

회분과 반회분 공정에 의해 생성된 실리카 미립자의 특성 비교

김기도 · 김희택[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과
(1999년 10월 25일 접수, 2000년 2월 8일 채택)

Comparison of the Properties of Silica Fine Particles Prepared by Using Batch and Semibatch Process

Ki Do Kim and Hee Taik Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received 25 October 1999; accepted 8 February 2000)

요 약

본 연구는 기존의 회분식 반응을 통한 실리카 미립자 제조시 발생하는 단분산도, 입경, 그리고 수율 등에서의 제어가 용이하지 못한 한계성을 극복하기 위하여 반회분식 공정을 이용, TEOS(Tetraethylorthosilicate)의 가수분해로부터 실리카 미립자를 제조하였다. 실험에 앞서 실리카 미립자의 가수분해 반응과 중합 반응에 대한 TEOS, $\text{Si}(\text{OH})_4$, SiO_2 의 반응 속도식을 회분과 반회분식 공정에 대하여 각각 무차원화함으로써 시간에 따른 성분의 농도 변화 및 수율을 상호 비교할 수 있었으며 또한, 실험을 통하여 단분산도와 입경을 예측, 비교할 수 있었다. 실험결과 반회분식 반응에 의한 경우가 회분식 반응에 의한 것보다 단분산도, 입경, 그리고 수율 등에서 양호한 결과를 나타내었고, 이 결과는 반응속도식으로부터 예측한 결과와 잘 일치하였다.

Abstract – Silica fine particles were synthesized from the hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ by using a semibatch process in order to overcome difficulties in production of fine particles by a batchwise reaction. To predict the particle size distribution, mean particle size and the yield of silica fine particles prepared by using a semibatch and a batch process, in this work, nondimensional reaction rate equations for TEOS, $\text{Si}(\text{OH})_4$, and SiO_2 of each system were suggested. The change of the concentration with time and the yield, therefore, were compared, respectively. As a result of the test, silica fine particles obtained by semibatch process were better than those prepared from batch system in particle size distribution, yield, and mean particle size. Especially, it was found that semibatch process was a successful method for controlling the size, i.e., a narrow distribution of a particle size which ranges to several microns. Also, the theoretical results for the yield were in good agreement with the experimental data.

Key words: Silica Fine Particles, Semibatch, Batch, Hydrolysis

1. 서 론

산업 분야를 비롯한 여러 가지 많은 분야에서 유용한 세라믹 제품을 얻기 위해서는 이의 원료가 되는 입자들이 순도가 높고, 일정한 크기를 유지하며 동시에 단분산 입도 분포를 갖추어야만 하는데, 그 이유는 제품으로서의 실용화 정도에 있어서 입자의 여러 가지 상태가 제품의 최종 특성에 중요한 영향을 미치기 때문이다[1]. 이와 같은 이유 때문에 최근에는 단분산 입자이며, 입경 제어가 쉬운 합성 방법들에 대해 많은 관심을 가지게 되었다. 그중 서브 마이크로 크기의 입자 합성에는 졸-겔법, 금속 알콕사이드법, 에멀전법 등과 같은 액상법[2]을, 나노 크기의 입자를 합성하는데 있어서는 기상법[3]을 많이 사용하고 있는데, 액상법이 생산 공정시 설치비가 저렴하다는 장점을 가지고 있

는 반면, 기상법 대비 입자의 수율이 낮고 입경 제어가 쉽지 않다는 단점이 있었다. 본 연구에서 제조한 실리카는 티타니아, 지르코니아와 같은 입자들과는 달리 가수분해 속도가 느려 액상법에서도 입경 제어가 그다지 어렵지 않은 특징을 가지고 있으며, Stöber 등[4-7]을 비롯한 많은 사람들에 의해서 합성 방법들이 상세히 소개되었다. 그러나 이러한 방법들도 대부분이 회분식 공정에 의한 합성이기 때문에 수율이 낮고, 입경이 증가할수록 응집이 발생, 입도 분포가 좋지 않은 결과를 보이고 있다[8].

따라서 본 연구에서는 반응이 진행되고 있는 동안 반응물이 계 내로 조금씩 첨가되어지는 반회분식 공정을 사용함으로써 기존의 회분식 공정보다 입경 제어가 용이하고 수율이 높으며, 동시에 입도 분포도 양호한 입자를 만들어 상업적으로 활용 가능한 공정으로서의 개발을 위한 기초 자료를 제시하는데 그 목적을 두었다. 그리고 실험에 앞서 반회분과 회분식 공정에서의 실리카 합성시 생성되는 중간 물질과 최종

[†]E-mail: khtaik@mail.hanyang.ac.kr

물질에 대한 반응 속도식을 각각 무차원화하여 이의 예측 결과를 실험 결과와 상호 비교 검토하였다.

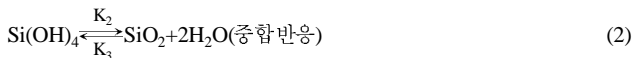
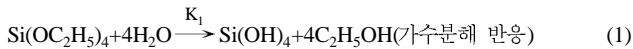
2. 이론적 고찰

2-1. 단분산 입자 및 효과적인 입경 제어를 위한 필요조건

일반적으로 입자 생성 단계의 경우 LaMer model[9]에 의하면, 가수분해로 인해 단량체(monomer)의 과포화도가 발생하는 단계, 이어서 핵이 생성하게 되는 단계 그리고 마지막으로 단량체의 농도가 용해도에 이를 때까지 핵이 성장하게 되는 핵 성장 단계의 세 단계로 나뉘어 지게 된다. 그리고 또한, 입자의 성장과 동시에 단분산 입자를 얻기 위한 조건으로는 다음을 들 수 있는데 첫째, 핵 생성 단계가 짧은 시간 동안 발생하여 핵 생성과 동시에 성장이 일어나는 것을 방지하여야 하고 [10], 둘째, 단량체의 농도가 용해도 수준까지 접근하게 되는 성장 속도의 기울기는 완만하여야 한다. 이는 바로 단분산 입자들의 성장 속도가 왜 그렇게 느린가에 대한 이유라고 말할 수 있다[11]. 결과적으로 단분산 입자를 얻기 위해서는 핵 생성 속도는 빠르고, 성장 속도는 느리게 제어하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다. 따라서 반회분식과 회분식 공정에서 생성된 실리카 미립자의 입경과 입도 분포를 측정하기 전에 먼저 각각의 반응 속도식을 이용한 핵 생성 및 성장속도를 비교 검토함으로써 그 결과를 예측하도록 하겠다.

2-2. 실리카 미립자의 반응 속도식

실리카 미립자 생성은 다음과 같은 가수분해와 중합 반응의 두 가지 반응으로 나타낼 수 있다[12].



상기 반응 속도식을 이용, 중합 반응이 완전히 가수 분해된 물질 사이에서만 일어난다고 가정하면 가수 분해 반응에 대한 속도식은 다음과 같다[13].

$$\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = -K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{OH}^-][\text{TEOS}] \quad (3)$$

그리고 암모니아가 염기로 사용되고 암모니아의 물에 대한 이온화 반응이 고려되어진다면 식 (3)은 다음과 같이 바뀌어 쓸 수 있다[14].

$$\frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = -K_1[\text{H}_2\text{O}]^{1.5}[\text{NH}_3]^{0.5}[\text{TEOS}] \quad (4)$$

한편 H^+ 는 silicic acid의 중합 반응은 염기 촉매에 비례하여야만 하고, 그와 반대의 역반응은 $[\text{H}_2\text{O}]^2$ 에 비례한다고 제안하였다[15]. 따라서 silicic acid에 대한 속도식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Si}(\text{OH})_4]}{dt} &= K_1[\text{H}_2\text{O}]^{1.5}[\text{NH}_3]^{0.5}[\text{TEOS}] \\ &\quad - K_2[\text{Si}(\text{OH})_4] + K_3\text{S}_p[\text{H}_2\text{O}]^2 \end{aligned} \quad (5)$$

2-3. 반회분식 공정에서의 반응 속도식

반회분식 공정의 장점은 많이 거론되어져 왔는데, 그중 대표적으로 Lund와 Seagrave[16]는 부피변화 반응기를 사용하는 것이 원하는 물질의 수율을 증가시킬 수가 있다고 하였다. 편의상 식 (1)에서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 A, H_2O 를 B, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 를 C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 를 D 그리고 SiO_2 를 E로 바꾸어 표시한 후 반응물 A가 반응물 B가 있는 반응기로 천천히 첨가되어지는 반회분식 공정에 대한 수치식을 세우면 다음과 같다.

$$F_{A0} - 0 + r_A V(t) = (dN_A/dt) \quad (6)$$

한편, (6)식을 농도의 향으로 바꾸어 표시하면, (7)식이 된다.

$$q(C_{A0} - C_A) + r_A V = (VdC_A/dt) \quad (7)$$

(7)식의 양변을 V로 나눈 후 $V = V_0 + qt$ 를 대입하여 (dC_A/dt) 에 대하여 정리를 하면 다음의 (8)식을 얻게 된다.

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{(C_{A0} - C_A)}{\left(\frac{V_0}{q} + t\right)} + r_A \quad (8)$$

(8)식에서 $r_A = -K_1 C_A C_B^{1.5} [\text{NH}_3]^{0.5}$ 이지만, 반응물 A가 소량으로 느리게 첨가되어지는 반면, B물질의 농도는 초기에 과잉으로 있으므로 C_B 는 C_{B0} 로 볼 수 있다. 따라서 $r_A = -K_1' C_A$ 이며, 여기서 상수 $K_1' = K_1 C_{B0}^{1.5} [\text{NH}_3]^{0.5}$ 가 된다. (8)식에 r_A 값을 대입하면 (dC_A/dt) 에 대한 최종 식이 얻어진다.

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{(C_{A0} - C_A)}{\left(\frac{V_0}{q} + t\right)} - K_1' C_A \quad (9)$$

같은 방법으로 E에서 C로의 역반응은 상당히 느리다고 가정하고 C_C 와 C_E 에 대한 반응 속도식을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{(C_{C0} - C_C)}{\left(\frac{V_0}{q} + t\right)} + K_1' C_A - K_2 C_C \quad (10)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{(C_{E0} - C_E)}{\left(\frac{V_0}{q} + t\right)} + K_2 C_C \quad (11)$$

상기의 (9)-(11)식으로부터 보다 일반적인 결과를 얻기 위해서 $\alpha = (K_1'/K_2)^{2/3} C_A$, $\beta = (K_1'/K_2)^{2/3} C_C$, $\gamma = (K_1'/K_2)^{2/3} C_E$, $\omega = (K_1'/K_2)^{2/3} C_B$, $\tau_0 = K_2(V_0/q)$, τ (반회분식일 경우) $= K_2(V_0/q + t)$, τ (회분식일 경우) $= K_2 t$ 와 같은 무차원 변수를 사용하여 변환하도록 하자. 그 결과 (12), (13), (14)의 무차원식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{(\alpha_0 - \alpha)}{\tau} - \alpha \omega_0^{1.5} \quad (12)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{(\beta_0 - \beta)}{\tau} + \alpha \omega_0^{1.5} - \beta \quad (13)$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{\tau} + \beta \quad (14)$$

2-4. 회분식 공정에서의 반응 속도식

회분식 공정에서도 반회분식 공정과 같은 방법으로 C_A , C_C , C_E 에 대한 각각의 반응 속도식과 무차원 변수를 적용한 무차원 속도식을 나타내 보면 다음과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_1' C_A \quad (15)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = K_1' C_A - K_2 C_C \quad (16)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = K_2 C_C \quad (17)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = -\alpha \omega_0^{1.5} \quad (18)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \alpha \omega_0^{1.5} - \beta \quad (19)$$

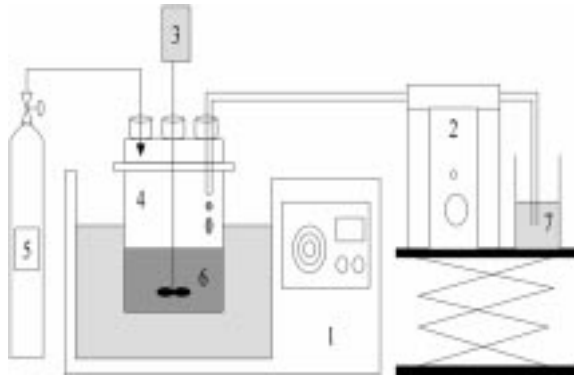


Fig. 1. Schematic diagram of the semibatch reactor system.

- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 1. Water bath | 5. N ₂ gas |
| 2. Micro feed pump | 6. H ₂ O solution |
| 3. Stirrer | 7. TEOS solution |
| 4. Reactor | |

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta \quad (20)$$

3. 실험

3-1. 시약

가수분해 물질인 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Tetraethylorthosilicate, TEOS)는 일본의 고순도 화학연구소의 시약(99.999%)을 사용했으며, 물은 본 연구실에서 제조한 증류수를, TEOS와 H_2O 의 공통 용매로 사용되는 에틸 알코올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)은 James Burrough(F.D.A) Ltd(99.9%)의 것을, 촉매인 암모니아수(28%)는 일본의 편산 화학공업 주식회사의 것을 사용하였다.

3-2. 실험장치

Fig. 1에 반회분 공정의 실험장치에 대한 개략도가 나와 있으며, 여기서는 크게 항온조와 마이크로 펌프(EYELA MP-3, JAPAN)로 나누어 볼 수 있다. 한편, 회분식 공정의 실험은 반응 물질들을 동시에 혼합하기 위해 마이크로 펌프를 사용하지 않았을 뿐 그 외의 것은 동일하였다.

3-3. 실험방법

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 평량하여 에틸 알코올 100 ml로 희석한 용액 (A)와 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$, H_2O 를 에틸 알코올로 녹인 100 ml 용액 (B)를 만든다. 반응물의 농도는 용액 (A)와 (B)의 혼합 후 농도가 각각 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.1-0.5 mol/L, H_2O 6.0 mol/L, 촉매인 NH_4OH 0.7 mol/L가 되게 한다. 실험은 먼저 (B) 용액을 반응기 내에 넣어두고, (A) 용액을 모두 첨가하는 회분식으로 실험하고, 또 한번은 마이크로 펌프로 0.33-5.0 cc/min의 유량으로 조금씩 첨가하는 반회분식 공정으로 실험하였다. 그리고 마지막으로 반대의 실험 즉, (A) 용액이 먼저 첨가된 상태에서 (B) 용액을 서서히 첨가하는 반회분식 공정의 실험을 하였다. 상기 실험은 모두 150 rpm의 교반 속도와 15 °C의 반응 온도로 행하고, 질소 분위기 하에서 건조하였으며, 입자 크기와 입도 분포를 측정하기 위해 한 시료당 5번의 SEM(JEOL JSM-35 CF)사진을 찍어 각각의 사진에서 얻은 개개의 입자를 OHP용지에 모두 그린 후, image analyzer(Q520, Leica Co.)를 이용, 평균 입경을 측정하고 입자 크기대별 분율(%)을 각각 계산한 후, 입도분포 그래프를 나타내었다. 본 연구에서의 수율은 출발물질(TEOS)의 몰수와 합성된 생성물(SiO_2) 입자의 몰수의 비로 정의하였으며, 생성된 SiO_2 입자의 중량 측정은 반응이 끝난 용액을 약 80 °C에서 3일 동안 건조시켜 용매를 제거한 후 측정, 계산하였다. 또한, particle number density[17]는 실리카 입자의 밀도(약 0.97 g/cm³)를 사용하여 평균 입경

과 수율로부터 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 무차원 속도식으로부터의 결과 비교

반회분식과 회분식 공정에 대한 각각의 무차원식 (12), (13), (14)와 (18), (19), (20)의 연립 미분 방정식을 풀어 $\tau(\text{time})$ 에 대한 $\alpha(\text{TEOS})$, $\beta[\text{Si}(\text{OH})_4]$, $\gamma(\text{SiO}_2)$ 의 그래프로 반회분식과 회분식 공정을 비교해 보면 다음과 같다.

Fig. 2는 $\tau(\text{time})$ 에 대한 $\alpha(\text{TEOS})$, $\beta[\text{Si}(\text{OH})_4]$, 그리고 $\gamma(\text{SiO}_2)$ 의 변화 그래프로 먼저 $\alpha(\text{TEOS})$ 의 경우, τ 가 증가함에 따라 α 의 값이 반회분식과 회분식 공정 모두 감소하는 경향을 보이는데 반회분식 공정이 회분식 공정 대비 감소 속도가 더 느린 것을 볼 수 있다. 따라서 TEOS의 가수분해 속도는 반회분식 공정에서 더 느리게 발생하고 있음을 예측할 수 있다. 다음으로 중간 생성물 $\beta[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 의 경우에는, 반회분식 공정이 회분식 공정 대비 β 의 감소속도 기울기가 작아 용해도에 이르는 시간이 훨씬 길 것으로 예측할 수 있다. 마지막으로 $\tau(\text{time})$ 에 대한 최종 생성물 $\gamma(\text{SiO}_2)$ 의 경우, 반회분식 공정에서의 입자 생성이 회분식

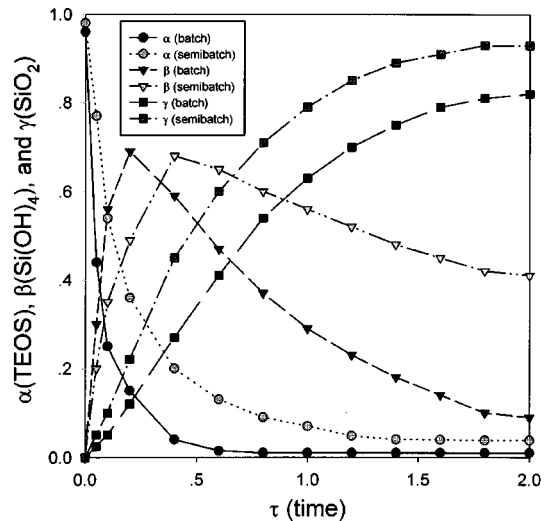


Fig. 2. Change of $\alpha(\text{TEOS})$, $\beta[\text{Si}(\text{OH})_4]$, and $\gamma(\text{SiO}_2)$ with $\tau(\text{time})$.

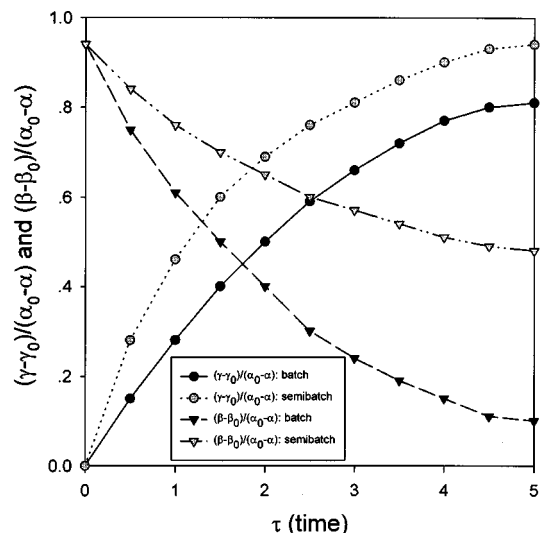


Fig. 3. Change in the relative yield of $\text{SiO}_2[(\gamma-\gamma_0)/(\alpha_0-\alpha)]$ and $\text{Si}(\text{OH})_4[(\beta-\beta_0)/(\alpha_0-\alpha)]$ with TEOS.

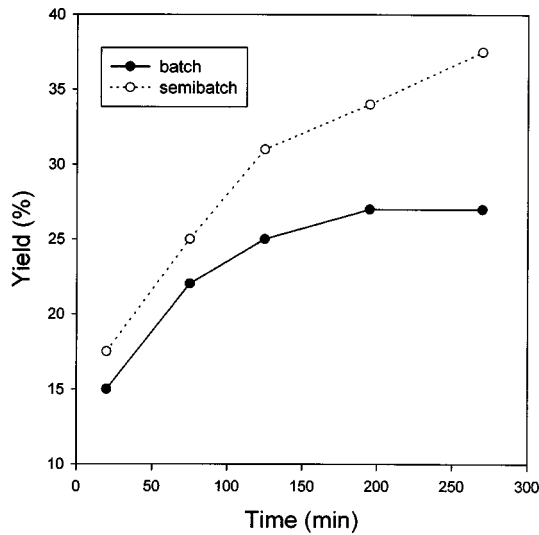


Fig. 4. Change of the yield with reaction time for 0.1 M $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 6.0 M H_2O and 0.7 M NH_4OH .

공정 대비 많기 때문에 수율이 더 높을 것으로 사료된다. Fig. 3은 τ (time)에 대한 $(\gamma-\gamma_0)/(\alpha_0-\alpha)$ 와 $(\beta-\beta_0)/(\alpha_0-\alpha)$ 의 변화 그래프로서 TEOS의 변화량에 따른 SiO_2 및 중간 생성물 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 상대 수율을 보여준다. SiO_2 상대 수율의 경우, 반회분식 공정의 곡선이 회분식 공정의 곡선 대비 위쪽에 위치하고 있는 것으로 보아 최종 입자에 대한 상대 수율이 약 1.2배 더 높을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4의 회분식과 반회분식 공정에서 TEOS에 대한 실리카 미립자의 상대 수율을 시간에 따라 측정한 실험 data의 그래프에서도 보듯이 회분식에서 약 26%, 반회분식 공정에서는 약 38%로서 회분식 공정 대비 약 1.5배의 증가를 보여 Fig. 3의 경향과 동일한 결과를 보였다. 그러나 증가량 측면에서는 실험치와 약간의 차이를 보이는데, 이는 실리카 미립자의 반응 속도식 설정, 계산시 발생한 오차와 수율 측정에서 발생한 실험 오차에서 기인된 결과로 사료된다. 또한 입자의 크기 및 particle number density의 경우 반회분식 공정에서 생성된 입자의 크기가 회분식일 때보다 더 크기 때문에(Fig. 5), 반회분식 공정에서의 입자 개수 (10^{15} 개/cc)는 회분식 공정 (10^{16} 개/cc)보다 적었고, 두 경우 모두 시간이

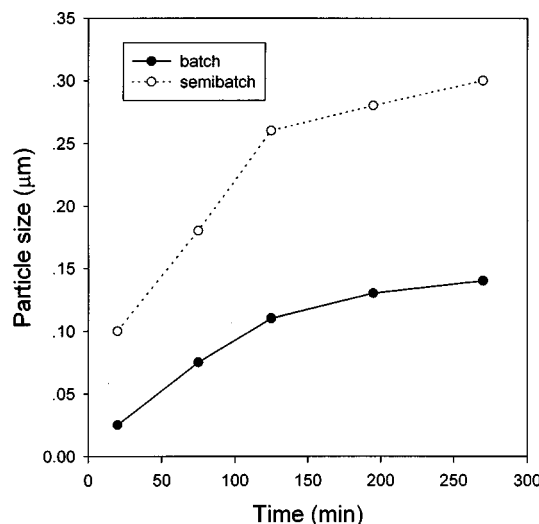


Fig. 5. Change of the particle size with reaction time for 0.1 M $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 6.0 M H_2O and 0.7 M NH_4OH .

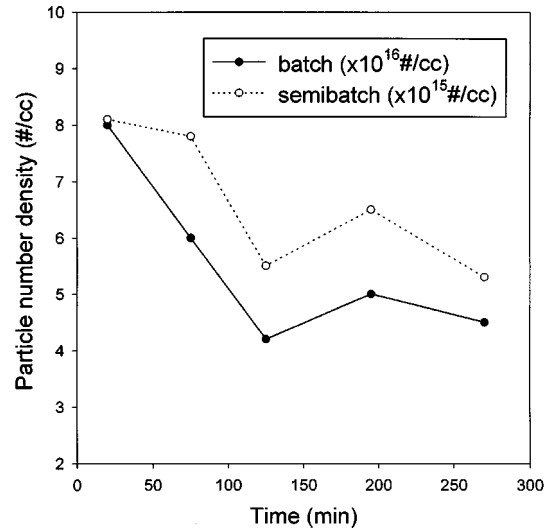


Fig. 6. Change of the particle number density with reaction time for 0.1 M $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 6.0 M H_2O and 0.7 M NH_4OH .

경과함에 따라 일정해지는 것을 볼 수 있었다(Fig. 6).

한편, Fig. 3에서 중간 생성물 $\beta[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 의 경우도 반회분식 공정의 곡선이 회분식 공정의 곡선 대비 역시 위쪽에 위치함으로써 중간 생성물의 상대 수율이 높을 것으로 예측할 수 있다. 결과적으로 중간 생성물 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 상대 수율이 높을수록 최종 생성물 SiO_2 의 수율도 높을 것으로 사료되는데, 그 이유는 다음과 같다. 즉, 반응식 $\text{TEOS} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2$ 와 같은 연쇄반응 또는 연속 반응의 경우 가장 중요한 변수는

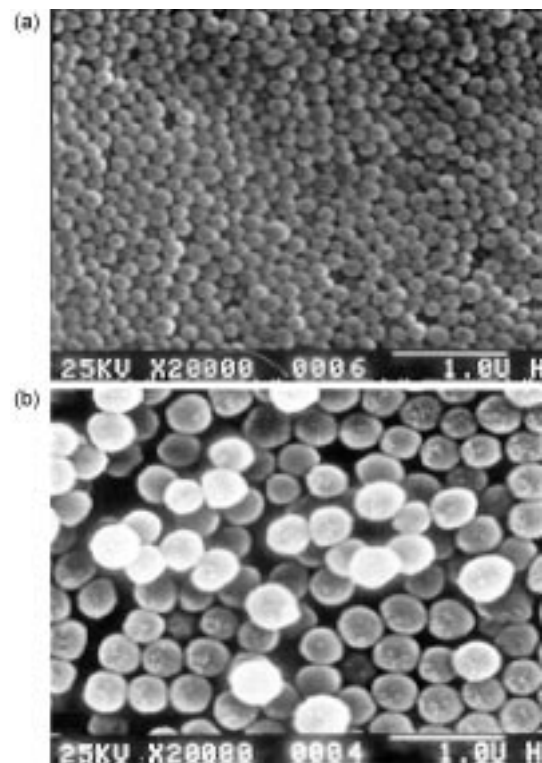


Fig. 7. SEM micrographs of particles made at following conditions(H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M).

(a) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M batch, $d=175$ nm, (b) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M semibatch, 1.66 cc/min, $d=392$ nm

시간인데, 이때 원하는 생성물이 SiO_2 일 경우 반응 조건 및 특성에 따라서 SiO_2 에 대한 수율이 결정되어 진다. 만약 처음 반응이 느리고 두 번째 반응이 빠르다면, 생성물 Si(OH)_4 를 효과적으로 얻기가 어려울 것이다. 그러나 그와 반대로 처음 반응이 빠르고 두 번째 반응이 느리다면 높은 수율의 Si(OH)_4 를 얻을 수 있게 된다. 이러한 측면으로 볼 때 후자의 경우에 해당되는 반회분식 공정이 수율 측면에서 회분식 공정보다는 다소 유리할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Si(OH)_4 물질이 많이 생성되어 결과적으로 SiO_2 물질도 많이 생성되는 반응을 만드는데 초점을 맞추었다.

4-2. 회분과 반회분 공정으로부터 얻어진 입자의 특성 비교

Fig. 7은 6.0 M H_2O , 0.7 M NH_4OH 그리고 0.5 M의 TEOS를 각각 회분과 반회분 공정에서 반응시켰을 때의 SEM 사진이다. (a)는 회분 공정에 의해서 생성된 결과로서 실리카 입자의 크기는 약 175 nm 이었다. (b)의 경우, 같은 농도 조건하에서 회분식이 아닌 반회분 공정으로 실험한 결과 입경은 392 nm로서 (a) 대비 약 2배 이상으로 증가하였다. 결과적으로 같은 농도조건의 출발 물질에서는 반회분식 공정일

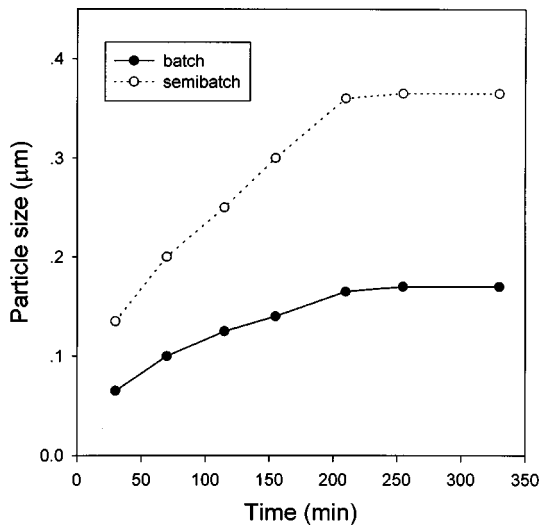


Fig. 8. Change of the particle size with reaction time for H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M.

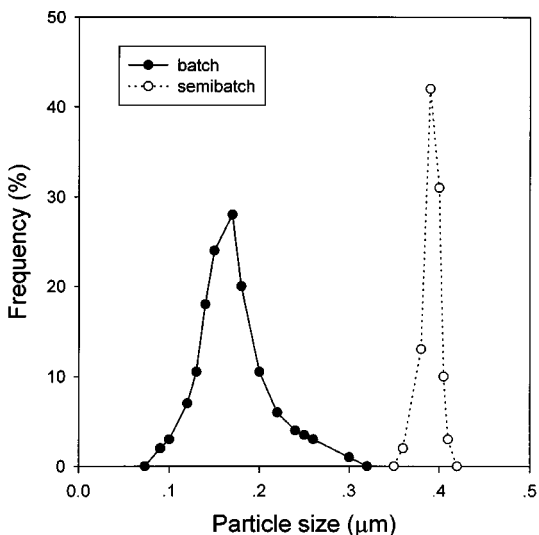


Fig. 9. Particle size distribution of the silica with variable condition for H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M.

때가 반응 시간이 경과함에 따라 입경이 증가하고 있음을 알 수 있었다(Fig. 8). 또한, Fig. 9에서 나타난 것처럼 입도 분포의 결과도 반회분식일 때가 회분식 보다 상당히 양호함을 볼 수가 있다.

Fig. 10은 반회분식 공정에서 TEOS의 농도 변화에 따른 효과를 살펴본 실험 결과이다. (a)는 TEOS 0.1 M일 때로 실리카 입자의 크기는 약 300 nm이었으며, (b)에서처럼 TEOS의 농도를 0.5 M로 증가시켰을 때, 입자의 크기는 365 nm로 증가함을 볼 수 있었다. 이 경우

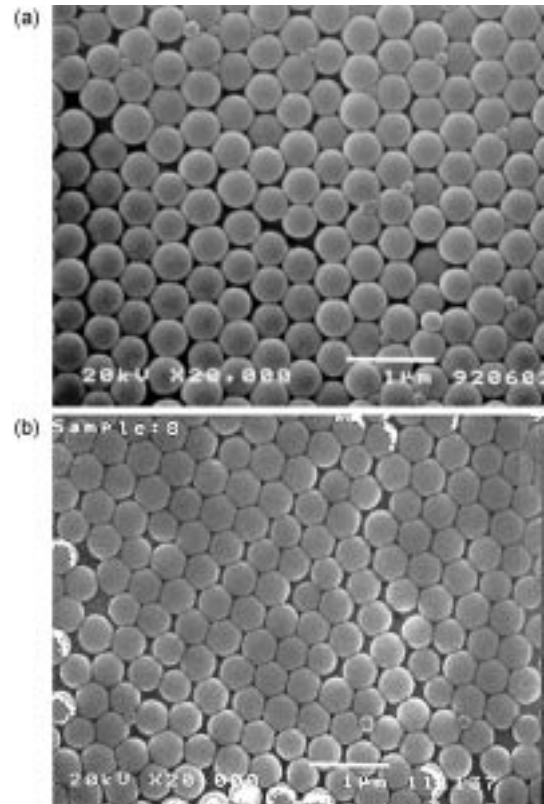


Fig. 10. SEM micrographs of particles made at following conditions (H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M).

(a) $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.1 M semibatch, $d=300$ nm, (b) $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M semibatch, $d=365$ nm

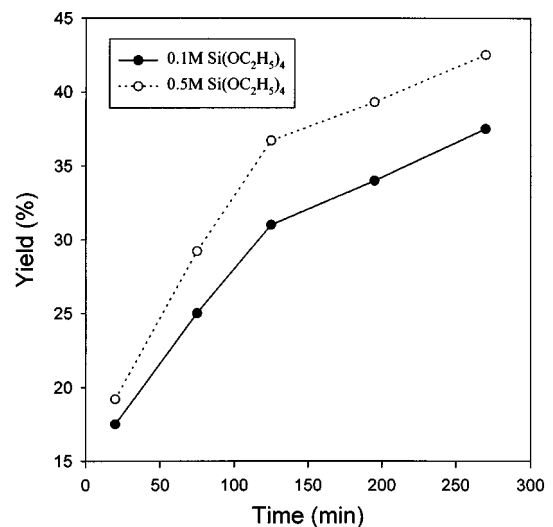


Fig. 11. Change of the yield with reaction time for 6.0 M H_2O and 0.7 M NH_4OH in semibatch reactor.

수율도 증가하여(Fig. 11) 농도에 따른 입자의 크기와 수율은 상호 비례함을 알 수 있었다.

4.3. 유량 변화에 따른 입경 및 수율 비교

반회분식 공정에서 유량 변화에 따른 실리카 입자의 입경 및 수율의 변화가 Fig. 12에 나타나 있다. TEOS 0.5 M의 용액을 0.33-5.0 cc/min의 유량으로 변화시키면서 반응기내로 첨가할 때 유량이 증가할수록

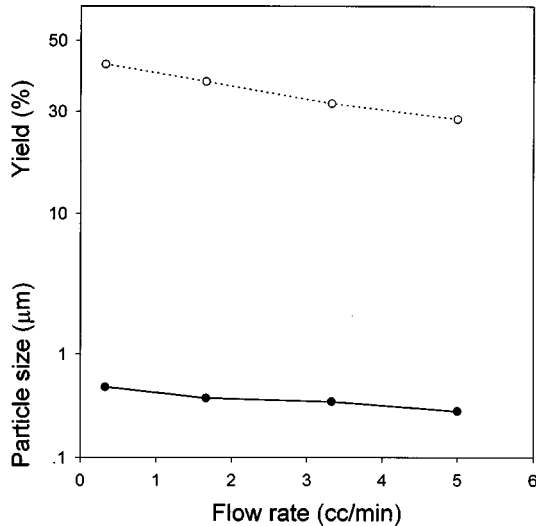


Fig. 12. Change of the particle size and yield with flow rate for H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M.

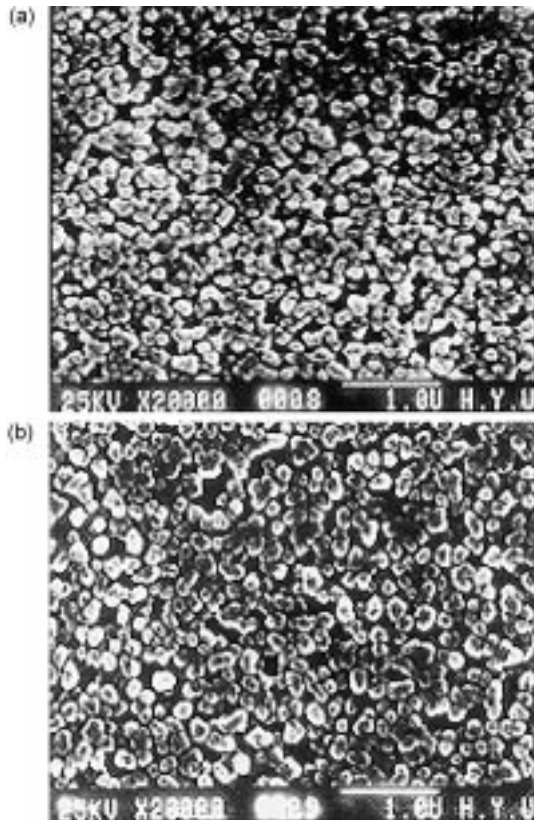


Fig. 13. SEM micrographs of particles made at following conditions[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 0.5 M, H_2O 6.0 M, NH_4OH 0.7 M].
(a) 180 min (b) 420 min

입경과 수율 모두 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 아마도 유량이 증가함에 따라서 회분식 공정과 유사하게 되어 성장 곡선의 기울기가 증가함으로써 입자의 크기가 작아지고 동시에 수율도 적어지는 것으로 사료된다.

4.4. 반응물의 첨가 순서에 따른 형태 비교

반응기내에 H_2O 용액이 첨가된 상태에서 TEOS 용액을 첨가하는 앞 실험과는 달리 TEOS 용액이 반응기내에 있고, H_2O 용액을 첨가하는 경우 Fig. 13의 SEM 사진에서 나타난 것처럼 실리카 입자의 형태가 구형의 형태가 아닌 응집 현상이 발생하였다. (a), (b) 모두 시간이 경과한 후에도 응집 현상은 계속 되었다. 이러한 현상은 두 가지 원인이 복합적으로 작용한 것으로 설명할 수 있다. 첫째는 이론상으로 TEOS 한 분자당 H_2O 네 분자가 필요한데 이 경우는 TEOS의 용액 대비 상대적으로 적은 양의 H_2O 용액이 소량으로 첨가되어지는 경우이므로 TEOS 분자가 H_2O 분자와 서로 반응하려고 하기 때문인 것이고, 두 번째는 연속적으로 조금씩 첨가되어지는 H_2O 용액(B)내에 morphological catalyst의 역할을 하는 NH_3 가 녹아 있으므로 반응 초기의 pH가 TEOS 용액(A)을 연속적으로 첨가한 경우와 다를 수 있기 때문에 응집 현상이 발생한 것으로 사료된다.

5. 결 론

회분과 반회분 공정에 의해 생성된 실리카 미립자의 특성에 관한 비교 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 반회분식 공정에 의한 실리카 미립자의 생성은 회분식 공정 대비 입도 분포 양호, 2배 이상의 입경 증가 그리고 약 1.5배의 수율 증가의 결과를 보였다. 이러한 결과는 반회분식과 회분식 공정에서의 반응 속도식을 무차원화하여 상호 비교해 봄으로써 직접 또는 간접적으로 예측할 수 있었다.

(2) 반회분식 공정에서 유량이 증가함에 따라 입경 및 수율이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 유량이 증가함에 따라 반회분식 공정이 회분식 공정으로 접근하게 됨으로써 나타나게 된 결과로 사료된다.

(3) 반회분식 공정은 회분식 공정 대비 가수분해 속도가 느리고 입자 성장 곡선의 기울기가 작기 때문에 이 방법에 의해 생성된 미립자는 단분산이고 입경이 커서 결과적으로 수율이 높을 것으로 생각된다. 따라서 향후, 큰 입경과 함께 높은 수율을 원할 경우에는 반회분식 공정을, 작은 크기의 실리카 미립자를 얻는에는 회분식 공정이 적절하리라 사료된다.

사용기호

C_S	: solubility
C_{min}^*	: minimum concentration for nucleation
C_{max}^*	: maximum concentration for nucleation
C_A	: concentration of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
C_{A0}	: initial concentration of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
C_B	: concentration of H_2O
C_{B0}	: initial concentration of H_2O
C_C	: concentration of $\text{Si}(\text{OH})_4$
C_{C0}	: initial concentration of $\text{Si}(\text{OH})_4$
C_E	: concentration of SiO_2
C_{E0}	: initial concentration of SiO_2
F_{A0}	: initial molar flow rate of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
K_1	: hydrolysis rate constant

K_2	: condensation rate constant
K_3	: reverse rate constant
N_A	: moles of $A[Si(OC_2H_5)_4]$
q	: volumetric feed rate of reactant
r_A	: reaction rate of $A[Si(OC_2H_5)_4]$
S_p	: total surface area of silica
t	: time
V_0	: initial volume of reactor

그리이스 문자

α	: dimensionless concentration of A
α_0	: feed values for α
β	: dimensionless concentration of C
β_0	: feed values for β
γ	: dimensionless concentration of E
γ_0	: feed values for γ
τ	: dimensionless time
τ_0	: integral constant
ω	: dimensionless concentration of B
ω_0	: feed value for ω

참고문헌

- Kim, H. S. and Kim, Y. J.: *Journal of Korean Association of Crystal Growth*, **1**, 1(1991).
- Schmidt, H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51(1988).
- Bogush, G. H. and Tracy, M. A.: *J. Non-Crystalline Solids*, **104**, 95 (1988).
- Stöber, W. and Fink, A.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62(1968).
- Sada, E. and Kumazawa, H.: *The Chem. Eng. J.*, **44**, 133(1990).
- Harris, M. T. and Brunson, R. R.: *J. Non-Crystalline Solids*, **121**, 397 (1990).
- Bogush, G. H. and Zukoski, C. F.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **142**, 1(1991).
- Oh, M.-H., So, J.-H., Lee, J.-D. and Yang, S.-M.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 532(1999).
- LaMer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. of Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847(1950).
- Sugimoto, T.: *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **28**, 65(1987).
- Byers, C. H., Harris, M. T. and Williams, D. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1916(1987).
- Yoldas, B. E.: *J. Non-Crystalline Solids*, **83**, 375(1986).
- Michael, T. H. and Charles, H. B.: "Ceramic Powder Science," The American Ceramic Society, Ohio(1990).
- Schmidt, H., Scholze, H. and Kaiser, A.: *J. Non-Crystalline Solids*, **63**, 1(1984).
- Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica," John Wiley & Sons Inc.(1979).
- Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering," Prentice-Hall(1986).
- Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Proceedings of the British Ceramic Society*, **38**, 11(1986).