

## W/O 마이크로 에멀전법에 의한 SiO<sub>2</sub> 나노 입자의 제조에서 반응조건이 크기 및 입도분포에 미치는 영향

김순희 · 김기도 · 송건용 · 김희택<sup>†</sup>

한양대학교 공학대학 재료화학공학부  
425-791 안산시 사1동 1271  
(2002년 7월 9일 접수, 2002년 11월 18일 채택)

### The Effect of Reaction Conditions on Particle Size and Size Distribution in the Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles from W/O Microemulsion Method

Soon Hoi Kim, Ki Do Kim, Gun Yong Song and Hee Taik Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271, Sa 1-dong, Ansan 425-791, Korea  
(Received 9 July 2002; accepted 18 November 2002)

#### 요 약

물, 유기용매(cyclohexane), 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH) 그리고 계면활성제(NP-5)로 이루어진 W/O 마이크로 에멀전 용액에 TEOS를 첨가한 후 반응시켜 실리카 나노 입자를 합성하였다. 반응 조건으로는 반응시간, R값(=물/계면활성제) 그리고 암모니아의 농도 변화에 따른 입자의 크기 및 입도 분포를 살펴보았다. 실험 결과 반응 시간은 48 시간 후에 나노 크기의 실리카 입자가 생성되었고, R값의 경우에는 25일 때, 그리고 암모니아의 농도는 0.1 M일 때 나노 입자를 제조하기 위한 최적 조건임을 알 수 있었다. 그리고 이러한 최적 조건에 의해서 얻어진 실리카 입자는 좁은 입도 분포(<±3.0%)를 지닌 약 10-30 nm의 크기입을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – To synthesize silica nanoparticles, water, organic solvent(cyclohexane), ammonium hydroxide, and surfactant (NP-5) were used as a microemulsion, and then TEOS(TetraEthylOrthoSilicate) as a precursor of silica was added to the solution. The effect of reaction time, R(=water/surfactant) value, and ammonia concentration on particle size and size distribution was observed. As a result, the silica particles with nano size were prepared at the condition of 48 hrs reaction time. It was also found that the optimal conditions for R value and ammonia concentration were 25 and 0.1 M, respectively. Therefore, the silica nanoparticles(10-30 nm) with narrow size distribution(<±3.0%) were formed by the above optimal conditions.

Key words: W/O, Microemulsion, SiO<sub>2</sub>, Nanoparticles

#### 1. 서 론

최근에 나노 입자에 대한 연구가 신소재와 관련된 많은 과학 분야에서 적용되고 있다[1]. 이러한 나노 크기의 입자는 반도체, 화장품, 촉매, 정밀유리, 페인트 그리고 영상 기록 물질 등의 많은 기술 분야에서 적용되고 있는데, 그 이유는 촉매의 활성 및 큰 표면적 등의 많은 다른 물리적 성질들을 가지고 있어서 그 활용도가 매우 높기 때문이다. 특히, 충전제를 비롯한 여러 가지 용도로 매우 광범위하게 사용되고 있는 실리카(SiO<sub>2</sub>) 분말[2]의 경우 크기가 나노 입자로 작아짐에 따라 난반사 방지용, EMC(Epoxy Molding Compound)용, ACF(Anisotropic Conductive Film)용 그리고 CMP(Chemical Mechanical Polishing) slurry용 등으로 그 활용 범위를 넓혀가고 있다. 이러한 나노 입자의 중요성과 함께 그 제조법 또한 광범위하게 연구되고 있으며 크게 기상분말 제조법, 침전

법, 졸-겔법[3] 등을 들 수 있다. 이 중에서 졸-겔 공정의 한 분류로 계면활성제의 특성을 이용한 에멀전법에 의한 나노 입자 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 마이크로 에멀전 시스템을 이용한 나노 입자의 제조는 지금까지 벌크 용액 상태에서 제조된 입자에 비해 우수한 물성을 갖는 장점으로 인하여 새로운 연구 분야로 대두되고 있다. 입자의 활용 기술 측면에서 볼 때, 입자의 크기가 100 nm 이하로 작게 되면 입자의 물성과 성능이 입자의 크기가 수 마이크로 이상인 경우와 매우 다르게 된다. 이는 입자의 표면 대 질량의 비율이 증가하게 되어 입자의 용점이 감소되는 등 물성이 변화하게 되며 입자의 색상까지 크기에 따라 변화되는 등 벌크 용액 상태에서 제조된 큰 입자의 경우와는 다른 성질을 갖게 된다. 특히, 극한 조건의 온도나 압력 조건을 원하지 않고 간단히 마이크로 에멀전의 조성이나 반응 조건을 다양하게 조절함으로써 입자를 제조 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

마이크로 에멀전법은 미셀(micell)이라는 미세 반응기를 이용한 기술로서, 계면활성제 속에 갇혀 있는 물의 양에 의해 가수 반응을 일으켜 입자의 핵 생성 및 입자 성장 속도를 조절하게 된다[5]. 따라서 SiO<sub>2</sub> 입

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: khtaik@hanyang.ac.kr

자의 제조에 있어서 W/O 타입은 열역학적으로 안정한 액체 상태에서 입자의 성장 및 크기 조절, 크기 분포 등을 조절하기에 적합한 것으로 알려져 있다. 물은 상평형 거동에 따른 W/O 마이크로 에멀전을 입자 제조에 이용하는 경우 한정된 양의 첨가가 가능하므로 입자 제조에 있어서 중요한 제한 요소이다. 반응 후 입자가 임계 크기에 이르면, 크기 측정이 가능하고 최종 반응 속도는 최대 약 100시간 정도로 매우 늦은 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 W/O 마이크로 에멀전법을 사용하여 미셀 안에서의 실리카 입자의 형성과 계면활성제, 수산화 알루미늄과의 관계를 관찰하였고, 최적 조건을 얻은 후 실리카 나노 입자를 제조하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

유기 용매로 cyclohexane(Duksan), 증류수,  $\text{NH}_4\text{OH}$ (Duksan) 그리고 계면 활성제를 첨가하여 실온( $25^\circ\text{C}$ )에서 W/O 마이크로 에멀전을 시켜 사용하였다. 사용된 계면 활성제로서는 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene-5-nonylphenyl ether(NP-5, HLB=10, Aldrich)를 사용하였다. 마이크로 에멀전을 만든 다음, 실리카 입자를 제조하기 위한 전구체로서 TEOS(tetraethylorthosilicate 99.99%, Aldrich)를, 그리고 계면활성제의 세척은 아세톤(Duksan)을 이용하였다.

### 2-2. 실험 및 분석

유기 용매인 cyclohexane에 계면활성제(NP-5)와 물, 촉매인 수산화 알루미늄을 첨가해서 마이크로 에멀전을 만들고 TEOS를 첨가하여 실온에서 48시간 동안 교반을 행하였다. 그리고 마이크로 에멀전에 분산된 입자를 침전시키기 위해 아세톤과 물을 첨가하여 7,000 rpm에서 약 10분 동안 원심 분리를 행하였다. 이러한 세척 과정을 2회 반복하였으며 여기서 제조된 입자는  $70^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조시켰다. Fig. 1에 이러한 실험 절차를 간단히 나타내었다. 반응에 의해 생성된 입자는 SEM(JSM-6330F, JEOL,

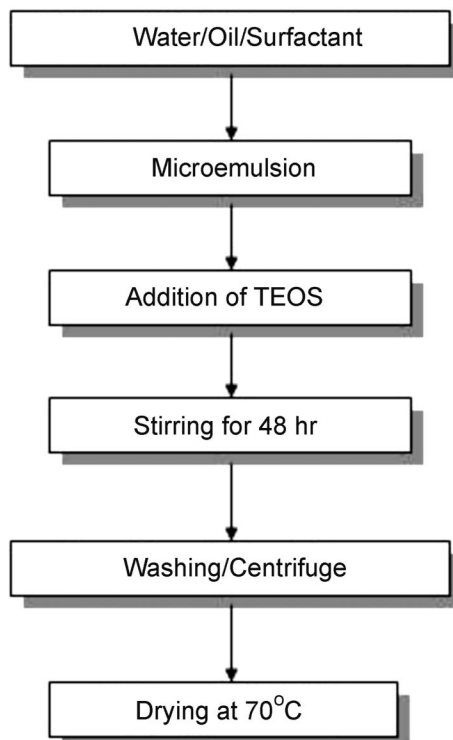


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Japan)에 의한 형상의 관찰, 그리고 Dynamic Light Scattering (LPA-3,000, 3,100, Otsuka Co.)에 의해 입경 및 입도 분포 측정을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 반응 시간에 따른 실리카 입자의 형태(morphology) 변화

Fig. 2는 본 실험에서 제조된 마이크로 에멀전의 액적(droplet)을 보여주는 현미경 사진이다. 각각의 크기는 일정하지는 않았고, 작은 것은  $1\ \mu\text{m}$ 에서, 크기는  $5\ \mu\text{m}$ 에 이르렀으며, 전체 평균 약  $2\text{--}3\ \mu\text{m}$  크기를 지닌 액적이 형성되었다. Fig. 3은 이러한 액적 내에서 반응 시간에 따라 실리카 입자가 형성되는 과정을 보여주는 SEM 사진이다. 반응 조건으로는 계면 활성제와 물과의 비인 R(물/계면활성제) 값을 25로, TEOS와 물과의 비인 H(물/TEOS)가 20, 그리고 촉매인  $\text{NH}_3$ 의 농도는  $0.25\ \text{M}$ 이었다. Fig. 3에 나타난 SEM 사진은 Fig. 2에 보여지는 마이크로 에멀전을 만든 다음 TEOS를 첨가, 반응 시간별로 관찰한 후, 일정 시간에 각각 세척하고 원심 분리기를 사용하여 얻어낸 실리카의 SEM사진이다. (a)는 반응 4시간 후 실리카 입자의 형상으로서 이때는 TEOS와 물의 가수 분해와 함께 단량체(monomer)의 생성이 시작된다. 입자의 크기는 사진에서 보여지는 것처럼 측정하기 어려울 정도로 응집 및 입자의 생성이 제대로 이루어지지 않은 상태였다. (b)와 (c)는 각각 반응 10시간, 24시간 후 실리카 입자의 모양으로 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 시기로서 입자의 형상은 비슷하고 크기는 대략  $100\text{--}200\ \text{nm}$ 였다. 마지막으로 (d)는 반응 48시간 후 실리카 입자의 SEM 사진이다. 입자의 크기는 약  $20\text{--}30\ \text{nm}$ 로서 매우 작은 나노 입자들이 생성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 실험 결과를 통하여 반응 24시간 이후에는 더 이상의 핵 생성은 발생하지 않고 핵의 성장이 계속되다가 일정 농도에서 평형 상태에 도달하는 것으로 사료된다. 또한 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 실리카 입자는 반응 4시간 미만에서 일정한 형태를 관찰 할 수 없었으며, 반응 10시간 경과 후 핵 생성과 가수 분해의 진행으로 점차 입자의 집합이 이루어지며 형태가 생기기 시작하였다. 그리고 반응 24시간 경과 후 구형의 실리카 입자가 형성되었으며 24시간 이후 입자의 성장이 계속되어 평형 상태에 도달하는 것을 관찰 할 수 있었다.

### 3-2. R값(물/계면 활성제의 물비)의 영향

물의 농도를 고정( $4\ \text{M}$ )시키고 계면 활성제의 농도를 변화시키며 실리카 입자의 합성 실험을 실시하였다. 그 결과, Fig. 4와 5에서 각각 볼 수 있듯이 R값이 증가함에 따라 입자의 크기 및 표준 편차가 감소 하다가 일정 수준에서 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Osseo-Asare과

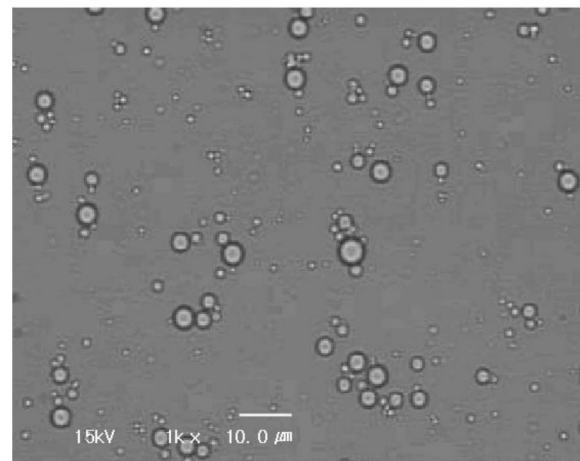


Fig. 2. Microscope image of microemulsion droplet.

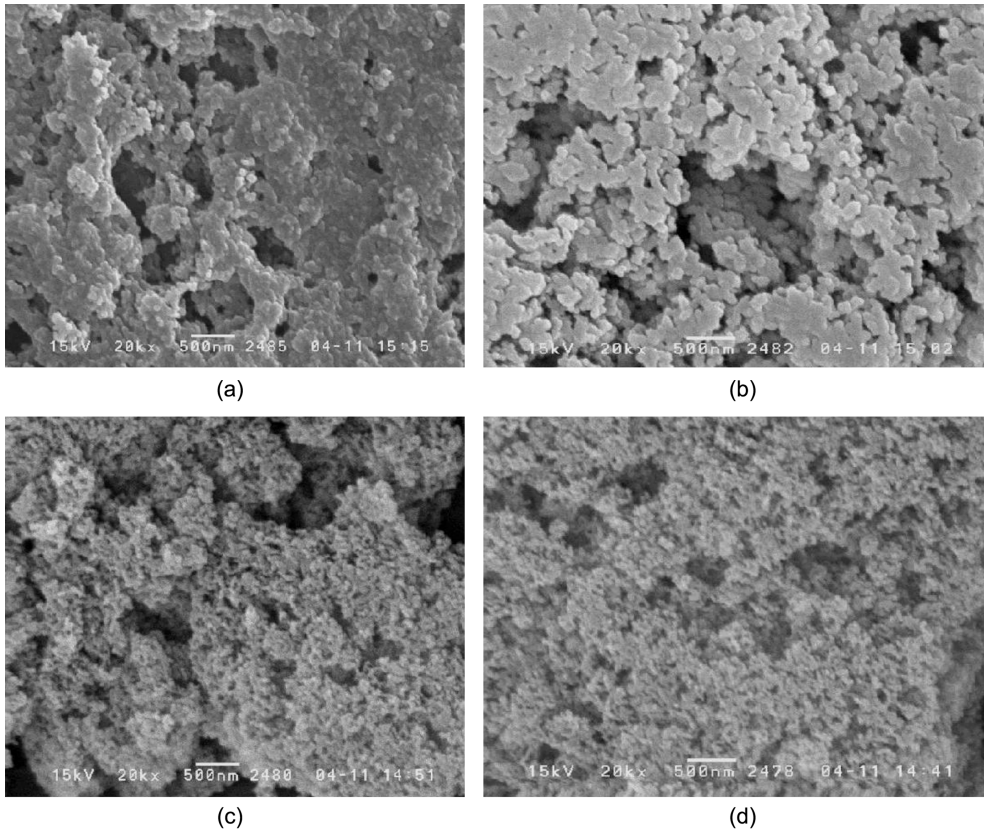


Fig. 3. SEM micrographs of silica particles with reaction time (a) 4 hr, (b) 10 hr (c) 24 hr and (d) 48 hr.

Arriagada[6]의 결과와 동일하다. 즉, R값이 낮을 경우 가수 분해와 핵 생성이 제대로 이루어지지 않게 되며, OH<sup>-</sup> 이온의 운동성이 감소하여 역 미셀 당 TEOS의 단량체가 부족하여 미셀 내부에서 핵 생성이 발생할 확률이 적게 된다. 또한, 낮은 R값에서는 역 미셀에서 계면 활성제의 구조 중 oxyethylene 그룹이 물분자를 감싸고 있어 TEOS의 접근을 막게 된다. 반면, R값이 증가할 경우에는 가수 분해와 핵 생성이 역 미셀 안에서 잘 이루어지며, 물분자는 거의 결합하지 않은 자유 상태이고 물의 상태가 안정되어 있어 역 미셀 안에서 가수 분해되는 TEOS의 양은 많아지게 된다. 또한 OH<sup>-</sup> 이온이 촉매 역할을 더욱 활성화시켜 가수 분해된 TEOS의 운동성을 증가시킨다. 즉 높은 R값에서는 각각의 역 미셀 안에 더 많은 수의 TEOS 단량체가 존재하고 핵 생성이 활발하게 유지된다고 볼 수 있다[7].

그 외에 Ravery[8]는 물의 양이 증가, 즉 R값이 증가하게 되면 oxyethylene 결합이 상호 교차하는 다발과 같은 형태에서 계면 활성제의 극성 부분이 분리되고 그 안에 물이 존재하는 라멜라 구조로 변하면서 TEOS의 가수 분해가 보다 용이하게 이루어진다고 설명하고 있다. 입자의 크기는 입자 형성 단계에서 미셀 내부에서의 상호작용의 영향이 크다. 즉, 계면 활성제 농도를 각각 달리했을 때 R값의 변화에 의해 내부물질 전달 속도가 달라진다. 결과적으로 R값의 증가가 마이크로 에멀전의 조성을 조정하여 내부의 상호 작용 속도를 증가시킨다. 내부 상호작용의 증가는 실리카 입자의 응집을 불러오는데 이러한 실리카 입자의 많은 응집으로 인해 일정 농도 이상이 되면 입자 크기는 다시 증가하게 된다[9]. 이는 Fig. 4와 5에서의 결과에서도 볼 수 있듯이, 처음 R값이 증가하기 시작했을 때 입자의 크기는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이때 표준 편차도 감소하여 R값이 증가할수록 안정된 입자를 생성하는 것을 알 수 있다. 그러나 R값이 일정 농도 이상이 되면 입자의 크기는 다시 증가하고 표준 편차도 다시 증가하여 입도 분포에 불리하게 나타나는데,

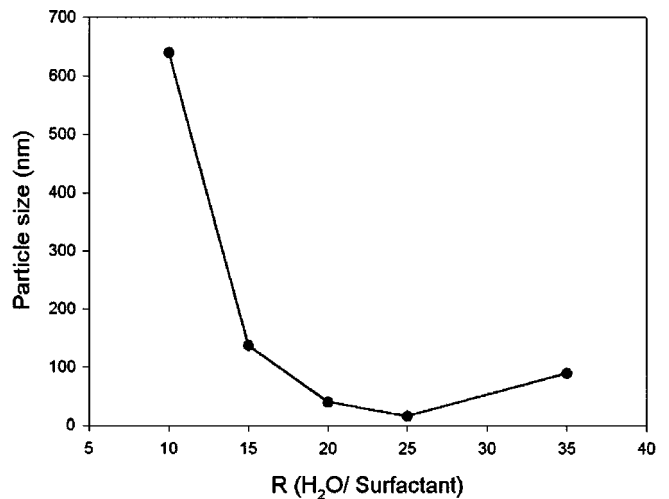


Fig. 4. Effect of mole ratio R(H<sub>2</sub>O/Surfactant) on particle size.

이것은 상기에서도 언급했듯이 내부 상호 작용의 증가로 실리카 입자의 많은 응집 현상으로 인한 결과임을 알 수 있다. 결과적으로 R값이 25인 지점에서 입자의 크기가 가장 작았으며, 입도 분포 측면에서도 유리한 것으로 판단되어진다.

### 3-3. 수산화 암모늄(NH<sub>4</sub>OH) 농도의 영향

Fig. 6과 7은 수산화 암모늄의 농도 변화에 따른 입자 크기 및 표준 편차의 변화를 각각 나타내는 그래프이다. 그림에서 보여지는 것처럼 수산화 암모늄의 농도가 증가할수록 입자의 크기 및 표준 편차는 점차 증가함을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 다음의 식으로부터 설명할 수 있다.

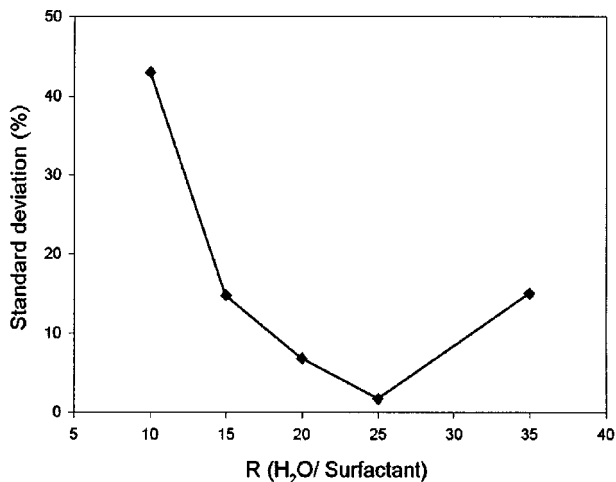


Fig. 5. Effect of mole ratio R(H<sub>2</sub>O/Surfactant) on standard deviation of particle size.

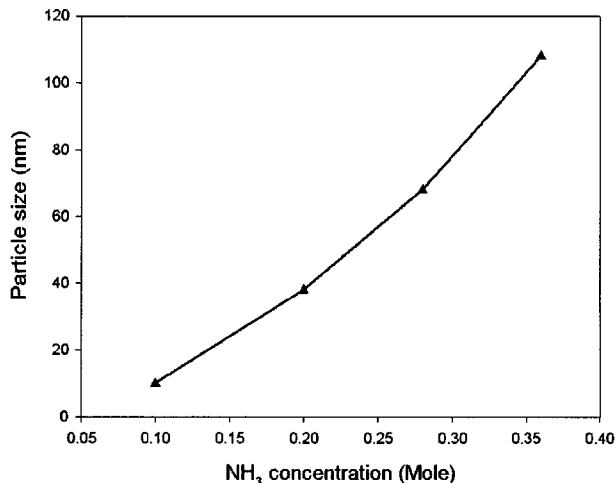


Fig. 6. Effect of NH<sub>3</sub> concentration on particle size.

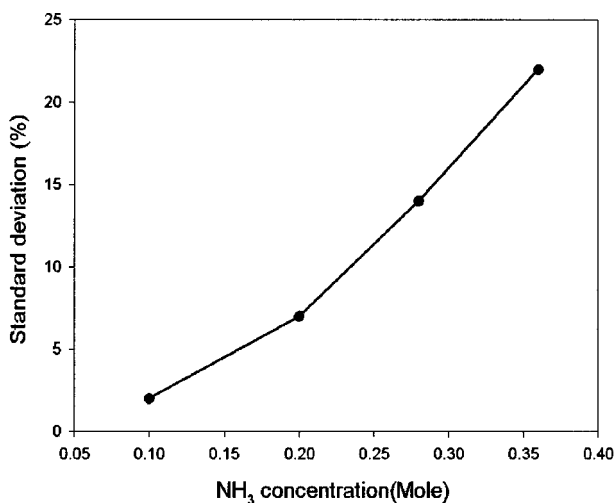
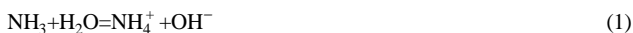


Fig. 7. Effect of NH<sub>3</sub> concentration on standard deviation of particle size.



식 (1)은 높은 수산화 암모늄의 농도에서 가수 분해에 의해 OH<sup>-</sup>의 이온이 생성되는 메카니즘이다. 수산화 암모늄의 가수분해에 의해 발생되는 OH<sup>-</sup> 이온의 영향으로 인해 입자의 크기는 수산화 암모늄의 농도에

의존하게 된다. 즉, OH<sup>-</sup> 이온은 가수 분해와 핵 생성에 있어서 촉매 역할을 하며 알칼리성 용액에서 Si 결합을 깨는 경향이 있다. 이러한 수산화 암모늄 농도의 증가에 따른 입자의 크기 증가는 Chang과 Fogler[10]의 결과와 일치하는데 그들은 수산화 암모늄의 농도에 따른 TEOS의 소모율을 측정하여 가수분해 속도 상수를 구하였고, 1차임을 밝혔다. 또한 Arriagada와 Osseo-Asare[11]도 높은 R값에서와 낮은 R값에서 각각 수산화 암모늄 농도의 영향을 나누어 연구하였으며 그들의 주장은 낮은 R값에서는 가수 분해와 실리카의 핵 생성이 억제되는데 수산화 암모늄의 농도를 높여 OH<sup>-</sup> 이온의 증가를 유도, 가수 분해와 핵 생성의 속도가 증가하였다고 주장하였다. 그러나 수산화 암모늄의 농도가 증가하면 안정한 핵의 수가 감소하는 염기 촉매의 탈 중합 때문에 입자의 크기가 증가한다. 또한 높은 R값에서는 상기에서 언급하였듯이 핵 생성이 발생하기 적당한 조건으로 수산화 암모늄의 농도가 입자 성장과 관련, 수산화 암모늄의 농도가 증가할수록 입자가 커진다고 말하고 있다. 결과적으로 본 실험에서는 0.1 M일 때 입자의 크기(약 12 nm)가 가장 작았고, 입도 분포 (2.1%) 또한 가장 단분산이었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

W/O 마이크로 에멀전법을 사용하여 미셀 안에서의 실리카 입자의 제조에서 반응 조건들의(반응 시간, R값(=몰/계면활성제), 수산화 암모늄의 농도) 영향에 대한 실험결과, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 반응 시간에 따른 실리카 입자의 형태를 비교해 본 결과, 4시간 미만에서는 일정한 형태를 관찰할 수 없었지만, 10시간 경과 후에는 핵 생성과 가수 분해로 인한 입자의 형태가 이루어졌다. 그리고 24시간 경과 후에야 비로소 구형의 실리카 입자가 형성되었으며 24시간 이후 입자의 성장이 계속되어 평형 상태에 도달하는 것을 관찰 할 수 있었다.
- (2) R(=몰/계면활성제) 값의 변화에 따른 입자의 크기와 입도 분포를 측정한 결과, R값이 증가할수록 입경 및 입도 분포는 모두 감소하다가 일정 수준 이상에서는 다시 증가하였는데, R값이 25인 지점에서 입자의 크기가 가장 작았으며, 입도 분포 측면에서도 유리한 것을 알 수 있었다.
- (3) 수산화 암모늄의 농도 변화에 따른 입경 및 입도 분포의 변화를 측정한 결과 수산화 암모늄의 농도가 증가할수록 입경 및 입도 분포는 모두 증가하였으며, 수산화 암모늄의 농도가 0.1 M일 때 입자의 크기(약 12 nm)가 가장 작았고, 입도 분포(2.1%) 또한 가장 단분산이었음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Edelstein, A. S., *Nano materials: Synthesis, Properties and Applications*, Philadelphia(1996).
2. Park, S. K., Kim, K. D. and Kim, H. T., "Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles," *Colloids and Surfaces A*, **197**, 7-17(2002).
3. Rajesh Kumar, S., Suresh, C. and Asha, K., "Phase Transformation in Sol-Gel Titania Containing Silica," *Materials Letters*, **38**, 161-166(1999).
4. Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York(1986).
5. Roth, M. and Hempelmann, R., "Synthesis of Nanocrystalline NH<sub>4</sub>MnF<sub>3</sub>. A Preparation Route To Produce Size-Controlled Precipitates via Microemulsion Systems," *Chem. Mater.*, **10**, 78-82(1998).
6. Osseo-Asare, K. and Arriagada, F. J., "Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration," *J. Colloid and Interface Science*, **211**, 210-220(1999).
7. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York(1979).

8. Gang, D. G., "Silica Nanoparticles Prepared by W/O Microemulsion Method at Acid/Base Conditions," M. S. Dissertation, Hanyang Univ., Seoul(2000).
9. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego(1990).
10. Chang, C. L. and Fogler, H. S., "Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions," *Langmuir*, **13**, 3295-3307(1997).
11. Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Controlled Hydrolysis of Tetraethoxysilane in a Nonionic Water-in-oil Microemulsion: A Statistical Model of Silica Nucleation," *Colloids and Surfaces A*, **154**, 311-326 (1994).