

테일러 와류 반응기를 활용한 황산-물유리 전구체로부터의 실리카 나노 분말의 합성 및 흡유제 응용

정재훈 · 이예영 · 편광하이 · 이민준 · 조영상[†]

한국공학대학교 생명화학공학과
15073 경기도 시흥시 산기대학로 237
(2024년 7월 2일 접수, 2024년 9월 4일 수정본 접수, 2024년 9월 4일 채택)

Synthesis and Oil Adsorption Application of Silica Nanopowder from Sulfuric Acid and Sodium Silicate Precursors Using Taylor-vortex Reactor

Jea-Hun Chung, Yea-Young Lee, Quang-Hai Tran, Minjun Lee and Young-Sang Cho[†]

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea,
237 Sangidadaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do 15073, Korea
(Received 2 July 2024; Received in revised from 4 September 2024; Accepted 4 September 2024)

요 약

황산과 전구체 물질인 물유리로부터 테일러 와류 반응기를 활용하여 침전법으로 실리카 나노 입자를 합성하였다. 교반속도, 물유리의 농도 등 나노 분말의 평균 입도를 조절하는 인자들의 영향을 실험 데이터로부터 도출하였으며, 평균 입도 및 표준편차의 차이를 기존 반응기를 활용한 경우와 비교할 수 있었다. 테일러 와류 반응기를 사용할 경우, 상대적으로 일정한 입도를 갖는 실리카 분말의 합성이 가능함을 확인하였다. 실란 커플링제인 MTCS를 활용하여 실리카 표면에 존재하는 수산기를 메틸기로 치환하여 실리카 입자를 소수성으로 개질하였으며, 소수성 분말의 단위 질량 당 흡유량에 영향을 미치는 표면 개질 조건을 도출하였다. 실리카 분말 1 g당 최대 3.14배의 오일을 흡유할 수 있는 입자를 제조할 수 있었으며, 오염물의 제거에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract – Silica nanoparticles were synthesized by precipitation method using a Taylor vortex reactor from sulfuric acid and water glass as precursor materials. The effects of factors controlling the average particle size of the nanopowders, such as stirring speed and concentration of water glass, were derived from the experimental data, and the differences in average particle size and standard deviation were compared with those of a conventional reactor. It was found that the Taylor vortex reactor can be used to synthesize silica powder with a relatively uniform particle size. Utilizing MTCS, a silane coupling agent, the silica particles were modified to be hydrophobic by replacing the hydroxyl groups on the silica surface with methyl groups, and the surface modification conditions affecting the amount of oil absorption per unit mass of the hydrophobic powder were derived. Particles absorbing 3.14 times more oil per gram of silica powder were prepared, and are expected to be useful in the removal of contaminants.

Key words: Taylor-vortex Reactor, Precipitation method, Silica nanopowder, Oil removal

1. 서 론

테일러 와류는 외부 실린더를 고정하고 내부 실린더를 회전시킬 때 유체의 회전 방향으로 흐름이 생겨 발생하는 와류를 지칭한다. 이때 회전 속도가 증가할수록 서로 반대 방향으로 회전하는 와류의

배열이 특정 Taylor 수의 조건에서 형성되어 규칙적인 난류가 얻어지게 된다[1]. 기존의 반응기에 비해 강력한 교반 강도를 가지고 있어 미시적인 혼합이 가능하므로, 주로 결정화 반응기의 용도로 연구되어 왔다[2].

나노입자 및 나노분말과 같은 0차원 나노 물질은 다양한 산업에서 응용을 위해 다양한 방법으로 연구되어 왔다[3-5]. 대표적으로 실리카 나노 입자는 산과 물유리 등 전구체를 침전법을 이용하여 제조할 수 있으며, 치과재료, 화장품, EMC(Epoxy Molding Compound) 등 다양한 기능성 소재로 응용될 수 있다. 특히 생체 적합성이 높아 약물 전달 시스템에 이상적인 후보 물질로 응용될 수 있다[6]. 또한

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yscho78@tukorea.ac.kr

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.

탄소 저장 기술이 적용된 실리카 합성 기술이 연구되는 등, 실리카 입자의 다양한 제조 기술이 연구되고 있다[7]. 또한 기존에 통상적으로 활용되어 왔던 실리카 분말의 전구체 물질인 물유리를 대체하여 나노 실리카 입자를 합성하는 방법도 시도되는 등 원료 물질의 다변화를 위한 노력도 진행 중에 있다[8].

기존에 실리카 입자의 합성 방식은 탱크형 반응기에 임펠러를 사용한 혼합 방식을 적용하였으나, 균일한 혼합을 기대하기 어렵기 때문에 일정한 물성을 갖는 생성물을 기대하기 어렵다는 취약점을 내포하고 있다[9]. 이러한 단점은 테일러 와류 반응기의 균일한 혼합을 특성을 이용하여 보완할 수 있다[10]. 테일러 와류 반응기의 미세 혼합의 이점을 활용하여 균일한 입자 크기, 형태를 기대할 수 있으며, 분말의 표면 특성을 정밀하게 제어하여 배터리 및 다양한 산업 분야에서 실리카 입자의 적용 가능성을 높일 수 있을 것으로 기대된다[11].

입자를 합성하는 방법에는 스토버법(Stober method), 졸-겔법(sol-gel method), 겔 성장 제한 조건에서 합성하는 침전법(precipitation method)이 있으며, 실리카 입자를 효과적으로 합성하는 방법과 다양한 활용 분야들이 연구되어 왔다[12-13]. 침전법은 pH 조절을 통해 수용액 상태에서 전구체의 반응을 진행하여 용해도가 작은 반응물이 침전되었을 때 세정과 건조를 통하여 분말을 얻는 방법으로, 다른 방법에 비해 단순한 방식으로 합성이 진행되어 분말을 얻기 쉽다는 장점이 있다. 하지만 전구체인 물유리(sodium silicate solution)에 존재하는 양이온인 나트륨이온(Na^+)의 제거가 실리카 입자의 순도와 입자의 안정성에 크게 영향을 미치게 된다. 또한 가수분해가 진행됨에 따라 무기산인 황산에 존재하는 황산염(SO_4^{2-})과 같은 양이온의 제거가 최종 입자의 순도에 영향을 준다[14].

본 연구에서는 테일러 와류 반응기에 의해 황산과 전구체 물질인 물유리를 사용하여 침전법으로 실리카 나노 입자를 합성하였다. 실리카 입자의 크기, 형태, 특성을 결정하는 중요한 인자들인 반응기의 교반 속도, 반응 온도, 반응 물질의 농도, 후속 시간(aging time)과 같은 변수를 조절하여 실리카 분말의 입도와 표준편차 등을 제어할 수 있었다. 기존의 분말 합성 실험에 사용되던 플라스크와 테일러 와류 반응기로부터의 결과와 비교하여 실리카 입자의 입도 및 표준편차의 차이가 확연히 언어짐을 확인하였다. 또한 semi-batch 공정 실험을 통하여 실제 산업에서 활용할 수 있는 실험 조건 및 반응기에 따른 입도차이, 표준편차, 입도 분포를 비교하였다. 합성된 친수성 실리카 나노 입자와 실란 커플링제를 이용하여 입자 표면에 존재하는 수산기를 메틸기로 치환하여 소수성을 갖는 입자로 개질하였다. 이를 통해 오일을 제거하는 기능성을 부여하였으며, 흡유량 측정 결과를 최적화할 수 있는 표면 개질 조건을 확립하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 반응기

실리카 입자의 합성에 활용한 테일러 와류(Taylor-vortex) 반응기는 ㈜라미나(한국)의 LCTR-mini-V한국 모델 및 LCTR-mini-H 모델을 사용하였다. 전구체 물질인 물유리는 삼전화학㈜의 물유리(sodium silicate solution, 순도 28~30%)를 사용하였으며, 겔화(gelation) 반응의 촉매로 작용하는 황산은 대정화금㈜의 제품(sulfuric acid, 순도 98%)을 사용하였다. 입자의 세척 과정에서 Cytiva사의 유리섬유 필터(Whatman GF/C Diameter 110 mm)를

사용하였으며, 세척 용매로 2차 증류수가 활용되었다. 표면 개질을 위해서 Sigma-Aldrich사의 MTCS(methyltrichlorosilane, 순도 96%)를 커플링제로 사용하였다. 또한 표면 개질의 용매로써 대정화금㈜의 톨루엔(toluene, 순도 99.5%)이 사용되었다. 소수성으로 표면 개질된 실리카 입자의 흡유량을 측정하기 위해 모델 오염 물질로 Shinetsu사의 실리콘 오일(KF-96, 1000 CS)을 사용하였다.

2-2. 물유리를 전구체로 활용한 실리카 입자의 제조

실리카 입자의 합성은 먼저 LCTR-mini-H 반응기에서 실험 조건을 확립한 뒤, 같은 조건에서 둥근 바닥 플라스크를 활용한 실험을 진행하여 결과를 비교하였다. 물유리와 황산의 농도, 반응기의 교반 속도, 후속 시간의 변화를 통해 실리카 입자의 평균 입도 및 표준편차를 측정하였다. 반응기의 온도에 따른 입도 차이와 입도의 표준편차를 확인하기 위해 온도 조절이 가능한 LCTR-mini-V 반응기가 사용되었다.

LCTR-mini-H 반응기에서의 실험은 물유리(12%) 9 ml를 주입한 후, 황산(0.5 M) 7 ml를 투입하여 진행하였으며, LCTR-mini-V 반응기에서의 실험은 물유리(12%) 20 g을 주입한 후, 황산(0.5 M) 9.2 g을 넣어 반응 용액이 유백색으로 불투명해질 때까지 반응을 진행하였다. 반응 온도는 25 °C로 유지했고, 반응 시간은 40분이었다. 그 후 밀폐된 반응기에서 3시간 동안 후숙을 진행하였다. 반응물의 pH는 리트머스 시험지를 통해 약 pH 12로 측정되었다. 같은 조건으로 둥근 바닥 플라스크에서도 실험을 진행하여 결과를 비교하였다.

2-3. Semi-batch 공정에 의한 물유리 실리카 입자의 제조

Semi-batch 방법으로 LCTR-mini-H 반응기와 둥근 바닥 플라스크에서 실리카 입자의 합성을 진행하였다. 물유리(12%) 12 ml를 유속 0.3 ml/min으로 투입하고, 황산(0.35 M) 9.36 ml를 유속 0.234 ml/min으로 투입하였다. 이때 LCTR-mini-H 반응기의 rpm은 920이였으며, 반응 시간은 40분, 후속 시간은 3, 4.5, 6, 12 시간으로 각각 진행한 후, 입도 분석을 진행하였다.

2-4. 실리카 입자의 세척 및 건조

실리카 입자에 존재하는 염과 기타 불순물을 세척하기 위하여 후속을 끝마침과 동시에 입자의 세척을 진행하였다. 특히 나트륨 이온(Na^+)과 황산염(SO_4^{2-})을 제거하여 실리카 입자의 수산기(-OH)의 안정적인 형성을 목표로 세척을 하였다. 진공 펌프를 이용하여 실리카 분말로부터 세척 용액인 2차 증류수를 이용하여 추가적인 불순물을 제거하였다. 샘플 한 개 당 평균적으로 1.5 내지 2 L의 2차 증류수를 사용하였으며, 용액의 pH가 6인 상태를 세척이 완료되었다고 판단하는 기준으로 삼았다. 하이드로겔(hydrogel) 상태의 실리카 입자를 건조하여 제로겔(xerogel)로 만들기 위해 진공 오븐(EVO-400 JSR)을 0.1 MPa의 압력에서 가동하였으며, 35 °C에서 9 시간 동안 건조하여 실리카 분말을 얻을 수 있었다.

2-5. 나노 실리카 입자의 표면 개질(소수성 실리카 분말의 제조)

건조가 끝난 실리카 입자 0.3 g을 톨루엔 25 ml에 첨가한 뒤, 균일한 분산을 위해 15분 동안 초음파 처리를 하였다. 이후 실리카 표면에 존재하는 수산기(-OH)를 메틸기(-CH₃)로 전환하기 위하여 표면 개질을 진행하였다. 표면 개질 반응에서 증발하는 용액을 환류

하여 반응 시스템의 일정한량을 유지시켰으며, 리플렉스 냉각기(reflux condenser)를 이용하였다. 또한 히팅 팬틀을 이용하여 반응기의 온도를 70 °C를 유지하고, 실리카 1 g당 MTCS를 3, 5, 6, 7, 8, 9 ml의 조건으로 첨가한 뒤 각각 3시간 동안 반응했다. 이후 유리 페트리 접시에 반응물을 회수하여 흡후드(fume hood)에서 자연 건조하였다. 표면개질된 실리카 분말이 소수성 특성을 가지는지 확인하기 위해 (주)에스이오의 접촉각 측정기(Phoenix-mini, 한국)를 사용하여 접촉각을 측정했으며, 그 결과 실리카 분말의 표면이 소수성 특성을 가진다는 것을 확인하였다.

2-6. 표면 개질된 실리카 입자의 흡유량 측정

소수성 실리카 나노 입자의 흡유량을 측정하기 위하여 오일과 분말이 혼합하면서 고체상이 유지될 때까지 오일을 첨가하였다. 비커에 실리카 입자 0.3 g을 넣고 수단 III(Sudan III)염료로 염색시킨 실리콘 오일을 0.01 g/sec의 속도로 천천히 떨어뜨리면서 포화점에 도달하면 오일 투입을 중지하고 실리카 오일의 총 투입량을 기록하였다.

2-7. 실리카 분말의 입도 분석 및 특성 분석

제조된 입자들의 표면 형상을 관찰하기 위해 건조가 끝난 샘플을 막자 사발로 분쇄하여 금-팔라듐(Au-Pd)으로 증착시킨 후, 주사전자현미경(FE-SEM, NanoSEM 450, FEI-Nova, 미국)을 이용하여 촬영하였다. 주사전자현미경을 통해 촬영한 실리카 분말의 이미지에서 약 100 개의 실리카 입자의 크기를 측정하여 평균 입도와 표준 편차를 측정하였다. 상대 표준편차(relative standard deviation)는 측정을 통해 얻어진 표준편차(nm)의 값을 평균 입자 크기(nm)로 나눈 후, 100(%)을 곱한 값으로 산출하였다. 입자의 평균 입도를 측정하기 위해 이미지를 픽셀 단위로 측정이 가능한 소프트웨어로 INKSCAPE(The inkscape Team사)를 사용하였다. 실리카 입자의 결정성 유무를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, D2 PHASER, BRUKER, 독일)를 활용하였으며, 2 θ 측정범위는 10에서 80°로, 샘플 홀더는 직경 26 mm, 깊이 2 mm를 사용하였다. 실리카 입자의 순도를 확인하기 위해 X선 형광 분석기(X-ray Fluorescence Analyzer, MESA-50, HORIBA Scientific, 일본)를 활용하였으며, 시료를 홀더(직경 6 mm, 깊이 0.5 mm)에 넣어 측정하였다. 표면에 메틸기의 존재 여부를 확인하기 위해 적외선 분광기(FT-IR Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific co. Ltd, 미국)를 사용하였으며, 측정 파수는 7800 - 350 cm⁻¹로, 측정 간격은 0.482 cm⁻¹로 설정하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물유리 전구체를 이용한 나노 실리카 입자 합성

Fig. 1은 테일러 와류 반응기에서 특정한 테일러 수의 조건에서 와류 채널이 만들어지는 모식도를 나타낸다. 이때 테일러 수는 아래와 같이 정의되며, d 는 두 실린더 사이의 간격, r_i 는 내부 실린더의 반경(지름), w_i 는 내부 실린더의 회전 각속도, v 는 유체의 동점도이다.

$$Ta = \frac{w_i r_i d}{v} \left(\frac{d}{r_i} \right)^{0.5} \quad (1)$$

Table 1은 본 연구에 활용된 두 가지의 테일러 와류 반응기의 형

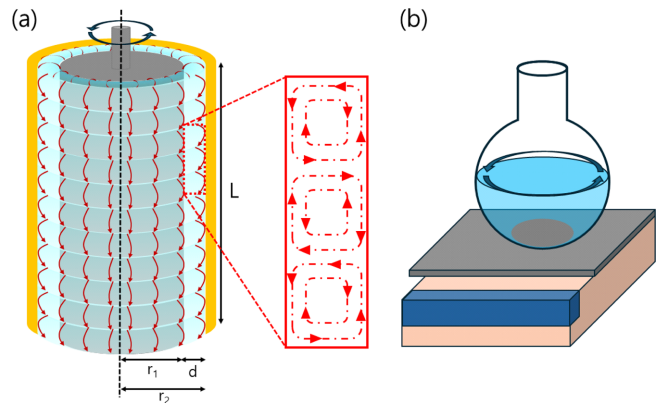


Fig. 1. (a) Schematic representation of a Taylor-vortex reactor and (b) round-bottom flask.

Table 1. Sizes of the Taylor-vortex reactor used in the experiments

	LCTR-mini-V	LCTR-mini-H
r_1 (mm)	20	25
r_2 (mm)	28	35
L (mm)	148	45

상 인자들을 정리한 것이다. 위와 같은 변수들을 통해 테일러 와류가 결정될 수 있으며, 특정 범위의 테일러 수에서 와류를 형성하게 된다. 본 연구에서 활용된 테일러 와류 반응기에 따라 합성된 실리카 입자의 입도 차이가 있는지 확인하고자 하였다. 이를 위해 농도 등 합성 조건들은 고정하여 실험을 진행하였으며, 내부 실린더의 회전 속도를 변경하면서 얻어진 샘플들의 평균 입도를 측정하였다. LCTR-mini-H 모델 반응기에서 내부 실린더의 회전 속도를 320, 505, 920 및 1,335 rpm으로 조절하여 진행하였으며, 플라스크 반응기의 경우 교반 자석의 회전 속도를 300, 500, 900 rpm으로 조절하여 진행하였다. Fig. 2(a)와 2(b)는 회전 속도에 따른 평균 입도의 차이와 입자들의 표준편차를 나타낸 것이다. LCTR-mini-H 반응기로부터 얻어진 실리카 입자의 평균 입도는 rpm에 따라 9.51, 12.13, 12.29 nm이며, 플라스크 반응기의 경우 평균 입도는 11.31, 11.76, 12.44 nm로 두 반응기에서 평균 입도가 교반 속도에 따라 증가하는 경향을 확인하였다. 이러한 결과는 회전 속도가 높을수록 합성 과정에서 핵 성장을 촉진한다는 앞선 연구에서 확인된 결과와 일치한다[15]. 교반 속도가 증가함에 따라서 반응물의 혼합이 원활해지며, 반응 분자들의 충돌 빈도를 높여 핵 생성 및 성장을 가속화 한다. 따라서 생성물의 실리카 입자의 크기를 증가시키며 더욱 큰 평균 입도를 갖는 입자를 생성하게 된다. 또한 LCTR-mini-H 반응기에서의 표준편차는 17.83, 20.44, 18.23 %이며, 플라스크 반응기의 표준편차는 29.37, 25.31, 27.35 %, 표준편차는 테일러 와류 반응기에서 합성된 실리카 입자가 더욱 균일한 입자 크기를 나타내며 일정한 품질의 실리카 분말을 합성할 때 더 유리할 것으로 여겨진다. 기존에 사용되는 일반적인 반응기로부터 거시적인 혼합이 기대될 수 있는데 비해, 테일러 와류 반응기는 반응물의 미시적 혼합이 가능하기 때문에 보다 효율적인 물질 전달이 가능하고 혼합의 효율성을 개선하는 것으로 여겨진다. 최종 반응물인 실리카 입자의 균일성이 높아짐으로써 일정한 물리적 특성을 갖는 입자를 합성함으로써 다양한 산업의 활용에 있어 유리할 수 있으리라 기대된다.

물유리의 농도에 따른 평균 입도의 차이를 확인하기 위하여 다른

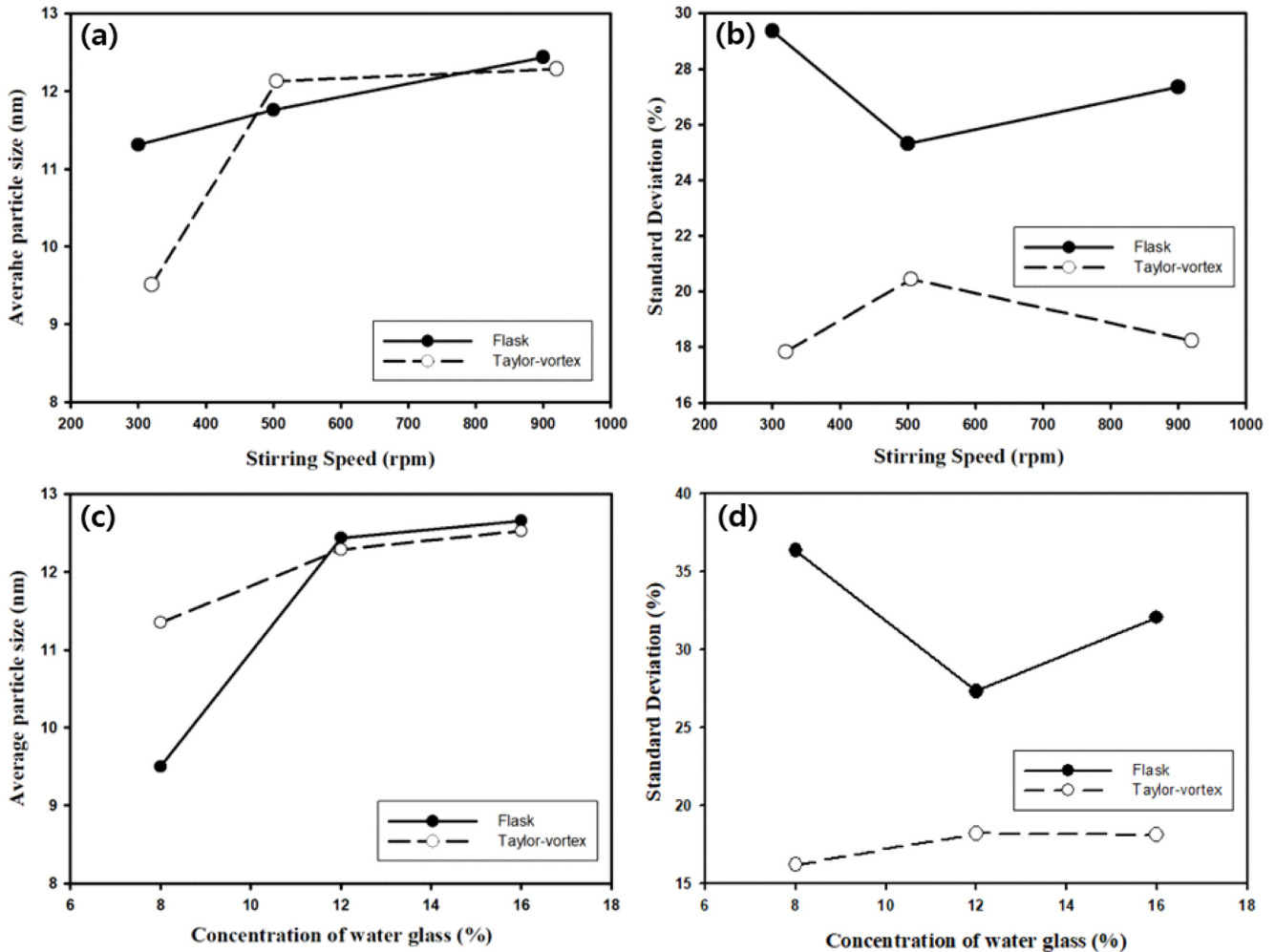


Fig. 2. Change of (a) average particle size and (b) standard deviation of silica particles as a function of stirring speed. And change of (c) average particle size and (d) standard deviation of silica particles as a function of concentration of water glass (sodium silicate). The results from Taylor-vortex reactor and round-bottom flask were plotted as dotted and solid lines, respectively.

반응 조건들은 일정하게 유지하면서 물유리의 농도를 8, 12, 16%로 조절하여 실험을 진행하였다. Fig. 2(c)와 2(d)는 물유리의 농도에 따른 입도와 표준편차의 변화를 나타낸 것으로, 공통적으로 물유리의 농도가 높아짐에 따라서 평균 입도가 증가함을 확인하였다. LCTR-mini-H 반응기에서 합성된 입자의 평균 입도는 각각 11.35, 12.29, 12.53 nm이며, 플라스크 반응기의 경우 9.5, 12.44, 12.66 nm의 평균 입도를 측정하였다. 전구체인 물유리의 농도가 높아지면 핵 생성 및 성장에 이용할 수 있는 전구체의 양이 더 많아지기 때문에 평균 입도가 증가함을 확인하였다. 물유리의 농도에 따른 표준편차는 LCTR-mini-H 반응기에서 16.21, 18.23, 18.12%로 상대적으로 낮은 값이 측정된 데 비해, 플라스크에서 얻어진 샘플들의 표준편차는 36.35, 27.35, 32.08%로 크게 측정되었다. Fig. 2(b) 및 2(d)의 결과와 같이 LCTR-mini-H 반응기에서 합성된 실리카 분말들이 상대적으로 균일한 입자 크기를 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 테일러 와류 반응기의 독특한 유체 흐름의 영향으로 야기되었음을 알 수 있었으며, 안정적인 유체 흐름은 반응물의 균일 분산을 유도하여 핵 생성과 성장을 제어하고, 평균 입도 보다 크거나 작은 입자의 생성을 최소화하여 입도의 표준편차가 감소한 일정한 크기의 실리카 분말의 생성을 가능하게 하였다.

Fig. 3(a) 및 3(b)에서는 다른 조건을 고정하고, 황산의 농도를 0.4, 0.5, 0.7 M로 조절하여 산의 투입량이 입도에 미치는 영향을 확인하였다. LCTR-mini-H 반응기에서 얻어진 실리카 입자의 평균 입도는 11.96, 12.29, 10.73 nm이며, 표준편차는 14.21, 18.23, 21.80%로 측정되었다. 플라스크에서 합성된 실리카 입자의 평균 입도는 12.68, 12.44, 11.49 nm였으며, 표준편차는 22.97, 27.35, 24.31%로 측정되었다. 두 반응기에서 합성된 실리카 입자의 평균 입도가 황산의 농도가 높아짐에 따라서 감소함을 확인하였다. 앞선 연구로부터 pH가 낮아짐에 따라 반응 속도가 빠르게 진행되어 핵의 생성 및 성장이 순식간에 일어남을 알 수 있다[16]. 따라서 물유리의 고분자화가 진행되는 과정에서 촉매의 양이 증가함에 따라 입자의 크기가 감소함을 확인하였다. 황산 농도 0.7 M 조건에서는 반응기에 따른 입자간 평균 입도의 큰 차이가 나타나지 않으며, 표준편차도 두드러지는 차이가 없음을 확인하였다[17,18]. 이러한 결과는 반응 속도가 과도하게 빠른 경우, 테일러 와류 반응기의 와류 채널의 형성 전에 반응이 빠르게 진행되어 균일한 반응물을 기대하기 어렵기 때문으로 해석된다. 실리카의 겔화가 진행된 상태에서 내부 실린더가 회전하여 교반될 경우, 반응 물질의 혼합은 일어나지 않을 것이기 때문이다. 이와 같은 상태에서는 반응물에 어떠한 영향을 주지 않기 때문에

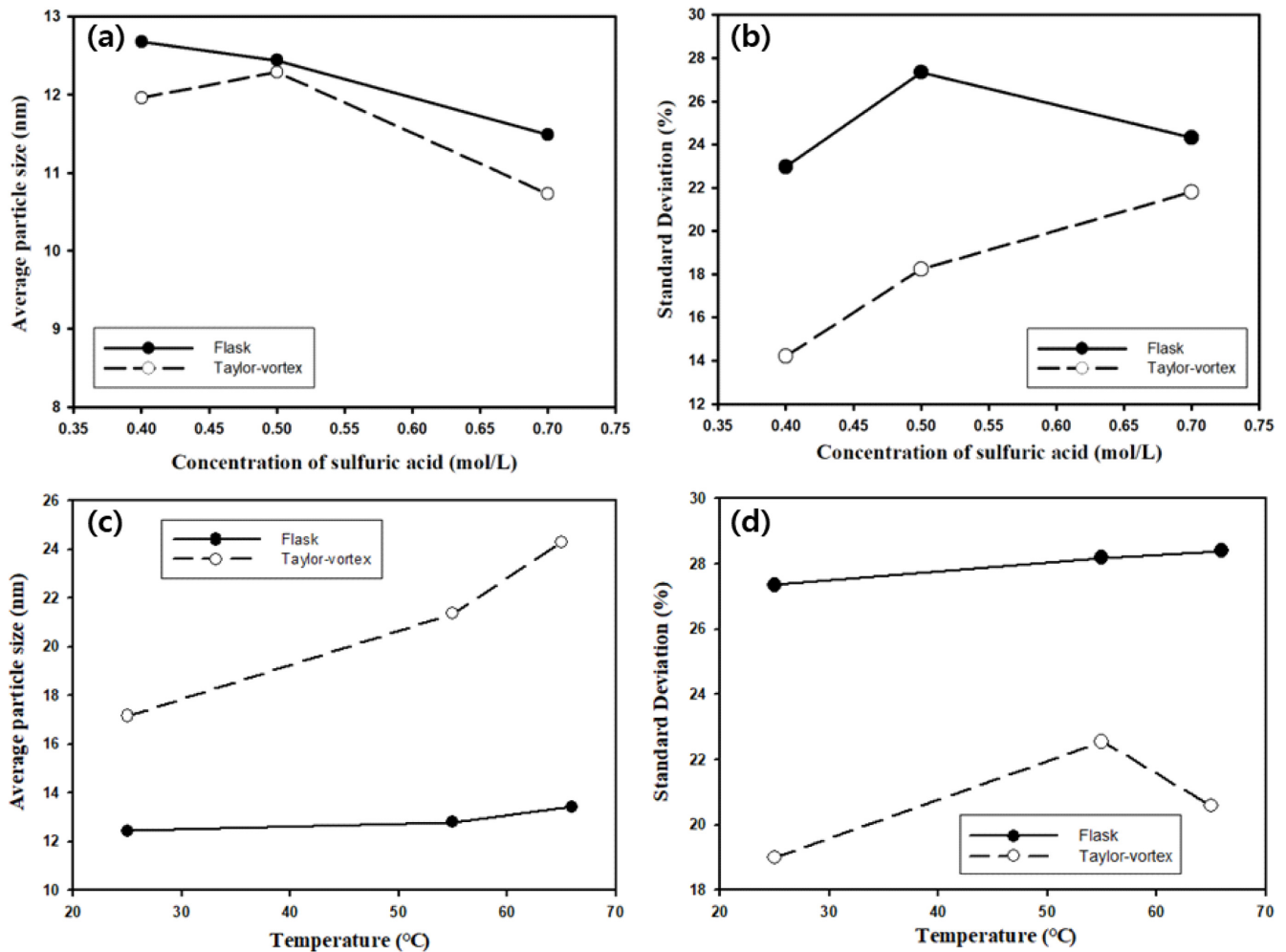


Fig. 3. Change of (a) average particle size and (b) standard deviation of silica particles as a function of the concentration of sulfuric acid. And change of (c) average particle size and (d) standard deviation of silica particles as a function of the temperature of reaction system. The results from Taylor-vortex reactor and round-bottom flask were plotted as dotted and solid lines, respectively.

일정한 크기를 가지는 나노 실리카 입자를 얻는 것이 힘들다.

한편, 촉매의 투입량 변화를 통해 반응계의 pH를 조절함으로써 반응 속도를 제어할 수 있으며, 적절한 반응 속도에서 입자 합성을 실시할 경우 테일러 와류 반응기에서 합성된 실리카 입자의 표준편차가 작은 단분산에 가까운 것을 확인하였다. 반면 둥근 바닥 플라스크 반응기를 사용한 입자는 표준편차가 크기 때문에 다분산도가 높음을 확인하였다. 비교적 낮은 pH의 반응에서는 반응기 종류를 통해 단분산도를 조절하는 것은 힘들음을 확인하였다. 반응이 순식간에 일어나지 않는 경우, 둥근 바닥 플라스크의 비교적 약한 혼합강도는 단분산 입자를 형성함에 부적합함을 확인하였다.

반응물의 온도가 증가함에 따라 반응계의 과포화도가 낮아지게 되며, 본 연구에서도 반응 시스템의 온도를 조절하여 실리카 입자의 입도 및 표준 편차에 미치는 영향을 조사하였다[19]. 반응 온도가 25, 55, 65 °C로 증가함에 따라 LCTR-mini-V 반응기에서 합성된 실리카 분말의 평균 입도는 17.16, 21.37, 24.29 nm로 증가하였으며, 표준편차는 17.83, 20.45, 18.22%로 변화됨을 확인하였다. 플라스크 반응기에서 합성된 입자의 평균 입도는 12.44, 12.79, 13.43 nm로 온도에 따라 증가하는 양상을 확인하였으며, 표준편차는 29.37, 25.31, 27.35%로 변화됨을 Fig. 3(c) 및 3(d)를 통해 확인할 수 있다. 반

응 온도가 높아짐에 따라서 과포화도가 낮아져 초기 핵 생성 단계에서 핵 생성 속도보다 입자의 성장 속도가 빨라지게 되고, 실리카 입자의 평균 입도가 증가한 것으로 해석된다. 앞의 결과들과 달리 LCTR-mini-V 반응기에서 합성된 입자의 평균 입도가 플라스크 반응기의 평균 입도 보다 크지만, 표준편차는 더 작음을 확인하였다. 후속이 진행되면서 생성된 입자의 핵 주변을 따라 전구체들이 무분별하게 성장한다고 가정한다면, 서로 다른 조건에서 합성이 진행된 샘플들을 비교할 때, 작은 크기의 입자를 가지는 샘플과 큰 크기의 입자를 가지는 샘플 중에서 큰 크기의 입자로부터 무분별한 성장이 더 진행되었기 때문에 표준편차가 증가한다고 생각할 수 있었다. 하지만 앞선 실험 결과를 통해 입자의 크기가 증가함에 따라 표준 편차도 함께 커진 것이 아닌, 반응기 종류의 차이로 인한 표준편차의 차이임을 확인할 수 있었다. 따라서 반응기의 종류가 단분산의 입자를 형성하는 중요한 인자이며, 테일러 와류 반응기가 단분산 입자를 합성함에 유리한 것을 알 수 있다.

Fig. 4(a) 및 4(b)의 그래프와 같이 LCTR-mini-H 반응기를 이용하여 후속 시간을 0, 3, 6, 12 시간에 따라서 합성된 실리카 입자의 평균 입도는 9.5, 12.29, 12.35, 12.87 nm이며, 표준편차는 15.18, 18.22, 19.60, 17.09%로 측정되었다. 또한 플라스크 반응기에서 합

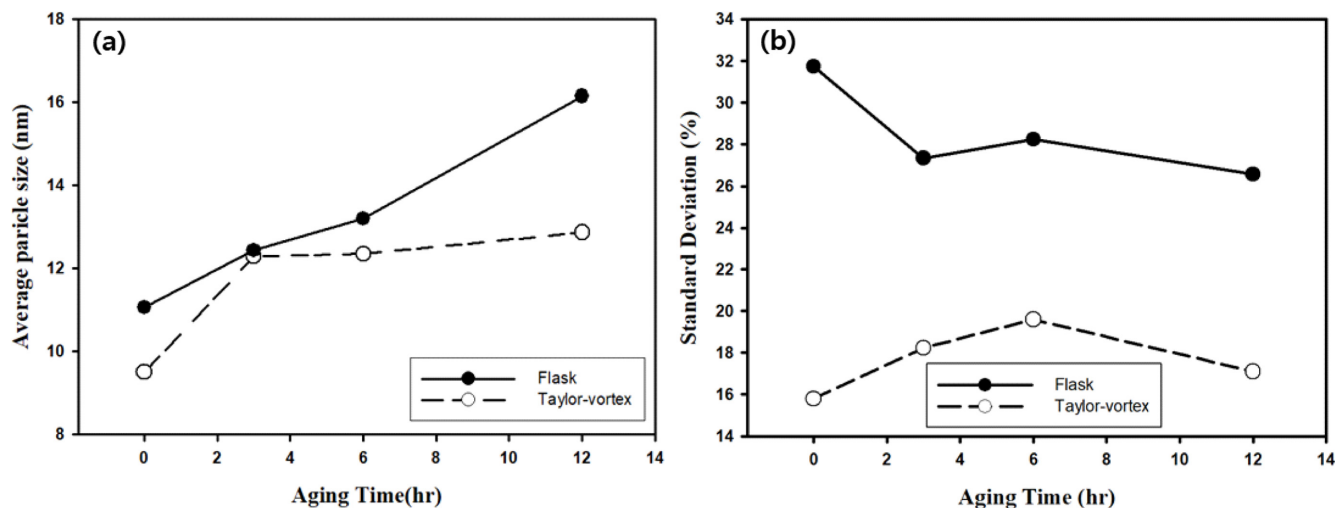


Fig. 4. Change of (a) average particle size and (b) standard deviation of silica particles as a function of aging time. The results from Taylor-vortex reactor and round-bottom flask were plotted as dotted and solid lines, respectively.

성된 실리카 입자의 평균 입도는 11.06, 12.44, 13.20, 16.15 nm이며, 표준편차는 31.75, 27.35, 18.24, 26.58%로 측정되었다. 잔존하는 물유리 전구체가 입자 사이에서 불규칙하게 성장하기 때문에 완전한 후숙을 거치게 되면 겔(gel)이 형성되게 된다. 따라서 입자 간에 과도한 네트워킹이 일어나기 전에 세척을 진행하여 구형 입자 상태일 때 후숙 시간에 따른 입도 차이를 확인하였다. 모든 샘플에서 후숙 시간이 늘어날수록 입자 입도가 증가하는 경향을 확인하였으며, 테일러 와류 반응기를 이용하여 합성된 입자들은 낮은 표준편차를 가지는 것으로 측정되었다. 하지만 둥근 바닥 플라스크를 이용하여 합성된 입자들은 비교적 높은 표준편차를 가짐을 실험적으로 확인할 수 있었다. 주사전자현미경을 이용해 관찰한 이미지를 통해 실리카 입자들이 후숙 시간에 비례하여 성장함을 Fig. 5에서

확인 할 수 있다. 다른 조건들을 고정하고 후숙 시간을 0, 3, 6, 12 시간으로 조절하여 합성된 실리카 입자들의 입도 분석을 실시하였다.

테일러 와류에 의한 균일한 혼합은 핵 생성 및 성장 속도에 영향을 미쳐 일정한 크기의 입자가 형성됨을 앞선 실험 결과를 통하여 확인하였으며, 테일러 와류 반응기의 미세적인 수준의 균일한 혼합은 입자의 성장에 영향을 주어 혼합이 끝난 뒤에 후숙 단계에서도 무분별한 입자의 성장이 아닌 비교적 균일한 입자의 성장을 유도됨을 알 수 있다. 후숙 시간이 길어질수록 silicic acid의 축합 중합 반응을 지속적으로 유도하기 때문에 실리카 입자들이 보다 큰 입자로서 성장하게 된다. 이러한 입자 성장에 대한 모식도를 Fig. 7(a)를 통해 나타내었다.

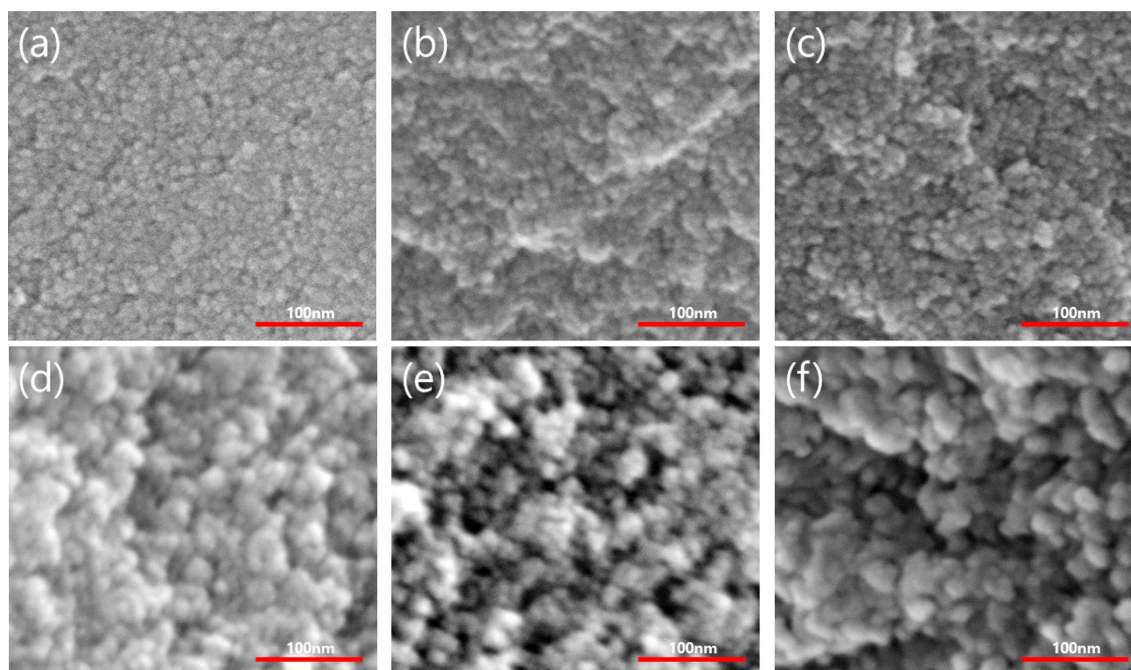


Fig. 5. SEM image of silica particles synthesized using the Taylor-Vortex reactor (LCTR-mini-H) after aging for (a) 0, (b) 6 and (c) 12 hours. And SEM image of silica particles synthesized using round bottom flask after aging for (d) 0, (e) 6, and (f) 12 hours.

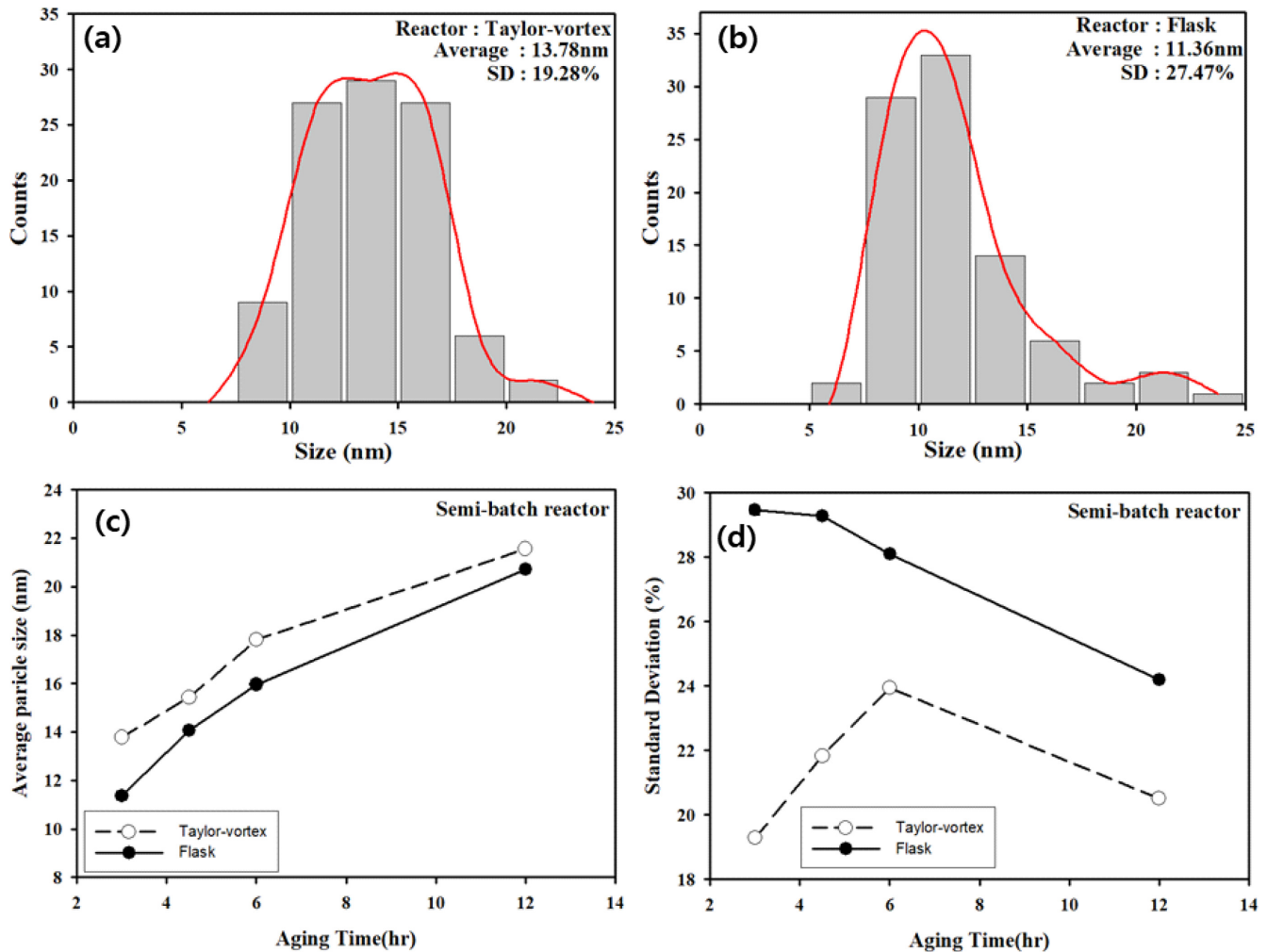


Fig. 6. Size distribution of silica particles synthesized from the semi-batch reactor with two different types: (a) Taylor-vortex reactor, and (b) round bottom flask. (c) Average particle size and (d) standard deviation of silica particles at different aging time.

3-2. Semi-batch 공정 물유리 실리카 합성

실제 산업에서 사용 가능성 및 연속적인 시약의 주입에 따른 실험에서 반응기에 따른 실리카 입자의 입도 분포 차이를 확인하기 위해 semi-batch 방식의 실험을 진행하였다. Fig. 6(a)와 6(b)는 semi-batch 공정을 거쳐 얻어진 실리카 입자의 입도 분포를 나타내며, 동일한 후속 시간(3시간)의 조건에서 두 가지 다른 형태의 반응기를 사용하여 얻은 결과들을 비교한 것이다. Semi-batch 방식으로 합성된 경우에도 Taylor-vortex 반응기를 활용하였을 때 상대적으로 균일한 입도 분포의 실리카 입자가 합성됨을 확인할 수 있다. Fig. 6(c)와 6(d)에서 확인할 수 있듯이 Taylor-vortex 반응기를 이용하여 후속 시간을 3, 4.5, 6, 12 시간으로 설정하여 합성된 실리카 입자의 평균 입도는 13.78, 15.44, 17.81, 21.56 nm, 표준편차는 19.28, 21.83, 23.94, 20.51%로 측정되었으며, 둥근 바닥 플라스크로부터 서로 다른 후속 시간으로 합성된 실리카 입자의 평균 입도는 11.36, 15.44, 17.81, 21.56 nm, 표준편차는 29.46, 29.27, 28.11, 24.19%였다. 일반 회분식 공정을 이용한 실험에서 합성된 실리카 입자와 비교할 때, 평균적인 크기의 입자로부터 벗어나는 너무 작거나 큰 입자들이 섞여 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 조업 초기에 투입된 반응물들의 반응이 진행됨과 동시에 추가로 투입되는 전구체들이 시간차를 두고 반응하여 발생하는 현상으로 생각할 수

있다. 즉, 매우 작은 입자는 비교적 늦게 투입된 전구체와 무기산이 반응하여 얻어졌으며, 이미 반응이 진행된 입자에 비하여 반응시간이 짧기 때문에 입도가 작다고 생각할 수 있다. 또한 반응기에 따른 입도 분포의 유의미한 차이가 존재하였다. 표준편차의 측정 결과를 통해 Taylor-vortex 반응기로부터 얻어진 샘플이 비교적 일정한 입도의 실리카 입자를 합성하는데 유리하다고 판단된다. 특히 둥근 바닥 플라스크를 이용한 실리카의 입도 분포는 7.5부터 12.5 nm에서 집중되어 있지만, 비교적 크거나, 작은 입자가 공존하고 있기 때문에 균일한 크기의 반응 생성물을 얻는 것에 불리하다고 생각된다. 후속이 진행됨에 따라 입자의 성장이 일어나고, 크기가 매우 작거나 큰 입자의 크기 편차가 줄어들면서 입도의 표준편차가 후속 시간에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반 플라스크가 가지는 단점을 보완할 수 있는 것으로 판단된다. Semi-batch 공정을 통해 Taylor-vortex 반응기의 장점인 입자 간 크기 편차가 작은 입자를 합성하는 점을 유지하면서, 기존 회분식 반응에서 합성된 실리카 보다 더 큰 입도를 갖는 입자를 합성할 수 있었다.

3-3. 실리카 입자의 세척 및 건조

Fig. 7(b)로부터 입자 세척을 통해 나노 실리카 입자 표면에서 발생하는 추가적인 입자의 성장을 제한하기 위한 pH 변화를 유도하

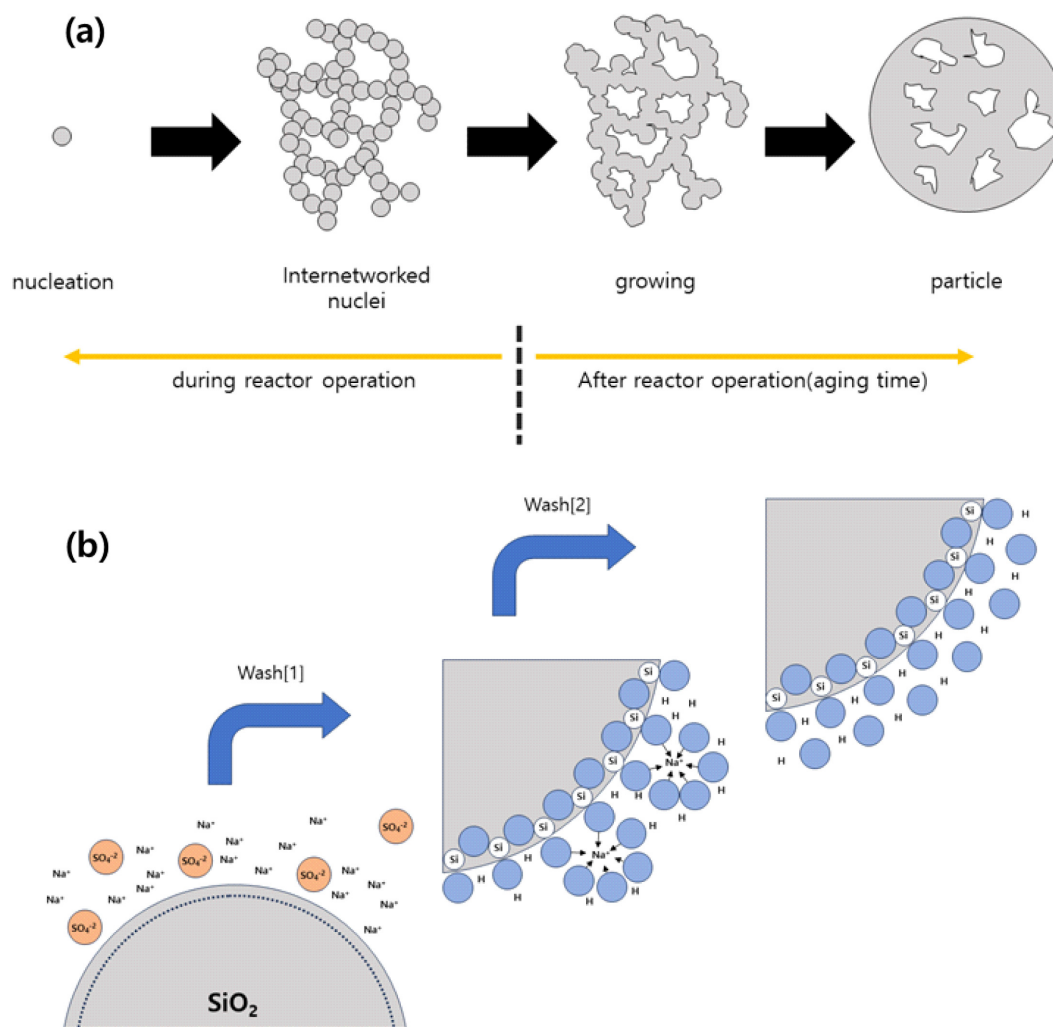


Fig. 7. Schematic figure of (a) morphological changes of silica particles during particles aging and (b) the process for removing unreacted precursors, Na^+ and impurities from silica particles by washing with deionized water.

여 입자의 성장이 제한되는 과정을 확인할 수 있다. 반응이 끝난 직후 pH 12인 반응 생성물을 세척하여 중성에 가까운 pH 6으로 만들게 되며, pH가 산성을 띄는 방향으로 변하게 된다. 실리카 입자의 세척은 입자의 순도를 높이며, 생성된 입자 사이에서 추가적인 겔화를 통한 입자 성장으로 다공성의 실리카 겔이 형성되지 않도록 과한 후속을 멈추고, 원하는 입자의 크기에서 성장을 중지시키기 위해 실시된다. 또한 입자에 존재하는 미반응 물질을 제거하여 입자를 안정시키기 위해 합성된 실리카 입자를 세척해야 하는 것이다. 합성된 실리카 입자가 nm 스케일의 크기를 가지고 있기 때문에 높은 분해능의 주사전자현미경의 사용이 필수적이며, 높은 배율로 촬영을 할 때 국소적인 부분에 높은 에너지가 가해지므로 이미지가 흔들리거나 변형의 위험이 있기 때문에 수분 및 이물질에 굉장히 민감함을 확인하였다. 따라서 상온에서의 건조가 아닌 완전한 실리카 제로겔(xerogel)을 얻기 위해서 진공 오븐을 사용하여 입자에 존재하는 수분을 적절히 제거해야 한다.

이후 응집된 입자들을 막자사발을 이용하여 조심스럽게 분쇄하여 단면적을 주사전자현미경으로 확인하고 노출되는 표면적을 늘려 표면 개질을 진행하였다. 실리카 입자의 표면 개질 전에 실리카 입자에 수분 및 이물질이 존재한다면 효과적인 표면 개질이 어렵기

Table 2. XRF analysis result for purity of SiO_2 nanopowder samples synthesized using Taylor-Vortex reactors. Sodium silicate and sulfuric acid were used as reactants

Element	Concentraion (wt.%)
SiO_2	97.078
CaO	2.6401
Fe_2O_3	0.0870
K_2O	0.0681
TiO_3	0.0590

때문에 합성된 실리카 나노 입자의 완전 건조가 필수적이다. 이러한 세척과 건조 과정을 거친 입자의 순도는 X선 형광 분석(XRF)를 통하여 확인하였다. Table 2에서 확인할 수 있듯이 97.078%의 높은 순도의 실리카가 얻어짐을 확인하였다. 실험에 사용된 규산나트륨 용액에는 소량의 산화칼슘이 존재하고 있기 때문에 미량의 산화칼슘이 검출되었으며, 비슷한 이유로 극미량의 산화철이 포함되어 있음을 확인하였다.

결정성의 유무를 확인하기 위해서 합성된 실리카 입자의 X선 회절 분석을 통하여 Fig. 8가 나타내는 것처럼 합성된 실리카가 비정질 구조임을 확인하였다[20].

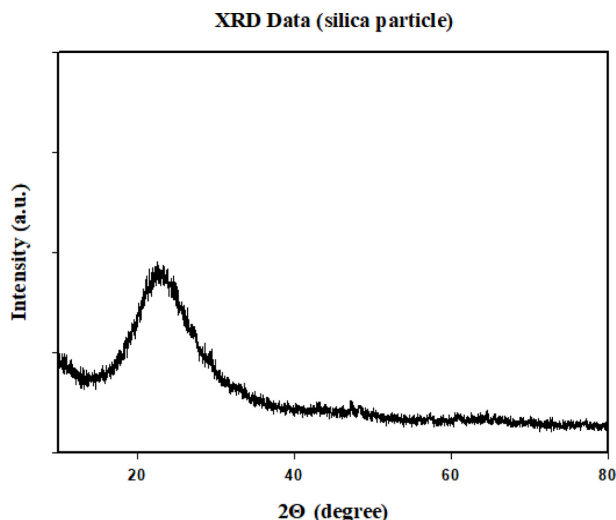


Fig. 8. XRD analysis result of silica particles using Taylor vortex reactor.

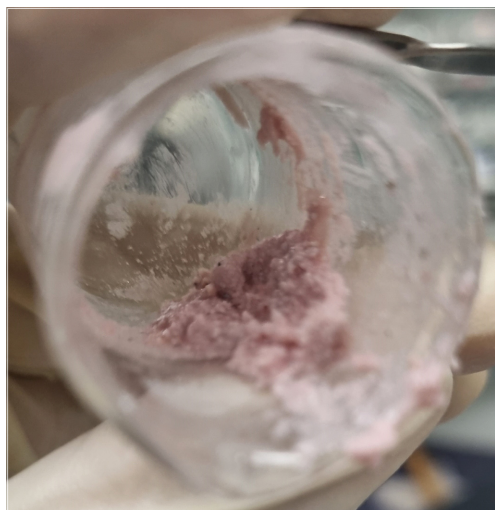


Fig. 9. Photograph of MTCS-modified silica particles adsorbing oil after reaching ideal saturation point.

3-4. 실리카 입자의 표면 개질 및 흡유량 측정

MTCS를 활용한 실리카 입자의 소수성 입자 표면 개질은 표면 수산기(-OH)의 특성을 이용한다[21,22]. 이때 사용되는 실란 커플링제로 MTCS에는 3개의 클로로 실란기(Si-Cl)과 1개의 메틸기(-CH₃)가 존재한다. 표면 개질 반응이 진행되면서 실리카 입자 표면에 있는 수산기(-OH)는 MTCS에 존재하는 메틸기(-CH₃)로 치환된다. 이러한 과정을 표면 실란화(surface silylation)라고 하며, 실리카 표면에 메틸기를 치환하게 되면 표면 에너지가 변화하기 때문에 물과 같은 극성 용매의 친화성을 떨어뜨려 입자의 표면은 소수성 및 발수성을 가지게 된다. 이러한 특성을 이용하여 Fig. 9과 같이 비극성 용매인 오일의 흡유를 진행하였다.

실리카 입자의 표면 개질을 진행할 때 개질 반응기의 용액 양을 유지하기 위해서 환류기를 설치하였다. Fig. 10(a)를 통해 LCTR-mini-H 반응기로 합성된 실리카 분말에 MTCS의 양을 조절하여 최대 흡유량을 가질 수 있는 최적의 조건을 확인할 수 있다. 실리카 입자 1 g에 MTCS 8ml를 넣었을 때, 실리카 입자 중량의 최대 3.14

배에 해당하는 양의 오일을 흡수하는 것을 확인하였다.

MTCS의 양을 늘린 조건에서, 특정 시점에서 오일 흡유가 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 이는 미반응 MTCS가 자연 건조 중에 공기 중의 수분과 접촉하여 염산(HCl)과 메틸실라놀(CH₃Si(OH)₃)을 형성하게 되는데, 미반응 MTCS의 양이 많아지면 수산기(-OH)도 비교적 많아져 오일 흡유 능력이 떨어지게 되기 때문으로 여겨진다. 또한 MTCS가 고분자 네트워크 형성에서 이어지는 응축과정에서 수많은 수산기(-OH)가 생성된다[23]. 따라서, 적절한 MTCS의 투입량이 오일 흡유에 중요한 인자임을 알 수 있었다. Fig. 10(b)는 표면 개질된 실리카 입자에 메틸기의 존재 여부를 확인하기 위하여 적외선분광기(FT-IR)를 사용하여 분석한 결과로, 1280 cm⁻¹의 파장에서 특정 피크가 나타나기 때문에 합성된 실리카 입자 표면에 메틸기가 치환되었음을 확인할 수 있었다. 또한 1000 내지 1200 cm⁻¹의 파장에서 Si-O-Si 그룹의 피크를 확인하였다[24].

한편, 표면 개질된 실리카 입자의 소수성을 확인하기 위해서 접촉각 측정기를 이용하여 물의 접촉각을 측정하였다. Fig. 10(c)는 표면 개질을 진행하기 전의 접촉각 측정 결과이며, 표면 개질되기 전의 평균 접촉각은 43.95°로 친수성을 가지는 입자임을 확인하였다. Fig. 10(d)는 MTCS를 이용하여 소수성으로 표면 개질 후 측정 한 결과로, 입자의 평균 접촉각은 125.12°임을 확인할 수 있다. 이러한 결과들로부터 표면 개질된 실리카는 소수성을 보이며, 높은 발수성을 가지고 있음을 알 수 있으며, 발수 코팅을 활용한 다양한 산업에서 적용이 가능하다[25,26].

4. 결 론

본 연구에서는 교반속도, 물유리의 농도, 황산의 농도, 반응기의 온도와 후숙 시간에 따른 실리카 입자의 평균 입도의 영향을 조사하였으며, 기존에 사용하고 있는 반응기인 둥근 바닥 플라스크와 테일러 와류 반응기를 활용한 합성 결과의 차이점과 실리카 입자의 표면 개질을 통한 소수성 부여의 가능성을 확인하였다. 반응계에서 전구체로 사용된 물유리의 핵 생성 속도 혹은 입자의 성장 속도의 차이를 통하여 전구체와 반응계의 과포화도의 조절에 의해 초기 입자의 크기가 조절되어 최종 반응물의 입도에 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. 입자의 성장 과정에서 반응 온도가 증가할수록 입도가 증가하며, 입도 조절을 위해 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

전구체(물유리)의 농도가 높을수록 후숙(aging)을 통해 입자가 성장을 하여 입도가 더욱 증가함을 확인하였다. 후숙 시간이 증가하면 입자들끼리 네트워크를 형성하여 실리카 겔을 얻을 수 있었으며, pH 6에 도달할 때까지 세척을 실시하여 입자의 불필요한 성장을 제한하여 구형입자를 얻을 수 있었다.

플라스크에서 합성된 실리카 나노 입자의 표준편차가 커서 균일한 생성물을 기대하기 어렵지만 테일러 와류 반응기에서 합성하였을 때에는 비교적 균일한 입도를 가지며, 균일한 실리카 입자의 합성이 가능함을 확인하였다. 이는 테일러 와류 반응기의 균일하고 미시적인 혼합을 통하여 핵 생성 속도와 입자 성장 속도를 균일하게 만들어 초기 입자 생성 과정에서 균일한 크기의 입자들을 생성하여 최종적인 실리카 나노 입자의 크기 분포가 비교적 적어질 수 있음을 확인하였다. 또한 semi-batch 공정을 이용한 실험을 통해 지속적으로 반응물을 투입하는 실험에도 반응기에 따른 표준편차의 차이를

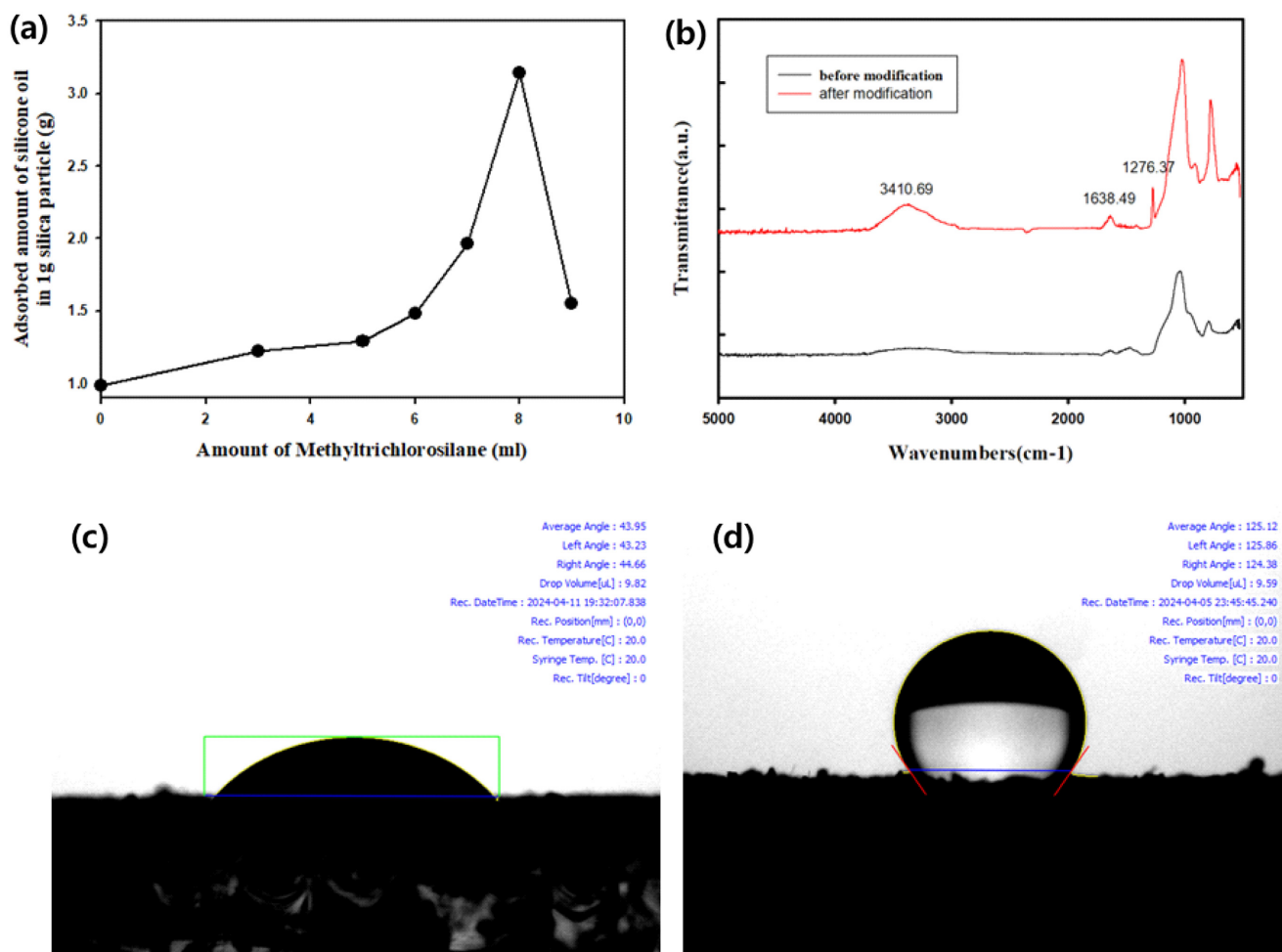


Fig. 10. Change of (a) oil uptake capacity of hydrophobic silica particles synthesized using Taylor-Vortex reactor as a function of the amount methyltrichlorosilane during surface modification. (b) FT-IR analysis results of silica nanoparticles synthesized using Taylor-Vortex reactor before and after surface modification. And contact angle measurement results of silica nanoparticles synthesized in Taylor-Vortex reactor deposited on glass substrate (c) before and (d) after surface modification.

확인할 수 있었다.

X선 회절 분석을 통하여 합성된 실리카 입자는 결정성을 가지지 않는 비정질 실리카임을 확인하였으며, X선 형광 분석을 통하여 높은 순도의 실리카 입자가 합성된 것을 확인하였다. MTCS를 이용한 표면 개질 후 FT-IR 분석을 통하여 C-Si-O 단위에서 Si-O-Si 및 C-Si 비대칭의 특징적인 진동을 관찰하였으며, 1276 cm⁻¹에서의 피크를 통해 실리카 표면에서 메틸기의(-CH₃) 존재를 확인하였다. 접촉각 측정을 통하여 실리카의 표면 개질을 거쳐 친수성의 표면이 소수성으로의 전환되었음을 확인하였고, 표면 개질된 실리카 입자의 소수성과 발수성을 확인하였다. 또한 흡유량 측정을 통하여 중량 대비 높은 흡유량을 측정하였으며, 소수성 실리카 입자의 흡유 특성을 위해 표면 개질 과정에서 적당량의 MTCS 첨가가 중요함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 기본 연구 사업의 연구비 지원(과제번호: RS-2023-00250648)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Lee, S. H., Shim, K. H. and Jeon, D. H., "Numerical Study on Fluid Flow Characteristics in Taylor Reactor Using Computational Fluid Dynamics," *Korean Soc. Mech. Eng. B.*, **40**(1), 9-19(2016).
- Kim, W. S., "Application of Taylor Vortex to Crystallization," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**(2), 115-123(2014).
- Hur, J. U., Choi, J. S., Choi, S. C. and An, G. S., "Highly Dispersible Fe₃O₄ Nanoparticles via Anionic Surface Modification," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **57**, 80-84(2020).
- Kai, C. M., Kong, C., Zhang, F. J., Li, D. C., Wang, Y. R. and Oh, W. C., "In Situ Growth of CdS Spherical Nanoparticles/Ti₃C₂ MXene Nanosheet Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **59**(3), 302-311(2022).
- Kumaresan, L., Shanmugavelayutham, G., Surendran, S. and Sim, U., "Thermal Plasma Arc Discharge Method for High-yield Production of Hexagonal AlN Nanoparticles: Synthesis and Characterization," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **59**(3), 338-349(2022).
- Kim, J. Y., Kim, H. S., Lee, N. H., Kim, T. H., Kim, H. S., Yu, T. K., Song, I. C., Moon, W. K. and Hyeon, T. H., "Multifunctional

- Uniform Nanoparticles Composed of a Magnetite Nanocrystal Core and a Mesoporous Silica Shell for Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging and for Drug Delivery,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **47**(44), 8438-8441(2008).
7. Nguyen, H. H., Nguyen, T. T. H., Kim, J. K. and Cho, Y. S., “Synthesis of Silica Nanoparticles from Sodium Silicate and Carbon Dioxide as Reactants,” *Arch. Metall. Mater.*, **69**, 453-457(2024).
 8. Nguyen, H. H., Park, S. H., Tran, Q. H., Jeong, J. H. and Cho, Y. S., “Synthesis of Silica Nanopowder from Hydrochloric Acid and Potassium Silicate Precursor Using Taylor-vortex Reactor,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **61**(1), 178-188(2024).
 9. Jung, C. Y., Kim, J. S., Chang, T. S., Kim, S. T., Lim, H. J. and Koo, S. M., “One-step Synthesis of Structurally Controlled Silicate Particles from Sodium Silicates Using a Simple Precipitation Process,” *Langmuir*, **26**(8), 5456-5461(2010).
 10. Quarch, K., Durand, E., Schilde, C., Kwade, A. and Kind, M., “Mechanical Fragmentation of Precipitated Silica Aggregates,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**(12), 1639-1647(2010).
 11. Cho, Y. S. and Shin, C. H., “Synthesis of Monodisperse Silica Particles using Rotating Cylinder Systems,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(6), 792-799(2016).
 12. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E., “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range,” *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62-69(1968).
 13. Hench, L. L. and West, J. K., “The Sol-gel Process,” *Chem. Rev.*, **90**(1), 33-72(1990).
 14. Jal, P. K., Sudarshan, M., Saha, A., Patel, S. and Mishra, B. K., “Synthesis and Characterization of Nanosilica Prepared by Precipitation Method,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **240**(1-3), 173-178(2004).
 15. Gangopadhyay, A. K., Sellers, M. E., Bracker, G. P., Holland-Moritz, D., Van Hoesen, D. C., Koch, S., Galenko, P. K., Pauls, A. K., Hyers, R. W. and K. F. Kelton, K. F., “Demonstration of the Effect of Stirring on Nucleation From Experiments on the International Space Station using the ISS-EML Facility,” *NPJ Microgravity*, **7**(31), 1-31(2021).
 16. Choi, J. S. and An, S. J., “The Effect of pH on Synthesis of Nano-Silica Using Water Glass,” *Korean J. Mater. Res.*, **25**(4), 209-213(2015).
 17. Kim, H. S., “A Study on the Control of Structure Characteristics of Porous Silica,” *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **27**(3), 299-308(1989).
 18. Music, S., Filipovic-Vincekovic, N. and Sekovanic, L., “Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties,” *Braz. J. Chem. Eng.*, **28**, 89-94(2011).
 19. Joni, I., Rukiah, R. and Panatarani, C., “Synthesis of Silica Particles by Precipitation Method of Sodium Silicate: Effect of Temperature, pH and Mixing Technique,” *AIP Conf. Proc.*, **2219**(1), (2020).
 20. Martinez, J. R., Palomares-Sanchez, S., Ortega-Zarzosa, G., Ruiz, F. and Chumakov, Y., “Rietveld Refinement of Amorphous SiO₂ Prepared via Sol-gel Method,” *Mater. Lett.*, **60**(29-30), 3526-3529(2006).
 21. Jang, H. J., Chang, M. J., Nam, K. H. and Chung, D. W., “Surface Modification of Nano Silica Prepared by Sol-gel Process and Subsequent Application Towards Gas-barrier Films,” *Appl. Chem. Eng.*, **30**(1), 68-73(2019).
 22. Song, S. K., Kim, J. H., Hwang, K. S. and Ha, K. R., “Spectroscopic Analysis of Silica Nanoparticles Modified with Silane Coupling Agent,” *Korean J. Chem. Eng.*, **49**(2), 181-186(2011).
 23. Kurjata, J., Rozga-Wijas, K. and Stanczyk, W., “Investigation of Hydrolysis and Condensation of Methyltriethoxysilane in Aqueous Systems,” *Eur. J. Chem.*, **4**(4), 343-349(2013).
 24. Chen, K., Li, P., Li, X., Liao, C., Li, X. and Zuo, Y., “Effect of Silane Coupling Agent on Compatibility Interface and Properties of Wheat Straw/polylactic Acid Composites,” *Int. J. Biol. Macromol.*, **182**, 2108-2116(2021).
 25. Kwok, D. Y. and Neumann, A. W., “Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, **81**(3), 167-249(1999).
 26. Mahltig, B. and Bottcher, H., “Modified Silica Sol Coatings for Water-repellent Textiles,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**(1), 43-52(2003).

Authors

Jea-Hun Chung: Graduate student, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheungsi, 15073, Korea; micle123476@gmail.com

Yea-Young Lee: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheungsi, 15073, Korea; alice979433@gmail.com

Quang-Hai Tran: Graduate student, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheungsi, 15073, Korea; haisuper00@gmail.com

Minjun Lee: Undergraduate student, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheungsi, 15073, Korea; lmj065@naver.com

Young-Sang Cho: Professor, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Tech University of Korea, Siheungsi, 15073, Korea; yscho78@tukorea.ac.kr