

물유리로부터 다공성 실리카 제조에 관한 연구

유정근¹, 김영호², 손병현^{*}

¹한서대학교 화학공학과, ²한서대학교 환경공학과

A study on the synthesis of porous silica from a sodium silicate

Jeong-Kun Yoo¹, Young-Ho Keum² and Byung-Hyun Shon^{2*}

¹Dept of Chemical Engineering, Hanseo University

²Dept of Environmental Engineering, Hanseo University

요 약 물유리와 염산의 졸-겔반응에 계면활성제(PEG와 HPC)를 첨가하여 비표면적이 800 m²/g 이상인 다공성 실리카를 제조하는 공정에 대해 연구하였다. 졸-겔 반응의 부산물인 NaCl은 물로서 세척하여 제거하였으며, 실리카 습윤겔 50 g에 대해 200 ml의 물을 사용하여 3회 이상 세척할 경우 실리카겔에 잔류하는 NaCl은 0.81wt% 이하로 감소하였다. 계면활성제는 실리카에 대해 5% 미만을 사용하는 것이 적정 조건으로 나타났다. 실험 결과, HPC(2.5%)+PEG(2.5%)의 계면활성제를 첨가하여 제조한 실리카의 비표면적은 860 m²/g, 입경은 20-50 μm으로 나타났다. 본 연구결과, 실리카의 겔화공정이나 건조공정에서 단지 계면활성제를 주입하여 비표면적을 향상시키고 균일한 입경의 실리카를 얻을 수 있다는 것은 공업적으로 매우 큰 의미가 있다고 생각된다.

Abstract WeI have studied the process for synthesizing porous silica with a specific surface area of minimum 800 m²/g by adding surfactant [Poly Etylene Glycol(PEG) and Hydroxy Propyl Cellulose(HPC)] to the sol-gel reaction between sodium silicate and hydrochloric acid. NaCl, the by-product of the sol-gel reaction, was water cleaned and removed; when 200 ml of water was used to clean 50 g of silica gel, NaCl remaining in the silica gel was reduced to maximum 0.81wt%. The appropriate level of surfactant for silica gel synthesizing proved to be below 5%. As a result of the experiment, for the silica synthesized by adding surfactant of HPC(2.5%)+PEG(2.5%), the surfactant area was 860 m²/g and grain size was 20-50 μm. From this study, we have concluded that it is of industrial significance that specific surface area is improved and silica of a regular grain size is obtained just by adding surfactant in the gel process or drying process of silica.

Key Words : Mesoporous silica, Sodium silicate, Surfactants

1. 서론

비표면적이 매우 큰 금속 및 비금속 물질의 용도가 늘어나면서 이들을 효율적으로 제조하려는 많은 연구가 이어지고 있다. 실리카는 매우 광범위하게 사용되는 물질이며 특히, 다공성 실리카는 의약, 농약, 고분자공업, 고무, 선택적 흡착제 및 기능성 첨가제 등 많은 산업분야에서 수요가 급증하고 있다[1-4]. 흡착제 중 현재 활성탄이 가장 널리 사용되고 있으나 600~700℃ 이상의 고온에서

는 비교적 빠른 속도로 탄소가 연소되기 때문 고온에서의 사용에 많은 제약이 따른다. 그러나 다공성 실리카의 경우 1,000℃ 이상의 고온에서도 입도 및 기공이 그대로 유지되므로 활성탄 대체 흡착제로 사용될 수 있다[5]. 또한, 다공성 실리카는 뛰어난 단열특성을 가지므로 항공용 단열재 등 여러 산업분야에 적용될 수 있으며[6], 많은 기공을 가지고 있어 촉매 담체로도 많이 활용된다[7].

그러나 기존의 다공성 실리카는 가격이 비싸다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 저비용으로 다공성 실리

*Corresponding Author : Byung-Hyun Shon(Hanseo Univ.)

Tel: +82-41-660-1368 email: bhshon@hanseo.ac.kr

Received December 16, 2013

Revised (1st February 3, 2014, 2nd February 6, 2014)

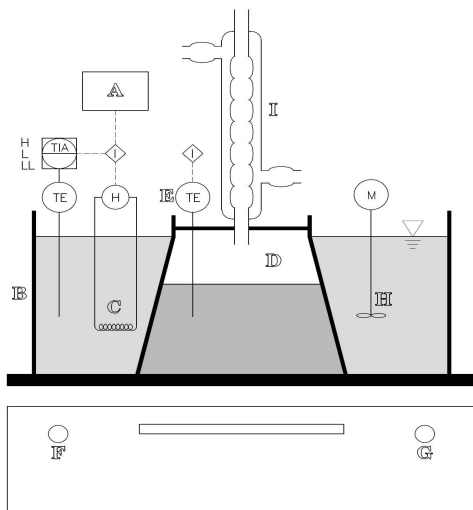
Accepted April 10, 2014

카를 제조할 수 있는 방법을 실험하고자 하였다. 저비용으로 다공성실리카를 제조하기 위해 원료물질은 가격 경쟁력이 우수한 몰유리를 사용하였으며, 몰유리로부터 생성된 실리카 입자의 응집 및 분산에 미치는 계면활성제의 영향을 고찰하였다. 또한, 건조, 소성 등이 입자의 형상에 미치는 영향도 실험적으로 조사하였다.

2. 실리카 제조

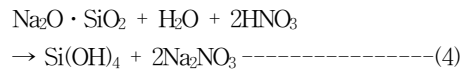
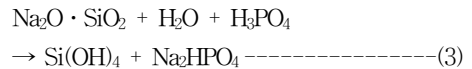
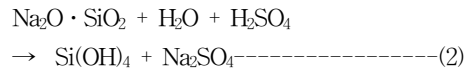
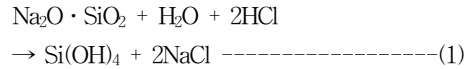
2.1 실리카 습윤겔

몰유리(sodium silicate)에 무기산을 반응시켜 겔 상태의 실리카 습윤겔을 만든 후 건조하여 다공성 실리카 분말을 제조하였다. 계면활성제는 PEG (Poly Ethylene Glycol, Aldrich사)와 HPC (Hydroxy Propyl Cellulose, Aldrich사)를 사용하였다. 몰유리는 점도가 높으므로 졸-겔 반응이 원활하게 이루어질 수 있도록 증류수로 희석하여 사용하였으며, 염산의 농도는 1N, 2N, 3N로 실험을 수행하였다. Fig. 1은 실험 장치를 나타낸 것이다. 반응이 종료되면 생성된 실리카겔을 분리한 후 부반응 생성물인 NaCl을 제거하는 세척공정으로 이어진다.

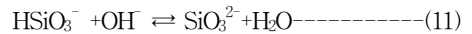
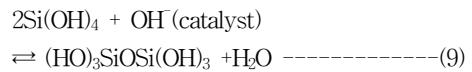
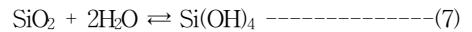
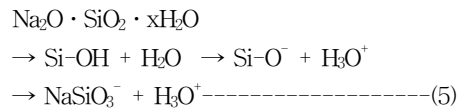


[Fig. 1] Apparatus for sol-gel reaction.(A: Temperature controller, B: Oil bath, C: Immersion Heater, D: Glass Reactor, E: Thermometer, F: Speed controller, G: Magnetic stirrer, H: Impeller, I: Condenser)

몰유리와 여러 가지 산(acid)의 종류에 따라 다음과 같은 반응들이 진행된다.



이러한 중화반응에 의해 졸 상태의 실리카 입자는 입자 사이에 중축합과정을 거쳐 겔 상태의 실리카 망목구조를 형성하며, 수용액 중에서는 다음과 같은 반응들이 평형을 이루게 된다[8].



몰유리 수용액이 염산과 반응할 때 용액중의 pH가 2 이상이 되면 OH⁻의 축매반응이 활성화되면서 NaO-Si-O⁻, SiO⁻, HO-Si-O⁻ 등이 형성되어 식 (12)와 같은 축합반응이 일어난 후 Fig. 2와 같은 3차원적 망목구조를 가지는 겔화반응이 진행된다[9-11].

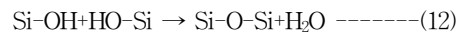
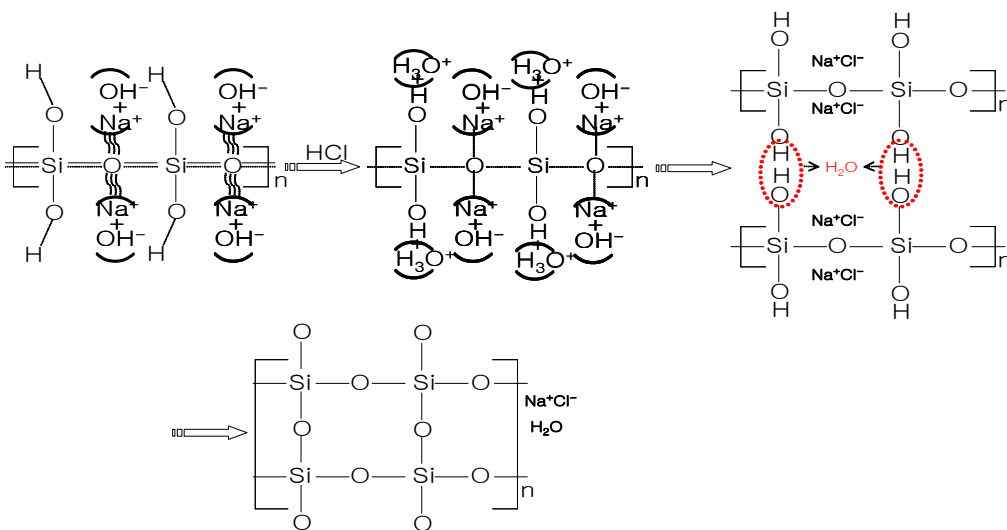


Fig. 2의 첫 번째 구조식은 몰유리의 구조를 나타낸 것으로서, SiO₂와 Na₂O의 비율에 따라 단량체(monomer) 또는 긴 다량체(polysilicate)로 불규칙하게 존재한다[12]. 몰유리와 무기산이 반응하면 pH가 낮아져 수용액 중에서 Si-O-Si-O의 삼차원적 결합으로 골격이 생기게 되며



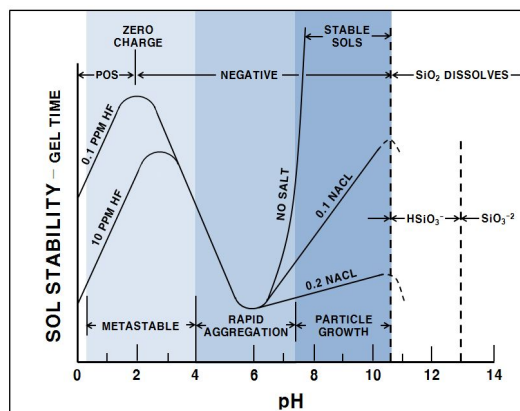
[Fig. 2] Gelation reaction having the three-dimensional network structure.

이것이 성장하면서 겔화가 이루어진다. 이와 같은 겔화 반응 수용액 중에 여러 가지 크기의 실리카 습윤겔 입자가 생성된 상태이므로 점도는 거의 없어지게 된다.

Fig. 3은 pH에 따른 콜로이드 실리카의 안정성을 나타낸 상평형도이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 졸 입자들은 pH 4~7에서 응집과 성장이 활발하게 진행된다. pH 2 근처에서는 실리카 표면이 친수적인 수화층을 형성하기 때문에 응집이 덜 일어나는 것으로 판단된다[13]. pH가 4 정도까지 상승하면 겔 입자의 생성과 응집이 빠르게 일어나기 시작하고 pH 7 이상에서는 빠르게 입자가 성장한다. 실리카 입자의 표면전하는 pH 6~8 범위에서 가장 작아져 입자간의 응집을 억제해주는 효과를 나타낸다. 그러나 실리카의 농도가 높거나 또는 수용액상에 F⁻, NaCl과 같은 불순물이 많이 존재할 경우에는 겔화 반응에 불순물 영향이 크게 작용하여 pH 4~7 사이에서 응집과 성장이 매우 활발하게 진행된다. 그러므로 비교적 균일하고 작은 겔 입자를 형성시키기 위해서는 저농도의 물유리로 준안정영역보다 약간 낮은 pH 영역에서 겔화 반응을 시키는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 10wt%로 희석한 물유리 용액을 사용하였다. pH 4~6 범위에서 물유리 용액으로 겔화를 진행시키면 겔화가 천천히 진행되면서 균일한 침전을 얻을 수가 있었다. 그러나 pH 7~9 근처에서는 조대하고 불균일한 입자가 생기는 경향이 있어 pH 4~6에서 겔화가 서서히 진행될 수 있도록 하였다. 1~3 N 사이의 염산 용액

은 큰 차이를 보이지 않아 본 연구의 모든 실험은 3 N 염산 용액으로 실험을 수행하였다.

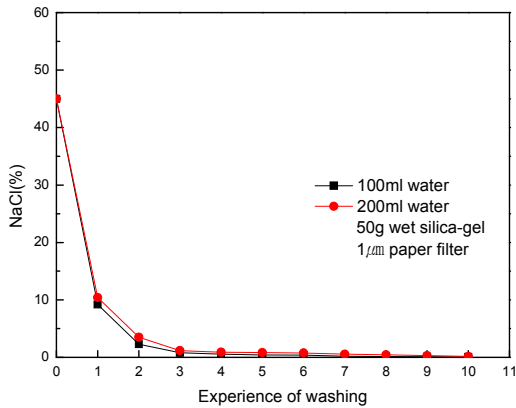


[Fig. 3] Phase diagram of colloidal silica according to the pH.

3. 결과 및 고찰

3.1 NaCl 세척

물유리와 염산의 반응 시 부반응물질인 NaCl 제거는 습윤겔 50 g에 대해 100 ml(또는 200 ml) 물을 사용하여 2분간 세척하고 이를 감압여과 한 후 잔류 NaCl의 양을 조사하였다.



[Fig. 4] The amount of NaCl residues in the silica gel according to the washing number.

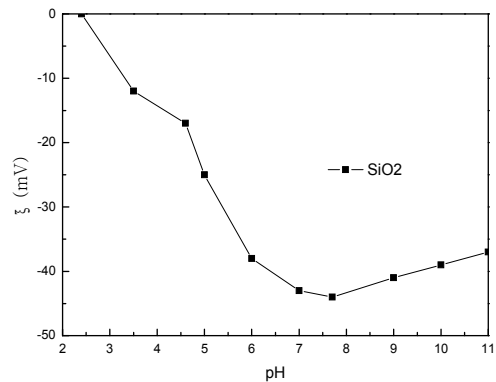
Fig. 4는 세척횟수에 따른 실리카겔에 잔류하는 NaCl의 농도를 나타낸 것이다. 초기 실리카겔 혼합물 중의 NaCl은 45wt%이었으나 세척이 진행됨에 따라 그 양이 급격히 감소하였다. 물을 이용하여 1회 세척 및 여과 후 잔류하는 NaCl은 10.4wt%(또는 9.2wt%), 2회 세척 후 3.5wt%(또는 2.3wt%), 3회 이상 세척하였을 경우에는 실리카겔에 잔류하는 NaCl의 농도는 1.2wt%(또는 0.81wt%) 이하로 나타나 고순도 다공성 실리카를 얻을 수 있었다. 따라서 NaCl의 제거는 3회 이상 세척하는 것이 가장 타당할 것으로 판단된다.

3.2 계면활성제의 영향

일반적으로 실리카겔은 비표면적이 300 m²/g을 넘기 힘들다. 그러나 실리카겔의 제조과정에서 적절한 계면활성제를 사용하면 비표면적을 크게 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 상압건조공정에서 생기는 모세관력에 의한 입자간의 응축이나 실리카 입자 표면의 수산화기인한 상호간의 화학적 축합반응도 어느 정도 방지할 수 있다. 이에 본 연구에서는 PEG와 HPC 계면활성제를 사용하였다. 기초실험 결과, HPC는 분자량 영향이 크지 않아 분자량 100,000 정도를 선택하였고 PEG의 경우에는 분자량에 따른 차이가 커 분자량 변화에 따른 영향 정도를 실험하였다. 계면활성제는 겔 생성 시 실리카겔 입자의 표면을 둘러싼 입자가 과도하게 커지는 것을 방지하며 건조 시 실리카 표면의 수산화기에 의한 화학적 응축도 일정 부분 억제 해 준다.

Fig. 5는 입자의 ζ 포텐셜과 pH 관계를 나타낸 것으로서, pH 7~8 사이에서 ζ 포텐셜이 가장 낮은 것을 볼

수 있다. 일반적으로 ζ 포텐셜의 절대값이 클수록 입자간의 충돌이 적어져 응집력이 작아진다. 그러나 본 실험의 조건하에서는 입자간의 전기적인 반발력보다는 반응물의 농도 영향과 불순물에 의한 영향이 입자의 응집을 지배하는 것으로 판단된다. 이러한 pH 영역에서 Si-OH간의 축합반응과 입자성장이 활발해지는데 이때 투입되는 계면활성제는 ζ 포텐셜의 절대값을 다소 낮추는 역할 뿐만 아니라 입자간의 축합반응을 억제하는 효과가 큰 것으로 판단된다. 실제로 계면활성제를 투입하지 않고 건조시키면 입자간의 응집으로 인해 입자가 조대하고 매우 단단한 덩어리들의 형태가 된다. 그러나 계면활성제를 투입하면 입경이 작고 균일하며 비표면적이 큰 실리카입자를 생성시킬 수 있다. 이와 같이 계면활성제의 첨가만으로 생성 실리카입자의 입도가 균일하고 건조응축이 크게 줄어드는 것은 공업적으로 매우 큰 의미가 있다고 할 수 있다.

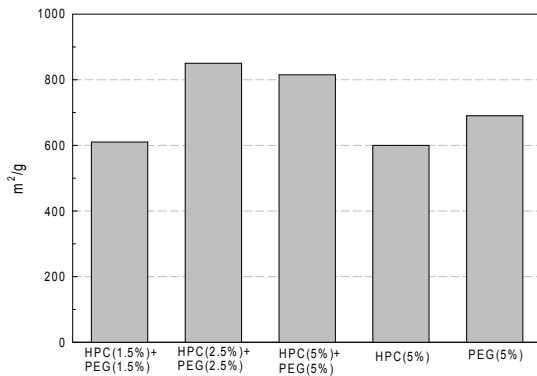


[Fig. 5] Changes in particle zeta potential according to the pH.

계면활성제의 양은 건조 실리카의 무게를 기준으로 정량화하였으며 5% 이상은 큰 차이가 없어 본 연구에서는 5%이내의 범위에서 실험을 수행하였다. Fig. 6은 HPC와 PEG를 각각 독립적으로 5% 투입하였을 경우와 HPC와 PEG를 다른 혼합비율로 함께 투입하고 이를 전자과 가열장치에서 건조시킨 후 600°C에서 4시간 소성시킨 실리카 분말의 비표면적을 나타낸 것이다.

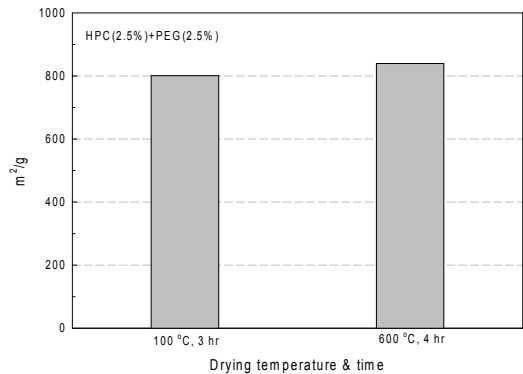
Fig. 6에서 볼 수 있듯이, HPC와 PEG를 독립적으로 5%를 투입했을 경우 HPC보다는 PEG의 비표면적(약 690 m²/g)이 약간 높게 나타났다. HPC(1.5%)+PEG(1.5%), HPC(2.5%)+ PEG(2.5%), HPC(5%)+PEG(5%)의 3가지

중에서 HPC(2.5%)+PEG(2.5%)를 사용했을 때 가장 높은 비표면적(860 m²/g)을 나타내었고 다음으로 HPC(5%)+PEG(5%)의 경우가 820 m²/g으로 나타났다. 또한, HPC(1.5%)+PEG(1.5%)의 경우 620 m²/g 정도로 가장 낮은 수치를 나타냈으나 이와 같은 비교적 낮은 값의 비표면적도 계면활성제를 넣지 않았을 때(최대 300 m²/g)와 비교하면 크게 향상된 결과이다. HPC(2.5%)+PEG(2.5%)의 경우, 계면활성제의 사용량이 적어 실리카겔 입자의 세척공정에서 보다 적은 세척수를 사용하게 되므로 큰 의미가 있다고 볼 수 있다. 따라서 이후 실험은 HPC(2.5%)+PEG(2.5%) 조건을 계면활성제 최적량으로 설정하고 다른 변수들에 대한 실험을 수행하였다.

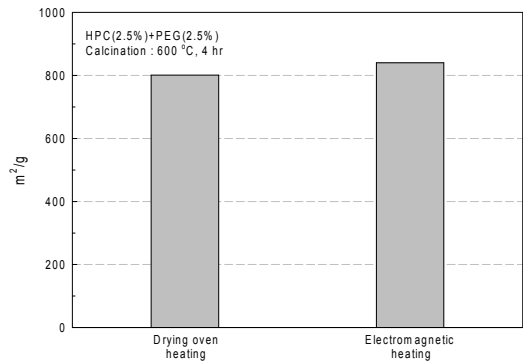


[Fig. 6] Changes in the specific surface area with the type and mixing ratio of the surfactant (Molecular weight of HPC and PEG are 200,000 and 100,000, respectively)

계면활성제 첨가 시 비표면적이 커지는 이유는 실리카 입자의 빠른 응집을 제어해주기 때문으로 판단된다. 또한 계면활성제 첨가 시 실리카 입자 사이에 존재하던 계면활성제가 소성공정에서 연소되면서 공간을 만들어 비표면적 증가에 기여하는 것으로 예상된다. 이에 같은 조건에서 제조된 실리카 분말을 100°C에서 건조만 시킨 경우와 600°C에서 소성시켜 계면활성제를 모두 산화시킨 경우에 대해 비표면적을 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 건조만 시킨 경우보다 소성시킨 경우가 비표면적이 약간 크게 나타났지만 큰 의미 있는 수치로는 보이지 않으며 계면활성제를 넣지 않았을 경우와 비교해 보면 이러한 영향은 거의 미미한 것으로 판단된다. 따라서 계면활성제의 자체산화로 인한 비표면적의 증가요인은 거의 없는 것으로 사료된다.



[Fig. 7] Effect of calcination on the specific surface area.

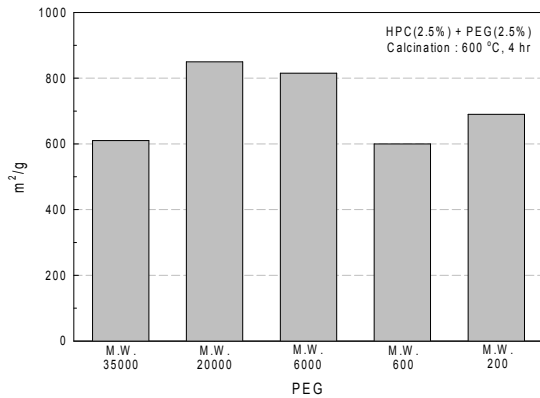


[Fig. 8] Effect of drying method on the specific surface area.

Fig. 8은 전자파 가열장치와 오븐식 건조장치에서 실리카겔을 건조시켰을 경우에 대한 비표면적을 비교한 것이다. 전자파가열장치에서 건조시켰을 경우 약간 큰 값을 나타내었고 이는 전자파 가열장치 내에서의 팽윤효과 때문일 것으로 판단되지만 그 차이는 크지 않았다. 따라서 건조공정은 전자파 가열방식 및 오븐식 가열방식 모두 가능할 것으로 판단된다.

PEG의 분자량 변화에 대한 영향을 조사하기 위해, HPC(2.5%)+PEG(2.5%)의 경우에 대해 PEG의 분자량을 200~35000까지 변화시켜 실험한 결과 비표면적의 변화는 Fig. 9와 같았다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, PEG의 분자량은 실리카분말의 비표면적에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 분자량이 작은 PEG(200 또는 600)를 사용하였을 경우에는 소성 후 실리카분말의 비표면적이 400 m²/g 이하로 낮게 나타났으나 분자량이 커질수록 비표면적은 높아져 분자량 20000인 PEG를 투입하였을 때

가장 높은 비표면적을 나타내었다. 그러나 분자량이 35000이상의 경우에는 오히려 비표면적이 작아지는 결과를 보였다. 이는 분자량이 작은 계면활성제의 경우 실리카 입자의 표면을 충분히 감싸주지 못해 입자의 응집을 효과적으로 억제 해 주지 못하기 때문으로 판단된다.



[Fig. 9] Effect of PEG molecular weight on the specific surface area.

3.3 실리카 입자의 성상

Fig. 10은 계면활성제를 투입하지 않고 제조한 실리카 분말이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 계면활성제를 투입하지 않고 실리카 습윤겔을 건조시켰을 경우에는 심한 응축으로 매우 조대하고 단단한 덩어리로 형성됨을 볼 수 있다.



[Fig. 10] Silica power manufactured without the use of surfactants.

Fig. 11은 HPC(2.5%)+PEG(2.5%)의 계면활성제를 넣고 겔을 만들어 세척 후 100°C에서 3시간 건조시켜 제조한 실리카 분말을 나타낸 것으로서 입도분포는 20-50 μm 정도이다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이, 계면활성제를 투입한 경우에는 건조공정을 거쳤음에도 상대적으로 매우 균

일하고 미세한 실리카 분말이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있다. 이와 같이 물유리로부터 실리카 습윤겔을 제조하고 이를 단순 건조공정에 의해 건조시켰음에도 소량의 계면활성제의 투입만으로 비표면적이 매우 크고 균일하며 비교적 미세한 분말의 실리카분말을 생성 할 수 있다는 것은 매우 획기적인 공정기술로 공업적으로 큰 의미가 있다고 평가할 수 있다.



[Fig. 11] Silica powder manufactured with the use of HPC(2.5%)+PEG(2.5%) surfactants.

4. 결론

물유리에 계면활성제를 투입하며 졸-겔 방법으로 다공성의 실리카분말을 제조하였으며 실험 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 반응 후 부산물인 NaCl은 물로서 세척하였으며 실리카 습윤겔 50 g에 대하여 매회 세척 시 200 ml의 물을 사용하는 경우에 3회 이상 세척할 경우 실리카겔에 잔류하는 NaCl은 0.81wt% 이하로 나타났다.
2. 계면활성제는 PEG(Poly Eylene Glycol)와 HPC(Hydroxy Propyl Cellulose)를 사용하였으며 건조 실리카 기준 중량비로 5% 미만을 사용하는 것이 적정 조건으로 나타났다.
3. HPC(2.5%)+PEG(2.5%)을 투입하였을 경우 비표면적이 가장 높은 860 m²/g을 나타내어 최적의 조건으로 나타났다.
4. 분자량이 100,000인 HPC와 분자량 20,000인 PEG를 투입하였을 때 생성물의 비표면적이 가장 높은 값을 나타내었다.
5. 최종적으로 제조된 실리카분말의 평균입도는 20-50 μm이었다.

References

[1] Lawrence W. Hrubesh, Aerogel applications, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 225, pp. 335-342, 1998.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00135-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00135-5)

[2] M Schmidt, F Schwertfeger, Applications for silica aerogel products, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 225, pp. 364-368, 1998.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00054-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00054-4)

[3] G.M. Pajonk, Aerogel catalysts, Applied Catalysis, Vol. 72, No. 2, pp. 217-266, 1991.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)85054-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0166-9834(91)85054-Y)

[4] S. S. Panda, D. P. Mishra, A. Upadhyaya, Effect of varying gas-flow conditions on the characteristics of the diffusion flame and silica powders prepared using flame combustion synthesis, Powder Technology, Vol. 191, No. 1-2, pp. 164-169, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2008.10.003>

[5] Jang KY, et al, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 10, pp. 1152, 1992.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.578218>

[6] X. Lu, P. Wang, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, D. Büttner, O. Nilsson, U. Heinemann, J. Fricke, Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 145, pp. 207-210, 1992.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80457-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80457-0)

[7] Qisheng Huo, et al, Nature, Vol. 368, pp. 317-321, 1994.

[8] P.S. Roller, G. Ervin, Jr., J. Am. Chem. Soc., Vol. 62, pp. 461-468, 1940.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01860a001>

[9] A.G Walton, The formation and properties of precipitation, Wiley-Interscience, pp. 136.

[10] Ralph K.Iler, The chemistry of silica, Wiley-Interscience, pp. 223-224, 1972.

[11] A.E Neilsen, The kinetics of precipitation, Macmillan, New York, 1964.

[12] W. A. Weyle, A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalyst, Miner. Ind. Exp. Stn. Bull., Vol 57, No. 46, 1951.

[13] Ralph K.Iler, The chemistry of silica, Wiley-Interscience, pp. 367, 1972.

유 정 근(Jeong-Gunn Yoo)

[정회원]



- 1987년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1991년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공학과 정교수

<관심분야>
자원회수, 무기공업화학

금 영 호(Young-Ho Keum)

[정회원]



- 2013년 2월 : 한서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 환경공학과 석사 과정

<관심분야>
유해가스처리, 자원순환

손 병 현(Byung-Hyun Shon)

[정회원]



- 1990년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학사)
- 1994년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학석사)
- 1997년 2월 : 부산대학교 환경공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 환경공학과 정교수

<관심분야>
대기오염제어(탈황 및 탈질), 폐기물처리, 이산화탄소 흡수