

에틸실리케이트의 가수분해에 의한 실리카 미립자 생성반응의 속도론적 연구

김한수, 김희택, 배성렬, 유경옥
한양대학교 화학공학과

(Reaction Kinetics in the Formation of Silica Fine Particles By the Hydrolysis of Ethyl Silicate)

Han-Soo Kim, Hee-Taik Kim, Seong-Youl Bae, Kyung-Ok Yoo
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

요 약

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 로부터 SiO_2 미립자를 얻는 반응은 가수분해반응과 중합반응의 두 단계로 이루어지며 중합반응은 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 농도에 대하여 1차 반응이었다.

중합반응의 반응속도상수는 물의 농도와 촉매의 농도가 증가할수록 그리고 반응온도가 높아질수록 커지는 경향을 나타내고 있다.

생성된 실리카의 직경은 $0.06-0.27\mu\text{m}$ 이었으며 직경은 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 초기농도가 작아질수록 온도가 높을수록 작아지는 경향을 나타내었다.

시간에 따라 입자가 성장해가는 속도는 전화율의 함수로 $d=a \cdot \ln(Xa)+b$ 의 형태로 나타낼 수 있으며 최종 실리카의 직경은 상수 b 값에 접근하였다.

ABSTRACT

The reaction obtaining SiO_2 fine particle from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ consists of two steps, that is, hydrolysis and polycondensation. Polycondensation is the first order with respect to the concentration of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. As the concentration of water, ammonia and reaction temperature are increased, the reaction rate constant of polycondensation is increased.

Silica particles formed are spherical and very uniformly dispersed. The diameters of them are between 0.06 and $0.27\mu\text{m}$. As the initial concentration of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ is decreased and the reaction temperature is increased, the diameters of silica particles are reduced. The rate of particles growth derived from time vs. conversion data, is represented as follows; $d=a \cdot \ln(Xa)+b$, where d is the diameter of silica and a, b are constant. The final diameter of silica approaches to the value of b .

1. 서 론

신소재로서 전기적 기능, 광학적 기능, 촉매

로써의 기능 등의 특성을 가지는 fine ceramics
는 고도기술산업에서 그 용도들이 다양해 지고

있다. 이처럼 우수한 기능을 가지는 fine ceramics를 얻기 위해서는 재료분체가 고순도로 균일하여야 하고 소결면에서 형태나 크기가 일정하여야 하며 미립자이어야 한다.

미립자의 제조법으로 물리적 분쇄법, 액상법, 기상법으로 분류할 수 있는데 액상법 중에서 금속알콕사이드를 가수분해하여 금속산화물을 생성시키는 알콕사이드법은 알콕사이드를 고순도 제품으로 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 여러개의 알콕사이드의 혼합으로 균일한 복합산화물을 만들 수 있고 상온에서 쉽게 반응한다는 화학적 특징이 있으며 금속알콕사이드와 물과의 공통 용매인 알코올을 사용하여 submicron 정도의 단분산 구형입자를 얻을 수 있다.

그러나 새로운 미립자의 개발을 위해서는 starting powders가 생성되어가는 화학적, 물리적 성질의 이해가 중요하며 미립자의 생성과 성장을 제어하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구는 tetra orthosilicate[TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]를 가수분해 시켜 silica 미립자의 생성 및 성장 되어가는 기구를 고찰하고 polycondensation의 반응속도를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험 방법

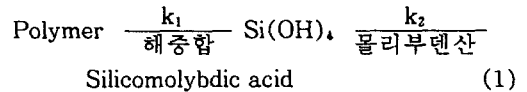
먼저 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [일본, 고순도화학연구소, 99.999%]를 평량해서 무수에틸알코올 100ml로 희석한 용액(A)과 $\text{NH}_3(\text{aq.})\text{H}_2\text{O}$ 를 무수에틸알코올로 희석시킨 용액(B)를 만든다. 반응물의 농도범위는 두 용액을 혼합한 후에 각기 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 는 0.054-0.202mol/l, H_2O 는 5.6-27.8mol/l, NH_3 는 0.3-1.2mol/l가 되게 한다. 용액(A)를 분별 flask 안에 넣은 후 질소로 purging 하여 100rpm으로 교반한 다음 여기에 용액(B)를 순간적으로 혼합하여 가수분해반응을 시키며 이때를 반응 개시시간으로 한다. 일정시간(5분)마다 반응물 1ml를 채취하여 폴리부텐산과 반응시켜 UV spectro photometer (Milton Roy)로 흡광도를 측정하여 monomer 농도 [$\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_{4-x}$] ($X \geq 0, 1, 2, 3, 4$)를 구한

다.

온도범위는 25-60°C로 하였으며 교반속도는 50-200rpm으로 하였다. 생성된 silica 입자는 glove box안에서 질소분위기하에 건조시켜 SEM(JEOL, JSM-35CF)의 시료로 하였다.

2.2. monomer 농도의 분석

알려진 바에 의하면 모노규산은 폴리부텐산과 반응하여 silicomolybdic acid라고 하는 황록색의 안정한 화합물을 생성한다. 폴리부텐산과 직접 반응하는 것은 모노규산 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로 저중합체는 다음과 같이 중합이 풀어져 모노규산이 된다.



모노규산의 농도를 측정하기 위해서 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 로부터 $\text{Si}(\text{ON})_4$ 를 만들고 폴리부텐산과 반응시켜 모노규산의 농도를 계산하며 모노규산의 농도에 UV흡광도의 관계로 검량선을 만들어 둔 후 다음과 같이 분석하였다.

반응물 1ml를 증류수 8ml로 희석하고 이중에서 1ml를 10% 폴리부텐산암모늄 2ml와 1-N 황산 5ml에 가한다음 여기에 증류수 5ml를 더욱 가하였다. 이 용액을 $\lambda=400\text{nm}$ 에서 UV흡광도를 측정하고 앞서 작성하여 둔 검량선을 이용하여 monomer 규산농도를 구한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 중합반응과 반응차수

UV로 monomer 농도를 알 수 있으므로 전화율을 계산할 수 있다. 중합반응이 monomer 농도에 대하여 1차 반응이라 가정하여 semi-log 좌표에 $1/(1-X_A)$ vs. t 를 도시한 것이 Fig. 1이다.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \longrightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \ln \frac{1}{1-X_A} = kt \quad (2)$$

Fig. 1에서 보면 그래프는 반응종료까지 직선

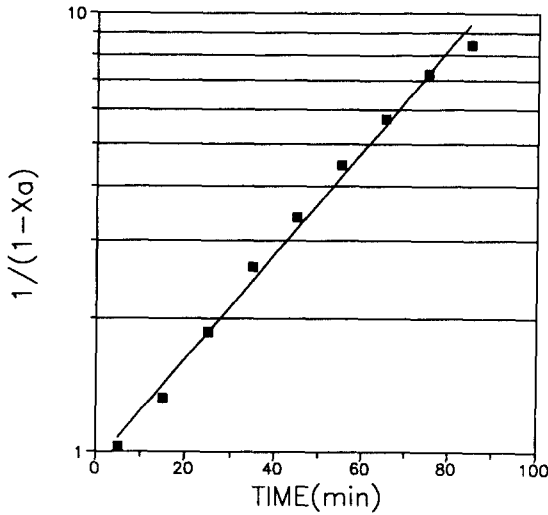


Fig.1. Conversion of the silicate monomer.
 ([Si(OC₂H₅)₄]=0.112, [H₂O]=11.1, [NH₃]=0.45 mol/L, 30°C)

으로 표시된다. 따라서 이 중합반응은 monomer 농도에 대하여 1차반응이며 역반응은 무시할 수 있다. Monomer 농도가 감소하기 시작할때까지는 약 3분간의 유도시간(induction time)이 있다. 이는 다른 실험조건 하에서도 확인되었는데 대략 1-25분 사이의 값을 가지고 있었다. 이 시간은 중합개시까지의 시간인데 알콕사이드의 가수분해와 핵 생성에 대한 시간이라고 생각할 수 있다. 측정점으로부터 최소자승법에 의해 보간 직선을 구하여 그 기울기로부터 반응속도 상수 k 값을 계산할 수 있다. 또 중합개시까지의 시간을 t_i[min]으로 쓰면 위의 식은 다음식과 같이 표시된다.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad -\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \ln \frac{1}{1-X_A} \\ = k(t-t_i) \quad (3)$$

3.2. H₂O농도의 영향

반응속도 상수는 Fig. 2에 나타나 있듯이 물의 농도가 증가할수록 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

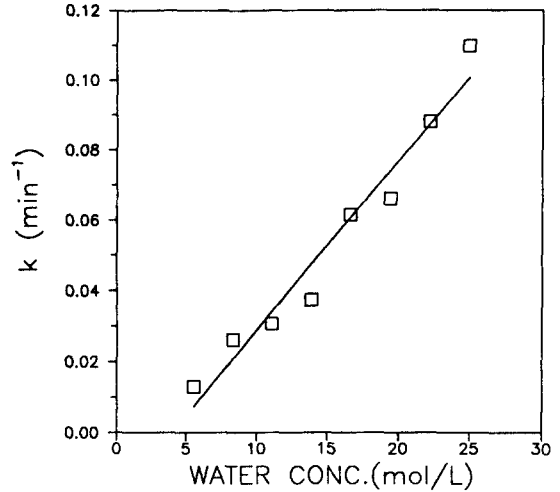


Fig.2. Dependency of polycondensation reaction rate constant on H₂O concentration. ([Si(OC₂H₅)₄]=0.135, [NH₃]=0.45mol/L)

물의 농도가 높아질수록 가수분해가 빨리 일어나 그만큼 중합속도도 빨리 일어남을 나타낸다. 그림에서 직선을 연장해 보면 원점을 통과하지 않는데 이는 어느 정도의 molar ratio 즉 실리콘알콕사이드의 농도대 물의 농도비가 일정한 값을 가져야만 실리카 입자가 생성된다는 기존의 실험들의 사실을 말해주고 있다.

3.3. 촉매(ammonia)농도의 영향

Fig. 3에 중합반응속도와 촉매인 암모니아농도와 관계를 나타내었다.

암모니아 농도가 증가할수록 본 실험의 농도 조건하에서는 반응속도 상수가 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

3.4. 온도의 영향

온도 변화에 따른 Polycondensation reaction rate에 대한 영향을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 전화율(conversion)은 온도가 증가함에 따라 좀더 빠른 속도로 1에 가까와 지고 있다. Fig. 5는 중합반응의 온도의 영향중 Arrhenius plot로써 기울기에서 구한 반응의 활성화 에너지

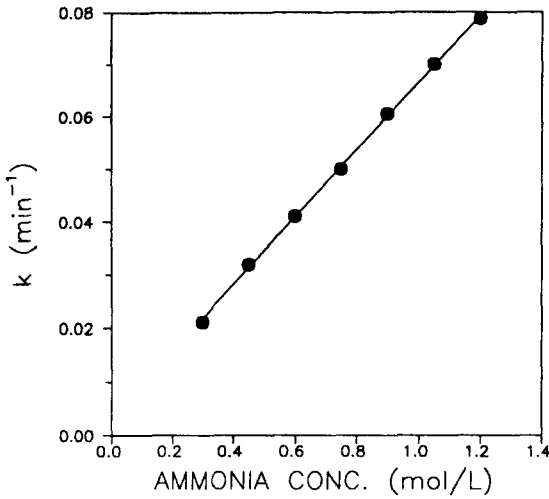


Fig. 3. Dependency of polycondensation of reaction rate constant on NH_3 concentration. ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=0.112$, $[\text{H}_2\text{O}]=11.1\text{mol/L}$)

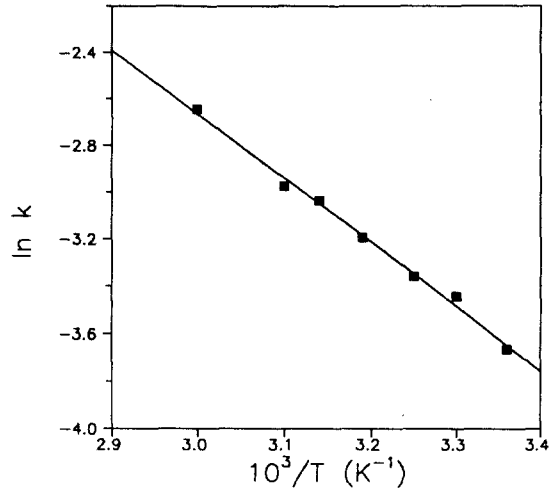


Fig. 5. Temperature dependency of the polycondensation reaction rate constant. ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=0.112$, $[\text{H}_2\text{O}]=11.1$, $[\text{NH}_3]=0.45\text{mol/L}$)

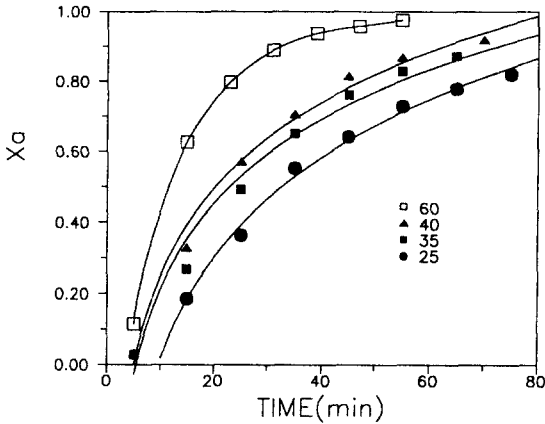


Fig. 4. Temperature dependency of the polycondensation reaction rate. ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=0.112$, $[\text{H}_2\text{O}]=11.1$, $[\text{NH}_3]=0.45\text{mol/L}$)

지는 5.43kcal/gomol이다. 알록사이드의 가수분해 반응이 상온에서도 쉽게 일어난다는 것이 처럼 낮은 활성화 에너지로 부터도 알 수 있다.

3.5. t_i (induction time)와 $[\text{OH}^-]$ 의 관계

중합속도는 $\text{pH}=2$ 를 기준으로 $\text{pH}=2$ 이상에서는 OH^- 농도에 영향을 받고 $\text{pH}=2$ 이하에서는 H^+ 농도에 영향을 받는다. 본 실험에서는 촉매로서 염기성인 암모니아를 사용하였으며 전체 pH 는 10이상이었다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 induction time, t_i 는 $\log-\log$ 좌표에서 OH^- 농도가 증가할수록 선형적으로 감소하고 있다.

3.6. 실리카 입자

a. 크기와 모양

본 실험에서 생성한 실리카 입자의 크기 분포(size distribution)을 Table 1에 나타내었다. 생성된 실리카입자는 glove box 안에서 질소분위기하에 건조시켜 SEM으로 그 형상을 관찰했다. 입자의 크기는 SEM 사진을 확대 복사한 후에 직경을 측정해 실제 실리카입자의 크기를 계산하였다.

Fig. 7은 TEOS의 가수분해로 생성된 SiO_2 입자의 SEM 사진이다.

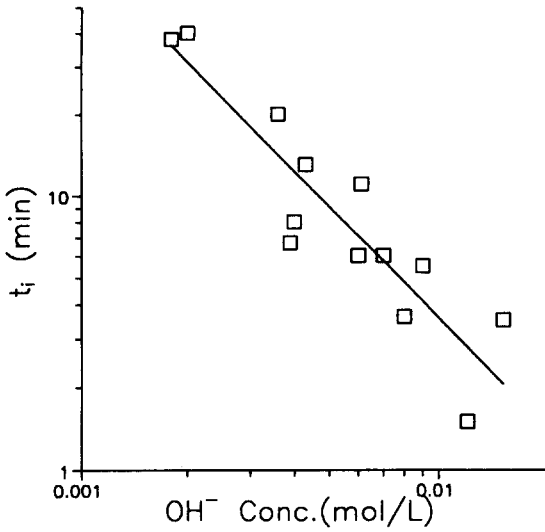


Fig. 6. Dependency of induction time on OH⁻ concentration. ([Si(OC₂H₅)₄]=0.101, [H₂O]=9.9, mol/L, 25°C)

Fig. 7. SEM of the final silica.

- (A) [Si(OC₂H₅)₄]=0.112, [H₂O]=11.1, [NH₃]=0.45 mol/L, 40°C, 100rpm
 (B) [Si(OC₂H₅)₄]=0.112, [H₂O]=11.1, [NH₃]=0.45 mol/L, 30°C, 150rpm

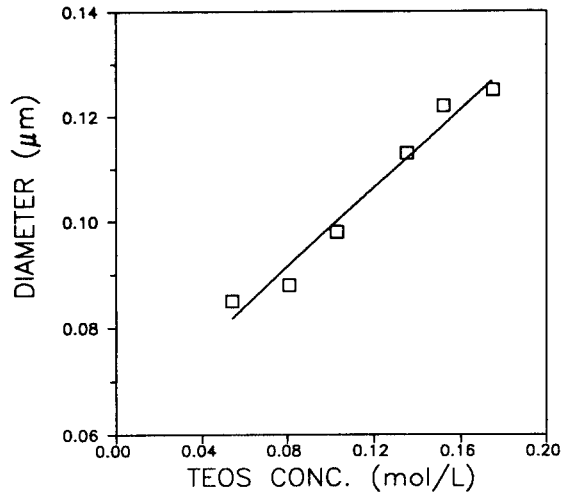
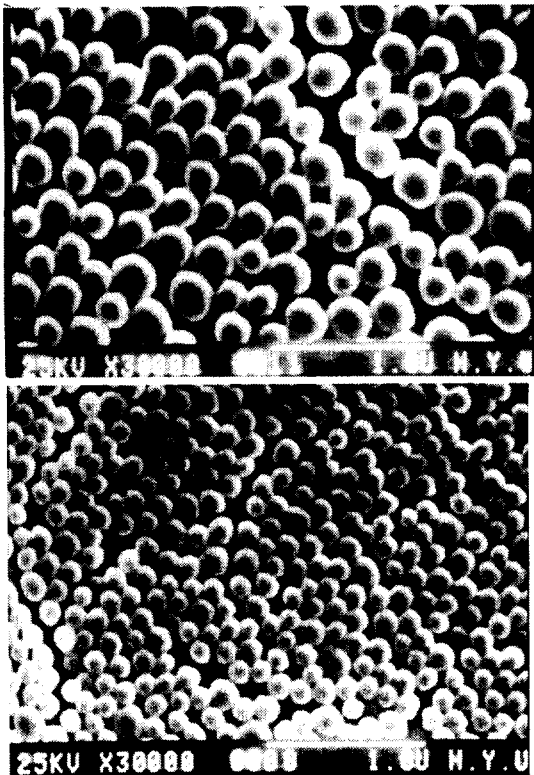
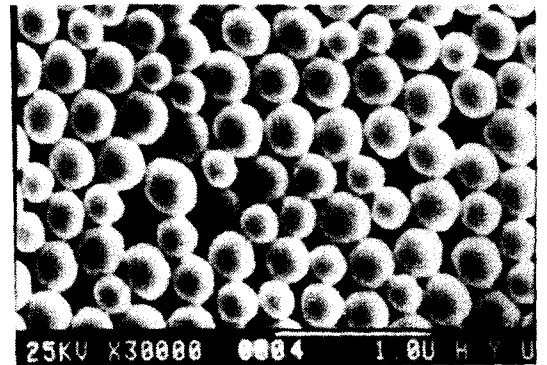
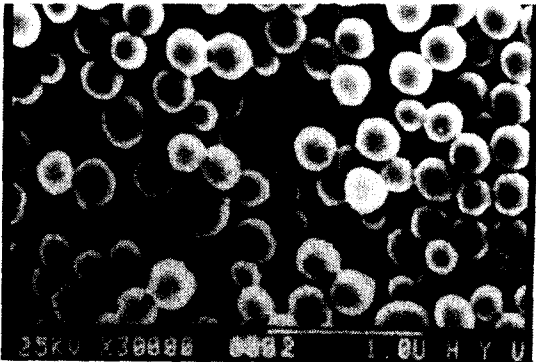
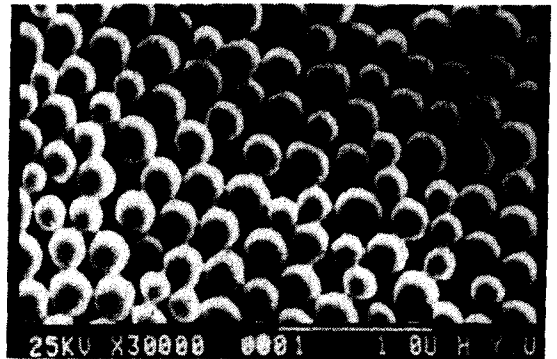
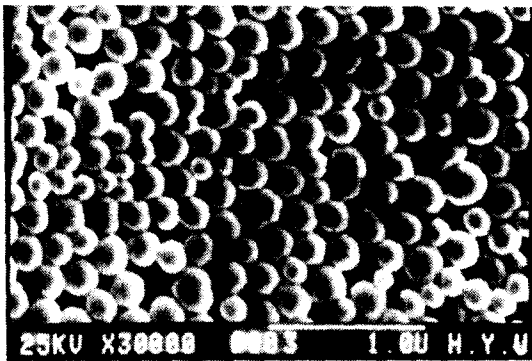
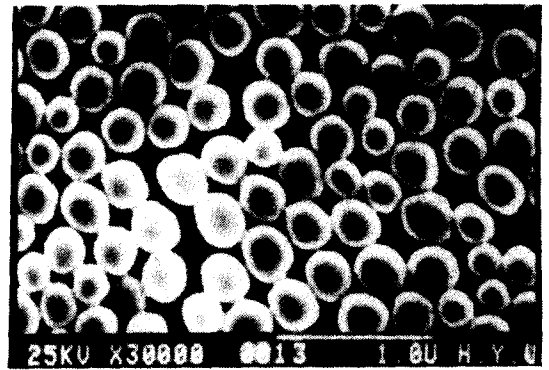
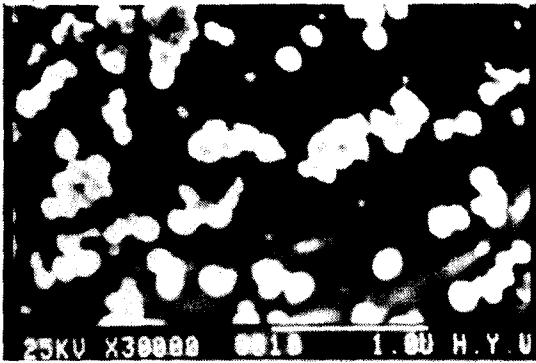


Fig. 8. Relation of the silica final diameter and TEOS initial concentration. ([H₂O]=13.876, [NH₃]=0.45 mol/L)



실리카입자는 구형이며 매우 균일하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 1-(A)사진은 1-(B)사진 보다 훨씬 입자크기가 작게 보인다. 다른 조건은 같으며 단지 틀린 것은 1-(A)는 40°C, 100rpm, (B)는 30°C, 150rpm이다. 교반 효과는 거의 무시할 수 있다고 보고된 바 있으므로 실리카직경은 온도가 높아질수록 작아지는 경향을 보이고 있다. 초기 TEOS 농도와 최종 실리카 입자직경과의 관계를 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보듯이 TEOS 초기 농도가 높아질수록 SiO₂ 직경은 선형적으로 커지는 경향을 보인다. 초기의 TEOS 농도가 높으면 그만큼 중합(polycondensation)을 일으키는 분산상의 물질 농도가 높아지기 때문인 것으로 생각되어진다.



	Time(min)	Xa	d(μm)
A	5	0.042	0.054
B	15	0.304	0.163
C	25	0.505	0.203

	Time(min)	Xa	d(μm)
D	35	0.633	0.207
E	56	0.812	0.233
F	95	0.946	0.240

Fig. 9. Relation of the silica diameter and conversion(I). ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=0.112$, $[\text{H}_2\text{O}]=11.1$, $[\text{NH}_3]=0.45$ mol/L)

Fig. 10. Relation of the silica diameter and conversion(II) ($[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]=0.112$, $[\text{H}_2\text{O}]=11.1$, $[\text{NH}_3]=0.45$ mol/L)

Table 1. Particle size distribution.

d(mm)	d(μm)	갯수	백분율	등급
1.0-1.4	0.024			
1.5-1.9	0.034			
2.0-2.4	0.045			
2.5-2.9	0.055			
3.0-3.4	0.065	1	0.093	*
3.5-3.9	0.075	1	0.93	*
4.0-4.4	0.085	14	13.08	*****
4.5-4.9	0.095	18	16.82	*****
5.0-5.4	0.105	55	51.41	*****
5.5-5.9	0.116	10	9.35	*****
6.0-6.4	0.126	8	7.48	*****
6.5-6.9	0.136			
7.0-7.4	0.146			
7.5-7.9	0.156			

30°C, 100 rpm, Si(OC₂H₅)₄ : 0.152 mol/L
 H₂O : 13.876 mol/L
 NH₃ : 0.45 mol/L

$$d_m = \frac{\sum(nd)}{\sum(n)} = \frac{1*0.065 + 1*0.075 + 14*0.085 + 18*0.095 + 55*0.105 + 10*0.116 + 8*0.126}{1 + 1 + 14 + 18 + 55 + 10 + 8}$$

$$= \frac{10.983}{107}$$

$$= 0.102(\mu\text{m})$$

b. 입자 성장(particle growth)

핵이 생성된 후에는 입자 성장이 나타난다. Fig. 9, 10은 입자가 시간에 따라 어떻게 성장해 가는지를 보여주는 SEM 사진들이다.

입자는 초기에 상당히 빠른 속도로 성장해 가다가 Xa가 1에 가까이 감에 따라 성장되는 속도가 둔화되고 있다. (A)는 5분이 경과했을 때인데 뚜렷한 입자는 관찰할 수가 없다. 유도 시간이 금방 지나간 것 같으며 계산된 Xa는 0.042이다.

앞에서 관찰한 시간과 실리카 직경과의 관계를 Fig.11에 나타내었다.

직경을 d[μm]라 하면 전하율 Xa에 대해

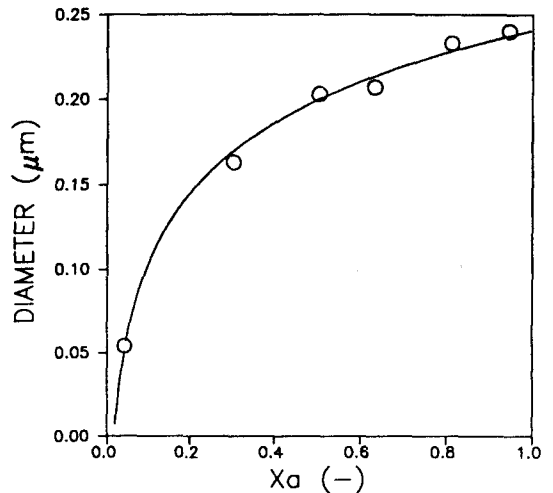


Fig. 11. Relation of the silica diameter and conversion. ([Si(OC₂H₅)₄]=0.112, [H₂O]=11.1, [NH₃]=0.45 mol/L)

$$d = a \cdot \ln(Xa) + b \quad (4)$$

와 같은 일반적인 형태로 나타낼 수 있다. 반응물의 농도와 실험조건이 $[TEOS]=0.112 \text{ mol/L}$, $[H_2O]=11.1 \text{ mol/L}$, $[NH_3]=0.45 \text{ mol/L}$, 30°C , 100 rpm 일때 상수 $a=0.059$, $b=0.241$ 이다. Conversion이 1에 접근함에 따라 최종 입자 직경은 상수 b 값에 수렴하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

- 1) $Si(OC_2H_5)_4$ 로 부터 silica particle을 생성하는 반응에서 중합반응은 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 농도에 대해 1차 반응이며 반응의 활성화 에너지는 $5.43 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ 이었다. 중합반응 속도상수 k 는 반응 온도가 높을수록, 물의 농도가 증가할수록, 그리고 촉매의 농도가 증가할수록 그 값이 증가하였다.
- 2) Induction time, t_i 는 OH^- 농도가 증가할수록 $\log - \log$ 좌표에서 선형적으로 감소하였다.

- 3) 본 실험조건에서 생성한 실리카 미립자의 평균직경은 $0.06 - 0.27 \mu\text{m}$ 이며 최종 입자직경은 TEOS 농도가 증가할수록, 온도가 낮아질수록 커지는 경향을 보였다.
- 4) 실리카 입자의 성장속도는 전화율을 써서 나타낼 수 있으며 일반적으로 $d = a \cdot \ln(Xa) + b$ 의 형태로 쓸 수 있으며 전화율이 1에 가까워 짐에 따라 최종 입자직경은 상수 b 의 값에 가까워 짐을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

- C_A : concentration of monomer [mol/L]
 C_{A0} : initial concentration of monomer [mol/L]
 d : diameter of silica [μm]
 k : polycondensation reaction constant [min^{-1}]
 t : time [min]
 t_i : induction time [min]
 Xa : conversion of monomer