

## TEOS 솔 침전공정에서 SiO<sub>2</sub> 과포화 농도 및 입자 크기에 미치는 반응조건 영향

김경수 · 김성수 · 김선근\* · 김준경\*\* · 김우식†

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소

\*중앙대학교 화학공학과

\*\*한국과학기술연구원

(2000년 4월 28일 접수, 2000년 9월 18일 채택)

## Influence of Reaction Conditions on SiO<sub>2</sub> Supersaturation and Particle Size in TEOS Sol Precipitation

Kyung-Soo Kim, Sung-Soo Kim, Sun-Keun Kim\*, Joon-Kyung Kim\*\* and Woo-Sik Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyunghee University Yongin, Kyungki-Do 449-701, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Joongang University Dongjak-Ku, Seoul 156-756, Korea

\*\*Department of Polymer Engineering, KIST, Dongdaemoon-Ku, Seoul 136-791, Korea

(Received 28 April 2000; accepted 18 September 2000)

### 요 약

본 연구에서는 솔 침전공정에서 TEOS(Tetraethylorthosilicate) 반응물을 이용하여 실리카 분말 합성시에 TEOS 농도, 물 농도, 반응물 주입속도, 교반속도 등의 반응조건이 실리카 과포화 농도 및 입자크기에 미치는 영향에 대해 연구하였다. TEOS 반응물과 물 농도가 증가할수록 입자유도시간은 짧아졌으며 입자유도시점에서의 과포화 농도는 감소하였다. 그러나, 반응물 주입속도가 입자유도시간과 입자유도시점에서의 과포화 농도에 미치는 영향은 서로 상반되었다. 즉, 반응물 주입속도의 증가에 따라 입자유도시간은 감소하였으나 입자유도시점에서의 과포화 농도는 증가하였다. 반응조건에 따라 서로 다른 과포화 농도에서 입자가 유도되는 것은 입자의 형성에 있어서 과포화도 이외의 용액의 조건에도 영향을 준다는 것을 의미하는 것이다. 한편, 교반속도는 입자유도시간과 유도시점에서의 과포화 농도는 거의 영향을 주지 않았다. 이것은 솔 침전공정에서 반응물 혼합시간이 충분히 짧아 실리카 생성에 있어서 반응속도가 입자유도 및 과포화 농도 결정에 가장 크게 영향을 미쳤기 때문이다. 반응조건에 따른 가수분해 및 축합 반응속도를 Kim 등[15]이 제시한 식을 이용하여 예측하였으며 이 결과는 본 실험에서 측정된 입자유도시간의 함수로도 매우 잘 묘사될 수 있었다. 또한, 반응조건에 따라 합성된 최종입자의 크기 변화도 입자유도시간의 함수로 훌륭히 묘사될 수 있음을 보여 주었다.

**Abstract** – In a single feed semi batch reactor effects of reaction conditions, such as TEOS and water concentrations, reactant feed flow rate and agitation speed, on the silica supersaturation and particle size synthesized in sol precipitation were investigated. As the TEOS and water concentrations increased, the particle induction time and the supersaturation at the particle induction point were reduced. However, the dependencies of the particle induction time and supersaturation at the particle induction point on the reactant flow rate were opposite to each other. That was, the particle induction time decreased with increase in the reactant flow rate but the supersaturation at the particle induction point increased. The fact that the supersaturation level to induce the particle was varied with the reaction condition implied that the solution condition determined by the reaction condition as well as the supersaturation level was important to the particle induction. Meanwhile, the particle induction time and supersaturation at the particle induction point were little influenced by the agitation speed in the reactor. This result was due to the micromixing time being short enough in comparison to the reaction time of TEOS. Thus, the particle induction time and supersaturation at the particle induction point was predominantly determined by the reaction time rather than the micromixing time of TEOS. The reaction rate constants of TEOS hydrolysis and condensation, which was predicted with Kim et al.'s equations [15] at the reaction conditions was described as a function of the particle induction time. In addition, the particle size synthesized at the reaction conditions was able to be well fitted as a function of the particle induction time.

Key words: Sol Precipitation, Reaction Condition, Particle Induction Time, Hydrolysis/Condensation, Supersaturation, Particle Size

†E-mail: wskim@nms.kyunghee.ac.kr

## 1. 서 론

실리카는 전자부품, 기계재료, 화학촉매 등 여러 분야에서 가장 널리 사용되고 있는 무기재료이다. 산업이 첨단화 정밀화 되어감에 따라 높은 물성의 실리카 분말에 대한 요구가 증가하고 있다. 이들 분말의 물성을 결정하는 가장 중요한 인자로서는 분말 입자의 순도, 모양, 크기 및 크기 분포 등이 있으며 이들 인자는 분말을 원료로 하여 성형 소결과정을 거쳐 제조되는 무기제품의 특성을 결정하는 가장 중요한 요소가 된다. 따라서 실리카 분말 제조에서 이들 인자, 특히 입자의 모양, 크기 크기분포를 제어하는 것은 많은 연구의 대상이 되어오고 있다[1].

무기재료 분말을 제조하기 위한 대표적인 방법으로 솔 침전법이 있다. 이 방법은 원료 반응물의 가수분해와 축합 반응을 통하여 저온에서 미세 고체입자의 콜로이드 현탁액 상태인 솔을 생성시켜 미세 입자를 제조하는 가장 널리 알려진 방법이다. 이 방법은 높은 순도의 원료 반응물을 사용하여 고순도의 미립자를 제조할 뿐만 아니라 입자의 성분 및 조성을 제어하기 용이하다. 또한, 분말제조에 있어서 입자의 크기와 형태 등의 조절이 용이한 장점이 가지고 있다[2, 3].

Stober에 의해 실리콘 알콕사이드 반응물을 이용하여 구형의 단분산  $\text{SiO}_2$  무기재료 분말을 합성할 수 있다는 것이 제시된 이후 알콕사이드 가수 분해/축합 반응에 의한 무기재료 분말 제조는 첨단 소재용 재료 제조를 위한 방법으로 많은 연구의 대상이 되었다. 많은 연구에서 솔 침전법(sol precipitation)에 의한  $\text{SiO}_2$  분말 제조시 반응물인 실리콘 알콕사이드의 가수분해/축합반응의 반응메카니즘을 규명이 이루어져 왔다. 산성이나 알칼리성 용액 내에서 알콕사이드기는 산기( $\text{H}^+$ ) 혹은 알칼리기( $\text{OH}^-$ )의 촉매 작용에 의해 가수분해와 축합이 이루어진다. 여기서 흥미로운 사실은 산기의 촉매 작용하에서는 실리카 생성물이 그물형태로 연결된 젤로 나타나며 알칼리용액 내에서는 솔형태의 입자들로 생성물이 나타나는 것이다. 따라서, 실리콘 알콕사이드로부터 가수분해에 의한 실리카 분말 제조에 있어서 반응조건 특히, 촉매에 따른 분말특성의 변화는 가장 큰 연구대상이 되기도 하였다. 실리카 분말을 제조하기 위한 보다 실용적 연구로서는 솔 침전공정에서 여타의 반응조건 즉, 반응물의 농도(실리콘 알콕사이드, 물), 알코올 medium의 종류가 생성되는 입자의 모양에 크기에 미치는 영향 등에 대한 연구가 많이 행하여 졌다[1-6]. 그 중 Chang 등[6]은 반회분식 반응기에서 반응에 관련 주요 조업변수들의 변화에 따른 입자의 모양과 크기의 영향을 살펴보았다. 그들 대부분의 연구는 솔 침전공정으로 구형의 입자를 합성할 수 있는 반응조건에 주로 관심을 가져 실험적 연구를 수행하였으나 솔침전 공정에서 입자의 생성 및 성장의 복잡성으로 인해 입자의 크기 및 모양 제어를 위한 공학 메카니즘을 제시하지는 못하였다.

솔 침전 공정에서  $\text{SiO}_2$  입자가 성장하는 원리를 설명하기 위한 메카니즘으로 가장 많이 적용되고 있는 모델로는 monomer addition 모델[4, 5]과 aggregation 모델[7, 8]이 있다. Monomer addition 모델은 LaMer와 Dinegar[4]에 의해 처음으로 제시되었다. 가수분해/축합반응에 의해 용액 내에 실리카 과포화 생성되며 그로 인하여 실리카 입자가 생성되며 생성된 입자는 과포화 용액중의 분자가 입자의 표면에 이동하여 integration되면서 성장한다고 하였다. 연구결과에 의하면, 짧은 핵생성 시간을 통하여 모든 입자핵들이 생성되고, 생성된 입자들은 'self-sharpening growth'에 의하여 성장하므로 단분산의 구형입자가 얻어진다고 설명하였다. 이와 유사한 개념의 입자 성장 모델로서 Nakanishi 등[9]은 2차원적 다핵종 성장 모델(two-dimensional polynuclear growth model)이 있다. 과포화 용액 중의 분자가 입자로 이동하여 integration되는 과정이 다핵생성과정에 의해 이루어진다고 주장한 것이 이 모델이 LaMer와 Dinegar의 모델과의 미소한 차이점이다. 최근 Chen[10] 등도 이와 유사한 개념의 입자성장을 묘사하기 위해 확산성장 모델을 제시한 바 있다.

Matsoukas와 Gulari[11, 12]는 TEOS로부터 콜로이드 실리카입자의 생성 과정을 정밀 분석하여 입자의 성장은 입자 표면에서의 분자 integration에 의해 결정된다고 규명하였으며 이를 통해서는 LaMer와 Dinegar가 제시한 메카니즘의 타당성을 확인시켜 주었다. 이들 결과에 의하면, 율속 단계인 TEOS의 가수분해에 의하여 활성 성분인 실리카 종(species)이 형성되며, 핵생성은 규산단량체의 축합반응에 의하여 일어난다. 핵은 입자크기에 영향을 받는 단량체 첨가속도에 의하여 성장하며, 이 경우에 입자표면에 대한 단량체 첨가속도가 핵생성속도를 능가하면 핵생성은 정지한다고 주장하였다. 그리고 TEOS의 소모속도가 입자의 성장속도와 같다는 것을 밝혔으며, 이에 따라 TEOS의 가수분해단계가 율속단계라는 결론을 내렸다.

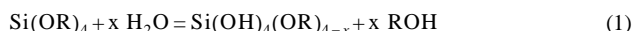
한편, aggregation 모델은 Bogush와 Zukoski[7, 8]에 의해 제시되었다. 이 모델에 의하면 과포화 용액 내에서 생성되는 핵입자(nucleus particle) 1 nm이하의 매우 작은 입자로서 높은 interaction에너지로 인하여 수  $\mu\text{s}$  이내에 응집하여 안정적으로 존재할 수 있는 최소크기의 입자 즉, 1차입자(primary particle)로 전환된다고 하였다. 이렇게 나타난 1차 입자는 기존의 입자와 혹은 1차입자 사이의 충돌에 의해 입자의 성장에 참여한다고 설명하였다. 단분산의 입자를 형성하는데 있어서의 aggregation growth model의 이론과 실리콘 알콕사이드로부터 얻어낸 구형의 입자들에 대한 생성속도와 입자크기 분포에 대한 실험적 data를 비교하여 이 모델의 타당성을 증명하였다. 이 모델은 솔-젤 공정에서 단시간 내에 수  $\mu\text{m}$  크기의 입자 형성을 설명해 주는 가장 적절한 모델로 간주되고 있다.

그러나, 앞서의 대부분의 연구에서는 알콕사이드 가수분해에 의한  $\text{SiO}_2$  분말 제조시에 입자의 성장 원리를 설명하고자하는 모델에 대한 연구가 주로 행하여졌다. 그러므로, 알콕사이드 가수분해에 의해 제조되는 입자의 생성속도 및 입자의 성장속도를 해석하려는 노력은 다소 부족하였다. 또한 실제의 TEOS 가수분해에 의한 실리카 입자 제조시 입자의 성장은 monomer addition 모델이나 aggregation 모델 한가지만으로는 충분한 해석이 불가능한 경우가 많이 나타나고 있다. 오히려 두 모델의 메카니즘이 복합적으로 혼합되어 입자성장이 이루어지는 듯한 결과를 보여 주고 있으나 현상의 복잡성으로 인하여 수학적 모델의 제시는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 솔 침전 반응조건하에서  $\text{SiO}_2$  입자의 성장속도에 관한 기초 연구를 수행하고자 한다. 반응조건에 따라 TEOS의 가수분해/축합반응 속도가 영향을 받으며 이로 인하여 용액내의 과포화 농도가 변할 수 있다. 이와 같은 변화는 실리카 입자의 생성 및 성장에 영향을 주어 최종 얻어지는 실리카 입자의 크기에 많은 영향을 주리라 예상된다. 암모니아 촉매의 변화에 따른 과포화 농도의 변화에 따른 입자의 생성 및 성장에 미치는 영향에 대해서는 Kim과 Kim[13] 등에 의해 수학적 모델을 통해 해석된 바 있다. 본 연구에서는 TEOS농도, 물농도, 반응물주입속도, 교반속도 등의 반응조건변화에 따른  $\text{SiO}_2$  과포화 농도 변화를 살펴보고 이것이  $\text{SiO}_2$  입자 크기에 미치는 영향에 대해 규명해보고자 한다.

## 2. 이 론

솔 침전공정에서 실리콘 알콕사이드는 물에 의해 가수분해되어 silane을 생성하며 이것은 축합반응을 통해 최종 생성물인 실리카로 전환되게 된다. 이와 같은 실리카 합성반응은 다음과 같이 각각 간략하게 표현한다[14].



여기서 R은 알킬기를 의미한다. 가수분해에 의해 얻어지는 silane은

실리카로 전환되기 위한 중간물질로서 반응과정에서 준 정상상태가 유지된다고 가정하면 실리콘 알콕사이드의 가수분해/축합반응은 다음과 같이 일련의 연속 반응으로 표시될 수 있다[7].



실리콘 알콕사이드의 반응식을 1차 연속반응식으로 가정한다면 실리콘 알콕사이드 반응용액이 일정한 속도로 유입되는 반회분식 반응기 내에서 가수분해/축합반응이 진행될 때 이에 대한 각 성분별 물질수지식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{d[\text{S(OR)}_4]}{dt} = \frac{Q[\text{Si(OR)}_4]_0}{V} - \left(k_1 + \frac{Q}{V}\right)[\text{Si(OR)}_4] \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{SiO}^-]}{dt} = \frac{Q[\text{Si(OR)}_4]_0(1 - \exp(-k_1t))}{V} - k_2[\text{SiO}^-] - \frac{Q[\text{SiO}^-]}{V} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{SiO}_2]}{dt} = k_2[\text{SiO}^-] - \frac{Q[\text{SiO}_2]}{V} \quad (6)$$

여기서  $k_1$ 과  $k_2$ 는 가수분해와 축합반응 단계의 반응속도상수를 나타내고  $[\text{Si(OR)}_4]_0$ 는 알콕사이드 반응용액의 농도,  $Q$ 는 알콕사이드 반응용액의 주입유량,  $V$ 는 반응기의 용액 부피( $V = V_0 + Qt$ )를 의미한다( $V_0$ 는 초기 반응기내의 용액부피). Seed가 존재하지 않는 경우 식 (4)-(6)의 수학적 해는 다음과 같이 제시될 수 있다.

$$[\text{SiOR}] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{k_1[V_0 + Qt]}(1 - \exp(-k_1t)) \quad (7)$$

$$[\text{SiO}^-] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{V_0 + Qt} \left[ \left( \frac{1 - \exp(-k_2t)}{k_2} \right) + \left( \frac{\exp(-k_2t) - \exp(-k_1t)}{k_2 - k_1} \right) \right] \quad (8)$$

$$[\text{SiO}_2] = \frac{Q[\text{SiOR}]_0}{V_0 + Qt} \left[ t - \frac{1 - \exp(-k_2t)}{k_2} - \frac{1}{k_1} \left( 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1t) - k_1 \exp(-k_2t)}{k_2 - k_1} \right) \right] \quad (9)$$

식 (7)-(9)를 통해 반회분식 반응기에서 시간에 따른 반응물, 중간생성물(silane), 최종생성물(실리카)의 농도 변화를 예측하기 위해서는 실리콘 알콕사이드의 가수분해 및 축합반응의 속도상수값을 필요로 한다. 이와 같은 반응속도상수를 측정하기 위하여 Bogush와 Zukoski[7], Yoon 등[16], Kim과 Kim[13] 등은 conductivity법 및 적정법을 이용하여 시간에 따른 silane의 변화농도를 측정하였으며 이 결과를 식 (8)과 비교하는 방법으로 반응속도상수값을 결정하였다. 특히, Kim 등[15]은 실리콘 알콕사이드 반응물 농도, 물 농도, 암모니아 농도, 반응물 주입속도 등의 반응조건에 따른 반응속도상수를 광범위하게 측정하였으며 이 반응속도상수를 반응조건의 함수로 표시하였다. 따라서, 이들이 제시한 식을 이용하여 본 연구의 반응조건을 대입하여 가수분해 및 축합반응의 속도상수값을 계산하였으며 이것을 이용하여 시간에 따른 용액 내의 농도 변화를 예측하였다. 여기서 참고해야 할 사항은 식 (6)의 경우 반응기 내의  $\text{SiO}_2$  물질수지는 반응에 의해 생성되는 것만 고려되었으며  $\text{SiO}_2$  입자의 생성 및 성장을 위해 소비되는 것은 고려하지 않은 것이다. 따라서, 식 (6)과 (9)는 용액 내에서 입자가 생성되기 전까지 즉, 입자 유도기간(particle induction period) 내에서만 유효하다는 것이다.

### 3. 실험

본 연구에서는 솔 침전 공정에 의해 실리카 입자를 합성하기 위해서 Tetra ethyl ortho-silicate(TEOS, Fluka, ACS grade)를 반응물로 사용하였다. TEOS를 메탄올 용매에 용해시켜 100 ml 반응용액을 만들었다. TEOS의 가수분해/축합반응을 위하여 산 혹은 알칼리성 용액이 촉매로

이용된다[14]. 일반적으로 monolith 형태의 고분자성 젤을 합성하는 경우에는 HCl과 같은 산성용액이 이용되며 분말과 같이 입자형 솔을 생성하기 위해서는 알칼리성 용액이 촉매로 이용된다. 본 실험에서는 암모니아용액을 TEOS 반응의 촉매용액으로 사용하였다.

암모니아, 물 그리고 분산용매로서의 메탄올 혼합용액 330 ml를 반응기에 미리 담아 두고 여기에 100 ml의 TEOS 반응용액을 주입하여 반응을 유도하여 입자를 합성하였다. 반응기는 표준형 Rushton 반응기에 맞추어 설계하였다. 반응기는 6-paddle 형태의 교반기가 중심에 설치되어 반응물을 혼합하였으며 반응기 벽면에 4개의 흐름방해판(baffle)이 설치되어 교반기에 의한 혼합을 보다 효과적으로 해주었다. 반응기는 pyrex유리로, 흐름방해판은 투명한 아크릴판으로 제작하였다. 또한 교반기는 stainless steel로 만들어졌으며 heterogeneous 표면이 입자의 2차 핵생성 등에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 묽은 산으로 표면 처리 후 초순수로 세척하였다.

반응조건이  $\text{SiO}_2$  입자의 생성 및 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TEOS 반응물 농도, 물의 농도, 반응물 주입속도, 교반속도 등의 조건을 변화시켜 주었다. TEOS 반응용액의 주입 부피는 100 ml로 항상 일정하게 고정된 상태에서 TEOS의 농도를 0.11-0.45 mol/L까지 변화시켜 주었다. 100 ml의 TEOS 반응용액은 Syringe pump(ATI orion, model 361)를 이용해서 반응기에 균일한 속도로 주입되었다. 반응 주입속도는 0.5-10 ml/min로 변화시켜 주었다. TEOS의 가수분해 반응에 참여하는 물은 반응시작 전 반응기에 담긴 혼합용액에 포함되어 있으며 물의 농도는 2.2-22.5 mol/L까지 변화시켰다.

반응기 내의 가수분해/축합 반응속도를 관찰하기 위하여 TEOS 반응용액이 주입되는 동안 반응기 내 용액의 silane 농도변화를 측정하였다. 반응기에서 일정한 시간 간격으로 5 ml의 용액을 채취하여 순수한 메탄올 용액에 희석하였으며 TEOS의 가수분해/축합반응이 진행되는 것을 막았다. 이렇게 채취된 시료 용액을 암모니움 폴리브레이트 용액을 이용하여 적정함으로써 시간에 따른 용액 내의 silane의 농도변화를 측정하였다. 이 적정법은 암모니움 폴리브레이트가 용액 중의 silane과 반응하여 실리콘폴리브레이트로 바뀌게 된다. 적정반응이 완료되면서 용액의 색깔이 투명한 상태에서 황색으로 전환되는 시점을 관찰함으로써 용액 내의 silane의 농도를 측정하는 원리이다. 이 적정법에 대한 자세한 실험방법 및 절차는 Iler[17, 18] 및 Yoon 등[16]에 의해 기술되어 있다. 또한 UV 흡광도계를 이용하여 TEOS 반응용액이 주입되는 동안 가수분해/축합반응에 의해 처음으로 실리콘 입자가 생성되는 시간, 즉 입자유도시간(induction time)을 측정하였다. TEOS 반응용액의 주입이 완료된 후 반응기 내의 용액을 미세필터(microfilter)를 이용하여 입자와 용액을 분리하였으며 분리된 입자는 Zetasizer(Malvern, UK)와 전자현미경(SEM, Leica 400, Germany)을 이용하여 입자의 평균 크기와 모양을 각각 측정하였다.

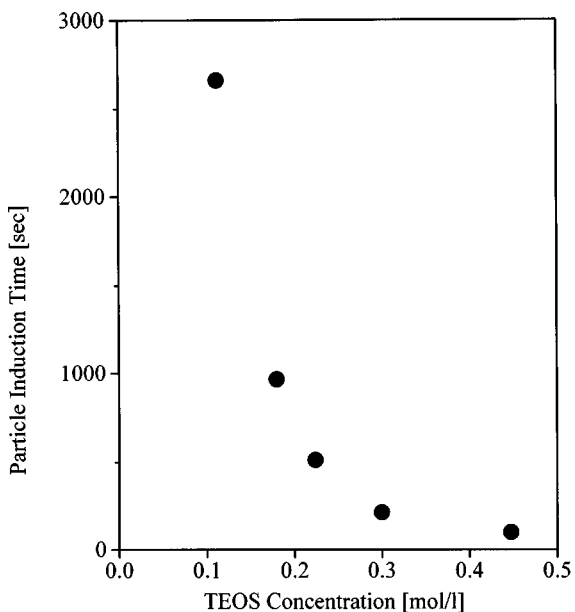
### 4. 결과 및 고찰

솔 침전 공정에 의해 분말입자가 제조되는 근본적 원리는 실리카 과포화 용액 내에서 입자의 생성과 성장에 의거한다. TEOS 반응물이 가수분해/축합반응을 통해 실리카가 합성되지만 실리카는 매우 낮은 용해도를 가지고 있으므로 합성된 실리카는 불안정한 상태(labile state)의 과포화로 존재한다. 이 과포화 용액은 열역학적으로 매우 불안정하여 용액 내에 용존상태로 존재하지 못하여 실리카 고체로 석출되게 된다. 종자입자가 존재하지 않는 용액 내에서 실리카 과포화 농도가 소비되는 과정은 두 가지로 나눌 수 있다. 처음, 용액 내에 실리카 입자의 핵생성이 일어나는 것이며 이렇게 생성된 입자가 과포화 용액 내에서 성장하는 것이다. 이 두 가지 과정에는 필수적으로 실리카 분자를 필요로 하므로 용액에 존재하는 분자가 고체분자로 전화되게 된다. 이 과정에서

초기에 입자가 존재하지 않는 용액 내에 실리카 과포화에 의해 입자가 처음으로 생성되는 것을 입자유도(*particle induction*)이라 한다. 일반적으로 과포화 상태가 되면 용액은 불안정하여 고체로 석출될 가능성은 있다. 그러나 과포화 농도의 정도가 낮은 경우 입자가 생성되지 않은 준안정 영역(*metastable region*)이 있으며 이 영역의 크기는 물질에 따라 차이가 있다. 또한 입자의 생성속도는 과포화 농도에 의존한다. 과포화 농도가 높으면 입자의 속도는 빠르며 농도가 낮으면 그 반대가 된다. 그러므로 용액 내에 과포화 농도가 형성되더라도 입자의 곧바로 생성되는 것이 아니라 일정시간의 경과를 필요로 한다. 반응시작부터 용액 내에서 입자가 처음 생성되는 순간까지의 기간을 입자 유도시간(*particle induction period*)라 하며 입자가 처음으로 생성되는 시점을 입자 유도시간(*induction time*)이라 한다[14]. 생성되는 입자의 갯수 및 속도는 용액 내의  $\text{SiO}_2$  과포화 농도에 직접적으로 의존하므로 용액 내에서 진행되는 TEOS 가수분해/축합반응의 반응상수와 최초의 입자가 생성되는 유도 시간의 측정은 매우 중요하며 이를 통해서 입자 유도시점에서의  $\text{SiO}_2$  과포화 농도의 예측과 이것이 입자 생성, 성장 및 크기에 미치는 영향을 해석할 수 있게 된다.

솔 침전 공정에서 반응조건의 변화에 따른 입자유도시간의 변화를 측정하였다. TEOS 반응물이 반응기에 주입되는 동안 용액 내에서  $\text{SiO}_2$  입자가 처음으로 생성되는 유도시간을 용액의 UV 투과도(*transmittance*)를 이용하여 측정하였다. 입자가 존재하지 않는 투명한 용액에 TEOS 반응물 주입을 시작하면 용액 내에 입자가 생성되기 전에는 용액의 UV 투과도는 100%를 유지하였으나 입자가 생성되기 시작하면서부터 UV 투과도는 급격하게 감소하게 된다. 또한 시각적으로도 용액 내에 입자가 처음 생기면 맑은 투명한 용액에서 연푸른색의 용액으로 변화하였으며 이 시점을 입자유도시간으로 간주하였다. 이렇게 두 가지 방법으로 측정된 값은 5%이내의 상호 오차 내에서 일치하였다. 실제로 입자유도시간으로 측정되는 값은 용액 내의 실리카 과포화 상태에서 처음으로 입자 생성된 순간의 값이 아니라 실제 시각적으로 혹은 UV투과도에 변화를 미치는 정도의 최소 입자로 성장했을 때이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 TEOS 반응물의 농도가 증가할수록 입자



**Fig. 1.** Effect of TEOS reactant concentration on silica particle induction time of sol precipitation in semi batch reactor. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 900 rpm of agitation speed.

유도시간이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 경우 물 농도는 2.5 mol/l, 암모니아 농도는 0.89 mol/l, 반응물 주입시간은 30 min, 교반속도는 900 rpm로 일정하게 유지되었다. TEOS 반응물 농도, 특히 TEOS 반응물 농도가 0.11 mol/l의 경우 반응물 용액이 모두 주입될 때까지 용액 내에 입자의 생성이 일어나지 않았으며 반응물 주입후 10 여분간을 지속적으로 같은 조건으로 유지되었을 때 비로소 입자의 생성이 측정되었다. 이것은 낮은 반응물 농도에서는 가수분해/축합반응의 속도가 느리므로 용액내의 과포화 형성이 상대적으로 느리게 이루어진다. TEOS로부터 실리카 합성반응의 경우 가수분해 반응속도가 율속단계 임은 이미 알려진 현상이다. 그런데 앞의 반응식에서 표현된 바와 같이 가수분해 반응속도는 TEOS 농도에 의존한다. 따라서 TEOS 반응물 농도가 증가할수록 가수분해 반응속도가 증가하며 이로 인해 용액 내에 형성되는 과포화 형성의 속도가 증가하여 입자유도시간이 감소하는 것으로 나타난 것이다. 이 실험결과에서 언급하고 싶은 것은 가수분해반응속도는 TEOS의 농도에 1차로 비례하는 것으로 표현되었으므로 용액내 과포화 농도의 증가도 TEOS농도에 1차로 비례하는 것으로 예측할 수 있으며 결과적으로 같은 과포화 농도에서 처음 입자의 생성이 이루어진다면 입자유도시간은 TEOS 반응물 농도에 반비례하게 나타날 것으로 예상된다. 그러나 실험결과와 경우 입자유도시간의 감소는 TEOS 반응물 농도에 1차 반비례하는 것보다 더 급속히 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 처음 입자의 생성은 반응조건에 무관하게 일정한 과포화 농도에서 일어나는 것이 아니라 입자의 생성은 과포화 농도뿐만 아니라 반응조건에도 동시에 의존하는 것을 추측케 하는 것이다.

물 농도의 변화가 입자유도시간에 미치는 영향을 관찰하였다. 물은 TEOS의 가수분해에 참여하는 반응물이다. 그러나 솔 침전공정에서 물의 농도는 TEOS의 반응물에 비해 과도한 과농도 상태에서 반응이 진행되므로 일반적으로 물 농도의 변화는 가수분해 반응속도에 영향을 미치지 않은 것으로 가정한다. 이러한 가정하에서 가수분해반응을 TEOS 농도에 1차로 비례하는 식으로 표현하는 것이며 많은 연구가 이루어진 바 있다. 그러나, Kim 등[15]은 반응조건이 TEOS 가수분해/축합반응에 미치는 영향 조사에서 가수분해 반응속도는 물의 농도에 의존하는 것을 실험적으로 밝힌 바 있다. 이들은 광범위한 농도 변화 실험에서 물 농도의 증가에 따라 가수분해속도는 증가하였으며 그로 인해 높은 과포화 농도가 형성된다고 하였다. 이들 연구 결과에 의하면 TEOS의 가수분해/축합반응을 1차 반응식으로 간주하였을 때 반응상수가 물의 농도에 따라 변하는 것으로 물농도의 영향을 나타냈다. 그러나, 일반적으로 TEOS 반응에서 흔히 적용되는 물의 농도 범위에서는 가수분해 반응상수가 물 비교적 낮게 의존하는 것으로 나타나 가수분해/축합반응을 1차 반응식으로 가정한 것이 큰 오차를 유발하는 것은 것으로 판단하였다. 본 실험에는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 2.2-22.5 mol/l의 광범위한 물 농도 변화에서 입자유도시간이 변화하는 것이 관찰되었다. 특히, 물의 농도가 낮은 경우(2.2 mol/l)의 경우 매우 높은 입자유도시간을 가지는 것으로 나타났다. 그러나 물의 농도가 증가하면서 입자 유도 시간은 급속히 감소하였으며 4.5 mol/l 이상에서는 매우 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 물의 농도가 낮은 경우 가수분해가 영향을 받아 반응속도가 크게 저하되었으며 그로 인하여 실리카 과포화 농도의 형성이 상대적으로 늦어짐을 의미하는 것이다. Stober 등에 의하면 물은 TEOS 가수분해에서 이론적으로 4:1의 비로 반응하지만 실제 반응에서 구형의 실리카 입자를 얻기 위해서는 물의 농도가 TEOS 농도에 20배 이상이 되어야 물에 의한 영향이 적게 나타난다고 주장하였다. 이것은 본 실험에서 얻은 물이 입자 유도시간에 미치는 영향의 결과와 일맥상통하는 결과이다. 또한 Kim 등[15]이 보여준 가수분해속도가 물의 농도에 의해 변화하는 실험결과와도 일치하는 것이다. 이러한 사실은 많은 솔-젤 연구에서 물의 농도를 TEOS에 비해 지나치게 과량

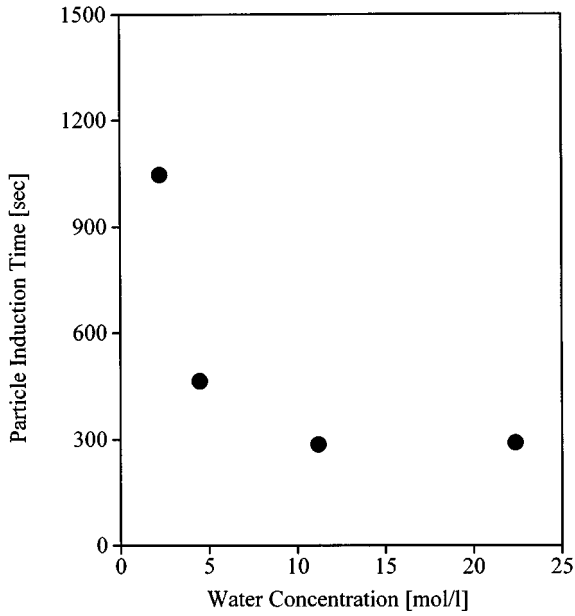


Fig. 2. Effect of water concentration on silica particle induction time of sol precipitation in semi batch reactor. Other reaction conditions were fixed at 0.224 mol/l of TEOS reactant concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 900 rpm of agitation speed.

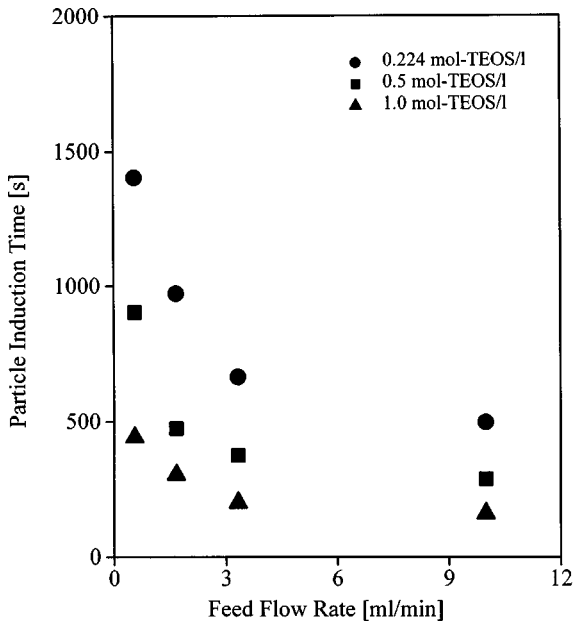


Fig. 3. Effect of feed flow rate of TEOS reactant solution on silica particle induction time of sol precipitation in semi batch reactor. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration and 900 rpm of agitation speed.

의 상태에서 실리카 입자 합성을 하는 것에서도 잘 알려져 있다.

입자유도시간은 반응물 용액의 주입속도에도 많은 영향을 받는 것으로 측정되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응물 주입속도가 빠를수록 입자유도시간은 크게 감소하였다. 반응물 주입속도가 높을수록 반응기 용액 내에 축적되는 TEOS 반응물의 농도는 증가하게 되며 이는 가수분해 반응속도의 증가를 유발하여 궁극적으로 입자유도시간의 감소를 가져왔다. 솔-겔공정에서 가수분해/축합의 반응속도가 비교적 느린

것을 고려한다면 반응물 주입속도(0.5-10 ml/min)는 반응에 의한 전환속도 보다 빨리 용액 내에 반응물이 축적될 수 있기에 충분하였다. 특히, 반응물 주입속도가 낮은 경우(약 5.0 ml/min 이하)에서는 입자유도시간이 반응물 주입속도에 반비례하여 감소하였으나 높은 반응물 주입속도에서는 입자유도시간이 주입속도에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이와 같은 입자유도시간에 대한 반응물 주입속도의 영향은 TEOS 반응물 농도가 낮을수록 더욱 뚜렷하게 나타났다. 반응물 주입속도는 화학합성에 의해 입자를 제조하는 공정에서 매우 중요한 변수 가운데 한 가지다. 즉 위에서도 언급한 바와 같이 반응물 주입속도에 따라 실리카 생성속도가 영향을 받으며 이는 용액 내의 과포화도를 결정하는 주요한 변수가 된다. 과포화도에 따라 입자의 생성과 성장이 결정되므로 솔-겔 공정에 의해 원하는 크기 및 크기 분포가 결정되게 된다. 즉, 초기에 생성된 입자에 의해 가수분해/축합반응을 통해 지속적으로 생성되는 실리카가 충분히 소비가 된다면 용액내의 과포화 농도는 후속의 입자 핵생성없이 지속적으로 성장하여 단분포의 입자로 제조된다. 반면, 입자의 성장에 의한 실리카의 소비가 반응에 의해 생성되는 실리카의 생성에 미치지 못하면 실리카는 용액에 축적되어 과포화도의 상승을 야기시키며 이는 후속의 입자 핵생성으로 이어져 최종 제조된 용액에서 서로 다른 크기의 입자가 존재하게 된다.

용액의 교반속도는 실리카 입자를 제조하기 위한 솔 침전공정 연구시에 흔히들 고려되지 않은 변수 가운데 하나이다. 그러나 Chang과 Kim [6]에 의하면 교반속도에 따라 솔 침전공정에 의해 제조되는 실리카 입자 크기가 크게 영향을 받는 것을 관찰하였다. 이들이 관찰한 실험결과는 교반속도가 실리카 솔 침전공정에 영향을 미치는 것을 증명하는 것이므로 본 실험에서는 교반속도가 입자유도시간에 미치는 영향에 대해 조사하고자 하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 입자유도시간은 다소 감소하였다. 교반속도를 400-1,600 rpm까지 변화시켰을 때 입자유도시간은 약 10%정도의 변화가 나타났다. 이 정도의 변화는 앞서의 반응조건의 변화에 따른 입자유도시간의 영향에 비하면 매우 미미한 변화 정도라고 판단할 수 있다. 본 실험결과와 Chang과 Kim[6]의 결과를 종합 분석하면 솔-겔 공정에 의해 실리카

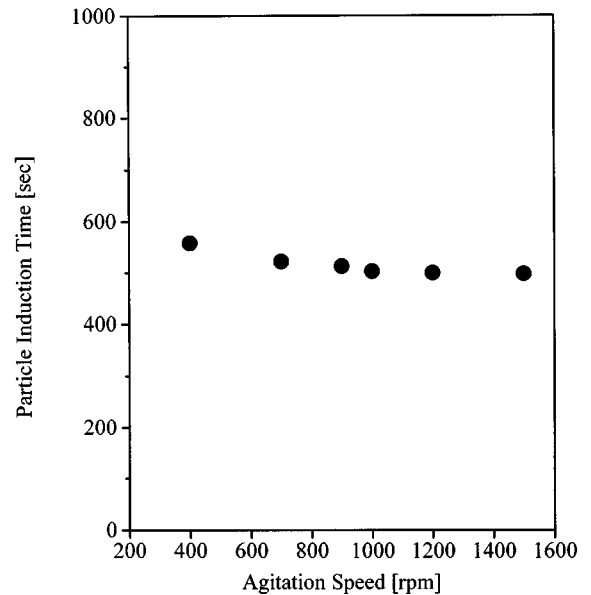


Fig. 4. Effect of agitation speed on silica particle induction time of sol precipitation in semi batch reactor. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 0.224 mol/l of TEOS reactant solution.

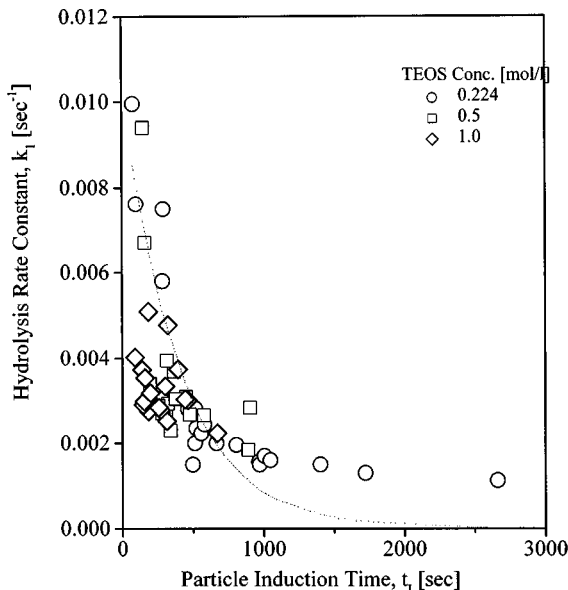


Fig. 5. Correlation of hydrolysis reaction rate constant with particle induction time within variation ranges of reaction conditions applied in this study.

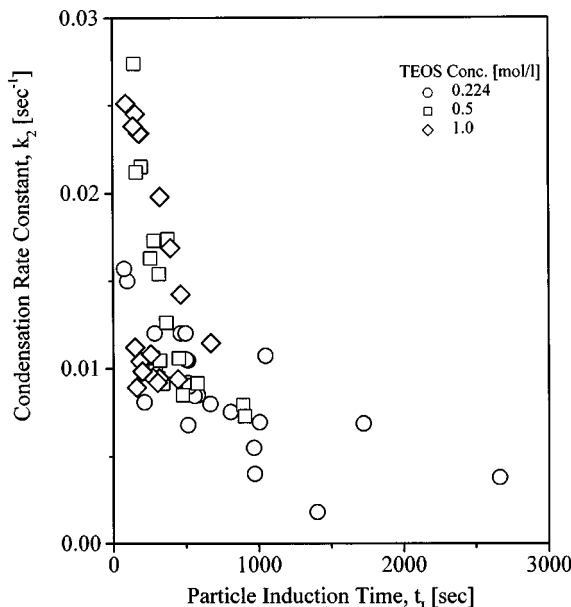


Fig. 6. Correlation of hydrolysis reaction rate constant with particle induction time within variation ranges of reaction conditions applied in this study.

입자가 제조되는 과정에서 교반속도는 실리카 과포화 생성 이후에 실리카 분자에 의해 입자가 생성되거나 성장하는 과정에 영향을 미치는 것으로 추론할 수 있다. 이 과정은 입자 크기 및 분포를 결정하는 매우 중요한 과정으로서 많은 연구의 관심이 되는 것이었다.

Kim 등[15]은 TEOS의 가수분해/축합 반응을 1차 반응식으로 하였을 때 가수분해 및 축합 반응속도 상수( $k_1$ 과  $k_2$ )를 TEOS 반응물 농도, 물농도, 암모니아 농도 등의 반응조건 함수로 표시하였다. 본 논문에서는 이들의 관계식을 이용하여 예측된 가수분해 및 축합 반응속도상수와 본 실험에서 측정된 입자유도시간과의 상관관계를 구해 보았다. 입자유도시간은 용액 내에 형성되는 실리카 과포화 농도에 의해 주로 결정되며 이 과포화 농도는 TEOS 반응물의 가수분해/축합 반응에 의해 생성되므로 반응조건에 따른 가수분해/축합 반응속도상수와 입자유도시간과는 매우 밀접한 상관관계가 있으리라 예상되기 때문이다. Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 본 실험에서 반응조건에 따라 측정된 입자유도시간이 짧을수록 가수분해 및 축합 반응속도상수는 증가하였다. 이는 TEOS의 가수분해 및 축합 반응속도가 증가할수록 용액 내에 실리카 과포화농도가 급속히 증가하며 따라서 입자 생성될 수 있는 과포화 조건에 보다 빨리 도달하였음을 의미하는 것이다. Kim 등[15]이 제시한 관계식을 이용하여 본 실험에서 수행된 반응조건에서의 반응속도상수는  $k_1$ 이  $k_2$ 에 비해 작게 예측되었으며 이러한 결과는 TEOS 반응속도는 주로 가수분해에 의해 결정된다는 기존의 결과와 일치하는 것이다. 또한 본 실험에서 예측한 반응속도상수는 Bogush와 Zukoski[7] 등이 제시한 반응속도상수값과 유사한 것으로 나타났다. 입자유도시간과 가수분해 반응속도상수의 상관관계는 매우 작은 편차 내에서 뚜렷한 경향을 보여주고 있으나 축합 반응속도상수의 상관관계에선 다소의 편차가 있는 것으로 나타났다. 그러나 다행히도 TEOS 반응은 가수분해 반응에 의해 율속되므로 전체적 반응속도에서는 매우 편차가 작은 상관관계를 가질 것으로 쉽게 예상할 수 있다.

이와 같이 예측된 가수분해 및 축합 반응속도상수를 이용하여 식 (9)로부터 입자유도시점에서의 실리카 과포화 농도를 예측할 수 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 TEOS 반응물의 농도가 낮은 경우 매우 높은 과포화 농도에서 입자가 형성되었으며 TEOS 반응물이 증가할수록

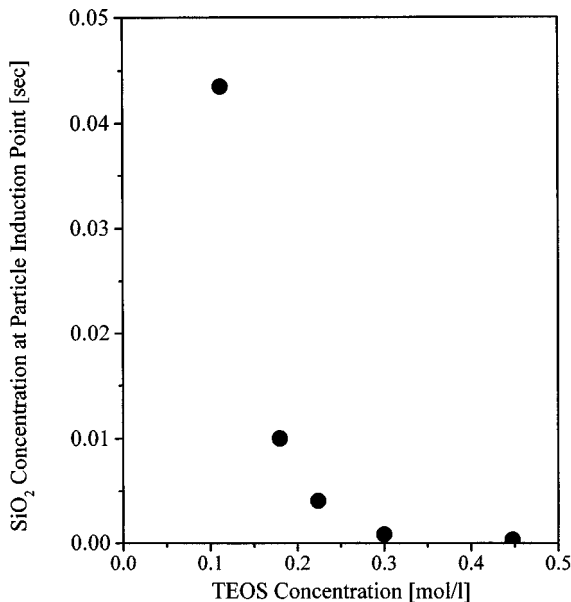


Fig. 7. Effect of TEOS reactant concentration on silica supersaturation at particle induction point in sol precipitation. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 900 rpm of agitation speed.

입자를 유도하는 과포화 농도가 급속히 감소하였다. 이것은 TEOS 반응물의 농도가 낮을수록 입자유도시간이 크게 나타나는 것과는 일치되는 현상이다. 그러나, 반응조건에 따라 입자유도시점에서의 과포화 농도가 변하는 것은 입자 핵생성이 과포화 농도뿐만 아니라 반응조건에 의해서도 영향을 받는다는 증거이다. 한편, 과포화 농도가 높은 상태에서 입자가 유도가 되는 경우 높은 핵생성으로 인하여 많은 개수의 입자가 나타나므로 최종 입자의 크기에도 많은 영향을 미치리라 예상된다. 이에 대한 자세한 설명은 뒤에서 언급하였다.

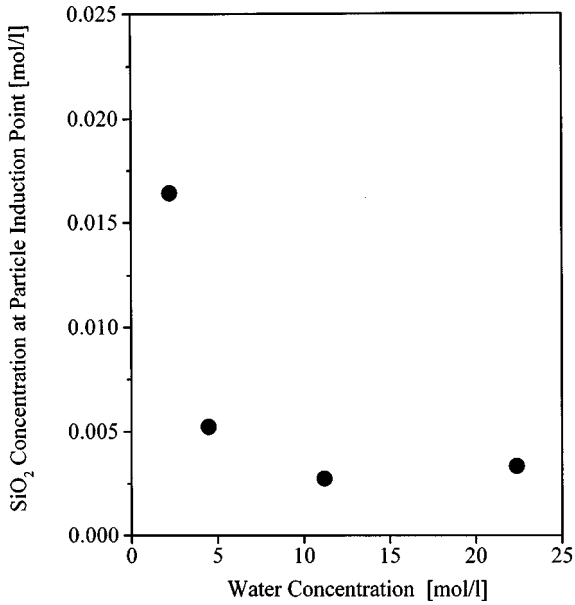


Fig. 8. Effect of water concentration on silica supersaturation at particle induction point in sol precipitation. Other reaction conditions were fixed at 0.224 mol/l of TEOS reactant concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 900 rpm of agitation speed.

반응조건이 입자유도에 영향을 미치는 증거는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 물 농도 변화에 따른 입자유도시점에서의 과포화 농도 변화의 실험결과에서도 나타났다. 물 농도가 낮은 경우 입자유도시점에서 형성된 실리카 과포화 농도는 매우 높았으며 물 농도가 증가할수록 급격히 감소하여 5.0 mol/l 이상의 농도에서는 입자유도시점에서의 과포화 농도가 거의 일정한 수준을 나타내었다. 이와 같은 예상은 물 농도 변화가 입

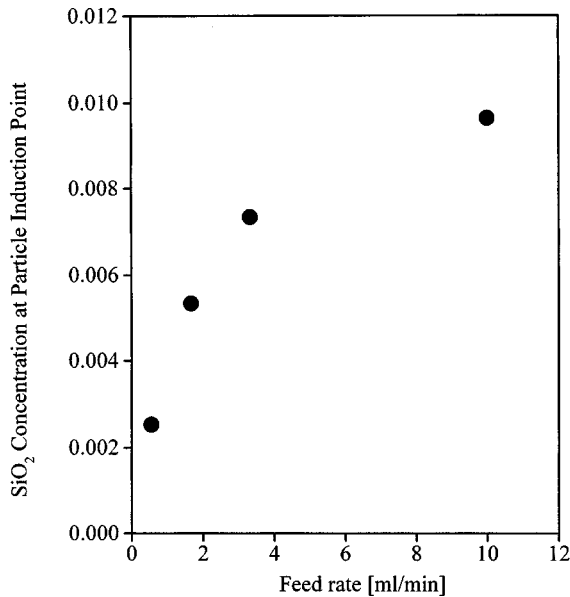


Fig. 9. Effect of feed flow rate of TEOS reactant solution on silica supersaturation at particle induction point in sol precipitation. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration and 900 rpm of agitation speed.

자유도시간에 미치는 영향과도 일관된 결과이다.

TEOS 반응물의 주입속도가 입자유도시점에서 실리카 과포화 농도에 미치는 영향에 대해서 Fig. 9에 제시되어 있다. 반응물의 주입속도가 빠를수록 용액 내에 형성되는 TEOS 농도는 상대적으로 빠르게 증가하게 되며 이는 빠른 가수분해 반응속도로 유도하게 된다. 이에 따라 실리카 과포화 농도의 형성이 급속히 일어나게 되어 높은 과포화 조건에서 입자가 유도되게 된 것이다. 그래서 낮은 반응물 주입속도 부근에서는 입자유도시점에서는 반응물 주입속도의 증가에 따라 과포화 농도가 매우 민감하게 나타났으나 반응물 주입속도가 높아짐에 따라 완만하게 증가함을 보이고 있다. 일정속도 이상의 반응물 주입속도에서는 입자유도시간과 그 시점에서의 과포화 농도의 수준이 거의 일정하게 나타나리라 실험 결과로부터 예상할 수 있다. 이와 같은 예상은 가수분해 반응속도상수가 order of magnitude가 0.001 s<sup>-1</sup>임을 고려할 때 가수분해의 반응시간(reaction time=1/k<sub>1</sub>)[19]과 반응물 주입시간을 비교해 판단할 수 있는 것이다. 여기서 반응물 주입시간은 100ml의 TEOS 반응물을 주입하는데 걸리는 시간을 의미하는 것이다. 즉, 반응물 주입속도가 작을수록 큰 주입시간을 가지는 것이다. 반응물 주입시간이 반응시간보다 길다면 반응기내의 반응속도는 주입속도에 의존하게 되며 반대의 경우는 반응시간에 의존하게 되는 것이다. 따라서 반응물 주입시간이 반응시간보다 작게 되는 10.0 ml/min 이상의 속도에서는 반응속도는 반응시간에 의존하게 되며 이 경우 입자유도시간과 그 시점에서의 과포화 농도는 가수분해/축합 반응속도상수에 의해 결정된다.

반응 용액 교반속도가 입자유도시점에서의 과포화 농도에 미치는 영향에 대한 실험결과는 Fig. 10에 나타나 있다. 입자유도시간의 실험결과와 같이 교반속도에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과도 위에서 언급한 반응시간과 혼합시간 [19]과의 비교에 의해 설명할 수 있다. 혼합시간(mixing time)은 액상반응계에서 혼합속도가 반응속도에 미치는 영향을 판단하기 위해 이용되는 개념으로서 용액내에서 반응물들이 화학적 반응을 할 수 있도록 분자수준의 혼합정도를 나타내는데 활용된다. Fitchett와 Tarbell[20]에 의하면 혼합시간은 교반에 의해 용액에 투입되는 동력량의 1/3지수승에 반비례하는 것으로 예측하였다. 본 실험에서 사용된 반응기는 표준형 Rushton 반응기로서 이 반

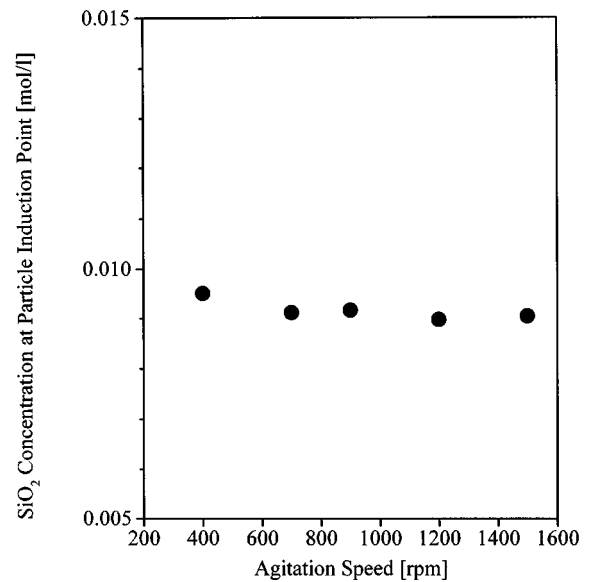


Fig. 10. Effect of agitation speed on silica supersaturation at particle induction time in sol precipitation. Other reaction conditions were fixed at 2.5 mol/l of water concentration, 0.89 mol/l of ammonia concentration, 30 min of feeding time and 0.224 mol/l of TEOS reactant solution.

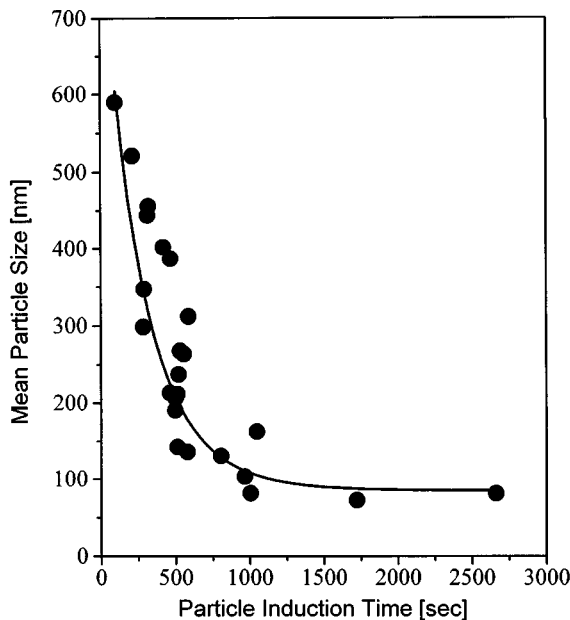


Fig. 11. Correlation of mean particle size of silica with particle induction time within variation ranges of reaction conditions applied in this study.

응기내에서 교반속도에 따른 동력투입량은 동력지수(power number)를 이용해 구할 수 있으며 이에 대한 결과는 이미 잘 정리되어 있다[21]. 이 동력 투입량을 바탕으로 본 실험에서의 교반속도 400-1,500 rpm 사이의 혼합시간은 0.2-0.73 s로 계산되었다. 이와 같은 혼합시간은 반응 시간에 비해 매우 작은 것으로 입자유도와 과포화 형성은 반응시간에 의해 결정됨을 알 수 있다. 따라서 교반속도는 입자유도와 과포화 형성에 거의 영향을 주지 않음을 판단할 수 있으며 이는 입자유도시간과 그 시점에서의 과포화농도의 실험결과와 잘 일치하였다.

TEOS로부터 실리카 입자 제조에서 최종 합성되는 입자의 크기는 입자유도시간과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. Kim과 Kim[13]은 입자유도시점에서의 과포화 농도가 최종 입자의 크기를 결정하는데 가장 중요한 인자임을 밝힌 바 있다. 이들의 결과에 의하면 입자유도시점에서의 과포화 농도에 따라 최초 생성되는 입자의 개수가 결정되며 그 이후에는 반응에 의해 생성되는 과포화는 대부분 입자의 성장에 소비되어 단분산의 구형입자가 최종 합성된다고 하였다. 따라서 높은 과포화 농도에서 입자가 유도된 경우에는 많은 개수의 입자가 생성되어 최종적으로 작은 크기의 입자가 합성되었고 반대로 낮은 과포화에서 입자가 처음 생성된 경우에는 낮은 핵생성 속도로 인하여 적은 개수의 입자가 생성되어 큰 크기의 입자를 최종적으로 얻게 된다. 이와 같은 입자크기와 입자유도시간과의 상관관계를 알아보기 위해 본 실험의 각 반응조건에서 입자유도시간에 따른 최종 실리카 입자의 크기변화를 나타내 보았다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 낮은 입자 유도시간을 가진 반응조건에서는 600 nm의 큰 실리카 입자가 합성된 반면 입자유도시간이 작은 조건에서는 100 nm의 작은 입자가 최종적으로 제조되었다. 이것은 입자유도시점에서 생성된 입자에 의해 최종입자의 크기가 결정되었기 때문이다. 이와 같은 결과는 반응조건에 따른 입자유도시점에서의 과포화 농도 변화와 동시에 연관하여 고려한다면 쉽게 예측할 수 있는 것이다. 본 그림에 보여준 입자유도시간과 입자크기와의 상관관계는 초기 입자 생성이 최종 입자의 크기에 가장 중요하게 영향을 준다는 Kim과 Kim[13], Bogush와 Zukoski[7, 8]의 결과와도 일치하는 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 솔 침전반응법으로 TEOS로부터 실리카 입자를 합성하는 과정에서 반응조건에 따른 실리카 입자크기의 변화를 측정하였으며 이를 입자유도시간과 그 시점에서의 과포화 농도와 상관관계를 통해 해석하였다. 반응조건이 입자유도시간과 과포화 농도에 미치는 영향을 해석하기 위하여 TEOS의 가수분해 및 축합반응을 1차의 연속 반응으로 간주하였다. TEOS 반응물의 농도의 증가는 가수분해의 속도를 증가시키며 이로 인하여 용액 내의 과포화 농도를 빨리 증가시켜 짧은 시간 내에 입자가 유도되었다. 그러나 입자 유도시점에서의 과포화 농도는 TEOS 반응물의 농도가 증가 할수록 오히려 급격히 감소하는 것으로 예측되었다. 이것은 입자유도가 과포화 농도에 의존하는 것이 아니라 TEOS 반응물 등의 용액 조성 및 조건 등에도 긴밀하게 영향을 받고 있음을 암시하는 것이다. 이와 유사한 실험결과는 물 농도 변화에도 관찰되었다. 물 농도 증가에 따라 가수분해 속도의 증가로 인하여 입자유도시간은 크게 감소하였으며 입자유도시점에서의 과포화 농도 또한 크게 감소하는 것으로 나타났다. 반응물 주입속도도 입자 유도시간 및 과포화 농도 형성에 많은 영향을 주었다. TEOS 가수분해/축합반응속도는 비교적 느려 긴 반응시간을 가진다. 따라서 반응물 주입속도가 매우 느린 경우에는 입자유도시간 및 과포화 농도가 주입속도에 의존하였으나 주입속도가 반응시간보다 빨라짐에 따라 입자유도시간 및 과포화 농도가 점점 둔감하게 변하는 것을 알 수 있었다. 한편, 입자유도시간 및 과포화 농도는 반응기 내의 교반속도에는 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이것은 본 실험에서 행한 교반속도 범위 내에서 반응물 혼합시간이 TEOS 반응시간에 비해 매우 작기 때문에 입자유도 및 과포화 농도 형성이 대부분 TEOS 반응속도에 의해 결정되기 때문이다.

반응조건으로부터 최종 생성되는 입자의 크기를 예측해 보기 위해 입자유도시간에 따른 가수분해 및 축합반응 속도상수와 최종입자크기와의 상관관계를 구해 보았다. 이 결과들은 반응속도상수와 입자 크기는 입자유도시간과 일관적인 상관관계를 가지고 있음을 제시하였으며 이들 관계는 Kim과 Kim[13], Bogush와 Zukoski[7, 8] 등이 제시한 입자생성 및 크기에 대한 결과와도 일치하는 것이다. 본 연구는 각 반응조건에 따라 비교적 손쉽게 측정할 수 있는 입자유도시간을 구한다면 이로부터 솔 침전공정의 중요한 kinetic 변수인 가수분해/축합 반응의 속도 상수들과 최종적으로 얻어지는 입자 크기를 예측할 수 있다는 것을 제시하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 '99 특정기초연구비의 지원을 받아 수행한 연구입니다(1999-2-207-008-3).

## 사용기호

$k_1$	: reaction rate constant of hydrolysis
$k_2$	: reaction rate constant of condensation
$Q$	: feed flow rate
$t_F$	: feeding time( $V_0/Q$ )
$t_I$	: particle induction time
$V_0$	: initial reactor volume

## 참고문헌

1. Kim, H. S. and Kim, Y. J.: *Journal of Korean Association of Crystal Growth*, **1**, 1(1991).



2. Bradley, D. C.: "Metal Alkoxide," Academic Press, London(1978).
3. Yoon, H. S., Hwang, W. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 553(1996).
4. LaMer, V. K. and Dinegar, R. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4847(1950).
5. Kim, K. S., Kim, J. K. and Kim, W.-S.: *J. of Mat. Res.*, submitted (2000).
6. Chang, Y. W., Kim, W. S. and Kim, W. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 496(1996).
7. Bougush, G. H. and Zukoski, C. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1), 1(1991).
8. Bougush, G. H. and Zukoski, C. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **142**(1), 19(1991).
9. Nakanishi, K. and Takamiya, K.: *Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujutsu-Ronbunshi*, **96**(7), 719(1988).
10. Chen, S. L., Dong, P. and Yang, J. J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 237(1991).
11. Matsoukas, T. and Gulari, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 252(1988).
12. Matsoukas, T. and Gulari, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 13(1988).
13. Kim, K. S. and Kim, W.-S., *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 56 (1999).
14. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science," Academic Press, NewYork(1990).
15. Kim, K. S., Kim, J. K. and Kim, W.-S., *J. of Mat. Res.*, submitted(2000).
16. Yoon, H. S., Hwang, W. H. and Park, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 636(1996).
17. Iler, R. K.: *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 44(1991).
18. Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica," John Wiley and Sons Inc., New York(1979).
19. Oldshue, J. Y., "Mixing of Liquids by Mechanical Agitation," ed by Ulbrecht, J. J. and Patterson, G. K., Gordon and Breach Science Publisher, Chap. 9, N.Y., N.Y.(1985).
20. Fitchett, D. E. and Tarbell, J. M., *AIChE J.*, **36**, 511(1990).
21. McCabe, W. L. and Smith, J. C.: "Unit Operations of Chemical Engineering," 3rd, McGraw-Hill, Tokyo(1976).