물유리를 이용한 고순도 나노실리카 제조

최진석 · 이현권 · 안성진[†]
금오공과대학교 신소재공학과

Synthesis of High Purity Nano-Silica Using Water Glass

Jin Seok Choi, Hyun-Kwuon Lee and Sung Jin An[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(2014년 4월 1일 접수: 2014년 4월 21일 최종수정: 4월 22일 채택)

Abstract Silica nano-powder (SNP) is an inorganic material able to provide high-performance in various fields because of its multiple functions. Methods used to synthesize high purity SNP, include crushing silica minerals, vapor reaction of silica chloride, and a sol-gel process using TEOS and sodium silicate solution. The sol-gel process is the cheapest method for synthesis of SNP, and was used in this study. First, we investigated the shape and the size of the silica-powder particles in relation to the variation of HCl and sodium silicate concentrations. After drying, the shape of nano-silica powder differed in relation to variations in the HCl concentration. As the pH of the solution increased, so did the density of crosslinking. Initially, there was NaCl in the SNP. To increase its purity, we adopted a washing process that included centrifugation and filtration. After washing, the last of the NaCl was removed using DI water, leaving only amorphous silica powder. The purity of nano-silica powder synthesized using sodium silicate was over 99.6 %.

Key words water glass, sodium silicate, nano-silica powder, sol-gel.

1. 서 론

나노실리카 분말은 촉매, 전기적 부도체, 흡습제, 필터, 광전자소자, 습도 센서 등 다양한 분야에서 이용되고 있다.¹⁻⁶⁾ 이러한 나노실리카 분말의 제조 방법으로는 광물의 분쇄, 염화실리카를 이용한 기상반응⁷⁾, TEOS(Tetraethylorthosilicate)나 물유리(sodium silicate)를 이용한 졸-겔(Sol-Gel) 공정이 있다.⁸⁾ 광물의 분쇄는 분말의 품질이 균일하지 못하며, 염화실리카(SiCl₄)의 경우 순도 높은 분말의 제조가 가능하나 수율이 낮고 가격이 비싸다. 또한 TEOS를 이용한 졸-겔 공정의 경우 물유리에 비해 가격이 비싸며, 독성의 금속 알콕사이드를 사용하게 된다. 물유리를 이용할 경우 가격적 측면에서 매우 우수하나 나노실리카 분말의 순도는 떨어지게 된다. 만약 물유리를 이용하여 고순도의 나노실리카 분말을 제조할 수 있는 생산 공정을 확립한다면 그 경제적 파급

효과는 대단할 것이다.

졸-겔 공정은 가격이 저렴하고, 금속 산화물과 같은 재료들을 안정적이며 균일한 크기와 다양한 형상으로 합성할 수 있다. 졸-겔 공정에서 일어나는 가수분해와 축합 반응에 영향을 미치는 인자로는 용액의 농도와 pH, 반응 온도 등이 있다.^{9,10)} 이러한 변수들에 의해 최종 결과물이 달라지기 때문에 입자의 크기와 형상을 조절하기 위해서는 공정 변수를 통제할 필요가 있다.

출발물질을 물유리, 촉매로 염산을 이용하는 졸-겔 반응은 다음과 같은 가수분해와 축합 반응이 일어난다.

(1)과 (2)의 반응을 거쳐 생성된 나노실리카 분말은 (1)

[†]Corresponding author

E-Mail : sungjinan@kumoh.ac.kr (S. J. An, Kumoh Nat'l Inst. Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

의 반응식을 거치며 다량의 NaCl을 함유하게 되고, 물유리를 이용하여 합성된 나노실리카 분말을 사용하기 위해서는 NaCl을 제거하기 위한 Washing 공정이 필수적이다.

본 연구에서는 졸-겔 공정으로 물유리를 출발물질로 사용하여 나노실리카 분말을 제조하였으며, 졸의 pH와 물유리의 농도가 분말 생성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또, Washing 공정을 통해 NaCl을 제거하여 나노실리카 분말의 순도를 향상 시켰다.

2. 실험 방법

고순도 나노실리카 분말을 물유리(Na_2SiO_3)를 이용하여 제조하기 위한 방법을 Fig. 1에 flow chart로 나타내었다. SIGMA-ALDRICH의 Sodium silicate solution(#338443)을 출발 물질로 이용하였고, 대정화금(주)의 Hydrochloric Acid(CAS No. 7647-01-0)를 촉매물질로 사용하였다. 졸-겔 법을 이용하여 상온에서 300rpm으로 4시간의 교반을 통해 나노실리카 분말을 합성하였으며, 4시간 반응 후 Eutech instruments 사의 pH510 모델을 이용하여 용액의 pH를 측정하였다. 나노실리카 분말을 얻기 위한 용액은 pH 측정 후 건조 오븐에서 60 °C의 온도로 하루 동안 건조하였으며 JEOL사의 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6500F)을 이용하여 제조된 분말의 1차 입자를 관찰하였다.

Fig. 1. Experiment flow chart for synthesis of high purity nano-silica powder.

분말에 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 원심분리기와 필터를 이용하여 나노실리카 분말을 세척하였으며, 두 공정방법에 따른 순도의 차이를 비교하였다. 그리고 각각의 세척 방법에 대하여 횟수에 따른 불순물의 감소를 알아보기 위해 1회부터 5회까지 반복적으로 실험을 진행하였다. 건조된 분말은 원심분리기(한일과학산업 mega17R)와 기공크기 200 nm의 filter paper를 이용한 Filtration 공정을 사용하였다. 원심분리 1회당 DI water 30 mL, Filtration 1회당 200 mL의 DI water를 사용하였다. 각 횟수 별 순도 분석을 위해 XRD(X-ray Diffraction)와 XRF(X-ray Fluorescence) 분석을 실시하였다. XRD는 Rigaku사의 SWXD(X-MAX/2000-PC)모델을 이용하여 분석하였으며, XRF 분석은 Rigaku사의 ZSX-100e 모델을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH와 용액의 농도가 나노실리카 분말 생성에 미치는 영향

물유리를 이용한 나노실리카 합성에서 pH의 영향에 대해 알아보기 위해 Table 1과 같은 조건으로 나노실리카 분말을 제조하였다. Table 1의 두 번째 조성으로 분말 제조 시 염산 첨가 직후 용액의 급격한 반응에 의하여 습윤 겔이 생성되었다. 생성된 습윤 겔은 젤리 형태로 액상이 아니었기 때문에 pH를 측정할 수 없었다. 염이 포함된 용액은 그 분위기가 $2 < \text{pH} < 11$ 일 때 졸의 안정한 영역에서 벗어나며 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 염산 첨가 직후 습윤 겔이 생성된 것이다.⁹⁾ 건조 후 생성된 나노실리카 분말은 용액이 염기성일 때와 산성일 때 형태가 Fig. 2(a, b)와 같이 다르게 나타났다. 염기성 용액을 건조시켰을 때는 최종 형태가 Fig. 2(a)와 같이 분말 형태가 아닌 막처럼 나타났다. 반면에 산성 용액을 건조시켰을 때는 Fig. 2(b)와 같이 분말의 형태로 최종 결과물을 얻을 수 있었다. 용액의 분위기가 산성일 때 가수분해 반응은 산소 원자에 대한 친전자적 반응(electrophilic reaction)에 의해 일어난다. 반면에 염기성 용액의 가수분해 및 중합반응은 Si 이온에 대한 친핵성 반응(nucleophilic reaction)에 의해 일어난다. 이와 같은 반

Table 1. Molar ratio of solution with the variation of HCl concentration.

Molar ratio			
Water glass	DI water	HCl	pH
1	40	0.4	11.04
1	40	1.0	-
1	40	1.8	1.33

Fig. 2. Photographs and FE-SEM images of nano-silica powder. (a) Photograph of nano-silica after drying with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 40 : 0.4$, (b) Photograph of nano-silica after drying with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 40 : 2.0$, (c) FE-SEM micrograph of nano-silica powder with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 40 : 0.4$, (d) FE-SEM micrograph of nano-silica powder with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 40 : 2.0$.

응에 의해 용액의 pH가 낮을 때는 중합 시 가교결합의 밀도가 낮으며 1차 입자들이 주로 선형의 체인을 형성하는 경향이 있다. 반면에 pH가 증가할수록 가교 결합의 수가 증가하게 된다.¹⁰⁻¹³⁾ 즉 가교 결합의 밀도에 따라서 건조 후 얻어지는 나노실리카 분말의 형태가 다르게 나타난 것이라고 할 수 있다. Fig. 2(c)는 (a)와, (d)는 (b)와 동일한 조건으로 합성된 나노실리카의 FE-SEM 이미지이다. 용액이 산성일 때와 염기성일 때 1차 입자의 형상과 크기는 두 조건에서 동일하게 나타났다.

나노실리카 분말 합성에서 물유리 농도에 대한 영향을 확인하기 위해 Table 2와 같은 조건으로 각각의 나노실리카 분말을 제조하였다. 용액의 pH는 물유리의 농도가 작아질수록 증가하는 경향을 보였다. 제조된 나노실리카 분말의 모든 조건에서 1차 입자의 크기와 형상은 Fig. 2(c, d)와 모두 동일하게 나타났다. 계면활성제를 이용하

여 1차 입자의 크기와 형상을 조절한 보고는 있었으나 본 연구에서 이용한 sodium silicate와 염산으로는 1차 입자의 크기와 형상 제어가 어려울 것으로 사료되며 제 2의 물질을 첨가하면 크기와 형상의 조절이 가능할 것이다.¹⁴⁾

3.2 Washing 후 순도의 변화

Fig. 3은 Washing 전 나노실리카 분말의 X-ray 회절 패턴이다. 2θ 약 23° 에서 넓은 범위의 비정질 피크를 보

Fig. 3. XRD data of nano-silica powder before washing.

Table 2. Molar ratio of solution with the variation of water glass concentration.

Molar ratio		HCl	pH
Water glass	DI water		
1	40	2	1.21
1	60	2	1.3
1	80	2	1.43
1	100	2	1.49

Fig. 4. XRD data of nano-silica powder after washing.

이며 NaCl의 회절 피크가 $31.84^\circ(200)$, $45.53^\circ(220)$, $56.63^\circ(222)$, $75.29^\circ(420)$ 에서 나타났다. XRD 분석 결과 건조 후 다결정의 NaCl이 생성됨을 확인할 수 있었다. 비정질 실리카는 온도, 농도, 변형된 비정질 구조에 따라 2θ의 위치가 조금씩 이동 된다. 비슷한 크기의 1차 입자를 갖는 분말의 패턴과 비교했을 때 거의 일치함을 보이기 때문에 본 연구에서 제조된 나노실리카는 분말이 제대로 합성 되었음을 알 수 있다.¹⁵⁾

Fig. 4에 각각 원심분리기와 필터를 이용하여 1~3회 세척 했을 때의 XRD 패턴을 나타냈다. 원심분리를 1회 하였을 경우 NaCl은 상당량 존재하는 것으로 나타났으며, 2회 세척 후 NaCl의 회절 패턴은 사라졌으며 오직 비정질 피크만 존재한다. 반면에 필터를 이용하였을 경우 1회만해도 NaCl 피크가 사라졌다. XRD 패턴 분석 결과 원심분리 2회, 필터 1회 세척 후에 NaCl이 대부분 제거된 것으로 나타났다. 즉 공정의 횟수에 따른 결과 원심분리기보다 필터를 이용한 세척이 유리한 것으로 나타났다. 실제로 세척 시 사용한 물의 양이 다르기 때문에 단순 비교는 불가하지만 1회 세척에 걸리는 시간과 편리성, 즉 분말 제조사의 작업성을 비교했을 때 필터를 이용할 경우가 훨씬 우수하다.

Table 3은 세척 전 나노실리카 분말의 XRF 분석 결

Fig. 5. Weight of sodium with two washing methods.

과를 나타냈다. 세척 전 Na와 Cl이 다량 존재하는 것으로 나타났다. 세척 횟수 별 Na의 무게 분율을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5의 그래프에서 필터를 이용할 때 Na 제거가 원심분리를 이용한 방법에 비해 더 우수한 것으로 나타났다. Na는 세척 전 8.75 wt% 존재 했으나 1회 세척 후 0.5 wt% 이하의 양으로 급격히 감소한다. 그리고 2회 이상 세척할 경우 그 양은 서서히 줄어들며 5회 세척 후 Na는 검출되지 않았다. 실험 결과 원심분리와 필터 두 방법 모두 5회 세척 후 Na가 제거됨을 보였다. Cl은 세척 전 58 wt% 이상 존재했으나 1회 세척 후 대부분이 제거 되었다. 원심분리와 필터를 이용한 두 방법 모두 5회 이상 세척 할 경우 Cl은 검출되지 않았다. XRF 분석 결과 NaCl은 물에 잘 녹기 때문에 DI water 만으로도 충분히 제거됨을 확인하였다. NaCl을 모두 제거한 후 본 연구에서는 순도 99.6%의 고순도 나노실리카 분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 6에 건조만 했을 때와 하소를 했을 때의 세척 전 분말의 무게를 그래프로 나타냈다. 먼저 건조만 했을 경우 나노실리카 분말의 무게는 세척 전 3 g에서 세척 후 약 1.9 g으로 1.1 g 감소한 것을 확인하였다. 세척 1회 이후부터 무게 변화가 거의 없는 것으로 보아 NaCl은 세척 1회 후 대부분 없어지는 것으로 나타났다. XRF 분석 결과로도 확인할 수 있듯이 무게 감소의 대부분은 Cl에 의한 것이다. 세척 전 Cl은 50 wt% 이상 존재 했었

Table 3. Metal elements (wt%) in the nano-silica powder before and after washing.

(N.D. : None Detect)

Washing #	Centrifugation			Washing #	Filtration		
	Si	Na	Cl		Si	Na	Cl
0	32.8	8.75	58.2	0	32.8	8.75	58.2
1	96.4	0.459	2.77	1	99.4	0.0623	0.104
5	99.6	N.D.	N.D.	5	99.6	N.D.	N.D.

Fig. 6. Yield of synthesized nano silica powder.

으나 1회 세척 후 대부분이 사라진 것으로 나타났다. 즉 Cl이 제거됨에 따라 무게가 상당량 감소된 것이라 할 수 있다. 세척 전후의 무게 감소 비율은 대략 62 %로 나타났다. 잔존하는 Cl이 제거됨으로써 나노실리카 분말의 무게는 상당량 감소했다. 하소 후에는 약 1.4 g의 powder가 얻어졌다. 건조만 했을 때와 0.5 g 정도 차이를 보이는데 그 이유는 분말 내에 존재하는 수분이 모두 제거되지 않았기 때문이다. 하소 전 1.9 g의 분말이 하소 후 1.4 g으로 무게가 감소한 것으로 보아 건조만 할 경우 3 g의 나노실리카 분말 내부에 수분이 약 0.5 g 정도 존재했을 것이라 사료된다. 건조 후 이 수분이 충분히 제거되지 않고 내부에 존재했으며 하소 후 모두 연소된 것이라 할 수 있다.

실험에 사용한 물유리에는 SiO_2 가 26.5 wt%의 비율로 존재한다. 만약에 우리가 실험에서 A 그램의 물유리를 사용했다면 이론적 수득량 B는 아래의 식과 같이 구할 수 있다.

$$A \text{ g} \times 0.265 = B \text{ g} \quad (3)$$

식(3)을 이용하여 하소 후 물유리를 이용할 경우의 수율을 계산하였으며 그 결과 제조된 나노실리카 분말의 수율은 약 90 %로 계산되었다. 즉 물유리를 이용하여 고순도 나노실리카 분말을 제조할 경우 90 % 이상의 수율을 갖게 된다.

4. 결 론

본 연구에서 고순도의 나노실리카 분말을 물유리를 이용하여 제조하였으며, 용액의 pH와 물유리의 농도가 분말 제조에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 용액의 pH에 따라 겔화 속도는 $2 < \text{pH} < 11$ 에서 증가했으며 4시간

의 반응 후 젤리 형태의 습윤 겔을 생성하였다. 그리고 건조 후 얻어진 나노실리카 분말의 형태는 확연히 다르게 나타났다. 염기성 용액을 건조 시킬 경우 얻어진 겔 과물은 막(film)과 유사한 형태였으며, 산성 용액을 건조 시킬 경우 막 형태가 아닌 분말의 형태로 얻어졌다. 그 이유는 산성 용액에서는 친전자성, 염기성 용액에서는 친핵성 반응이 일어나며, 용액의 pH가 증가함에 따라서 생성되는 가교결합의 밀도가 증가하기 때문에 최종 형태에 차이를 보이는 것으로 사료된다. 또 물유리의 농도에 따라 1차 입자의 크기와 형상에 대해 조사하였으나 본 연구에서는 모두 동일하게 나타났다.

세척 방법에 따른 순도 변화에 대해 연구하기 위해 제조된 나노실리카 분말을 원심분리기와 필터를 이용하여 각각 1~5회 세척 공정을 진행하였다. XRD 분석 결과 세척 전 NaCl과 비정질 실리카의 존재를 확인하였으며 세척에 따라 NaCl이 제거되는 경향을 확인하였다. XRF 분석결과 5회 이상 세척할 경우 NaCl이 완전히 제거되었다. 세척 전 후 분말의 무게를 비교한 결과 1회 세척 후 그 무게는 확연히 줄어들었다. XRF 분석 결과 그 이유를 알 수 있었다. 세척 전 나노실리카 분말 내부에 Cl이 50 wt%이상 존재했으나 1회 세척 후 대부분 제거되었다. 즉 세척 후 대부분의 Cl이 제거됨에 따라 나노실리카 분말의 상당한 무게 감소를 수반한 것으로 사료된다. 물유리로부터 얻어진 고순도 나노실리카 분말의 수율은 약 90 % 이상으로 나타났으며 DI water를 이용하여 세척한 나노실리카 분말의 순도는 99.6 % 이상으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 지원되는 논문임

References

1. T. Matsuzawa, K. Mase and S. Inoue, J. Appl. Polymer Sci., **112**(6), 3748 (2009).
2. P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelen, K. P. J. Rummens, H. C. P. L. Saeijs and R. A. van Santen, J. Appl. Cryst., **24**(5), 759 (1991).
3. S. W. UI, I. S. Choi and S. C. Choi, ISRN Mater. Sci., **2014**(1), 6 (2014).
4. L. G. A. van de Water and T. Maschmeyer, Top. Catal., **29**(1-2), 67 (2004).
5. I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri and V. S. Y. Lin, Adv. Funct. Mater., **17**(8), 1225 (2007).
6. J. H. Clark, D. J. Macquarrie and K. Wilson, Stud. Surf. Sci. Catal., **129**(36), 251 (2000).

7. E. Y. Choi, Y. B. Lee, D. W. Shin and K. H. Kim, Kor. J. Mater. Res.(in Korean), **12**(11), 850 (2002).
8. C. Yamagata, D. R. Elias, M. R. S. Paiva, M. Misso and S. R. H. M. Castanho, J. Mater. Sci. Eng. B, **2**(8), 429 (2012).
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, p.103, Academic press, San Diego, CA (1990).
10. C. J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids, **100**(1), 31 (1988).
11. J. L. Gurav, I. K. Jung, H. H. Park, E. S. Kang and D. Y. Nadargi, J. Nanomater., **2010**(1), 11 (2010).
12. M. Cyparyk and Y. Apeloig, Organometallics, **21**(11), 2165 (2002).
13. M. Helmich and F. Rauch, Glastechnische Berichte, **66**(8), 195 (1993).
14. S. W. Ui, S. J. Lim, S. H. Lee and S. C. Choi, J. Ceram. Process. Res., **10**(4), 553 (2009).
15. S. Music, N. F. Vincekovich and L. Sekovanic, Braz. J. Chem. Eng., **28**(1) 38 (2011).