Preparation of porous silica gel powders from sodium silicates

장갑용, 전영관, 임광일, 이광희
쌍용중앙연구소 환경기술연구실

다공성 실리카 겔 분말은 저밀도, 고비표면적의 특성을 가지며 물리적, 화학적 성질이 우수하여 필름의 점착방지제, 페인트의 소광제, 맥주의 흡착제, 촉매의 담지체 등 산업전반에 걸쳐 여러용도로 사용되고 있다. 이러한 다공성 실리카 겔 분말은 고상법, 기상법, 액상법등으로 제조할 수 있으며, 이 중에서 sodium silicate를 원료로 하는 액상공정은 다공성의 제어가 용이하고, 공정이 간단하며, 고순도의 균질한 실리카를 얻을 수 있는 방법으로 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 액상법(sol-gel method)를 사용하여 점착방지제, 소광제 등으로 사용되는 다공성 실리카 겔 미분말의 개발에 촛점을 두어 연구하였다. 그리고, 겔 분말의 다공성 제어를 위하여 공정 각 단계에서의 겔 내부의 구조의 변화에 대한 연구와 함께 수화겔의 숙성이 기공특성에 미치는 영향, 건조조건의 기공특성에 대한 영향 등을 살펴 보았다.

다공성 실리카 겔 미분말은 다음과 같은 공정에 의해 제조되었다. sodium silicate를 황산과 반응시켜 겔화하고 추가의 황산을 투입하여 미반응분의 Na를 제거한 후 pH 7 이상의 알카리 영역에서 숙성하여 다공성을 지닌 실리카 수화겔을 제조하였다. 수화겔의 탈수, 세척, 건조 공정을 거쳐 건조겔을 제조하고, 1-20 ㎛의 크기로 분쇄하여 최종 제품을 얻을 수 있었다.

최종 다공성 실리카 겔 분말은 비표면적 200 - 700m^2/g, 기공부피 0.5 - 2.5cc/g, 평균입경 3 - 5 ㎛, 백색도 95% 이상의 물성을 보였다.

sodium silicate와 황산의 겔화 반응에 의해 생성된 수화겔은 수 ㎚크기의 일차입자들의 연속적인 network로 이루어져 있으며, 일차입자크기가 너무 작기 때문에 내부의 기공들은 별로 존재하지 않는 상태이다. 2차 추가황산 투입에 의해 미반응의 알카리 이온들을 중화, 제거시킬 수 있으며, 겔의 다공성을 좌우하는 숙성단계에서 숙성 pH, 온도, 시간등의 인자에 의해 수화겔의 기공특성을 제어할 수 있다. pH 7 이상에서 실리카의 용해도가 크고, 용해도의 입자크기 의존성이 크므로, 일차입자는 Ostwald-ripening에 의해 계속 성장할 수 있으며, 이 때, 입자의 성장은 숙성 온도와 시간에 의존한다. 탈수, 세척공정에 의해 가용성 염인 Na_2SO_4를 제거하고, 건조조건을 변화시킴으로써 기공부피를 증가시키는 것이 가능하였으며, Fast drying을 사용하여 점착방지제에 적합한 기공부피를 갖는 실리카 건조겔을 제조할 수 있었다.

Preparation of Porous Silica Gel Powders from Sodium Silicate

Gwang-il LIM, Young-gwan JEON and Kam-yong JANG

SSANGYONG RESEARCH CENTER

■ What is Porous Silica Gel ?

- Synthetic : high Purity
- Amorphous : high Reactivity
- Low density : high porosity
- Microsized : Various Particle size.

■ Application of microsized silica powder

- Anti-blocking Agent : Plastic film and sheet.
- Matting Agent : Paint
- Thickening and Adhesion Agent
  : Resin and Rubber
- Pharmaceuticals and Cosmetics
- Catalyst Support.

■ Manufacturing Process of Silica

- Solid State Process : cheap, used as filler
- Flame Process : no internal pore
- Liquid Phase Process : high purity
  - · Precipitation : no internal pore.
  - · Sol-Gel : network structure

■ Objectives of This Experiment

- Preparation of Porous Silica Gel Powder
  Used as Antiblocking and Matting agent.

- Observation of Gel Microstructure
  at Each Step of Process

- Aging Effect : pH, Temperature, Time

- Drying Effect : Fast Drying

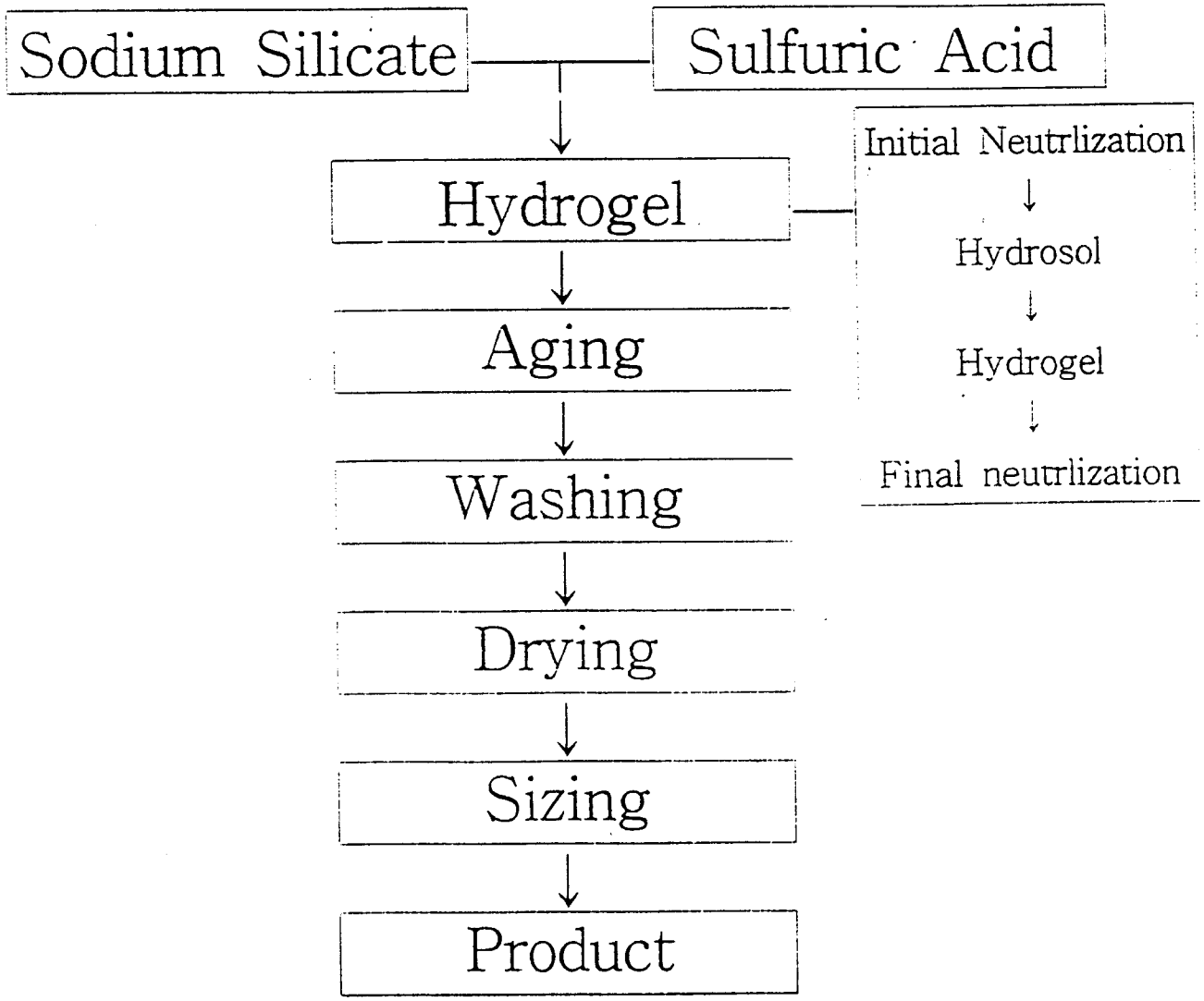


Fig.1. Procedure of Experiment

■ Reaction of Sodium Silicate and Sulfuric Acid

$Na_2SiO_3 + H_2O + H_2SO_4$

$\rightarrow Si(OH)_4 + Na_2SO_4$ ---(1)

■ Three Stages of Polymerization in Silica

① Polymerization of monomer to form particles

② Growth of Particles

③ Linking of Particles
→ Three dimensional gel network

Gel network

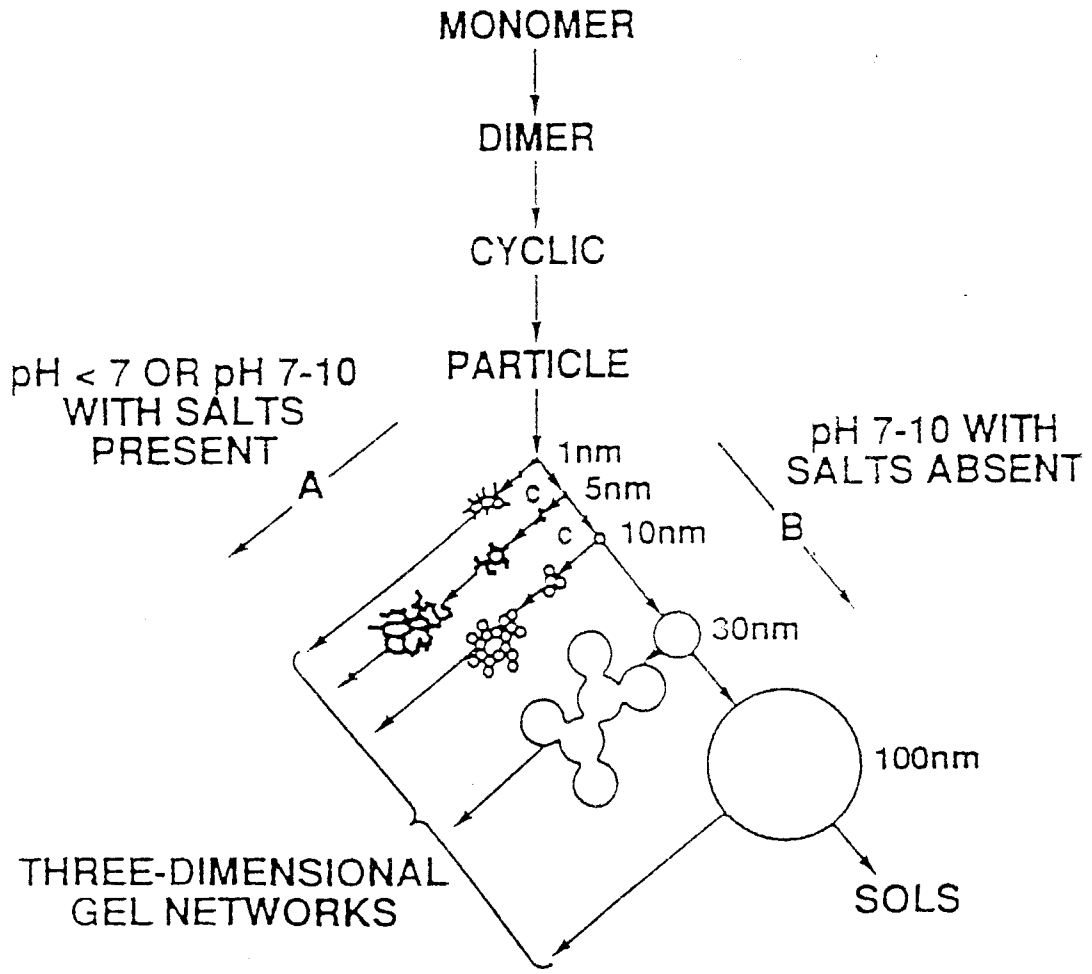


Fig.2. Polymerization behavior of aqueous silica

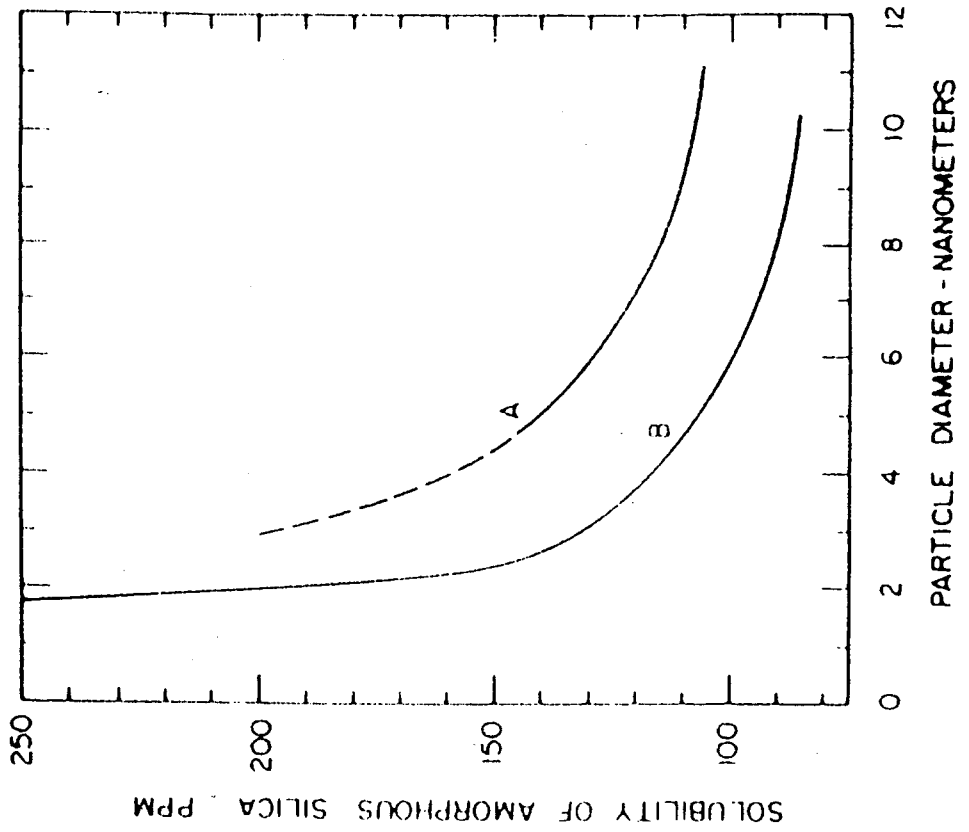


Fig.4. Solubility of Silica at (A) pH 8, (B) pH 2

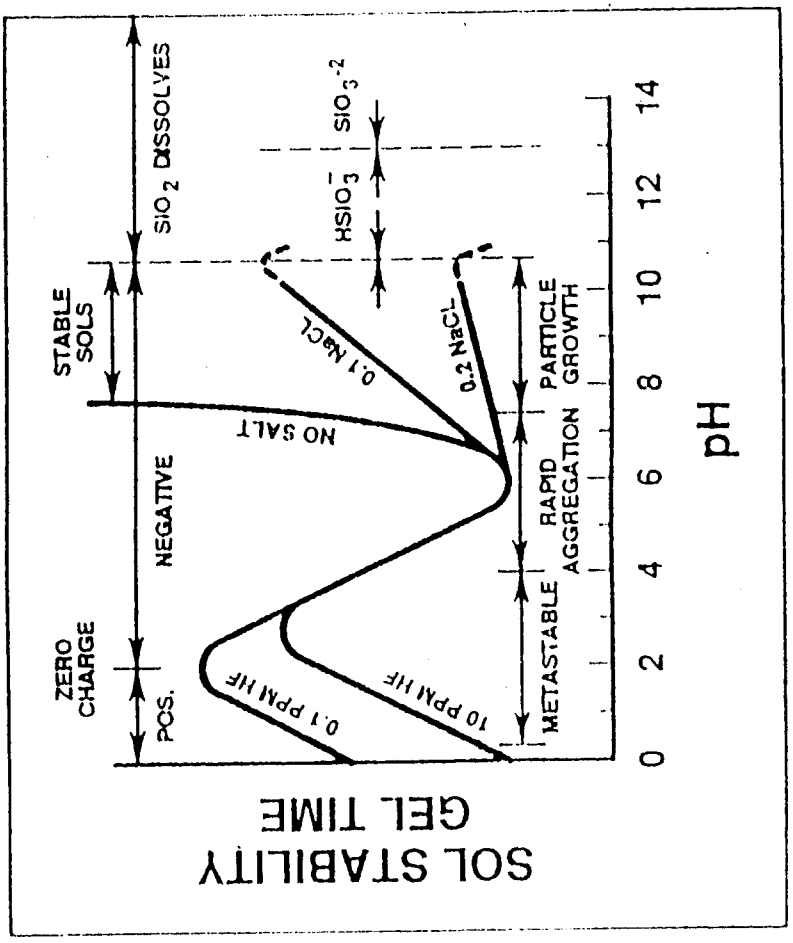


Fig.3. Effects of pH on Gel Time

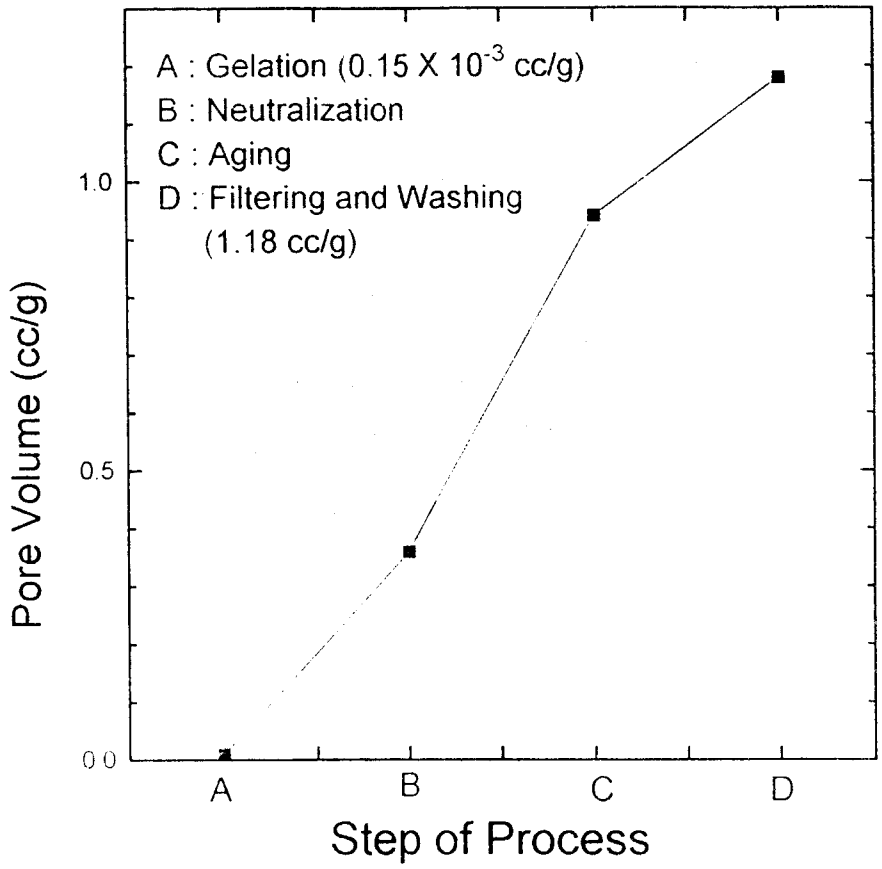
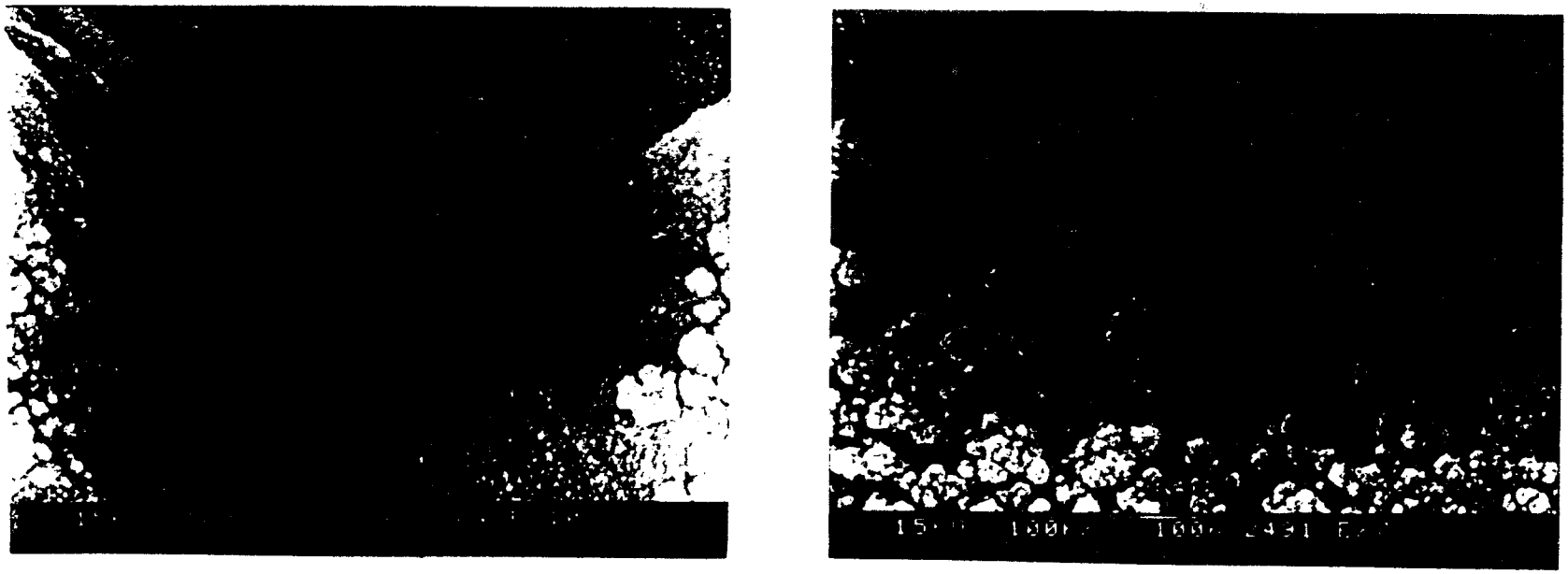


Fig. 5. Change of Pore Volume at each step



(A) (B)

Fig.6. SEM microstructures of Gels (A) unaged, (B) aged

■ Solubility of gel

$$S = S_o \exp(2\gamma_{SL} V_m / rR_g T) \quad \text{--- (2)}$$

S_o : Solubility of a Flat plate of the solid phase

γ_{SL} : Solid-liquid interfacial energy

V_m : molar volume of the solid

R_g : ideal gas constant

T : Temperature

r : radii of curvature

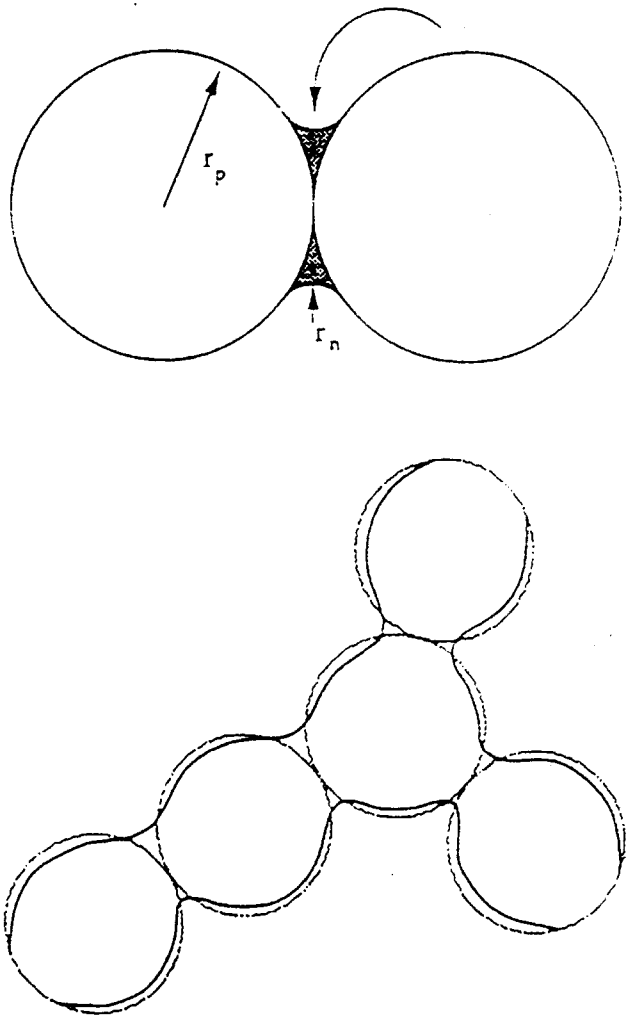


Fig.7. Ostwald ripening

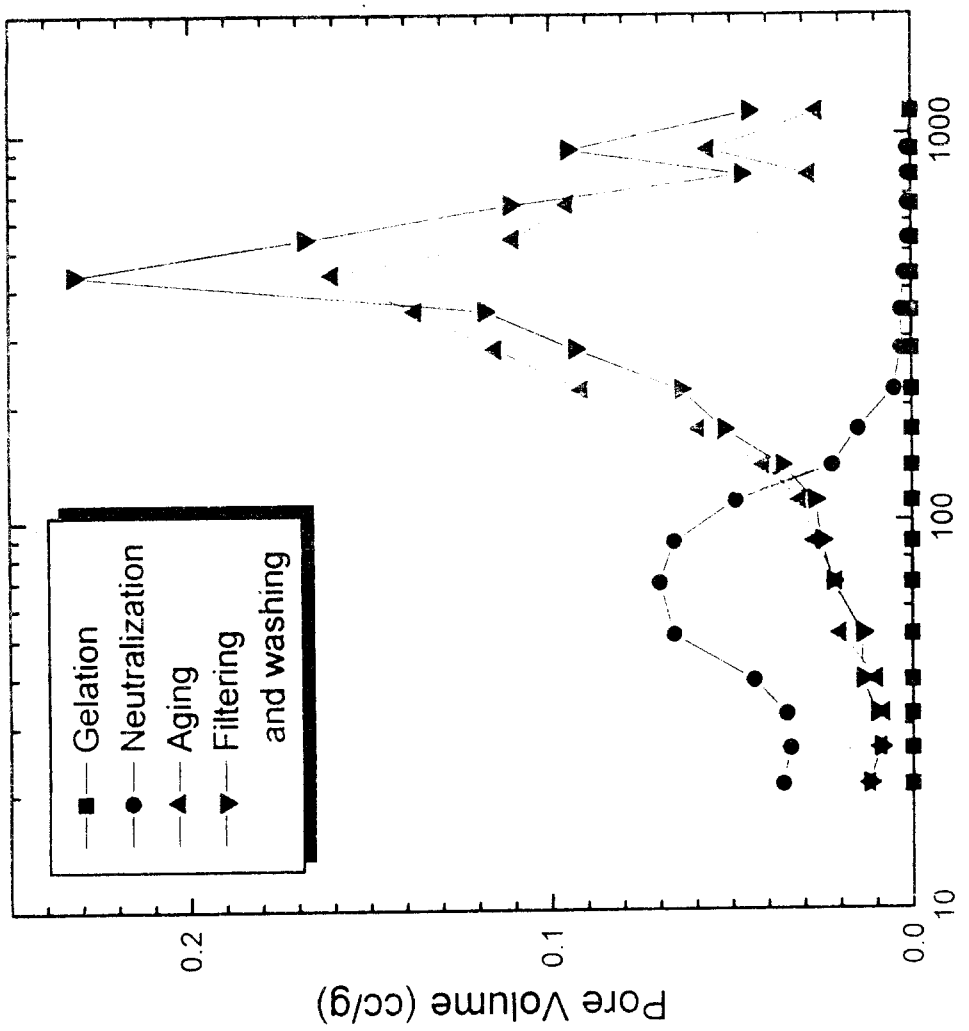


Fig.8. Pore Size Distributions of Gels at each step

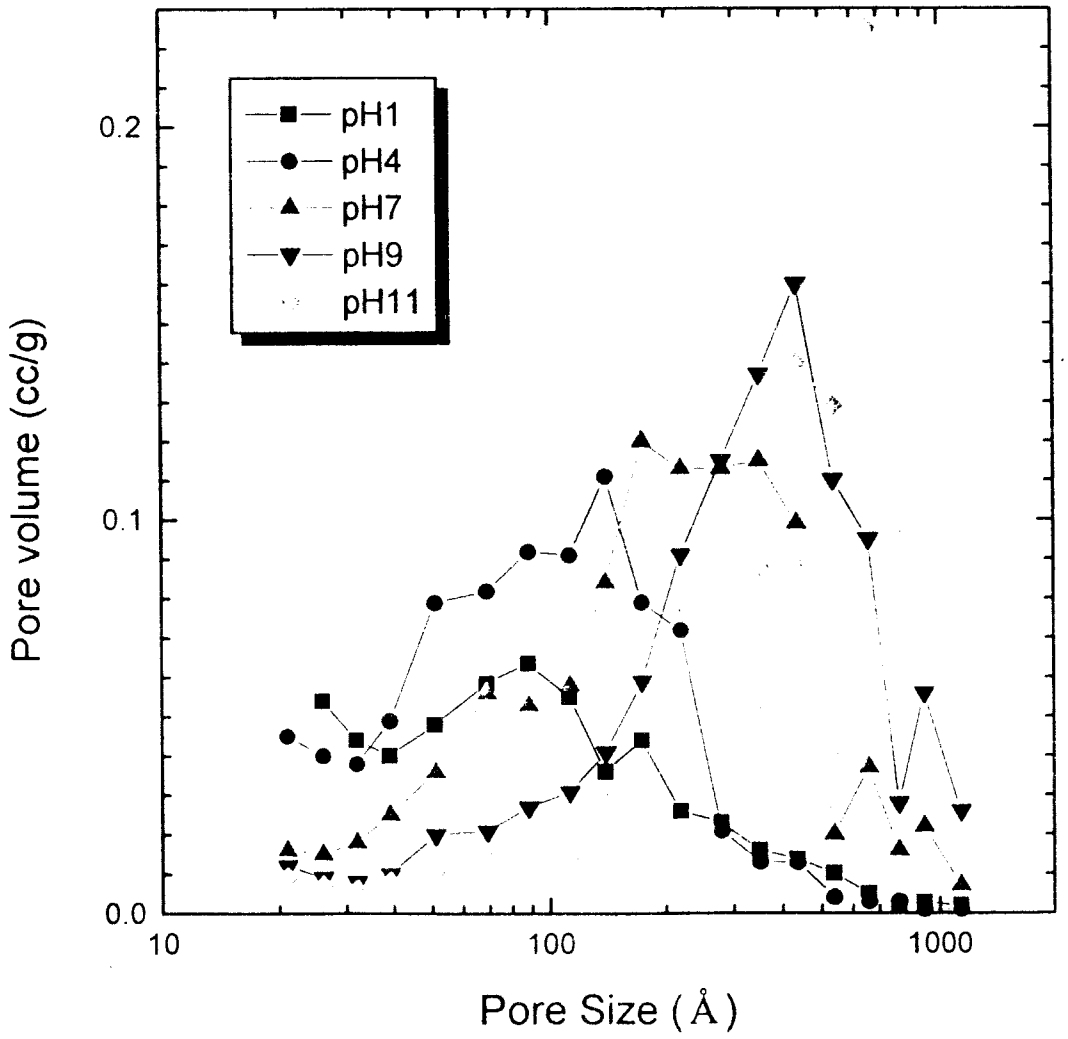


Fig.9. Pore Size Distributions of Gels Aged at each pH

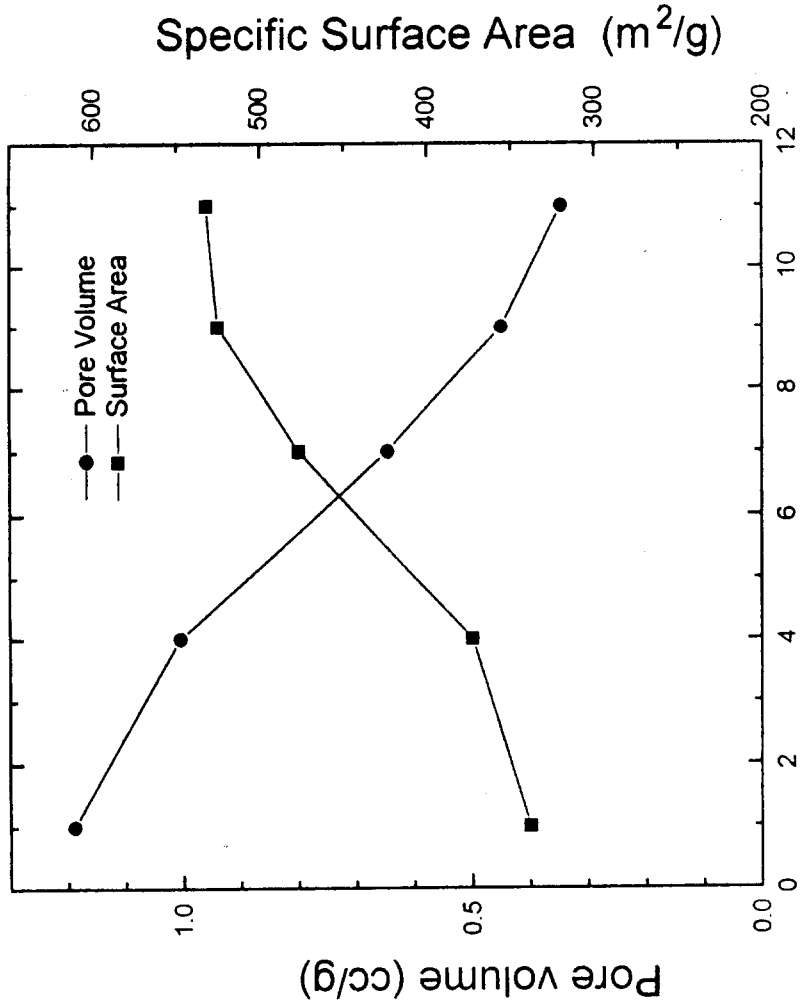
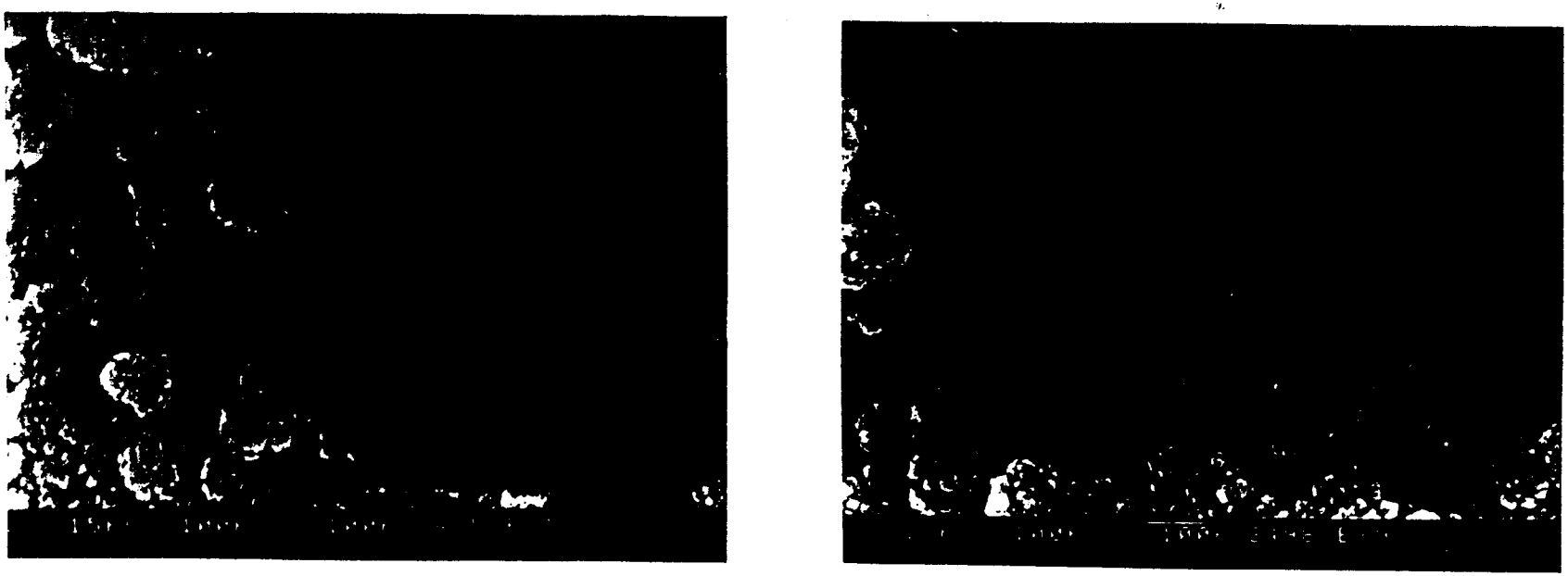


Fig.10. Pore Volume and Surface Area of Gel Aged



(A) (B)

Fig.11. SEM Microstructure of Gel Aged at (A) low pH, (B) high pH

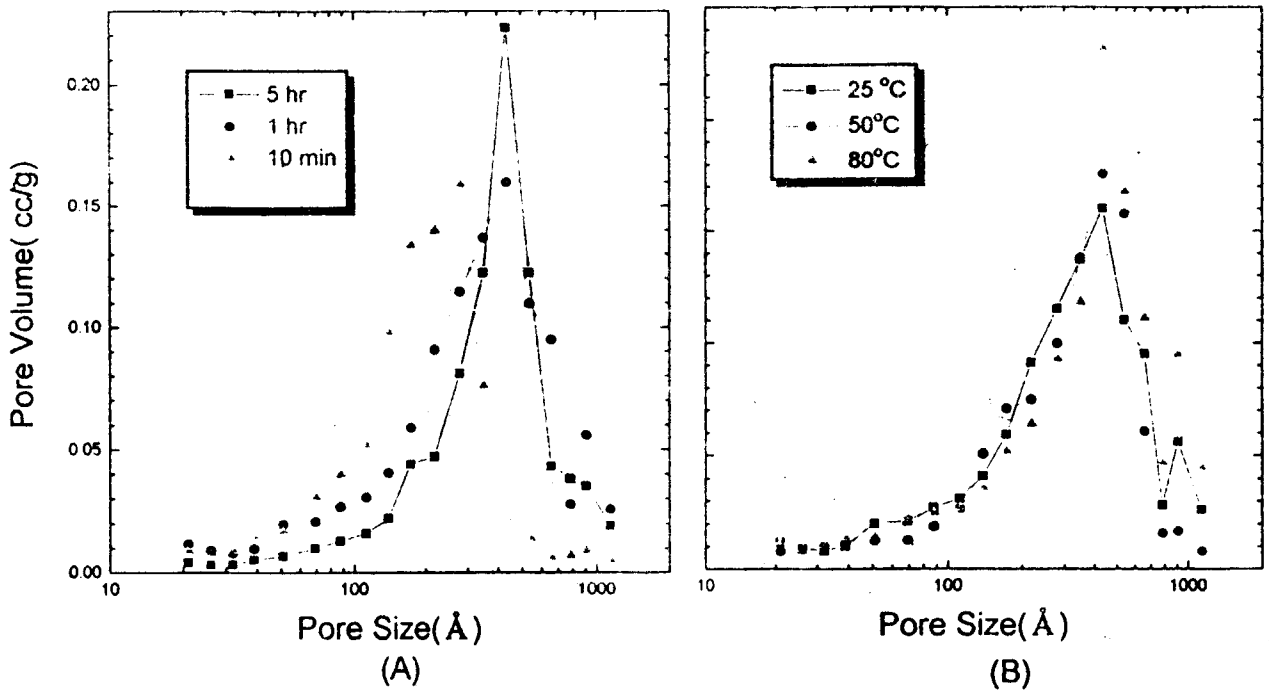


Fig.12. Pore size Distribution of Gels Aged at various (A) Time, (B) Temp.

■ Control of drying stress

- Aging : reinforcement of structure
- Chemical additives
- Supercritical drying
- Freeze drying
- Fast drying

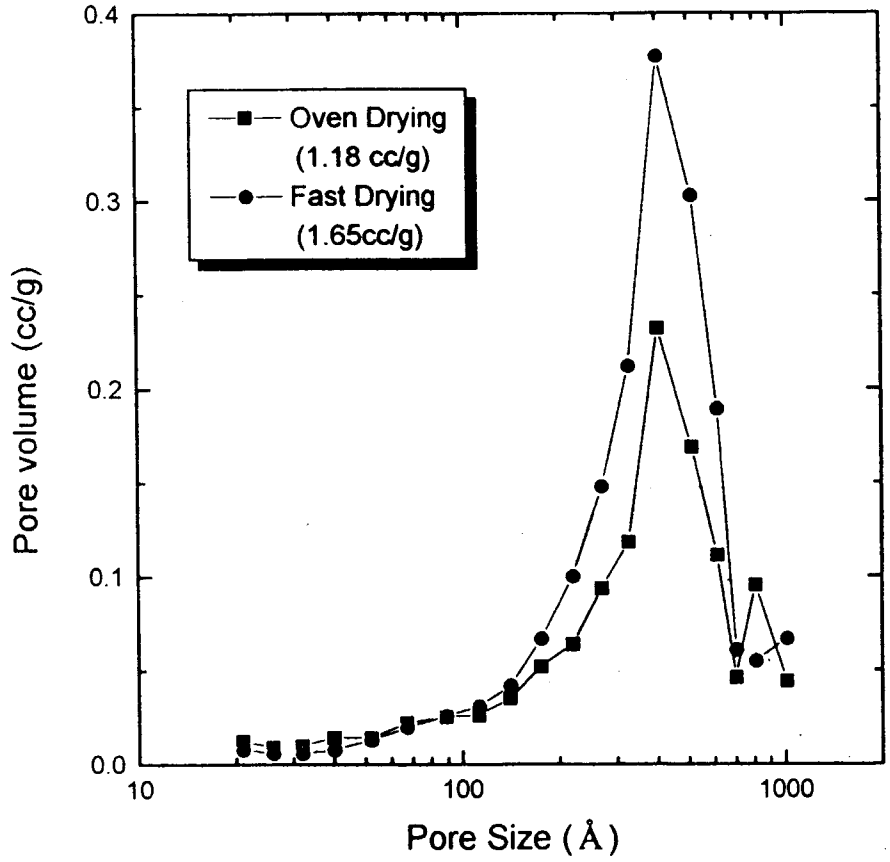


Fig.13. Pore Size Distributions of Gels Dried

Conclusion

- The microstucture of gel after gelation was dense with only a few pores, and the amount of pore volume increased during process

- Aging the alkaline slurry resulted in the increase of the size and volume of pore by Ostwald ripening.

- Aging had the biggest effect at high pH, and the variation of temperature and time also affected the increase in the amount of pore.

- Because the collapse of the network structure was prevented by fast drying, the amount of pore could be increased.