

## 다공성 실리카의 구조특성 조절에 관한 연구

김 해 성

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(1988년 12월 26일 접수, 1989년 5월 24일 채택)

### A Study on the Control of Structure Characteristics of Porous Silica

Hae Sung Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea  
(Received 26 December 1988; accepted 24 May 1989)

#### 요 약

본 연구는 질산을 물질이동시키고 활성 실리카의 생성과 용존 실리카의 중합반응을 병행시킴으로서, 실리카의 세공구조를 세공경과 세공체적이 큰 개방형으로 개량하고자 시도한 것이다. 규산염 수용액이 질산을 함유한 유기상에 분산되는 TBP(tributyl phosphate)-ethanol(유기상)-sodium silicate(수용상)계에서 액체내로 질산을 이동시키면 용존 실리카가 활성 실리카로 변환되면서 실리카 입자의 다공성 구조로 중합되도록 하였다. 얻어진 실리카의 구조특성은 소립경과 활성 실리카의 생성속도가 커짐으로서 세공반경 0.2-40  $\mu\text{m}$ , 세공체적 3.0-4.1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 비표면적 20-800  $\text{m}^2/\text{g}$  범위로 향상되었다. 질산의 물질이동 속도와 용존 실리카의 중합반응 속도에 근거한 입자형성 모델은 얻어진 실리카의 구조특성과 비교되었으며, 체계적인 연구결과를 통하여 입자형성기구와 세공구조에 관한 유용한 자료를 제시하였다.

**Abstract**—In the present works the porous structure of silica particle was modified to the more open-packed network of particles to provide greater porosity and pore radius by transferring nitric acid from the continuous phase of TBP(tributyl phosphate)-ethanol containing nitric acid into the drops of sodium silicate aqueous solution, where the soluble silica was transformed into active silica, simultaneously polymerized to the porous network of silica particles. The structural characteristics of silica were improved to have large pore radius of 0.2-40  $\mu\text{m}$ , high pore volume of 3.0-4.1  $\text{cm}^3/\text{g}$  and specific surface area of 20-800  $\text{m}^2/\text{g}$  by increasing the diameter of primary particle and the rate of production of active silica. The resulting structural characteristics were compared to the particle formation model based on the mass transfer rate of nitric acid and the polymerization kinetics of soluble silica, and the systematic research results presented valuable information about the mechanism of particle formation and the porous structure of silica.

#### 1. 서 론

실리카는 규소의 산화물로서 구조적 특성과 표면화학적 관점에서 여러가지 유용한 기본물질로 활용되어 왔으며 접착제, 충전제, 경화제, 점성과 표면특성 조절제, 연마제 등으로 쓰이고 또한 흡수제, 흡착제, 촉매의 담체 등으로 이용되고 있다[1]. 실리카의 구조특성은 실리카 입자를 구성하는 소립자의 크기(ultimate

particle size)와 그 소립자가 3차원으로 연결된 집합 입자의 크기(aggregate particle size) 및 다공성 구조로부터 결정되며 다공성 구조는 비표면적, 세공율과 세공경 및 세공체적으로 특성화된다. 실리카의 구조특성을 조절하는 공정은 Bailie[2]에 의한 분무건조법이 발표된 이래 Winyall와 Acker[3], Bergna와 Sinko[4]에 의하여 개량되었으며 Vail[5], Morita와 Koqure[6]의 에멀존 중합법과 Kummerle[7], Iler와

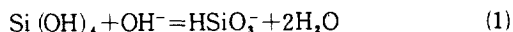
McQueston[8] 등의 액적침전법으로 발전되었다. 실리카의 구조특성을 이상적으로 조절하기 위해서는 소립자와 집합입자의 크기를 원하는 대로 조절하면서 비표면적, 세공경과 세공율 및 그 분포율을 임의로 조절하여야 하나, 실제적으로는 불가능할 뿐만 아니라 그 특성간에 서로 상관성이 있으므로 그 조절범위는 제한되었다. 또한 지금까지 제조된 실리카는 그 세공경이 작은 범위로 비표면적이 크면 세공체적이 작으며 세공구조가 폐쇄성이 크면서 성형성이 불량하므로, 촉매의 담체나 흡착제로 이용되기 위해서는 세공경과 세공체적 및 비표면적이 크고 개방성 다공구조를 가지는 실리카를 필요로 하게 되었다[5, 9, 10].

본 연구에서는 질산의 물질이동과 실리카의 중합반응을 병행시킴으로서 집합입자의 크기와 소립자의 크기를 조절하고 그 다공성 구조를 개방형으로 개량하며 세공경과 세공율 및 세공체적을 크게 조절하고자 하였다. 제시된 공정은 규산염 수용상과 질산을 함유한 tributyl phosphate-ethanol 유기상이 접촉하는 액-액계로서, 규산염 수용액의 조성을 조절하여 유기상에 액적으로 분산시키면 질산이 액적내로 물질이동하면서 용존 실리카의 중합반응과 활성 실리카의 생성이 동시에 진행되도록 하였다. 질산의 물질이동은 용존 실리카의 중합반응을 지속시키면서 활성 실리카를 생성하는데 이 활성 실리카는 실리카의 구조특성 조절제로서 중합반응에 의하여 생성된 소립자의 크기와 배위수를 조절하며 3차원 다공성 구조를 도입하고 개방성 구조를 가지는 실리카 입자를 형성한다. 실리카의 입경과 배위수는 중합반응 속도와 물질이동 속도에 의하여 조절되는데, 물질이동 속도가 중합반응 속도보다 충분히 크지 못하면 활성 실리카에 의한 구조특성 조절제로서의 기능이 미약해지므로 계면난류가 존재하는 물질이동계를 선정하였고, 실리카의 구조특성에 관한 체계적인 연구를 통하여 실리카의 구조특성을 조절하는 공정을 제시하였다.

## 2. 이 론

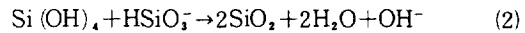
### 2-1. 실리카의 중합반응 속도론

용존 실리카는 수용액에서 다음과 같이  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$ 로 존재하는데



용존 실리카의 농도가 그 평형농도를 초과하면 단량체  $\text{SiO}_2$ 가 3차원으로 연결된 다공성 실리카로 중합되

며



그 반응기구는[11, 12]  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$ 이 활성화합물을 형성하는 것으로 사료된다. 그러므로 실리카의 중합반응 속도  $r_p$ 는

$$r_p = -\frac{dc_s}{dt} = k_p [\text{Si}(\text{OH})_4] [\text{HSiO}_3^-] \quad (3)$$

이며 실리카 농도와 그 평형농도를 각각  $c_s$ ,  $c_s^*$ 라 하면

$$[\text{Si}(\text{OH})_4] = \frac{[\text{H}^+](c_s - c_s^*)}{([\text{H}^+] + K_D)}, [\text{HSiO}_3^-] = \frac{K_D(c_s - c_s^*)}{([\text{H}^+] + K_D)}$$

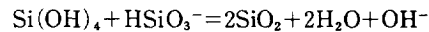
이므로 그 반응 속도식은

$$r_p = -\frac{dc_s}{dt} = k_p (c_s - c_s^*)^2 \frac{K_D [\text{H}^+]}{(K_D + [\text{H}^+])^2} \quad (4)$$

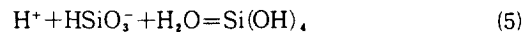
이 된다.

### 2-2. 실리카의 구조특성

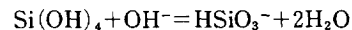
액적을 형성하여 유기상을 통과하는 규산염 수용액에 수소이온이 공급되면 용존 실리카의 중합반응과



활성 실리카의 생성이 동시에 진행되며



수용액에 존재하는  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$ 는 평형이 유지된다[13].



$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSiO}_3^-]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = K_D = 10^{-9.5} \quad (6)$$

$t=t_n$ 일 때  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$  및 실리카의 농도를 각각  $M(I)$ ,  $IM(I)$ ,  $S(I)$ 라 하고  $t=t_n$ 에서  $t=t_{n+1}$ 까지 수소이온과 수산이온에 의하여 생성된  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$ 의 물수를 각각  $\Delta M$ 과  $\Delta IM$ 이라하면 평형식으로부터

$$\begin{aligned} \frac{IM(I+1)}{M(I+1)} &= \\ \frac{IM(I) - \frac{1}{2}[S(I) - S(I+1)] - \Delta M + \Delta IM}{M(I) - \frac{1}{2}[S(I) - S(I+1)] + \Delta M - \Delta IM} &= \\ \frac{K_D}{H(I+1)} \end{aligned} \quad (7)$$

이며 수소이온 농도의 수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} H(I+1) &= H(I) + K_A \Delta t - \frac{1}{2}[S(I) - S(I+1)] \\ &\quad - \Delta M + \Delta IM \end{aligned} \quad (8)$$

그러므로, 초기조건과 중합반응 속도식 및 물질전달 속도식으로부터 시간의 변화에 따른 수소이온 농도와 실리카의 농도를 전자계산기에 의하여 계산할 수 있다. 실리카의 농도변화는 중합반응 속도와 질산의 물질이동 속도에 의하여 결정되는데, 그 농도변화 속도를  $r_s$ , 중합반응 속도를  $r_p$ 라 하면 물질이동에 의하여 생성된 활성 실리카의 생성속도는  $r_s$ 와  $r_p$ 의 차( $r_s - r_p$ )로 주어지며  $r_s$ 는  $r_p$ 보다 훨씬 크게 유지할 수 있다. 실리카의 다공성 구조를 형성하는 소립자의 핵은 낮은 속도로 유지되는 중합반응 속도에 의하여 결정되고 이 소립자의 핵은 활성 실리카의 침적에 의하여 성장하여 소립자가 되고 소립자는 다공성 구조를 가지면서 집합입자를 형성하는데, 그 형성기구는 Fig. 1로 설명할 수 있다.

$t=t_n$ 에서 실리카의 농도가  $S(I)$ 일 때 중합반응 속도  $r_p(I+1)$ 로 형성된 소립자 핵의 직경  $d_p^\circ$ 는 새로운 핵을 형성하지 않으면서 침적되는 실리카의 최대침가 속도상수  $K_m$ 으로부터[1]

$$d_p^\circ = \frac{6K_m}{r_s \cdot r_p(I+1)} [S(0) - S(I+1)] \quad (9)$$

$K_m = 1.39 \times 10^{-10} \text{ kg silica/m}^2 \text{ surface area/s}$  으로 주어지고, 이 소립자의 핵은  $t=t_n$ 에서  $t=t_{n+1}$ 까지 생성된 활성 실리카에 대응하는 양만큼 그 크기가 성장하므로 소립경  $d_p$ 는

$$d_p = d_p^\circ \left( \frac{r_s}{r_p} \right)^{1/3} = d_p^\circ (B_r)^{1/3} \quad (10)$$

이 된다. 이 동안에 소립자의 침가로 집합입경은  $D_p(I)$ 에서  $D_p(I+1)$ 로 증가한다고 하면

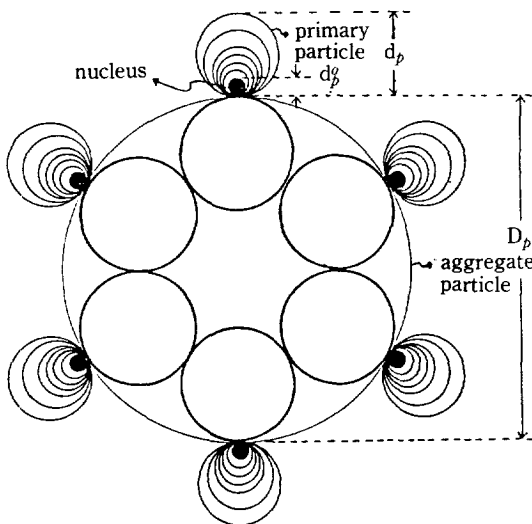


Fig. 1. Formation of silica particle.

$$\frac{D_p(I+1)}{D_p(I)} = \frac{r_s(I+1) \cdot r_p(I)}{r_s(I) \cdot r_p(I+1)} \left[ \frac{S(0) - S(I+1)}{S(0) - S(I)} \right]^{1/3} \quad (11)$$

이 된다. 그러므로, 용존 실리카의 농도변화와  $r_p$  및  $r_s$ 로부터 소립경과 집합입경이 계산될 수 있다.

Meissner에 의하면[1] 실리카의 세공율  $\phi$ 와 배위수  $n$ 은

$$n = 2 \exp[2.4(1 - \phi)] \quad (12)$$

인데, 세공반경  $R_p$ 는 배위수  $n$ 에 관하여 선형이므로

$$R_p = [0.30 + (10 - n) \frac{0.70}{6}] (d_p/2) \quad (13)$$

을 얻는다. 따라서, 실리카의 소립경으로부터 다공성 구조의 구조특성 범위를 예측할 수 있고, 구조특성 간의 상관관계를 추정할 수 있다.

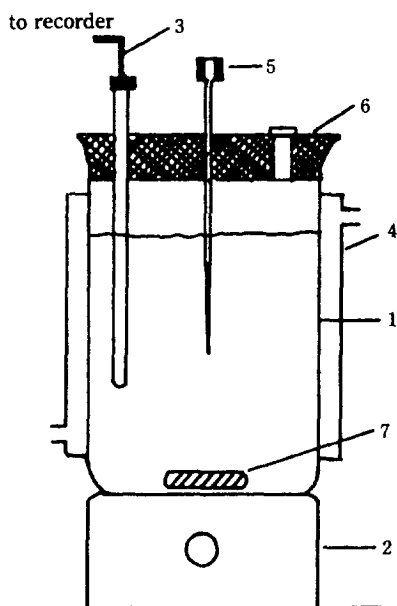
### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1. 실리카의 중합반응 실험

용존 실리카의 평형농도는 수소이온 농도의 함수인데, pH가 10.5보다 크면 무한대이므로 중합반응은 진행될 수 없고, pH가 10.5보다 작아지면 중합반응이 시작되어 pH 7, 8 부근에서 최대가 된다. 따라서 실리카의 중합반응은 대체로 pH 7-10의 범위에서 연구되었고, 본 연구의 경우에도 pH 7-10에서 실험하였다.

실리카 모노머 수용액은 결정형 메타규산소다 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 수용액을 이온교환수지(Dowex 50W-X4, 20-50 Mesh H형)와 접촉시켜서 조제하였다. 결정형 메타규산소다 2g을 200ml 증류수에 용해시키고 1N-HCl 2ml, 이온교환수지(Dowex 50W-X4) 약 50g과 함께 5°C에서 20분간 교반시킨 후 이온교환수지와 분리하면 실리카 농도 약  $0.03 \text{ kg mol/m}^3$ , pH 2인 모노실리식산(mono-silicic acid) 수용액이 얻어진다. 이 모노실리식산 수용액을 폴리에틸렌 용기에 넣어서 pH 2, 5°C에서 보관하고 필요에 따라서 희석하여 반응물로 사용하였다. 용존 실리카의 농도측정은 베타실리코몰리브데이트( $\beta$ -silico-molybdate)법[11]으로 측정하였으며, 중합체를 제외한 용존 실리카만이 몰리브덴산암모늄과 반응하여 노란색의 베타실리코몰리브덴산염을 형성하므로 파장 410nm에서 그 흡광도를 측정하면, 용존 실리카의 농도만을 측정할 수 있었다.

Fig. 2는 실리카의 중합반응 장치로서, 모노실리식산 모액으로부터 조제한 농도  $1 \times 10^{-2} \text{ kg mol/m}^3$ , pH 2 부근의 반응수용액 100ml를 반응기에 넣고 25°C로 항온시킨 다음에 가성소다 용액을 피펫으로 첨가하여



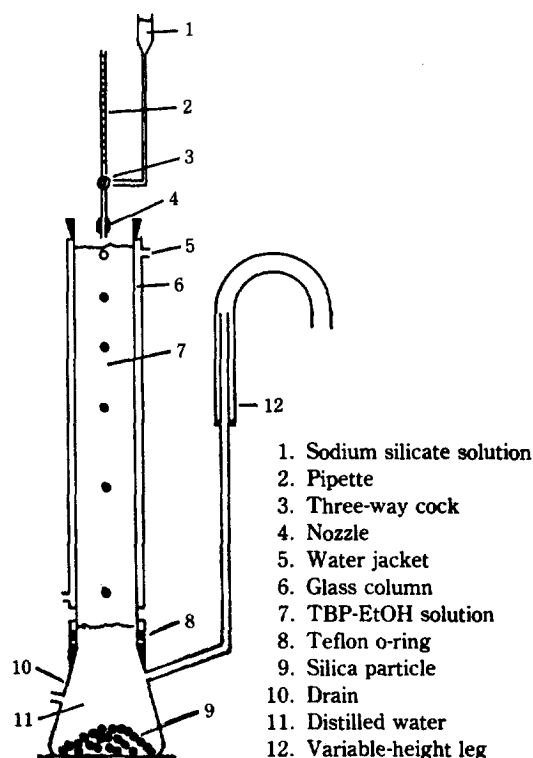
**Fig. 2. Experimental apparatus for polymerization kinetics.**

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1. Micro reactor     | 5. Micro dispenser |
| 2. Magnetic stirrer  | 6. Teflon cover    |
| 3. pH & temp. sensor | 7. Magnetic bar    |
| 4. Water jacket      |                    |

반응물의 pH를 조절하면서 중합반응이 진행되도록 하였다. 반응물의 온도와 수소이온 농도가 조절되면 약 5-10분간의 유도기간이 지난 후에 5분간격으로 50분간 내용물을 1ml씩 채취하여 pH 1.2,  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 0.0566 \text{ kg mol/m}^3$ 인 몰리브덴산암모늄용액 50ml로 발색시켰다. 이 시료를 파장 410nm에서 그 흡광도를 측정함으로써 용존 실리카의 시간에 관한 농도변화를 추적하였다. 반응기와 연결된 pH-온도 자동기록기는 30초마다 수온과 pH를 숫자로서 기록하도록 하여 반응속도식의 해석에 유용한 자료가 되도록 하였다.

### 3-2. 실리카의 구조조절 실험

다공성 실리카를 제조하기 위한 장치는 Fig. 3과 같다. 규산소다 수용액이 노즐을 통하여 액적을 형성하고 질산을 함유한 유기상과 접촉할 때 질산의 물질이동과 용존 실리카의 중합반응으로 다공성 구조를 가지는 실리카 입자가 형성되도록 하였다. 규산소다 수용액 액체 내로 물질이동하는 질산에 의하여 수소이온 농도가 조절되면 소립자를 형성하고, 이 소립자는 다공성 구조를 가지는 3차원 입자로 성장한다. 이때, 실리카의 구조특



**Fig. 3. Experimental apparatus for formation of silica particle.**

성인 소립경과 집합입경, 세공경과 세공율 및 비표면적은 중합반응 속도와 물질이동 속도에 대응되는데 중합되는 실리카의 양과 침적되는 실리카의 양 및 그 속도, 수소이온 농도 등의 변수에 의존한다. 따라서, 규산소다의 농도와 물질전달 속도를 달리함으로써 25종류의 다공성 실리카를 얻고, 수용액의 비저항이 1mmho 이하가 될 때까지 증류수로 세척한 다음 pH를 조절하여  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 10시간 동안 숙성시켰다. 숙성시킨 다공성 실리카는 에탄올로 세척하여 수분을 알콜로 치환하고  $105^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 건조하였다.

다공성 실리카의 구조특성은 소립경과 집합입경, 세공분포와 세공율 및 비표면적이라 할 수 있다. 소립경은 전자현미경에 의한 영상으로부터 그 크기가 균일함을 알 수 있었고 50-100개의 입경을 측정한 다음에 수평균치를 그 대표값으로 하였다[14]. 다공성 실리카의 비표면적은 BET 법으로 측정하였으며 세공율과 그 분포함수는 수은침투법으로 측정하였다[15]. 집합입경은 광학현미경으로부터 영상을 얻고 400-700개의 입경을 측정한 다음에 중량평균치를 그 대표값으로 하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 실리카의 중합반응 속도

Fig. 4는 시간의 변화에 따른 용존 실리카의 농도를 이론해와 비교 도시한 것이다. 중합반응 속도식 (2-4)의 실리카 농도항과 수소이온 농도항을 서로 분리하고  $t=t_n$ 으로부터  $t=t_{n+1}$ 까지 적분하면

$$\frac{1}{c_s(I+1) - c_s^*(I+1)} - \frac{1}{c_s(I) - c_s^*(I)} = k_p \int_{t_n}^{t_{n+1}} \frac{K_p(H^+)}{(K_p + (H^+))^2} dt \quad (14)$$

이 되므로 pH 자료로부터 수치적분된 우변과 측정치  $c_s$ ,  $c_s^*$ 로부터 최적 반응 속도상수  $k_p$ 를 결정하였다. 도시한 그림의 실선은 이와 같은 방법으로 결정된 반응 속도상수로부터 이론해를 나타낸 것으로 실험치와 비교되었다. pH 범위 8-10에서 결정된 반응 속도상수는 평균치로  $4.73 \text{ m}^3/\text{kg mol/s}$ 이며 그 표준편차는 10.7%이었다. 점선으로 표시한 실리카 농도에 관한 이론해는 용존 실리카의 초기농도와 초기 pH 및 반응 속도상수  $k_p = 4.73 \text{ m}^3/\text{kg mol/s}$ 으로부터 다음과 같이 구하였다.

$t=t_n$ 일 때  $\text{Si(OH)}_4$ 와  $\text{HSiO}_3^-$  및 용존 실리카와 수소이온 농도  $M(I)$ ,  $\text{IM}(I)$ ,  $S(I)$ ,  $H(I)$ 으로부터 중합반응이 진행되면  $t=t_{n+1}$ 일 때  $M(I+1)$ ,  $\text{IM}(I+1)$ ,  $S(I+1)$ ,  $H(I+1)$ 이 된다.

이때  $\text{IM}(I+1)$ 와  $M(I+1)$ 은 평형이 유지되므로 반응 속도상수와 초기조건이 주어지면 반응 속도식 (4)와 평형식 (7)로부터 시간의 변화에 따른 용존 실리카의 농도와 수소이온 농도를 구하여 점선으로 나타내었다. 제시된 반응기구로부터 얻어진 반응 속도식의 이론해는

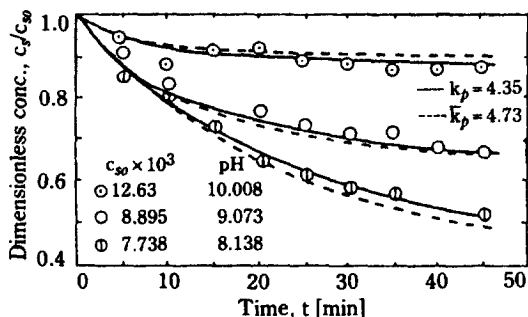


Fig. 4. Comparison of experimental data with predicted values in the polymerization kinetics.

실험치에 접근하였고 제시된 반응 속도식의 타당성을 밝힐 수 있었다.

### 4-2. 실리카의 구조특성

#### 4-2-1. 실리카의 입경

실리카의 입경에 관한 구조특성 모델은 중합반응 속도에 관한 지식을 필요로 하는데, 그 속도식은

$$r_p = 4.73 (c_s - c_s^*)^2 \frac{K_p(H^+)}{(K_p + (H^+))^2} \frac{\text{kg} \cdot \text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \quad (15)$$

으로 주어지며, 적용범위는 용존 실리카의 평형농도 범위에 의존한다. 실리카의 평형농도를 측정할 수 있는 범위는 Bacon과 Wills의 연구결과[1]에 의하여 알 수 있는 바와 같이  $[\text{SiO}_2] = 0.38 \text{ kg mol/m}^3$  이내이므로, 실리카 입경의 이론치는 실험한 실리카의 농도 범위  $[\text{SiO}_2] = 1.69\text{--}3.30 \text{ kg mol/m}^3$ 를 10배로 희석한  $[\text{SiO}_2] = 0.169\text{--}0.34 \text{ kg mol/m}^3$ 범위에서 계산하였다.

Fig. 5는 초기농도  $0.202 \text{ kg mol/m}^3$ , 초기 pH 11.3, 물질이동 속도  $5.83 \times 10^{-2} \text{ kg mol/m}^2\text{s}$ 일 때 구조특성 모델의 이론치를 도시한 것으로, 실리카 농도와 집합입경 및 시간은 초기농도, 최종 집합입경, 반응완결 시간에 관하여 무차원화 하였다. 용존 실리카의 농도는 질산이 물질이동하면서 활성 실리카가 생성되고 pH의 변화에 따른 중합반응으로 감소하는데, 그 감소 속도는 거의 일정하게 유지되었다. 따라서, 질산의 물질이동 속도가 변하지 않는다면 중합반응 속도도 일정하게 유지된다는 것을 의미한다. 이와 같은 경향은 본 연구의 초기농도 범위에서도 같은 경향을 가질 것이다. Fig. 5에 의하면 실리카 소립자는 거의 일정한 속도로 성장하여 반응 말기에 집합입자를 형성하는 것으로 생각된다. 실리카 소립경의 중량평균입경  $\bar{d}_p$ 는 다음과 같이

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2 (B_i)^{1/3}}{\sum_{i=1}^N d_i^2} \frac{S(I) - S(I+1)}{S(0)}$$

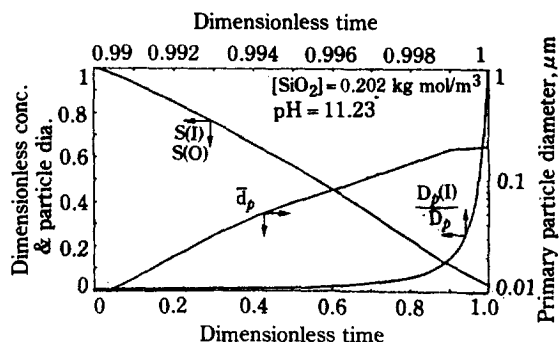


Fig. 5. Transient behavior of particle formation.

$$\cong \frac{5Km}{\rho_s r_p(N)} [B_r(N)]^{1/3} [S(0) - S(N)] \quad (16)$$

표시할 수 있으므로,  $\bar{d}_p$ 는 용존실리카의 중합반응 속도와 활성 실리카의 생성속도에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 활성 실리카가 생성되지 않는 기존 공정의 소립경은 pH 변화에 의한 중합반응 속도로 조절되었으나, 본 연구에서는  $B_r$ 로 조절될 수 있음을 알 수 있다. 질산을 물질이동시킴으로써  $B_r$ 를 크게 유지하면 이론식 (13)에 따라서 개방형 세공구조를 얻을 수 있고 pH에 의한 조절법의 문제점을 피할 수가 있었다.

한편, 성장하는 소립자는 서로 합체되어 집합입자를 형성할 수 있는데 합체율 (aggregation ratio)  $A_r$ 이

$$A_r(I) = \left( \frac{r_s(I+1)}{r_p(I+1)} \right) / \left( \frac{r_s(I)}{r_p(I)} \right) \quad (17)$$

1보다 크면 소립자의 성장율은 한계성장율을 초과하게 되므로 집합입자를 형성하고 1보다 작으면 소립자로 존재한다. 그러므로, 집합입경은

$$D_p = \prod_{i=N}^{\infty} \bar{d}_p A_r(I) \left[ \frac{S(0) - S(I+1)}{S(0) - S(I)} \right]^{1/3} \cong \bar{d}_p \frac{r_p(N)}{r_p(\infty)} \quad (18)$$

로 나타낼 수 있다. 질산의 물질이동에 의하여 활성 실리카가 생성되는 본 연구에서는  $\bar{d}_p$ 와  $r_p(N)/r_p(\infty)$ 로써 집합입경을 조절할 수 있으나 활성 실리카가 생성되지 않는 기존 공정에서는  $r_p(N)/r_p(\infty)$ 이 무한대에 접근하므로 집합입자가 형성되는 것이 아니라 실리카 젤이 얻어졌다.

Table 1은 실리카 입경에 관한 구조특성 모델의 이론치를 초기농도를 10배로 희석한 조건하에서 계산하여 실험치와 비교한 것으로, 집합입경의 이론치는 표준편차 21.0%로 실험치에 접근하였으나 소립경의 이론치는 실험치의 1/2-1/3 범위이었다.

제시된 모델은 소립경과 집합입경을 정확하게 예측할 수는 없었으나 이 연구의 입자형성 기구를 설명함으로써

Table 1. Comparison of silica particle size between measured and predicted values

sample No.	feed composition, kg mol/m <sup>3</sup> & pH	mass transfer rate, kg mol/m <sup>3</sup> s × 10 <sup>2</sup>	diameter of primary particle		diameter of aggregate particle	
			measured, μm	predicted, μm	measured, μm	predicted, μm
11	[SiO <sub>2</sub> ] = 1.69 pH = 11.20	4.30	0.4	0.22	116	100
12		4.80		0.24	108	108
13		5.45		0.25	128	118
14		6.07		0.26	83	128
15		6.40		0.26	101	130
21	[SiO <sub>2</sub> ] = 2.02 pH = 11.23	4.80	0.5	0.22	66	87
22		5.61		0.23	107	96
23		6.76		0.24	94	110
24		6.65		0.24	116	111
25		6.55		0.24	140	109
31	[SiO <sub>2</sub> ] = 2.36 pH = 11.25	5.13	0.5	0.20	154	75
32		5.93		0.20	102	82
33		7.34		0.22	97	94
34		7.35		0.22	105	94
35		6.79		0.22	135	89
41	[SiO <sub>2</sub> ] = 2.70 pH = 11.28	5.90	0.5	0.18	139	81
42		7.78		0.21	133	95
43		7.94		0.21	111	99
44		9.57		0.23	110	110
45		7.49		0.21	100	93
51	[SiO <sub>2</sub> ] = 3.30 pH = 11.31	7.76	0.6	0.21	100	93
52		7.83		0.21	162	93
53		8.54		0.22	141	99
54		8.69		0.22	145	100
55		8.96		0.22	135	100

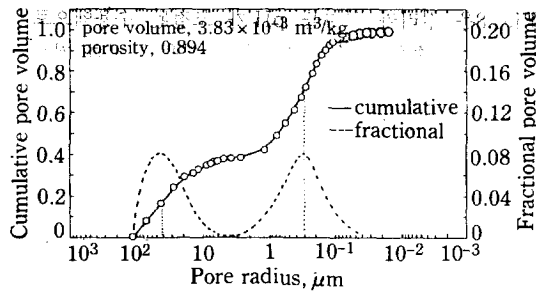


Fig. 6. Pore size distribution for  $[\text{SiO}_2]=3.03 \text{ kg mol/m}^3$ .

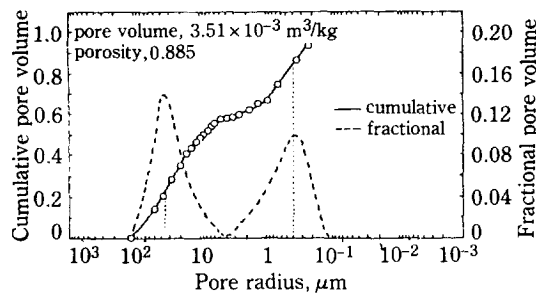


Fig. 7. Pore size distribution for  $K_M=6.76 \times 10^{-2} \text{ kg mol/m}^3/\text{s}$ .

서 제시된 공정의 타당성을 뒷받침해 주는 것으로 생각된다.

#### 4-2-2. 실리카의 다공성 구조

Fig. 6과 7 및 Table 2에는 실리카의 초기농도와 물질이동 속도의 변화에 따른 세공체적과 세공율을 표시하였으며, 초기농도와 물질이동 속도에 따른 큰 변화는 없었다. 세공율과 세공체적이 초기농도와 물질이동 속도의 변화에 대하여 큰 변화를 나타내지 않는 것은 소립경과 배위수가 속도비  $r_s/r_p$ 에 의존하는데 초기농도와 물질이동 속도가 변하여도 그 속도비  $r_s/r_p$ 는 초기농도와 물질이동 속도에 둔감하기 때문이라고 사료된다. 이와 같은 추론은 구조특성 모델에 의하여 계산된 집합입경과 소립경이 초기농도와 물질이동 속도의 변화에도 불구하고 큰 변화를 나타내지 않았고, 측정된 집합입경과 소립경도 초기농도와 물질이동 속도에 둔감하였다는 사실에 근거한다.

구조특성이 조절된 실리카는 세공율과 세공체적이 87-90%,  $3.0\text{-}4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 로, 기존공정에서 얻어진 실리카의 세공율과 세공체적보다 약 2배로 크게 조절되었으며 세공율과 세공체적이 커야되는 촉매의 담체와 흡착제에 합당한 구조특성을 나타내었다.

실리카의 세공경은 실리카가 흡착제나 촉매의 담체로

Table 2. The porous structure of silica particle

sample No.	washing pH	surface area, $\text{m}^2/\text{kg} \times 10^{-3}$	pore volume, $\text{m}^3/\text{kg} \times 10^3$	porosity	average pore radius	
					small, $\mu\text{m}$	large, $\mu\text{m}$
11	2.5	817	3.81	0.893	0.50	20
12	2.8	825	3.51	0.885	0.40	15
13	3.5	791	3.78	0.893	0.50	20
14	3.7	741	3.67	0.890	0.40	20
15	3.5	768	4.05	0.890	0.50	20
21	3.3	761	3.95	0.897	0.33	20
22	3.6	696	3.62	0.888	0.50	23
23	4.0	552	3.51	0.885	0.50	20
24	4.2	522	3.77	0.892	0.50	20
25	10.0	62	3.43	0.883	0.50	20
31	3.8	618	3.34	0.880	0.50	20
32	3.7	658	3.59	0.888	0.40	27
33	9.4	49	3.39	0.882	0.50	30
34	5.0	330	3.21	0.876	0.80	33
35	6.5	175	3.20	0.876	0.60	40
41	4.1	646	3.70	0.891	0.50	33
42	8.9	27	3.75	0.892	0.40	40
43	9.2	27	3.79	0.893	0.40	30
44	6.5	76	3.51	0.885	0.40	37
45	10.0	25	3.72	0.891	0.30	20
51	9.6	24	3.58	0.887	0.30	40
52	8.9	29	3.71	0.891	0.40	26
53	9.6	17	3.82	0.894	0.30	35
54	9.1	27	3.44	0.883	0.33	28
55	10.0	21	2.96	0.867	0.20	20

이용될 때 확산저항에 영향을 미치는 인자로서 이와 같은 경우에는 세공경이 큰 구조특성이 요구된다. 실리카의 세공경은 소립경과 배위수에 의하여 결정되는데, 제시된 이론식으로 알 수 있는 바와 같이 소립경이 크고 배위수가 작으면 세공경은 커지며, 세공율이 60% 이상이 되면 소립자의 입경과 세공의 반경비는 배위수에 관하여 선형이 된다. 세공율이 90%이면 배위수는 2.5이므로 세공경의 반경은  $0.24\text{-}0.36 \mu\text{m}$ 으로 예측된다. 한편 소립자입경 모델에 의한 소립자의 중량평균입경은  $0.2 \mu\text{m}$  범위이나 말기의 소립자입경은  $10 \mu\text{m}$  범위로 계산되므로 소립자가 형성한 세공경은 작은 세공과 큰 세공으로 이루어진 2중 구조의 세공경으로 분포하고, 큰 세공의 평균세공은 작은 세공의 평균세공의 50배임을 알 수 있다. 실리카의 초기농도와 물질이동 속도의 변화에 따른 세공경 분포함수를 조사해 보면 세공분포는 두가지 종류의 다공성 구조를 가지며 공경이 작은

범위와 큰 범위의 용적 평균세공반경을 Table 2에 표시하였다. 소립자의 입경이  $0.4-0.6 \mu\text{m}$ 로 측정되었으므로 예측되는 세공반경은  $0.24-0.36 \mu\text{m}$ 와 그 보다 50배 큰  $12-18 \mu\text{m}$  범위로 예측되었다. 이와 같이 예측한 이론치는 Table 2에 나타난 실험치와 비교할 때 제시된 구조특성 모델이 100% 이내에서 유용함을 알 수 있었고, 얻어진 실리카의 세공경은 기존 실리카의 세공경보다 약 20배 이상의 크기로 조절된 연구결과로 제시된 공정이 효과적임을 입증할 수 있었다. 초기농도와 물질이동 속도의 세공경에 관한 영향은 세공율과 세공체적의 경우와 같이 큰 영향이 없는 것으로 예측되었고 실험적으로 측정된 결과도 이론과 부합하였다. 이와 같은 결과는 소립경과 배위수가  $r_s/r_p$ 에 의존하는데 초기농도와 물질이동 속도가 변화하여도 속도비  $r_s/r_p$ 는 일정하게 유지되었기 때문이었다.

실리카의 비표면적은 소립자의 표면에 침적되는 활성 실리카가 굴곡면에 형성한 곡률과 소립자의 크기 및 배위수에 따라서 결정된다. 종래의 실리카 제조공정과 같이 활성 실리카가 생성되지 않는 경우에는 그 비표면적이 소립자의 크기와 배위수에 의하여 결정되므로 소립자와 배위수가 커지면 비표면적과 세공율이 작으며 소립자와 배위수가 작으면 비표면적과 세공율은 크나 세공경이 작아졌다. 이와 같은 경우의 비표면적 조절법은 세공경과 세공율에 관한 영향을 고려하여 시행되어야 한다는 점에서 제한을 받으며 소립경과 배위수가 크면 비표면적은 낮은 범위가 되었다. 그러나 물질이동에 의하여 생성된 활성 실리카는 소립자의 크기와 배위수에 무관하게 비표면적을 조절할 수 있었다.

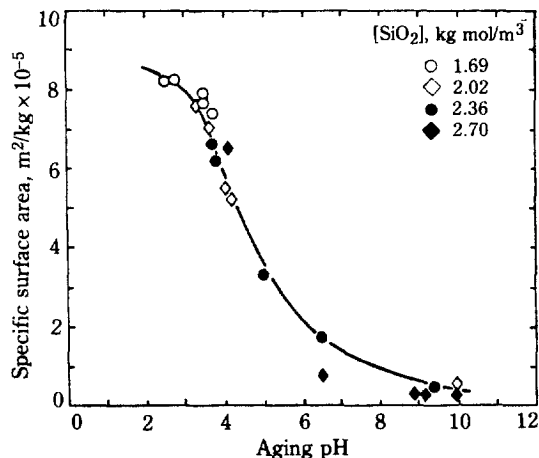


Fig. 8. Effect of pH during aging on the specific surface area of silica.

Fig. 8은 실리카 입자를 pH가 조절된 수용액으로 후처리할 때 수용액의 pH와 비표면적을 도시한 것으로 실리카의 초기농도 뿐만이 아니라 중합반응 속도와 물질이동 속도에 무관하게 비표면적을 조절할 수 있다. 비표면적이 초기농도와 중합반응 속도 및 물질전달 속도에 무관하게 조절되는 것은 기존공정과는 달리 소립자에 침적한 활성 실리카의 요철면이 실리카의 비표면적을 결정하고 그 요철면의 곡률반경이 후처리용액의 pH에 의존하였기 때문이다. 이와 같은 후처리법에서는 수용액의 pH가 커지면 곡률반경이 작은 면의 실리카가 용해되어 곡률반경이 큰 면에 침적하는 Ostwald ripening 효과[1]가 나타나므로 후처리 수용액의 pH만으로 비표면적을 조절할 수 있다. Ostwald ripening 효과를 이용하는 후처리법에 의하여 다공성 실리카의 비표면적을  $2.0-80 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 의 범위에서 임의로 조절할 수 있었다.

## 5. 결 론

TBP-Ethanol(유기상)-Sodium Silicate(수용상) 액-액계에서 액적으로 낙하하는 규산염 수용액에 질산을 물질이동시키고 실리카의 중합반응과 활성 실리카의 생성을 병행시킴으로서 실리카의 구조특성을 조절하는 실험을 한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 용존 실리카의 중합반응 속도식은 다음과 같이 표시할 수 있으며, 측정된 반응 속도상수를 기준으로 표준편차 10.7% 이내에서 일치하였다.

$$r_p = 4.73 (c_s - c_s^*)^2 \frac{K_p [H^+]}{(K_p + [H^+])^2} \quad \frac{\text{kg mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

2. 본 실험계에서 실리카의 소립경과 집합입경은 다음 식으로 표시할 수 있으며 그 표준편차는 측정치를 기준으로 각각 60.0% 및 21.0%이었다.

$$\bar{d}_p = \sum_{i=0}^N d_p^2 (B_r (I+1))^{1/2} \left[ \frac{S(I) - S(I+1)}{S(0)} \right]$$

$$D_p = \frac{\bar{d}_p}{\bar{d}_p} \bar{d}_p A_r (I) \left[ \frac{S(0) - S(I+1)}{S(0) - S(I)} \right]^{1/2}$$

3. 실리카의 구조특성은 질산의 물질이동에 의하여 소립경  $0.4-0.6 \mu\text{m}$ , 세공반경  $0.2-40 \mu\text{m}$ , 세공율  $0.87-0.90$ , 세공체적  $3.0-4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  및 비표면적  $2-80 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 의 범위로 되었다.

## 감 사

본 연구는 1986년도 한국과학재단 연구비로 이루어



켰으며 관계기관에 심심한 사의를 표합니다.

## NOMENCLATURE

$A_n(l)$	: aggregation ratio at $t=t_n$ , dimensionless
$B_r$	: $r_s/r_p$ , build-up ratio, dimensionless
$B_n(l+1)$	: build-up ratio at $t=t_{n+1}$ , dimensionless
$B_n(N)$	: build-up ratio at $t=t_N$ , dimensionless
$c_s$	: concentration of soluble silica, kg mol/m <sup>3</sup>
$c_s^*$	: equilibrium concentration of soluble silica, kg mol/m <sup>3</sup>
$c_{s0}$	: initial concentration of soluble silica, kg mol/m <sup>3</sup>
$D_p$	: diameter of aggregate particle, m
$D_p(l)$	: diameter of aggregate particle at $t=t_n$ , m
$D_p(l+1)$	: diameter of aggregate particle at $t=t_{n+1}$ , m
$d_p$	: diameter of primary particle, m
$\bar{d}_p$	: weight-average diameter of primary particle, m
$d_p(l)$	: diameter of primary particle at $t=t_n$ , m
$d_p(l+1)$	: diameter of primary particle at $t=t_{n+1}$ , m
$d_p^0$	: diameter of particle nucleus, m
$H(l)$	: concentration of hydrogen ion at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$H(l+1)$	: concentration of hydrogen ion at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$IM(l)$	: concentration of ionic silica at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$IM(l+1)$	: concentration of ionic silica at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$K_D$	: $10^{-9.8}$ , ionization constant, kg mol/m <sup>3</sup>
$K_M$	: mass transfer rate of nitric acid, kg mol/m <sup>3</sup> /s
$K_m$	: maximum addition rate of active silica, kg/m <sup>2</sup> /s
$k_p$	: rate constant of polymerization, m <sup>3</sup> /kg mol/s
$\bar{k}_p$	: mean rate constant of polymerization, m <sup>3</sup> /kg mol/s
$M(l)$	: concentration of monomeric silica at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$M(l+1)$	: concentration of monomeric silica at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$n$	: coordination number, number of primary particles touching each particle, dimensionless
$R_p$	: radius of pore, m
$r_p$	: rate of polymerization of soluble silica, kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_p(l)$	: rate of polymerization at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_p(l+1)$	: rate of polymerization at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s

$r_p(N)$	: rate of polymerization at $t=t_N$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_p(\infty)$	: rate of polymerization at the time when $A_n(l)=1$ after $t_N$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_s$	: rate of disappearance of soluble silica, kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_s(l)$	: rate of disappearance of soluble silica at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_s(l+1)$	: rate of disappearance of soluble silica at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$r_s(N)$	: rate of disappearance of soluble silica at $t=t_N$ , kg mol/m <sup>3</sup> /s
$S(l)$	: concentration of soluble silica at $t=t_n$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$S(l+1)$	: concentration of soluble silica at $t=t_{n+1}$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$S(N)$	: concentration of soluble silica at $t=t_N$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$S(0)$	: concentration of soluble silica at $t=0$ , kg mol/m <sup>3</sup>
$t$	: time, s
$t_N$	: time at the initiation step of aggregation, s
$t_n$	: time at the $n^{th}$ step, s
$t_{n+1}$	: time at the $(n+1)^{th}$ step, s
$\rho_s$	: true density of silica particle, kg/m <sup>3</sup>
$\phi$	: porosity, dimensionless

## REFERENCES

1. Iler, R.K.: "The Chemistry of Silica", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY (1979).
2. Bailie, M.E.: U.S. Pat. 2, 457, 970, Standard Oil of Indiana (1949).
3. Winnyall, M.E. and Acker, E.G.: U.S. Pat. 3, 607, 777, W.R. Grace Co. (1971).
4. Bergna, H.E. and Sinko, F.A.: U.S. Pat. 3, 284, 369, Du Pont (1967).
5. Vail, J.G.: "Soluble Silicate", Vol. 1, & Vol. 2, Reinhold, New York, NY (1952).
6. Morita, Y. and Koqure, Y.: U.S. Pat. 4, 098, 932, Agency of Industrial Science and Technology of Japan (1978).
7. Kummerle, H.F.: U.S. Pat. 3, 489, 516, Owens Illinois Co. (1970).
8. Iler, R.K. and McQueston, H.J.: U.S. Pat. 3, 855, 172, Du Pont (1974).
9. Shoup, R.O.: *Colloid Interface Sci.*, **3**, 63 (1976).
10. Turkevich, J. and Bartholin, M.: *Rev. Inst. Mex. Pet.*, **8**, 87 (1976).
11. Marsh, A.R., Klein, G., and Vermeulen, T.: U.S. Energy Research and Development Administra-

- tion, Contract W-7405-ENG-48, Report LBL-4415, Lawrence Berkeley Lab., Univ. of California (1975).
12. Strelko, V.V.: *Kolloidn Zh.*, **32**, 430 (1970).
  13. Greenberg, S.A. and Price, E.W.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 1539 (1957).
  14. Bailey, J.T., Beattie, W.H., and Booth, C.: *J. of Chemical Education*, **39**, 196 (1962).
  15. Anderson, R.B.: "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 1, Academic Press, New York, NY (1968).