

대구경 실리카 입자를 이용한 실리카/티타니아 코어-셸 입자의 제조

박영훈 · 이재원 · 공성민 · 김우식 · 김진수[†]

경희대학교 환경·응용화학대학
(2007년 2월 2일 접수, 2007년 3월 16일 채택)

Preparation of SiO₂/TiO₂ Core-Shell Particles Using Large-Size Silica Particles

Young-Hun Park, Jae-Won Lee, Sungmin Gong, Woo-Sik Kim, and Jinsoo Kim[†]

College of Environment & Applied Chemistry, Kyunghee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea
(Received February 2, 2007; accepted March 16, 2007)

대구경 실리카 입자를 사용하여 실리카/티타니아 코어-셸 입자를 제조하였으며, 반복 코팅에 의해 티타니아 코팅 층의 두께를 조절하였다. 티타니아 코팅층의 두께는 코팅횟수를 1회에서 3회로 늘림에 따라 8 nm에서 38 nm로 증가하였다. 코팅 후 입자의 표면은 티타니아 코팅 층으로 인해 거칠어 졌으며 비표면적도 3~25배 증가하였다. 티타니아가 코팅된 실리카 입자의 특성은 FE-SEM, 제타전위기, BET, XRD 등을 이용해 분석하였다.

SiO₂/TiO₂ core-shell particles with controlled shell thickness were prepared using large silica particles. The thickness of titania coating layer was varied from 8 nm to 38 nm depending on the number of coating steps from 1 to 3 times. After titania coating, the core-shell particles showed textured surface due to the titania coating layer, resulting in 3~25 times increase of specific surface areas. The properties of titania coated silica particles were characterized by FE-SEM, Zeta potential meter, BET, and XRD.

Keywords: Sol-gel, titania, silica, core-shell, coating

1. 서 론

최근 고부가가치 산업의 하나로 정밀하고 고기능성을 갖는 재료가 요구됨에 따라 각종 재료의 성질을 개선하고 고부가가치의 세라믹스를 제조하려는 연구가 끊임없이 계속되고 있으며 이에 따라 기존의 재료가 갖지 못하는 우수한 기능성 재료들이 개발되고 있다[1,2]. 특히, 재료의 고기능성을 달성하기 위한 노력으로 초미립화와 고순도화, 복합화 등에 많은 연구가 행해지고 있다.

티타니아(TiO₂)는 빛의 산란능력이 커서 페인트의 도료나 화장품의 백색안료, 전극재료, 그리고 반도체 특성을 가지는 물질 중에서도 가장 보편적으로 사용되어진다[3]. 왜냐하면 티타니아는 빛에 의한 부식성이 없고 생물학적, 화학적으로 무해하여 인체에 영향을 미치지 않으며 산, 염기, 유기용매에 매우 안정적이기 때문이다. 하지만, 티타니아는 열적으로 안정하지 못하여 고온에서 쉽게 상변화(phase transformation)가 일어나고 결정(crystallite)이 성장하여 비표면적이 크게 줄어드는 단점이 있다. 이러한 점을 해결하기 위하여 열적, 구조적으로 안정한 구형의 실리카(SiO₂)를 지지체로 이용하여 티타니아를 코팅해 복합화 함으로써 높은 비표면적을 그대로 유지시킬 수 있는 장점이 있다[4,5].

구형의 실리카 입자 위에 티타니아 코팅은 많은 연구자들에 의해 진행되었다[4-10]. Fu와 Qutubuddin[6]은 첨가된 실리카의 양과 반응

물의 농도를 조절함으로써 티타니아 코팅의 두께와 균질성을 제어하였다. Hsu 등[7]은 티타니아 코팅층의 균질성은 반응시의 pH, 실리카 분말의 농도, 티타니아 전구체의 주입속도 등에 영향을 받는다고 보고하였다. 특히 20 wt% 이상의 티타니아 코팅을 위해서는 두 번에 나누어 코팅하는 것을 제안하였다. Hanprasopwattana 등[8]은 sub-monolayer에서 7 nm 정도의 코팅 두께를 갖는 실리카/티타니아 코어-셸(core-shell) 입자를 제조하였다. 그들은 titanium n-butoxide가 들어 있는 에탄올 용액에 일정량의 물을 첨가하고 리플럭스(reflux)하여 코팅을 실시하였다.

현재까지의 연구는 200~500 nm 정도의 실리카 입자를 코어(core)로 하여 균일한 티타니아 코팅을 위한 조건에 대한 연구가 대부분이었다. 또한, 1 micron 이상의 대구경 입자를 코어로 사용하는 것과 티타니아 코팅층의 두께에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 코어-셸 입자가 촉매, 흡착제, 전극 등에 사용하기 위해서는 높은 비표면적과 조절된 기공구조를 갖는 재료가 필수적이며 그러기 위해서는 셸(shell)인 티타니아 층의 두께 조절이 필요하다. 본 연구에서는 seed growth process를 이용하여 1 micron 이상의 대구경 실리카 입자를 제조하고 이를 코어(core)로 사용하여 반복 코팅법에 의해 티타니아 층의 두께를 조절해 보고자 한다.

[†] 주 저자 (e-mail: jkim21@khu.ac.kr)

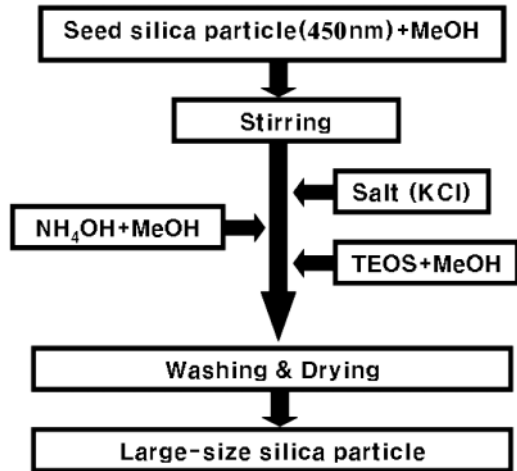


Figure 1. Synthesis procedure of large-size silica particles.

2. 실험

2.1. 대구경 실리카 입자의 합성

직경이 450 nm 정도인 구형의 실리카 입자를 Stober 방법에 의해 합성하였다[11]. 반응기에 NH₄OH (Sigma-aldrich, ACS, 28%)와 메탄올(CH₃OH, 99.9%, Carlo erba) 혼합용액 330 mL를 미리 담아 두고 전구체인 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 98%, Fluka)는 메탄올에 용해시켜 100 mL 혼합용액을 만들었다. 이 혼합용액을 실린지 펌프를 이용하여 일정한 시간 동안 반응기에 주입 하였으며, 주입이 끝난 후 완전한 반응을 유도하기 위해 2 h 동안 900 rpm으로 계속 교반해 주었다.

대구경 실리카 입자는 위에서 제조된 구형 실리카 입자를 seed로 사용하여 Figure 1에서 나타난 것과 같이 seed growth process에 의해 제조하였다. 먼저 반응기에 NH₄OH와 메탄올 혼합용액 330 mL를 앞에서 만들어진 seed용액 10 mL와 혼합하였고, 반응기에 NH₄OH와 TEOS 혼합용액을 실린지 펌프를 이용하여 다시 주입시켜주었다. 이때 전해질인 KCl을 첨가하여 줌으로써 2차 입자 생성에 대한 제어를 하여 주었다[12]. 교반속도는 600 rpm으로 5 h 동안 주입한 후 반응이 끝난 용액을 8000 rpm에서 10 min 동안 원심분리 시킨 후 에탄올(C₂H₅OH, 99.9%, Carlo erba)을 이용하여 3회 세척해주었고, 50 °C 오븐에서 24 h 건조하여 대구경 실리카 입자를 합성하였다.

2.2. 티타니아 코팅

제조된 대구경 실리카 입자를 에탄올에 분산시킨 후 일정량의 hydroxypropyl cellulose (HPC, Mw 100000, Aldrich)와 증류수(distilled water)를 넣어 혼합한 후 에탄올에 용해시킨 titanium(IV) butoxide (TBOT, Ti(O(CH₂)₃CH₃)₄, 97%, Aldrich)를 마이크로 펌프를 이용하여 일정한 속도로 주입시켜주고, 충분한 반응을 위하여 2 h 동안 교반시켜 준다. 이 용액을 80~85 °C에서 90 min 동안 reflux를 실시한 후 원심분리기와 초음파균질기(Model Cp 505, Cole-parmer)를 이용하여 에탄올로 3회 세척한 후 50 °C 오븐에서 24 h 건조하였다. 티타니아 쉘 두께 조절을 위해서는 코팅 및 건조 공정을 반복하여 최종 생성물을 얻을 수 있었다. 티타니아 코팅 방법은 Figure 2에 정리하였으며, 합성된 샘플의 일부는 분석을 위해 450 °C에서 3 h 열처리 하였다.

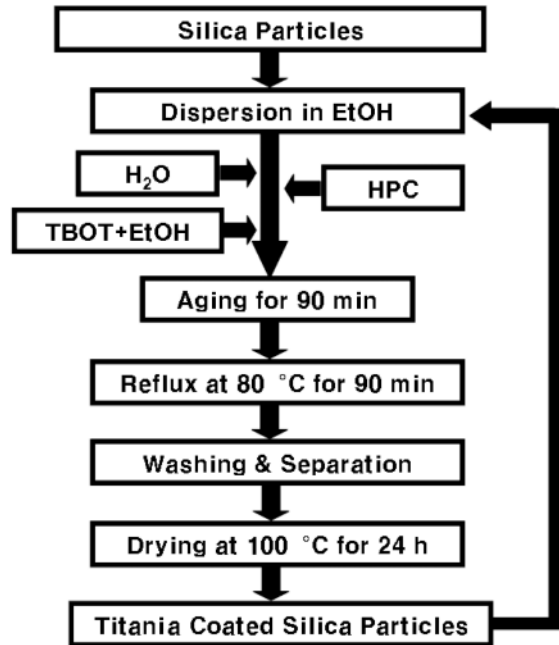


Figure 2. Synthesis procedure of titania coating on silica particles.

2.3. 분석

대구경 실리카 입자에 티타니아가 코팅된 것을 확인하기 위하여 FE-SEM (LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)을 이용 입자의 모양과 표면구조를 살펴보고, 결정상을 확인하기 위해 XRD (Model M18XHF-SRA, Mac Science, Japan)를 이용하였다. 코팅된 표면 특성을 분석하고자 Zeta potential analyzer (Model ELS-8000, Otsuka)를 이용하였고, N₂ porosimetry (ASAP2020, Micromeritics)를 이용하여 비표면적 등을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단분산 대구경 실리카 입자의 제조

본 연구에서는 seed growth process를 이용하여 대구경 실리카 입자를 제조하였다. 우선 Stober 방법을 이용하여 직경이 450 nm인 균일한 실리카 입자를 제조하고 이것을 대구경 실리카 제조를 위한 seed로 사용하였다(Figure 3(a)). Seed growth process에서는 반응물(TEOS) 주입시간, 반응물의 농도, seed 양, 교반속도 등의 반응 조건에 따라 제조된 대구경 실리카 입자의 특성이 영향을 받는다. 일반적으로 반응물 주입시간, NH₃/H₂O 농도가 증가할수록 2차 입자의 생성이 억제되어 단분산에 근접하였으나, 2차 입자를 완전히 제거할 수는 없다. 따라서, 용액내 대이온(counter ions) 농도를 조절하고자 KCl을 첨가하여 2차 입자의 생성을 조절하였다. KCl의 농도가 증가할수록 2차 입자가 감소하며 KCl 농도가 1.0 × 10⁻² mol/L에서 단분산의 대구경 실리카 입자가 제조되었는데, 이는 seed 입자 표면에서의 음전하가 K⁺ 이온에 의해 중화되기 때문에 입자간의 반발력이 감소되어 seed 입자 표면에서의 성장이 이루어져 단일분포의 실리카 입자가 제조된 것으로 사료된다[12]. Figure 3(b)는 티타니아 코팅을 위해 코어(core)로 사용된 대구경 실리카 입자를 보여준다. Seed로 사용된 450 nm의 실리카 입자와 마찬가지로 표면이 매끄러우며 균일한 크기를 보이고 있다.

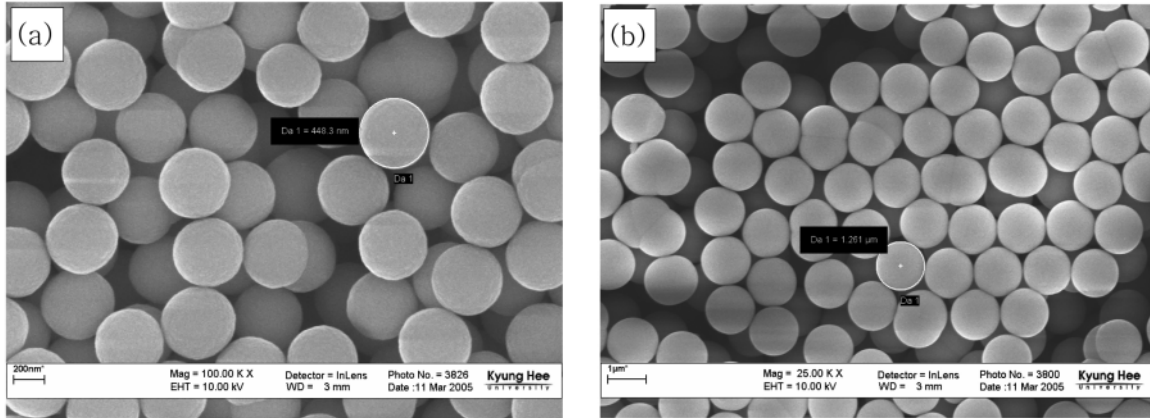


Figure 3. FE-SEM micrographs of 450 nm silica seeds (a) and large-size silica particles (b).

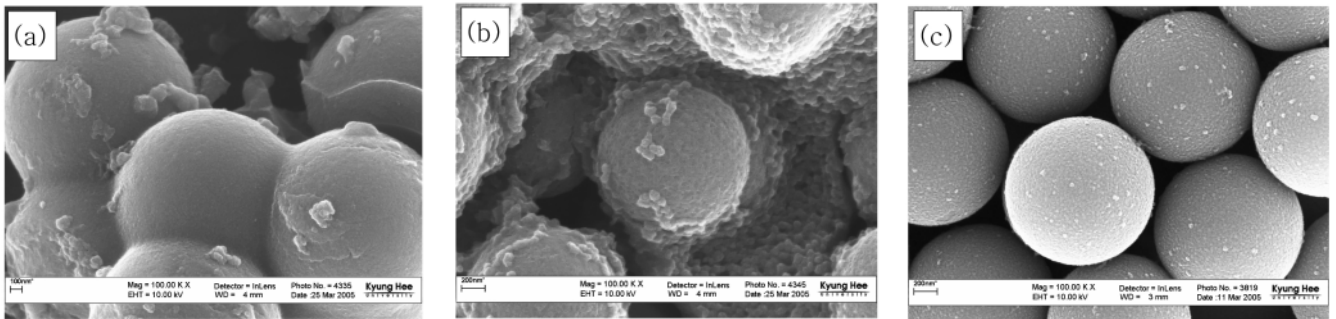


Figure 4. FE-SEM micrographs of titania coated silica particles obtained at different HPC concentrations: (a) 0 g/mL, (b) 0.001 g/mL, (c) 0.003 g/mL.

3.2. 티타니아 코팅

실리카 입자 표면에 티타니아를 코팅하는 것은 실리카 입자의 농도, 티타니아 전구체의 농도, 주입속도, 교반속도, 물의 양, 분산제(HPC)의 양 등에 영향을 받는다. 티타니아 전구체의 농도가 너무 높을 경우 실리카 표면 위의 코팅에 참여하지 못한 여분의 전구체들이 2차상의 티타니아 입자들을 생성할 수 있다. 또한, 티타니아 전구체는 물과 반응하여 가수분해와 축합반응에 의해 티타니아 입자를 생성하므로 물의 양이 너무 많거나 적게 되면 실리카 입자표면에 고르게 코팅이 되지 않는다. 따라서 응집이 없고 균일한 티타니아 코팅 층을 형성하려면, 적당한 양의 물과 전구체의 농도를 유지해 주어야 한다.

티타니아 코팅후 입자의 형상은 분산제인 HPC의 농도에 크게 영향을 받았다. Figure 4는 HPC 농도에 따른 입자 형상을 나타낸다. Figure 4(a), (b)에서와 같이 HPC가 없거나 농도가 낮은 경우 상태에서 티타니아를 코팅한 경우는 실리카 표면 위에 티타니아가 코팅되기 보다는 용매 상에서 티타니아 전구체가 가수분해 및 축합반응에 의해 티타니아 입자를 형성하고 서로 응집하여 코팅이 제대로 이루어지지 않음을 확인할 수 있다. 반면 HPC를 0.003 g/mL 첨가하여 코팅한 경우는 티타니아 입자끼리의 응집보다는 실리카 표면위에 티타니아가 코팅된 것을 확인할 수 있다. 즉, 최적의 HPC 농도에서는 독립된 실리카 입자 하나하나에 티타니아가 균일하게 코팅된 것을 볼 수 있다. 티타니아가 코팅된 실리카 입자의 표면은 매끄러운 실리카 입자 표면과는 달리 상대적으로 거친 것으로 티타니아 입자가 코팅된 것을 확인할 수 있다.

3.3. 반복 코팅에 의한 티타니아 셸 두께의 조절

코어-셸 입자에서 티타니아 층의 두께는 코팅시 티타니아 전구체 농도를 이용하면 어느 정도까지는 조절이 가능하나, 일반적으로 농도의 증가와 함께 응집현상이 발생하게 되므로 농도 증가 만에 의한 코팅 층의 두께 제어는 한계를 가지게 된다[6]. 본 연구에서는 최적의 코팅 조건을 활용하여 반복적으로 코팅함으로써 티타니아 셸의 두께를 조절해 보았다.

Figure 5는 코팅 횟수에 따른 SiO₂/TiO₂ 코어-셸 입자의 FE-SEM 사진을 나타낸다. 코팅횟수가 증가함에 따라 두께가 증가함을 알 수 있었다. 코팅 전 대구경 실리카의 사이즈는 1230 nm였으나, 코팅 횟수가 증가함에 따라 1246 nm, 1276 nm, 1306 nm로 증가하였다. 평균적인 두께 값을 계산하면 1회 코팅 시에는 8 nm 정도가 증가하였고, 그 후에는 약 15 nm 정도가 증가하였다. 위의 실험 결과를 기초로 하여 실리카 코어에 티타니아 코팅을 반복적으로 수행하면 응집이 거의 없고 균일한 형태를 유지하며 셸 두께를 조절할 수 있는 코어-셸 입자가 가능할 것으로 사료된다.

Figure 6은 대구경 실리카 입자와 티타니아 코팅 횟수에 따른 제타 전위값을 나타낸다. 대구경 실리카 입자의 등전위점(isoelectric point) 값은 2.42이고, 티타니아 코팅 횟수가 증가함에 따라 등전위점은 3.30, 3.33, 3.42로 증가하였으며, 이 값은 순수한 티타니아의 등전위점 값에 근접한다. 즉, 티타니아 코팅 횟수에 따라 실리카 입자의 표면을 티타니아가 둘러싸게 되며 이에 따라 코팅된 입자의 등전위점이 증가하게 되는 것이다.

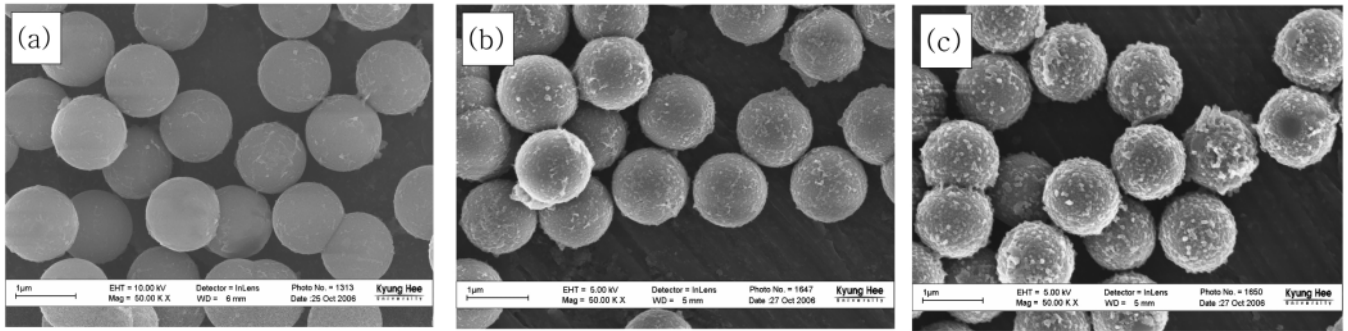


Figure 5. FE-SEM micrographs of titania coated silica particles with the number of coating steps: (a) 1 time coating, (b) 2 time coating, (c) 3 time coating.

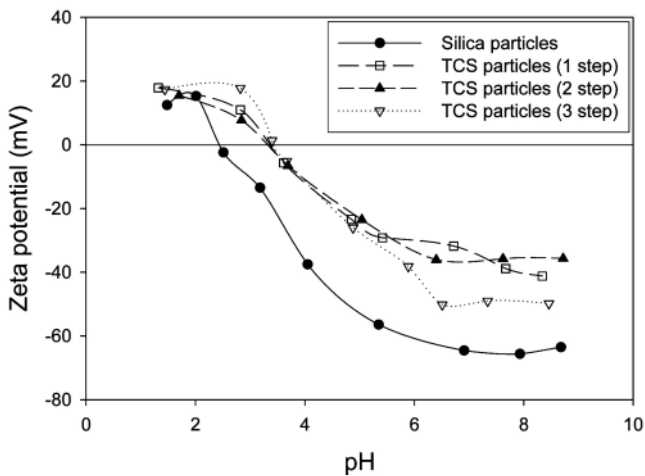


Figure 6. Zeta potentials of dispersions of silica particles and titania coated silica particles as a function of pH.

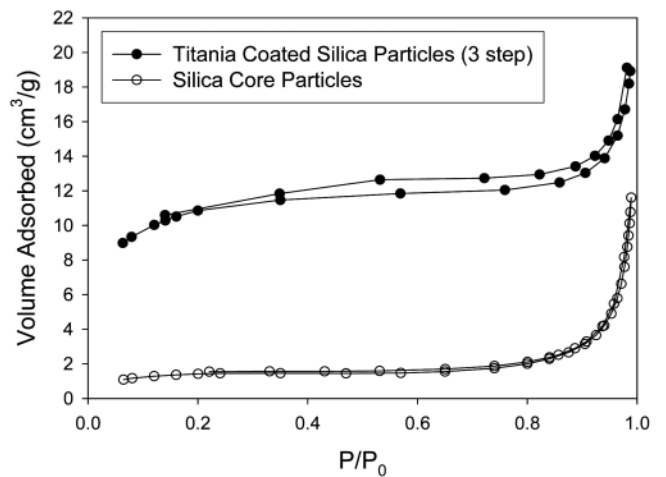


Figure 8. Isotherms of silica particles and titania coated silica particles.

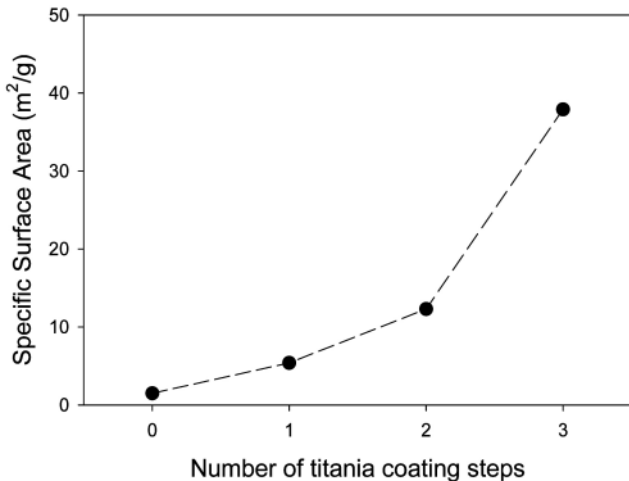


Figure 7. Specific surface areas of silica particles and titania coated silica particles.

Figure 7은 티타니아가 코팅에 따른 비표면적의 변화를 보여준다. 대구경 실리카의 경우 치밀한 구조로 되어 있고 기공이 존재하지 않아 비표면적 값은 1.5 m²/g에 불과하다. 반면, 티타니아가 코팅된 경우 Figure 5의 FE-SEM 결과에서 보듯이 다공성 티타니아 층에 의해 비

표면적 값이 코팅 횟수에 따라 5.4, 12.3, 37.9 m²/g로 급격히 증가함을 볼 수 있다.

Figure 8은 대구경 실리카 입자와 티타니아가 3번 코팅된 실리카 입자의 질소 흡착 등온선을 나타낸다. 대구경 실리카 입자의 경우 BDDT 분류법[13]에 의하면 기공이 없는 재료에서 흔히 나타나는 type II의 범주에 속하며 hysteresis loop이 없는 것을 확인할 수 있다. 반면, 티타니아가 코팅된 실리카의 경우 type II와 IV가 혼합되어 있는 형상이며 hysteresis loop이 존재한다. 이것은 티타니아 코팅층에 의해 메조기공(mesopore)이 형성되어 있음을 의미하고 이에 따라 Figure 7에서 보듯이 비표면적이 급격히 증가하는 것이다.

실리카 입자와 티타니아가 코팅된 실리카 입자의 결정상을 확인하기 위하여 코팅 직후와 450 °C에서 3 h 열처리 후 XRD 패턴을 조사하였다. 코팅 직후는 모든 경우에 대해 무결정상(amorphous)을 나타냈다. 일반적으로, 슬-겔법 등의 액상법에 의해 제조된 재료는 제조 당시 무결정상을 나타내고 400 °C 이상에서 열처리를 하여야 결정상으로 변화된다. Figure 9는 대구경 실리카 입자와 티타니아가 코팅된 실리카 입자를 450 °C에서 3 h 동안 열처리 한 후 XRD 패턴을 나타낸다. 실리카는 무결정상을 나타내고 있으나 티타니아가 코팅된 입자는 아나타제(anatase) 상으로 상전이가 일어나 2θ 값이 25.3°, 37.8°, 48.1° 부근에서 피크들이 나타난다. 또한, 코팅 횟수가 증가할수록 피크의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

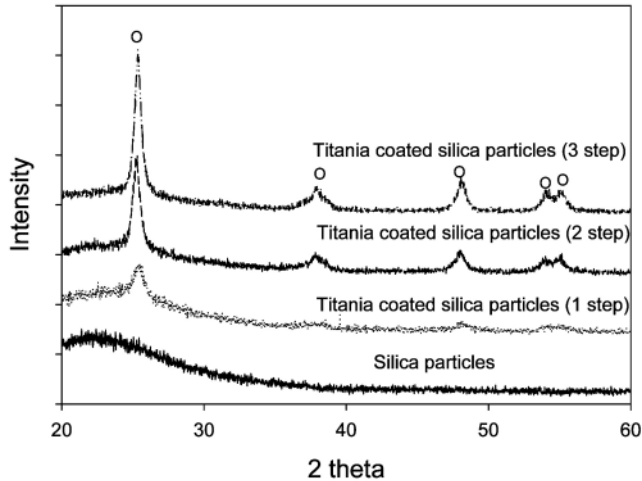


Figure 9. XRD patterns of silica particles and titania coated silica particles after calcination at 450 °C for 3 h.

4. 결 론

직경이 450 nm인 실리카 입자를 seed로 하여 직경이 1230 nm인 대구경 실리카 입자를 seed growth process를 이용하여 제조하였다. 균일한 단분산의 대구경 입자를 제조하기 위한 최적의 KCl 농도가 1.0×10^{-2} mol/L이었다. 대구경 실리카 입자에 티타니아를 최적의 코팅 조건에서 반복코팅함에 따라 티타니아 코팅층의 두께는 8 nm, 23 nm, 38 nm로 증가하였다. 대구경 실리카 입자의 등전점은 2.42인데, 티타니아 코팅 횟수에 따라 등전점은 3.30, 3.33, 3.42로 증가하며 순수한 티타니아 등전점에 접근하여 균일한 티타니아 코팅이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 또한, 기공이 존재하지 않은 실리카 입자의 비표면적은 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으나, 티타니아 코팅후에는 다공성 티타니아 층에 의해 코팅 횟수에 따라 비표면적도 5.4, 12.3, $37.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가하였다. 450 °C에서 열처리된 티타니아가 코팅된 실리카 입자는 아나타제 결정상을 나타내었다. 이로서 반복코팅을 사용하면 셸의 두께가 조절된 실리카/티타니아 코어-셸 입자의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 KISTEP 신화학공정 프로그램(M10322010002-03B30001-00210)의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. Komarneni, I. R. Abothu, and A. V. P. Rao, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **15**, 263 (1999).
2. L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, and F. Martin, *J. Adv. Oxid. Tech.*, **3**, 155 (1998).
3. S. M. Koo, D. H. Lee, C. S. Ryu, and Y. E. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 301 (1997).
4. P. Cheng, M. P. Zheng, Y. P. Jin, Q. Huang, and M. Y. Gu, *Mater. Lett.*, **57**, 2989 (2003).
5. N. E. Quaranta, J. Soria, V. C. Corberan, and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **171**, 1 (1997).
6. X. A. Fu and S. Qutubuddin, *Colloids Surf. A*, **178**, 151 (2001).
7. W. P. Hsu, R. Yu, and E. Matijevic, *J. Coll. Inter. Sci.*, **156**, 56 (1993).
8. A. Hanprasopwattana, S. Srinivasan, A. G. Sault, and A. K. Datye, *Langmuir*, **12**, 3173 (1996).
9. K. D. Kim, H. J. Bae, and H. T. Kim, *Colloids Surf. A*, **224**, 119 (2003).
10. J. W. Lee, K. Hong, W. S. Kim, and J. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 609 (2005).
11. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Inter. Sci.*, **26**, 62 (1968).
12. K. Hong, MS Thesis, Kyung Hee Univ., Seoul, Korea (2005).
13. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).