

Effect of Concentration of Tetraethoxysilane and Hydrochloric Acid on the Morphologies of Mesoporous Silica Microspheres

테트라에톡시실란 및 염산 농도에 따른 메조다공성 실리카 마이크로스피어의 모폴로지 변동에 관한 연구

Sun Kyung Ji, **Jong-Yun Kim**¹⁾, Suk Bon Yoon*, Yong Suk Choi, Sung-Hee Jung, Kyuseok Song
and **Bum Jae Lee**^{1)**}

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Deadeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

지선경, **김중윤**¹⁾, 윤석본*, 최용석, 정성희, 송규석, **이범재**^{1)**}

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

*한국표준과학연구원, 대전광역시 유성구 가정로 267

**충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79

(Received November 09, 2010 / Revised December 03, 2010 / Approved December 16, 2010)

Abstract

Tetraethoxysilane(TEOS) as a silica precursor and hydrochloric acid as an acid catalyst have been used in a surfactant-template synthesis of micrometer-sized mesoporous silica microspheres based on the macroemulsion technique. Increase in the concentration of tetraethoxysilane of the reaction mixture has a serious destructive effect on the particle shape and pore structure. As the acid concentration increases, relatively small microspheres are formed without destroying their spherical morphology of the particles as well as the pore structures. However, due to the attractive interaction between particles in an acidic condition, strong silica agglomerates are formed, and therefore are subject to a post-ultrasonic treatment to separate into an individual single particle.

Key words : Mesoporous silica microspheres, emulsion, surfactant, template synthesis, tetraethoxysilane, acid catalyst

요약

에멀션 기반의 계면활성제를 이용한 주형합성법을 이용하여 산촉매로서 염산과 실리카의 전구체인 테트라에톡시실란을 사용함으로써 메조다공성 실리카 마이크로스피어를 합성하였다. 테트라에톡시실란의 농도 증가에 의해 구형의 입자 형태가 파괴되었고, 기공구조도 크게 변하였다. 산촉매 농도 증가에 의한 구형의 입자형태 파괴 현상은 적었지만 상대적으로 작은 크기의 구형의 마이크로입자가 더 많이 생성되었다. 하지만, 산성조건에서 입자들 간의 강한 응집현상이 나타남에 따라 날개의 분리되어 있는 단일입자를 얻기 위해서는 초음파 등의 후처리 과정이 필요하였다.

중심단어 : 메조포러스 실리카 마이크로스피어, 에멀션, 계면활성제, 주형합성법, 테트라에톡시실란, 산촉매

1) Corresponding Author. E-mail : kjy@kaeri.re.kr, bjlee@cnu.ac.kr

I. 서론

실리카(SiO₂)는 유리, 모래의 주성분으로서 지구 지표의 약 60% 정도를 차지하고 있고, 주변에서 흔히 볼 수 있는 대표적 물질이다.[1] 또한 산업적 활용측면에서 매우 중요한 물질로서 인체독성이 없는 것으로 알려져 있기 때문에 그동안 치약 연마제, 점도조절용 첨가제, 제습제, 소포제 등 일반 생활용품, 식품,약품, 화장품에서부터 크로마토그래피 컬럼의 충전 물질, 고무 혹은 타이어 충전 물질, 제지용 코팅 첨가제, 촉매, 페인트, 동불사료, 살충제, 내화소재 바인더, 배터리어용 폴리에틸렌 멤브레인 생산을 위한 첨가제, 실리콘 웨이퍼 가공 연마제 등 일반 산업용 첨가제에 이르기까지 매우 폭넓은 분야에 이용되고 있다.[2-5] 따라서, 각각의 응용분야와 목적에 적합하도록 현재까지 다양한 크기, 구조 및 물성을 가지는 실리카 물질을 인공적으로 합성하는 많은 기술들이 개발되어 왔다. 1990년대 초 미국 모빌(Mobil)의 연구진들에 의하여 계면활성제를 사용함으로써 매우 규칙적인 메조다공성 실리카 입자의 합성법이 발표된 이래, 메조다공성 실리카에 대한 많은 응용 연구가 이루어져 왔다.[6] 메조다공성 실리카는 광물질 표면 흡착 등 방사성 폐기물 처분 관련 연구에 활용할 수 있고,[7] 유기리간드 등에 의한 표면 개질에 의하여 방사성 폐기물 장기처분 방식의 하나인 유리고화 효율의 획기적 개선에 활용할 수 있으며,[8] 실리카 물질 내부에 방사성 물질을 도핑하여 코어/셸 형태의 방사성표지화합물을 제조함으로써 산업용 진단 및 측정연구에도 활용할 수 있는 새로운 개념의 신소재로서 원자력의 다양한 분야에 잠재적 활용가치가 우수한 물질이다.[9]

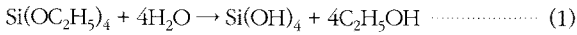
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)의 정의에 의하면 마이크로기공은 2nm 이하 크기의 기공들이고, 메조기공은 2nm~50nm 범위의 기공들이고, 매크로기공은 50nm 이상 크기의 기공들이다.[10] 대표적인 마이크로다공성 물질인 제올라이트는 기공의 모양이 매우 규칙적이기 때문에 많은 응용 연구가 수행되어 왔다.[11-12] 하지만, 기공 크기가 모두 2nm 이하의 마이크로기공이었기 때문에 크기가 큰 분자들을 처리하는데 효과적이지 못하였다. 기공의 크기가 메조영역에 해당하는 다른 다공성 물질들은 기공의 배열이 불규칙하고, 기공크기분포가 넓었다. 모빌사의 연구진들에 의한 규칙적인 메조다공성 실리카 입자합성 연구의 발표 후, 계면활성제를 이용한 주형합성법(template synthesis)은 첨단 나노기술의 첨병 역할을 해왔다. 계면활성제는 하나의 분자 내에 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있는 분자이고, 두 상의 계면에 선택적으로 흡착하는 성질을 가지고 있어

오랫동안 고체표면을 깨끗이 하기 위한 세정제, 에멀션, 거품, 현탁액 등의 안정화제로 활용되어 왔다.[13-14] 계면활성제는 용액 중에서 자발적으로 모여 자기조립(self-assembly)이라는 결집체를 형성한다. 자기조립의 가장 기본적인 단위체인 마이셀(micelle) 뿐만 아니라 육방(hexagonal) 상, 입방(cubic) 상 등 계면활성제로 이루어진 고차 구조에 대한 연구는 이미 많이 이루어져 있다.[15-17] 이를 기반으로 다양한 분자구조의 계면활성제에 의한 서로 다른 자기조립 특성을 이용함으로써 다공성 실리카 입자의 내부 기공 모폴로지를 제어할 수 있는 주형합성법에 관한 연구가 발표되었다.[18-20]

하지만, 주형합성법을 이용하여 합성한 메조다공성 실리카 입자의 형태는 대부분 불규칙적이다. 구형태의 메조다공성 실리카 마이크로입자는 고성능액체크로마토그래피의 충전 물질로서 가장 적절한 소재이지만, 계면활성제를 이용한 구형의 메조다공성 실리카 마이크로입자 합성에 관한 연구는 많지 않다.[21] 대부분의 연구는 1 μm 이하의 나노입자에 관한 합성연구이고, 마이크로미터 수준의 입자합성 연구는 더욱 제한적이며, 10 μm 이상 크기의 대형 메조다공성 실리카 마이크로스피어 합성에 관한 연구는 현재까지도 거의 없다.[22-27] 구형의 실리카 나노입자의 합성에 관한 연구는 수없이 많이 이루어져 왔고, 촉매, 환경, 생명, 전자소재 분야 등에 응용하기 위한 연구도 많지만, 나노입자는 오히려 인체 및 자연환경에 대하여 심각한 안전성 문제를 일으킬 수 있다는 연구들이 알려져 있다.[28-29] 또한, 실제 산업 공정에서 이동, 포집, 분리 등 취급 과정에서 초미세분체를 다루기가 매우 어렵고, 실제 소비자 제품으로 활용하기 위해서는 미세 나노구조를 유지하면서 벌크상으로 제형화해야 할 경우가 많다. 따라서, 구형의 입자형태를 가지면서 10 μm 이상 크기의 대형 실리카 입자를 합성하는 기술들이 일부 알려져 있지만, 각각의 방법들은 합성 시간이 오래 걸리거나, 고가의 실리카 전구체를 원료물질로 사용해야 하거나, 합성된 입자 사이의 응집이 심하거나, 반응물의 조성, 교반 속도 등 합성조건에 따라 입자 및 기공 특성이 크게 달라지는 등 많은 문제가 있었다.[21-22, 25-27]

최근 실리카 전구체로서 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)을 사용하고, 주형물질로서 도데실아민(n-dodecylamine)을 사용하고, O/W 에멀션 기반의 주형합성법을 이용함으로써 구형의 형태를 갖는 메조다공성 실리카 마이크로스피어를 매우 빠른 시간에 효율적으로 합성할 수 있는 연구가 발표되었다.[23-24] 일반적으로 TEOS를 실리카 전구체로서 사용한 실리카 마이크로스피어의 합성에서는 산촉매 혹은 염기촉매의 존재하에서 물과 반응하여 아래의 반응식 (1)에 의해 실리카로 반응이 진행된다. 형성되는 입자의 크기 및 형상은 반응물에

포함되는 알코올의 종류와 농도, 반응에 사용되는 촉매의 종류와 농도, 물의 양 등에 크게 의존한다.



우리는 선행연구에서 O/W 에멀션 기반의 주형합성법을 사용하여 구형의 실리카 마이크로스피어를 합성하였고, 보조계면활성제로서 두 개의 소수성 알킬사슬을 갖는 디에틸헥실포스포산(di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, HDEHP)을 추가로 도입함으로써 균일한 기공구조를 가지는 수십에서 수백 마이크로미터 크기의 안정한 중대형 메조다공성 실리카 마이크로스피어 제조기술에 관하여 발표하였다.[30-31]

O/W 에멀션 기반의 주형합성법에 의한 실리카 마이크로스피어 합성에서 HDEHP를 보조계면활성제로 사용해서 합성하면 상대적으로 교반기 교반속도의 변화에 크게 의존하지 않는다.[30-31] 하지만, 교반 방식의 차이와 TEOS의 농도에 따른 의존성에 대해서는 아직 연구된 바 없다. 실리카 입자의 생산수율 및 교반 방식의 결정은 향후 실제 대량합성 공정의 최적화를 위한 기초자료로서 매우 중요하기 때문에 반응용액 중 TEOS의 상대적 양의 변화와 자석젓개와 임펠러를 장착한 기계식 교반기의 차이에 따른 입자 및 기공 물성의 변화를 조사하였다. 또한, 입자의 크기에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 산촉매의 양의 변화에 따른 입자 및 기공 모폴로지 특성에 대하여 조사하였다.

II. 재료 및 방법

가. 실리카 입자 합성

염산(35%, 대정화학)을 적절한 양의 물로 희석한 염산 수용액을 준비하고, 도데실아민(98%, Junsei Chemical)과 TEOS(98%, Sigma-Aldrich), HDEHP(95%, Merck), 무수에탄올(99.7%, Hayman)의 혼합물을 이 염산 수용액에 투입한 후, 교반기를 사용하여 상온에서 혼합하였다. 이때 사용된 반응물의 상대적 몰비는 x TEOS: 0.34 도데실아민: 0.9 무수에탄올: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 염산이며, 여기서 x는 0.27mol~4.24mol 사이 범위에서 실험하였다. 반응생성물은 와트만(Wattmann) 여과지(41번, 20µm~25µm)를 사용하고, 무수에탄올로 세척하면서 거른 후, 373K 오븐에서 7시간 동안 건조하였다. 기공을 채우고 있는 주형물질과 보조계면활성제를 제거하기 위하여 823K 소성로에서 5시간 동안 소성처리 하였다. 실리카 수율은 초기 투입한 TEOS의 양을 기준으로 이론적으로 100% 합성이 완료되었을 경우 생성되는 실

리카의 양 대비 소성처리 후 실제로 획득한 실리카 무게를 측정하여 구하였다.

중대형의 실리카 마이크로스피어 선행연구에 따르면 교반기의 종류에 따라 합성된 실리카의 입자형상이 크게 달라질 수 있으며, 본 연구에서의 구형의 실리카 합성은 O/W 에멀션의 형성을 기반으로 이루어지기 때문에, 위의 혼합물을 Fig. 1의 자석젓개(magnetic stirrer, Corning PC-420) 혹은 교반날개(impeller)가 장착되어 있는 교반기(IKA, RW20 Digital)를 사용하여 400 rpm, 상온에서 혼합하여 합성함으로써 교반기의 종류에 따른 영향을 조사하였다. 자석젓개에 사용되는 자석막대는 테플론으로 코팅된 것을 사용했고, 교반기에서는 테플론 재질의 양날의 교반날개를 사용하였다. 합성실험에 사용된 자석젓개 및 자석막대와 교반기, 교반날개 등의 기하학적 구조에 대해서 Fig. 1에 나타냈다.

합성시간에 대한 의존성 실험에서는 교반기를 사용하여 TEOS의 농도가 각각 1mol, 4.24mol인 조건에서 1시간~48 시간에 걸쳐 상온에서 합성하여 합성시간에 따른 실리카 입자의 특성의 변화를 조사하였다. 산촉매의 의존성을 조사하기 위하여 1mol TEOS 조건에서 0.019mol~0.152mol HCl을 사용하였다. 마찬가지로 양날의 교반날개와 교반기를 사용하여 상온에서 1시간 동안 합성하였다.

나. 실리카 입자 물성 분석

입자의 형태를 조사하기 위하여 저배율의 입자 사진의 경우에는 환경주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope(SEM), JEOL, JSM-6610LV)을 이용하여 측정하였다. 입자 표면을 보다 자세히 관찰하기 위한 경우에는 고배율의 전계방사형 주사전자현미경을 이용하였고, 가속전압

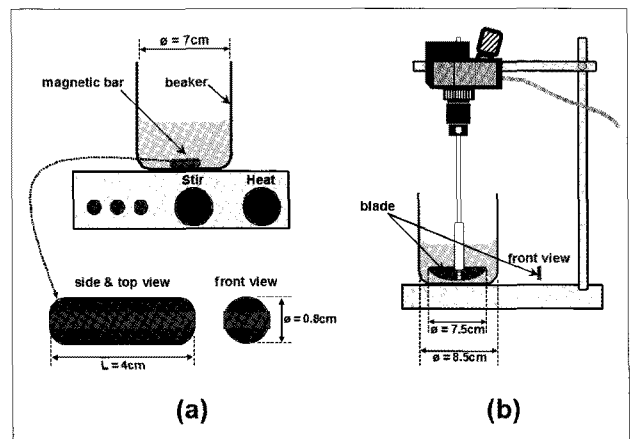


Fig. 1. Two types of mixer used in a synthesis of mesoporous silica microspheres: (a) A magnetic stirrer with a Teflon-coated magnetic bar, (b) a mechanical overhead stirrer with a two-bladed Teflon-coated impeller.

15kV에서 오스뮴(osmium) 코팅 처리를 하고 측정하였다.

입자의 기공물성 분석을 수행하기 위하여 진공 하에서 각각 363K에서 30분, 523K에서 4시간 동안 전처리를 거친 후, 비표면적분석기(Micromeritics, ASAP2420)를 이용하여 77K에서 질소흡착탈착실험을 수행하였다. 흡착등온선으로부터 비표면적, 기공크기 및 크기분포, 총기공부피를 구하였다. 입자의 비표면적(S_{BET})은 흡착등온선에서의 상대압력(p/p_0)이 0.06에서 0.30인 범위에서 측정된 자료로부터 BET(Brunauer-Emmette-Teller)법을 사용하여 계산하였다.[32] 총기공부피(V_{total})는 상대압력이 0.99인 지점에서 흡착된 기체의 총부피를 액체의 부피로 환산한 값을 사용하여 구하였다. 기공크기분포는 흡착탈착등온선의 탈착영역에서의 자료로부터 BJH(Barret-Joyner-Halenda)법을 사용하여 계산하였다.[33] BJH법은 모세관 응축현상이 일어나는 압력과 기공의 지름 사이의 관계를 나타내는 공식인 켈빈식(Kelvin equation)을 근거로 계산한다. 평균기공크기(D_{BET})는 $4V_{total}/S_{BET}$ 의 관계식으로부터 구할 수 있다.

물질의 강도는 압축강도(compressive strength), 인장강도, 전단강도 등 여러 가지로 표현할 수 있는데, 이 가운데 압축강도는 압축에 의해 물질이 부서지지 않고 견딜 수 있는 능력의 정도를 나타낸다. 미세입자의 압축강도는 Fig 2의 $1\mu m \sim 500\mu m$ 크기범위의 마이크로입자를 취급할 수 있는 마이크로 압축시험기(Shimadzu, MCT-W series micro-compression testing machine)를 이용하여 측정할 수 있고, 구형 마이크로입자의 변형률에 따른 압축강도는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.[34-35]

$$S_x = \frac{2.8 \times F_x}{\pi \times d^2} \dots\dots\dots (1)$$

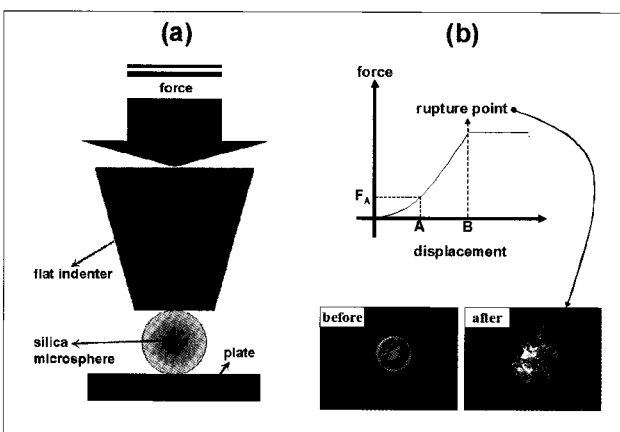


Fig. 2. Schematic diagram and principle of compressive strength test. (a) instrumentation of micro compression tester and (b) determination of compressive strength by measuring the compressive force at rupture point B and corresponding optical microscopic images before and after rupture.

$$x(\%) = \frac{l}{d} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

마이크로입자시료에 걸리는 압축강도 S_x (MPa)는 입자의 직경 $d(\mu m)$, 시료의 변형률 $x(\%)$ 에서 각각 시료에 걸리는 압축력 F_x (mN)를 측정함으로써 결정할 수 있다. 입자 직경은 압축시험기에 장착되어 있는 광학현미경을 이용하여 측정하고, Fig. 2(b)에 나타난 것과 같이 시료가 압축에 의해 파괴되는 파괴점(rupture point) B에서의 압축력 F_t 를 측정하면, 이때의 압축강도 S_t 는 아래의 식 (3)에 따라 구할 수 있다.

$$S_t = \frac{2.8 \times F_t}{\pi \times d^2} \dots\dots\dots (3)$$

본 연구에서는 TEOS의 농도와 합성시간, 초음파 처리에 따른 입자의 압축강도를 측정하였다. 구형의 실리카 마이크로입자의 압축강도를 측정하기 위하여 각 조건별로 실리카 입자를 각각 10개 씩 취하여 실리카 입자 한 개의 강도를 측정하고 10개의 평균값을 취하였다. 인가속도는 0.02mm/min로 일정한 속도로 하강해 내려오도록 설정하였다.

III. 결과 및 고찰

가. 입자 및 기공 물성에 대한 테트라에톡시실란 농도의 영향 연구

선행 연구에 따르면 실란계 실리카 원료물질을 사용하여 수십 마이크로미터 수준의 중대형의 실리카 입자를 합성하는 경우에는 교반기의 종류와 교반속도에 따라 입자의 형상이 크게 변한다.[34-35] 자석젓개의 경우, 자석막대가 반응용기의 밑바닥에 위치하고 있기 때문에 에멀션 형성을 위해 용액 전체를 균일하게 혼합할 수 있는 전단력이 교반기에 비하여 다소 부족할 수 있다. 하지만, 자석젓개의 회전속도를 지나치게 증가시키면 구형의 입자형태가 깨진다. Fig. 3는 교반기를 사용하여 합성한 입자들의 주사전자현미경 사진이고, Fig. 4는 자석젓개를 사용하여 합성한 입자들의 동일한 배율에서의 주사전자현미경 사진이다. 예상한 바와 같이 TEOS의 몰비가 2.62이하에서는 대부분 수십 마이크로미터 수준의 구형 실리카 입자들이 비교적 잘 형성된다. Fig. 3과 Fig 4의 전자현미경 사진에서 명확하게 구별할 수 있듯이 교반기를 사용한 경우에는 자석젓개를 사용한 경우보다 입자의 크기가 상대적으로 작은 입자를 합성할 수 있다. 향후, 대량생산공정의 최적화를 위해서는 생산수율과 직접적으로 관련되는 반응용액 부피당 생성물의 양을 증가시켜야 한다. 이를 위해서는 먼저 TEOS의 상대적 양을 증가시켜야 한다.

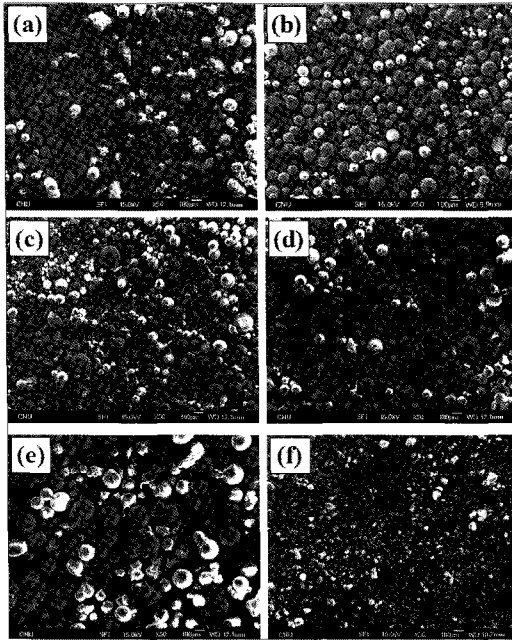


Fig. 3. SEM images of the silica particles prepared using a magnetic stirrer with a molar ratio of x TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl where x equals (a) 0.27, (b) 1.00, (c) 1.81, (d) 2.62, (e) 3.43, and (f) 4.24.

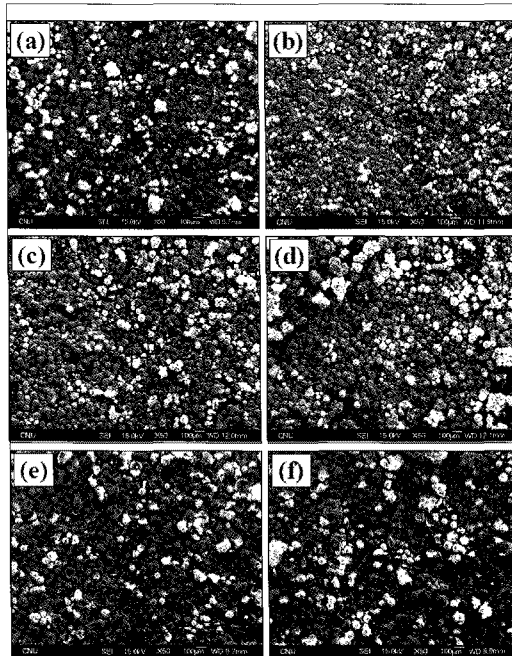


Fig. 4. SEM images of the silica particles prepared using a mechanical overhead stirrer with a two-bladed impeller with a molar ratio of x TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl where x equals (a) 0.27, (b) 1.00, (c) 1.81, (d) 2.62, (e) 3.43, and (f) 4.24.

하지만, TEOS의 몰비가 3.43 이상이 되면 교반 방식에 관계 없이 구형의 입자형태가 깨지면서 불규칙한 분말들이 형성된다.

일반적으로 에멀션 형성에서는 유상과 수상의 상대적 양에 따라 O/W 에멀션 혹은 W/O 에멀션 형성이 결정된다. O/W 에멀션에서 유상을 이루고 있는 HDEHP, 도데실아민, TEOS 중 TEOS의 양이 증가하면서 O/W 에멀션이 파괴되어 결과적으로 불규칙한 실리카 입자가 만들어지는 것으로 생각할 수 있다. 하지만, 물에 대한 TEOS의 상대적 양이 그렇게 크지 않으므로 위의 설명만으로는 불규칙한 입자 형태의 결과를 해석할 수 없다. TEOS가 에멀션 형성 초기 단계에서는 단순히 기름의 역할만 하지만, 시간이 지남에 따라 서서히 반응성이 증가하면서 TEOS의 가수분해 반응이 일어나고, 이어서 실라놀기 사이의 축중합 반응이 일어나는 것으로 보인다. 이때 위의 반응이 에멀션 내 뿐만 아니라 에멀션 사이에서도 일어날 수 있고, TEOS의 양이 증가함에 따라 미반응 TEOS가 에멀션 간 혹은 실리카 입자 간의 응집현상을 유도할 수 있는 가능성이 커지게 된다.

TEOS의 몰비의 증가에 따른 실리카 입자의 수율을 계산하는 과정에서 반응생성물인 실리카 마이크로스피어는 와트만(Wattmann) 여과지(41번, 20 μ m~25 μ m)를 사용하여 걸렀기 때문에 약 20 μ m이하의 실리카 입자가 생성되었다 하더라도 수율 계산에 포함되지 않았다. Table 1에 나타난 것과 같이 교반기를 사용한 경우와 자석젓개를 사용한 경우, 모두 TEOS의 양이 증가함에 따라 수율은 오히려 감소한다. 수율의 감소는 에멀션 용액 중에 미반응 TEOS, 혹은 20 μ m이하의 작은 입자들이 여과지를 빠져 나갔기 때문이라고 할 수 있다. 자석젓개를 사용하면, 교반기를 사용하는 것보다 수율 감소의 폭이 크지 않다. 교반기를 사용하는 경우에는 TEOS의 몰비가 4.24일 때 수율이 45%까지 감소하지만, 자석젓개를 사용하게 되면 63%까지만 감소한다. 다른 모든 조건이 동일한 상태에서 교반 방식의 차이만으로 수율이 차이가 나는 것은 용액 중에 20 μ m 이하의 작은 입자들이 상당한 양이 존재한다는 증거이다. 또한, 4.24mol의 TEOS를 투입

Table 1. Chemical yield of mesoporous silica microspheres larger than c.a. 25 μ m, prepared with a molar ratio of 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl for 1 hr, depending on the molar ratio of TEOS and the type of mixing such as a mechanical overhead stirrer with a two-bladed impeller and a magnetic stirrer

TEOS (mol)	Yield (%)	
	Overhead stirrer	Magnetic stirrer
0.27	91	93
0.51	95	94
1.00	90	97
1.81	87	85
2.62	67	83
3.43	45	67
4.24	45	63

하고, 합성시간을 48시간으로 증가시켰을 때, 수율은 100%가 되었다. 시간이 지날수록 작은 입자들이 서로 응집에 의해 뭉치게 되면서 여과에 의해 모두 회수할 수 있었다.

다공성 실리카의 기공 특성에 따라 응용분야의 한계가 결정되므로, 합성조건에 따른 메조다공성 실리카 마이크로스피어 입자 내부의 기공 크기 및 크기분포의 변화를 조사하였다. TEOS의 몰비와 교반 방식의 차이에 따른 기공 특성의 변화를 조사하기 위하여 질소흡착실험을 통해 분석하였고, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 마이크로입자의 크기는 교반방식에 따라 크게 달랐지만, 내부의 메조기공의 형태와 특성은 교반방식에 따라 크게 변하지 않았다. 하지만, 교반방식에 상관없이 TEOS의 양이 1mol보다 적을 경우에는 2 nm 이상의 메조기공은 거의 존재하지 않고, 2nm 이하의 매우 작은 마이크로기공만을 갖는 입자가 합성되었다. 그러나 교반기를 사용하였을 때에는 실리카 마이크로입자의 메조기공크기가 TEOS의 양에 따라 점점 증가하였고, 4.24mol의 TEOS의 경우에는 거의 매크로기공의 크기 수준으로 크게 증가하였다. 주형물질로서 사용한 도데실아민 계면활성제의 양 대비 TEOS의 상대적 양이 증가하였음에도 불구하고 기공의 크기가 비약적으로 상승하였기 때문에, 메조기공 크기 증가의 원인이 실제로 입자 내부에 계면활성제에 의해 생성된 메조기공 때문이 아니라 작은 마이크로입자들이 생성되고, 이들 입자와 큰 입자들 사이의 응집에 의해 생겨난 2차 메조기공 때문일 가능성이 매우 높다. 즉, TEOS 양이 증가함에 따라 흡탈착 거동이 다르게 나타나는데, TEOS양이 적을 때에는 기공의 크기가 매우 작은 마이크로기공이 형성되어 단분자 층 흡착의 전형적인 랭뮤어 흡탈착 거동을 따른다. 하지만, 1.81mol 이상으로 증가시킴에 따라 질소흡착곡선에서 2차 메조기공 내에서 질소기체의 모세관 응축에 의하여 전형적인 IV형의 흡착등온선 형태와 H2형의 기공 형성에 의한 흡탈착 이력현상을 보였다. 또한, TEOS를 4.24 mol까지 더욱 증가시키면 이력현상이 크게 줄면서 매크로기공의 흡탈착곡선의 모양인 II형에 가까운 형태의 거동을 나타냈다.

Fig. 7에 나타낸 기공크기의 분포는 질소흡착탈착 등온선 중 흡착영역에서의 측정자료를 BJH법을 이용하여 계산한 결과이다. TEOS의 몰 수가 증가할수록 최대피크값과 기공 크기의 분포가 함께 커지는 경향을 나타내었다. 자석젓개를 사용하여 합성한 경우에는 TEOS의 몰수가 2.62mol을 사용할 때부터 기공의 크기와 크기분포가 크게 증가하였지만, 임펠러형의 교반기를 사용하였을 때는 동일한 2.62mol을 사용했을 때에도 기공크기도 상대적으로 작고, 기공크기분

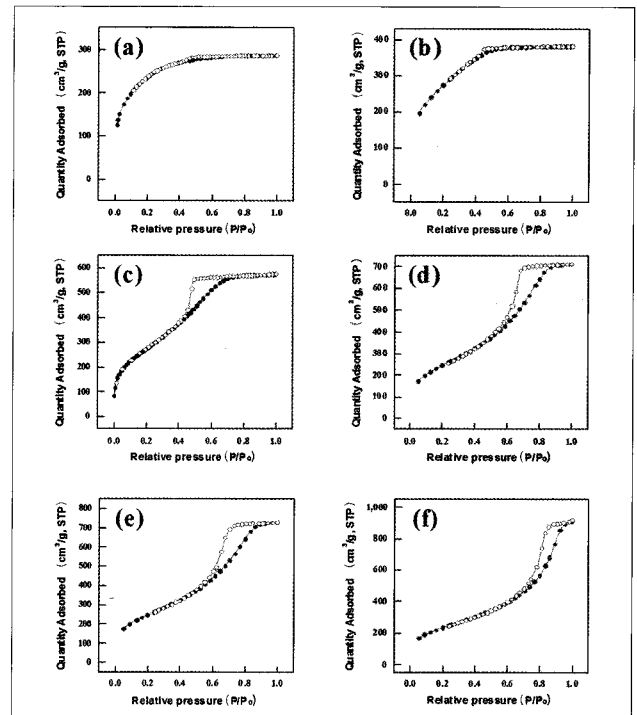


Fig. 5. N₂ adsorption and desorption isotherm of mesoporous silica microspheres prepared using a mechanical overhead stirrer with a two-bladed impeller with a molar ratio of x TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl where x equals (a) 0.27, (b) 1.00, (c) 1.81, (d) 2.62, (e) 3.43, and (f) 4.24.

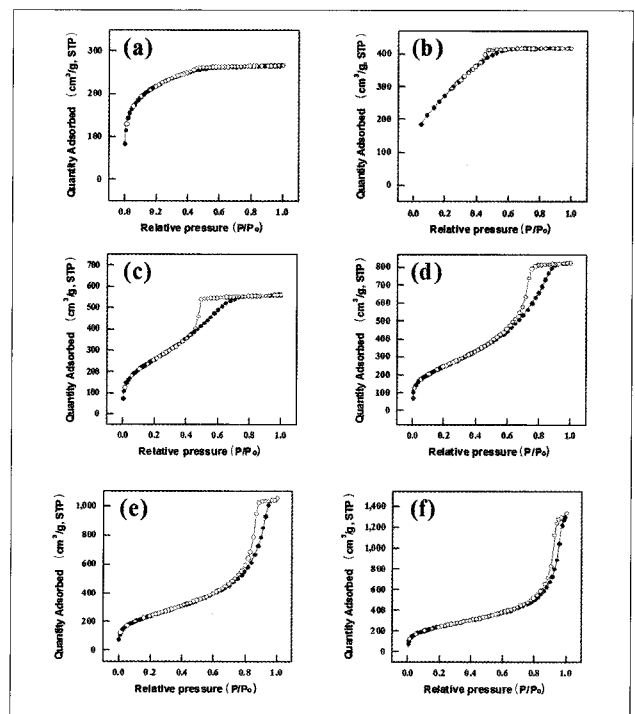


Fig. 6. N₂ adsorption and desorption isotherm of mesoporous silica microspheres prepared using a magnetic stirrer with a molar ratio of x TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl where x equals (a) 0.27, (b) 1.00, (c) 1.81, (d) 2.62, (e) 3.43, and (f) 4.24.

포도 매우 좁은 형태를 유지하였다. 교반방식과 TEOS의 몰비에 따른 비표면적, 기공부피, 평균기공크기 등 보다 자세한 기공물성에 대해서 Table 2에 나타내었다. TEOS의 몰비가 점점 증가할수록 수율은 감소하며 BET 표면적과 기공부피도 감소하는 반면 기공크기는 증가하였다. 표면적은 1mol의 TEOS를 사용하였을 때 가장 높은 값을 가지고 있었고, 입자의 형상 및 입자 안정성 측면을 모두 고려하였을 때, 균일한 물성을 확보하기 위한 가장 최적의 농도 값이었다.

산업적 분체생산공정에서는 이동, 저장, 분리 등 다양한 과정을 거치면서 서로 부딪혀 부서지면서 미세한 분말이 생길 수도 있고, 입자의 원래 모양에 변형이 생길 수도 있다.

Table 2. Effect of the concentration of tetraethoxysilane on the structural properties of silica microspheres prepared with a molar ratio of 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl

stirrer type	TEOS (mol)	BET surface area (m ² /g)	total pore volume (cm ³ /g)	average pore diameter (nm)
magnetic stirrer	0.27	769	0.41	2.1
	1.00	1,021	0.65	2.5
	1.81	962	0.87	3.6
	2.62	927	1.28	5.5
	3.43	889	1.63	7.4
mechanical overhead stirrer	0.27	835	0.43	2.1
	1.00	1014	0.59	2.3
	1.81	547	0.58	4.3
	2.62	906	1.10	4.9
	3.43	914	1.13	5.0
	4.24	867	1.42	6.6

따라서, 물질의 강도는 신소재 합성과정에서 고려해야할 중요한 입자 물성 가운데 하나로서, 알려진 바에 따르면 일반적인 콘크리트의 압축강도는 50MPa 이상이며, 사암 (sandstone)의 경우에는 10MPa 정도의 압축강도를 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 8는 실리카 전구체로서 사용된 TEOS가 각각 1.00mol인 경우와 4.24mol인 경우에 대해서 합성반응시간을 다르게 하여 합성된 실리카 입자들을 반복 측정된 압축력 대 변위 사이의 곡선을 나타낸 것이다. 1.00mol의 TEOS를 사용한 경우에는 압축력이 변위에 따라 단조증가한 반면, 4.24mol의 TEOS를 사용하여 합성한 마이크로입자의 경우에는 그림의 곡선과 같이 입자의 압축강도가 미미하여 파괴점이 존재하지 않았기 때문에 측정값을 결정할 수 없었다.

한편, 합성반응시간에 따라 파괴점에서의 입자의 압축강도 St를 10회에 걸쳐 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 1mol TEOS조건에서 1시간 동안 반응시킨 입자와 13시간 동안 반응시킨 각각의 입자들 내에서 St에 대하여 입자 크기에 따른 효과는 거의 없는 것으로 나타났다. 유사한 크기의 입자 사이의 압축강도의 변동도 매우 크고, 입자의 크기 증가에 대한 경향성도 거의 보이지 않았다. 다만, 반응시간이 1시간인 입자에 대한 10회 측정된 평균압축강도는 136±77 MPa이어서, 반응시간이 13시간인 경우의 172±33 MPa에 비하여 압축강도가 낮았지만, 1시간 반응에 대한 실험결과와 상대표준편차가 57%에 이르는 등 매우 크게 나타났다. 본 연구에서 합성된 실리카 마이크로입자는 나노크기미터

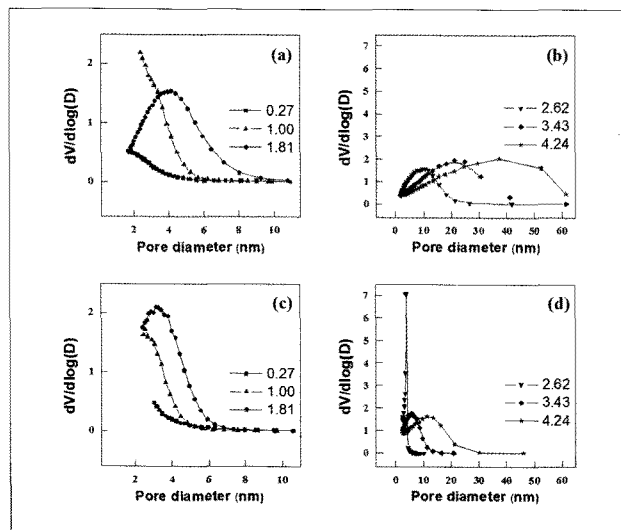


Fig. 7. Pore size distribution of mesoporous silica microspheres, depending on the type of mixing and a molar ratio of TEOS. (a) and (b) for mechanical overhead stirrer with a two-bladed impeller, and (c) and (d) for magnetic stirrer. Pore size distributions are calculated from the adsorption branch of the nitrogen isotherm using the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method.

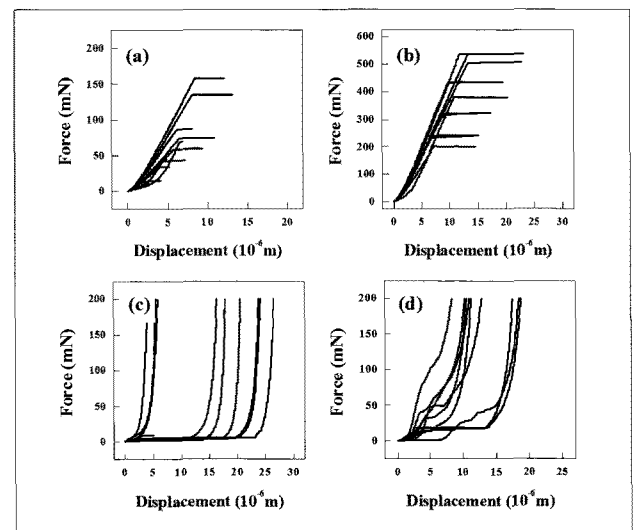


Fig. 8. Compressive force vs. displacement curve of the silica microspheres prepared with a molar ratio of x TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl, where x equals (a) 1.00 (synthesizing for 1 hr), (b) 1.00 (synthesizing for 13 hr), (c) 4.24 (synthesizing for 1 hr), and (d) 4.24 (synthesizing for 13 hr).

Table 3. Effect of reaction time on the compressive strength of silica microspheres prepared with a molar ratio of 1 TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: 0.019 HCl, using a mechanical overhead stirrer

Sample	1 hour					13 hour				
	d (μm)	l _t (μm)	F _c (mN)	S _t (MPa)	S _{x=10%} (MPa)	d (μm)	l _t (μm)	F _c (mN)	S _t (MPa)	S _{x=10%} (MPa)
1	11	5	45	325	23	34	7	202	160	62
2	11	3	15	101	32	39	12	321	188	72
3	17	7	70	218	16	40	10	243	137	83
4	17	4	33	100	39	40	10	239	132	69
5	20	6	43	92	38	43	13	322	156	66
6	24	6	59	90	33	44	11	382	175	42
7	26	6	87	118	42	45	13	537	237	62
8	26	6	75	98	33	46	18	510	211	62
9	32	8	136	119	38	51	14	436	150	70
10	38	9	157	96	38	53	12	537	172	63
Avg. ±S,D	23 ±9	4 ±2	72 ±45	136 ±77	33 ±8	43 ±6	12 ±3	373 ±127	172 ±33	65 ±11

수준의 매우 작은 1차(primary) 입자들이 모여서 이루어져 있는 것으로 추정되기 때문에 동일한 조건에서 합성된 입자라 할지라도 결집체 구조의 특성상 St 값의 변동이 매우 컸던 것으로 추측할 수 있다. 마이크로입자 시료의 크기에 따른 압축강도의 영향에 대한 선행 연구는 거의 없기 때문에 이와 관련하여 보다 체계적인 연구가 필요하다. 일반적으로 콘크리트 벌크상의 시료에 대한 연구결과에서는 입자의 크기에 따라 대체적으로 압축강도가 감소하는 것으로 알려져 있으나, 압축강도의 입자의 형상에도 크게 의존하기 때문에 구형의 마이크로미터 크기의 입자에 대한 입자 크기 의존성에 대한 향후 연구가 이루어져야 할 것이다. 본 연구에서는, 크기의 변동에 대한 효과를 가능한 한 배제하려는 목적에서 Table 3에 상대적 변형율을 도입하여 x = 10 %일 때의 S_{x=10%} 값을 나타내었다. 1시간 반응의 경우, 압축강도의 상대표준편차가 57 %에서 24 %로 크게 감소하였다. 반응시간을 13시간으로 증가시키면, 평균 S_{x=10%} 는 약 2배 정도 증가한 것으로 평가할 수 있다.

나. 염산의 농도 변화에 따른 입자크기 변화

일반적으로 졸-겔 방법에 의해 실리카를 합성하는 경우에 산촉매와 염기촉매를 사용한다. 산촉매를 사용하면 상대적으로 작은 크기의 입자들이 형성되며, 입자들 사이의 응집력이 커지기 때문에 서로 뭉쳐진다. 염기촉매를 사용하면 입자의 크기가 커지고, 입자의 표면전위가 강한 음의 하전을 띠게 되어 입자 간 반발력이 증가하고, 결과적으로 안정한 입자와 모양을 유지할 수 있게 된다. 하지만, 본 연구에서 관심의 대상인 중대형의 크기를 갖는 구형의 실리카 마이크로입자 합성에서는 산촉매 하에서 수십 마이크

로미터 수준의 중대형 크기의 O/W 매크로에멀션 형성을 기반으로 한다. 따라서, 실리카 전구체가 구형의 O/W 매크로에멀션을 이루어 그 자체가 반응기의 역할을 함으로써, 구형의 형태를 유지할 수 있도록 하고, 수상에 존재하는 산촉매에 의해 실리카 물질로 전환된다. 선행 연구결과로부터 유상을 구성하는 주된 성분인 실리카 전구체 TEOS가 산촉매에 의하여 실리카 입자로 전환되면서 먼저 매우 작은 1차 입자들이 형성되고, 산촉매에 의해 입자 표면의 전위차가 낮아지면서 이들 1차 입자들 사이의 응집에 의한 상호작용으로 2차 결집체를 형성하는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 에멀션 기반의 실리카 합성에 있어서 산촉매의 효과에 대해서 좀더 깊이 조사해 보았다. 먼저, 산촉매로서 사용된 HCl의 농도에 따른 입자의 형상에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. HCl의 농도비를 각각 0, 0.019, 0.039, 0.078mol로 바꾸어 합성한 결과, 입자의 모양은 구형의 형태를 유지하고 있었지만, 입자의 크기는 급격히 감소하였으나, 매우 작은 입자들이 많이 합성되어 수십 마이크로미터 크기 이상의 큰 입자들 표면에 많이 붙어 있었고, 산촉매의 농도 증가에 따라 입자 사이의 응집도 심해지는 경향을 나타내었다. Fig. 10의 광산란법에 의한 입자크기 분석결과를 보면, 산촉매를 사용함으로써 10μm 이하의 입자들이 존재하였고, 최대 피크의 입자크기가 약 70μm 수준으로 거의 같았다. 이와 같은 결과는 비록 작은 입자들이 존재하고 있음에도 불구하고 입자간의 응집현상에 의해 광산란에 의한 입자크기 측정값에 영향을 크게 미친 것이다.

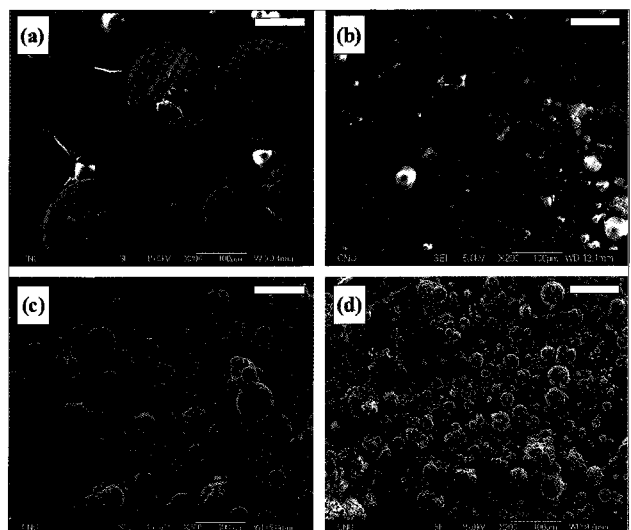


Fig. 9. SEM images of the silica microspheres prepared with a molar ratio of 1 TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: x HCl, where x equals (a) 0.000, (b) 0.019, (c) 0.039, and (d) 0.078.

응집현상을 시각적으로 확인하기 위하여 산촉매의 농도에 따라 합성한 입자들이 분산되어 있는 반응용액의 상층액만을 취하여 아무런 혼합없이 24시간 그대로 정치하여 관찰한

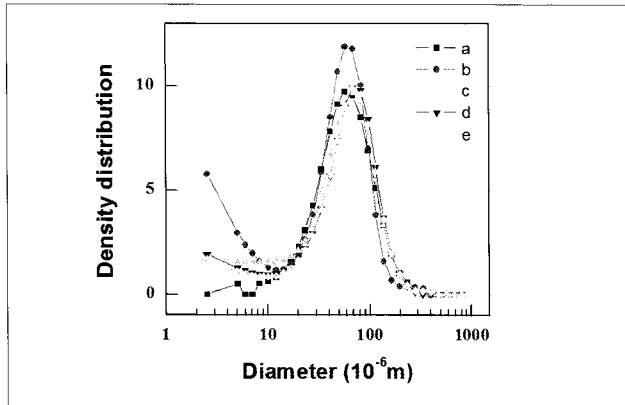


Fig. 10. Particle size distribution of the silica microspheres prepared with a molar ratio of 1 TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: x HCl, where x equals (a) 0.019, (b) 0.039, (c) 0.078 (d) 0.117, and (e) 0.156.

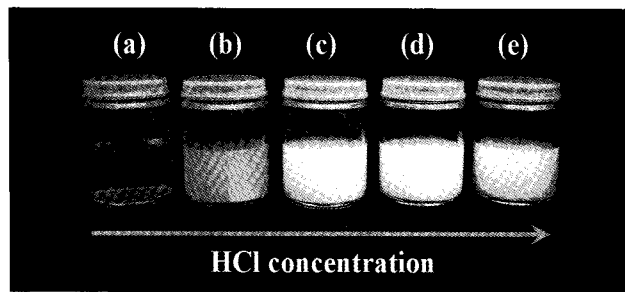


Fig. 11. Photograph of the supernatant of the suspension solutions containing silica microspheres prepared with a molar ratio of 1 TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: x HCl, where x equals (a) 0.019, (b) 0.039, (c) 0.078 (d) 0.117, and (e) 0.156.

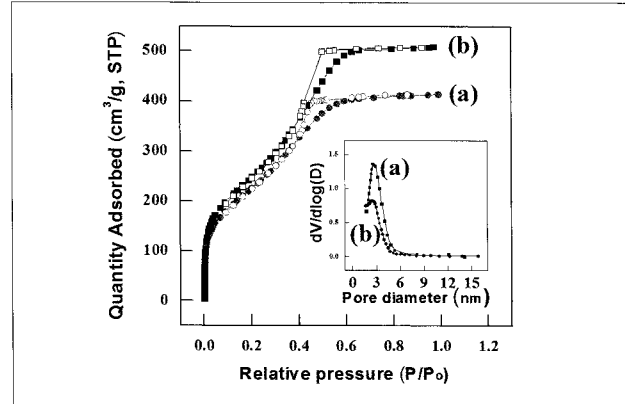


Fig. 12. N₂ adsorption and desorption isotherm of mesoporous silica microspheres prepared with a molar ratio of 1 TEOS: 0.34 n-dodecylamine: 0.9 EtOH: 0.12 HDEHP: 262 H₂O: x HCl where x equals (a) 0.000 and (b) 0.019. Inset: pore size distribution calculated from the adsorption branch of the nitrogen isotherm using the BJH method.

결과를 Fig. 11에 나타내었다. 산촉매의 농도 증가에 따라 분산용액의 상층액의 탁도가 매우 높아졌고, 이것은 매우 작은 입자들이 상당히 많이 존재하고 있다는 것을 시각적으로 잘 나타낸다. 0.019mol의 산촉매를 사용한 경우와 산촉매를 전혀 사용하지 않은 경우의 기공물성을 비교 측정한 결과를 Fig. 12에 나타내었는데, IUPAC의 정의에 따르는 전형적인 형태의 메조기공이 가지는 IV형의 흡착탈착등온 거동을 나타내었다. 선행 연구결과에서 예상한 것과 같이 BJH 법에 의해 구한 기공크기분포는 산촉매의 사용에 의해 크게 변하지 않았다.

IV. 결론

본 연구에서는 실리카의 원료물질의 하나인 TEOS와 산촉매로서 HCl의 농도 변화에 따른 입자 및 기공 모폴로지 특성변화를 분석하였다. 질소흡착실험 및 주사전자현미경으로 측정결과, 입자의 크기가 균일하고 비표면적, 기공크기, 그리고 수율 등 전체적인 측면에서 0.4mol%의 TEOS를 투입하여 합성한 실리카 입자가 균일한 메조기공의 비표면적도 높고, 응집현상이 비교적 낮았기 때문에 최적의 농도로서 0.4mol%의 TEOS를 사용하는 것이 적당하였다. 부피당 생산할 수 있는 실리카의 양을 증가시키기 위해서는 TEOS의 양을 증가시켜야 하는데, 1.6mol%의 TEOS를 투입했을 경우에는 입자 형태가 깨지면서 구형의 형태를 유지하지 못하므로 적절한 농도의 TEOS를 사용해야 한다. 반면, 산촉매의 양을 증가시켰을 경우에는 구형의 입자형태는 유지되었으나, 입자의 크기가 현저히 감소하기 때문에 반응속도뿐만 아니라 입자크기 조절에도 활용할 수 있다. 실리카 마이크로스피어 입자의 압축강도는 합성시간의 증가에 따라 136±77 MPa에서 172±33 MPa로 증가하였고, 표준편차도 절반 수준으로 감소하였으나, 입자들 사이의 압축강도 값의 편차는 여전히 크게 나타났다. 이것은 동일한 합성조건에서도 입자 사이의 기계적 물성의 차이가 큰 것에 기인하는 것으로 판단되며, 따라서 균일한 기계적 물성을 확보하기 위해서는 반응시간의 증가, 추가적 후처리 공정 등의 추가적인 후속 연구가 필요하다. 본 연구에서 합성한 중대형의 메조다공성 실리카 마이크로스피어는 구형의 형태를 유지하면서도 입자 내부의 나노기공을 포함하고 있으며, 나노입자들이 갖는 인체안전성, 환경독성, 생산공정에서의 취급성 등의 문제를 상당히 해결할 수 있기 때문에 다양한 응용분야에서 활용가치가 높을 것으로 기대할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, New York (1955).
- [2] F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, pp. 546, Wiley, New York (1971).
- [3] B. B. Boonstra, "Fillers: Carbon Black and Non Black", in: *Rubber Technology*, M. Morton, ed., 2nd ed., pp. 51, Van Nostrand-Reinhold, New York (1973).
- [4] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, pp. 582-590, Wiley, New York (1979).
- [5] K. K. Unger, *Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, New York (1979).
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, 359, pp. 710-712 (1992).
- [7] 박경균, 정의창, 조혜륜, 송규석, "산화물 표면의 U(VI) 흡착에 미치는 살리실산과 피콜린산의 영향", *방사성폐기물학회지*, 7(4), pp. 219-227 (2009).
- [8] 조현재, 김득만, 박종길, "농축폐기물 유리화를 위한 전처리 방안 연구", *방사성폐기물학회지*, 8(3), pp. 221-227 (2010).
- [9] S. -H. Jung, J. -B. Kim, J. -H. Moon, K- I. Kim, S. -H. Choi and J. -H. Jin, "Surface Modification of the Core-shell Type $^{198}\text{Au}@SiO_2$ Nano Particle for an Foranic Process Media Tracing Study in Refinery/Petrochemical Industries", *J. Rad. Ind.*, 4(2), pp. 107-111 (2010).
- [10] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", *Pure Appl. Chem.*, 66(8), pp. 1739-1758 (1994).
- [11] Y. Kang, W. Shan, J. Wu, Y. Zhang, X. Wang, W. Yang and Y. Tang, "Uniform Nanozeolite Microspheres with Large Secondary Pore Architecture", *J. Chem. Mater.*, 18(7), pp. 1861-1866 (2006).
- [12] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time", *Chem. Rev.*, 103, pp. 663-701 (2003).
- [13] J. -Y. Kim, M. -G. Song and J. -D. Kim, "Zeta Potential of Nanobubbles Generated by Ultrasonication in Aqueous Alkyl Polyglycoside Solutions", *J. Colloid. Interface. Sci.*, 223, pp. 285-291 (2000).
- [14] M. -G. Song, J. -Y. Kim and J. -D. Kim, "The Dispersion Properties of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions Adsorbed with Alkyl Polyglycoside in Aqueous Medium", *J. Colloid. Interface. Sci.*, 226, pp. 83-90 (2000).
- [15] M. Dubois¹, B. Dem², T. Gulik-Krzywicki, J. -C. Dedieu, C. Vautrin¹, S. D³sert¹, E. Perez and T. Zemb, "Self-Assembly of Regular Hollow Icosahedra in Salt-free Catanionic Solutions", *Nature*, 411, pp. 672-675 (2001).
- [16] J. -B. Huang, B. -Y. Zhu, G. -X. Zhao and Z. -Y. Zhang, "Vesicle Formation of a 1:1 Catanionic Surfactant Mixture in Ethanol Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 13(21), pp. 5759-5761 (1997).
- [17] R. A. Salkar, D. Mukesh, S. D. Samant and C. Manohar, "Mechanism of Micelle to Vesicle Transition in Cationic-Anionic Surfactant Mixtures", *J. Am. Chem. Soc.*, 14, pp. 3778-3782 (1998).
- [18] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. D. Stucky, H. J. Shin and Ryong Ryoo, "Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-Dimensional Mesoporous Materials", *Nature*, 408(23), pp. 449-453 (2003).
- [19] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous

- Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, 279 (5350), pp. 548–552 (1998).
- [20] S. B. Yoon, J. -Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Park, K. R. Yoon, S. -K. Park and J. -S. Yu, "Synthesis of Monodisperse Spherical Silica Particles with Solid Core and Mesoporous Shell: Mesopore Channels Perpendicular to the Surface", *J. Mater. Chem.*, 17, pp. 1758–1761 (2007).
- [21] L. Qi, J. Ma, H. Cheng and Z. Zhao, "Micrometer-Sized Mesoporous Silica Spheres Grown under Static Conditions", *J. Nano. Res.*, 10, pp. 1623–1626 (1998).
- [22] C. P. Kao, H. P. Lin and C. Y. Mou, "Synthesis of Elastic Centimeter-Sized Spheres of Silica-Surfactant Mesoporous Structures", *J. Phys. Chem. Solid*, 62(9–10), pp. 1555–1559 (2001).
- [23] K. Kosuge, T. Murakami, N. Kikukawa and M. Takemori, "Direct Synthesis of Porous Pure and Thiol-Functional Silica Spheres through the S+X-I+ Assembly Pathway", *J. Mater. Chem.*, 15, pp. 3184–3189 (2003).
- [24] K. Kosuge, N. Kikukawa, and M. Takemori, "One-Step Preparation of Porous Silica Spheres from Sodium Silicate using Triblock Copolymer Templating", *J. Mater. Chem.*, 16, pp. 4181–4186 (2004).
- [25] H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Y. Kiyozumi and K. Maeda, "Preparation and Characterization of Porous Silica Spheres by the Sol-Gel Method in the Presence of Tartaric Acid", *J. Mater. Chem.*, 7(5), pp. 767–771 (1997).
- [26] O. Huo, J. Feng, F. Schuth and G. D. Stucky, "Preparation of Hard Mesoporous Silica Spheres", *J. Mater. Chem.*, 9, pp. 14–17 (1997).
- [27] H. -P. Lin and C. -Y. Mou, "Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica", *Acc. Chem. Res.*, 35(11), pp. 927–935(2002).
- [28] A. Nel, T. Xia, L. Mädler and N. Li, "Toxic Potential of Materials at the Nanolevel", *Science*, 311 (5761), pp. 622–627 (2010).
- [29] K. W. D. Ledingham, P. McKenna and R. P. Singhal, "Applications for Nuclear Phenomena Generated by Ultra-Intense Lasers", *Science*, 200 (5622), pp. 1107–1111 (2003).
- [30] J. -Y. Kim, S. B. Yoon, M. H. Lee, Y. J. Park, W. H. Kim and K. Y. Jee, "The Role of Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid as a Cosurfactant on the Morphology Control of Mesoporous Silica Microspheres", *J. Am. Chem. Soc.*, 7 (11), pp. 3862–3866 (2007).
- [31] S. B. Yoon, Y. S. Choi, Y. J. Park and J. Y. Kim, "Use of Pluronic F108 as a Cosurfactant in a Synthesis of Mesoporous Silica Microspheres with Bimodal Pore Size Distribution", *J. Am. Chem. Soc.*, 8 (10), pp. 5261–5265 (2008).
- [32] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, pp. 309–319 (1938).
- [33] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, pp. 373–380 (1951).
- [34] Y. Hiramatsu, Y. Oka and H. Kiyama, "Rapid Determination of the Tensile Strength of Rocks with Irregular Test Pieces", *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, 81, pp. 1024–1030 (1965).
- [35] M. Yoshida, H. Ogiso, S. Nakano and J. Akedo, "Compression Test System for a Single Submicron Particle", *Rev. Sci. Inst.*, 76, pp. 093905 (2005).
- [36] J. H. Park, S. C. Chung, C. Oh, S. I. Shin, S. S. Im and S. G. Oh, "Preparation and Size Control of Spherical Silica Particles using W/O Emulsion", *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, 13(6), pp. 502–508 (2002).
- [37] D. G. Kang, K. D. Kim and H. T. Kim, "Silica Nanoparticles Prepared by W/O Microemulsion Method at Acid/Base Conditions", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11(5), pp. 500–504 (2000).
- [38] M. S. Kim, S. I. Seok, B. Y. Ahn, T. S. Suh and S. M. Koo, "Preparation of Hollow Silica Microspheres by W/O Emulsion Processes", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(2), pp. 151–155 (2002).