

## TEOS에 의해 형성된 과포화 용액에서 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성 및 성장속도 연구

김경수 · 김우식<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과/재료과학연구소  
(1998년 5월 12일 접수, 1998년 11월 17일 채택)

### Study on Nucleation and Growth Rates of SiO<sub>2</sub> Particles in the Supersaturation Solution Produced by TEOS

Kyung-Soo Kim and Woo-Sik Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyunghee University/Inst. of Materials Sci. and Tech.  
(Received 12 May 1998; accepted 17 November 1998)

#### 요 약

본 연구에서는 TEOS(Tetraethylorthosilicate) 반응물을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 분말합성시에 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도 변화에 따른 분말입자의 생성 및 성장에 대한 연구를 수행하였다. 반회분식 반응기에서 일정한 속도로 반응물을 암모니아 용액에 주입할 때 가수분해/축합반응에 의해 나타나는 silane의 농도변화 및 입자유도시간 측정을 통해 용액내의 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도를 계산하였다. 용액내에서 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도에 대한 분말 입자의 생성 및 성장 속도의 의존도를 측정하기 위하여 암모니아 촉매의 농도를 변화시켜 주었다. 암모니아 농도변화에 따라 가수분해/축합반응속도가 변하였으며 그로 인해 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도의 변화를 얻을 수 있었다. 암모니아 농도의 증가에 따라 TEOS의 가수분해/축합반응속도는 증가하였으며 짧은 주입시간과 낮은 과포화농도에서 입자유도가 됨을 알 수 있었다. 따라서 암모니아 농도의 증가에 따라 최종적으로 얻어지는 분말 입자의 개수밀도는 감소하고 평균크기는 증가하였다. TEOS 반응속도에 따른 SiO<sub>2</sub> 과포화농도 및 입자유도시간의 변화를 통해 입자의 생성속도와 성장속도를 예측하고자 모델식을 제시하였다. 실험결과와 모델식의 비교로부터 입자생성속도의 지수상수가 -634.02임을 알 수 있었다. 이것은 입자유도시간의 감소에 따라 입자생성속도가 감소하는 것을 나타내는 것으로서 동일한 과포화 농도에서 입자가 유도되는 것이 아님을 의미하는 것이다. 또한 모델식을 통해 최종 얻어지는 입자의 평균크기를 예측하였으며 이것은 실험결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—Nucleation and growth of SiO<sub>2</sub> particle in the SiO<sub>2</sub> supersaturation solution, which was synthesized with TEOS by sol-gel method, were investigated. When the TEOS solution was fed into the semi-batch reactor containing the ammonia solution at constant flow rate, the concentration of silane produced by hydrolysis and condensation of TEOS and particle induction time were measured and then the supersaturation of SiO<sub>2</sub> in the solution was estimated. For investigation of dependency of nucleation and growth rates of SiO<sub>2</sub> particle on the supersaturation in the solution the concentration of the ammonia catalyst was varied. The reaction rates of hydrolysis and condensation of the TEOS was changed with the ammonia concentration and it resulted in variation of the supersaturation of SiO<sub>2</sub> in the solution. The induction time and supersaturation was reduced with increase of the ammonia concentration due to facilitation of the hydrolysis and condensation reaction. Thus, the lower population density and larger size of final particles were obtained with the higher ammonia concentration. To predict the particle nucleation and growth rates from measurable variables of SiO<sub>2</sub> supersaturation and particle induction time with change of TEOS reaction condition the model equations were suggested. From the comparison between experimental data and model prediction the exponential constant for particle nucleation rate was suggested as -634.02. This result meant that the particle nucleation rate was reduced with decrease of the induction time and the particles were induced at different supersaturation. In addition, the model prediction for the final mean particle size was well agreed with experimental data.

Key words: Sol-Gel Method, Induction Time, Particle Nucleation, Particle Growth, Hydrolysis, Condensation, Supersaturation

<sup>†</sup>E-mail: wskim@nms.kyunghee.ac.kr

## 1. 서 론

신소재로서 전기적 기능, 광학적 기능, 촉매로서의 기능 등의 특성을 갖는 정밀 무기재료는 고도 기술 산업사회에서 그 용도들이 다양해지고 있다. 이처럼 우수한 정밀 무기재료를 얻기 위해서는 무기재료의 분체가 고순도로 균일하여야 하고 형태면에서 크기가 미세 균일하여야 하며 일정한 모양을 유지하여야 한다[1].

무기재료 분말의 제조법에는 크게 Size Reduction Process와 Particle Growth Process로 분류할 수 있는데 정밀 무기재료 분말을 제조하기 위해서는 Particle Growth Process가 보다 보편적으로 이용되고 있다. 그 가운데에서 액상법의 일종인 졸-겔 공정은 원료 반응물의 가수분해와 축합 반응을 통하여 저온에서 미세 고체입자의 콜로이드 현탁액 상태인 졸을 생성시켜 미세 입자를 제조하는 가장 널리 알려진 방법이다. 이 방법은 높은 순도의 원료 반응물을 사용하여 고순도의 미립자를 제조할 뿐만 아니라 입자의 성분 및 조성을 제어하기 용이하다. 또한, 분말제조의 경우에 있어서 입자의 크기와 형태 등의 조절이 용이한 장점도 가지고 있다[2, 3].

이와 같은 졸-겔 공정의 장점 때문에 이에 대한 많은 연구가 수행되어 오고 있다. 졸-겔 공정에서 켈리콘 알콕사이드 반응물의 가수분해/축합 반응을 이용하여 SiO<sub>2</sub>의 무기재료 분말을 합성할 수 있다는 것이 Stober에 의해 제시된 이후 알콕사이드 가수분해/축합 반응에 의한 무기재료 분말 제조는 첨단 소재용 재료 제조를 위한 방법으로 많은 연구의 대상이 되었다. 졸-겔 공정에 의한 SiO<sub>2</sub> 분말제조 연구에서 초기에는 알콕사이드 반응물의 반응메카니즘 및 반응조건이 입자의 모양, 크기에 미치는 영향 등에 대한 연구가 많이 행하여졌다[1-5]. 그 중 Chang 등[5]은 반회분식 반응기에서 반응조건에 의한 입자의 모양과 크기의 영향을 살펴보았다. 그들 대부분의 연구는 졸-겔 공정으로 구형의 입자를 합성할 수 있는 반응조건에 주로 관심을 가졌으며 그래서, 반응물의 농도, 온도 등의 변화에 따른 입자의 크기 및 모양의 변화를 실험적으로 측정하였으나 졸-겔 공정에서 입자의 생성 및 성장속도를 설명할 수 있는 확실한 공학적 모델은 제시하지 못하였다.

졸-겔 공정에서 SiO<sub>2</sub> 입자가 성장하는 원리를 설명하기 위한 monomer addition 모델이 LaMer와 Dinegar[4]에 의해 처음으로 제시되었다. 이들의 모델에 의하면 과포화 용액 중에 존재하는 입자는 용액 중의 분자가 입자의 표면에 integration되면서 성장한다고 하였다. 연구결과에 의하면, 짧은 핵생성 기간을 통하여 모든 입자핵들이 생성되고, 생성된 입자들은 'self-sharpening growth'에 의하여 성장하는데, 이러한 모델은 오랜 기간 균일한 입자성장에 관한 논의에 이용되어온 일반적인 모델이었다. 이와 유사한 입자 성장 모델로서 Nakanishi 등[6]은 2차원적 다핵종 성장 모델(two-dimensional polynuclear growth model)을 제시하였다. 이 모델은 액상 결정화에서 결정성장을 묘사하기 위한 chronomal analysis[7]를 이용한 것으로 졸-겔 공정 중의 SiO<sub>2</sub> 입자 성장은 2차 핵생성(secondary nucleation)이 유도되지 않는 상태에서 입자 표면에서 다핵생성(polynucleation) 과정에 의해 이루어진다고 가정하였다.

Matsoukas와 Gulari[8, 9]는 암모니아를 촉매로 사용하여 TEOS로부터 콜로이드 켈리카입자의 생성 과정을 동적 산란 분석기(dynamic light scattering)와 Raman 분광법을 이용하여 연구하였다. 이 연구 결과를 통해 입자의 성장은 입자 표면에서의 분자 integration에 의해 결정된다고 설명하였으며 이를 바탕으로 이들은 LaMer의 개념과 동일한 메카니즘에 근거한 입자성장 모델을 제시하였다. 이 모델에 의하면, 율속단계인 TEOS의 가수분해에 의하여 활성 성분인 켈리카 종(species)이 형성되며, 핵생성은 규산단량체의 축합반응에 의하여 일어난다. 핵은 입자크기에 영향을 받는 단량체 첨가속도에 의하여 성

장하며, 이 경우에 입자표면에 대한 단량체 첨가속도가 핵생성속도를 능가하면 핵생성은 정지한다고 주장하였다. 그리고 TEOS의 소모속도가 입자의 성장속도와 같다는 것을 밝혔으며, 이에 따라 TEOS의 가수분해단계가 율속단계라는 결론을 내렸다.

한편, Bogush와 Zukoski[10, 11]는 암모니아와 TEOS를 포함하는 에탄올 수용액으로부터 침전반응을 통해서 생성된 단분산의 켈리카 입자의 성장에 관해 연구하였다. 그들은 실험결과로부터 LaMer model과는 일치하지 않는 메카니즘에 의해 입자성장이 진행된다는 것을 관찰하였다. 이들은 입자 성장은 1차 입자 충돌(primary particle collision)에 의한 응집에 의해 이루어진다고 주장하였으며 이 모델에 의해 생성 입자의 uniformity를 설명하였다. 단분산의 입자를 형성하는데 있어서의 aggregation growth model의 이론과 켈리콘 알콕사이드로부터 얻어진 구형의 입자들에 대한 생성속도와 입자크기 분포에 대한 실험적 data를 비교하여 이 모델의 타당성을 증명하였다.

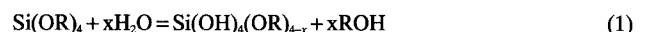
최근 Chen 등[12]은 SiO<sub>2</sub> 입자의 seed 성장에서 확산 성장 모델을 제시한 바 있다. TEOS 반응물 주입에 의해 용액내에서 가수분해/축합반응에 의해 SiO<sub>2</sub>가 생성되는 seed 입자의 성장에 의해 소비되는 과정에서 반응에 의해 SiO<sub>2</sub>가 생성되는 속도가 seed 성장에 의해 소비되는 속도보다 느린 경우 새로운 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성은 일어나지 않으며 기존의 seed 입자의 성장만 일어난다고 주장하였다. 이들이 제시한 모델에 의하면 SiO<sub>2</sub> 입자의 성장 메카니즘은 aggregation growth model과는 근본적으로 다른 것이며 실험적으로 확산 성장 모델의 타당성을 보여 주었다.

그러나, 앞서의 대부분의 연구에서는 알콕사이드 가수분해에 의한 SiO<sub>2</sub> 분말 제조시에 입자의 성장 원리를 설명하고자 하는 모델에 대한 연구가 주로 행하여졌다. 그러나 알콕사이드 가수분해에 의해 제조되는 입자의 생성속도 및 입자의 성장속도를 해석하려는 노력은 다소 부족하였다. 또한 입자의 성장 메카니즘에 대한 설명에 있어서도 분자의 확산성장(diffusion growth) 모델과 1차 입자 충돌(primary particle collision) 모델 등에 있어서 이들 모델 또한 상호간에 상충되는 점들이 있다. 더욱이 입자 생성속도의 경우에는 아직 이들 묘사할 수 있는 수학적 모델이 전혀 제시된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도하에서 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성속도 및 성장속도에 관한 기초 연구를 수행하고자 한다. 동일한 TEOS 농도 조건에서 TEOS의 가수분해/축합반응 속도를 변화시켜 주어 용액내에 형성되는 과포화 농도를 변화시켜 주기 위하여 암모니아 촉매의 농도를 변화시켜 주었다. 암모니아 촉매는 TEOS의 가수분해와 축합반응을 촉진하는 역할을 하는 것으로 이것의 농도 변화는 용액내의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도의 변화를 기대할 수 있으며 이로 인한 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성속도 및 성장속도 등의 변화를 기대할 수 있다. 이와 같은 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도 변화에 따른 SiO<sub>2</sub> 입자 변화를 연구하기 위하여 반응조건 TEOS의 가수분해/축합반응의 속도변화를 추적하고자 하며 또한, 입자 유도시간 측정을 통해 입자 생성속도와 입자 성장속도와의 관계를 밝히고자 한다.

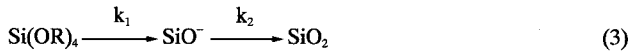
## 2. 이 론

일반적으로 졸-겔 공정에서 SiO<sub>2</sub>는 다음과 같은 알콕사이드 반응물의 가수분해와 축합반응에 의해 합성되어진다[13].



켈리콘 알콕사이드의 가수분해에 의해 얻어지는 silane의 종류는 가수분해에 참여한 물 분자의 갯수에 따라 여러 종류가 형성될 수 있다. 그러나 silane은 최종 생성물인 켈리카로 전환되기 위한 중간물

질로서 반응과정에서 준 정상상태가 유지된다고 가정하여 셀리콘 알콕사이드의 가수분해/축합반응은 다음과 같이 일련의 연속 반응으로 흔히 표시한다[10].



여기서 셀리콘 알콕사이드의 반응이 과량의 물에서 진행된다면 일련의 연속반응을 1차 반응식으로 고려하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{d[\text{Si(OR)}_4]}{dt} = -k_1[\text{Si(OR)}_4] \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{SiO}^-]}{dt} = k_1[\text{Si(OR)}_4] - k_2[\text{SiO}^-] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{SiO}_2]}{dt} = k_2[\text{SiO}^-] \quad (6)$$

여기서  $k_1$ 과  $k_2$ 는 가수분해와 축합반응 단계의 반응계수를 나타내고 대괄호는 각 물질의 농도를 나타낸다. 알콕사이드의 반응과 silane의 반응은  $\text{SiO}_2$  입자의 생성과는 무관하나  $\text{SiO}_2$ 의 농도는  $\text{SiO}_2$  입자의 생성 및 성장과 직접적인 관계가 있다. 즉, 반응의 최종 생산물인  $\text{SiO}_2$ 는 입자의 생성 및 성장에 참여한다. 따라서, 식 (6)은  $\text{SiO}_2$  입자의 생성 및 성장에 따른  $\text{SiO}_2$  농도변화를 고려하지 않았으므로 이 식은 용액 내에서 입자가 생성되기 전까지 즉, 입자 유도시간(induction period) 내에서만 유효하다.

Fig. 1과 같이 반회분식 반응기에서 알콕사이드 반응용액이 일정한 속도로 유입되는 반응기내에서 위와 같은 가수분해/축합반응이 진행될 때 이에 대한 각 성분별 물질수지식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{d[\text{Si(OR)}_4]}{dt} = \frac{Q[\text{Si(OR)}_4]_0}{V} - \left(k_1 + \frac{Q}{V}\right)[\text{Si(OR)}_4] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{SiO}^-]}{dt} = \frac{Q[\text{Si(OR)}_4]_0(1 - \exp(-k_1t))}{V} - k_2[\text{SiO}^-] - \frac{Q[\text{SiO}^-]}{V} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{SiO}_2]}{dt} = k_2[\text{SiO}^-] - \frac{Q[\text{SiO}_2]}{V} \quad (9)$$

여기서  $[\text{Si(OR)}_4]_0$ 는 알콕사이드 반응용액의 농도,  $Q$ 는 알콕사이드 반응용액의 주입유량,  $V$ 는 반응기의 용액 부피를 의미하며 반회분식 반응기에서는  $V=V_0+Qt$ 의 관계가 있다( $V_0$ 는 초기 반응기내의 용액부피). 반응기내에 초기에는 알콕사이드 반응물이 존재하지 않는

다는 초기조건으로부터 식 (7)-(9)의 수학적 해를 구하면 다음과 같이 얻어진다.

$$[\text{SiOR}] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{k_1[V_0 + Qt]} (1 - \exp(-k_1t)) \quad (10)$$

$$[\text{SiO}^-] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{V_0 + Qt} \left[ \left( \frac{1 - \exp(-k_2t)}{k_2} \right) + \left( \frac{\exp(-k_2t) - \exp(-k_1t)}{k_2 - k_1} \right) \right] \quad (11)$$

$$[\text{SiO}_2] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{V_0 + Qt} \left[ t - \frac{1 - \exp(-k_2t)}{k_2} - \frac{1}{k_1} \left( 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1t) - k_1 \exp(-k_2t)}{k_2 - k_1} \right) \right] \quad (12)$$

반회분식 반응기내의 알콕사이드의 가수분해 축합반응에서 silane의 농도변화를 측정할 수 있다면 식 (11)과의 비교를 통해 반응속도 상수  $k_1$ 과  $k_2$ 를 구할 수 있다. 이렇게 구해진 반응속도 상수를 식 (12)에 대입함으로써 입자 유도시간내의  $\text{SiO}_2$  농도의 변화를 계산할 수 있으며 입자 생성시점에서의  $\text{SiO}_2$ 의 과포화도 등에 대한 예측도 가능하다. 또한 이와 같은 과포화도의 변화가 입자의 생성 및 성장에 미치는 영향에 대한 정보도 얻을 수 있게 된다.

입자 유도시간과 입자 생성속도는 밀접한 관계가 있다. Tavare[14]에 의하면 과포화 용액내에서 결정화/침전 현상에 의해 입자가 생성되는 경우 입자 유도시간은 입자 생성속도에 반비례한다고 하였다. 한편 결정화/침전 과정에서 균일 핵생성 과정에 의해 입자가 생성되는 경우 입자 생성속도를 과포화 농도의 함수로 표시한 바 있다[15]. 따라서 이 두 가지 이론을 접합하여 입자 유도시간 및 입자 생성속도와 과포화 농도와의 관계를 다음과 같이 묘사할 수 있다.

$$J^{-1} \sim t_f = A \exp(K(\ln S)^2) \quad (13)$$

여기서  $J$ 는 입자 생성속도,  $t_f$ 는 입자 유도시간,  $A$ 는 비례상수,  $K$ 는 지수상수이며,  $S$ 는 과포화 농도비로서 용액내의  $\text{SiO}_2$  농도에 대한 평형농도의 비율로 정의된다. 유도시간과 과포화 농도와의 관계가 실험적으로 측정된다면 식 (13)으로부터 비례상수와 지수상수를 결정할 수 있게 된다.

한편, 용액내에서의  $\text{SiO}_2$  입자 성장은 형성된 과포화 농도에 의존한다. 입자 성장을 묘사하기 위한 모델에는 여러 가지가 있으나 흔히 입자의 성장속도가 다음과 같이 power law에 의거하여 농도에 의존하는 수식으로 나타낸다[16, 17].

$$G = k_g ([\text{SiO}_2] - [\text{SiO}_2]_e)^n \quad (14)$$

여기서  $G$ 는 선형입자 성장속도로서  $dD/dt$ ( $D$ 는 입자의 characteristic length)로 정의되며,  $k_g$ 는 입자 성장 비례상수,  $n$ 은 입자 성장지수를 나타내며,  $[\text{SiO}_2]_e$ 는 평형 농도를 표시한다. 식 (14)로부터 성장되는 입자의 평균크기를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$D - D_f = \int_{t_f}^t k_g ([\text{SiO}_2] - [\text{SiO}_2]_e)^n dt \quad (15)$$

여기서  $D_f$ 는 입자 유도시점에서의 입자의 크기를 의미한다. 입자 유도시점 이후에 용액내의  $\text{SiO}_2$  과포화 농도는 시간에 따라 변할 수 있으나 지속적인 반응물의 주입과 가수분해/축합반응으로 인하여 과포화 농도가 크게 변동하지 않아 유도시점 이후 반응물 주입 종료시점까지의 과포화 농도의 변화를 유도시점에서의 과포화 농도로 대표할 수 있다면 식 (15)는 다음과 같이 적분될 수 있다.

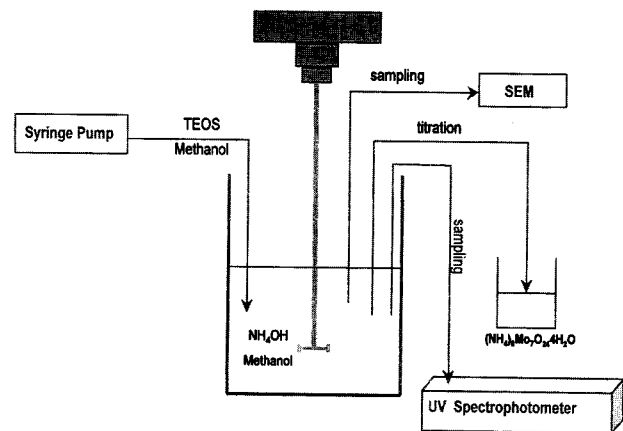


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for  $\text{SiO}_2$  particle synthesis by TEOS sol-gel method.

$$D_F - D_I = k_g ([SiO_2]_F - [SiO_2]_I)^n (t_F - t_I) \quad (16)$$

여기서  $t_F$ 는 반응물 주입 종료시점을,  $D_F$ 는 이때의 입자의 크기를 나타낸다. 유도시점에서 생성되는 입자 핵의 크기는 반응물 주입 종료시점에서의 입자 크기에 비해 무시될 정도로 작으므로 식 (16)은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$D_F = k_g ([SiO_2]_F - [SiO_2]_I)^n (t_F - t_I) \quad (17)$$

식 (17)로부터 앞서 얻어진 가수분해/축합반응의 속도상수와 입자 유도시간을 측정함으로써 반응물 종료 시점에서 얻어지는 SiO<sub>2</sub> 입자의 크기를 예측할 수 있다.

### 3. 실험

본 연구에서는 졸-겔 공정에 의해 셀리카 입자를 합성하기 위해서 Tetra ethyl ortho-silicate (TEOS, Fluka, ACS grade)를 반응물로 사용하였다. TEOS를 메탄올 용매에 용해시켜 100 ml 반응용액을 만들었다. TEOS의 가수분해/축합반응을 위하여 산 혹은 알칼리성 용액이 촉매로 이용된다[13]. 일반적으로 monolith 형태의 고분자성 겔을 합성하는 경우에는 HCl과 같은 산성용액이 이용되며 분말과 같이 입자형 졸을 생성하기 위해서는 알칼리성 용액이 촉매로 이용된다. 본 실험에서는 암모니아용액을 TEOS 반응의 촉매용액으로 사용하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 암모니아, 물 그리고 분산용매로서의 메탄올 혼합용액 330 ml가 담긴 반응기에 100 ml의 TEOS 반응용액을 주입하였다. 반응기는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 표준형 Rushton 반응기를 사용하였다. 이 반응기는 6-paddle 형태의 교반기가 중심에 설치되어 반응물을 혼합하였으며 반응기 벽면에 4개의 흐름방해판(baffle)이 설치되어 교반기에 의한 혼합을 보다 효과적으로 해주

었다. 반응기는 pyrex유리로 제작된 것으로 반응기 벽면에 의한 입자의 2차 핵생성에 미치는 영향을 최소화하였으며 흐름방해판은 투명한 아크릴판으로 제작하였다. 또한 교반기는 stainless steel로 만들어졌으며 교반기 표면이 입자의 핵생성 등에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 사포로 매끄럽게 표면 처리를 하였다.

TEOS 반응용액의 주입은 Syringe pump(ATI orion, model 361)를 이용해서 이루어졌다. TEOS 반응용액의 주입 부피는 100 ml로 항상 일정하게 고정되었으며 TEOS의 농도도 0.224 mol/L로 유지되었다. TEOS의 가수분해/축합반응에 의한 용해된 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도가 입자의 생성 및 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 암모니아 촉매용액의 농도를 변화시켜 주었다. 암모니아의 농도변화는 TEOS 반응물의 농도비로 2에서부터 8.22까지 변화를 주었다.

반응기내의 가수분해 축합반응을 측정하기 위하여 TEOS 반응용액이 주입되는 동안 반응기내 용액의 silane 농도를 측정하기 위하여 일정한 시간 간격으로 5 ml의 용액을 채취하여 순수한 메탄올 용액에 희석하였다. 채취된 용액을 메탄올 용액에 희석하여 줌으로서 TEOS의 가수분해/축합반응이 진행되는 것을 막을 수 있다. 이렇게 채취된 시료 용액은 암모늄 폴리브레이트 적정법을 이용하여 용액 내의 silane의 농도를 측정하였다. 이 적정법은 암모늄 폴리브레이트가 용액 중의 silane과 반응하여 셀리콘폴리브레이트산으로 바뀌게 된다. 적정반응이 완료되면서 용액의 색깔이 투명한 상태에서 황색으로 전환되는 시점을 관찰함으로써 용액내의 silane의 농도를 측정할 수 있다. 이 적정법에 대한 자세한 실험방법 및 절차는 Ilcr[18, 19] 및 Yoon 등[20]에 의해 기술되어 있다. 또한 UV 흡광도계를 이용하여 TEOS 반응용액이 주입되는 동안 가수분해/축합반응에 의해 처음으로 셀리콘 입자가 생성되는 시간, 즉 입자 유도시간(induction time)을 측정하였다. TEOS 반응용액의 주입이 완료된 후 반응기내의 용액을 미세필터(microfilter)를 이용하여 입자와 용액을 분리하였으며 분리된 입자는 Zetasizer(Malvern, UK)와 전자현미경(SEM, Leica 400, Germany)을 이용하여 입자의 평균 크기와 모양을 각각 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

졸-겔 공정에서 TEOS 가수분해/축합반응에 의해 용액내에 SiO<sub>2</sub>가 생성된다. SiO<sub>2</sub>는 알코올이나 물에 거의 녹지 않는 불용성 물질로서 매우 낮은 용해도를 가지고 있다. 낮은 농도의 TEOS에 의해 생성되는 SiO<sub>2</sub> 일지라도 용해도에 비해 월등히 많은 양이므로 용액 내에서는 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도가 형성되게 된다. 과포화 용액은 열역학적으로 매우 불안정하여 용액내에 용존상태로 존재하지 못하여 SiO<sub>2</sub> 고체로 석출되게 된다. 용액내의 조건에 따라 용존하는 SiO<sub>2</sub>가 고체로 전환되는 과정에는 다음의 두 가지 경우가 있을 수 있다. 한 가지는 용액내에 존재하는 SiO<sub>2</sub> 입자의 표면과 결합하여 입자의 성장에 참여하여 고체로 전환되거나 또는 용존되어 있던 SiO<sub>2</sub> 분자들이끼리 상호 결합에 의해 거대 분자군을 형성하여 일정 크기 이상이 됨으로서 독자적으로 고체로 전환되는 것이다. 특히 후자의 경우를 입자 핵의 생성이라 한다. 이와 같이 생성된 입자 핵은 과포화 용액내의 분자와의 결합에 의해 성장에 의하거나 순간적 응집에 의해 1차 입자(primary particle)로 전환되게 된다. 초기에 입자가 존재하지 않는 용액내에서 TEOS의 가수분해/축합반응에 의해 SiO<sub>2</sub> 입자가 처음으로 생성되는 기간을 입자 유도시간(induction period)이라 하며 입자가 처음으로 생성되는 시점을 입자 유도시간(induction time)이라 한다[14]. 생성되는 입자의 갯수 및 속도는 용액내의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도에 직접적으로 의존하므로 용액내에서 진행되는 TEOS 가수분해/축합반응의 반응상수와 최초의 입자가 형성되는 유도시간의 측정은 매우 중요하며 이를 통해서 입자 유도시점에서의 SiO<sub>2</sub> 과포

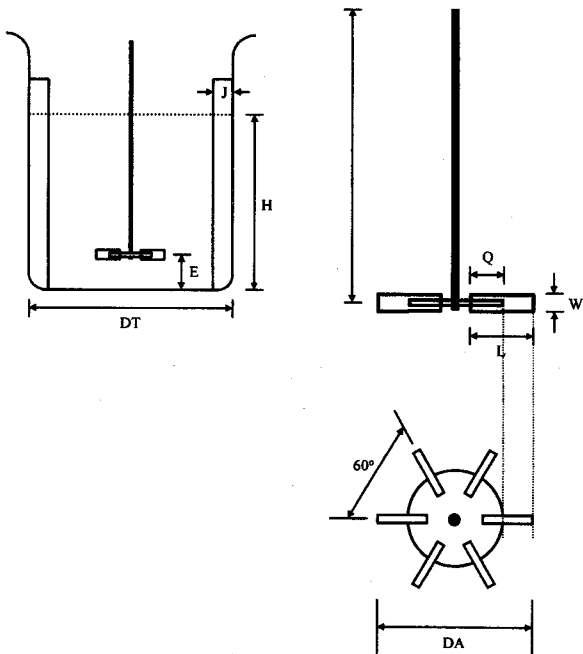


Fig. 2. Designs of the Rushton standard reactor and 6-paddle turbine impeller used in the experiment.

DT=H=8.18 cm	W=0.55 cm
DA=E=2.73 cm	Q=0.39 cm
J=0.82 cm	K=50 cm
L=0.825 cm	Working volume=0.43 L

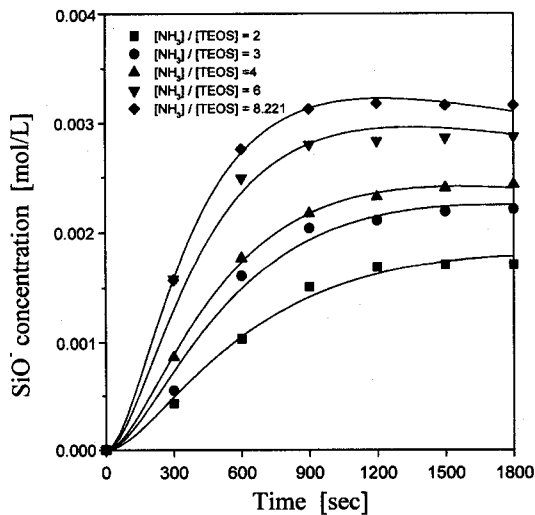


Fig. 3. Profiles of the variation of the silane concentration during feeding the TEOS reactant at various conditions of the ammonia concentration.

화 농도의 예측과 이것이 입자 생성, 성장 및 크기에 미치는 영향을 해석할 수 있게 된다.

우선, Rushton 형태의 반회분식 반응기에서 TEOS의 가수분해/축합반응의 반응상수를 측정하기 위하여 TEOS 반응물이 주입되는 동안에 반응기내의 silane 농도 변화를 측정하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응기에 TEOS 반응물이 주입되는 동안 TEOS의 가수분해에 의해 생성되는 silane의 농도는 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 반응물 주입 초기에는 silane 농도의 증가 속도가 크게 나타났으며 주입이 지속됨에 따라 증가 속도는 완만해지는 것으로 나타났다. 이것은 TEOS의 가수분해 속도와 silane의 축합반응속도는 각각의 농도에 1차적으로 비례하는데 주입 초기에는 TEOS의 농도가 높고 상대적으로 silane의 농도는 매우 낮아 가수분해속도가 축합반응속도에 비해 상대적으로 빠르게 나타난다. 또한 지속적인 TEOS의 주입으로 용액내의 TEOS 농도를 상대적으로 높게 유지할 수 있다. 그러므로, 반응물 주입 초기에는 silane이 축합에 의해 소비되는 속도보다 TEOS의 가수분해를 통해 silane이 생성되는 속도가 빠르게 나타나며 이로 인해 반응기내에 급속한 silane 농도 증가가 나타난 것이다. 그러나 반응에 의해 생성된 silane의 농도가 증가함에 따라 축합반응속도도 비례적으로 증가하므로 이에 따라 가수분해에 의한 silane의 생성속도와 상대적 차이가 줄어들게 된다. 그래서 반응물의 주입이 진행됨에 따라 용액내의 silane 농도 증가가 완만해지게 된다. Silane의 농도 증가에 따라 축합반응속도가 가수분해속도를 능가할 수 있다. 이와 같은 조건이 반응기내에 형성이 되면 이때부터는 오히려 silane의 농도는 감소하게 될 것이다. 그러나 이런 현상은 TEOS 반응물이 주입되는 동안에는 관찰되지 않았다.

암모니아 촉매의 농도가 증가할수록 반응물 주입 동안 반응기내에 생성되는 silane의 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 이 실험결과로부터 암모니아 촉매의 농도에 따라 TEOS의 가수분해 및 축합반응 모두가 촉진될 수 있으나 그 가운데에서 가수분해 속도가 축합반응속도보다 상대적으로 더 크게 증가하였다는 것을 유추할 수 있다. 즉, 암모니아 촉매농도의 증가에 따라 silane의 소비속도보다 생성속도가 더 많이 증가하여 반응기내에 더 높은 silane 농도를 형성한 것이다.

TEOS 가수분해/축합반응의 반응속도상수를 계산하기 위하여 반회분식 반응기내에 형성되는 silane 농도 변화의 실험결과를 식 (8)

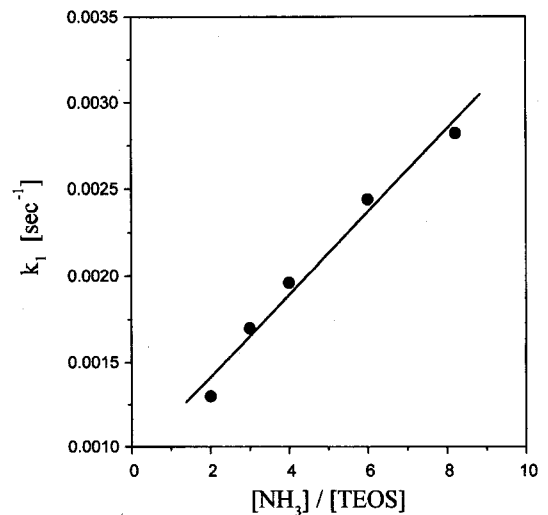


Fig. 4. Variation of the rate constant of the hydrolysis of TEOS with the ammonia concentration.

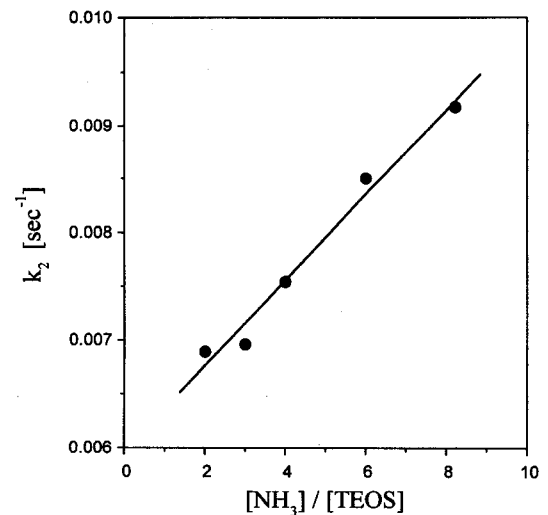


Fig. 5. Variation of the rate constant of the condensation of silane with the ammonia concentration.

과 비교하였다. 이 결과에서 보듯이 전 범위의 암모니아 촉매 농도 변화에 대해 식 (8)에 의한 silane 농도 변화 예측은 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 비교를 통해 Fig. 4와 5와 같이 TEOS 가수분해/축합반응의 반응속도상수들을 얻을 수 있었다. 이들 Figure에서 보는 바와 같이 TEOS 가수분해 속도상수( $k_1$ )에 비해 silane의 축합반응속도상수( $k_2$ )가 더 크게 나타났다. 이것은 TEOS 가수분해/축합반응에 의해 SiO<sub>2</sub>를 합성하는 과정에서 율속단계(rate determining step)가 가수분해과정이라는 것을 나타내는 것이며 이 결과는 Bogush와 Zukoski[11]가 관찰한 현상과도 일치하는 것이다. 또한 본 실험에서 측정된 반응속도상수( $k_1$ ,  $k_2$ )도 Bogush와 Zukoski [10], Yoon 등[3]이 측정된 반응속도상수 값과 매우 유사하였다. 여기서 재미있는 현상은 암모니아 농도 증가에 따라 가수분해속도상수와 축합반응속도상수가 거의 선형 비례적으로 증가하는 것이다. 이때, 암모니아 촉매의 농도 증가에 따라 축합반응의 속도상수는 약 20 % 증가한 반면에 가수분해의 속도상수는 약 110 % 증가하였다. 이와 같은 결과는 Fig. 3에서 언급한 암모니아 농도의 증가에 따라 반응물 주입동안 용액내의 silane 농도가 따라 증가하는 현상을 증명

하는 것이다.

가수분해 및 축합반응속도상수의 측정결과는 TEOS 반응물 주입 동안의 반응기내 silane 농도 변화를 해석하는데 있어서 중요한 정보를 제공하는 것이다. 즉, 반응물 주입 동안 반응기내에 silane 농도의 증가는 가수분해 속도가 축합반응속도보다 빠르기 때문에 기인한 것으로 설명할 수 있었다(Fig. 4). 그러나 반응속도상수 측정에서는 가수분해 반응속도상수보다 축합반응속도상수가 오히려 더 크게 나타났다(Fig. 4와 5). 이 두 가지 실험결과로부터 반응기에서 반응물 주입에 따른 silane 농도의 증가는 가수분해/축합반응의 속도 상수에 기인한 것이 아니라 각 반응의 반응물 농도에 기인한 것이라는 사실을 추론할 수 있었다.

TEOS 반응물이 반응기에 주입되는 동안 용액내에서 SiO<sub>2</sub> 입자가 처음으로 생성되는 유도시간을 용액의 UV 투과도(transmittance)를 이용하여 측정하였다. 입자가 존재하지 않는 투명한 용액에 TEOS 반응물 주입을 시작하면 용액내에 입자가 생성되기 전에는 용액의 UV 투과도는 100%를 유지하였으나 입자가 생성되기 시작하면서부터 UV 투과도는 급격하게 감소하게 된다. 이와 같은 빛 투과도의 변화를 측정하여 유도시간을 정확히 측정하였다. 용액내의 SiO<sub>2</sub> 입자 생성은 일정 수준 이상의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도 하에서 SiO<sub>2</sub> 분자간의 상호 결합에 의해 고체로 존재하기 위한 일정 크기 이상의 분자군이 형성되어야 한다. 따라서 반회분식 반응기에서 입자 유도시간이란 반응물이 주입되어 가수분해/축합반응에 의해 일정 수준의 과포화 농도 도달에 걸리는 시간과 과포화 농도 이상에서 최소 크기의 고체입자를 형성하는데까지 걸리는 시간의 합이라고 간주할 수 있다. 용액내의 TEOS의 가수분해/축합반응속도가 증가하면 SiO<sub>2</sub>의 생성속도도 증가하여 SiO<sub>2</sub> 입자 생성을 위한 일정 수준의 과포화 농도에 도달하는 시간도 빨라지게 되며 입자 생성 시간도 짧아지게 된다. 따라서 Fig. 6에서 보는 바와 같이 암모니아 촉매의 농도가 증가함에 따라 현격하게 감소하는 것으로 나타났다. 이 실험결과로부터 암모니아 촉매는 본 실험에서 관찰된 것처럼 가수분해/축합반응의 중간 생성물인 silane 농도뿐만 아니라 최종 생성물인 SiO<sub>2</sub>의 농도에 많은 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있었다.

암모니아 촉매의 농도 변화에 따른 입자 유도시간의 변화는 용액내의 입자 생성을 위한 일정 수준의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도까지의 도달 시간뿐만 아니라 반응물의 주입기간 동안에 용액내에의 과포화 형성과정 및 유도시점에서의 과포화 농도 수준에도 많은 변화가 있음

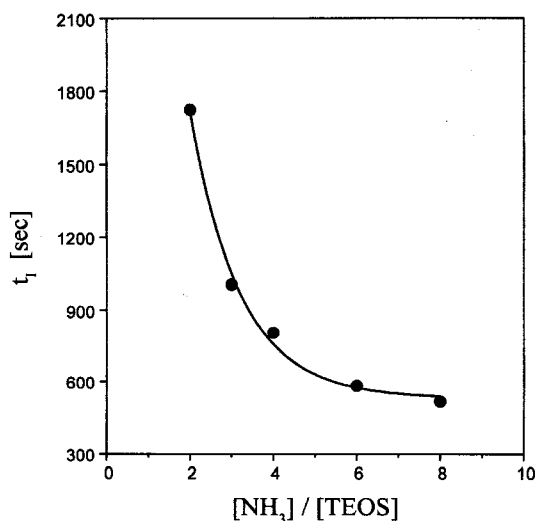


Fig. 6. Variation of the particle induction time with the ammonia concentration.

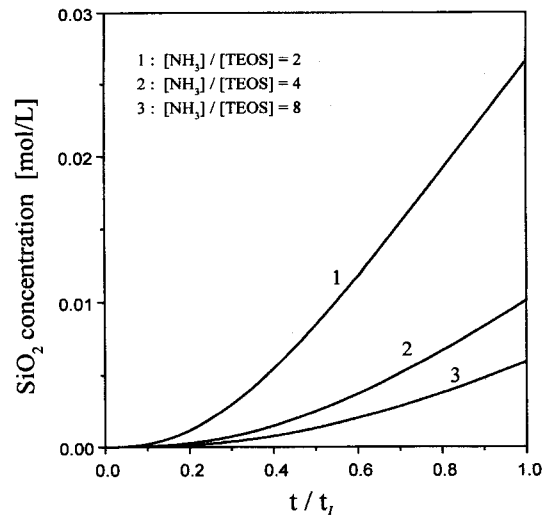


Fig. 7. Predictions of the variation of SiO<sub>2</sub> concentration during the particle induction period at various conditions of the ammonia concentration.

을 암시한다. 반회분식 반응기내에서 TEOS 반응물이 일정한 속도로 주입될 때 용액내의 SiO<sub>2</sub> 농도 profile을 계산하기 위하여 위에서 구한 TEOS의 가수분해/축합반응의 속도상수를 식 (12)에 대입하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 용액내의 SiO<sub>2</sub> 농도는 반응물 주입 초기 기간에는 낮은 수준을 유지하였다. 이것은 TEOS의 가수분해/축합반응에 의해 SiO<sub>2</sub>가 최종 생성되는 과정에서 중간 생성물인 silane이 충분히 생성되지 않았기 때문이다. 그러나 TEOS의 지속적인 가수분해에 의해 생성된 silane의 농도가 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub>의 생성속도도 향상하게 되어 용액내의 SiO<sub>2</sub> 농도의 급격한 증가를 나타내게 되었다. 이와 같은 경향은 암모니아 촉매의 농도가 증가함에 따라 다소 완만하게 나타났다.

앞의 실험결과에서 보듯이 암모니아 농도 변화에 따른 TEOS 가수분해/축합반응의 속도변화는 silane 농도 변화로 나타났으며 이것은 입자 유도시간과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 따라서, 주어진 반응조건에서 SiO<sub>2</sub> 입자의 생성속도 및 성장속도 그리고 최종 얻어지는 SiO<sub>2</sub> 입자의 크기 등을 예측하기 위하여 TEOS의 가수분해/축합반응의 속도상수들을 기본적 실험 측정 변수인 입자 유도시간의 함수로 Fig. 8과 9와 같이 나타내 보았다. 즉, 이 Figure들로부터 주어진 반응조건하의 반회분식 반응기에서 SiO<sub>2</sub> 입자의 유도시간을 측정하면 TEOS의 가수분해/축합반응의 속도상수 값을 얻을 수 있으며 이 결과들을 식 (12)에 대입하면 입자 유도시간에서의 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도를 예측할 수 있다. 이와 같은 방법으로 예측된 입자 유도시간에서의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도가 Fig. 10에 나타나 있다. TEOS 반응조건 변화에 따라 입자 유도시간이 감소한다는 것은 TEOS의 가수분해/축합반응속도가 증가한다는 것을 의미하였으며 그로 인해 낮은 과포화 농도에서 입자가 처음으로 생성되는 것으로 나타났다. 이와 같은 반응조건 변화에 따라 입자 생성이 되는 과포화 농도의 변화는 입자생성의 속도 및 갯수에 많은 영향을 주게 되며 이것은 최종적으로 입자의 평균크기 변화로 나타나게 된다.

용액내의 SiO<sub>2</sub>의 과포화 농도에 따라 입자 생성속도가 변하는 관계를 구하기 위해 식 (13)을 이용하였다. 일반적으로 입자 생성속도는 용액의 과포화 농도에 식 (13)과 같이 복잡한 함수관계로 의존하며 이때 물질에 따라 지수상수 K는 일정한 것으로 알려져 있다. 한편, 입자 유도시간은 입자 생성속도와 반비례한다는 사실로부터 본 실험에서 측정한 SiO<sub>2</sub>의 입자 유도시간과 Fig. 9에서 계산된 SiO<sub>2</sub>의

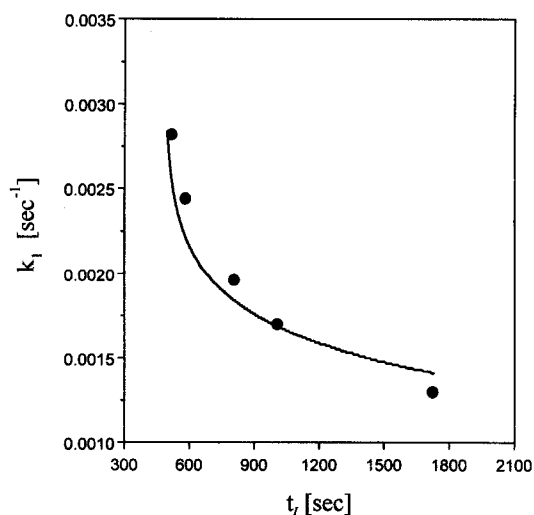


Fig. 8. Relationship between the rate constant of the hydrolysis of TEOS and the particle induction time.

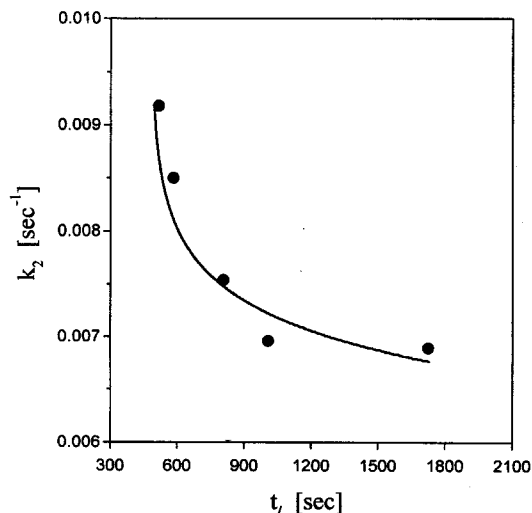


Fig. 9. Relationship between the rate constant of the condensation of silane and the particle induction time.

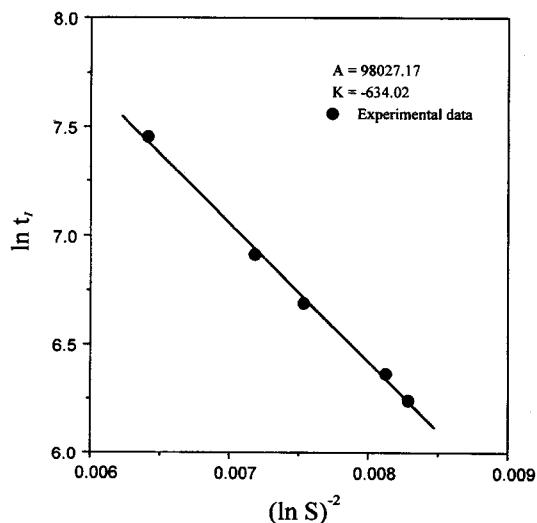


Fig. 10. Predictions of the particle induction time with the supersaturation of  $\text{SiO}_2$  in the solution.

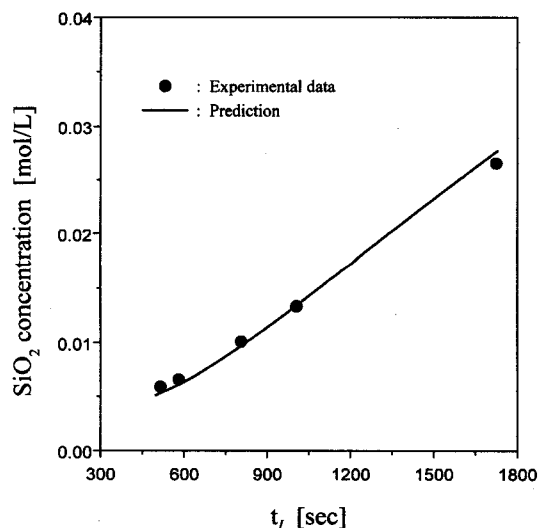


Fig. 11. Prediction of the supersaturation of  $\text{SiO}_2$  at the induction point with the particle induction time which was a measurable variable in the experiment.

과포화 농도와와의 관계로부터  $\text{SiO}_2$  입자의 생성속도 지수상수를 결정할 수 있었다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 입자 유도시간과 과포화 농도사이에는 직선적 관계가 있었으며 이 결과로부터  $\text{SiO}_2$ 의 입자 생성속도 지수상수  $K$ 의 값은 약 -634.02인 것을 알 수 있었다. 이 사실로부터 입자 유도시간이 작을수록 입자 생성속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 한편 입자 유도시간의 비례상수인  $A$ 의 값은 98027.17 정도로 나타났다. 이 값은 과포화 농도 변화에 따른 입자 유도시간 변화의 민감도를 나타내는 것이다. 여기서 과포화 농도로부터 입자 유도시간 및 입자 생성속도와의 관계를 구하기 위해 식 (13)을 이용하는데 있어서 필요한  $\text{SiO}_2$ 의 포화 농도를  $0.1 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]$ 로 사용하였다. 이 포화 농도값은 Bogush와 Zukoski[10]가 졸-겔 법에서 알코올 용액에 대한  $\text{SiO}_2$ 의 용해도 측정으로 얻은 값이다.

식 (17)을 이용하여 반회분식 반응기에서 TEOS 반응물의 주입이 끝나는 시점에서의  $\text{SiO}_2$ 의 입자 크기를 예측하였다. 입자 유도시간이 작은 경우 형성되는  $\text{SiO}_2$ 의 과포화 농도가 낮으며 따라서 생성되는  $\text{SiO}_2$  입자의 속도 및 갯수도 작게 된다. 또한 생성된 입자는 유도시점 이후부터 반응물 주입종료시점까지 상대적으로 오랜시간 동안  $\text{SiO}_2$ 의 과포화 농도하에서 성장을 하게 된다. 그러므로 입자 유도시간이 작을수록 최종적으로 큰  $\text{SiO}_2$  입자가 나타나며 이와 같은 입자의 크기는 입자 유도시간의 증가에 따라 급속히 감소하는 것으로 예측되었다. 이와 같은 예측은 Fig. 12에서 보는 바와 같이 실험결과와 매우 일치하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 실험결과에서 입자 유도시간이 매우 큰 경우 모델 예측치와 많은 오차가 발생하였는데 이것은 입자의 생성이 매우 높은 과포화 농도하에서 이루어지므로 매우 작은 입자가 대량 생성되어 입자간의 인력에 의해 응집 현상이 다소 나타난 것에 기인한 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 졸-겔 반응법으로 TEOS로부터  $\text{SiO}_2$  분말을 합성하는 과정에서  $\text{SiO}_2$  분말입자의 입자 핵생성속도 및 입자 성장속도가  $\text{SiO}_2$  과포화 농도와와의 관계를 규명하였다. TEOS의 가수분해 및 축합반응은 매우 복잡한 요소반응에 의해 이루어지나 본 연구에서는 일반적으로 흔히 행해지는 것과 같이 가수분해와 축합반응을 1차의 연속 반응으로 간략히 묘사하여  $\text{SiO}_2$ 의 생성속도를 계산하였다.

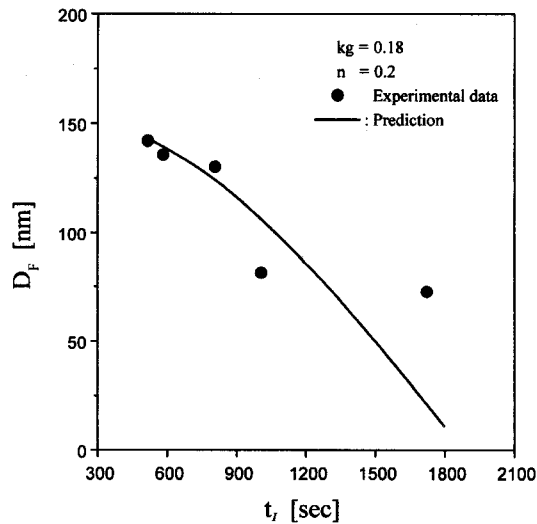


Fig. 12. Prediction of the mean particle size of SiO<sub>2</sub> at the end of feeding time with the particle induction time which was a measurable variable in the experiment.

이때 1차 연속 반응의 가정이 유지되면서 반응속도를 변화시켜 주기 위하여 반응물들의 농도를 일정하게 유지하고 암모니아 촉매농도만을 변화시켰다. 반회분식 반응기에서 일정한 속도로 반응물을 주입할 때 silane의 반응물 농도변화를 측정하여 TEOS의 가수분해/축합반응의 반응속도상수들을 측정하였다. 반응속도상수들은 암모니아 농도의 증가에 따라 증가하였으며 축합반응속도상수가 가수분해반응속도상수 보다 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있었다. 암모니아 촉매 농도에 따른 반응속도상수의 증가는 SiO<sub>2</sub>의 생성속도의 증가를 초래하였으며 이것은 입자유도시간의 감소로 나타났다. 입자유도시점에서의 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도 계산을 통해 반응조건에 따라 입자유도시점에서의 과포화 농도에 큰 차이가 있음을 알게 되었으며 이로 인하여 SiO<sub>2</sub>의 입자 생성 및 성장에도 많은 변화가 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 변화는 최종적으로 얻어지는 입자의 평균크기 변화로 확인되었다.

실험결과로부터 졸-겔법에서 SiO<sub>2</sub>의 입자 생성속도와 성장속도를 예측하였다. 입자 생성속도는 입자 유도시간과 반비례한다는 사실로부터 입자 생성속도의 과포화 농도에 의존하는 비례상수를 계산하였다. 또한 power law로 입자 성장속도를 묘사하여 최종 얻어지는 입자의 평균크기를 예측하였다. 여기서 입자 유도시간이 작을수록 입자 유도시점에서의 과포화 농도는 낮았으며 이것은 적은 갯수의 입자 생성과 장시간의 성장으로 인한 큰 최종입자의 형성을 의미하는 것이었다. 이와 같은 최종 입자의 평균크기 예측결과는 실험결과와 매우 잘 일치하였다.

## 참 사

본 연구는 교육부의 '96 신소재 연구비의 지원을 받아 수행한 연구입니다.

## 사용기호

A : proportional constant for particle induction time  
D : mean diameter of particles

$D_f$  : mean diameter of particles at end of feeding time  
 $D_i$  : mean diameter of particles at induction time  
G : growth rate of particle  
J : nucleation rate of particle  
K : exponent constant for particle nucleation  
 $k_1$  : reaction rate constant of hydrolysis  
 $k_2$  : reaction rate constant of condensation  
 $k_g$  : particle growth rate coefficient  
n : exponent constant for particle growth  
Q : feed flow rate  
S : supersaturation ratio ( $[SiO_2]/[SiO_2]_e$ )  
 $t_f$  : feeding time ( $V_0/Q$ )  
 $t_i$  : particle induction time  
 $V_0$  : initial reactor volume

## 참고문헌

- Kim, H. S. and Kim, Y. J.: *Journal of Korean Association of Crystal Growth*, **1**, 1(1991).
- Bradley, D. C.: "Metal Alkoxide", Academic Press, London(1978).
- Yoon, H. S., Hwang, W. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 553(1996).
- LaMer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
- Chang, Y. W., Kim, W. S. and Kim, W. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 496(1996).
- Nakanishi, K. and Takamiya, K.: *Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujutsu-Ronbunshi*, **96**(7), 719(1988).
- Nielsen, A. E.: "Kinetics of Precipitation", Pergamon Press, New York(1964).
- Matsoukas, T. and Gulari, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252 (1988).
- Matsoukas, T. and Gulari, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13 (1988).
- Bougush, G. H. and Zukoski IV, C. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1), 1(1991).
- Bougush, G. H. and Zukoski IV, C. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1), 19(1991).
- Chen, S. L., Dong, P. and Yang, J. J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 237(1991).
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press, New York(1990).
- Tavare, N. S.: "Industrial Crystallization", Plenum Press, New York (1995).
- Sohel, O. and Garside, J.: "Precipitation", Butterworth-Heinemann, Oxford(1992).
- Mulin, J. W.: "Crystallization", Butterworth-Heinemann, Oxford(1993).
- Hurley, L. A., Jones, A. G. and Drummond, J. N.: *J. of Crystal Growth*, **172**, 499(1997).
- Iler, R. K.: *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 44(1991).
- Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons Inc., New York(1979).
- Yoon, H. S., Hwang, W. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 636(1996).