

수열합성법에 의한 α -SiO₂ 분말 제조시 교반의 영향

임진홍, 서경원, 목영일, 이강인*, 유효신*, 이철경*

아주대학교, 화학·생물공학부, 수원, 442-749

*한국자원연구소, 대전, 305-350

(1999년 1월 8일 접수)

Effect of agitation on hydrothermal preparation of α -SiO₂ powder

J.H. Im, K.W. Seo, Y.I. Mok, K.I. Rhee*, H.S. Yu* and C.K. Lee*

School of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Minerals and Materials Processing Division, KIGAM, Taejeon 305-350, Korea

(Received January 8, 1999)

요 약 수열합성법을 이용한 α -SiO₂ 단결정 분말 제조시 교반의 추가와 승온속도의 변화가 입자의 결정성, 입도분포 및 평균입경에 미치는 영향을 조사하였다. KOH를 광화제로 사용하였으며, 350°C에서 3시간 동안 반응을 시켜 평균입자 크기가 1~3.2 μ m인 결정 분말을 제조하였다. 실험결과 반응초기부터 교반을 한 경우에는 교반속도가 증가함에 따라 평균입경이 감소했으나, 결정성은 나빠지다가 150 r/min 이상에서는 다시 좋아졌다. 또한 반응 도중에 교반을 추가하면 반응초기부터 교반을 한 경우보다 입자의 크기가 커졌다. 그러나 교반속도를 일정하게 한 후 승온속도를 느리게 하면 입자의 크기가 작아졌다.

Abstract Effects of agitation and heating rate on crystallinity, size distribution and mean size of α -SiO₂ powder prepared hydrothermally were investigated. α -SiO₂ crystalline powder, in mean particle size of 1~3.2 μ m, was obtained at 350°C using KOH as a mineralizer for a 3 h reaction. Experimental results showed that particle size became smaller as the rate of agitation increased if it was introduced from the beginning of reaction, however, crystallinity was reduced at the low rate of agitation and it was became enhanced at above 150 r/min. Particle size became larger if agitation was introduced at any time during the reaction rather than introduced from the beginning of reaction. It was also found that particle size became smaller if heating rate was reduced, while the rate of agitation kept constant.

1. 서 론

산화물계 세라믹스 중에서도 α -SiO₂는 우수한 복굴절성(複屈折性) 및 선광성(旋光性), 균질성(均質性)을 갖는 기능성 소자로서 용도에 따라 성질이 다른 원료분말을 사용해야 하므로 원료분말의 입자크기, 모양, 입도분포등을 조절할 필요가 있다[1-2].

수열합성반응을 이용하면 상대적으로 낮은 온도와 압력에서 α -SiO₂ 결정을 성장시킬 수 있으며, 기존의 침전법, 졸·겔법 혹은 고상법으로는 성장이 어려웠던 고순도 결정을 1단계 공정으로 제조할 수 있고 조업변수를 조절하여 입자의 결정성, 크기 및 입도분포를 적절히 제어할 수 있다[3-6]. 한편 Bruno 등[7]은 Ca₂O₄ 결정화 과정에서

교반속도를 증가시킴으로서 입자의 수 및 크기, 전체 반응속도가 커짐을 확인하였으며, Söhnel 등[8]도 Ag₂WO₄, CaWO₄, SrWO₄ 결정화 중 교반영향의 중요성을 보였다.

선행연구[4, 9-14]에서는 수열합성반응을 이용해 반응온도, 반응시간, 광화제 농도 및 종자결정의 첨가량 변화가 α -SiO₂ 단결정분말의 평균입경에 미치는 영향에 대해 보고하였으나 교반에 의한 영향은 보고하지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 핵생성 및 핵성장속도의 제어를 위하여 교반속도를 일정하게 한 후 승온 속도를 변화시키거나, 반응도중에 교반을 함으로서 수열반응에서 교반공정의 추가가 합성분말의 결정성, 입자크기와 입도분포에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 일정 시간의 반응이 끝난 후 영양제를 추가하여 다시 반응을 진행시

킴으로써 생성되는 입자의 크기 및 결정형태의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. α -SiO₂ 단결정 분말의 수열합성[14]

성장기질인 영양제로 특급 시약용 무정형 실리카(Sigma社)를 사용하였으며, 입도분포 범위가 0.1~30 μm 이고, 평균입경이 1.7 μm 인 단분산 형태의 고순도(99.9%) α -SiO₂ 단결정 분말(대화화인케밀칼社)을 성장모체로 사용하였고, 용해도를 증가시키기 위하여 알카리 수산화물인 KOH를 광화제로 첨가하였다. 수열반응기(sus 316 type, 코담社)로는 용적이 1,000 ml인 고압반응기(autoclave)를 사용하였다. 교반기는 용액의 교반효과를 높이기 위해 45°의 기울기를 갖는 4개의 날을 사용했으며 날의 지름은 5 cm, 날의 폭은 1 cm이다.

실험은 고압반응기에 무정형 실리카(4~16 g)와 종자결정(0.1~3 g)을 0.01~0.5의 비율(종자/영양제)로 투입하고, 100~200 ml의 증류수를 고압반응기에 충전시킨 다음 0.01~5 wt%의 광화제를 첨가한 후 350°C의 온도에서 3시간 동안 수행하였다. 수열합성된 분말은 초음파 세척기를 이용하여 충분히 반복 세척한 다음 여과(filtration)하였으며, 여과된 합성분말은 진공건조기에서 완전히 건조시킨 후, XRD(X-Ray Diffractometer), SEM(Scanning Electron Microscope) 및 PSA(Particle Size Analyzer)를 이용하여 특성을 조사하였다.

2.2. 제조 분말의 특성분석[14]

XRD(Rigaku, Max-3Cg)를 이용하여 수열합성된 분말의 결정상태를 조사하였으며, 이때 분석조건은 CuK α 방출을 사용하였고, 40 kV, 20 mA, scanning speed: 10 deg/min, X선 회절각 변화는 2 θ : 20~80°였다. 입자의 결정형, 입자의 분포상태는 SEM(Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 가속전압이 10~20 kV인 상태에서 5,000~10,000배의 배율로 관찰하였다. 입도분포와 중량 평균입경을 조사하기 위해 레이저 빔의 광산란 원리를 이용한 PSA를 사용하였으며, 측정범위는 0.05~556 μm 였다.

2.3. 동력소요량[15]

동력소요량(P)을 교반속도(n)와 동력수(power number, N_p)로 표현하면 다음과 같다.

Table 1
Power input values versus agitation rate (rpm)

Agitation (r/min)	250	400	500	750
Power input values(W)	0.03	0.12	0.24	0.82

$$P = N_p \cdot n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho / g_c \quad (1)$$

여기서 P는 용액 안으로 투입되는 동력 소요량이며, n은 교반속도, D_a는 교반기의 지름, ρ 는 용액의 밀도이다. 동력수는 교반기와 반응기의 모양 및 크기에 영향을 받으며, 교반시 레이놀드수는 다음과 같이 표현된다.

$$N_{Re} = nD_a^2 \rho / \mu \quad (2)$$

여기서 μ 는 용액의 점도를 의미한다.

본 실험에서 사용된 교반기의 각 교반속도에 대한 동력소요량은 Table 1에 제시한 바와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교반 시작 시간 변화에 따른 평균입경의 영향

Fig. 1에는 반응 시작 전부터 교반을 시켜 얻은 생성물의 각 교반 속도에 따른 평균입경의 변화를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반속도 150 r/min까지 평균입경이 줄었으며, 150 r/min 이상에서는 평균입경이 거의 변하지 않았다. 이는 교반속도가 낮을 때는 분자, 엠브리오 및 클러스터들의 이동도가 증가하여 핵생성속도가 입자의 성장속도보다 빨라지기 때문이다[7, 16]. 즉, 반응시 입자들은 그 크기에 따라 부유할 수 있는 한계가 있으므로 교반속도가 낮을 때에는 임계핵 이하의 입자

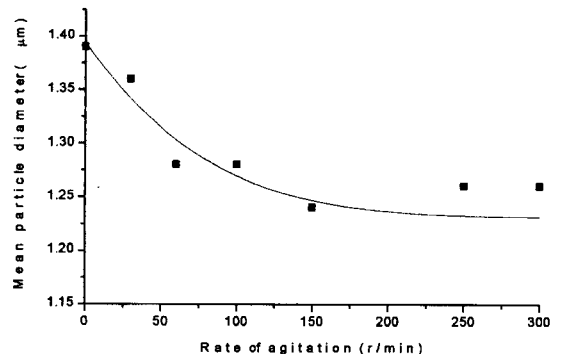


Fig. 1. Effect of agitation on mean particle diameter of α -SiO₂ powder for a 3 h reaction at 350°C (0.5 wt% KOH, 6.6 wt% nutrients, seed/nutrient ratio = 0.05).

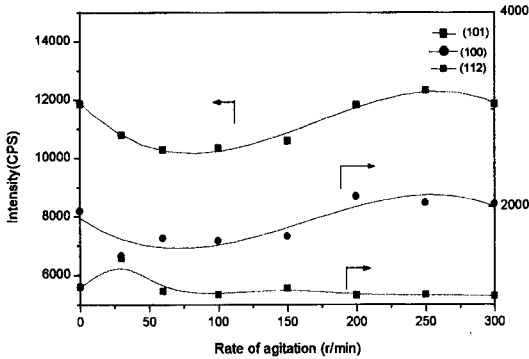


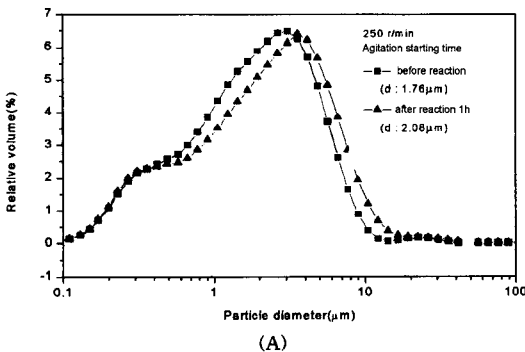
Fig. 2. Intensity changes of synthetic α -SiO₂ crystal face at different agitation rate for a 3 h reaction at 350°C (0.5 wt% KOH, 6.6 wt% nutrients, seed/nutrient ratio = 0.05).

나 크기가 작은 입자만이 부유해 충돌하여 새로운 핵을 만들거나 성장을 하게 되므로 평균입경이 작아지지만, 교반속도가 150 r/min 이상으로 증가하면 성장 기질과 입자 혹은 입자간의 접촉이 증가하여 핵성장속도도 빨라지므로 입자의 평균입경이 거의 변하지 않은 것으로

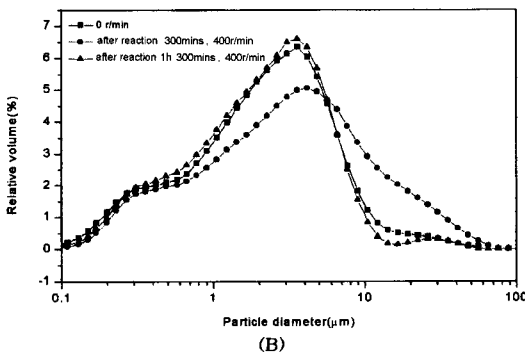
판단된다.

Fig. 2에는 교반에 따른 수열생성물의 결정성을 조사하기 위해 XRD 분석을 하여 α -SiO₂의 결정성을 대표하는 (101)면, (100)면과 (112)면의 강도변화 비교결과를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 (101)면인 경우 교반속도가 60 r/min 일 때 회절강도가 가장 낮았으며, 교반속도가 증가함에 따라 회절강도 값이 증가하였다. 이는 교반 속도가 낮을 때에는 입자들의 생성속도가 성장속도보다 빨라서 완전히 발달된 결정을 만들지 못하나 교반속도가 150 r/min 이상에서는 성장속도가 빨라져 결정면이 완전하게 발달하는 것으로 생각된다.

Fig. 3(A)에는 350°C에서 3시간동안 반응을 하면서 반응 초기와 1시간 후에 교반을 추가하여 제조한 생성 입자들의 입도분포를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반속도가 250 r/min일 때는 반응시작 1시간 후부터 교반한 것이 반응초기부터 교반하였을 때보다 평균입경이 컸다. 즉, 반응도중 교반을 하면, 핵성장속도보다 성장속도가 상승[17]하여 입자들이 커지나(입자수는 적음), 반응초기부터 교반을 하면 핵성장속도도 빨라져서 상대적으로 작은 입자들이 많이 생성된 것으로 판단된다. Fig. 3(B)는 동일한 반응조건에서 교반을 하지 않았을 때와 30분과, 1시간 30분 반응 후 교반을 추가하였을 때 각각 생성된 입자들의 입도분포를 비교한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 30분 후부터 교반을 한 경우에는 입자의 크기가 3.03 μ m으로 커졌으나, 1시간 30분 후에 교반을 시작하면 입도분포는 교반을 하지 않았을 때와 비슷한 입도분포를 갖음을 알 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라 성장기질인 영양제의 양이 거의 소모되어 교반을 해도 생성물의 입도분포에 영향을 미치지 않은 것이다.



(A)



(B)

Fig. 3. Particle size distribution of α -SiO₂ powder for a 3 h reaction at 350°C (0.25 wt% KOH, 6.6 wt% nutrients, seed/nutrient ratio = 0.1, A: 250 r/min, B: 400 r/min).

3.2. 승온 조건이 입도분포에 미치는 영향

Fig. 4는 승온 속도 및 교반속도를 변화시켜 제조한 분말의 입도분포도이다. Fig. 4(A)와 Fig. 4(B)를 보면 350°C까지 반응온도를 2°C/min으로 올렸을 때가 4°C/min으로 올렸을 때보다 평균입경이 작아졌으며, 500 r/min으로 교반을 할 때가 교반을 하지 않았을 때보다 승온에 따른 평균입경의 변화량이 더 컸다. 즉 온도를 상승하는 속도가 느려질수록 결정화 초기의 핵생성 단계에서 새로운 핵을 생성한 후 다시 재용해되는 과정이 더 많이 반복되어 작은 크기의 입자들이 많이 생성되기 때문에 평균입경이 작아진 것으로 판단된다.

3.3. 영양제 첨가량 변화에 따른 입도분포의 변화

Fig. 5는 영양제의 첨가량을 각각 달리하여 교반속도

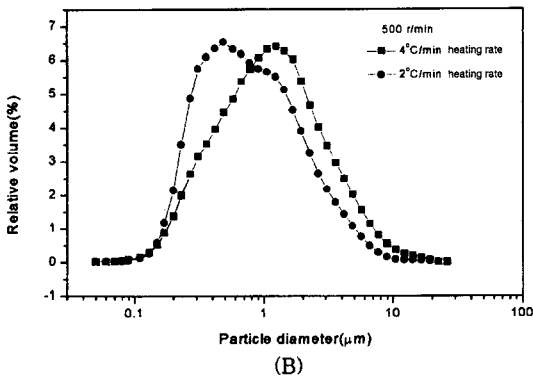
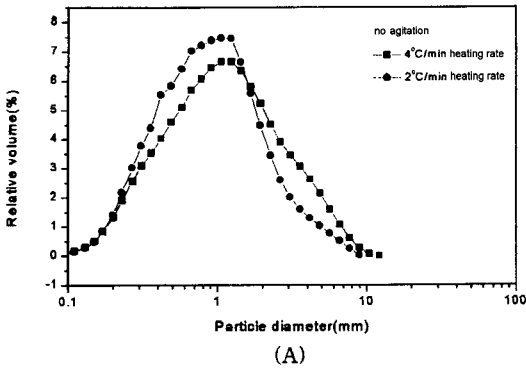


Fig. 4. Particle size distribution of α -SiO₂ powder at different heating rate for a 3 h reaction at 350°C (0.5 wt% KOH, 5.0 wt% nutrients, seed/nutrient ratio = 0.05, A: no agitation, B: 500 r/min).

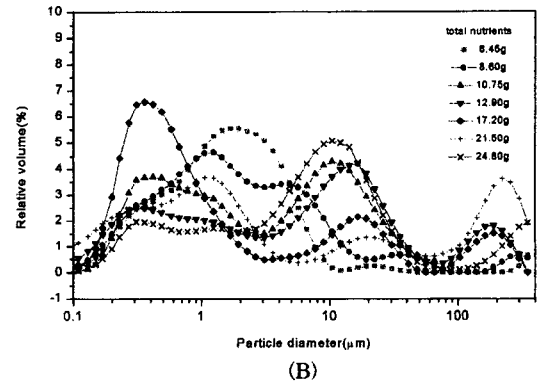
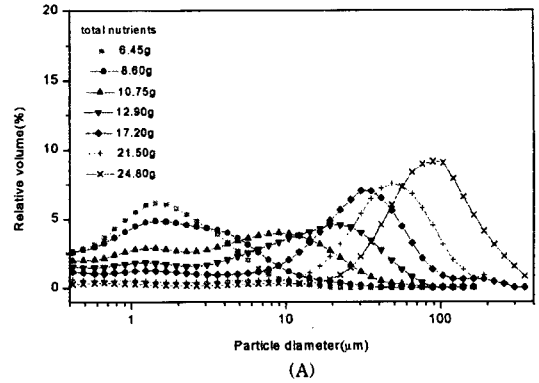


Fig. 6. Particle size distribution of α -SiO₂ powder with various amount of nutrients at 350°C (0.5 wt% KOH, seed/nutrient ratio = 0.05, A: no agitation, B: 250 r/min).

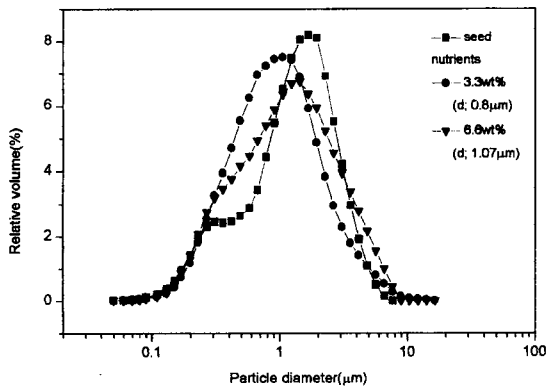


Fig. 5. Particle size distribution of α -SiO₂ powder at various amount of nutrients for a 3 h reaction at 350°C (0.5 wt% KOH, seed/nutrient ratio = 0.05, 500 r/min).

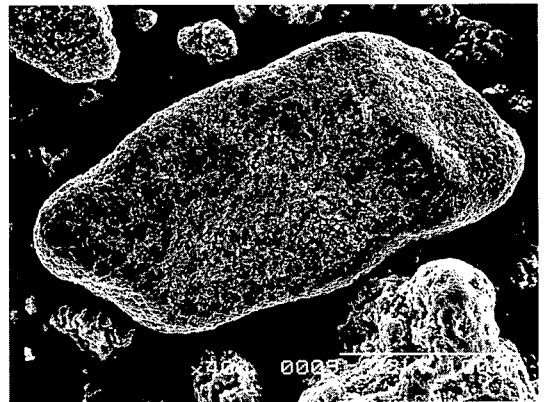


Fig. 7. SEM micrographs of α -SiO₂ powder formed at 350°C (total nutrients 24.8 g, 0.5 wt% KOH, seed/nutrient ratio = 0.05, no agitation, $\times 400$).

가 500 r/min일 때 생성된 입자의 입도분포도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 영양제의 첨가량이 많아질수록 평균 입경이 커졌으며 입도분포의 형태가 반응 시작 전에 투

입한 종자의 입도분포와 유사함을 알 수 있다. 이는 영양제의 첨가량이 증가할수록 교반의 영향으로 인해 핵 성장속도가 빨라져서 반응 초기에 투입한 종자에서 성

장하는 입자가 많아졌기 때문이다.

Fig. 6은 반응 초기 안정된 결정상을 얻기 위해 KOH 0.5 wt%에 영양제 3.3 wt%(종자/영양제 비 0.05)를 첨가하여 350°C에서 3시간 동안 반응시킨 후 계속해서 영양제를 추가하여 교반을 하지 않을 때(A)와, 250 r/min으로 교반을 한 경우(B)에 350°C에서 반응을 시킨 생성물의 입도분포도이다. 여기서 영양제는 반응이 끝난 생성물에 4회에 걸쳐 각각 1회당 2.15 g의 영양제를 그리고, 3회에 걸쳐 각각 1회당 4.3 g의 영양제를 추가했다. 이 때 반응시간은 영양제를 2.15 g 추가 시 1회당 1시간 30분이었고, 4.3 g 추가 시 1회당 3시간이었다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반을 하지 않았을 때(Fig. 6(A))는 계속적인 영양제의 첨가로 인해 결정입자들간의 응집이 일어나 응집체의 크기가 커졌다. 또한 교반을 했을 때(Fig. 6(B))는 입자들간의 응집 정도가 줄어들었으며 이중 봉우리 분포를 보였다. 즉, 새로 첨가된 영양제가 전 반응단계에서 생성된 입자의 표면에서 2차 핵생성이 일어나거나 1차 핵생성후 용액안에 많이 존재하는 커다란 입자와 충돌해 붙음으로서 생긴 crack으로 인해 성장속도가 촉진[18]되어 응집체의 크기가 커진 것으로 생각된다. Fig. 7은 직경이 100 μ m 인 응집체의 SEM 사진이며, 이러한 응집체는 입자들이 서로 결합을 하여 하나의 응집체를 이루고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

수열합성법을 이용한 α -SiO₂ 단결정 미세분말을 350°C의 온도에서 제조할 수 있었으며, 계속적인 영양제의 첨가로 100 μ m 이상의 α -SiO₂ 결정입자들의 응집체를 제조할 수 있었다. 수열합성시 교반속도의 변화, 교반의 추가와 승은 속도 및 감은 속도변화에 따른 α -SiO₂의 결정화 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 반응 시작 전에 교반을 한 경우 교반속도가 증가함에 따라 평균입경이 감소하고, 결정성은 감소하다 다시 증가하였다. 반응도중에 교반을 했을 때는 평균입경과 결정성이 커졌다.
- 2) 반응온도까지 온도를 4°C/min에서 2°C/min으로 느리게 올리면 생성입자의 평균입경이 작아졌다.
- 3) 영양제의 첨가량을 3.3 wt%에서 6.6 wt%로 증가시키면 생성입자의 평균입경은 0.8 μ m에서 1.07 μ m로 커졌다.
- 4) 연속적으로 영양제를 첨가해 반응을 함으로써 단결정들이 서로 응집하여 100 μ m 이상의 응집체가 생성되었다.

감사의 글

본 연구는 한국자원연구소의 지원에 의하여 수행되고 있는 "수열합성법을 이용한 α -SiO₂의 입자크기 제어" 연구의 일부이며 지원에 감사드립니다.

사용기호

P	동력 소요량
n	교반속도
D _a	교반기의 지름
ρ	용액의 밀도
N _{Re}	레이놀드수
μ	용액의 점도

참 고 문 헌

- [1] 요업학회, 고도기술 세라믹스 (반도출판사, 서울, 1994) 337.
- [2] N. Ichinose, Introduction to Fine Ceramics (Ohmsha, Tokyo, 1983) 4.
- [3] A.A. Chernov, Modern Crystallography III (Springer-Verlag, Berlin, 1984) 353.
- [4] 이기정, 수열합성법에 의한 미세분말(α -SiO₂, α -Al₂O₃, PSZT) 제조 및 결정 화반응해석, 공학박사 학위논문, 아주대학교, 수원 (1997).
- [5] R.A. Laudise, Kinetics of Hydrothermal Quartz Crystallization, J. Am. Chem. Soc. 81 (1958) 562.
- [6] V.N. Rumyantsev, Spontaneous Crystallization of Quartz in Alkaline Solutions under Hydrothermal Conditions, INORGANIC MATERIALS, 34(2) (1998) 144.
- [7] Bruno Marcant and Rene David, Experimental evidence for and prediction of micromixing effects in precipitation, AIChE J. 37(11) (1991) 1698.
- [8] O. Söhnel and J.W. Mullin, Influence of Mixing on Batch Precipitation, Cryst. Res. Technol. 22 (1987) 1235.
- [9] 이기정, 서경원, α -SiO₂ 분말의 수열 결정화 특성, 화학공학 35(5) (1997) 633.
- [10] 이기정, 서경원, 유효신, 목영일, 고온 수용액으로부터의 고품질 α -Quartz 분말 제조, 화학공학 35(2) (1997) 147.
- [11] Kee Jeung Lee, Kyung Won Seo, Hyo Shin Yu and Young Il Mok, Korean J. of Chem. Eng. 13(5) (1996) 489.
- [12] 서경원, 수열합성법에 의한 단결정 산화물제조의 기초연구, 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교

- (1996).
- [13] 서경원, 수열합성법에 의한 단결정 산화물의 성장기구 해석에 관한 연구, 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교 (1996).
- [14] 서경원, 수열합성법을 이용한 α -SiO₂의 입자크기 제어, 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교 (1998).
- [15] James Y. Oldshue, Fluid mixing technology (McGraw-Hill Publication Co., New York, 1983) p. 49.
- [16] A. Merson, Crystallization technology handbook (Marcel Dekker, New York, 1992) p. 390.
- [17] N. Harnby, M.F. Edwards and A.W. Nienow, Mixing in the process industries (Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1992) p. 394.
- [18] Masaaki Yokota, Noboru Saito, Jun Hirai, Akira Sato and Noriaki Kubota, Crystal Growth Rate Enhancement Caused By Adhesion of Small Crystals, AIChE J. 43(12) (1997) 3264.