

α -SiO₂ 분말의 수열 결정화 특성

이기정 · 서경원[†]

이주대학교 화학 · 생물공학부
(1996년 12월 31일 접수, 1997년 7월 18일 채택)

Characteristics on Hydrothermal Crystallization of α -SiO₂ Powders

Kee Jeung Lee and Kyung Won Seo[†]

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou Univ., Suwon 442-749, Korea
(Received 31 December 1996; accepted 18 July 1997)

요 약

250-450 °C에서 3시간 동안의 수열반응을 통해 1-10 μ m의 평균입경을 갖는 능면체 모양의 α -SiO₂(α -quartz) 단결정 분말을 제조하였다. 실험결과 광화제 농도를 증가시켜 결정성장이 시작되는 수열합성온도를 낮출 수 있었으며, 입자의 크기가 작고 입도분포의 폭이 좁은 분말을 얻을 수 있었다. 한편, 성장기질의 농도나 반응시간을 증가시키면 입자의 크기가 크며 입도분포의 폭이 넓은 분말을 얻을 수 있었다. 또한 반응온도가 증가하면 핵생성이나 결정성장이 모두 빨라지고 입자의 크기도 커짐을 알 수 있었다. 위의 내용을 총괄적으로 표현하기 위하여 결정화 특성을 해석함으로써 평균입경(S)에 관한 특성방정식, $S \approx 1.57 \exp(-E_a/RT) \cdot t^{0.11} \cdot C_M^{-0.33} \cdot C_N^{0.22} \cdot C_S^{0.08}$ 를 제안할 수 있었으며, 이 식에서 활성화에너지(E_a)는 8.15 kJ/gmolK였다.

Abstract—Powders of crystalline α -SiO₂(α -quartz), having the mean particle size of 1-10 μ m with shapes of rhombohedron, were prepared by hydrothermal synthesis in the temperature range of 250-450 °C for a 3 h reaction. The reaction temperature could be reduced as the concentration of a mineralizer increased. Experimental results showed that the particle size became smaller with its narrow distribution as the concentration of a mineralizer increased. However, the particle size became larger with its wide distribution as the concentration of nutrients and the reaction temperature increased. Both of the nucleation and the crystal growth rate also became faster and the particle size became larger as the reaction temperature increased. The above results were expressed as a characteristic equation for the weight mean particle diameter(S) of synthetic powders, such as $S \approx 1.57 \exp(-E_a/RT) \cdot t^{0.11} \cdot C_M^{-0.33} \cdot C_N^{0.22} \cdot C_S^{0.08}$ with the activation energy, E_a , was 8.15 kJ/gmolK.

Key words: α -Quartz Powders, Hydrothermal Synthesis, Crystal Growth Rate, Characteristic Equation

1. 서 론

신소재 중에서도 산화물 분말을 원료로 하는 파인 세라믹스는 그 재질이 다양하고, 열적 기능, 기계적 기능, 전기 · 전자적 기능, 광학적 기능, 생물학적 기능, 에너지 관련 기능 등과 같은 기능적 특성을 갖고 있어서 광범위한 범위에 걸쳐 사용되고 있으며, 응용성이 확대되고 있다[1-5].

특히 전기 · 전자 · 통신 · 반도체 산업과 같은 첨단분야의 핵심소재로 이용되는 세라믹스 원료는 99.9% 이상의 순도와 화학적 균질성 및 특정한 용도에 맞는 원료분말의 입자크기, 모양, 입도분포 등이 절대적으로 요구되고 있기 때문에 이들을 가장 잘 제어할 수 있는 제조기술이 필요하다. 따라서 최근 미세 원료분말을 제조하기 위한 한 가지 방법으로서 압전 · 자기 · 광학 · 세라믹 분야에서 고품질 소재 개발을 목적으로 수열합성법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-12].

수열합성법은 초임계 또는 아임계 상태의 고온 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법[13, 14]으로서 사용되는 반응장치가 비교적 간단하고, 손쉬운 1단계 수열공정만을 거쳐 균일한 입도분포를 갖는 고순도 단결정 산화물을 합성할 수 있다는 사실이 본 연구진의 선행연구들을 통해 이미 확인된 바 있다[15-20]. 특히 하소 및 소결과정이 필요한 고상법에 비해 비교적 낮은 온도(100-500 °C)에서도 좁은 입도분포를 갖는 미세분말을 얻을 수가 있었다. 그러나 선행된 연구에서는 핵생성 및 결정성장 반응과 관련하여 현상론적인 측면에서 결정화 특성을 해석하지는 못했다. 단지 수열합성법을 통해 반응온도, 반응압력, 용질의 농도, 용매의 농도, 종자결정의 첨가량과 같은 열역학 변수와 첨가제의 조절이 가능하기 때문에 이를 이용하여 결정화 반응의 제어가 충분히 가능함을 제시해 주었다.

따라서 본 연구는 광디스크 또는 광화이버와 같은 광통신 소재에 사용되고 있는 고품질 석영글라스의 원료물질인 고순도 α -SiO₂ 단

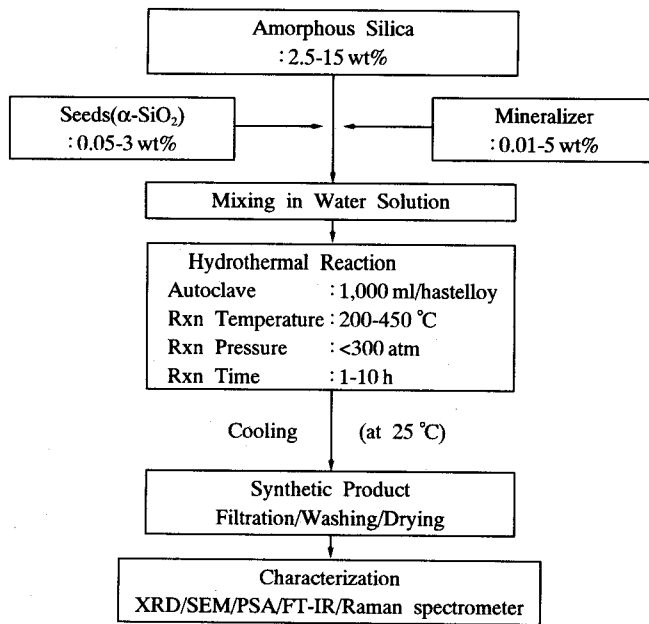


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

결정 분말을 수열합성법을 이용하여 제조하고, 결정화 특성에 영향을 미치는 반응인자들을 조절함으로써 합성분말의 입자크기와 입도 분포를 제어하고자 하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실험방법 및 장치

2-1. α -SiO₂ 단결정 분말의 수열합성

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 α -SiO₂ 단결정 분말을 제조하였으며 그 제조과정을 Fig. 1에 보였다. 특급 시약용 무정형 실리카(amorphous silica, Sigma社)를 성장기질인 영양제(nutrient)로 사용했으며, 입도분포 범위가 0.1-30 μ m이고, 평균입경이 1.7 μ m인 단분산 형태의 고순도(99.9%) α -SiO₂ 단결정 분말을 성장모체인 종자결정(seed crystal)으로 사용했다. 또한 수열용액의 용해도를 증가시키기 위하여 KOH, NaOH, Na₂CO₃, LiOH, KF, NaF, LiF, KCl, NaCl, LiCl 및 KBr 등과 같은 알칼리 수산화물과 알칼리 할로젠 화합물을 광화제(mineralizer)로 첨가하여 그 효과와 적정 요구량을 조사했다. 수열반응을 위하여 용적이 1,000 ml이고, 부식에 잘 견딜 수 있는 hastelloy 재질의 고압반응기(autoclave)를 사용했다.

α -SiO₂ 단결정 분말 제조시 반응온도, 반응시간, 광화제 농도 및 종자결정의 첨가량이 결정화 반응과 합성분말의 입자크기 및 입도분포에 미치는 영향을 조사하기 위해 고압반응기에 무정형 실리카(5-30 g)와 종자결정(0.1-6 eg)을 0.01-0.6의 비율(종자/영양제)로 투입하고, 100-300 ml의 증류수를 고압반응기에 충전시킨 다음 0.01-5 wt%의 광화제를 첨가한 후 200-450 °C의 온도범위에서 0-24시간 동안 수열합성실험을 수행하였다.

수열합성된 분말은 초음파 세척기를 이용하여 충분히 반복 세척한 다음 여과(filtration)하였다. 여과된 합성분말은 건조시 분말의 응집현상을 방지하기 위해 동결건조기를 이용하여 완전히 건조시킨 후, XRD, SEM 및 PSA(Particle Size Analyzer)를 이용하여 물성특성을 조사하였다.

2-2. 제조 분말의 특성분석

2-2-1. X선 회절분석

수열합성된 분말의 결정상태를 살펴보기 위하여 X-Ray Diffracto-

Table 1. Summary of experimental results at different hydrothermal conditions (reaction temperature: ≤ 400 °C, reaction time: ≤ 3 h)

Type of mineralizer	Concentration of mineralizer(wt%)	Hydrothermal synthesis(O, X)	Mean particle diameter(μ m)
KOH	≥ 0.075	O	1.5-5
NaOH	≥ 0.1	O	2-10
Na ₂ CO ₃	≥ 0.1	O	2-10
KF	≥ 0.1	O	2-5
NaF	≥ 0.6	O	2-10
NaCl	≥ 0.65	O	2-9
KBr	≥ 3.0	O	-3.5
KCl	≥ 3.0	O	-3.5
LiOH	≤ 3.0	X	-
LiF	≤ 3.0	X	-
LiCl	≤ 3.0	X	-

meter(XRD, Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며, 분석조건이 CuK α radiation, 40 kV, 20 mA, scanning speed: 10 deg/min, X선 회절 각 변화 2 θ : 0-80°인 상태에서 합성물의 결정상을 확인하였다.

2-2-2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형, 입도 및 분포상태를 SEM(Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 가속전압이 10-20 kV인 상태에서 5,000-10,000배의 배율로 관찰하였다.

2-2-3. 입도분석

수열합성물의 입도분포와 중량 평균입경을 조사하기 위해 레이저 빔의 광산란 원리를 이용한 Particle Size Analyzer(PSA, Malvern, Master Sizer)를 사용하였으며, 측정범위는 0.05-550 μ m 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수열합성 조건조사

3-1-1. 반응온도, 반응시간 및 광화제 농도

5 wt%의 무정형 실리카에 0.5 wt%의 종자결정을 첨가한 후 광화제의 첨가량을 서로 다르게 한 실험으로부터 얻은 반응물을 XRD로 분석한 결과 Table 1에 제시한 바와 같이 α -SiO₂ 단결정 분말의 수열합성이 가능한 반응조건을 찾아낼 수 있었다. 또한 PSA를 이용한 분석결과 합성된 결정 분말의 입자크기는 반응조건에 따라 차이는 있었지만 평균입경의 크기가 1-10 μ m로 조사됐다.

Table 1의 '광화제 농도' 열에서 볼 수 있듯이 KOH, Na₂CO₃, NaOH, KF의 첨가량이 미량(0.1 wt%미만)임에도 불구하고 α -SiO₂ 결정분말이 합성되는 것으로 보아 이들이 우수한 광화제임을 알 수 있다. 이는 분말제조에 사용된 광화제들이 칼륨과 나트륨계의 이온성 결정들로 KOH(NaOH, Na₂CO₃) > KF(NaF > NaCl) > KBr > KCl과 같이 산도(acidity)가 1인 강알칼리성 화합물(KOH 또는 NaOH)일수록 이온화도(degree of ionization)가 증가하게 되고, 미량의 첨가에도 SiO₂의 고리구조를 하고 있는 실리카의 가교산소(-O-)가 음이온(OH⁻ 또는 F⁻)에 의해 충분히 전리됨으로서 핵생성에 필요한 과포화도를 얻을 수 있기 때문이다.

3-1-2. 반응온도와 광화제의 농도관계

반응온도와 광화제 농도에 관한 최적 합성조건을 조사하기 위해 5 wt%의 영양제에 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하고 광화제 효과가 우수한 것으로 판정된 KOH의 첨가량을 변화시키면서 3시간 동안 여러 반응온도에서 수열합성시킨 결과 Fig. 2에 보인 바와 같이 수열합성 가능영역을 얻을 수 있었다. Fig. 2에서 실선으로 그려진 곡선의 상부영역에 해당하는 수열조건에서는 안정된 α -SiO₂ 결정상

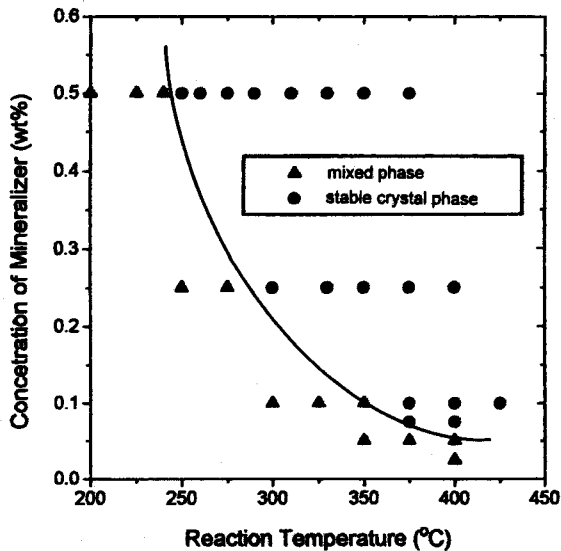


Fig. 2. Relation of reaction temperature vs. concentration of a mineralizer (using 0.25 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction).

이 얻어진 반면에 곡선의 하부영역에 해당하는 수열조건에서는 결정화 반응이 완전히 일어나지 못함으로써 α -SiO₂ 단결정 분말을 얻을 수 없었다. Fig. 2의 실험결과를 α -SiO₂의 수열합성에 요구되는 최적의 반응온도와 광화제의 적정 첨가량을 결정해 주는 지표로서 이로부터 광화제 농도가 증가할수록 수열합성에 요구되는 반응온도가

400 °C 이상에서 250 °C 정도까지 낮아짐을 알 수 있다. 즉 반응온도가 내려가면 핵생성에 필요한 용해도를 얻을 수 없게 되지만 광화제 첨가량을 증가시킬 경우 성장기질의 용해도가 증가하게 됨으로서 핵생성에 필요한 과포화 상태가 조성되고, 이를 통해 결정화 반응이 일어나기 때문이다.

3-2. 결정화 특성조사

3-2-1. 핵생성 반응

Fig. 3(A)와 3(B)는 핵생성 반응의 특성을 조사하기 위해 α -SiO₂의 결정상으로 상전이가 완전히 일어나지 않은 합성물의 결정특성을 관찰한 SEM 사진들이다. 합성물은 5 wt%의 영양제에 0.5 wt%의 NaCl과 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하여 350 °C와 400 °C에서 각각 3시간 동안 수열반응시켜 얻은 분말이다. Fig. 3(A)는 350 °C에서 반응시켜 얻은 합성분말의 SEM 사진으로 이로부터 핵생성 과정에서 성장기질의 단위체들이 충돌반응에 의해 구형의 클러스터(cluster)를 형성하며, 이를 구성하고 있는 미립단위체들이 성장한 수십에서 수백 나노미터(nm) 크기의 초미립 결정입자들이 서로 엉켜서 여러 개의 집합체를 형성하고 있다는 사실을 추론할 수 있다. Fig. 3(B)는 400 °C에서 수열반응시킨 수열합성물의 SEM 사진으로 역시 결정화 반응이 완전히 진행되지 못한 상태의 합성분말의 특성을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 3(B)의 사진에서는 3(A)의 사진에서 찾아볼 수 없었던 결정입자로 연결된 사슬모양의 띠가 마치 구형 클러스터의 일부분으로부터 떨어져 나온 것과 같은 형상이 곳곳에 산재해 있음을 볼 수 있다. 이같이 사슬모양의 띠와 판상의 입자들은 결정성장의 초기 단계에서 형성되는 것으로 결정화 과정을 통해 초미립 결정들의 집합체로 보여지는 구형 클러스터를 이루고 있다가 일정크기로 성장하게 되면 표면에너지가 큰 결정면들이 생기게 되고, 이로 인한 결정 상호간의 반발력 때문에 독립된 결정으로 떨어져 나오는 것으로 추정된다.

한편, Fig. 4의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 400 °C에서 0.65 wt% NaCl을 광화제로 사용함으로써 동일조건에서 0.5 wt% NaCl을 사용해서 α -SiO₂ 단결정 분말을 얻지 못한 Fig. 3(B)의 경우와는 달리 PSA 분석결과 중량 평균입경이 2.81 μ m인 안정된 α -SiO₂ 결정 분말을 얻을 수 있었다. 또한 Fig. 3(B)와 Fig. 4를 비교해 본 결과 반응온도가 일정할 때 광화제 농도를 증가시키게 되면 안정된 결정상을 갖는 α -SiO₂ 결정 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3-2-2. 반응온도와 결정면의 발달

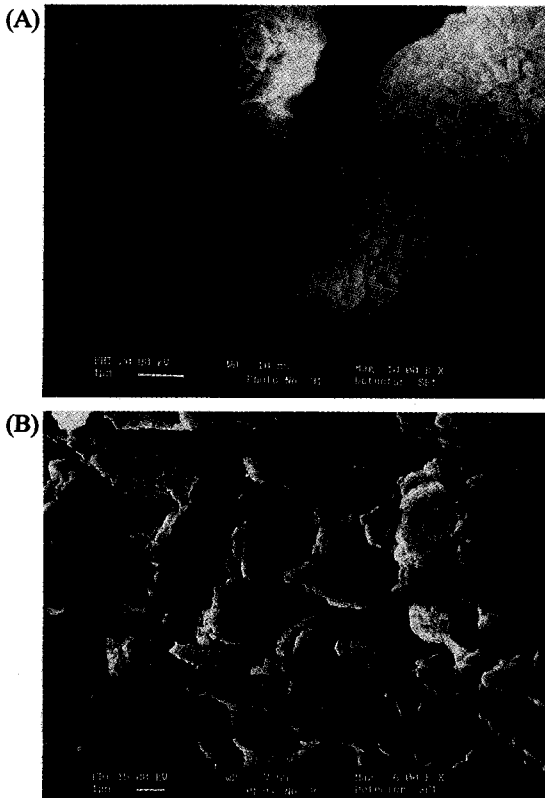


Fig. 3. SEM micrographs of synthetic powders formed by the hydrothermal reaction using 0.5 wt% NaCl with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction. (A: at 350 °C, B: at 400 °C)

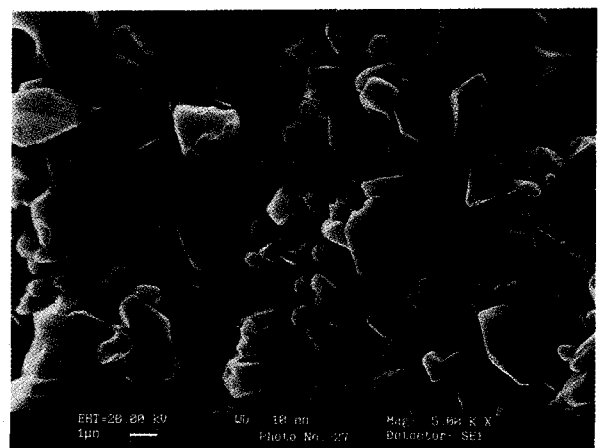


Fig. 4. SEM micrograph of synthetic powders formed by the hydrothermal reaction using 0.65 wt% NaCl with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction at 400 °C.

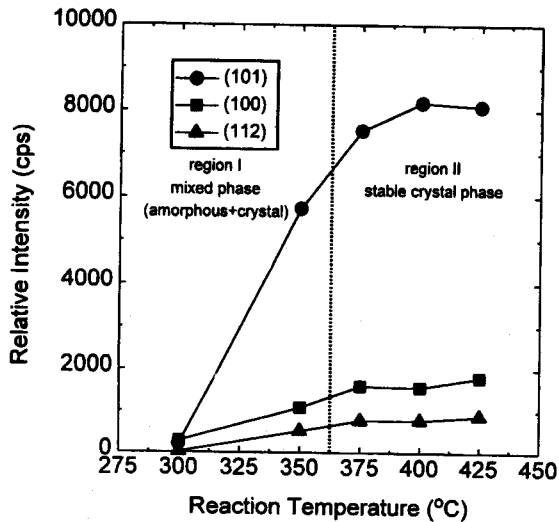


Fig. 5. Relative intensity changes of the major crystal planes at various reaction temperatures using 0.1 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction.

반응온도가 증가함에 따라 α - SiO_2 단결정 분말의 결정면이 어떻게 발달하는가를 조사하기 위해 여러 반응온도에서 5 wt%의 영양제에 0.1 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하여 3시간 동안 반응시킨 수열생성물의 X선 회절강도 변화를 Fig. 5에 보였다. 조사대상은 α - SiO_2 의 결정성을 대표하는 (101)면, (100)면, (112)면을 택했다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 α - SiO_2 의 주요 결정면에 대한 X선 회절강도의 값은 상대면의 발달과 더불어 반응온도에 따라 점차적으로 증가하였다. 즉 350 °C 이상의 반응온도에서는 결정면이 잘 발달된 α - SiO_2 결정이 얻어진 반면에 350 °C 이하의 반응온도에서는 결정면이 완전히 발달하지 못한 불안정한 결정상이 얻어졌다. 또한 350 °C까지는 온도가 증가함에 따라 결정면의 발달이 빠르게 진행되었으나 350 °C 이상에서 수열합성된 α - SiO_2 의 주요 결정면에 대한 X선 회절강도의 값은 큰 차이를 보이지 않았다. 이같은 현상은 반응온도가 높아질수록 성장용액내에 존재하는 분자나 이온들의 이동도가 증가함으로써 충돌반응에 의한 핵생성 속도가 빨라지고, 결정성장 속도도 아울러 증가하기 때문에 결정면의 발달이 빠르게 진행된 것으로 볼 수 있다. 그러나 350 °C 이상의 온도에서는 온도상승에 따른 물질전달 속도가 증가하여 결정의 크기만 커질 뿐 더 이상의 결정면 발달은 일어나지 않았다. 즉 핵생성에 필요한 초기 과포화도가

클 경우 성장용액은 높은 에너지 상태에 있기 때문에 이 에너지를 빨리 저하시키기 위한 반작용으로 표면에너지가 큰 (101)면이 가장 빨리 발달하게 된다. 이때 가능한 한 에너지를 크게 하기 위해 (100)면과 (112)면의 발달도 동시에 이루어지면서 큰 결정형상으로 성장하게 된다. 그러나 반응온도가 낮을 경우 초기 과포화도가 낮기 때문에 소수의 결정핵으로부터 표면에너지가 상대적으로 낮은 (100) 또는 (112)면과 그 외의 비교적 작은 면들이 서서히 발달하게 된다.

한편, 선행연구[18]에서 밝혔듯이 0.1 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 사용하여 400 °C에서 30분 이상 반응시킬 경우 결정면이 잘 발달된 α - SiO_2 결정을 얻을 수 있었던 반면에 30분 이하의 반응에서는 결정면이 완전히 발달하지 못한 불안정한 결정상을 얻었다. 이는 결정성장이 일어나기 시작하는 반응초기 30분 동안에 결정면이 충분히 발달하며 그 이상의 반응에서는 시간이 지남에 따라 균일한 결정성장만 일어날 뿐 더 이상 특정 방향으로의 결정면 발달은 일어나지 않기 때문이다. 0.1 wt%의 KOH를 사용하여 350 °C에서 3시간 동안 반응시켰을 경우 종자결정의 비율(종자/영양제)이 0.01 이상인 경우에는 α - SiO_2 결정이 얻어진 반면에 종자결정의 비율(종자/영양제)이 0.01 이하인 경우에는 결정면이 완전히 발달하지 못한 불안정한 결정상이 얻어졌다는 사실도 선행연구[18]에서 밝혔다. 즉 α - SiO_2 결정이 생성되기 위해서 필요한 종자결정의 양은 종자결정의 비율(종자/영양제)이 0.01 이상이면 된다.

3-3. 수열반응에 의한 입도특성

3-3-1. 입도분포에 미치는 반응온도의 영향

5 wt%의 영양제에 0.25 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하고, 각각 300 °C, 350 °C 및 400 °C에서 3시간 동안 수열합성시킨 α - SiO_2 단결정 분말의 입도분포를 Fig. 6에 보였다. PSA 분석결과 300 °C에서 합성한 α - SiO_2 분말의 경우 중량 평균입경이 1.77 μm , 350 °C에서 합성한 경우 1.94 μm 그리고 400 °C에서 합성한 경우 3.22 μm 로 각각 조사되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 입도분포 곡선이 오른쪽으로 점차 이동하면서 폭이 좁은 단분산 입자계의 입도분포 특성을 보였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 수열용액 내에 존재하는 분자나 이온들의 이동도가 증가하게 되고, 상대적으로 핵생성 속도보다는 결정성장 속도가 증가하여 결정성장이 빠르게 진행되면서 결정입자의 크기가 커졌기 때문이다.

3-3-2. 입도분포에 미치는 광화제의 영향

Fig. 7은 5 wt%의 영양제에 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하고, KOH를 0.1 wt%, 0.25 wt%와 0.8 wt%로 각각 첨가하여 400 °C에서

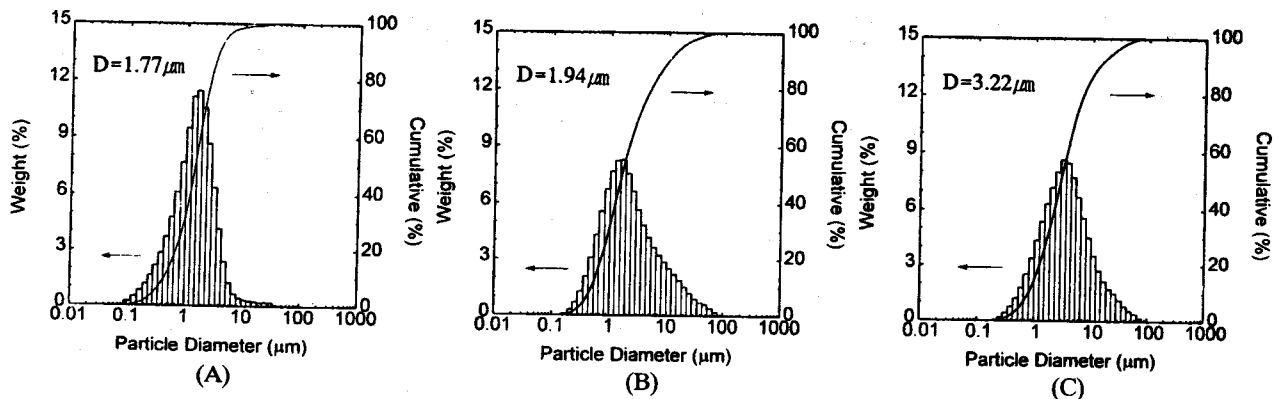


Fig. 6. Particle size distributions of α - SiO_2 powders formed at various reaction temperatures using 0.25 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction.
(A: at 300 °C, B: at 350 °C, C: at 400 °C)

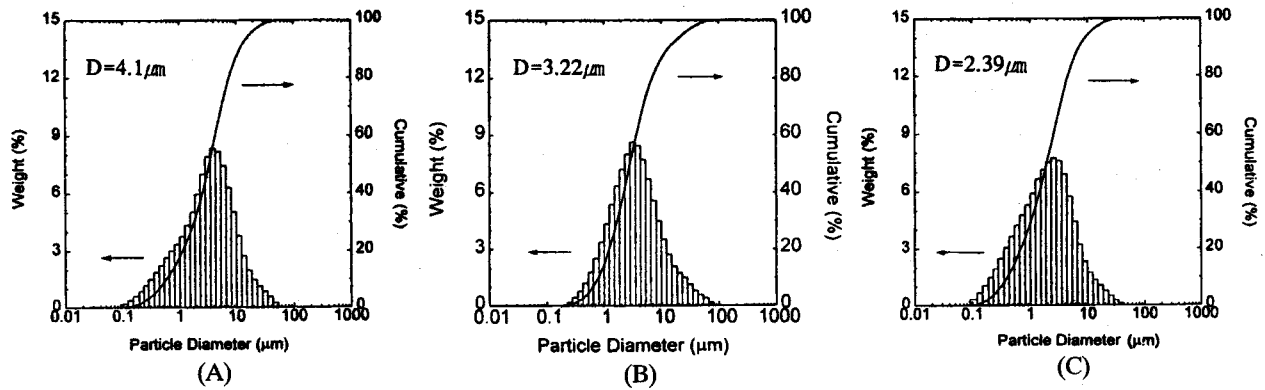


Fig. 7. Particle size distributions of α -SiO₂ powders formed with various concentrations of a mineralizer using 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction at 400 °C.

(A: with 0.1 wt% KOH, B: with 0.25 wt% KOH, C: with 0.8 wt% KOH)

3시간 동안 수열합성시켜 얻은 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포와 중량 평균입경을 조사한 PSA 분석결과이다. 그림에서 보듯이 0.1 wt% KOH를 사용한 경우 중량 평균입경이 4.1 μ m, 0.25 wt% KOH를 사용한 경우 3.22 μ m, 그리고 0.8 wt% KOH를 사용한 경우 2.39 μ m로

각각 조사되었다. 그림으로부터 광화제의 농도가 증가하여도 단분산 입자계의 입도분포곡선은 비슷한 모양을 보였으나 중량 평균입경은 감소하였음을 알 수 있다. 이처럼 평균입경이 감소한 이유는 광화제의 농도가 증가함에 따라 성장용액의 상대 과포화도가 증가

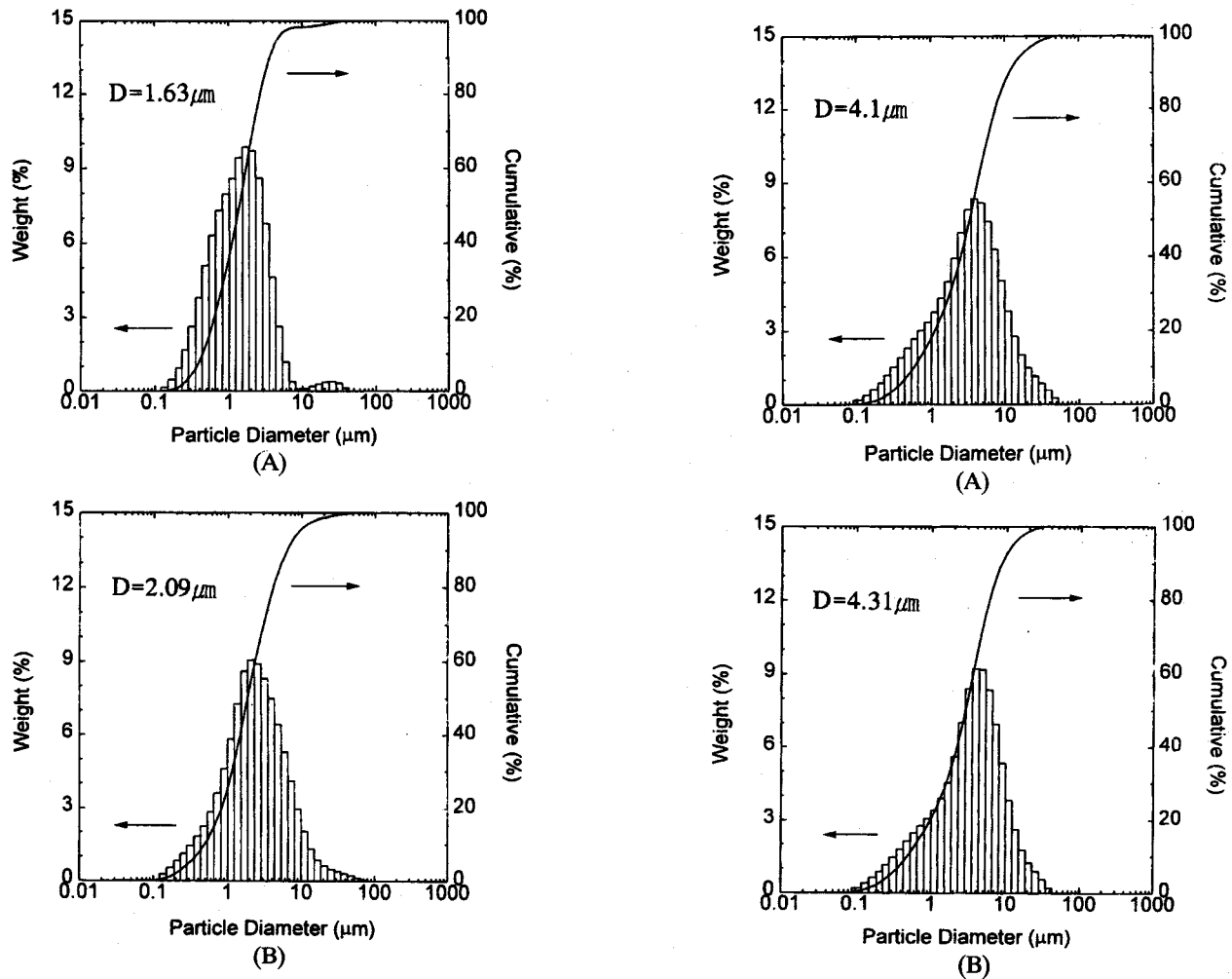


Fig. 8. Particle size distributions of α -SiO₂ powders formed using 0.25 wt% KOH with seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction at 350 °C.

(A: with 2.5 wt% nutrients, B: with 7.5 wt% nutrients)

Fig. 9. Particle size distributions of α -SiO₂ powders formed for different reaction times using 0.1 wt% KOH with 5 wt% nutrient and seeds/nutrient ratio=0.1 at 400 °C.

(A: for a 3 h reaction, B: for a 6 h reaction)

하여 빠르게 진행되는 핵생성 반응을 통해 크기가 작은 임계핵이 순간적으로 많이 형성되기 때문에 결정의 크기가 작아지는 것으로 판단된다.

3-3-3. 입도분포에 미치는 영양제의 영향

Fig. 8(A)와 8(B)는 350 °C에서 KOH의 농도가 0.25 wt%이고, 영양제로 사용한 무정형 실리카의 농도가 각각 2.5 wt%와 7.5 wt%인 성장용액에 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하고 3시간 동안 수열합성시켜 얻은 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포를 조사한 적산곡선이다. 분석결과로부터 Fig. 8(A)의 경우 중량 평균입경은 1.63 μ m, Fig. 8(B)의 경우는 2.09 μ m로 각각 조사되었다. 이같은 입자크기의 차이는 성장기질의 농도차이에 기인한 결과이다.

결정화 초기의 핵생성 단계에서는 일반적으로 용액 중의 작은 분자들이 무질서하게 서로 충돌해서 작은 응집체인 클러스터(cluster)를 형성하게 된다. 여기서 클러스터는 과포화용액내에서 용해된 용질의 대류성 물질전달에 의해 생성된 엠브리오(embryo) 또는 임계핵이라고 알려진 원자 또는 분자들의 집합체를 말하며, 임계핵은 주어진 계의 상대 과포화도와 관계된다. 즉 상대 과포화도가 증가할수록 핵생성 속도는 증가하여 크기가 작은 임계핵이 빠른 속도로 많이 생기게 된다. 한편, 성장기질의 농도가 증가하면 수열용액의 점도상승으로 인해 분자나 이온들의 이동도가 감소함으로써 충돌반응에

의한 핵생성 속도보다는 물질전달에 의한 결정성장 속도가 빨라지게 된다. 결과적으로 성장기질의 농도가 증가하면 수열합성된 결정의 크기가 커지게 됨을 알 수 있다.

3-3-4. 입도분포에 미치는 반응시간의 영향

Fig. 9(A)와 9(B)는 5 wt%의 영양제에 0.1 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하여 400 °C에서 각각 3시간과 6시간 동안 수열합성시킨 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포와 중량 평균입경을 조사한 결과이다. PSA 분석결과 3시간 동안 수열합성한 경우 중량 평균입경이 4.1 μ m이며, 6시간 동안 수열합성한 경우 4.31 μ m로 각각 조사되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간이 배로 증가했음에도 불구하고 단분산 입자계를 갖는 입도분포의 모양에는 큰 변화가 없었다. 이는 반응시간이 증가할수록 수열용액 속에 존재하는 성장기질이 결정성장 과정에서 물질전달에 의해 거의 소모됨으로 인하여 입자의 크기와 입도분포에 별다른 영향을 주지 못하기 때문이다.

3-3-5. 입도분포에 미치는 종자결정의 영향

Fig. 10(A)와 10(B)는 5 wt%의 영양제에 0.25 wt%의 KOH를 첨가하고, 종자결정의 첨가비율(종자/영양제)을 각각 0.1과 0.6으로 변화를 주어 350 °C에서 3시간 동안 수열합성시킨 α -SiO₂ 단결정 분말의 입도분포와 중량 평균입경을 조사한 결과이다. PSA 분석결과로부터 종자결정을 0.1의 비율(종자/영양제)로 첨가한 경우는 중량 평균입경이 1.94 μ m, 종자결정을 0.6의 비율(종자/영양제)로 첨가한 경우는 2.06 μ m로 각각 조사되었다. 성장용액내에서 임계핵이 형성될 때 종자결정이 존재하게 되면 새로운 계면을 만드는데 필요한 에너지가 훨씬 작아지기 때문에 핵생성이 보다 쉽게 이루어지면서 결정성장이 일어나게 된다. 또한 종자결정의 양이 충분히 많아질 경우 새로운 결정핵을 형성하는데 소모되는 성장기질의 양이 상대적으로 줄어드는 대신에 종자결정을 중심으로 한 결정성장이 보다 빠르게 많이 일어나게 됨으로서 합성된 α -SiO₂의 중량 평균입경이 다소 커지게 되며 입도분포곡선의 폭이 줄어드는 보다 균일한 단분산 입자계를 얻을 수 있었다.

3-4. 입도제어를 위한 특성식

3-4-1. 광화제 농도와 입경의 상관 관계

Fig. 11은 5 wt%의 영양제에 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하고, 광화제 농도를 변화시키면서 350 °C에서 각각 3시간 동안 수열반응시킨 α -SiO₂ 단결정 분말의 평균입경 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사용한 광화제의 농도가 증가할수록 중량 평균입경(S)은 점차 감소하였으며, 비선형 회귀분석법으로부터 $S \propto C_M^{0.33}$

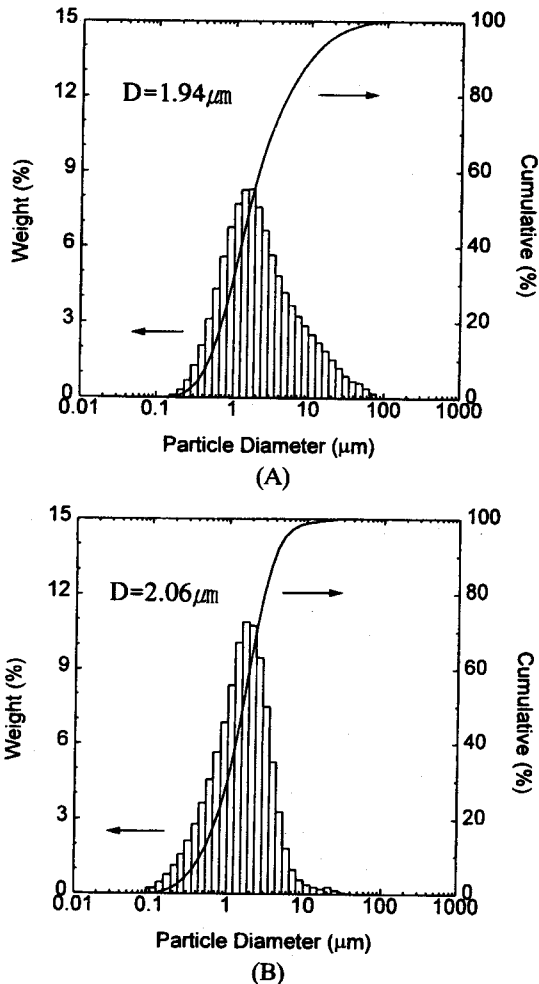


Fig. 10. Particle size distributions of α -SiO₂ powders formed with different amounts of seed crystals using 0.25 wt% KOH and 5 wt% nutrient for 3 h reaction 350 °C.
(A: with seed/nutrient ratio=0.1, B: with seed/nutrient ratio=0.6)

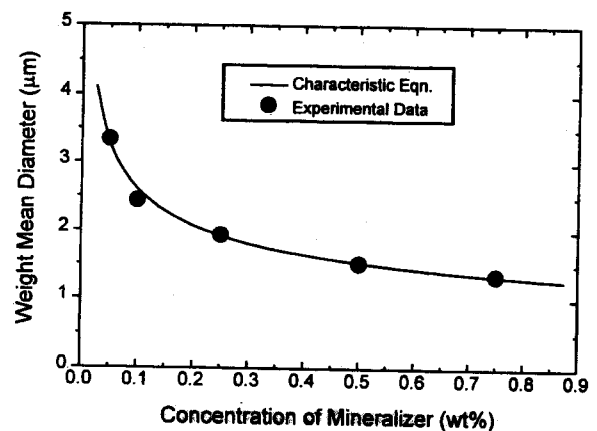


Fig. 11. Relationship between concentration of a mineralizer and particle size using KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction at 350 °C.

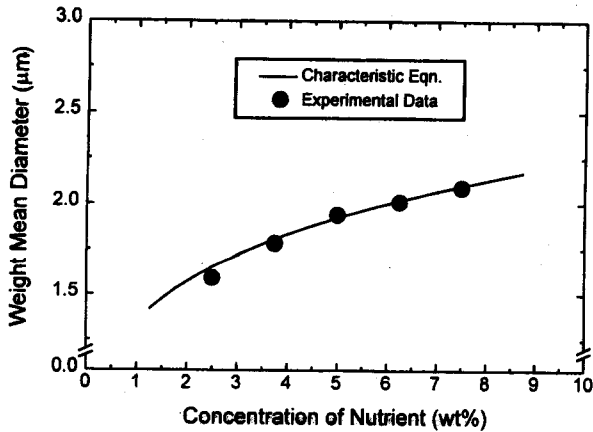


Fig. 12. Relationship between concentration of nutrients and particle size using 0.25 wt% KOH and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction at 350 °C.

와 같은 관계를 얻을 수 있었다.

3-4-2. 영양제 농도와 입경의 상관 관계

Fig. 12는 영양제의 농도를 각각 달리하고, 0.25 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하여 350 °C에서 3시간 동안 수열반응시킨 α-SiO₂ 단결정 분말의 평균입경을 성장용액의 농도변화에 따라 조사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사용한 영양제의 농도가 증가할수록 중량 평균입경은 거의 선형적으로 증가했으며, 비선형 회귀분석법으로부터 $S \propto C_N^{0.22}$ 와 같은 관계를 얻을 수 있었다.

3-4-3. 반응시간과 입경의 상관 관계

Fig. 13은 5 wt%의 영양제에 0.25 wt%의 KOH와 종자결정(종자/영양제=0.1)을 첨가하여 350 °C에서 수열반응시킨 α-SiO₂ 단결정 분말의 평균입경을 반응시간 변화에 따라 조사한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 3시간 반응까지는 반응시간이 증가할수록 중량 평균입경이 큰 폭으로 증가하였으나, 3시간 이상의 반응에서는 증가폭이 감소하면서 거의 일정한 크기를 유지하고 있다. 이는 성장기질이 많이 존재할 동안에는 물질전달 속도가 크므로 결정이 빠르게 성장되지만 성장기질이 많이 소모된 3시간 이후부터는 결정이 천천히 진행되기 때문이다.

한편, 비선형 회귀분석으로부터 3시간까지의 변화만을 고려한 경우에 $S \propto t^{0.11}$ 와 같은 관계를 얻을 수 있었다. 즉 성장기질의 농도가 클 경우에는 $S \propto t^{0.11}$ 로 제한할 수 있다.

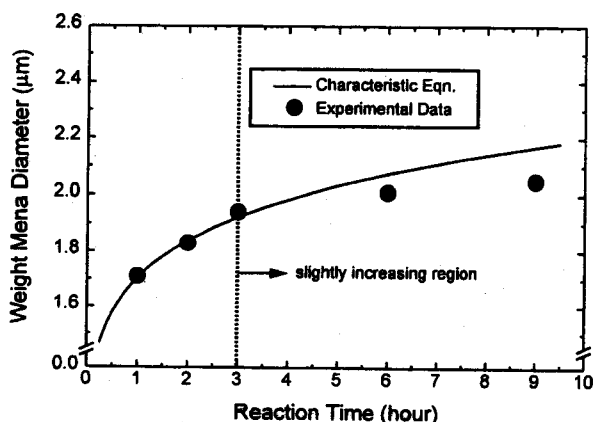


Fig. 13. Relationship between reaction time and particle size using 0.25 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 at 350 °C.

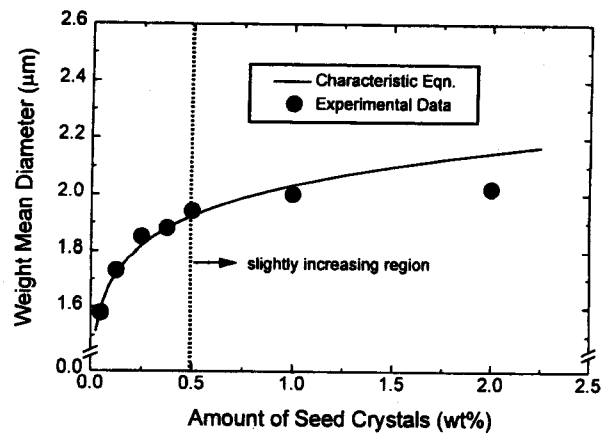


Fig. 14. Relationship between amount of seed crystals and particle size using 0.25 wt% KOH and 5 wt% nutrients for a 3 h reaction at 350 °C.

3-4-4. 종자결정의 양과 입경의 상관 관계

Fig. 14는 5 wt%의 영양제에 0.25 wt%의 KOH를 첨가하여 350 °C에서 3시간 동안 수열반응시켰을 경우 종자결정의 첨가량 변화에 따른 α-SiO₂ 단결정 분말의 평균입경 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 종자결정의 양이 0.5wt%(종자/영양제=0.1) 이하에서는 첨가량이 증가함에 따라 평균입경의 증가폭이 컸으나, 0.5 wt% 이상의 양을 첨가했을 때에는 증가폭이 현저히 감소하여 거의 첨가량 증가에 따른 입경의 변화를 볼 수 없었다.

한편, 비선형 회귀분석법을 이용하여 제안한 평균입경에 관한 식 (1)을 이용하여 얻은 평균입경값을 실험값과 비교해 본 결과 첨가량이 1 wt%(종자/영양제=0.2)가 될 때까지는 수열반응을 통해 합성된 α-SiO₂ 단결정 분말의 평균입경이 실험값과 비교적 잘 일치한다. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 0.1 wt% 이상 첨가할 경우 평균입경의 변화가 거의 없기 때문에 사실상 그 영향을 무시할 수 있다. 따라서 0.5 wt% 이하의 첨가량에 대한 영향만을 다시 반영하여 비선형 회귀 분석한 결과 $S \propto C_S^{0.08}$ 와 같은 관계를 얻을 수 있었다.

3-4-5. 평균입경에 관한 특성방정식

앞에서 언급되었듯이 반응온도, 반응시간, 광화제의 농도, 영양제의 농도 및 종자결정의 첨가량에 관한 Fig. 11-14의 실험자료를 바탕으로 수열합성된 α-SiO₂의 단결정 분말의 평균입경에 관한 특성식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$S = k(T) \cdot t^m \cdot C_M^a \cdot C_N^b \cdot C_S^c \quad (1)$$

여기서, S는 중량 평균입경(μm), t는 반응시간(hour), C_M은 광화제의 농도(wt%), C_N은 영양제의 농도(wt%), C_S는 종자결정의 첨가량(wt%)을 각각 나타내고, k는 반응상수로서 온도의 함수이며, m, a, b, c는 각 변수들의 지수를 의미한다.

350 °C의 수열반응에 대한 특성식 S를 얻기 위해서 비선형 회귀법(non-linear regression method)을 이용하면, Table 2의 Case I과 같이 t>0인 범위에 대해서 각각의 지수 m, a, b, c의 값을 구할 수 있다. 그러나 t>3인 경우에는 3-4-3에서 언급했듯이 반응시간이 평균입경의 크기에 거의 영향을 미치지 않으므로 실제 핵생성과 결정성장에 크게 영향을 미치고 있는 t≤3인 경우만을 고려하면 특성식의 지수

Table 2. Values of parameters in Eq. (1)

Reaction Time	k _{350°C}	m	a	b	c
Case I: t>0	0.82	0.07	-0.33	0.22	0.08
Case II: t≤3	0.80	0.11	-0.33	0.22	0.08

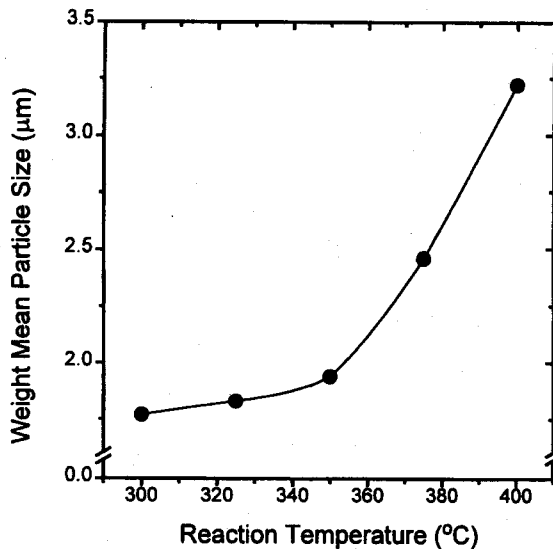


Fig. 15. Relationship between reaction temperature and particle size using 0.25 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction.

값은 Table 2의 Case II와 같다.

따라서 결정화 반응에 대한 특성식은 다음과 같이 $t \leq 3$ 인 경우에 대한 지수값을 이용해서 제안할 수 있다.

$$S_{350^\circ\text{C}} \approx 0.8 \cdot t^{0.11} \cdot C_M^{-0.33} \cdot C_N^{0.22} \cdot C_S^{0.08} \quad (2)$$

Table 3. Summary of $k(T)$ values with reaction temperature

Reaction temperature (°C)	$k(T)$ value
300 °C	0.78
325 °C	0.81
350 °C	0.85
375 °C	1.09
400 °C	1.42

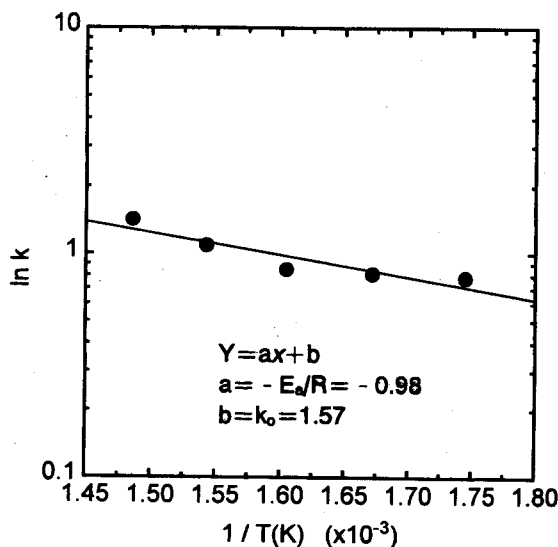


Fig. 16. Arrhenius plot showing temperature dependency of reaction constant $k(T)$ using 0.25 wt% KOH with 5 wt% nutrients and seed/nutrient ratio=0.1 for a 3 h reaction.

Table 4. Summary of effect of characteristic factors on crystallization of α -SiO₂ (↑ : Increase, ↓ : Decrease, N: Narrow, W: Wide)

Effective parameter	Nucleation	Crystal growth	Particle size distribution	Mean particle diameter
Rxn temperature	↑	↑	-	↑
Rxn time*	↑	-	W	↑
Mineralizer conc.	↑	-	N	↓
Nutrient conc.	↑	↑	W	↑
Amount of seeds	↑	↑	N	↑

*For limiting applications, case of the nutrients exist in Hydrothermal solution for crystallization.

식 (2)를 통해서 중량 평균입경 S 는 광화제의 농도(C_M)와 영양제의 농도(C_N)에 가장 크게 의존하면서 반응시간(t)과 종자결정(C_S)에 영향을 받고 있음을 알 수 있고, 이들 변수의 적절한 조절을 통해서 입자크기의 제어가 가능함을 알 수 있다.

3-4-6. 반응온도와 입경의 상관관계

반응온도 변화에 따른 α -SiO₂ 단결정 분말의 평균입경을 조사한 Fig. 15의 결과와 식 (1)을 이용하면 주어진 반응온도에 대한 반응상수 $k(T)$ 의 값을 얻을 수 있고, 그 온도의존성을 알아낼 수가 있다. 평균입경 S 에 관한 특성식에서 반응상수 $k(T)$ 는 Table 3에 보인 것과 같이 반응온도가 증가함에 따라 점차 증가하였다.

3-4-7. 반응상수(k)의 온도의존성

이같은 반응상수 $k(T)$ 값의 온도의존성을 조사하기 위해 Arrhenius 법칙, $k=k_0 \exp(-E_a/RT)$ 을 적용해 본 결과 Fig. 16에 보인 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 그림으로부터 반응상수 $k(T)$ 는 Arrhenius 법칙에 잘 부합되는 온도의존성을 나타냈으며, 직선의 기울기($-E_a/R$)로부터 결정성장 반응에 대한 활성화에너지(E_a)가 8.15 kJ/gmol K($=1.95$ kcal/gmol K)이고, 빈도계수(k_0 , frequency factor)가 1.57임을 알 수 있었다. 이상의 결과를 정리하면 입도제어를 위한 중량 평균입경 S 에 관한 특성식은 다음과 같다.

$$S \approx 1.57 \exp(-E_a/RT) \cdot t^{0.11} \cdot C_M^{-0.33} \cdot C_N^{0.22} \cdot C_S^{0.08} \quad (3)$$

4. 결 론

수열합성 공정을 통해 단분산 입자계를 갖는 능면체형 모양의 α -SiO₂ 단결정 미세분말을 250-400 °C의 온도범위에서 제조할 수 있었다. 수열합성에 의한 α -SiO₂의 결정화 특성을 요약하면 Table 4에 보인 바와 같으며 이로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 결정핵 생성과정에서 성장기질의 분자들이 충돌반응에 의해 구형의 클러스터를 형성하며, 이를 구성하고 있는 초미립자들이 독립된 결정으로 성장하면서 결정화가 이루어지는 것으로 추정하였다.
- (2) 반응온도가 높아질수록 핵생성과 결정성장 속도가 증가하여 안정된 α -SiO₂ 결정상을 얻었으며, 결정면이 빨리 발달하였고 입자들의 크기도 커졌다.
- (3) 광화제 첨가량을 증가시켜 핵생성에 필요한 반응온도를 250 °C 까지 낮출 수 있었으나, 결정 분말의 입자크기는 작아졌다. 특히 KOH, Na₂CO₃, NaOH, KF와 같은 화합물을 이용할 경우 비교적 미량(<0.5 wt%)의 첨가에도 결정성이 좋은 단결정 분말을 합성할 수 있었다.
- (4) 반응온도와 광화제 농도가 증가할수록 안정된 α -SiO₂ 결정상을 얻기 위해 필요한 반응시간이 짧아졌다.
- (5) 반응시간을 길게 하거나 성장기질의 농도를 증가시켜 평균입경이 크고 입도분포의 폭이 늘어난 결정 분말을 합성하였다.

(6) 종자결정의 첨가량을 증가시켜 평균입경이 크고 입도분포의 폭이 좁아진 결정 분말을 합성하였다.

(7) 입도제어를 위한 지표로서 결정 분말의 평균입경 S 에 관한 특성방정식, $S \approx 1.57 \exp(-E_a/RT) \cdot t^{0.11} \cdot C_M^{-0.33} \cdot C_N^{0.22} \cdot C_S^{0.08}$ 을 제안하였으며, 이 식에서 결정화를 위한 활성화에너지(E_a)는 8.15 kJ/gmol K였다.

감 사

본 연구는 1996년도 아주대학교 교내 연구지원금에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 요업학회: "고도기술 세라믹스", 반도출판사, 서울, 337(1994).
2. Ichinose, N.: "Introduction to Fine Ceramics", Ohmsha, Tokyo, 4 (1983).
3. Ikeda, T.: "Fundamentals of Piezoelectricity", Oxford Univ. Press, New York, 213(1990).
4. 鹽寄忠: "新・壓電材料の製造と應用", シーエムシー, 東京, 57(1987).
5. 堂山昌男 編: "單結晶 製造と展望", 内田老鶴圃, 東京, 113(1990).
6. Wu, Y., Zeng, X., Lavernia, E. J. and Schoenung, J. M.: *Metall. & Matls. Trans. A*, **27A**, 2115(1996).
7. El-Eskandarany, M. S.: *Metall. & Matls. Trans. A*, **27A**, 2374 (1996).
8. Hayakawa, M. and Nishimura, S.: "Wet Process for Preparing Ferrites of Magnetoplumbite Structure in Fine Particle Form", United States Patent No. 4,512,906, 23 April, 1985.
9. Yanagisawa, K., Ioku, K. and Yamaski, N.: *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **102**(10), 966(1994).
10. Ewsuk, K. G., Glass, S. J., Loehman, R. E., Tomsia, A. P. and Fahrenholtz, W. G.: *Metall. & Matls. Trans. A*, **27A**, 2122(1996).
11. Uchiyama, Y., Isoda, H., Cheng, H. and Kobayasi, K.: *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, **102**(7), 675(1994).
12. Dawson, W. J.: *Ceramic Bulletin*, **67**(10), 1673(1988).
13. Wold, A. and Dwight, K.: "Solid State Chemistry", Chapman & Hall, New York, 83(1993).
14. Chernov, A. A.: "Modern Crystallography III", Springer-Verlag, Berlin, 353(1984).
15. 이기정, 서경원, 목영일: 아주대학교 공학연구소 논문집, **18**, 255 (1995).
16. 서경원, 이기정, 반종성, 정성택: "수열합성법에 의한 단결정 산 화물 제조의 기초연구", 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교(1996).
17. Lee, K. J., Seo, K. W., Yu, H. S. and Mok, Y. I.: "Preparation of Fine Crystalline α -Quartz Powder by Hydrothermal Synthesis", Paper presented at the 2nd Korea-Japan Symposium on Advanced Materials, Seoul, May 10 (1996).
18. Lee, K. J., Seo, K. W., Yu H. S. and Mok Y. I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(5), 489(1996).
19. 이기정, 서경원, 유효신, 목영일: 화학공학, **35**(2), 147(1997).
20. Lee, K. J., Seo, K. W., Yu, H. S. and Mok, Y. I.: "Studies on Growth Mechanisms and Characteristic Factors for the Hydrothermal Preparation of α -Quartz Crystal Powders", Paper presented at the 1997 TMS Annual Meeting, Orlando, Florida, Feb. 9-17 (1997).