

단분산에 가까운 구형 실리카의 건식 제조

박희경 · 박균영[†]

공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2007년 6월 7일 접수, 2007년 7월 27일 채택)

Dry Synthesis of Nearly Monodisperse Spherical Silica

Hoey Kyung Park and Kyun Young Park[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 7 June 2007; accepted 27 July 2007)

요 약

SiCl₄ 증기를 수증기에 의해 처음으로 2단계 가수분해시키는 방식에 의해 200~300 nm 크기의 단분산에 가까운 구형 실리카 분말을 건식으로 제조하였다. 1단계로 회분식 반응기를 사용하여 150 °C 정도의 저온에서 부분 가수분해에 의해 단분산에 가까운 silicon oxychloride 구형 입자를 형성시킨 후 2단계로 관형반응기를 사용하여 1,000 °C에서 가수분해 반응을 완료시킴으로써 1단계 이후의 입자 형상이 거의 그대로 보존된 실리카 분말을 제조하였다.

Abstract – Nearly monodisperse spherical silica particles, 200~300 nm in diameter, were produced via a dry route for the first time through a two-stage hydrolysis of SiCl₄ vapor. In the first stage, the SiCl₄ was partially hydrolyzed in a batch reactor at 150 °C to form nearly monodisperse silicon oxychloride particles. In the second stage, the oxychlorides were hydrolyzed further in a tubular reactor to have produced silica with the morphology and size nearly conserved.

Key words: Silica, Gas-phase, Hydrolysis, Spherical, Monodisperse

1. 서 론

단분산 구형 실리카는 졸겔법[1, 2] 등 액상법에 의해서만이 제조 가능한 것으로 알려져 있다. 기상법에 의한 실리카 제조의 대표적인 방법은 SiCl₄ 증기를 화염 속으로 주입하여 수 초 내에 화학반응, 핵생성, 입자성장을 완료하는 것으로서, 화염산화(flame oxidation) 법이라고 부른다. 이 방법에 의해 제조된 실리카를 흡드(fumed) 실리카라고 하며 이미 상업화된 지 50년이 넘었다. 흡드 실리카의 형상은 수많은 실리카 1차 입자들이 서로 불규칙적으로 엉겨 붙어 있는 사슬모양이다[3]. Lee와 Choi[4]는 SiCl₄의 화염산화 반응기에 레이저를 조사하여 사슬모양의 응집체들을 구형의 실리카로 변환시킬 수 있었다고 보고한 바 있으나, 입자크기까지 균일하게 만들지는 못하였다. 졸겔법에 의해 제조된 실리카와 같은 정도의 구형도와 입자 균일성을 가지는 실리카를 기상법에 의해 제조되었다는 보고는 아직 찾아볼 수 없다. 졸겔법에 의해 건조 실리카를 만들기 위해서는 여과, 세척, 건조, 하소 등의 과정을 거쳐야 하나, 기상법에서는 이러한 과정이 생략될 수 있기 때문에 건조 실리카를 필요로 하는 분야, 예를 들면 실리카 분말 단독 또는 다른 분말과의 혼합, 소결

에 의해 세라믹 재료를 만들 경우라든지, 실리카 입자에 제3의 물질을 코팅하여 복합재료를 만들 경우 등의 응용분야에서는 졸겔법에 비해 기상법이 상대적으로 유리할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 흡드 실리카와 같이 SiCl₄를 출발물질로 사용하여 2 단계 가수분해반응을 도입함으로써 기상법에 의해서도 단분산에 가까운 구형 실리카를 제조할 수 있는지를 탐색해 보았다. 1단계로 SiCl₄ 증기를 150 °C에서 부분 가수분해 시켜 SiO_xCl_y(OH)_z로 표시되는 실리카 중간생성물 입자를 생성시킨 후 2단계로 1,000 °C에서 완전 가수분해 시켜 실리카 입자로 전환시켰다. 1단계 반응에는 균일한 핵생성 및 입자 성장에 유리한 회분식 반응기가 사용되었고, 2단계 반응에는 보다 간편한 튜브형태의 반응기가 되었다. 본 연구의 아이디어는 1단계 반응을 통하여 비록 실리카는 아닐지라도 1차적으로 균일한 크기분포를 가지는 구형입자를 얻고, 2단계 반응에서는 1단계 반응에 의해 얻어진 입자들의 형태, 크기를 거의 그대로 유지시키면서 가수분해반응을 완결시켜 실리카로 전환시킴으로써 단분산에 가까운 구형 실리카를 건조된 상태로 직접 획득하고자 하는데 있다.

2. 실 험

실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며, 보다 자세한 내용은

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kypark@kongju.ac.kr

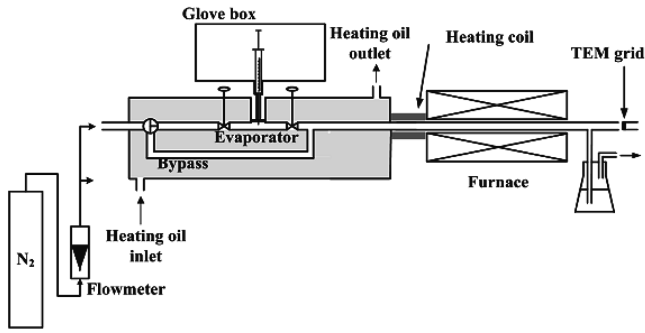


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

출원 중인 특허[5]에 기술되어 있다. 전구체 증발관은 내부 직경 0.5 cm 길이 5 cm(부피 1 cc)의 스테인레스 튜브이고 증발관의 양끝에 개폐 밸브가 설치되어 있다. 증발관은 가열된 실리콘 오일에 의해 원하는 온도로 맞추어지며, 증발관 중심에 주사기에 의한 반응물 주입을 위해 septum이 설치되어 있다. SiCl_4 는 상온에서 액체이며 공기 중에 포함되어 있는 수증기에 의해 상온에서도 가수분해되므로 시료병으로부터 SiCl_4 를 채취하여 증발관으로 주입하는 과정에서 공기 중 수분과의 접촉을 차단하기 위해 증발관 위에 glove box를 설치하였다. 150 °C로 맞추어진 증발관을 질소로 채운 후, 증발관 양쪽의 밸브를 닫고, 주사기(Hewlett Packard, Model HP9301-0246)를 사용하여 액체상태의 SiCl_4 (Aldrich, 99.998%)를 증발관에 주입, 증발시킨 다음, 이어서 물을 주입, 증발시켰다. 증발완료 시점은 증발관에 설치되어 있는 압력센서에 의해 확인하였는데 주입 후 1~2 초 이내에 증발이 완료되었다. SiCl_4 , 물의 증발이 완료된 후 일정시간 동안 기다려 부분적 가수분해 반응이 일어나도록 유도한 다음, 증발관의 양쪽 밸브를 동시에 열어 질소가스에 의해 증발관의 내용물들을 전기로에 의해 가열되는 석영관(직경 4 mm, 길이 36 cm)으로 이동시켰다.

2단계 반응관 출구에 TEM grid를 위치시켜 열영동에 의해 생성 입자가 grid에 퇴적하도록 하였다. TEM grid는 3 mm 튜브의 앞쪽에 자석에 의해 고정되어 있다. 이러한 입자 채집 방법은 기존의 필터에 의한 채집 방법에 비해 소량의 입자 생성에도 적용할 수 있다는 장점 이외에도, 필터 채집 시 채집된 입자를 알콜 등에 분산시킨 후 grid에 떨어뜨려 건조시키는 방법에 비해 간편하다. TEM grid (electron microscopy sciences, Model FCF200Ni)에 열영동에 의해서 직접 입자를 퇴적시키는 방법은 이미 이전 연구에서 성공적으로 적용된 바 있다[6].

입자의 형상 및 크기는 투과전자현미경(transmission electron microscope, Jeol 2002X), 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, JSM-6335F)에 의해 분석하였고, TEM EDX (energy dispersive X-ray)로 생성입자의 반정량분석을 하였다. 입자의 결정구조는 투과전자현미경의 전자빔을 이용한 SAD(selected-area diffraction)분석에 의해 확인하였다.

3. 실험결과 및 분석

SiCl_4 의 가수분해에 의한 실리카 제조에 필요한 화학양론적인 $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비는 1:2이다. $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 1:2에서 1:6으로 변화시키면서 1단계 반응기와 2단계 반응기 출구에서 채집된

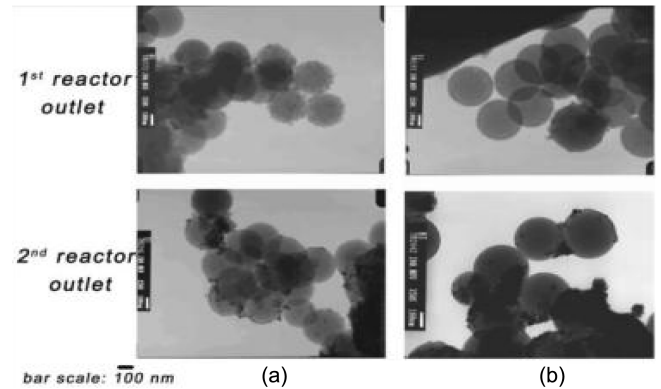


Fig. 2. Transmission electron microscopic images of the particles collected at the 1st and 2nd reactor outlets for the two different molar ratios of SiCl_4 to H_2O . (a) $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}=1:2$ (stoichiometric ratio), (b) $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}=1:6$ (H_2O in three-fold excess). The reactor temperatures were set at 150 and 1,000 °C for the 1st and 2nd reactors, respectively, holding the residence times at 300 s in the 1st reactor and 0.7 s in the 2nd reactor.

입자들의 형상, 크기, 염소 함량 등을 조사하였다. 1단계 반응기 내 SiCl_4 의 초기농도는 10 mol%, 1단계 반응기 온도는 150 °C, 반응시간은 300초, 2단계 반응기 설정온도는 1,000 °C, 반응시간은 0.7 초로 하였다. Fig. 2는 1단계 반응기, 2단계 반응기 출구에서 채집된 입자들의 전자현미경 영상들을 보여 주고 있다. $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 몰비가 1:2 일 경우 1단계 반응기, 2단계 반응기 출구에서 채집된 입자들은 모두 구형이고, 입자의 크기도 200 nm 정도로서 거의 유사함을 알 수 있었다. $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 1:6으로 변화시키기에 따라 입자의 형상에는 변화가 없으나, 입자의 크기가 300 nm 정도로 증가하였다. $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 몰비 1:2는 이론적인 양론비에 불과하기 때문에 SiCl_4 의 실리카로의 전환율이 상대적으로 낮았으며, 결과적으로 몰비 1:6에 비해 실리카 입자의 크기가 작아진 것으로 사료된다. 전환율 이외에도 입자표면에서의 표면반응(SiCl_4 의 흡착, 가수분해, 축중합)에 의한 입자성장에 차이가 있었던 것으로 생각된다. 액상에서의 TEOS 가수분해에 의한 실리카 입자 생성 시 TEOS : H_2O 의 몰비를 1:15에서 1:40으로 증가시킴으로써 입자크기가 267 nm에서 665 nm로 증가되었다는 보고가 있다[7]. 생성된 입자들의 표면에 일부 작은 부스러기 모양의 물질들이 보이는데, 1단계 반응기에서 생성된 silicon oxychloride 입자가 고온의 2단계 반응기에 진입함으로써 일부가 증발한 후 화학반응을 거쳐 상대적으로 매우 미세한 침전물로 전환되어 기존의 입자 위에 다시 퇴적된 것이 아닌가 생각되나 추후 그 원인이 명확하게 규명되어야 될 과제이다. Fig. 2에서 보여주고 있는 입자들의 형상은 기존의 SiCl_4 증기의 화염산화에 의해 제조된 사슬모양의 흠드 실리카 응집체와는 확연히 구별되며, 액상의 졸겔법에 의해 제조된 실리카[8]와 유사하다고 할 수 있다. 생성 실리카 입자들의 결정성은 전자회절패턴 분석 결과 무정형인 것으로 나타났다.

SiCl_4 증기의 기상 가수분해 메커니즘에 관한 Ignatov 등[9]의 연구결과를 근거로 하여 1단계 반응기 내에서는 가수분해, 축중합의 반복에 의해 $(\text{SiCl}_x\text{O}_y(\text{OH})_z)_n$ 으로 표시되는 분자가 생성되며 중합도를 나타내는 n 값의 증가에 따라 분자 크기가 증가함으로써 증기압이 낮아져 과포화도가 증가함으로써, 어느 순간 다수의 핵들이 생성되었고 이후 입자로 성장한 것으로 여겨진다. 입자의 모양이 구

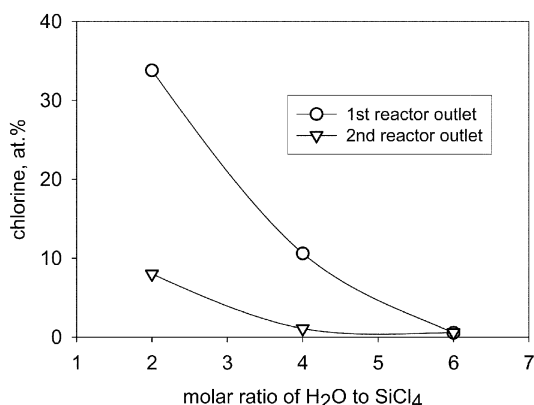


Fig. 3. Chlorine contents in produced particles at the 1st and 2nd reactor outlets with the ratio of H₂O to SiCl₄ varied from the stoichiometric value of 2 to 6.

형인 것으로 보아 입자 성장의 상당기간 동안 액체의 성질을 띠었으며, 반응기의 형태가 회분식이므로 반응기 전체에 걸쳐 동일한 입자성장 조건이 유지됨으로써 단분산에 가까운 입자들이 얻어질 수 있었던 것으로 판단된다.

1단계 반응기, 2단계 반응기 출구에서 채집된 입자들에 대한 투과전자현미경의 energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석에 의해 염소 원자 백분율을 결정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SiCl₄ : H₂O 몰비가 1:2인 경우 1단계 반응기 이후에서 채집된 입자들의 염소 원자 백분율은 33.8%로서 SiCl₄의 염소 원자 백분율 75%의 1/2 수준이었으며, 2단계 반응기에서의 계속적인 가수분해 반응에 의해 8% 수준으로 감소되었으나 아직 상당량의 염소가 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 SiCl₄ : H₂O의 이론적인 양론비 하에서는 충분한 가수분해 반응이 이루어지기 어렵다는 것을 보여 주고 있다. SiCl₄ : H₂O의 몰비가 1:4, 1:6으로 증가함에 따라 염소 원자 백분율이 감소하였으며, 1단계 반응기와 2단계 반응기 사이의 염소함량 차이도 현저하게 줄어들었다. SiCl₄ : H₂O의 몰비가 1:6 일 경우 1단계 반응기와 2단계 반응기 출구에서 채집된 입자들의 염소 원자 백분율은 모두 0.5% 정도로서 그 차이를 찾아 볼 수 없었다. 실리카 내 잔존 염소의 함량을 0.5 at% 이하로 낮추기 위해서는 본 연구에서 사용된 1,000 °C 전기로 보다 높은 온도를 제공할 수 있는 화염반응기 사용을 검토해 보아야 할 것으로 판단된다.

1단계 반응기, 2단계 반응기 출구에서 채집된 입자들의 형상, 크기, 염소함량을 비교 분석한 결과, 1단계 반응기에서 입자의 형상 및 크기가 거의 결정되고, 2단계 반응기에서는 입자 형상, 크기에는 거의 변화가 없이 입자 내 염소의 함량이 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

SiCl₄ 증기의 2단계 기상 가수분해반응에 의해 200~300 nm 크기의 단분산에 가까운 구형 실리카를 건조상태로 직접 제조할 수 있었다. SiCl₄ : H₂O의 이론적 양론비인 1:2에서는 생성 실리카 내 염

소의 함량이 8.0 at%이었으나, SiCl₄ : H₂O의 비를 1:6으로 증가시킴으로써 염소 함량을 0.5 at%까지 낮출 수 있었다. 본 연구에서는 1 μl 정도의 매우 소량의 SiCl₄ 전구체를 사용하여 단분산에 가까운 구형 실리카의 기상 합성 가능성을 처음으로 보여 주었다. 그러나, 1회 실험에서 얻어지는 실리카의 양이 너무 작아 입자 내부 기공도 조사, 입자 표면의 silanol 함량 조사 등의 심층적 특성평가 이루어지지 못했으며, 앞으로 보다 큰 규모의 실험장치를 통한 후속 연구가 뒤따라야 할 것이다.

감 사

본 연구는 공주대학교 2006년 자체학술연구비에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62-69(1968).
2. Van Helden, A. K., Jansen, J. W. and Vrij, A., "Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents," *J. Colloid Interface Sci.*, **81**(2), 354-368 (1981).
3. Ulrich, G. D., "Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames," *Combust. Sci. Technol.*, **4**(1), 47-57(1971).
4. Lee, D. and Choi, M., "Control of Size and Morphology of Nanoparticles Using CO₂ Laser During Flame Synthesis," *J. Aerosol Sci.*, **31**(10), 1145-1163(2000).
5. Park, K. Y. and Park, H. G., "Dry Synthesis of Spherical Silica," Kor. Patent(filed), 10-2007-0025441(2007).
6. Park, K. Y., Ullmann, M., Suh, Y. J. and Friedlander, S. K., "Nanoparticle Microreactor: Application to Synthesis of Titania by Thermal Decomposition of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Nanopart. Res.*, **3**(4), 309-319(2001).
7. Giesche, H., "Synthesis of Monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and Reaction Kinetics," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **14**(3), 189-204(1994).
8. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., NY(1990).
9. Ignatov, S. K., Sennikov, P. G., Razuvaev, A. G., Chuprov, L. A., Schrems, O. and Ault, B. S., "Theoretical Study of the Reaction Mechanism and Role of water Clusters in the Gas-Phase Hydrolysis of SiCl₄," *J. Phys. Chem. A*, **107**(41), 8705-8713(2003).