

硅酸나트륨 수용액의 솔-젤 반응속도론의 考察[†]

金哲主 · [‡]尹虎成 · 張喜棟

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

A Study on the Sol-Gel Reaction Kinetics of Sodium Silicate Solution[†]

Chul-Joo Kim, [‡]Ho-Sung Yoon and Hee-Dong Jang

Division of Minerals Utilization and Materials,

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

요 약

본 연구에서는 yellow silicomolybdate method를 이용하여 규산나트륨 수용액의 특성, 핵 생성에 필요한 규산나트륨 수용액의 산화반응 특성 그리고 출발용액의 솔-젤 반응특성을 기초로 하여 실리카 솔 형성에 대한 반응속도론적 고찰을 하였다. SiO₂를 2 wt% 함유한 규산나트륨 수용액은 황산으로 산화시키기에 적당하였으며, 규산나트륨 수용액중의 나트륨 이온을 제거한 후, 안정된 실리케이트 수용액을 얻기 위한 용액의 pH는 9 이상이였다. 규산종과 실리카 핵 표면 사이의 축중합 반응에 관한 속도론적 연구는 반응온도 20~80°C, 수용액의 pH 10에서 수행하였다. 반응은 두 영역으로 구분되는데, 규산종의 농도가 높은 영역에서는 축중합 반응에 의해 제한을 받으며, 낮은 농도 영역에서는 화학흡착된 규산종이 실리카로 응축되는 공정에 영향을 미친다. 전체 축중합 반응은 규산종 농도의 1차 반응으로 진행되며, 축중합 반응은 무정형 실리카의 용해도에 접근하기 보다는 가평형점(C_x)을 향하여 진행된다. 본 연구조건에서 무정형 실리카의 용해열은 3.34 kcal/mol이었고 축중합 반응의 활성화에너지는 3.16 kcal/mol이었다.

주제어 : 규산나트륨, 솔-젤 반응, 실리카 솔, 축중합 반응

Abstract

The properties of sodium silicate solution were surveyed by using the yellow silicomolybdic method, and the formation of silica sol from sodium silicate solution and the growth of silica sol were investigated in this study. The SiO₂ content of 2 wt% in sodium silicate solution was proper to oxidize sodium silicate with sulfuric acid. After the removal of sodium ions in sodium silicate solution, the pH of silicate solution had to be controlled above 9 for the stabilization of silicate solution. The condensation between silicic acid species and silica nuclei surfaces has been studied at 20~80°C and pH 10 in silicate solutions with silica nuclei. The reaction falls into two kinetics regimes, limited at high silicic acid species concentration by polymerization, but at lower concentration by a process whereby deposited silicic acid species condenses further to silica. The overall condensation is first-order in silicic acid species concentration, proceeded toward to pseudo equilibrium concentration, C_x, rather than the solubility of amorphous silica. The heat of solution of amorphous silica was 3.34 kcal/mol and exhibits an Arrhenius temperature dependence with an apparent activation energy of 3.16 kcal/mol in the range of 20~80°C.

Key words : sodium silicate, sol-gel reaction, silica sol, condensation

1. 서 론

지구 표면의 60 wt% 정도를 구성하고 있는 이산화규소(SiO₂) 화합물인 실리카(silica)는 결정형 또는 무정형

구조를 이루고, 그 표면이 수화되었거나 실라놀기[silanol (Si-OH) group]를 가지고 있기 때문에 다양한 화학적 특성을 가지고 있다. 주요 용도로는 반도체, 유리, 세라믹스, 내화물질 등의 기본 원료로 사용되어 왔으며, 최근 정밀화학의 발달로 고기능성 충전제, 첨가제, 촉매 등의 용도로 그 응용범위가 확대되고 있다.^{1,2)}

[†] 2008년 7월 11일 접수, 2008년 10월 2일 수리

[‡] E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

실리카를 생산하기 위한 여러 방법 중에서 주로 기상법, 솔-젤법, 분부열분해법 등이 많이 쓰인다.³⁻⁵⁾ 솔-젤법의 가장 큰 장점은 다른 방법들에 비해 저온 합성이 가능할 뿐만 아니라 나노 크기의 미립자 합성이 용이하고, 균질성을 향상시키며, 새로운 조성의 재료 합성이 쉽고, 생산 효율의 향상 등을 들 수 있다. 실리카 솔이란 일반적으로 입자 크기가 10~20 nm 정도인 실리카 입자들이 수용액에서 콜로이드 상태를 유지하는 용액으로서, 단위무게 당의 높은 비표면적과 신기능성으로 인하여 고온 및 고강도 내화물질의 제조, 코팅, 촉매 그리고 전자분야를 포함하는 다수의 산업용 연마재, 특히 웨이퍼 연마재 등으로 활용되고 있다.

실리카 솔의 제조에 있어서 핵 생성(nucleation), 고분자화, 입자 성장은 매우 중요한 요소이다. 최근에 실리카 솔의 형성과 성장에 관한 연구는 솔-젤 기술의 발전과 해석에 집중되어 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 규산나트륨과 황산을 사용하여 침전 실리카(precipitated silica)를 생성하는 공정은 대량의 실리카를 경제적으로 생산하는데 널리 사용되고 있다. 산업적으로 적용되고 있는 실리카 침전 공정은 초기 일정량의 규산나트륨을 함유하고 있는 수용액에 황산과 규산나트륨을 연속적으로 첨가하는 방법에 의하여 특정화되어 있다. 실리카 솔의 제조에 있어서 규산나트륨을 원료로 사용하는 것에 대하여 많은 연구가 수행되었음에도 불구하고 실리카 솔의 특성, 성장, 제조에 대한 충분한 이해가 이루어지지 않고 있다.^{11,12)}

그러므로 본 연구에서는 저온 공정의 특성에 기인하여 물질 합성에 많은 장점을 가지고 있는 솔-젤 공정을 이용하여 규산나트륨 수용액으로부터 산업적으로 이용 가치가 높은 실리카 솔을 제조함에 있어, yellow silicomolybdate method¹⁾를 이용하여 규산나트륨 수용액의 특성, 핵 생성에 필요한 규산나트륨 수용액의 산화반응 특성, 그리고 출발용액의 솔-젤 반응을 기초로 하여 실리카 솔 형성에 대한 반응 속도론적 고찰을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 규산나트륨 수용액의 특성분석

본 연구에서 출발물질로 사용한 규산나트륨 수용액의 SiO₂ 함유량은 400 g/l로서 무게비로 환산하면 수용액에서 29 wt% 정도 함유되어 있으며, Na₂O 함유량은 138 g/l로서 무게비로 환산하면 10 wt% 함유되어 있다. 비중은 1.38로 KS-3종 물유리에 해당된다. Table 1은

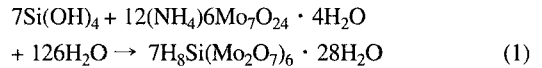
Table 1. Composition of sodium silicate solution used in this study

Composition	SiO ₂	Na ₂ O
Conent	400 g/l (27 wt%)	138 g/l (10 wt%)

출발물질로 사용한 규산나트륨 수용액의 조성을 나타내고 있다.

Yellow silicomolybdic acid를 형성하는 몰리브딕산(molybdic acid)과 규산[Si(OH)₄] 단량체(monomer)의 반응을 이용한 yellow silicomolybdate method는 규산 단량체를 조사하고, 실리카 중합체와 몰리브딕산과 반응을 하기 위하여 탈중합되는 속도에 의하여 그들의 특성을 알아보는데 널리 이용되어 왔다.^{13,14)}

Yellow silicomolybdic acid는 단 하나의 Si 원자만을 함유하기 때문에, 규산 단량체만이 acidified ammonium heptamolybdate와 반응하여 형성된다.¹⁾



실리카 중합체는 몰리브딕산과 반응하기 전에 우선 탈중합 되어야하며, 중합도가 클수록 탈중합에 요구되는 시간은 더욱 길어진다.¹⁴⁾ 따라서 몰리브딕산과 느리게 반응하는 실리카 중합체로부터 빠르게 반응하는 단량체를 구별하는 것이 가능하다. 그러므로 본 연구에서는 반응성 실리카이트의 축중합 반응에 관한 반응속도론과 실리카입자의 성장과정을 고찰하기 위하여, 축중합 반응시간에 따라 시료를 채취하여 몰리브딕산과 반응시키면서, UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 흡광도 변화를 측정하였다.

몰리브딕산 용액은 Iler의 제조방법에 의하여 제조하였다.¹⁾

시약(A): 800 ml의 H₂O에 41.0 ml H₂SO₄(95.5 wt%)를 첨가한 후 1000 ml로 조절

시약(B): 900 ml의 H₂O에 100 g의 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O를 녹이고, 47 ml의 NH₄OH(28 wt% NH₃)를 첨가한 후 1000 ml로 조절

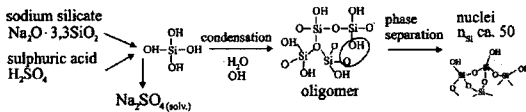
시약(C): 500 ml의 H₂O에 200 ml의 (A) 용액과 100 ml의 (B) 용액을 혼합

시험 방법은 혼합한 시약(C) 용액 40 ml에 SiO₂의 농도가 2000 μg이 넘지 않도록 10 ml이내의 시료를 반응용액 총량이 50 ml가 되도록 조절하여 첨가한 후, UV-Vis spectrophotometer로 410 nm 파장에서의 흡광도를 측정하였다.

Yellow silicomolybdate method를 이용한 실험용액 중 규산종의 농도 측정은 UV-Visible Spectrophotometer (Specord S100, Annalytik Jena AG)를 사용하였다.

2.2. 솔-젤 공정에 의한 실리카 솔 제조

규산나트륨 수용액으로부터 실리카 솔을 얻기 위하여 나트륨 이온을 제거한 후, 실리케이트 수용액을 알카리 영역으로 전환한 다음 솔-젤 반응을 진행시킬 경우에는 상압에서 상당한 시간이 흘러야 한다. 그러므로 본 연구에서는 규산나트륨 수용액에 황산을 첨가함으로써 산화반응에 의하여 실리카 핵을 형성시키는 공정을 도입하였다.¹⁵⁾



황산산화반응을 거친 규산나트륨 수용액에서 규산은 처음 단계에서 보다 큰 소중합체(oligomer)를 형성하며 농축된다. 일반적으로 이 중합체들은 용매화에 의해 초기에 안정화 된다고 추측된다. 한편 중합체들은 크기가 성장하고 더욱 더 축중합하면서 실리카 핵이 형성되어 상 분리가 발생한다. 이러한 초기 단계를 핵 생성 공정이라 할 수 있다. 높은 pH 값에서 이산화규소와 단량

체에 대해 silanol(Si-OH) group의 상당량은 음전하를 띠고 있다. 음전하는 단량체 첨가에 의해 입자를 더욱 성장시키는 과정에서 촉매로 작용한다. 이렇게 황산에 의한 산화반응 후, 핵이 생성된 수용액에서 나트륨을 제거하기 위하여 이온교환 공정을 적용하였다. 이온교환은 회분식(batch) 방법을 사용하여 pH 2~3에서 시행되었다. 즉, 희석한 규산나트륨 수용액과 적정량의 양이온 교환수지(H^+ 형)를 혼합하여 10분 동안 교반한 후 여과하였다. 이와 같이 황산산화반응에 의해 실리카 핵을 함유한, 나트륨 이온이 제거된 실리케이트 수용액과 산화반응하지 않은 실리케이트 수용액에 각각 암모니아수를 첨가하여 pH 10 이상으로 조절한 후, 혼합하여 솔-젤 반응을 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에서 적용한 실리카 솔의 제조공정도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO_2 함량에 따른 규산나트륨 수용액의 산화특성

출발물질인 규산나트륨 수용액에 황산을 첨가하여 산화반응시키면 핵이 형성된다. 이후 실리카 핵과 규산의 연속적인 솔-젤 반응을 통하여 실리카 솔이 성장한다. 이때 규산나트륨 수용액의 SiO_2 함량에 따라 실리카 핵이 함유된 수용액 또는 실리카 젤이 형성된다. 그러므

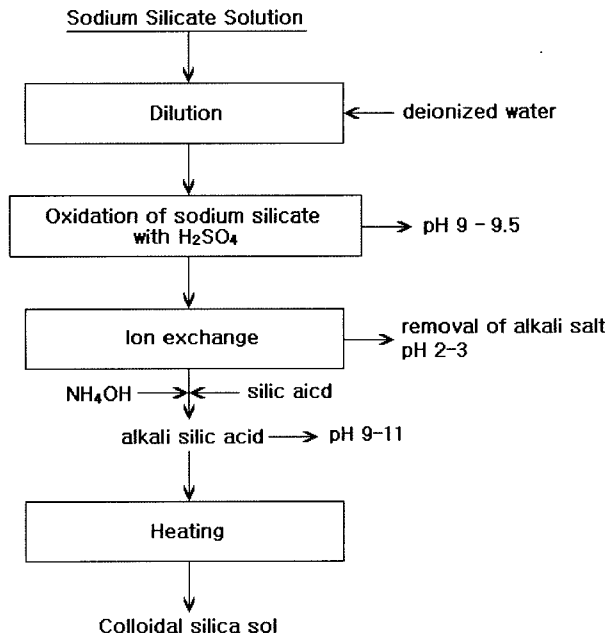


Fig. 1. Flowsheet of preparation of silica sol from sodium silicate solution.

로 탈이온수를 사용, 규산나트륨 수용액을 희석하여 용액 내 실리카 함량을 2~6 wt%가 되도록 조절한 후, 황산을 사용하여 희석된 규산나트륨 수용액의 pH를 9.5로 조절하였다.

Fig. 2는 실리카 함량에 따른 산화된 규산나트륨 수용액의 상태를 보여주고 있다. 이 결과에 의하면, 실리카 함량 4~6 wt%인 규산나트륨 수용액은 pH 10 이하에서 산화되는 동안에 젤화 되었으며, 실리카 함량 2 wt%인 규산나트륨 수용액은 pH 9.5에서 수용액 상태를 유지하였다. 따라서 용액 중의 SiO₂ 함량이 2 wt% 이하가 되도록 규산나트륨 수용액을 탈이온수에 희석해야 했다. 그러므로 본 연구에서는 실리카 함량이 2 wt%인 규산나트륨 수용액을 실리카 솔 제조 원료로 사용하였다.

이러한 결과로부터 희석된 규산나트륨 수용액은 산화 단계에서 단량체, 이량체 그리고 중합체 등 여러 종류의 규산종들로 이루어져 있으며, 이들이 젤화의 원인인 것을 알 수 있다.

3.2. Yellow silicomolybdate method를 이용한 규산종 특성 고찰

Yellow silicomolybdic acid가 생성되는 규산 단량체와 폴리브딕산의 반응은 콜로이드 실리카와 용해 반응 상태를 조사하는데 아주 유용하게 이용되므로 본 연구에서는 Iler에 의하여 제안된 'yellow silicomolybdate method'¹⁾를 이용하여 실리케이트 수용액 중의 규산종을 측정하여 실리카 솔의 형성과 반응특성을 알아보았다.

Yellow silicomolybdate method를 이용하여 출발물질을 molybdic acid와 반응시켜 얻은 노란색의 silicomolybdic acid는 410 nm 파장에서 UV-Vis 흡광스펙트럼을 측정하여 반응성 실리케이트 함량을 조사하였다.

Fig. 3은 나트륨 이온이 제거된 실리케이트 수용액을 폴리브딕산과 반응시켜 얻은 노란색의 yellow silicomolybdic acid 용액의 UV-Vis 흡광스펙트럼을 측정한 결과를 나타내고 있다. Fig. 3에 따르면, 폴리브딕산과의 반응시간이 증가함에 따라 410 nm에서 흡광도가 증가하는 것

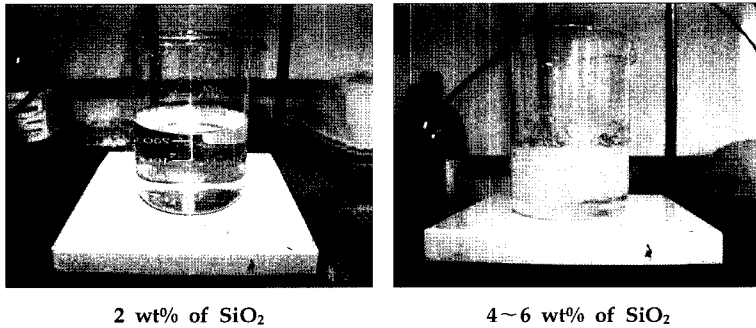


Fig. 2. Shape of sodium silicate solution oxidized with sulfuric acid with SiO₂ content.

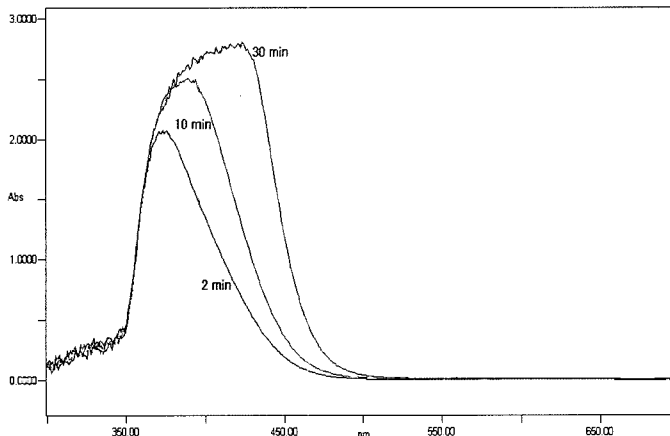


Fig. 3. Absorbance spectrum of yellow silicomolybdate from silicate solution.

을 알 수 있다. 만일 실리케이트 수용액에 규산 단량체만 존재한다면, 410 nm에서의 흡광도 세기는 반응시간에 따라 일정해야 한다. 그러나 흡광도 세기가 증가하는 것으로 보아 나트륨 이온이 제거된 실리케이트 수용액에는 규산 단량체 이외에 규산 중합체도 존재하는 것을 알 수 있으며, 이들이 용해되어 규산 단량체로 되어 몰리브딕산과 반응함으로써 흡광도 세기가 증가하는 것을 알 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 출발물질인 실리카 함량 2 wt%인 규산나트륨 수용액, 규산 단량체로만 구성되어 있는 TEOS[Si(OC₂H₅)₄] 그리고 콜로이드 실리카 상용제품인 Ludox TM과 HS를 몰리브딕산과 반응시킬 때, 반응시간에 따른 410 nm 파장에서의 흡광도 변화를 비교하였다.

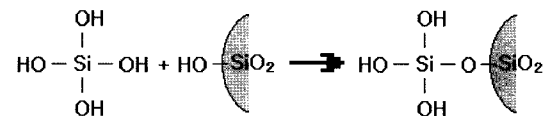
Fig. 4는 몰리브딕산과 각각의 용액을 반응시키면서, 반응시간에 따른 흡광도 변화를 나타내고 있다. Fig. 4에 따르면, TEOS에는 규산 단량체만 존재하기 때문에 주어진 농도(50ppm)에서 몰리브딕산과의 반응시간 2분 이후에는 410 nm에서의 흡광도 세기가 변하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 Ludox TM과 HS는 실리카 입자 크기가 각각 22 nm와 12 nm로 구성된 콜로이드 용액으로서 흡광도가 아주 미약하게 나타나며 몰리브딕산과의 반응시간에 따른 흡광도 변화도 거의 없는 것을 알 수 있다. 이것은 콜로이드 실리카가 몰리브딕산과 반응하기 위해서 우선 규산 단량체로 용해되어야 하는데, 이때 용해되는 속도가 아주 작음을 알 수 있다. 반면에 규산나트륨 수용액은 몰리브딕산과의 반응에 따른 흡광도 세기가 반응 2분 이후에도 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며, 따라서 규산나트륨 수용액에는 규산 단량체뿐만 아니라 비교적 용해속도가 빠른 중량체도 포함되어 있고, 이들이 용해되어 몰리브딕산과 반응하여

흡광도 세기가 반응시간이 경과함에 따라 점차적으로 증가되는 것을 알 수 있다.

3.3. 솔-젤 반응속도론적 고찰

본 연구에서는 솔-젤 반응이 진행되는 동안, 규산종 [Si(OH)₄ 단량체 또는 중합체]들이 황산 산화반응을 통하여 생성된 실리카 핵 표면으로 이동/축중합 반응에 의하여 실리카 핵이 솔로 성장한다. 따라서 반응시간에 따른 규산종의 농도를 측정하여 반응속도론적 고찰을 수행하였다.

본 연구에서 앞에서 언급한 바와 같이, 규산종과 실리카 핵의 축중합 반응을 1차 반응이라 가정하였는데, 이러한 이유는 규산종이 기존에 존재하는 실리카 핵의 표면으로 화학흡착 된다고 사료되기 때문이다.



따라서 축중합 반응식을 다음과 같이 단순하게 표현하였다.

$$\begin{aligned}
 & C_{SA} \xrightarrow{k} \text{Silica} \\
 & \text{rate equation of } C_{SA}, \quad -\frac{dC_{SA}}{dt} = kC_{SA} \\
 & -\int_{C_{SA0}}^{C_{SA}} \frac{dC_{SA}}{C_{SA}} = k \int_0^t dt \\
 & -\ln \frac{C_{SA}}{C_{SA0}} = kt \\
 & \ln C_{SA} = -kt + \ln C_{SA0} \tag{2}
 \end{aligned}$$

여기서 C_{SA}는 시간 t에서의 규산종 농도, C_{SA0}는 초기 규산종 농도이다. 그러므로 식 (2)와 반응시간 t에 따른 규산종 농도 C_{SA} 값을 알면 최소자승법에 의하여 반응속도 상수 k를 구할 수 있다. 규산종 농도, C_{SA} 값은 앞에서 언급한 바와 같이 솔-젤 반응이 진행되는 동안 반응 용액을 채취하여 몰리브딕산과 반응시켜 생성되는 yellow silicomolybdate의 흡광도로부터 얻을 수 있었다.

Fig. 5는 반응온도를 변화시키면서 반응시간 t에 따라 감소하는 lnC_{SA}를 나타내고 있는데, 반응온도가 증가함에 따라 규산종의 농도감소 속도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 그러나 식 (2)에 따르면 규산종의 자연로

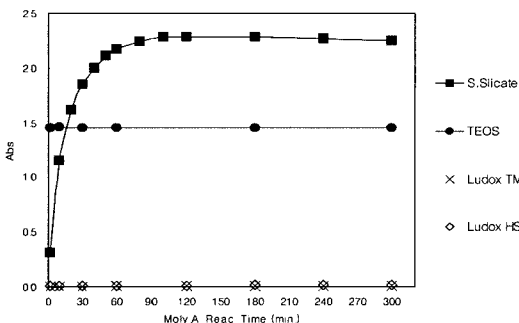


Fig. 4. Absorbance change of yellow silicomolybdate with reaction time between molybdic acid and silica species.

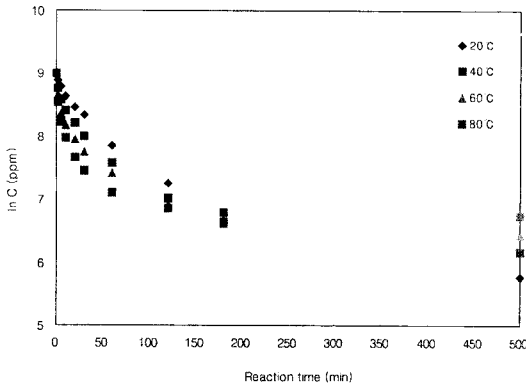


Fig. 5. Correlation of silicate concentration and reaction time according to Eq(12).

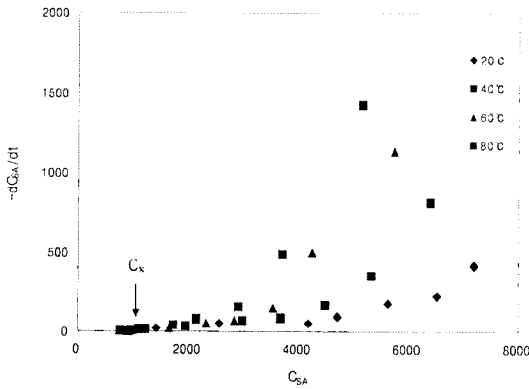


Fig. 6. Differential reaction rate versus the concentration of silicate with reaction temperature.

그 값은 기울기 k를 가지면서 선형이어야 하는데 그렇지 못한 것을 알 수 있다.

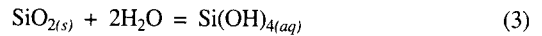
그러므로 규산종의 농도와 반응시간 사이의 미분치, $-\Delta C_{SA}/\Delta t$ 에 의하여 순간 반응속도를 알아보았다. Fig. 6은 식 (2)의 데이터에 대하여 반응온도에 따른 순간 반응속도와 규산종 농도 사이의 상관관계를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 규산종 농도 C_{SA} 가 C_x 이상에서는 최소자승법에 의한 선형을 유지하고 있으며, 따라서 1차 반응에 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 $C_{SA} < C_x$ 영역에서는 순간 반응속도가 변하지 않으며 따라서 0차 역반응에 해당한다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 반응속도 상수의 증가에 따라 순간 반응속도 변화직선의 기울기가 증가한다. 또한 Table 2에 의하면, 반응온도 증가에 따라 규산의 용해도가 증가하므로 C_x 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 실리카의 deposition model에 의하면,^{16,17)}

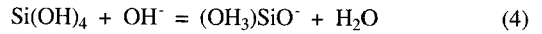
Table 2. Pseudo equilibrium C_x with temperature

Temperature(°C)	C_x (ppm)
20	320
40	480
60	630
80	850

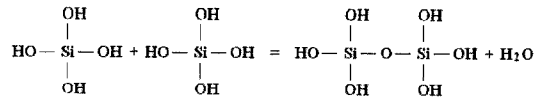
반응 속도식을 세우는 데에는 반응이 최종적으로 도달되는 평형점이 요구된다.



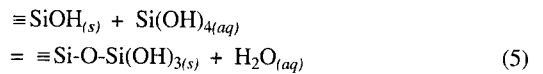
식 (3)의 용해도는 수용액의 pH와 반응온도에 따라 달라지는데, 규산은 높은 pH에서 이온화한다.



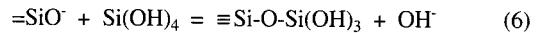
규산 사이의 축중합 반응은 다음과 같은데, 축중합 반응속도는 pH가 증가함에 따라 증가한다. 그러나 용액 내 수산기 이온의 농도에 일정하게 비례하지는 않는다.



이 변화는 실리카 표면 전하의 pH 의존도와 병행하기 때문에 규산은 이온화된 표면과 반응한다고 할 수 있다. 무정형 실리카 표면과 규산 사이의 축중합 반응은 다음과 같다.¹⁸⁾



이 반응에서 화학 흡착된 규산 분자와 물이 생성된다. 규산은 산소가 높은 표면 수산기에 더 선택적으로 반응한다. 식(5)는 이온화된 종을 가지고 있지 않기 때문에 다음과 같이 쓸 수 있다.



식(6)의 반응이 진행되면서 pH가 증가할 것이라 생각되지만, 식 (7)과 같이 표면전하의 재생성이 빠르기 때문에 pH는 거의 변하지 않는다.



그러므로 표면 전하밀도 $[\text{SiO}^-]$ 는 용액의 pH, 이온세기 그리고 온도에 의해 결정된 평형값으로 남아있다.

식 (6)으로부터 규산 농도 C에 대한 물질 수지식을

다음과 같이 쓸 수 있다.¹⁷⁾

$$-\frac{dC}{dt} = K A_s [SiO] C - K A_s \Gamma [OH_o] \quad (8)$$

여기서 $[OH_o]$ 는 전하를 띤 실리카 표면에 가까운 용액 내의 수산기 이온 농도이며, K 와 K_r 은 각각 증합 반응속도상수와 용해속도상수이다. Γ 은 화학 흡착된 규산 $[-Si(OH)_3]$ 의 농도이다.

평형상태에서, $C = C_e$ 그리고 $\Gamma = \Gamma_e$ 라 놓으면 일정한 $[SiO]$ 와 $[OH_o]$ 에서 식 (8)은 다음과 같다.

$$-\frac{dC}{dt} = K A_s [SiO] \left(C - C_e \frac{\Gamma}{\Gamma_e} \right) \quad (9)$$

실리카 입자 성장구간에서 실리카 표면이 화학흡착된 규산으로 포화되어있다면 $\Gamma = \Gamma_{sat}$ 라 할 수 있다. 이 구간에서의 용해도를 가평형점, C_x 라 하면, C_x 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_x = C_e \frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma_e} \quad (10)$$

따라서 초기 속도 구역에서는, 즉 $C > C_x$ 에서 $\Gamma = \Gamma_{sat}$ 이면 식 (9)는 다음과 같이 표현 된다.

$$-\frac{dC}{dt} = K A_s [SiO] (C - C_x) \quad (11)$$

식 (10)에서 보듯이 C_x 는 실리카 표면이 화학흡착된 규산으로 포화되었을 때의 용해도라 할 수 있다. 실리카 표면은 $C > C_x$ 인 범위에서 실리카 표면은 규산의 빠른 침전으로 포화상태를 유지하며 반응은 C_x 를 향해 진행된다.

Table 2로부터 pH 10에서 무정형 실리카의 C_x 온도의존도를 Van't Hoff식에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 기울기는 용해열 H_s 를 나타낸다.

$$\ln C_x = A - H_s/RT \quad (12)$$

여기서 $A = 11.52$

$H_s = 3.34 \text{ kcal/mol}$

그러므로

$$\ln C_x = 11.52 - 3342/RT \quad (13)$$

이 용해열은 다른 연구결과에서의 무정형 실리카의 용해열 2.65~3.35 kcal/mol과 비슷함을 알 수 있다.^{1,17)}

그러므로 Fig. 6을 통하여 본 연구에서도 C_x 농도를 기준으로 규산종 농도 C_{SA} 가 클 경우에는 1차 반응이고, 작을 경우에는 0차 반응의 순간 반응속도를 결과로 얻었기 때문에, 식 (11)을 참고로 하여 1차 반응 영역을 다음과 같이 간단하게 표현하였다.

$$-\frac{dC}{dt} = K(C - C_x) \quad (14)$$

여기서 K 는 겉보기 축중합 반응속도 상수이다.

Fig. 8은 식 (14)에 의하여 도식화한 결과로서 직선 형태를 나타냄으로 본 연구조건에서의 축중합 반응은 준 평형상태인 C_x 를 향하여 진행되고 있음을 알 수 있었다. Fig. 9는 반응온도에 따른 축중합 반응속도 상수의 Arrhenius plot한 결과를 나타내고 있는데 반응온도

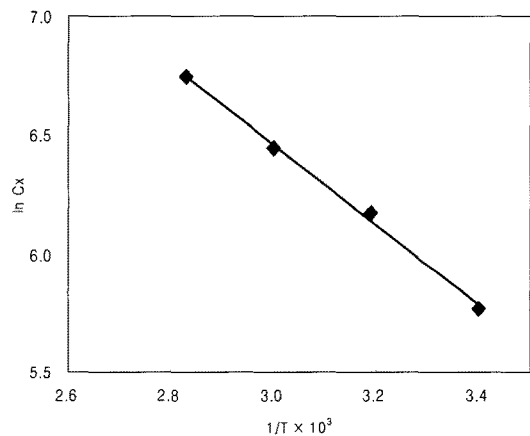


Fig. 7. Correlation between pseudo equilibrium solubility(C_x) and temperature.

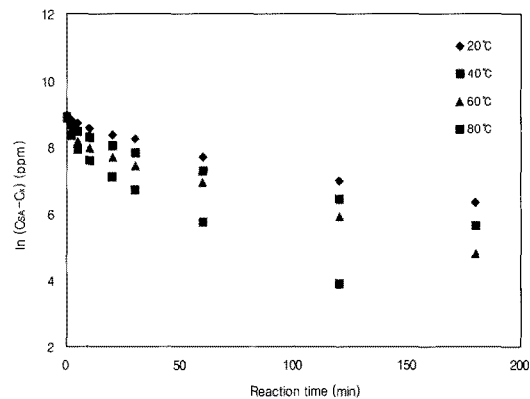


Fig. 8. Correlation of silicate species and reaction time according to Eq(14).

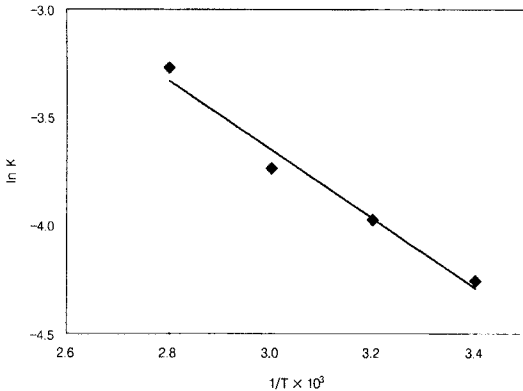


Fig. 9. Arrhenius plot of reaction rate constant and temperature.

증가에 따라 속도 상수가 증가하나 큰 차이는 없으며, 이 값으로부터 구한 활성화에너지는 E=3.16 Kcal/mol이다.

본 연구에서 실리카 솔 제조에 수반되는 축중합 반응의 활성화에너지는 E=3.16 kcal/mol로서, 다른 연구자들의 연구결과와 비교하여 약 2~3배 정도 작은 값을 갖는다¹⁾. 다른 연구결과를 수용액에 존재하는 실리카에 대한 규산 단량체의 축중합 반응만을 고려하였지만, 본 연구에서 출발물질로 사용한 규산나트륨은 yellow silicomolybdate 방법을 통하여 분석한 결과에서 알 수 있듯이, 규산 단량체뿐만 아니라 중합체를 형성하고 있는 규산중들도 존재하기 때문이다.

일반적으로 알려진 실리카의 축중합 반응은 다음과 같은 반응메카니즘을 수반한다. 즉 수용액이 산성일 경우, 축중합은 Si-O-Si 결합 보다는 Si-OH 결합에 우선적으로 모노머가 결합하여 선형구조(linear structure)를 이루고 최종적으로 겔을 형성한다. 그러나 수용액이 염기성일 경우, 축중합은 Si-OH 결합 보다는 Si-O-Si 결합에 우선적으로 모노머가 결합하여 구형의 실리카 입자가 형성된다.

그러므로 본 연구에서와 같이, 알칼리 조건에서 중합체의 규산중이 실리카 핵과 축중합 반응하는 속도는 규산 단량체가 축중합 반응하는 속도와 비교하여 느리기 때문에 활성화에너지 값이 작게 나온 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 공정의 특성에 기인하여 물질 합성에 많은 장점을 가지고 있는 솔-겔 공정을 이용하여 저가인 규산나트륨 수용액으로부터 산업적으로 이용가치가 높은 실리카 솔을 제조함에 있어서, yellow silicomolybdate

method를 이용하여 규산나트륨 수용액의 특성과 핵 생성에 필요한 규산나트륨 수용액의 산화반응 특성 그리고 출발용액의 솔-겔 반응을 기초로 하여 실리카 솔 형성에 대한 반응속도론적 고찰을 하고자 하였다.

SiO₂를 2 wt% 함유한 규산나트륨 수용액은 황산으로 산화시키기에 적당하였다. 규산나트륨 수용액 중의 나트륨 이온을 제거한 후, 안정된 실리케이트 수용액을 얻기 위해서는 용액의 pH가 9 이상으로 조절되어야 한다. 규산중과 실리카 핵 표면 사이의 축중합 반응에 관한 속도론적 연구를 온도 20~80°C, 수용액 pH 10에서 수행하였다. 반응은 두 영역으로 구분되는데, 규산중의 농도가 높은 영역에서는 축중합 반응에 의하여 제한을 받으며 낮은 농도 영역에서는 화학흡착된 규산중이 실리카로 응축되는 공정에 제한을 받는다. 총괄 축중합 반응은 규산중의 농도의 1차 반응으로 진행되며, 축중합 반응은 무정형 실리카의 용해도에 접근하기 보다는 가평형점(Cx)을 향하여 진행한다. 본 연구조건에서 무정형 실리카의 용해열은 3.34 kcal/mol 그리고 축중합 반응의 활성화에너지는 3.16 kcal/mol이었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반연구사업인 「광물 자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조 기술 개발」에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Iler, R. K., 1979 : *The Chemistry of silica*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Kirk-Othmer, 1982 : *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Lee, M. H. et al., 2005 : *Nanostructured sorbents for capture of cadmium species in combustion environments*, Environ Sci Technol., **39**, pp. 8481-8489.
- Lu, Y. F. et al., 1999 : *Aerosolassisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles*, Nature, **398**, pp. 223-226.
- Lenggoro, I. W. et al., 2000 : *An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor*, J. Mater Res., **15**, pp. 733-743.
- Bergna, H. E., 1994 : *The Colloid Chemistry of Silica*, Amc. Chem. Soc., Washington DC.
- Oh, M. H. et al., 1999 : *Preparation of Silica Dispersion and its Phase Stability in the Presence of Salts*, Korean J.

- Chem. Eng., **16**, pp. 532-537.
8. Park, S. K., Kim, K. D., and Kim, H. T., 2000 : *Synthesis of Monodisperse SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles using Semibatch Reactor and Comparison of Parameters Effecting Particle Size and Particle Size Distribution*, J. Ind. Eng. Chem., **6**, pp. 365-364.
 9. Gallardo, J. and Galloano, P. G., 2002 : *Preparation and in vitro evaluation of porous silica gels*, J. Biomaterials, **23**, pp. 4277-4284.
 10. Salvado, I. M. M., Sousa, J. S., and Margaca, F. M. A., 2000 : *Structure of SiO₂ gels prepared with different water contents*, J. Physica B., pp. 276-278.
 11. Kim, S. W., Jang, J. S., and Kim, O. Y., 1998 : *The rheological properties optimization of fumed silica dispersions using statistical experimental design and taguchi method*, J. Polymer Testing, **17**, pp. 225-235.
 12. Yziquel, F., Carreau, P. J., and Tanguy, P. A., 1999 : *Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions*, Rheol. Acta., **38**, pp. 14-25.
 13. Iler, R. K., 1980 : *Isolation and characterization of particle nuclei during the polymerization of silicic acid to colloidal silica*, J. Coll. Int. Sci., **75**, pp. 138-148.
 14. Coudurier, M. and Baudru, R., 1971 : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, p. 3147.
 15. Schlomach, J. and Kind, M., 2004 : *Investigations on the semi-batch precipitation of silica*, J. Colloid and Interface Sci., **277**, pp. 316-326.
 16. Fleming, B. A., 1981 : *Polymerization Kinetics and Ionization Equilibria in Aqueous Silica Solutions*, Ph. D. dissertator. Princeton University.
 17. Fleming, B. A., 1986 : *Kinetics of Reaction between Silicic Acid and Amorphous Silica Surfaces in NaCl Solution*, J. Colloid & Interface Sci., **110**(1), pp. 40-64.
 18. Yates, D. E. and Healy, T. W., 1976 : *The Structure of the Silica/Electrolyte Interface*, J. Colloid Interface Sci., **55**, pp. 9-19.

金 哲 主

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부
선임연구원
 - 당 학회지 제11권 2호 참조
-

尹 虎 成

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부
책임연구원
 - 당 학회지 제11권 2호 참조
-

張 喜 棟

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부
책임연구원
 - 당 학회지 제16권 5호 참조
-