

기상열분해법에 의한 초미립 실리카분말 제조

장 희 동 · 윤 호 성

한국자원연구소 자원활용·소재연구부
(1997년 5월 2일 접수, 1997년 11월 20일 채택)

Preparation of Ultrafine Silica Particle by Pyrolysis in the Gas Phase

Hee Dong Jang and Ho Sung Yoon

Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea
(Received May 2, 1997, Accepted November 20, 1997)

요 약 : 유기금속화합물인 Tetraethylorthosilicate(TEOS)를 출발원료로 기상열분해법을 이용하여 초미립 실리카분말을 제조하였다. 반응온도, 가스유량, 반응물질의 농도, 및 반응물질의 예비가열온도가 초미립 실리카분말의 입자크기 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응온도가 증가할수록 또한 체류시간이 감소할수록 생성분말의 입자크기가 작아지는 것을 알 수 있었다. 반응물농도가 증가할수록 입자크기가 증가하였고, 또한 반응물질의 예비가열온도가 증가하여도 입자크기는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 본 연구조건에서 제조된 초미립 실리카분말의 평균 입자크기는 30~58 nm이었다.

Abstract : Ultrafine silicon dioxide(SiO_2) powder was prepared from tetraethylorthosilicate(TEOS) by the gas-phase reaction. The effects of reaction temperature, flow rate of gas, TEOS concentration, and preheating temperature of reactants on the particle size were investigated. As the reaction temperature increased, average particle size of the silicone dioxide powder became smaller. Smaller particles were also obtained with decreasing the residence time of reactants in the reaction zone. Larger particles having narrow size distribution were produced with the high concentrations of the reactants. The effect of the preheating temperature was not considerable on the average particle size. The range of average particle size was from 30 nm to 58 nm depending on experimental conditions.

1. 서 론

초미립 금속산화물 분말이란 입자크기가 100 nm이하의 분말을 말하며 입자크기가 큰 분말에 비교하여 물리, 화학적 및 기계적 성질이 매우 특이하여 신소재의 원료로서 많은 활용이 예측되고 있는 물질이다. 초미립 분말은 입자크기가 작아 단위 무게당 표면적이 커서 촉매로서의 높은 활성과 센서로서의 높은 감응도를 나타낸다. 초미립 실리카 분말은 액상에서의 분산특성 및 점도특성이 뛰어나 페인트 및 셀란트의 제조시 반드시 첨가되어 사용되고 있다. 또한, 광섬유의 제조를 위한 원료로서도 사용되고 있다. 그외에도 실리카를 비롯한 초미립 금속 산화물 분말들은 촉매, 코팅재료, 안료, 토너 원료 및 분말의 흐름성 증진을 위한 첨가제로써 사용되고 있다. 초미립 분말은 신소재 물질로서 현재의 여러 분야에서 사용되고 있으나 뛰어난 특성들을 이용하고자 그에 대한 용도 개발 연구가 기업, 연구소 및 대학에서 여러학자들에 의해 계속 진행중에 있고, 또한 미래의 용도와 수요가 크게 기대되는 재료이다[1, 2, 3, 4].

초미립 금속산화물 분말은 분쇄방법에 의해서는 제조가 불가능하고 핵(nuclei)으로부터 성장시키는 방법에 의해서만 제조가 가능하다. 제조방법으로는 크게 나누어 물리적 방법과 화학적 방법이 있다. 물리적 방법이란 금속을 가열하여 증발시킨 후 금속증기를 산소와 결합, 응축시켜 초미립 금속산화물 분말을 만드는 방법이다. 화학적 방법은 금속화합물을 산화제와 반응시켜 초미립 금속 산화물 분말을 얻는 방법으로서 반응에 참여하는 금속화합물의 상태에 따라 기상, 액상, 고상 반응법으로 나누어지는데 어느 것이든 화학반응을 전제로 하기 때문에 자유에너지 변화가 음(negative)의 값을 가져야 하는 제한성이 있다. 물리적 방법에 의해 초미립 금속산화물 분말을 제조하는 공정은 금속을 증발시키기 위해 많은 에너지를 필요로 하여서 제조비용이 높고 생산성이 낮은 반면 고순도의 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 화학적 방법은 반응물질 또는 생성물질로부터의 오염이 되기 쉬운 단점이 있으나 제조비용이 낮고 생산성이 높은 장점이 있다.

초미립 금속 산화물 분말은 독일의 Degussa사, 미국의 Cabot사 및 일본의 Ishihara사 등에서 생산되고 있다. 독일과

미국에서는 화학반응법 중 기상반응법에 의해 초미립 분말이 생산되고 일본에서는 화학반응법 중 기상반응법과 액상반응법 모두에 의해 생산되고 있다. 국내에서는 초미립 금속산화물이 생산되지 않아 이에 대한 수요는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

본 연구의 목적은 초미립 금속산화물 분말 제조방법 중 화학적 방법인 기상반응법을 이용하여 초미립 실리카분말을 제조하는 기술을 개발하는 데 있다. 본 연구는 실험실규모에서 증기상의 금속화합물을 화학반응에 의해 초미립 금속산화물을 제조하는 방법에 대하여 여러가지 실험변수(반응온도, 가스유량, 반응물질의 농도, 및 반응물질의 예비가열온도)의 영향을 검토함으로써 생성되는 초미립 분말의 입자특성을 조사하고자 하였다.

2. 연구배경 및 기존공정 검토

금속화합물을 기상 화학 반응에 의해 초미립 금속산화물을 제조하는 연구는 Suyama 등[5-7], Okuyama 등[8, 9], Komiyama 등[10, 11], Akhtar 등[12, 13], Friedlander 등[14, 15], Jang 등[16, 17] 및 Smolik[18] 등의 여러 연구자들에 의해 1975년부터 최근까지 금속 산화물 제조 및 mechanism 규명 등의 연구 결과들이 발표되었다. 이들 중 Suyama 등[5-7], Akhtar 등[12, 13], Jang 등[17, 18] 등은 금속 산화물 중 이산화티타늄, 실리카 분말을 대상으로 산화반응에 관한 실험들을 수행하였다. Okuyama 등[8, 9], Komiyama 등[10, 11], Friedlander 등[14, 15] 및 Smolik[18] 등은 금속 알콕사이드를 열분해시켜 초미립 이산화 티타늄 및 실리카 분말을 제조하는 실험을 수행하였는데 이들 결과 중 Friedlander 등[14, 15]은 불꽃반응에 의한 분말 제조 실험을 수행하였다.

기상반응에 의한 초미분체 제조시 크기 및 분포를 결정하는 실험변수에 대한 변수실험이 여러 연구자들에 의해 실험되었으나 균일한 입자크기를 가진 분말의 제조를 위해서 현재까지도 많은 연구가 이루어지고 있다. 이에 본 연구에서는 입자크기가 균일한 초미분체의 크기 조절 기술의 개발 및 상용화를 위한 기초자료 확보를 위해 연구를 수행하였다.

기상화학반응에 의한 금속산화물 초미분체 제조시에는 반응물질의 선택에 따라 산화반응 및 열분해반응법 등의 제조 반응 mechanism이 다르다. 산화반응에 의한 금속산화물 초미분체 제조시에는 금속 염화물이 원료로 사용되며 고온의 온도가 요구되고, 열분해반응에 의한 금속산화물 제조시에는 금속 알콕사이드가 원료로 사용되고 산화반응에 비해 낮은 온도가 요구되나 원료의 가격이 높은 단점이 있는 반면 공해물질의 배출이 없다는 큰 장점이 있다.

이상의 점들을 고려하여 본 연구에서는 기상 화학반응을 이용하여 금속알콕사이드계의 TEOS(Tetraethylorthosilicate)로부터 실리카 초미분체를 제조하는 기술을 개발코자 하였다. TEOS는 고온으로 가열하면 기상에서 열분해되면서 실리카 분말로 전환된다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



3. 실험장치 및 방법

3.1. 시 료

실험에 사용한 금속화합물은 TEOS를 사용하였다. 시료는 99.9%의 순도로써 (주)야마나카에서 부산물로 생산되는 것을 사용하였다. Table 1에는 TEOS의 특성을 나타내었다. TEOS는 상온에서 액체 상태이나 휘발성이 강하고 또한 인화성이 높아 취급상의 주의를 요하는 시료이다.

Table 1. Physical Properties of Tetraethylorthosilicate

Formular : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$
Chemical family : Organic Ester
Molecular weight : 208.33
Viscosity : 0.72 cps
Boiling point : 169°C
Density : 0.936 gm/ml
Latent heat of vaporization : 54.9 cal/g
Vapor pressure : $\ln p = 19.3 - 5,555/T$
Flash point : 52°C

3.2. 실험장치

실리카 초미분체의 제조를 위한장치는 크게 구분하여 4부분 즉 시료가스 주입부분, 반응장치, 입자포집, 그리고 컴퓨터에 의한 data acquisition 및 제어 부분으로 나누어진다. 실험장치의 전체적 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

시료가스 주입부분은 가스청정장치, 가스유량계 등으로 구성되어 있다. 실험에 사용한 알곤 가스는 가스 중에 존재하는 산소를 제거하기 위해 입자크기가 20/30 mesh인 copper분말(Kwang jin Co.)로 충전된 column을 400°C로 가열하여 통과시킨 후 수분의 함량을 0.005 mg/l 까지 줄이는 흡습제와 기타 불순물을 제거하는 molecular sieve로 구성된 gas purifier(Hammond Drierite Co.)를 통과시켜 사용하였다. 액체상태의 실험시료인 TEOS를 연속적으로 주입하기 위해서 syringe펌프(Keun-a mechatronics Co.)를 사용하였다.

반응장치부분은 반응기와 전기 관상로로 구성되어 있다. 반응기는 재질이 석영관이고 그 구조는 금속화합물 증발부분, 금속화합물 증기와 알곤가스의 예열부분 및 반응부분으로 구분되었다. 금속화합물 증발부분은 직경이 5cm이고 길이가 40cm이고, 증발부분으로 액체시료를 정해진 양만큼 공급하면서 증발시켰다. 금속화합물 및 알곤가스 예열부분은 길이가 40cm이며 이중관으로 되어 있는데 안쪽관의 직경은 3cm이고 바깥쪽관의 직경은 5cm이다. 안쪽관은 금속화합물 증기 및 알곤가스가 통과하고 바깥쪽관 또한 알곤가스가 통과하도록 하였다. 반응부분은 예열부분을 통과한 금속화합물 증기가 반응되는 부분으로서 직경이 3.0cm이고 길이가 75cm이다. 반응기 내부의 온도를 측정하기 위해 반응기의 중앙에 축방향으로 열전대를 삽입하였다. 전기관상로는 반응기 각부분의 온도를 독립적으로 제어하기 위해 각각의 용량이 3KW인 관상로를 직렬로 연결시켜 구성하였다. 반응부분의 가열 길이 변화를 위해 반응부분을 길이 30cm인 2개의 관상로를 직렬로 연결 설치하였으나 2개 모두 가열시 입자포집장치 부분 연결부위가 과열되어 가스유출의

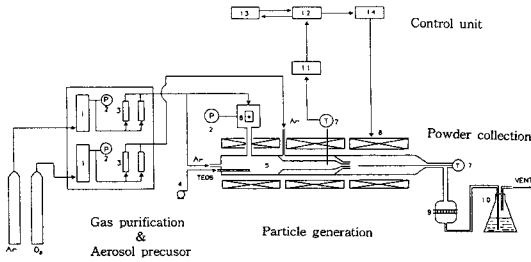


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | | |
|-----------------------|---------------------|------------------------|
| 1. Gas purifier | 6. Load cell | 11. amplifier |
| 2. Pressure indicator | 7. Thermocouple | 12. A.D, D/A converter |
| 3. Flowmeter | 8. Tube furnace | 13. Computer |
| 4. TEOS feed pump | 9. Powder collector | 14. SCR |
| 5. Reactor | 10. Gas absorber | |

위험이 있어 실험시에는 앞부분 관상로만 반응온도 제어를 위해 사용하였다.

기상반응시 생성된 입자의 포집을 위해 Pyrex로 제작한 사이클론과 teflon membrane filter(Cole-Parmer Co., Model Zitex 90C)를 직렬로 연결하여 사용하였다. 사이클론은 직경이 15cm이고 teflon membrane은 직경이 9cm이고 평균기공크기가 20 μm이다.

초미립자 생성을 위한 기상반응시 중요한 변수인 온도를 제어하고 금속화합물 증발량을 조절하고 반응기 각부분의 온도, 반응기내의 압력 등의 측정을 위해 컴퓨터(AT)와 A/D 및 D/A 변환기, 증폭기(amplifier), SCR 등과 PID 제어 및 data acquisition이 가능한 소프트웨어인 SPECIFIX(Intellution Co.)을 사용하였다. Data acquisition은 sensor에서 감지된 전기적 신호를 증폭기에서 컴퓨터가 인지할 수 있는 범위의 신호로 증폭시킨 후 A/D 변환기에서 아날로그 신호를 디지털신호로 변환한 후 컴퓨터로 전달되는 시스템을 구성하였다. 온도 제어는 sensor로부터 컴퓨터에 수집된 data를 소프트웨어에서 제어하여 새로이 계산된 디지털 신호를 아날로그 신호로 변환하는 D/A 변환기와 컴퓨터에서 출력된 전압에 의해 가열로로 들어가는 전압을 조절하는 SCR(Silicon Controlled Rectifier)를 사용하여 제어하였다. 반응기내의 압력을 측정하기 위해 압력신호를 전기적신호로 출력하는 압력변환기(Pressure Transducer)를 사용하였다.

상기 반응장치의 실험은 다음과 같이 진행되었다. 첫째, 반응기내 알곤가스를 반응기 내로 주입하여 비활성 분위기로 유지한 후 시료인 금속 화합물이 증발부분에서 주입 즉시 증발할 수 있는 온도로 증발부분을 가열하였다. 둘째, 반응기의 예열부분과 반응부분의 온도를 알곤 가스 주입하에 미리 정해진 온도로 컴퓨터 제어에 의해 유지시킨 후 증발부분의 금속 염화물을 주입시키면서 반응을 시작시켰다. 이때, 반응시 반응기의 각 부분의 온도는 PID제어에 의해 정해진 온도로 일정하게 유지하였다.

3.3. 분석

기상반응에 의해 생성된 초미립 분말의 입자 모양, 크기 및 분포를 측정하기 위해 기존의 연구자들이 많이 사용하는 방법인 투과전자현미경(TEM, Jeol Co.) 촬영을 하여 500개 정도의

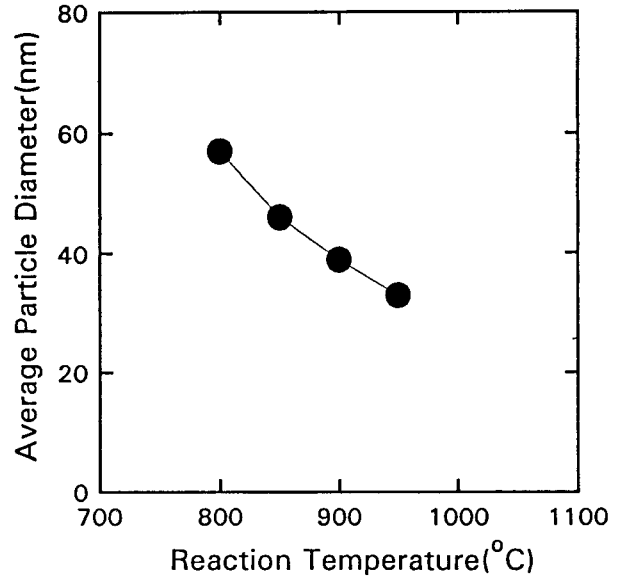


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the particle size (Preheating temp. : 500°C, TEOS conc. : 1.96E-5 mol/l, Gas flow rate : 4 l/min).

입자들의 크기를 측정하여 분석하였다[5, 9]. 또한 분말의 BET 분석을 하여 비표면적으로부터 입자크기를 간접적으로 구하였다. 분말의 입자크기 분포는 초미분체의 크기분포 표현시 대표적으로 사용되는 log-probability plot로부터 기하표준편차(geometric standard deviation)를 구하여 사용하였다[19]. XRD (X-ray Diffractometer, Rigaku Co., Model RTP 300 RC)를 사용하여 생성된 분말의 결정형태를 살펴보았다.

4. 실험결과 및 고찰

관상형 전기로에서 aerosol reactor를 사용하여 TEOS로부터 화학반응에 의해 실리카 초미분체를 제조하였다. 실험변수로는 반응온도, TEOS의 농도, 체류시간 및 예비가열온도 등을 선택하여 실험하였다.

4.1. 반응온도의 영향

TEOS는 고온에서 열분해 반응을 하여 실리카분말을 생성하는데, Okuyama등[8]에 의하면 700°C 이상에서 열분해하여 입자를 생성한다고 보고되었다. 본 연구에서는 700°C 이상에서 실험을 수행하였는데 800°C부터 입자가 생성되었다. 이에 본 연구에서는 800°C부터 950°C까지 변화시켜 실험하였다. Fig. 2, 3에는 반응온도 변화에 따른 입자크기 및 분포의 변화를 나타내었는데 반응온도가 증가할수록 입자크기가 작아졌고, 반면에 크기분포는 반응온도에 변화에 무관하게 균일함을 알 수 있었다. Fig. 4에는 이때 생성된 입자들을 BET 분석을 하여 비표면적을 측정하였는데 반응온도가 증가할수록 비표면적이 증가하였는데, 이는 반응온도가 증가할수록 입자크기가 작아져 비표면적이 증가되었음을 간접적으로 알 수 있었다. Fig. 5에는 상기 조건에서 생성된 입자들의 전자현미경 사진을 나타내었다. 이미 전술한 바와 같이 반응온도가 증가할수록 입자크기가 작

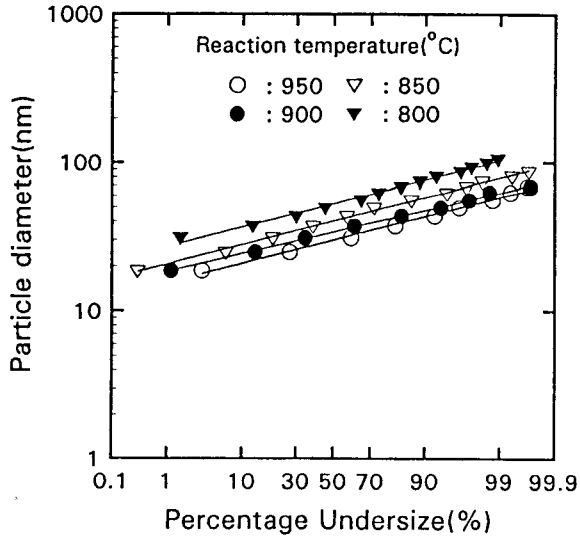


Fig. 3. Log-probability plots of powders with different reaction temperature.

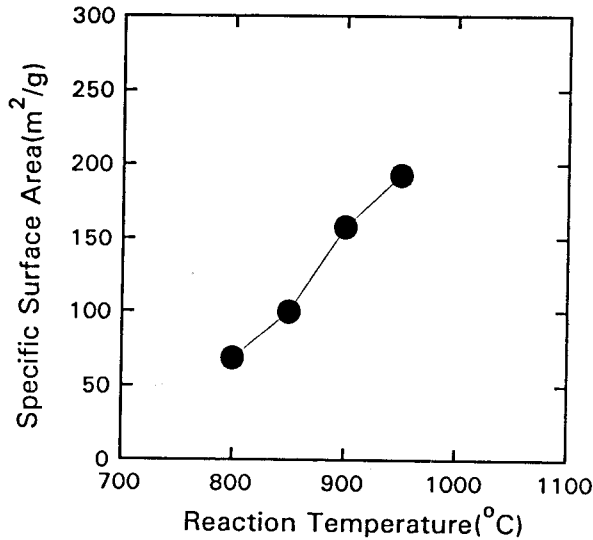


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the specific surface area of silica powder (Preheating temp. : 500°C, TEOS conc. : 1.96E-5 mol/l, Gas flow rate : 4 l/min).

아지나 크기분포는 변화없이 균일함을 알 수 있었다. 반응온도가 증가할수록 입자크기가 작아지는 이유는 반응온도 증가에 따른 반응존에서의 부피증가에 의한 체류시간이 작아져 생성된 입자들이 응집(coagulation)에 의해 성장이 억제되기 때문이라고 생각되었다.

생성된 초미립 실리카분말의 결정형을 조사하기 위해 XRD분석을 한 결과 본 연구에서 실험한 반응온도 범위에서는 무정형(amorphous)의 실리카 분말이 얻어졌음을 알 수 있었다.

4.2. TEOS의 농도에 대한 영향

TEOS의 농도가 높을수록 기상반응에서 핵생성 속도보다 핵성장 속도가 빠르게 된다[20, 21]. 그러므로 높은 TEOS 농도에

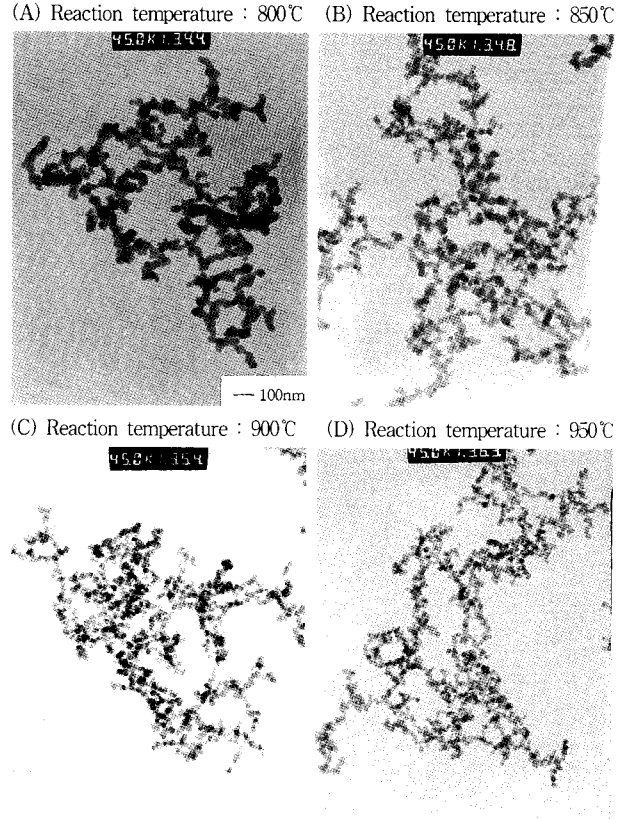


Fig. 5. Transmission electron microscopic images of SiO₂ powders.

서는 큰 입자가 생성된다. 반면에 크기분포의 경우 반응온도와 예열온도가 같은 조건에서는 균일한 핵생성이 되기에 균일한 입자크기분포를 가진 입자가 제조된다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 반응온도, 예열온도, 및 반응물의 체류시간이 일정한 실험조건에서 TEOS 농도변화에 따른 입자의 크기변화를 나타내었다. TEOS 농도가 0.98×10^{-5} 에서 7.48×10^{-5} mole/l로 증가할 때 생성된 SiO₂ 분말의 평균입자크기가 30 nm에서 49 nm로 증가하였고 크기분포는 기하표준편차가 1.4부근에서 일정한 값을 유지하며, 따라서 균일한 입자크기분포를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이로부터 본 실험에서는 반응물질 중 TEOS 농도가 입자의 크기를 조절하는 변수임을 알 수 있었다.

4.3. TEOS의 예비가열온도에 대한 영향

반응물질의 예비가열온도는 기상화학반응에 의한 입자 제조 시 특히 산화 및 환원 반응이 동반되는 반응에서 핵생성(nucleation) 조건에 영향을 미치는 중요한 변수로써 이에 따른 입자크기 및 분포를 조절하는 중요한 인자이다[16]. 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 TEOS의 열분해 반응시 반응물질의 예비가열 온도에 대한 입자크기의 영향을 살펴보았다. 실험 결과, 반응물질(TEOS)의 예비가열온도를 500°C에서 700°C까지 변화시 생성되는 입자크기 변화는 34 nm에서 30 nm로 감소하였으나 예비가열온도 변화에 큰 영향을 받고 있지 않음을 알 수 있었다(Fig. 7). 이로부터 TEOS의 열분해 반응에서는 산화, 환원 반응시 보다 예비가열에 대한 영향이 적음을 알 수 있었는데

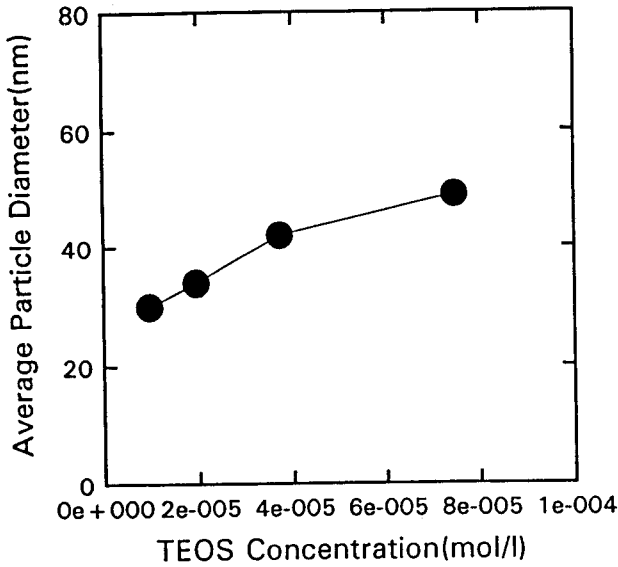


Fig. 6. Effect of TEOS concentration on the particle size (Reaction temp. : 950°C, Preheating temp. : 500°C, Gas flow rate : 4 l/min).

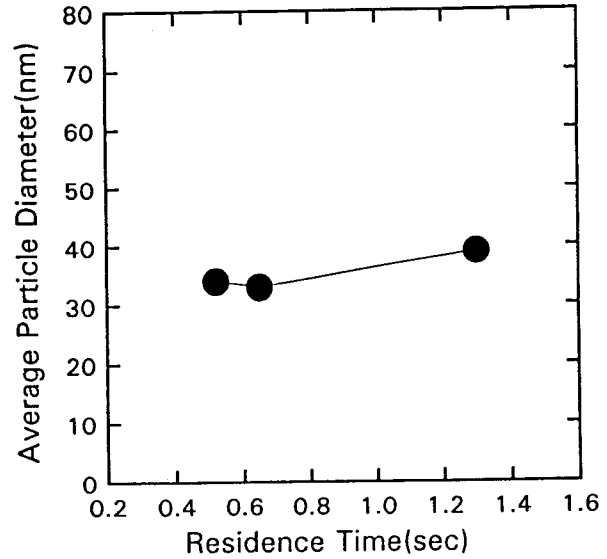


Fig. 8. Effect of residence time on the particle size (Reaction temp. : 950°C, TEOS conc. : 1.96E-5 mol/l, Preheating temp. : 500°C).

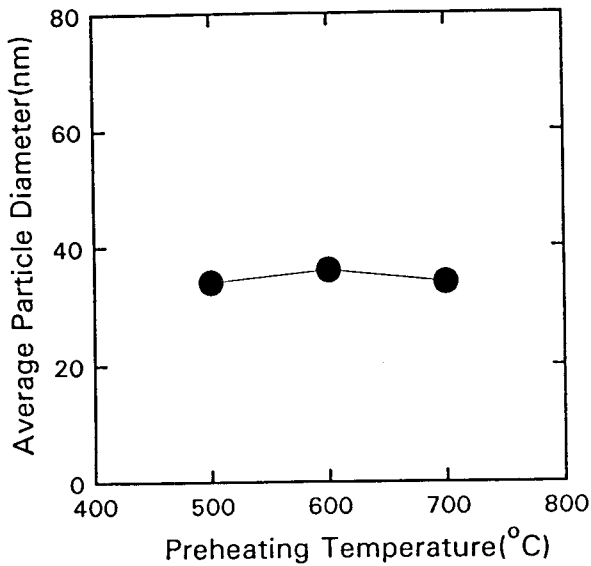


Fig. 7. Effect of preheating temperature on the particle size (Reaction temp. : 950°C, TEOS conc. : 1.96E-5 mol/l, Gas flow rate : 4 l/min).

이에 대한 구체적인 원인 규명은 밝히지 못하였다.

4.4. 체류시간의 영향

반응기의 반응부분에서 체류시간의 변화에 따른 입자크기의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 체류시간을 조절하기 위하여 일정한 반응온도에서 반응기로 주입되는 가스유량을 증가시키면서 이때 금속염화물의 주입량을 늘려 물분율을 일정하게 유지하여 실험하였다. Fig. 8에서 보면 다른 조건의 변화없이 체류시간이 1.30sec에서 0.52sec로 감소함에 따라 입자크기가 40에서 33nm

로 감소하였다. 반응물의 체류시간이 감소함에 따라 핵사이의 응집에 의한 성장의 기회가 감소하기 때문에 이 결과도 반응온도 증가시의 결과와 같은 경향을 보인다. 그러므로 평균입자크기가 작은 분말을 제조하기 위하여는 반응온도를 증가시키거나 일정한 반응온도에서 가스유속을 증가시키는 방법이 유효함을 알 수 있다.

5. 결 론

금속화합물인 Tetraethoxy Silane(TEOS)를 기상에서 열분해반응시켜 평균입자크기가 30-58nm 범위의 초미립 실리카(SiO₂) 분말을 제조하였다. 분말 제조시 실험변수로서는 반응물질의 농도, 반응온도, 체류시간 및 반응물질의 예비가열온도 변화에 대하여 조사하였다. 실험변수에 대한 영향은 반응물농도가 증가할수록 입자크기가 증가하였고 반응온도가 증가할수록 또한 체류시간이 감소할수록 생성분말의 입자크기가 작아지는 것을 알 수 있었다. 또한 반응물질의 예비가열온도가 증가하여도 입자크기는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. W. Rice, *AIChE J.*, **36**, 481(1990).
2. 日本化學會, "超微粒子-科學と應用", 1章, 學會出版 center (1985).
3. W. E. Kuhn, "Ultrafine Particles", chapter 1, Wiley, New York(1980).
4. 長崎誠三, "超微粒子", 1章, 超微粒子編輯委員會(1984).
5. Y. Suyama, K. Ito and A. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1883(1975).
6. Y. Suyama, and A. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 146(1976).

7. Y. Suyama, and A. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 154 (1985).
8. K. Okuyama, Y. Kousaka, N. Tohge, S. Yamamoto, J. Wu, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, *AIChE J.*, **32**, 2010(1986).
9. K. Okuyama, R. Ushio, Y. Kousaka, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *AIChE J.*, **36**, 409(1990).
10. H. Komiyama, T. Kanai and H. Inoue, *Chem. Lett.*, 1283 (1984).
11. F. Kirkbir, and H. Komiyama, *Chem. Soc. Japan*, 791(1988).
12. M. K. Akhtar, Y. Xiong and S. E. Pratsinis, *AIChE J.*, **37**, 1561(1991).
13. M. K. Akhtar, S. Vemury and S. E. Pratsinis, *AIChE J.*, **40**, 1183(1994).
14. M. K. Wu, R. S. Windeler, C. K. Steiner, T. Bors, and S. K. Friedlander, *Aerosol Sci. Technol.*, **19**, 527(1993)
15. S. K. Friedlander, R. S. Windler, and A. P. Weber, *Nanostructured Material*, **4**, 521(1994).
16. H. D. Jang and J. Jeong, *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 553 (1995)
17. H. D. Jang, *AIChE J.*, in press(1997)
18. J. Smolik and P. Moravec, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 387 (1995)
19. J. D. Stockham and E. G. Fochtman, "Particle Size Analysis", chapter 1, Ann Arbor Science, Michigan (1978).
20. S. K. Friedlander, "Smoke, Dust and Haze", chapter 7, Wiley, New York(1977).
21. W. C. Hinds, "Aerosol Technology", Wiley, New York, chapter 12, (1982).