

고온 수용액으로부터의 고품질 α -Quartz 분말 제조

이기정 · 서경원[†] · 목영일 · 유효신*

아주대학교 화학공학과

*한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

(1996년 1월 31일 접수, 1996년 12월 6일 채택)

Preparation of High Quality Crystalline α -Quartz Powder from High Temperature Solution

Kee Jeung Lee, Kyung Won Seo[†], Young Il Mok and Hyo Shin Yu*

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou Univ.

*Resources Utilization & Materials Div., KIGAM

(Received 31 January 1996; accepted 6 December 1996)

요 약

입자의 크기가 균일하고 양질의 결정성을 갖는 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말을 수열 조건에서 제조하였다. α -SiO₂ 단결정 분말은 300-450 °C의 온도 범위와 100-300 atm의 압력 범위내에서 3시간 동안의 수열반응을 통해 제조되었다. 반응은, 부정형 실리카를 영양제로 사용한 성장용액의 용해도를 증가시키기 위해 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF와 같은 알칼리와 할로겐 화합물을 광화제로 첨가해서 수열합성시켰으며, 비교적 소량의 첨가에도 우수한 효과를 나타냈다. 수열합성법을 통해 입도가 1-10 μ m 범위내에 해당하고, 육방정의 안정된 결정형을 갖는 α -SiO₂ 단결정 분말을 얻을 수 있었다. XRD, SEM, PSA, FT-IR과 Raman spectrometer를 이용해서 수열합성물의 물성 특성을 비교 · 분석하였다.

Abstract—In this study powders of high quality α -quartz(α -SiO₂) crystal having uniform particle sizes and high crystallinity were prepared under hydrothermal conditions. The α -quartz powders were prepared after a 3 hours' operation in the temperature range of 300-450 °C and in the pressure range of 100-300 atm. Alkali hydroxides and alkali halides such as KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, and NaF were found to be effective in this reactions, which added in order to increase the solubility of amorphous silica feedstock. The α -quartz crystal powders were obtained in uniform size of 1-10 μ m with hexagonal structure. The characterization of the synthetic products were carried out using XRD, SEM, PSA, FTIR and Raman spectrometer.

Key words: α -Quartz, Crystallinity, Hydrothermal Condition, Solubility, Crystal Powder

1. 서 론

산화물계 세라믹스 중에서도 α -SiO₂는 전기 · 전자 · 통신 및 반도체 산업 분야에 우수한 압전성(壓電性), 복굴절성(複屈折性), 인광성(螢光性), 균질성(均質性)을 갖는 기능성 소재로서 널리 이용되고 있는 대표적인 단결정(單結晶) 압전재료이다. 고순도 α -SiO₂ 단결정 분말로부터 제조된 석영 유리(quartz glass)는 광디스크와 광섬유와 같은 광통신의 주요 소재로 이용되고 있다[1-4]. 또한 α -SiO₂ 단결정 분말은 통신 외에도 조명(halogen lamp, infrared lamp), 고무충진제(filling material) 및 의료 등의 분야에도 이용되고 있다. 향후 실리콘 세라믹스가 갖고 있는 우수한 압전성과 광학적 기능을 고려해 볼 때, 전자 산업용 발진자 등에 사용되는 인조 α -SiO₂ 단결정과 광학 및 반도체 산업에 쓰이는 인조 석영 유리의 수요가 날로 증가할 추세에 있음은 당연하다고 볼 수 있다. 현재 고품질의 석영 관련 원

료물질은 선진 세라믹스 제조국에서 수열합성법을 통해 상업적 규모의 생산이 많이 이루어지고 있으며, 단결정 산화물의 제조를 목적으로 수열 증기를 이용한 결정 육성법에 관한 연구들이 보고된 바 있다[5-12]. 그러나 국내에서는 고품질 석영 유리의 원료물질로 쓰이고 있는 고순도 인조 α -SiO₂ 단결정 제조에 관한 분말 수열합성 연구가 미진한 상태로서 양질의 원료물질 확보를 위해서는 관련 연구가 시급하다고 하겠다.

현재 석영 유리에 가장 널리 사용되는 원료는 천연 수정 분말을 사용하고 있다. 그러나 천연 수정 분말은 처리 공정이 복잡하고 정교한 장비의 사용 및 위험한 작업조건이 천연 수정을 사용하는데 기본적으로 불리한 점들이다. 때문에 고품위 석영 유리는 인공으로 합성된 α -SiO₂ 단결정 분말로부터 제조되는 것이 유리하고, 현대식 용융법에 알맞은 입도분포를 가진 미립의 α -SiO₂ 단결정 분말을 사용하는 것이 가장 좋다. 따라서 본 연구에서는 고온의 수열 용액을 이

용하여 고품질 석영 유리 제조에 이용되는 양질의 α - SiO_2 단결정 분말을 제조하고, 최적의 수열 합성 조건을 조사하는 한편 각종 산업체에서 폐처리되고 있는 실리카 함유물의 재활용 여부를 조사하기 위해 전자 산업체로부터 폐처리되고 있는 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate) 용액을 회수하여 무정형 실리카(amorphous silica)를 얻은 다음[13-16], 이것을 원료물질로 사용하여 α - SiO_2 단결정 분말 제조를 시도함으로써 폐처리된 TEOS 용액의 재활용 가능성을 조사하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. α - SiO_2 단결정 분말 제조

수열합성법에 의한 α - SiO_2 단결정 분말의 제조조건을 조사하기 위해 특급 시약용 무정형 실리카(amorphous silica, Sigma社)와 폐처리된 TEOS[Tetra Ethyl Ortho Silicate; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] 용액을 회수하여 수화시킨 다음 알코올을 분해시켜서 얻은 무정형 실리카를 영양제(nutrient)로 사용했으며, 입도가 0.3-3 μm 인 고순도(99.9%)의 α - SiO_2 단결정 분말을 종자결정(seed crystal)으로 사용했다. 수열용액의 용해도를 증가시키기 위한 최적 광화제(mineralizer) 선정과 광화제 효과를 알아보기 위해 특급 시약용 KF, KBr, KOH, KCl, NaF, NaOH, Na_2CO_3 , LiF, LiOH와 같은 알칼리화 할로겐 화합물을 사용했다. 수열반응을 위해 사용한 반응기는 용적이 1000 ml이고, 부식에 잘 견딜 수 있는 Hastelloy 재질의 고압반응기(autoclave)를 이용했다.

α - SiO_2 단결정 분말 제조시 요구되는 수열반응 온도와 압력을 알아내기 위해 각각 250-450 $^{\circ}\text{C}$ 와 100-300 atm 정도의 범위내에서 온도와 압력 변화에 따른 영향을 조사하였고, 요구되는 수열반응 시간을 알아내기 위해서 1-10시간 범위내에서 각각의 시간 변화에 따른 영향을 비교하면서 수열합성 조건을 조사하였다.

수열합성을 위한 시약 조제는 먼저 10 g의 무정형 실리카에 0.1-0.5 wt%의 종자결정을 첨가하고, 100-250 ml 정도의 증류수를 고압 반응기에 충전시킨 다음, 0.005-5 wt%의 광화제(mineralizer)를 첨가한 후 일정 시간 수열반응시켰다.

고압반응기가 충분히 냉각됐을 때 반응기를 해체하고, 수열합성물을 조유와 세척했다. 중성 상태(pH=7)가 됐을 때까지 충분히 반복 세척해서 여과(filtration)시킨 후 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 XRD, SEM, PSA(Particle Size Analyzer), FT-IR, Raman spectrometer 등의 분석을 통해 물성 특성을 비교·조사하였다.

2-2. 합성분말의 특성 분석

2-2-1. X선 회절분석

수열합성된 분말의 결정상태를 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며, 분석조건은 CuK radiation, 40 kV, 20 mA, Scanning speed: 10 deg/min, X선 회절각 변화 2θ : 0-80 $^{\circ}$ 상태에서 합성물을 확인하였다.

2-2-2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형, 입도 및 분포상태를 Scanning Electron Microscope(SEM, Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 가속전압 10-20 kV, 배율 5,000-10,000인 관찰조건에서 확인하였다.

2-2-3. 입도분석

수열 합성물의 입도분포와 중량 평균입경을 조사하기 위해 Particle Size Analyzer(PSA, Malvern, Master Sizer X)를 사용하여 측정하였다.

2-2-4. FT-IR 및 Raman 분광 분석

고온 수열액으로부터 제조된 수열 합성물의 조건 변화에 따른 분말의 구조 변화를 알아보기 위해 적외선 분광기를 이용하여 분석하

였다. 건조 분말을 분광 분석용 KBr에 혼합, 분쇄한 후 6000 kg/cm^2 의 진공상태에서 펠릿을 만들어 Fourier Transform-Infrared Spectrometer(FT-IR, Nicolet, Magna-IR spectrometer 550)를 이용하여 상전이 변화를 관찰하였으며, 상호 보완적인 분석을 위해 CCD 검출기가 부착된 SPEX 1877 Triplemate spectrometer(Coherent innova 70 Ar⁺ laser, 514.5 nm)를 이용한 Raman 분석을 통해 합성분말의 결정구조 변화와 상전이에 대한 정보를 표준물질과 비교·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 단결정 분말 제조에 요구되는 반응온도를 알아보기 위한 실험결과로서 광화제로 0.5 wt%의 NaF를 첨가하고, 영양제인 무정형 실리카 10 g에 대해 0.5 wt%의 종자결정(seed crystal)을 첨가했을 때, 수열 반응온도 변화에 따른 합성물의 XRD pattern이다. 이것은 X선 회절각 $2\theta=27^{\circ}$ 에서 나타나는 X선의 회절강도(I_0)를 100으로 기준했을 경우에 상대적으로 나타나는 회절강도들이다. 합성된 분말시료의 회절특성을 α - SiO_2 표준물질의 회절상과 비교하였을 때, 3시간 동안의 수열반응으로부터 알 수 있는 사실은 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서만 X선 회절각 $2\theta=21$ [100면], $2\theta=27$ [101면], $2\theta=50$ [112면]의 위치에서 α - SiO_2 표준물질에서 나타나는 3개의 가장 강한 회절 강도를 나타내는 주요 회절상과 나머지 회절상이 회절각 2θ 의 변화에 따라 모두 나타났음을 확인할 수 있었다. 따라서 이상과 같은 조건에서 α - SiO_2 단결정을 합성하기 위해서는 400 $^{\circ}\text{C}$ 의 수열 반응온도가 요구됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 단결정 분말 제조에 요구되는 반응시간을 알아보기 위한 실험결과로서 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 광화제로서 0.5 wt%의 NaF를 첨가한 경우에 있어서 반응 시간에 따른 수열합성물의 XRD pattern이다. 1시간 동안의 수열반응을 통해서 얻은 분말시료의 X선 회절 분석결과 회절각 $2\theta=22^{\circ}$ 에서 회절강도(I)가 10에 해당하는 회절상이 나타났으며, 이것은 회절상은 양질의 α - SiO_2 회절상에서는 전혀 찾아볼 수 없는 것이다. 따라서 안정된 α - SiO_2 결정상이 아직 합성되지 못했음을 알 수 있다. 그러나 2시간 동안의 수열반응 결과로부터는 회절각 $2\theta=22^{\circ}$ 에서 회절강도가 1.3에 해당하는 아주 미약한 결정상이 나타나기는 했으나 전체적으로 나머지 결정상은 안정된 α - SiO_2 결정상과 동일하게 나타났고, SEM을 이용한 관찰을 통해서도 특별한 결정형의 결함을 발견할 수 없었다. 따라서 이상의 조건에서는 α - SiO_2 단결정 분말을 합성하기 위해서 최소 2시간의 수열 반응시간이 요구됐고, 안정된 결정상을 얻기 위해서는 3시간 이상의 수열 반응시간이 요

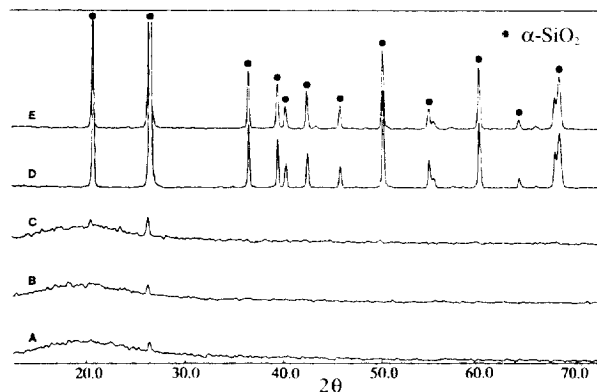


Fig. 1. XRD patterns of products formed with 0.5 wt% NaF using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at various reaction temperatures. (A: 250 $^{\circ}\text{C}$, B: 300 $^{\circ}\text{C}$, C: 350 $^{\circ}\text{C}$, D: 400 $^{\circ}\text{C}$, E: 450 $^{\circ}\text{C}$).

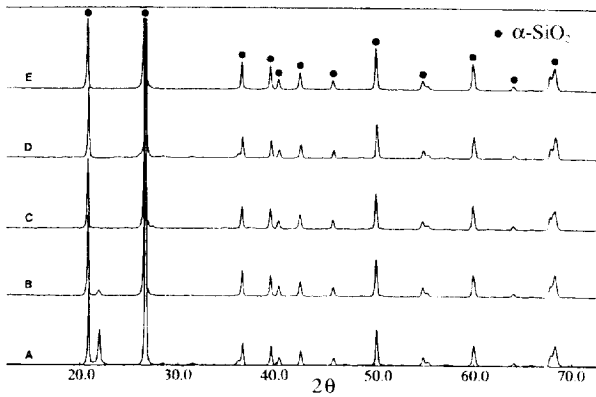


Fig. 2. XRD patterns of products formed with various reaction times using 0.5 wt% seed crystal powders for 0.5 wt% NaF at 450 °C.

(A: 1 h, B: 2 h, C: 3 h, D: 6 h, E: 10 h reaction).

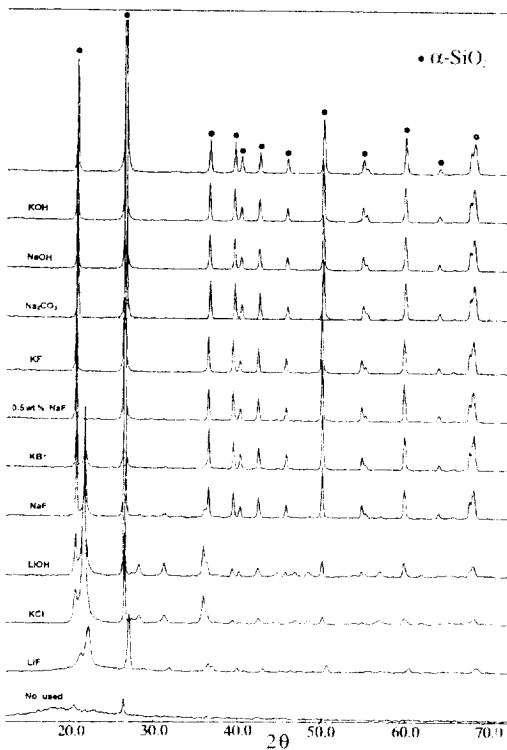


Fig. 3. XRD patterns of products formed with various types of 0.25 wt% mineralizers using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

구됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 수열합성에 요구되는 효과적인 광화제를 조사하고 선정하기 위한 실험결과로서 400 °C의 수열 반응온도에서 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF, LiOH, LiF, KBr, KCl과 같은 알칼리화 화합물을 대상으로 각각 0.25 wt% 첨가량에 대한 광화제의 효과 정도를 조사했다. 순수한 물에서 α -SiO₂의 용해도는 수열성장을 일으키기에는 너무나도 작은 값(0.1-0.3 wt%)을 갖는다는 사실이 알려져 있다[8]. 그러나 실험결과를 통해서 이상의 화합물을 광화제로 첨가했을 경우 영양제를 포함하고 있는 수용액의 용해도가 올라감으로서 단결정 분말 제조에 영향을 미친다는 사실을 알 수 있으며 화합물의 종류와 첨가량에 따라 광화제 효과의 정도는 다르게 나타날 수 있음을 보여주고 있다. 조사결과로부터 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF는 비

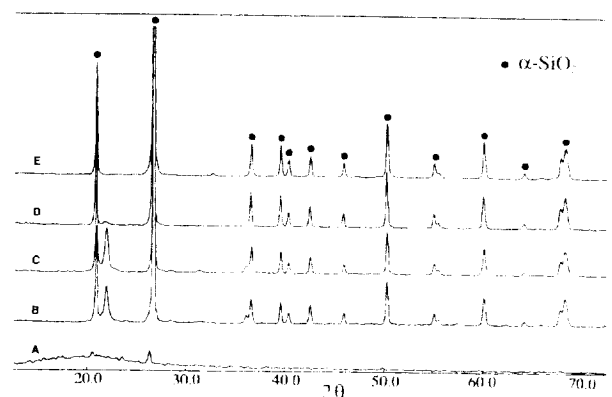


Fig. 4. XRD patterns of products formed with various concentration of mineralizers using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 350 °C.

(A: 0.5 wt% NaF, B: 1.0 wt% NaF, C: 2.0 wt% NaF, D: 3.0 wt% NaF, E: α -SiO₂ crystal powders).

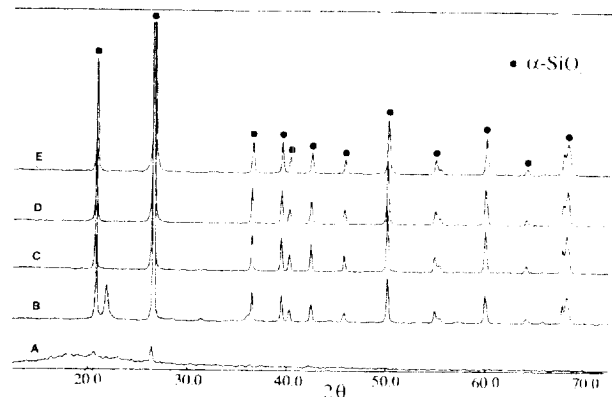


Fig. 5. XRD patterns of products formed with various concentration of mineralizers using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

(A: No used, B: 0.05 wt% KOH, C: 0.1 wt% KOH, D: 0.25 wt% KOH, E: α -SiO₂ crystal powders).

교적 미량의 첨가에도 불구하고 광화제로서 우수한 효과를 나타냈으며, 첨가량을 점차 3-5 wt%까지 증가시켜 보았을 때 NaF, KBr, KCl은 분말 수열합성시 좋은 광화제 효과로 나타났고, 반면에 LiOH, LiF 화합물은 첨가량을 증가시켜 보았지만 안정된 α -SiO₂ 결정상을 얻을 수 없었다. 따라서 광화제의 과다한 첨가는 합성분말의 순도를 떨어뜨릴 우려가 있는 등, 결코 바람직하다고 볼 수 없으므로 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말을 얻기에는 부적절하다고 판단된다.

Fig. 4와 5는 수열 반응온도가 각각 350 °C와 400 °C일 때, 첨가된 광화제의 농도변화에 따른 수열합성물의 XRD pattern이다. Fig. 4로부터 0.5 wt%의 종자결정을 첨가하고 3시간 동안 수열반응시킨 결과를 살펴보면 광화제를 첨가하지 않은 경우는 물론이고 0.5 wt%의 NaF를 광화제로 사용한 경우 전혀 결정성장이 일어나지 않았고, 1.0-2.0 wt%의 NaF를 사용한 경우 어느 정도의 결정성장이 유도됐으나 α -SiO₂ 단결정 분말을 합성하기 위해서는 3.0 wt%의 NaF가 광화제로서 요구됨을 알 수 있었다. Fig. 5로부터 0.5 wt%의 종자결정을 첨가하고 3시간 동안 수열반응시킨 결과를 살펴보면 광화제를 첨가하지 않은 경우 전혀 결정성장이 일어나지 않았고, 0.05 wt%의 KOH를 사용한 경우 어느 정도의 결정성장이 유도됐으며, α -SiO₂ 단결정 분말을 합성하기 위해서는 0.1 wt% 이상의 KOH가 광화제로서 요구됨을 알 수 있었다. 결정성장을 유도하기 위한 이같은 첨가량의

차이는 광화제의 종류에 따른 특성으로서 KOH의 경우 상당히 미량의 첨가로 우수한 광화제 효과를 기대할 수 있다. 이러한 실험결과는 분명히 용매로서 작용하고 있는 광화제 수용액의 종류와 농도가 수열공정을 특징지어 주고 있음을 보여주는 것이다. 이것은 평형에 관계된 Gibbs 자유에너지 변화($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)가 한 용매에서 다른 용매로 종류가 바뀔 때마다 달라지게 되는데 일정 온도, 일정 압력에서 상전이 엔탈피와 엔트로피가 각각 서로 다른 용매의 존재하에서 다른 값을 나타내기 때문에 용해도가 변하게 되고, 그 차이가 결정 형성을 위한 상전이에 영향을 미치기 때문이다.

한편 광화제 첨가량이 증가할수록 결정상으로 상변화가 일어난 것은 광화제의 첨가량이 작을 경우에는 성장속도가 수열반응이 진행되는 동안 크게 증가하지 못한 반면, 광화제 첨가량을 크게 증가시키면 α -SiO₂의 결정상으로 상변화가 용이하게 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 왜냐하면 평형상태에 있는 계는 최소의 Gibbs 자유에너지 변화값(ΔG)을 갖게 되는데, 만약 계가 최소값보다 큰 ΔG 값을 갖는다면 ΔG 를 줄일려는 방향으로 반응은 진행될 것이다. 따라서 결정화를 위한 추진력으로 ΔG 를 생각해 볼 수 있으며, 결정의 성장속도는 다른 관련 변수가 변하지 않는 한 단순히 증가하는 ΔG 의 함수가 되고, 용액내에서의 결정성장을 이상용액에 대한 평형 용질의 농도함으로서 기술하면 $\Delta G = RT \ln(C/C_e) \approx RT\Delta C/C_e = RT\sigma$ 이 된다. 여기서 $\Delta C = C - C_e$ 이고, $\Delta C/C_e = \sigma$ 는 상대 과포화도를 나타낸다[10]. 또한 결정화 초기 단계인 핵생성 단계는 용액 중의 작은 분자들이 무질서하게 서로 충돌해서 작은 응집체인 엠브리오(embryo)를 형성하는 과정으로서 과포화 용액내에서 용해된 용질은 대류성 물질전달에 의해 엠브리오라고 알려진 원자 또는 분자들의 작은 클러스터(cluster)가 형성된다. 안정한 핵을 형성하기 위해 엠브리오가 성장하려고 하는 가능성은 성장(growth)과 감쇄(decay)에 관계된 자유에너지의 변화 ΔG 에 의존하게 되므로 반경이 r 인 구형 엠브리오의 형성에 관련한 ΔG 는 r 값이 $r=0$ 에서 임계반경 r^* 까지 점점 증가하다가 다시 감소하게 된다. 이때 임계반경 r^* 는 계의 과포화도와 관계되는데, 상대 과포화도가 증가할수록 r^* 는 감소하게 되고, 따라서 핵형성이 유리해지게 되는 것이다[12]. 결국 광화제 첨가량의 증가는 상대 과포화도를 증가시키는 원인이 됐고, 이것은 다시 핵형성을 용이하게 만들므로서 결정성장 단계로의 전이를 쉽게 만들어준 원인이 됐다.

Fig. 6은 종자결정의 첨가량에 따른 수열합성물의 XRD pattern으로서 450 °C의 수열반응 온도에서 0.5 wt%의 NaF를 광화제로 사용해서 3시간 동안 수열 합성한 결과이다. 종자결정을 전혀 사용하지

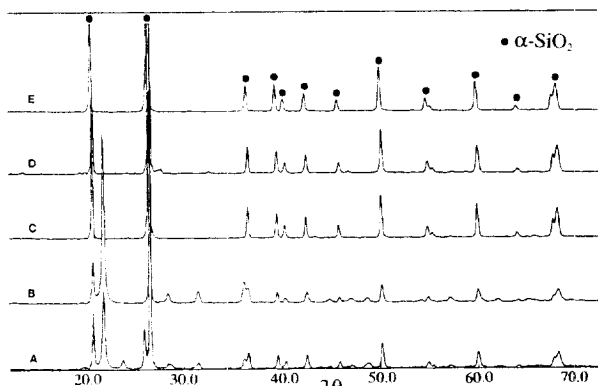


Fig. 6. XRD patterns of products formed with various concentration of seed crystal powders using 0.5 wt% NaF for 3 h reaction at 450 °C. (A: No used, B: 0.25 wt%, C: 0.5 wt%, D: 1.0 wt%, E: 1.5 wt% seed crystal powders).



Fig. 7. SEM micrographs of α -SiO₂ powders formed by the hydrothermal reaction using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C. (A: with 0.1 wt% KOH, B: with 1.0 wt% KOH).

않았거나 0.5 wt% 미만의 양을 사용할 경우 안정된 α -SiO₂ 결정상을 얻을 수 없었으며, α -SiO₂ 단결정 분말을 얻기 위해서는 영양제(nutrient)로서 사용한 무정형 실리카 10g에 대해 0.5 wt% 이상의 종자결정이 요구됨을 알 수 있었다. 이것은 종자결정 또는 다른 중심이 될만한 적당한 모체가 존재할 때, 계면 에너지가 감소하기 때문에 핵형성 속도가 증가함으로서 결정성장이 보다 유리하게 작용했기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7(A)는 0.1 wt% KOH를 광화제로 사용한 경우 400 °C의 온도에서 3시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 1-5 μ m 정도의 입자크기를 나타내고 있다. 반면에 Fig. 7(B)는 동일 조건에서 1.0 wt%KOH를 광화제로 사용한 경우 수열합성된 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 0.5-1 μ m 정도의 입자 크기를 나타냄으로서 광화제 첨가량이 증가함에 따라 결정 입자의 크기가 작아졌음을 알 수 있다.

Fig. 8(A)는 0.1 wt% NaOH를 광화제로 사용한 경우 400 °C의 온도에서 3시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 1-5 μ m 정도의 입자 크기를 나타내고 있다. 반면에 Fig. 8(B)는 동일한 조건하에서 0.1 wt% Na₂CO₃를 광화제로 사용한 경우 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 1-3 μ m 정도의 입자크기를 나타내고 있으며, 광화제의 첨가량이 동일했음에도 불구하고 입자의 크기와 결정형이 약간 다르게 보임을 알 수 있다.

Fig. 9는 0.8 wt% KF를 광화제로 사용한 경우 400 °C의 온도에서 3시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진으로서 입자의 크기가 1-3 μ m 정도의 입자크기를 나타내고 있다.



Fig. 8. SEM micrographs of α -SiO₂ powders formed by the hydrothermal reaction using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

(A: with 0.1 wt% NaOH, B: 0.1 wt% Na₂CO₃).



Fig. 9. SEM micrograph of α -SiO₂ powders formed with 0.8 wt% KF by the hydrothermal reaction using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

Fig. 10은 폐처리된 TEOS용액으로부터 알코올을 분해시켜서 제조한 무정형 실리카를 영양제로 사용하고 0.3 wt% KOH를 광화제로 사용한 경우 400 °C의 온도에서 0.3 wt%의 종자결정을 첨가하고, 3시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 SEM 사진이다. 입자의 크기가 2-3 μ m 정도의 입자크기를 나타내고 있다.

이상의 XRD와 SEM 분석결과로부터 광화제의 첨가량이 증가함에 따라 결정의 크기가 작아진 것은 용해도가 증가함으로서 상대 과

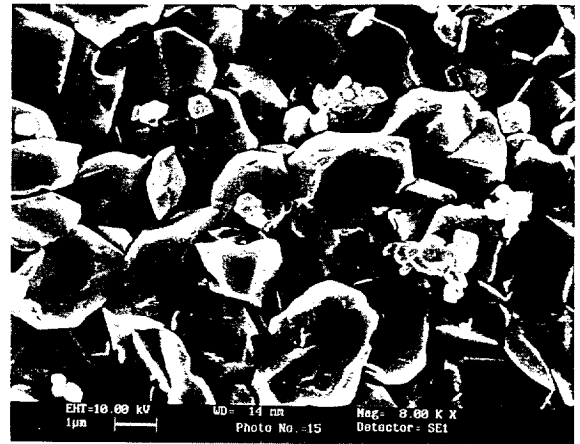


Fig. 10. SEM micrograph of α -SiO₂ powders formed from TEOS by the hydrothermal reaction with 0.3 wt% KOH using 0.3 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

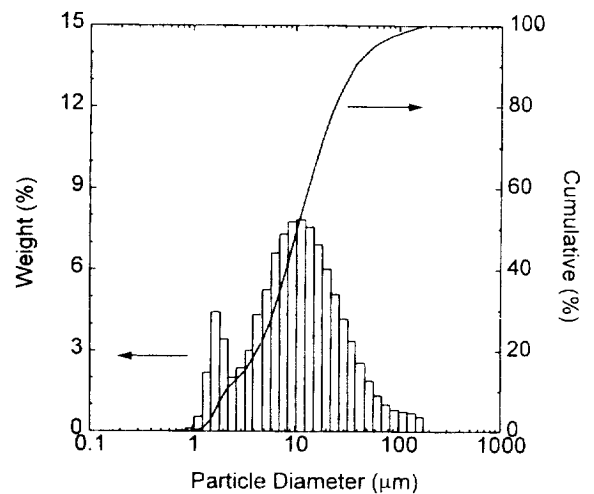


Fig. 11. Particle size distribution of α -SiO₂ powders formed with 1.5 wt% NaF using 0.5 wt% seed crystal powders for 6 h reaction at 450 °C.

포화도가 증가했기 때문이며, 광화제의 종류에 따라 결정형이 조금씩 다르게 보이는 것은 반응물질에 따라 용매와 용질 사이의 반응이 각기 서로 다른 배위결합, 수소결합과 같은 화학적 요인과 유전상수와 같은 정전기적 요소에 관계되는 비화학적 요인의 영향으로 추정할 뿐이다. 이러한 해석상의 어려움은 아직까지 초임계 영역에서의 수열합성 반응에 관한 정확한 열역학적 자료와 물성을 얻기가 사실상 기술적으로 어렵기 때문이다.

Fig. 11은 450 °C의 수열 반응온도에서 1.5 wt% NaF를 광화제로 첨가하고 6시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포를 나타낸 적산곡선이다. 분석결과로부터 중량 평균입경이 1.68 μ m를 중심으로 분포한 미립자와 중량 평균입경이 10.45 μ m를 중심으로 분포한 이중형(bimodal)의 입도분포를 나타냈다. Fig. 12는 400 °C의 수열 반응온도에서 0.1 wt% NaOH를 광화제로 첨가하고 3시간 동안 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포를 나타낸 적산곡선이다. 분석결과로부터 중량 평균입경이 1.12 μ m를 중심으로 분포한 미립자와 중량 평균입경이 4.79 μ m를 중심으로 분포한 이중형(bimodal)의 입도분포를 나타내고 있으며, 이러한 결과는 Fig. 8(A)의 SEM 사진을 통해 나타난 결정의 입자크기와 입도분포가 잘 일치하고 있음

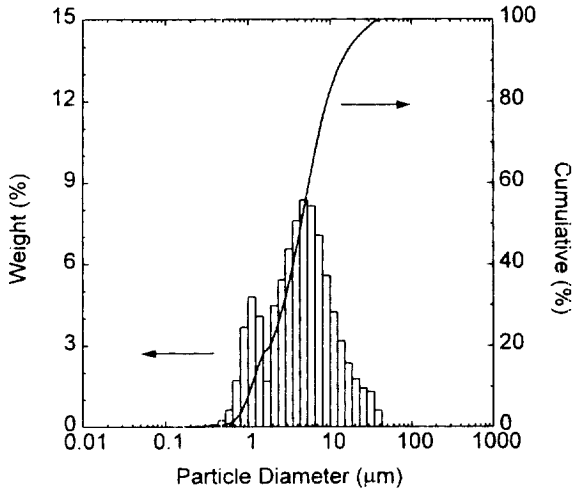


Fig. 12. Particle size distribution of α -SiO₂ powders formed with 0.1 wt% NaOH using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

을 알 수 있다. 한편, 핵생성과 결정성장이 잇달아 일어나는 결정화 과정을 통해 수열합성된 결정분말의 입도분포가 이중형으로 나타나는 현상은 핵생성 과정을 거쳐 형성된 단분산 입자계가 결정성장 과정에서 확산을 통한 성장기질의 물질전달이 원활히 이루어지면서 성장한 대다수의 입자군과 성장기질의 물질전달이 국부적으로 잘 이루어지지 못함으로서 더 이상 결정성장이 이루어지지 않은 일부의 입자군이 대조를 보였기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 13은 Fig. 3의 결과를 통해 광화제로서 효과가 좋다고 판정된 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF를 각각 0.25 wt% 사용하고, 모두 400 °C에서 0.5 wt% 종자결정 존재하에서 3시간 동안 고온 수용액으로부터 수열합성한 분말과 고품질 α -SiO₂ 단결정 표준분말의 Raman 스펙트럼을 조사한 결과이다. 분석결과를 비교해 볼 때, 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말의 스펙트럼에서 나타나는 450-500 cm⁻¹에서의 크고 예리하게 편극화된 봉우리와 210 cm⁻¹ 나타나는 폭이 넓고 약한 봉우리는 무정형 실리카에서는 찾아볼 수 없는 것으로서 잘 발달된 α -SiO₂ 단결정들은 450-500 cm⁻¹에서 강하고 날카로운 봉우리를 나타낸다. 따라서 상기 광화제를 사용하여 수열합성시켰을 경우 고품질 α -SiO₂ 단결정으로의 상전이가 완전히 일어났으며, 제조하고자 하는 표준물질인 α -SiO₂ 단결정 분말과 동일한 결정구조를 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 14는 광화제로 0.5 wt% KOH를 첨가하고, 각각 다른 수열 반응온도에서 3시간 동안 수열합성한 단결정 분말의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 조사한 결과로서, 표준물질인 고품질 α -SiO₂ 단결정의 경우 1100 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 700 cm⁻¹, 500 cm⁻¹ 부근에서 주요 흡수 스펙트럼이 나타난다. 이를 기준으로 비교해서 살펴볼 때, 무정형 실리카와 200 °C에서 수열합성된 분말은 표준 물질이 갖는 흡수 스펙트럼의 특성을 나타내지 못한 반면에, 수열 반응온도 300 °C 이상에서 수열합성된 분말은 모두 양질의 α -SiO₂ 단결정과 동일한 흡수 스펙트럼을 나타냄으로서 동일한 성분의 결정구조를 갖는다는 사실을 알 수 있으며, 반응온도가 올라감에 따라 무정형 실리카로부터 α -SiO₂ 단결정으로의 상전이가 일어남을 알 수 있다. 이같은 Fig. 12와 13의 Raman과 FT-IR 스펙트럼 조사는 제조분말의 분자 및 결정구조에 관한 정보를 얻기 위한 것으로서 결정구조의 조그만 변화에도 결정의 진동 스펙트럼은 영향을 받게 된다. 따라서 결정구조의 단거리 질서에 민감하다고 알려진 IR 분석과 중간 또는 장거리 질서에 민감하다고 알려진 Raman 분석은 수열합성된 제조분말의 결정상과

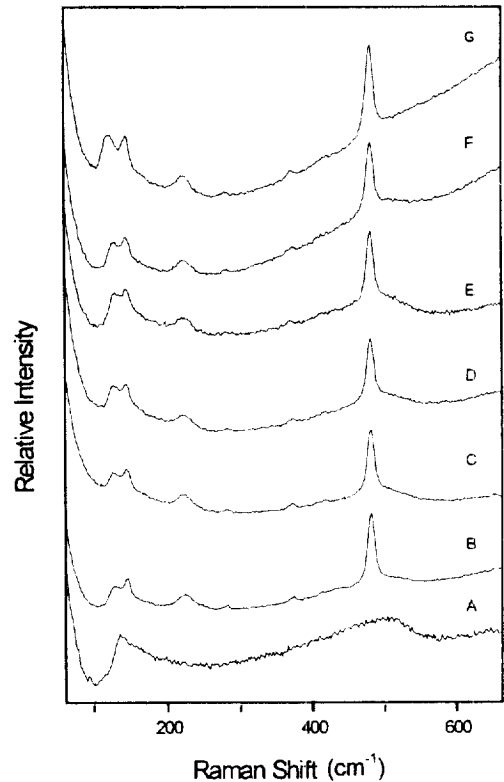


Fig. 13. Raman spectra of α -SiO₂ powders formed with various types of mineralizers using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at 400 °C.

(A: amorphous silica, B: 0.25 wt% NaF, C: 0.25 wt% KF, D: 0.25 wt% Na₂CO₃, E: 0.25 wt% NaOH, F: 0.25 wt% KOH, G: α -SiO₂ crystal powders).

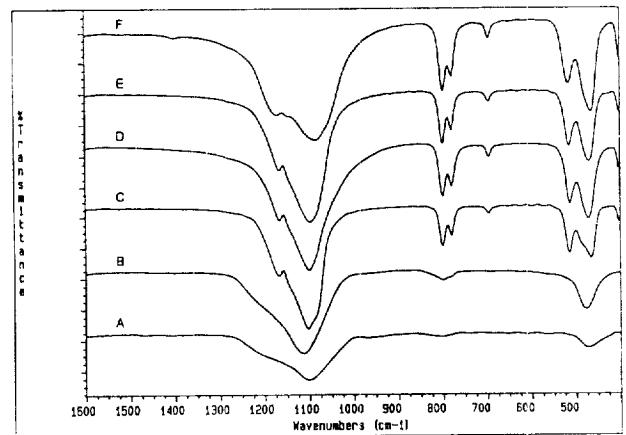


Fig. 14. FT-IR spectra of products formed with 0.5 wt% KOH using 0.5 wt% seed crystal powders for 3 h reaction at various reaction temperatures.

(A: amorphous silica, B: 200 °C, C: 300 °C, D: 350 °C, E: 400 °C, F: α -SiO₂ crystal powders).

결정구조에 대한 특성을 잘 보여주는 것으로서 고온 수용액으로부터 수열합성된 분말의 스펙트럼과 표준물질인 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말의 스펙트럼을 비교하여 볼 때, 제조된 분말이 양질의 α -SiO₂ 단결정 분말임을 확인할 수가 있다.

한편 반응압력이 수열 생성물에 미치는 영향을 조사해 본 결과

100-300 atm 범위에서는 압력변화에 따른 별다른 영향을 찾아볼 수 없었고, 폐처리되고 있는 TEOS 용액을 재처리해서 얻은 무정형 실리카를 영양제로 사용해서 수열합성한 경우에 Fig. 10의 SEM 사진과 같이 α -SiO₂ 단결정 분말을 제조함으로써 재활용이 충분히 가능함을 알 수 있었다.

이상의 분말 수열합성 공정에 관한 실험결과를 통해서 양질의 α -SiO₂ 단결정 분말의 제조조건을 찾아냈고, 광화제로서 비교적 우수한 효과를 나타낸 몇 가지 알칼리 화합물과 할라이드 화합물을 알아냈다. 또한 광화제의 종류, 수열 반응온도, 광화제와 종자결정의 첨가량이 단결정 분말의 제조조건에 큰 영향을 미친다는 사실과 제조조건에 따라 단결정 분말의 입도분포도 다르게 나타났음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

수열합성 공정을 통해 입도가 1-10 μ m 정도의 범위내에 존재하는 미세하고 균일한 입도분포를 갖는 고품질 α -SiO₂ 단결정 분말을 제조할 수 있었고, 폐처리된 TEOS 용액을 재처리하여 α -SiO₂ 단결정 분말 제조용으로 재활용될 수 있음을 확인하였으며, 고온 수용액을 이용한 제조조건은 수열 반응온도, 반응시간, 광화제의 종류와 농도, 종자결정의 첨가량에 크게 영향을 받았다.

(1) α -SiO₂ 단결정 분말 제조를 위한 최적 광화제 선정 실험을 통해 KOH, NaOH, Na₂CO₃, KF, NaF가 광화제로서 우수한 효과를 나타냈다.

(2) α -SiO₂ 단결정 분말 제조를 위해 요구되는 최저의 수열 반응온도는 광화제 종류와 첨가량에 따라 다르게 나타났고, 300-350 °C 범위가 비교적 미량의 광화제를 사용해서 단결정 분말을 합성할 수 있는 최저의 반응온도임을 알 수 있었다.

(3) α -SiO₂ 단결정 분말 제조를 위해 요구되는 최소의 광화제 농도는 400 °C의 수열 반응온도에서 KOH를 광화제로 사용했을 경우 0.1 wt%였으며, NaF를 사용했을 경우에는 0.5 wt%의 첨가가 요구됐다.

(4) α -SiO₂ 단결정 분말 제조를 위해 요구되는 종자결정의 최소 요구량은 광화제 종류별로 차이는 있지만, 안정된 결정상을 얻기 위한 0.5 wt% 이상의 첨가시 전량을 단결정 분말로 합성할 수 있었다.

(5) α -SiO₂ 단결정 분말 제조를 위해 요구되는 반응시간은 최소 2시간 정도로 나타났으나, 안정된 결정상을 위해서는 3시간 이상의 수열 반응시간이 요구됐다.

(6) 수열합성한 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도는 광화제 종류와 첨가량 및 반응시간에 의존함을 알아냈고, 400 °C에서 NaOH를 광화제로 사용해서 3시간 동안 수열반응시켜 중량 평균입경이 4.79 μ m인 단결정 분말과 NaF를 광화제로 사용해서 6시간 동안 수열반응시켜 중량 평균입경이 10.45 μ m인 단결정 분말을 합성할 수 있었다.

참고문헌

1. Ichinose, N.: "Introduction to Fine Ceramics", Ohmsha, Tokyo, 4(1983).
2. 鹽寄忠: "新・壓電材料の製造と應用", シーエムシー, 東京, 57 (1987).
3. 堂山 昌男 編: "單結晶 製造と展望", 内田老鶴圃, 東京, 113(1990).
4. Ikeda, T.: "Fundamentals of Piezoelectricity", Oxford Univ. Press, New York, 213(1990).
5. William, J. D.: *Ceramic Bulletin*, **67**(10), 1673(1988).
6. 大川章哉: "應用物理學選書 2-結晶成長", 裳華房, 東京, 12(1977).
7. Wold, A. and Dwight, K.: "Solid State Chemistry", Chapman & Hall, New York, 83(1993).
8. Byrappa, K.: "Handbook of Crystal Growth Vol. 2-Hydrothermal Growth of Crystals", North Holland, Amsterdam, 465(1994).
9. Chernov, A. A.: "Modern Crystallography III", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 380(1984).
10. Brice, J. C.: "Crystal Growth Processes", John Wiley and Sons, New York, 194(1986).
11. Laudise, R. A. and Ballman, A. A.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1396(1961).
12. Elwell, D. and Sceel, H. J.: "Crystal Growth from High Temperature Solution", Academic Press, New York, 139(1975).
13. Sakka, S. and Keefer, K. D.: "Better Ceramics through Chemistry", eds. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R.: North-Holland, New York, 585(1984).
14. Burtrand, I. L. and Edward, J. A. Pope: "Chemical Processing of Ceramics", Marcel Dekker, New York, 78(1994).
15. Yoon, H. S., Park, H. S. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**(4), 557(1994).
16. Nogami, M. and Moriya, Y.: *J. Non-Crystalline Solids*, **37**, 191 (1980).