica Particles from Sodium Silicate using Organic Template Particles

Chongmin Lee^{*,**}, Jiwoong Kim^{*,**}, Hankwon Chang^{*,**}, Ki-Min Roh^{*} and Hee Dong Jang^{*,**†}

*Rare Metals Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

**Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received 13 June 2014; Received in revised form 10 July 2014; accepted 16 July 2014)

요 약

유기주형(organic template) 입자를 이용하여 소디움실리케이트(sodium silicate)로부터 중공형 실리카(hollow silica) 입자를 제조하였다. 유기주형 입자로는 스티렌 단량체(styrene monomer)로부터 분산중합(dispersion polymerization)에 의해 제조된 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex, PSL) 입자를 사용하였다. 유기주형 입자 제조 시 중합개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)의 주입량을 조절하여 1~3 μm 의 크기를 가진 입자를 제조하였다. 생성된 유기주형 입자 표면에 졸-겔(sol-gel)법에 의해 소디움실리케이트로부터 생성된 실리카(SiO_2) 나노 입자를 코팅하여 PSL/ SiO_2 코어-셸 형태의 입자를 제조하였다. 유기용매인 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF)을 이용하여 코어-셸 입자 내부의 유기주형을 제거 하였다. 코어-셸 입자 제조 시 용매의 종류 및 pH의 변화에 따라 생성되는 중공형 실리카 입자의 형상을 조사하였다. PSL/ SiO_2 코어-셸 입자 제조 시 용매를 에탄올에서 물로 변경했을 때 중공형 실리카 입자가 성공적으로 제조되었으며 낮은 pH 값을 갖는 용매에서 셸 두께가 균일한 중공형 실리카 입자가 형성되었다. 중공형 실리카 입자의 반사도를 측정된 결과 상용 제품(Insuladd)보다 높은 반사 특성을 보여주었다.

Abstract – Hollow silica particles were prepared using sodium silicate and organic templates. Polystyrene latex (PSL) particles produced by dispersion polymerization were used as organic templates. PSL particles ranged from 1 μm to 3 μm in diameter were synthesized by adjusting the amount of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). The PSL/ SiO_2 core-shell particles were prepared by coating of silica nanoparticles originated from sodium silicate using sol-gel method. The organic templates were removed by the organic solvent, tetrahydrofuran (THF). Morphology of hollow silica particles was investigated with respect to types of the reaction medium and pH during the process. By changing the solvent from ethanol to water, hollow silica particles were successfully formed. Hollow silica particles with the uniform shell thickness were produced at low pH as well. The reflectivity of the as-prepared silica particles was measured in the range of the wavelength of UV and visible light. Hollow silica particles showed much better reflective properties than the commercial light reflector, Insuladd.

Key words: Hollow Silica Particles, Sodium Silicate, Organic Template Particles

1. 서 론

중공구조의 무기물 입자는 나노 기공을 포함하는 셸이 외각에 둘러싸인 입자로 속이 비어있는 형태를 가지고 있다. 마이크로, 나노

크기의 중공형 무기물 입자는 상대적으로 낮은 밀도와 큰 비표면적, 표면 투과기능 등의 독특한 물리적 성질 때문에 학문 및 산업 분야에 높은 응용잠재력을 가지고 있다[1-9]. 중공형 무기물 입자를 합성하기 위한 다양한 제조방법들이 여러 연구자들에 의해 연구되어왔는데[10-14] 가장 일반적으로 사용되는 방법으로 유기주형을 이용한 액상합성법이 알려져 있다[15-17]. 유기주형을 이용할 경우 무기물이 유기주형 표면 위에 코팅되어 무기물 셸을 형성하고 열처리 또는 유기용매를 이용해 유기주형을 제거함으로써 최종적으로 중공형 무기물 입자를 얻을 수 있다. 특히 유기주형을 이용하여 중공형 무

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjang@kigam.re.kr

‡ 이 논문은 공주대학교 박균영 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기물 입자를 합성하는 방법의 가장 큰 장점은 주형입자의 크기를 조절함으로써 최종 산물인 중공형 무기물 입자의 크기를 제어할 수 있다는 점이다. 일반적으로 가격이 싸고 합성이 용이하며 열처리나 유기용매로 간단하게 제거할 수 있는 폴리스티렌 라텍스(polystyrene latex, PSL) 입자가 유기주형으로 이용된다. PSL 입자를 합성하는 방법으로는 크게 분류하여 무유화제유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)법과 분산중합(dispersion polymerization)법이 있다. 무유화제유화중합법을 사용할 경우 일반적으로 1 마이크로미터 이하의 크기를 가지는 PSL 입자가 제조되며 분산중합법은 수십 나노미터부터 수십 마이크로미터까지 다양한 크기의 PSL 입자를 제조할 수 있다[18].

일반적으로 단한 마이크로 크기의 공기영역에서는 전도 및 대류에 의한 열전도도가 매우 낮다[19]. 중공형 실리카 입자의 응용분야로 반사형 단열재가 연구되고 있으며 반사형 단열재로 응용하기 위해서는 1 μm 이상의 크기를 가지는 중공형 실리카 입자가 요구된다[20]. 본 연구팀에서는 이전의 연구에서 실리카 전구체로써 실리콘 알콕사이드인 테트라에틸올소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)로부터 1~3 μm 크기를 갖는 중공형 실리카 입자를 제조하였고 제조된 중공형 실리카 입자의 반사도를 측정한 결과 상용제품(Insuladd)에 비해 상대적으로 높은 반사특성을 보인다고 보고하였다[21,22]. 또한 TEOS에 비해 경제적이고 친환경적인 원료인 소듐실리케이트로부터 효과적으로 중공형 실리카 입자를 제조하는 방법을 제시하였다[21]. 하지만 소듐실리케이트로부터 중공형 실리카 입자 제조 시 공정 변수에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있으며 이에 대한 구체적인 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 유기주형을 이용하여 소듐실리케이트로부터 중공형 실리카 입자 제조 시 공정변수로써 용매의 종류에 대한 영향과 실리카 코팅 과정에서 pH에 대한 영향을 살펴보고자 하였다. 제조된 중공형 실리카 입자의 형상을 관찰하기 위해 전자현미경(FE-

SEM, TEM) 분석을 수행하였으며 반사형 단열재로써 응용가능성을 평가하기 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-visible spectrometer)를 이용하여 반사도를 측정하였다.

2. 실험방법

중공형 실리카 입자의 제조 공정에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 합성한 유기주형 입자의 표면은 양이온성 단량체인 2-(methacryloyloxy) ethyltrimethyl ammonium chloride (MTC; 72%, Alfa Aesar)로 인해 양전하를 띄게 된다. 표면이 양전하를 띄는 유기주형 입자를 물에 분산 시킨 후 소듐실리케이트의 졸-겔반응에 의해 생성된 음전하를 띄는 실리카 나노 입자가 정전기적 인력으로 유기주형 표면에 코팅된다. 실리카 나노 입자가 표면에 코팅된 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자는 유기용매인 THF를 사용하여 유기주형을 제거하고 최종적으로 중공형 실리카 입자들을 얻을 수 있다.

2-1. 고분자 입자 합성 및 중공형 실리카 제조

단분산 구형 PSL 입자를 분산중합에 의한 액상 반응으로 제조하였다. 반응 단량체인 스티렌(styrene, 99.5%, Junsei Chemical)과 안정제인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, MW=30,000, KENTO Chemical), 자유라디칼 중합반응을 유발하기 위한 개시제(2,2-azobisisobutyronitrile, 98%, Junsei), 양전하를 띄는 폴리스티렌 입자를 제조하기 위한 양이온성 단량체(2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride, 72%, Alfa Aesar), 에탄올, 증류수를 반응기에 주입하여 100 rpm으로 교반하면서 아르곤 가스로 30분 동안 탈 산소화를 진행하였다. 그리고 반응기 온도를 70 °C로 하고 21시간 동안 중합 반응 시킨 뒤 반응을 종료하였다. 중합이 완료된 후 수거한 콜로이드용액을 원심분리하여 상등액을 버리고 회수된 PSL 입자들은 증류수로 2회 세척하고 다시 증류수에 분산하여 보관하였다. 증류수

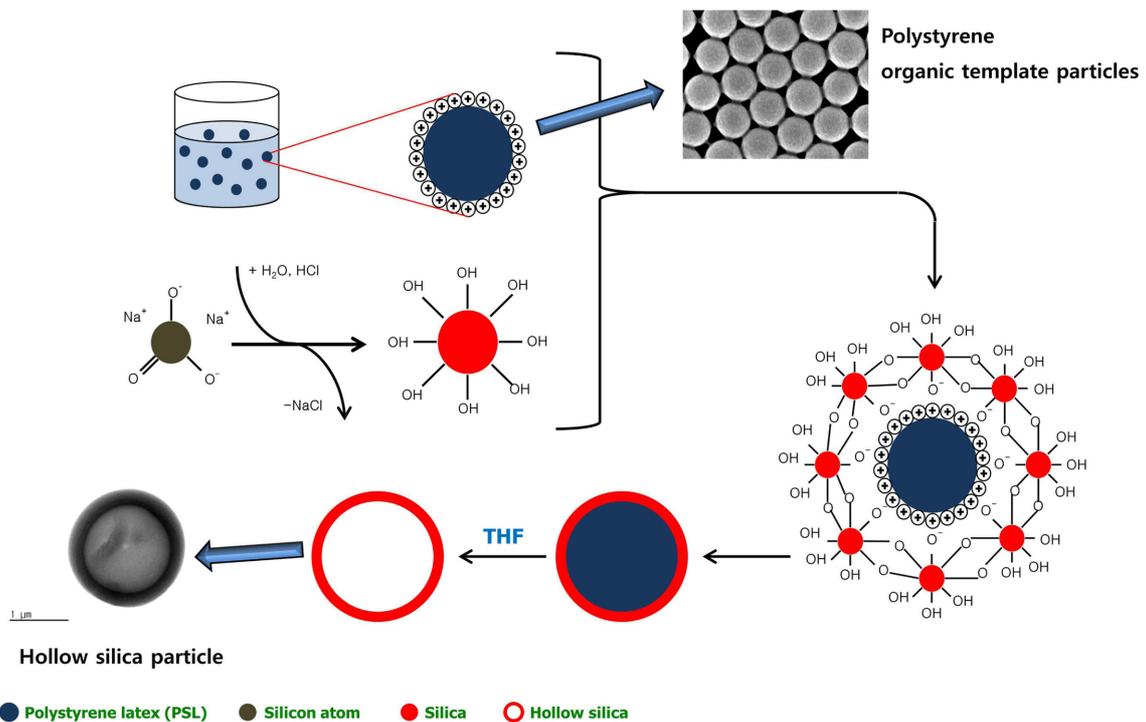


Fig. 1. Schematic diagram of hollow silica particle formation using sodium silicate and organic template by sol-gel reaction.

에 분산된 PSL 콜로이드 용액과 소디움실리케이트(sodium silicate, 37%, OCI) 수용액을 반응기에 넣은 후 염산(HCl, 37%, Sigma)을 첨가하였다. 암모니아수(ammonium hydroxide, 25%, OCI Chemical Corporation)을 이용해 pH를 조절한 후 온도를 80 °C로 상승시켜 4 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료 된 후 혼합물을 원심 분리하였고 회수된 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자들은 에탄올에 분산시켰다. 유기주형을 제거하기 위해 유기용매인 THF를 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자들이 분산된 용액에 주입하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응 용액은 원심분리하여 중공형 실리카 입자들을 회수하고 에탄올에 분산시켜 보관하였다.

2-2. 분석

제조된 중공형 실리카 입자들의 형상과 구조를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitachi, S-4800), 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope, JEOL, JEM-3011)을 이용해 관찰하였다. 적외선 분광광도계(FT-IR, Infrared Spectroscopy, Thermo Electron Co., Nicolet 380)을 이용하여 유기주형의 제거되었는지와 중공형 실리카 입자의 존재를 확인하였다. 자외선-가시광선 분광광도계(UV-visible spectrometer, S-4100, SCINCO)를 사용하여 중공형 실리카 입자의 반사도를 측정하였으며 측정방법은 분말형태의 중공형 실리카 입자를 석영유리판 위에 올려 준비한 후 분광광도계에 적분구를 설치하고 20초 간격으로 일정하게 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

유기주형 입자 제조 시 개시제인 AIBN의 양에 따른 유기주형 입자들의 크기변화를 Fig. 2에 나타내었다. AIBN의 양이 0.1 g에서 0.5 g까지 증가함에 따라 PSL 입자들의 크기는 0.1 μm에서 3.0 μm까지 증가하였다. 개시제가 증가함에 따라 PSL 입자들의 크기가 커지는 이유는 개시제가 증가할수록 스티렌 올리고머들이 많이 생성되고 이렇게 생성된 올리고머들의 중합에 의해 개시제가 증가할수록 생성되는 입자들의 크기가 증가하게 되는 것이다[23]. 하지만 개시제의 양이 0.8 g으로 더 증가 했을 때 반대로 입자의 크기가 2.4 μm로 감소하였는데 이는 개시제가 어느 이상 증가되면 극단적으로 증

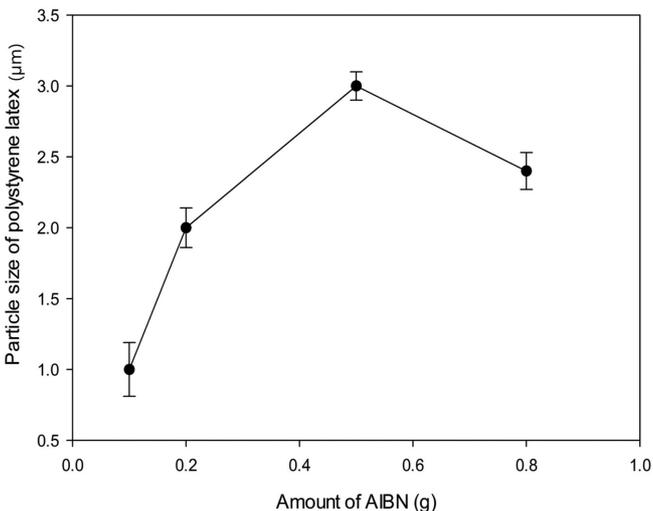


Fig. 2. Effect of amounts of AIBN on the average particle diameter of polystyrene latex particles.

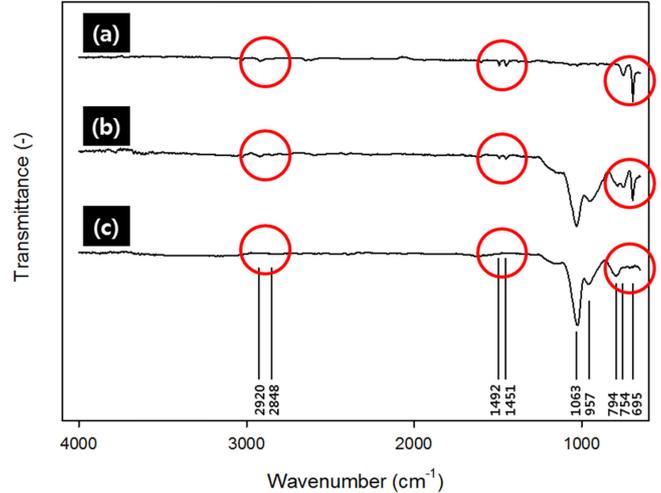


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) polystyrene latex particles, (b) hollow silica particles and (c) PSL/SiO₂ core-shell particles.

가된 라디칼의 경쟁반응에 의해 한정된 단량체에서 중합되는 분자량은 줄어들게 되며 [24-29] 이로 인해 PSL 입자들의 크기가 줄어드는 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 (a) 평균입자크기가 1.5 μm인 PSL 입자, (b) 실리카가 코팅된 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자, (c) 유기주형을 제거한 중공형 실리카 입자들의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 유기주형으로 사용된 PSL 입자들은 몇 가지 특징적인 피크들을 나타내었다. 1492, 1451, 754, 695 cm⁻¹ 영역에서 PSL 입자의 벤젠 고리에 해당하는 피크 [30]와 2920, 2848 cm⁻¹ 영역에서 메틸렌기에 해당하는 피크 [31]를 (a) 폴리스티렌 입자와 (b) 실리카가 코팅된 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자에서 관찰 하였다. 유기 용매인 THF를 사용하여 유기주형으로 사용된 PSL 입자를 제거한 후 PSL 입자에 해당하는 벤젠 고리와 메틸렌기를 나타내는 특징적인 피크들이 사라진 것을 확인하였다. 중공형 실리카 물질에 해당하는 Si-O-Si 결합(1063, 794 cm⁻¹)과 실리카 표면에 존재하는 Si-OH 그룹의 존재를 알려주는 특징적인 피크(957 cm⁻¹)는 여전히 존재하고 있었다[32]. 이 결과는 유기용매인 THF를 사용하여 유기주형만 선택적으로 제거할 수 있다는 것을 보여준다.

중공형 실리카 입자 제조 시 용매의 종류에 따라 생성되는 입자의 형상을 살펴보고자 제조한 중공형 실리카 입자의 SEM과 TEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 에탄올에 분산된 유기주형과 소디움실리케이트 수용액을 그대로 섞어서 반응을 진행할 경우 생성된 실리카 나노 입자가 유기주형의 표면에 균일하게 코팅되어 있지 않고 단일 입자들이 별도로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 유기용매인 THF를 이용하여 유기주형을 제거한 이후 중공 형태가 생성되지 않았다. 이에 반하여 유기주형의 용매를 에탄올에서 물로 변경한 뒤 수용액 상의 소디움실리케이트와 혼합하여 반응시키 후 형상을 관찰한 결과 생성된 실리카 나노 입자들이 유기주형 표면에 균일하게 코팅된 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자들을 확인할 수 있었다. 유기용매인 THF로 유기주형을 제거한 이후 중공형태의 실리카 입자들을 얻을 수 있었다. 에탄올에 분산된 유기주형과 소디움실리케이트 수용액을 혼합하여 반응시켰을 때 실리카 나노 입자들이 유기주형 표면에 코팅되지 않고 단일입자로 존재하는 이유는 에탄올 분자와 실리케이트이온의 중합반응으로 인해 실리콘을 기반으로 하는 무기물 고

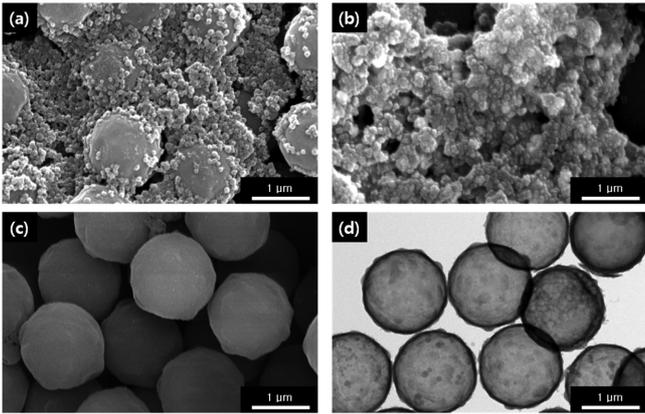


Fig. 4. SEM and TEM images of PSL/SiO₂ core-shell particles and hollow silica particles synthesized with [(a), (b)] and without [(c), (d)] solvent modification (The solvent modification means dispersion medium change of PSL colloid from the ethanol based medium to the distilled water).

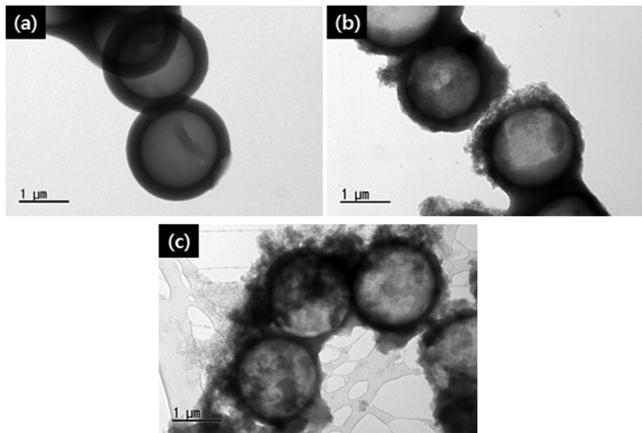


Fig. 5. TEM images of the hollow silica particles synthesized at various pH: (a) 0.7, (b) 5.0, (c) 9.0.

분자가 생성되기 때문이라고 판단하였다. 또한 따로 생성된 무기물 고분자는 실리카 나노 입자들이 유기주형 표면에 코팅되는 것을 방해하므로 결국 중공형 실리카 입자들이 형성되지 못한 것으로 판단된다. 유기주형 표면에 소듐실리케이트로부터 생성된 실리카 나노 입자를 균일하게 코팅하기 위해서는 반드시 유기주형의 용매를 에탄올에서 물로 변경해 주어야 한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 중공형 실리카 입자 제조 시 용매의 pH 변화에 따라 생성된 중공형 실리카 입자들의 TEM사진을 나타내었다. 용매의 pH가 5.0와 9.0일 때 따로 생성된 실리카 나노 입자들이 중공형 실리카 입자표면에 불균일 하게 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 용매의 pH가 0.7일 때는 따로 생성된 실리카 입자들을 관찰할 수 없었다. 높은 pH에서 실리카 입자가 따로 생성된 이유는 pH가 증가할수록 실리카 핵의 성장과 응집 속도가 상대적으로 빨라져서 유기주형 표면에 코팅되기 전에 독립적으로 실리카 입자가 생성되었기 때문이라고 판단된다 [33].

Fig. 6은 다양한 표면 형상을 갖는 중공형 실리카 입자의 반사도 측정 결과를 나타낸 그림으로 300~800 nm 파장에서 측정되었다. 그 결과 각 pH 조건에서 소듐실리케이트로부터 합성된 중공형 실리카

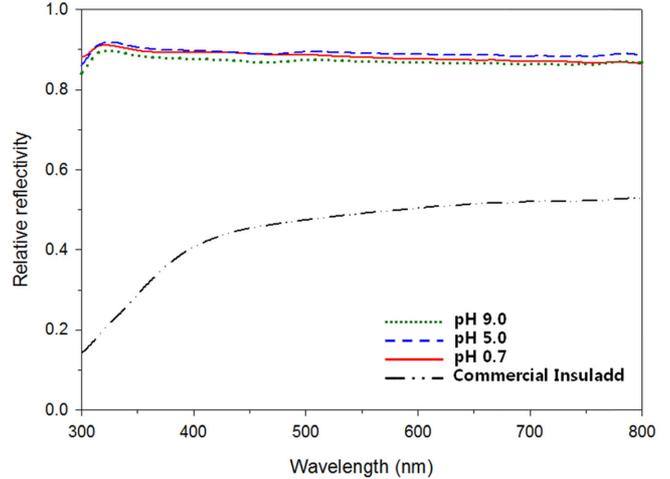


Fig. 6. UV-visible spectra of hollow silica particles synthesized using sodium silicate and commercial reflective material.

입자의 반사도가 모두 비슷하게 나타났다. 즉 중공형 실리카 입자의 표면 형상은 반사특성에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 모든 영역에서 중공형 실리카 입자의 반사도는 상용제품(Insuladd)보다 약 1.8배 증가한 높은 반사특성 결과를 보여주었다. 본 실험에서 사용한 중공형 실리카 입자(1.5 μm)와 상용제품(Insuladd 30-100 μm)은 반사도 측정에서 사용된 빛의 파장(300-800 nm)보다 직경이 크다. 그러므로 Mie 산란 영역에 포함되며 이 영역에서는 반사도가 입자 크기에 반비례($\sim d^{-1}$)한다[34]. 즉 입자크기가 클수록 반사도가 낮아지는 것이다. 그러므로 상용제품(Insuladd)이 본 실험에서 제조된 중공형 실리카 입자보다 반사특성이 낮게 나타난 이유는 Mie 산란 영역에서 상용제품(Insuladd)이 중공형 실리카 입자보다 상대적으로 직경이 크기 때문이다. 그러나 상용제품(Insuladd)보다 본 실험에서 제조한 1.5 μm 크기의 중공형 실리카 입자가 빛의 파장(300-800 nm)에서 더 우수한 반사특성을 보이는 것에 대한 정확한 이유를 알기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

분산중합에 의해 제조된 PSL 입자들을 유기주형으로 사용하여 소듐실리케이트로부터 중공형 실리카 입자들을 성공적으로 제조하였다. 다양한 크기의 유기주형을 합성하기 위해 개시제의 양을 달리하여 1 μm에서 3 μm까지 다양한 크기를 가진 단분산 PSL 입자들을 제조하였다. 에탄올을 용매로 사용하여 제조된 PSL 입자들을 유기주형으로 사용 시 용매를 물로 변경하여 소듐실리케이트 수용액과 혼합한 후 반응을 진행한 결과 온전한 형상의 PSL/SiO₂ 코어-셸 입자를 제조할 수 있었고 유기용매인 THF를 사용하여 유기주형을 제거 함으로써 중공형 실리카 입자를 합성할 수 있었다. FT-IR 분석 결과를 통해 유기용매인 THF를 사용하여 유기주형만 효율적으로 제거할 수 있음을 확인 하였다. 중공형 입자 제조 시 용매의 pH 변화에 따른 중공형 실리카 입자들의 형상을 관찰한 결과 pH 0.7에서 가장 균일한 표면을 갖는 중공형 실리카 입자들이 제조되었다. 제조된 중공형 실리카 입자들의 반사도를 측정한 결과 입자 표면 형상에 따른 반사도의 차이가 크지 않았다. 하지만 상용제품(Insuladd)의 반사특성과 비교해봤을 때 상대적으로 높은 반사특성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반연구사업인 “광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발”에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다. 또한, 존경하는 공주대학교 화학공학과 박균영 교수님의 명예로운 정년퇴임을 진심으로 축하 드립니다.

References

- Feng, Z., Li, Y., Niu, D., Li, L., Zhao, W., Chen, H., Li, L., Gao, J., Ruan, M. and Shi, J., “A Facile Route to Hollow Nanospheres of Mesoporous Silica with Tunable Size,” *Chem. Commun.*, **44**, 2629(2008).
- Xu, L., Du, J., Deng, Y. and He, N., “Electrochemical Detection of E. coli O157:H7 Using Porous Pseudo-Carbon Paste Electrode Modified with Carboxylic Multi-Walled Carbon Nanotubes, Glutaraldehyde and 3-Aminopropyltriethoxysilane,” *J. Biomed Nanotechnol.*, **8**, 1006(2012).
- He, N., Deng, Y., Xu, L., Li, Z. and Li, X., “Preparation of Silicotungstenic Acid-Containing Mesoporous Materials,” *J. Biomed Nanotechnol.*, **10**, 8463(2010).
- Hope, E. G., Sherrington, J. and Stuart, A. M., “Supported Fluorous Phase Catalysis on PTFE, Fluoroalkylated Micro- and Meso-porous Silica,” *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1635(2006).
- Miyao, T., Minoshima, K., Kurokawa, Y., Shinohara, K., Shen, W. and Naito, S., “Marked Capability for Hydrogen Occlusion of Hollow Silica Nanospheres Containing Group 8-10 Metal Clusters,” *Catal. Today*, **132**, 132(2008).
- Lay, C. L., Liu, H. Q., Wu, D. and Liu, Y., “Poly(ethylene glycol)-Graft-Hollow Silica Vesicles for Drug Delivery,” *Chem. Eur. J.*, **16**, 3001(2010).
- Chen, Y., Chen, H., Zeng, D., Tian, Y., Chen, F., Feng, J. and Shi, J., “Core/Shell Structured Hollow Mesoporous Nanocapsules: A Potential Platform for Simultaneous Cell Imaging and Anticancer Drug Delivery,” *ACS Nano*, **4**, 6001(2010).
- Chen, H., He, J., Tang, H. and Yan, C., “Porous Silica Nanocapsules and Nanospheres: Dynamic Self-Assembly Synthesis and Application in Controlled Release,” *Chem. Mater.*, **20**, 5894(2008).
- Hughes, G. A., “Nanostructure-Mediated Drug Delivery,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **1**, 22(2005).
- Chen, H., He, J., Tang, H. and Yan, C., “Porous Silica Nanocapsules and Nanospheres: Dynamic Self-Assembly Synthesis and Application in Controlled Release,” *Chem. Mater.*, **20**, 5894(2008).
- Trewyn, B. G., Slowing, I. I., Giri, S., Chen, H. T. and Lin, V. S. Y., “Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol-Gel Process and Applications in Controlled Release,” *Acc. Chem. Res.*, **40**, 846(2007).
- Yang, J., Lee, J., Kang, J., Lee, K., Suh, J. S., Yoon, H. G., Huh, Y. M. and Haam, S., “Hollow Silica Nanocontainers as Drug Delivery Vehicles,” *Langmuir*, **24**, 3417(2008).
- Lay, C. L., Liu, H. Q., Wu, D. and Liu, Y., “Poly(ethylene glycol)-Graft-Hollow Silica Vesicles for Drug Delivery,” *Chem. Eur. J.*, **16**, 3001(2010).
- Liu, C., Ge, C., Wang, A., Yin, H., Ren, M., Zhang, Y., Yu, L. and Jiang, T., “Synthesis of Porous Hollow Silica Spheres using Functionalized Polystyrene Latex Spheres as Templates,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1458(2011).
- Waston, D. R., Carithers, V. G. and Drown, H. L., “Hollow Ceramic Balls as Automotive Catalysts Supports,” *US Patent*, **4**, 039, 480(1977).
- Kawahashi, N. and Matijevic, E., “Preparation of Hollow Spherical Particles of Yttrium Compounds,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **143**, 103(1991).
- Kentepozidou, A., Kiparissides, C., Kotzia, F., Kollia, C. and Spyrellis, N., “Nickel/Microcapsules Composite Electrocoatings; the Synthesis of Water-Containing Microcapsules and Preparation of the Coatings,” *J. Mat. Sci.*, **31**, 1176(1996).
- Shim, S. E., Yang, S., Lee, H., Kim, G. P. and Choe, S., “Size and Uniformity Variation of Poly(MMA-co-DVB) Particles upon Precipitation Polymerization,” *Macromol. Res.*, **12**, 519-527(2004).
- Fesmire, J. E. and Augustynowicz, S. D., “Equipment and Methods for Cryogenic Thermal Insulation Testing,” *Adv. Cryog. Eng.*, **49**, 612-618(2004).
- Allen, M. S., Baumgartner, R. G., Fesmire, J. E. and Augustynowicz, S. D., “Advances in Microsphere Insulation Systems,” *Adv. Cryog. Eng.*, **49**, 619-626(2004).
- Kim, J. W., Lee, J. W., Choi, J. W. and Jang, H. D., “Synthesis and Characterization of Hollow Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate and Sodium Silicate,” *J. Nanosci. Nanotech.*, **13**, 2284(2013).
- Kim, J. W., Lee, J. W., Jang, H. K., Choi, J. W. and Jang, H. D., “Synthesis of Hollow Silica Particles with Tunable Size, Shell Thickness, and Morphology,” *J. Cryst. Growth*, **373**, 128(2013).
- Heish, H. L. and Quirk, R. P., “Anionic Polymerization; Principles and Practices,” Academic, NewYork(1996).
- Barrett, K. E. J., “Dispersion Polymerization in Organic Media,” Wiley, London(1975).
- Almong, Y., Reich, S. and Levy, M., “Monodisperse Polymeric Spheres in the Micron Size Range by a Single Step Process,” *J. Brit. Polym. J.*, **14**, 131(1982).
- Corner, T., “Polyelectrolyte Stabilised Latices Part 1, Preparation,” *Colloids Surf.*, **3**, 119(1981).
- Ober, C. K., Lok, K. P. and Hari, M. L., “Monodispersed, Micron-Sized Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization,” *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103(1985).
- Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R., “Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers,” *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656(1956).
- Hawker, C. J., “Advances in Living Free-radical Polymerization: Architectural and Structural Control,” *Trends Polym. Sci.*, **4**, 183(1996).
- Bao, Y., Yang, Y. and Ma, J., “Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres and Effect on Water Vapor Permeability of Polyacrylate Membrane,” *J. Colloid Interface Sci.*, **407**, 155-163(2013).
- Gabriel, A. O. and Riedel, R., “Preparation of Non-Oxidic Silicon Ceramics by an Anhydrous Sol-Gel Process,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **36**, 384-386(1997).
- He, F., Wang, X. and Wu, D., “New Approach for Sol-Gel Synthesis of Microencapsulated n-Octadecane Phase Change Material with Silica Wall using Sodium Silicate Precursor,” *Energy*, **67**, 6(2014).
- Iler, R. K., “The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry,” Wiley, New York(1979).
- Friedlander, S. K., “Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics,” Oxford University Press(2000).