

# 이류체 노즐형 화염 반응기에 의한 실리카 나노분말 제조

장한권<sup>1</sup>, 장희동<sup>1</sup>, 장원철<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부, <sup>2</sup>(주)풍남반도체테크 부설연구소

## Controlled synthesis of silica nanoparticles by a two-fluid nozzle flame reactor

Han Kwon Chang<sup>1</sup>, Hee-Dong Jang<sup>1</sup>, and Won-Chul Chang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)*

<sup>2</sup>*Institute for Research & Technology, Pungnam Semiconductor Technology Co.*

### 요 약

실리콘 잉고트의 절단공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지는 실리콘과 실리콘카바이드 등의 유가자원이 함유되어 있으며, 이 중 실리콘 분말은 실리콘 화합물인 알콕시실란 등을 제조하는데 원료로 사용이 가능하다. 본 연구에서는 폐실리콘 슬러지로부터 분리, 합성된 사에톡시실란(TEOS)을 원료로 이용하여 실리카 나노분말을 합성하였다. TEOS 원료물질을 외부 혼합형 이류체 노즐을 이용하여 미세액적으로 분무하고 화염 속으로 도입시키고 화염열분해 반응을 진행시켜 실리카 나노분말을 합성하였다. 합성된 실리카 나노입자의 특성은 투과형 전자현미경 및 BET에 의하여 입자형상 및 평균 입자크기가 분석되었다. 주요 공정변수인 분산공기의 압력, 반응가스의 조성을 변화시켜 실험한 결과 평균크기가 9 ~ 68 nm인 실리카 나노분말을 제조하였다.

### 1. 서론

입경이 100 nm 이하인 나노입자는 뛰어난 물리화학적 특성으로 인하여 여러 분야에서 연구 및 활용되어오고 있다. 특히 실리카 나노분말은 실란트, 고무, 페인트 및 불포화 수지 등의 강도 보강, 점도 향상 및 침강 방지를 위한 첨가제 등으로 산업적으로 넓게 활용되고 있다. 이러한 실리카 나노분말은 주로 기상공정인 화염 반응기 혹은 전기로를 이용하여 원료물질 증기의 열분해 혹은 산화반응에 의해서 합성되어진다.<sup>1)~3)</sup> 이러한 실리카 나노분말 제조공정에서는 원료물질이 증기로 주입됨으로 인해 나노입자 크기의 분말을 쉽게 얻을 수 있다. 하지만, 제조된 나노입자들은 제조과정에서 쉽게 응집된다. 이로 인해 최종 생성입자는 나노입자가 기본입자로 이루어진 응집체를 형성하게 된다. 응집체 형태로 제조된 실리카 나노분말은 그 응용에 있어서도 제한적일 수밖에 없으므로 나노분말을 보다 폭 넓게 응용하기 위해서는 비응집체 나노분말 제조공정의 확립이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 원료물질 증기를 반응기에 직접 도입시키는 대신 원료물질 용액을 미세액적으로 분무한 후 화염 반응기에 도입시킴으로써 이러한 나노입자의 응집 문제를 해결하고자 이류체 노즐형 화염

반응기를 채택하게 되었다.

한편, 실리카 나노분말 합성을 위해 널리 사용되고 있는 원료물질은 대표적으로 사염화규소( $\text{SiCl}_4$ ) 및 사에톡시실란(tetraethyl orthosilicate, TEOS)을 들 수 있다.<sup>1),4),5)</sup>  $\text{SiCl}_4$ 는 가격이 낮아 실리카 나노분말 제조공정에 있어서 생산단가 절감효과가 있지만, 부식성이 강한 독성 가스인 염소가스가 제조 공정 중에서 다량으로 발생되므로 추가적인 가스처리 설비 및 설비 부식으로 인한 설비 유지비용이 많이 드는 단점이 있다. TEOS는 부식성 유독가스의 발생문제는 없지만 원료가격이 높아 나노분말 생산단가가 높아지는 단점을 안고 있다. 하지만, 최근 연구에 의하면 실리콘 잉고트 절단 슬러지로부터 고순도의 TEOS 용액을 합성하는 연구가 보고 되었다.<sup>6)</sup> 이는 고가의 TEOS를 원료물질로 사용하는 공정에서 단가문제를 극복할 수 있는 방법이라 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 실리콘 절단슬러지로부터 분리, 회수된 실리콘 분말을 이용하여 합성된 TEOS를 원료로 사용하여 화염분무열분해 반응법으로 실리카 나노분말을 제조하는 실험을 수행하였다. 그리고 비응집체 나노분말 제조를 위해 이류체 노즐형 화염반응기를 채택하였다. 주요 공정변수인 분산공기의 압력, 반응물질의 공급유량, 산화제의 종류를 변화시켜 생성된 입자의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

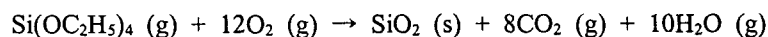
## 2. 시료 및 실험방법

### 가. 시료

본 연구에서 사용된 TEOS 반응물질은 실리콘 웨이퍼 절단공정에서 발생하는 폐실리콘 슬러지로부터 분리, 합성되었다. 폐실리콘 슬러지에는 실리콘카바이드, 실리콘, 유용성 오일, 철분, 그리고 계면활성제 등의 첨가제가 혼합되어 있다. 여기에서 질삭유 분리 및 철분 제거 과정을 거쳐 분리회수된 실리콘 분말을 potassium alkoxide와 반응시켜 고비점의 알콕시 실란을 합성한 후, 이를 에탄올과 반응시켜 TEOS를 합성하였다. 합성된 용액 중의 TEOS 함량은 50% 정도였으며 이것을 에탄올로 30% 농도로 희석한 후 본 연구의 반응물질로 사용하였다.

### 나. 실험방법

실리콘 알콕사이드인 TEOS를 원료물질로 사용하여 실리카 나노분말을 합성할 때의 반응식은 다음과 같다.



실리카 나노분말 합성을 위한 장치는 Fig. 1의 전체 실험장치 개략도에서 나타낸 바와 같이 반응물질 주입부, 확산 화염 버너 및 분말포집부로 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 액상의 출발물질인 TEOS 용액은 정량펌프를 통해서 일정하게 이류체 노즐로 공급되었으며, 반응물질을 미세액적으로 분무하기 위해서 사용된 분산공기는 압력조절기를 통하여 일정한 압력으로 공급되었다. 확산 화염 버너는 직경이 다른 4개의 스테인레스 스틸관을 동심원으로 배열하여 제작되었으며, 그 중심부에 이류체 노즐이 위치한 구조를 가졌다. 버너의 최중심부에서는 미세액적과 분산공기, 그 다음 관부터 아르곤, 수소, 산소, 공기의 순서로 반응가스가 주입되었다. 미세액적이 화염을 통과하면서 생성된 분말은 확산 화염 버너 후반부에 위치한 열영동 포집기(thermophoretic sampler)를 통하여 포집되었다. 유리관 내부에 냉각수를 공급함으로써 고온 가스 중에 있는 분말들이 차가운 유리관 표면에 부착되도록 한 것이다.

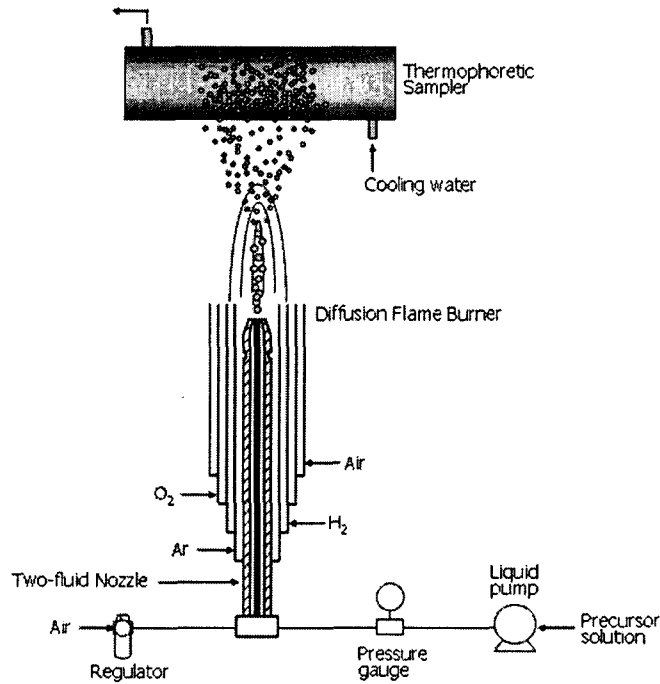


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus for the synthesis of silica nanoparticles by two-fluid nozzle assisted flame spray pyrolysis.

이류체 노즐형 화염 반응기에 의한 화염열분해법에서 분산공기의 압력, 반응물질 공급량, 산화제의 종류를 주요 공정변수로 채택하였고, 각 조건에서 생성된 나노분말의 입자 모양, 크기, 비표면적을 투과형 전자현미경(TEM, Philips, Model CM12) 및 BET(Micrometrics, Model ASAP 2000) 분석을 통해 측정하였다.

### 3. 실험 결과

반응물질을 미세액적으로 분무하기 위해 채택된 이류체 노즐에서 분산공기의 압력은 분무액적의 크기를 좌우하는 주요한 변수이다. 즉, 압력이 높을수록 미세한 액적이 발생된다. 반응용액의 공급량을 17.3 ml/min로 일정하게 유지한 상태에서 분산공기의 압력을 1, 3, 5 kg/cm<sup>2</sup>으로 변화시키기에 따라 합성된 SiO<sub>2</sub> 나노분말의 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 모든 조건에서 합성된 입자는 거의 응집하지 않은 상태의 구형입자였으며 분산공기 압력을 1 ~ 3 kg/cm<sup>2</sup>으로 증가시키기에 따라 합성된 입자의 비표면적은 45.0 ~ 250.4 m<sup>2</sup>/g으로 증가하였으며, 비표면적 측정결과로부터 평균 입자크기를 계산해 보면 61 ~ 11 nm로 분산공기 압력이 높아질 수록 평균 입자크기는 급격히 작아졌다(Fig. 3). 이러한 결과는 분산공기 압력이 최종생성 입자의 크기를 제어할 수 있는 주 인자임을 나타낸다고 할 수 있다.

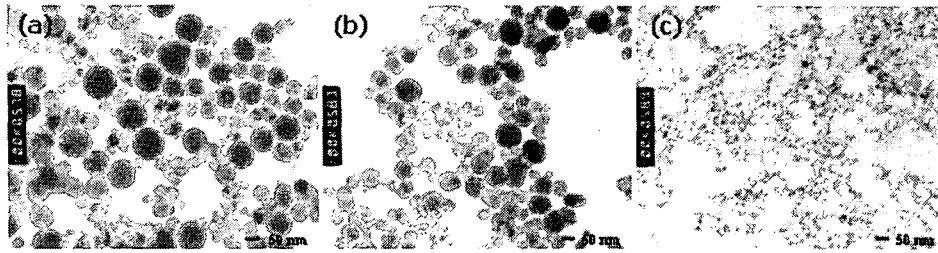


Fig. 2. TEM images of as-prepared SiO<sub>2</sub> nanoparticles at different pressure of dispersion air of (a) 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>, (b) 3.0 kgf/cm<sup>2</sup>, (c) 5.0 kgf/cm<sup>2</sup> (Feeding rate of precursor: 17.3 ml/min; H<sub>2</sub>: 10 l/min; O<sub>2</sub>: 15 l/min; Sheath Ar: 5 l/min; Sheath Air: 40 l/min).

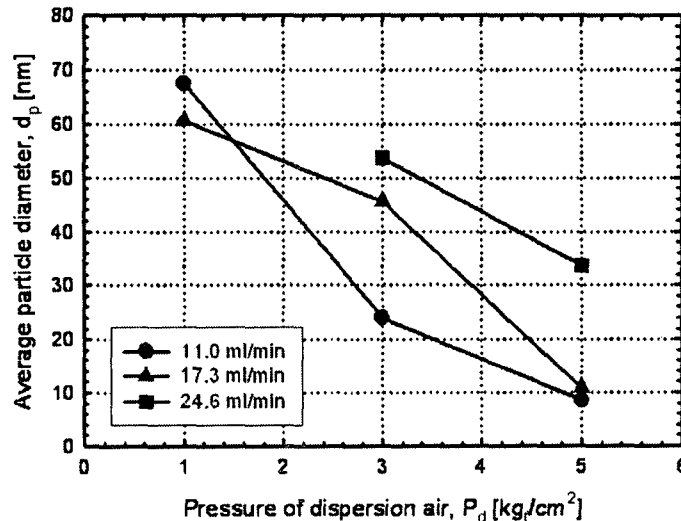


Fig. 3. Effect of the pressure of dispersion air and precursor feeding rate on the average particle size of as-prepared silica nanoparticles.

상기 실험조건에서 분산공기 압력을 3.0 kgf/cm<sup>2</sup>으로 유지하고, 반응용액의 공급량을 11.0, 17.3, 24.6 ml/min으로 변화시켰을 때 입자의 형상 및 크기 변화를 살펴보았다(Fig. 4). 반응용액의 공급량이 변화되어도 입자 형상은 구형을 유지하였으며, 거의 모든 입자들은 응집되지 않은 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 본 연구에서 채택된 이류체 노즐형 화염 반응기가 구형의 비응집체 나노분말을 합성할 수 있는 우수한 공정임을 입증하고 있다. 반응용액의 공급유량을 11.0 ~ 24.6 ml/min으로 변화시키기에 따라 입자의 크기는 24 ~ 54 nm로 증가하였다.

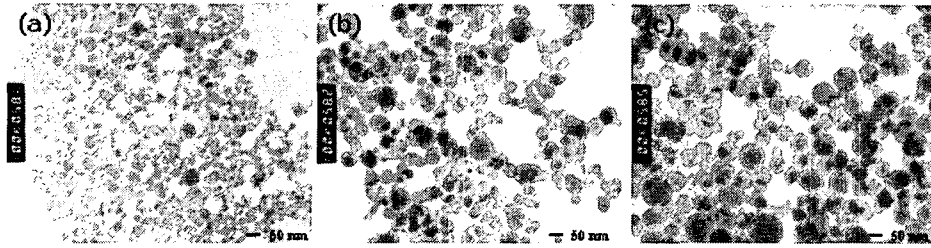


Fig. 4. TEM images of as-prepared SiO<sub>2</sub> nanoparticles at different feeding rate of precursor of (a) 11.0 ml/min, (b) 17.3 ml/min, (c) 24.6 ml/min (Pressure of dispersion air: 3.0 kg/cm<sup>2</sup>; H<sub>2</sub>: 10 l/min; O<sub>2</sub>: 15 l/min; Sheath Ar: 5 l/min; Sheath Air: 40 l/min).

산화제의 종류가 입자의 크기에 미치는 영향을 살펴보기 위해 산화제로 사용된 산소를 공기로 대체한 후 생성된 입자의 크기 변화를 살펴보았다(Fig. 5). 분산공기의 압력을 3 kg/cm<sup>2</sup>, 반응물질의 공급유량을 11 ml/min으로 유지한 상태에서 15 l/min으로 공급되는 산소를 동일유량의 공기로 대체한 후 SiO<sub>2</sub> 입자합성 실험을 수행하였다. 합성된 SiO<sub>2</sub> 입자의 평균 크기는 산소를 사용했을 경우 24 nm이었으나, 공기를 산화제로 사용했을 경우에는 15 nm로 평균 입자크기가 감소되었다. 이것은 수소를 연소시키기 위해 사용된 산소를 공기로 대체함으로써 화염온도가 감소된 것이 주 원인인 것으로 여겨진다. 화염온도가 감소되면 입자간의 병합(coalescence)이 감소하고 이로 인해 입자의 성장도 저하된다.<sup>7)</sup>

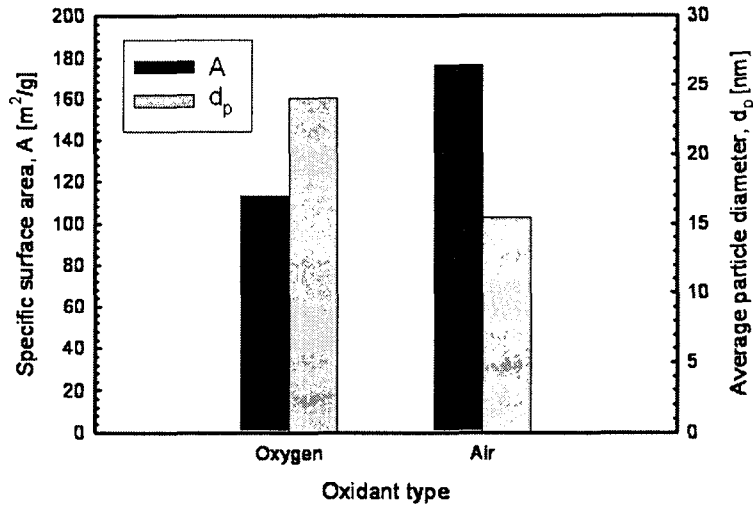


Fig. 5. Effect of oxidant type on the specific surface area and average particle size of as-prepared silica nanoparticles.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폐실리콘 슬러지로부터 분리, 합성된 TEOS를 원료로 이용하여 실리카 나노분말을 합성하였다. 그리고 본 연구에서 얻은 주요 결론은 다음과 같다.

1. 폐실리콘 슬러지로부터 합성된 TEOS를 원료로 이용하여 이류체 노즐형 화염 반응기를 이용하여 실리카 나노분말을 합성하였고, 분산공기의 압력, 원료물질의 공급량 및 반응가스의 조성을 조절함으로써 평균 입자크기가 9 ~ 68 nm 범위인 나노분말을 제조하였다.

2. 분산공기의 압력이 낮을수록, 원료물질의 공급량이 증가할수록 최종 생성입자의 크기는 커졌으며, 산소보다 공기를 산화제로 사용할 경우가 평균 입자크기는 작아졌다.

#### 참고문헌

1. Jang, H. D., 1999 : Generation of Silica Nanoparticles from Tetraethylorthosilicate (TEOS) Vapor in a Diffusion Flame, *Aerosol Sci. Technol.*, 30, pp477-488.
2. Okuyama, K. et al., 1986 : Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors, *AIChE J.*, 32, pp2010-2019.
3. Jang, H. D., 2001 : Experimental Study of Synthesis of Silica Nanoparticles by a Bench-Scale Diffusion Flame Reactor, *Powder Technol.*, 119, pp102-108.
4. Ulrich, G. D. and Riehl, J. W., 1982 : Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames, *J. Colloid Interface Sci.*, 87, pp.257-265.
5. Zhu, W. and Pratsinis, S. E., 1997 : Synthesis of SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> Particles in Diffusion Flame Reactors, *AIChE J.*, 43, pp.2657-2664.
6. 서용재 등, 2004 : 폐실리콘 슬러지로부터 실리카 나노분말 제조, *한국지구시스템공학회지*, 41(6), pp458-465.
7. Friedlander, S. K., 2000 : *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, pp.188-221.