Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 29, No. 1 (2019) 12-18
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2019.29.1.012

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Synthesis of spherical SiO_2 using scaled-up ultrasonic pyrolysis process

Woo-kyu Kang, Ji-Hyeon Lee*, Jin-Ho Kim*, Kwang-Taek Hwang* and Gun-Eik Jang†

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea
**Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea*

(Received January 3, 2019)
(Revised January 8, 2019)
(Accepted January 20, 2019)

Abstract The spherical SiO_2 powders were synthesized by the scaled-up ultrasonic pyrolysis (USP). The aqueous SiO_2 sol, which contained 20~30 nm SiO_2 particles, was used as a precursor for the scaled-up USP. The effects of the USP operating conditions and precursor conditions were systematically investigated, including reaction temperature, gas flow rate, and the concentration of SiO_2 sol on the morphologies of synthesized SiO_2 particles. the synthesized SiO_2 particle showed a pseudo-crystal phase, spherical morphology, and a smooth surface. The size of the spherical SiO_2 particle decreased as both reaction temperature increased and precursor concentration decreased. In addition, the synthesized SiO_2 particle size was increased by increasing the gas flow rate. Lastly, the scaled-up USP was compared with the lab-scale USP based on the same process conditions. Due to a short retention time in the reaction tube during the USP process, the SiO_2 particle synthesized via the lab-scale USP showed a larger particle size.

Key words SiO_2, Ultrasonic pyrolysis, Scaled-up, SiO_2 sol, Spherical particle

스케일-업 된 초음파 분무 열분해 공정을 이용한 구형 SiO_2 분말 합성

강우규, 이지현*, 김진호*, 황광택*, 장건익†

충북대학교 충북대신소재공학과, 청주, 28644
*한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2019년 1월 3일 접수)
(2019년 1월 8일 심사완료)
(2019년 1월 20일 게재확정)

요 약 스케일업된 초음파 분무 열분해 공정을 이용하여 양산용 구형 SiO_2 분말을 합성하였다. 초음파 분무 열분해 공정에 사용된 전구체는 20 nm에서 30 nm의 SiO_2 입자를 포함한 수계 SiO_2 졸을 사용하였다. 초음파 분무 열분해 공정의 구동 조건과 전구체 조건의 변화가 합성된 SiO_2 입자에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응 온도, 운반 기체 공급 속도 그리고 전구체인 수계 SiO_2 졸의 농도를 조절하였다. 합성된 SiO_2 입자는 공통적으로 반비정질상, 구 형태의 매끄러운 표면을 나타내었다. 구형 SiO_2 입자의 크기는 반응 온도가 증가 또는 전구체 농도가 감소함에 따라 감소하였다. 또한 운반 기체 공급 속도가 증가할수록 합성된 SiO_2 입자의 크기는 증가하였다. 스케일업 규모와 실험실 규모의 초음파 분무 열분해 공정의 차이점을 비교하였고, 반응관 내부 체류시간이 상대적으로 짧은 실험실 규모의 초음파 분무 열분해 공정에서 합성된 SiO_2 입자가 상대적으로 큰 입도를 나타내었다.

1. 서 론

SiO_2(Silicon oxide)는 뛰어난 전기 전도도, 낮은 열팽창 계수 그리고 높은 열전도의 특성으로 인하여 세라믹 산업에 있어 가장 중요한 고기능성 무기 재료 중 하나이다. 또한 구 형상의 재료는 형상에서 나타나는 높은 흐름성, 충진 밀도 그리고 매끄러운 표면으로 인한 높은 내마모성을 가진다. 이러한 장점들을 결합한 구형의 SiO_2 분말은 화학 촉매, 세라믹, 제약, 화장품, 안료, 전자부품, 기계 재료 등 여러 산업 분야에서 적용이 가능하다[1-5].

구형의 분말을 합성하는 방법으로는 응축법(condensation)[6], 침전법(precipitation)[7], 주형법(templet method)[8], 졸-겔(sol-gel)법[9], 초음파 분무 열분해(ultrasonic pyrolysis, USP)법[10] 등이 있다. 이러한 합성 방법들 중에도 초음파 분무 열분해법은 공정이 간단하고 경제적인 측면에서

†Corresponding author
E-mail: gejang@chungbuk.ac.kr

www.kci.go.kr

도 많은 장점을 가지고 있는 합성 공정이다. 초음파 분무 열분해법은 초음파를 이용하여 적정 농도의 전구체 용액을 미세하게 액적화하고, 이를 운반 기체(carrier gas)를 이용하여 수직 또는 수평의 관형 반응로로 이송시킨다. 이 후 반응로에서의 모든 반응은 초음파로부터 생성된 미세 액적 내부에서만 일어나 미세 액적 하나하나가 미소반응기(microreactor) 역할을 수행한다. 반응로를 거쳐 반응이 완료된 입자들은 반응 전의 액적이 가지고 있던 구형 형상을 그대로 유지한다. 이러한 초음파 분무 열분해 공정은 기존의 고상 반응 공정과 비교하여 분말 혼합(mixing)과 하소(calcination) 공정 및 합성 분말의 분쇄를 통한 분말 미세화 공정 등과 같은 중간 공정들을 생략할 수 있기 때문에 공정 간소화가 가능하다. 또한 원료 및 공정 조건 변수 조절을 통한 최종 합성물의 특성 제어가 용이하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 장점을 가지고 있다[11, 12].

생산공정에서의 스케일업(scale-up)은 실험 과정에서 밝혀낸 상업적으로 유용한 물질을 대량으로 생산하기 위해 공정의 규모를 실험실(lab. scale)에서 양산(commercial scale)로 키우는 엔지니어링 과정 중 하나이다. 스케일업 규모와 실험실 규모의 설비 사이에는 상대적으로 규모가 작은 실험실 설비와 스케일업 과정을 거친 큰 규모의 양산 설비에서 나타나는 열과 물질 전달 거동의 차이가 있다. 뿐만 아니라 마이크로 입자, 나노 입자와 같이 크기가 작은 입자일수록 열과 물질 전달 차이에 더 민감하게 반응한다. 이러한 이유 때문에 스케일업 과정의 난이도는 생산품의 크기가 작아질수록 그 난이도가 증가한다[13].

본 논문에서는 스케일업된 초음파 분무열분해 장비를 이용하여 수계 SiO_2 sol로부터 구형의 SiO_2 분말을 합성하였다. 전구체의 농도, 반응온도, 운반 기체의 유량과 같은 공정 변수가 구형 SiO_2 분말의 결정구조, 입도, 비표면적, 미세구조에 미치는 영향에 대해 체계적으로 조사하였다. 또한 실험실 설비와 양산 설비의 차이점에 대해서도 비교하여 고찰하였다.

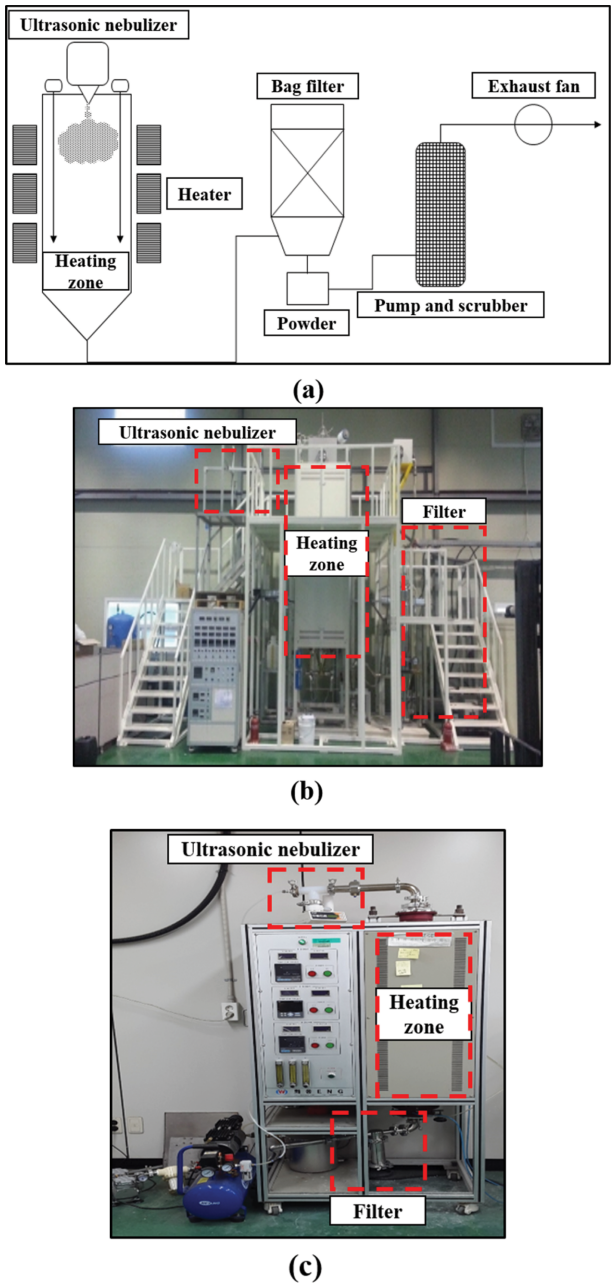

Fig. 1. (a) Schematic diagram, (b) photo image of scaled-up ultrasonic pyrolysis system and (c) lab scale ultrasonic pyrolysis system.

2. 실험 방법

초음파 분무 열분해 반응을 이용한 구형 SiO_2 입자의 합성에 사용된 전구체는 tetraethylorthosilicate(TEOS)로부터 제조된 수계 SiO_2 sol(Ranco, pH = 4.06)이 사용되었다. SiO_2 sol 전구체와 증류수를 혼합하여 SiO_2 전구체의 농도를 10~20 wt% 범위로 조절하였다.

Fig. 1은 구형 SiO_2 입자의 합성을 위한 양산형 초음파 분무 열분해 장치의 개략도이다. 초음파 분무 열분해 장치는 크게 전구체를 미세 액적으로 전환하는 초음파 액적분무기(ultrasonic nebulizer), 미세 액적의 열분해 반응이 진행되는 전기로 열분해 반응관, 합성된 분말이 포집되는 분말 포집부 그리고 운반 기체를 배출하는 배출부로 구성되어 있다. 양산형 초음파 분무 열분해 장치의 반응관에는 내경 192 mm, 길이 2300 mm의 석영(quartz)관을 사용하였다. 전구체 SiO_2 sol의 미세 액적화를 위해 2.4 MHz의 초음파 진동자 3개를 설치한 초음파 분무 장치를 제작하여 사용하였다. 초음파 액적 분무기에서 미세 액적화된 분무 액적을 열분해 반응관으로 운반

www.kci.go.kr

하기 위해 공기를 운반 기체로 사용하였고, 열분해 반응기에서 합성된 구형 SiO_2 입자를 폴리아미드(polyamide) 섬유로 제작된 백필터(bag filter)를 이용하여 포집하였다. 비교 실험을 위해 사용한 실험실 규모의 초음파 분무 열분해 장비의 반응관에는 내경 60 mm, 길이 1300 mm의 석영관을 사용하였고, 전구체의 미세 액적화를 위해 2.4 MHz의 초음파 진동자 1개가 설치된 초음파 액적 분무기(241 PGT particle generator, Sonaer ultrasonics)를 사용하였다.

SiO_2 sol 전구체 내에 분포하고 있는 SiO_2 입자 형상은 투과전자 현미경(transmission electron microscope, TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin)을 이용하여 관찰하였다. 합성된 구형 SiO_2 입자의 형상과 입도 분석에는 주사전사현미경(scanning electron microscope, SEM, Jeol, JSM-6390)과 입도분석기(particle size analyzer, PSA, Horiba, LA-950V2)를 각각 사용하였다. 구형 SiO_2 결정구조 분석에는 X-선 회절기(x-ray diffractometer, XRD, Rigaku, D-Max 2500)를 사용하였고, 비표면적 분석에는 BET(Tristar II, Micromeritics)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 SiO_2 sol을 전구체로 사용하여 초음파 분무 열분해 공정을 진행하였다. Fig. 2는 전구체인 SiO_2 sol 내에 분산상으로 존재하고 있는 SiO_2 입자의 TEM 사진이다. SiO_2 sol 내에 분산되어 있는 SiO_2 입자는 약 15~30 nm의 크기와 타원 형상을 보였다.

초음파 분무 열분해 반응 온도가 구형 SiO_2 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 20 wt% 농도의 SiO_2 sol에 운반 기체의 공급 속도를 30 L/min으로 고정하고 반응 온도를 각각 600°C, 700°C로 설정하여 합성을 진행하였다. Fig. 3은 각기 다른 반응온도에서 합성된 SiO_2 분말의 XRD 분석 결과이다. 합성 온도 600°C, 700°C

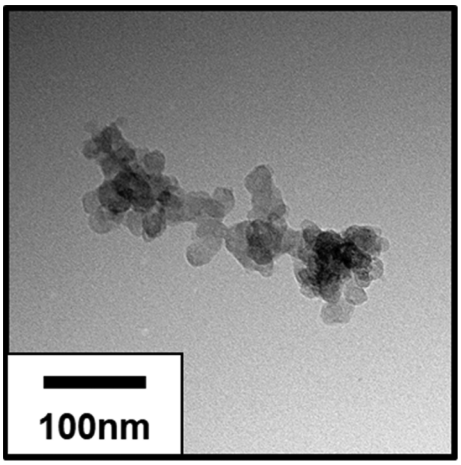

Fig. 2. TEM image of SiO_2 precursor for ultrasonic pyrolysis.

에서 모두 SiO_2 결정화가 이루어지기 전의 반비정질상(pseudo-crystal phase) 이 관찰되었다. 이러한 입자의 경우 Scherrer 공식을 이용한 SiO_2 합성 분말의 결정립 크기(crystallite size) 계산이 가능하며, 600°C에서 12.80 Å, 700°C에서 13.25 Å으로 각각 측정되었다[14]. Fig. 4는 반응온도 변화에 따른 구형 SiO_2 분말의 SEM 분석 결과이다. 모든 반응 온도 조건에서 수백 nm 대에서 수 μm 크기 범위의 입자 크기, 매끄러운 표면, 그리고 진구에 가까운 형태를 가진 SiO_2 입자가 관찰되었다. Fig. 5은 각 반응온도에서 합성된 구형 SiO_2의 입도 분포 결과이다. 반응온도 600°C와 700°C 모두 단정곡선(monomodal curve)의 형태의 입도 분포를 보였으며, 평균 입도는 각각 3.15 μm와 2.87 μm로 분석되었다. 초음파 분무 열분해 반응 온도에 따른 구형 SiO_2의 비표면적 변화는 600°C에서 52.24 m^2/g, 700°C에서 45.86 m^2/g인 것으로 측정되었다. 반응 온도가 증가할수록 초음파 분무 열분해 공정으로 합성된 SiO_2 입자의 결정 크기는 증가하였고, 평균 입도 그리고 비표면적이 감소하였다. 초음파 분무 열분해 공정에서는 초음파로 생성된 미세 액적은 그

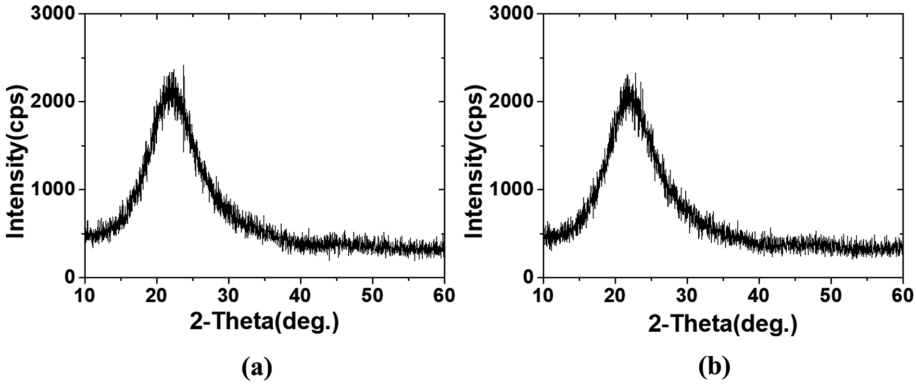

Fig. 3. XRD patterns of synthesized SiO_2 (20 wt%) at (a) 600°C and (b) 700°C.

www.kci.go.kr

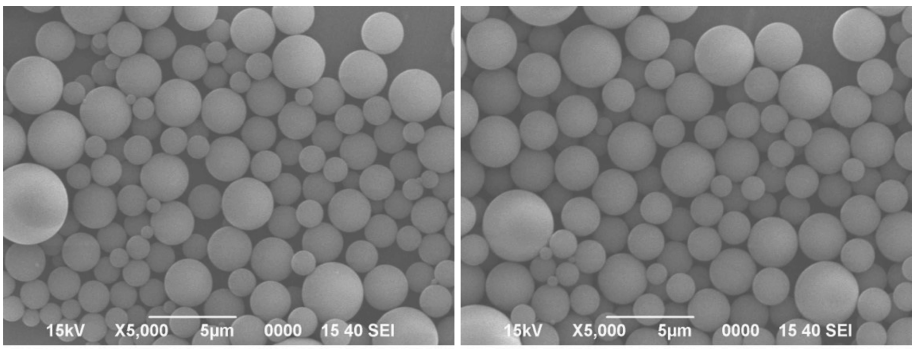

Fig. 4. SEM images of synthesized SiO_2 (20 wt%) at (a) 600°C and (b) 700°C.

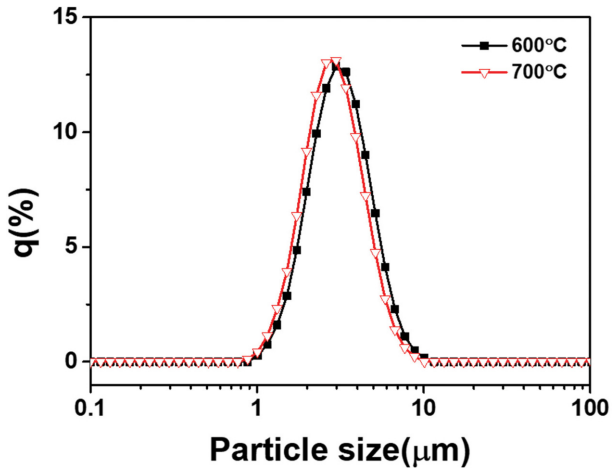

Fig. 5. Particle size distributions of synthesized SiO_2 (20 wt%) at 600°C and 700°C.

하나하나가 독립된 미세 반응기 역할을 수행한다[15]. 미세 액적들은 서로 독립되어 있기 때문에 합성 공정 사이에 외부로부터 공급되는 물질이 없다. 따라서 반응 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하고 입도가 감소하는 현상은 미세 액적으로부터 합성된 입자 내의 결정립 성장으로 인해 나타난 현상으로 볼 수 있다. 반응 온도가 증가함에 따라 합성된 입자의 평균 입도와 비표면적의 감소한 것은 결정립 성장에 따라 결정립 사이의 공극 해소에 의한 결과로 판단된다.

초음파 분무 열분해 반응에서 사용되는 전구체의 고형분 농도의 변화가 합성된 구형 SiO_2에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 반응에 사용된 전구체의 농도는 각각 10 wt%와 20 wt%였고, 반응 온도와 운반 기체 공급 속도는 700°C와 30 L/min로 각각 고정하였다. Fig. 6은 전구체 농도 변화에 따른 SiO_2 형상 변화의 SEM 관찰 결과이다. 전구체 농도를 10 wt%, 20 wt%로 조절하여 합성한 SiO_2 입자는 모두 수백 nm 대에서 수 μm 크기 범위의 매끄러운 표면을 가진 구형의 SiO_2 입자가 관찰되었다. Fig. 7은 전구체의 농도에 따른 SiO_2 입자의 입도 분포 결과이다. 전구체 농도 10 wt%와 20 wt% 두가지 조건 모두 단정 곡선의 입도 분포를 보였으며, 평균 입도는 2.47 μm와 3.15 μm로 각각 확인되었다. 전구체 농도에 따른 SiO_2 입자의 비표면적은 10 wt%에서 41.47 m^2/g 그리고 20 wt%에서는 45.86 m^2/g로 측정되었다. 초음파 분무 열분해 공정에서 전구체의 농도가 낮아질수록 합성된 SiO_2 입자의 크기와 비표면적이 감소하는 결과

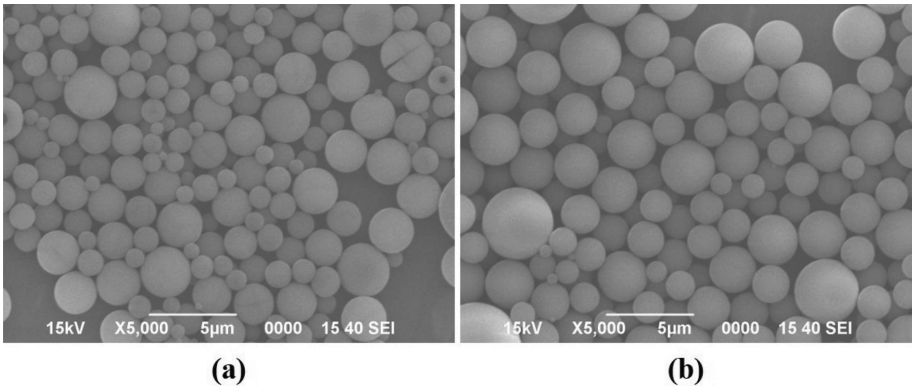

Fig. 6. SEM images of synthesized SiO_2 with various concentration of (a) 10 wt% and (b) 20 wt% at 700°C.

www.kci.go.kr

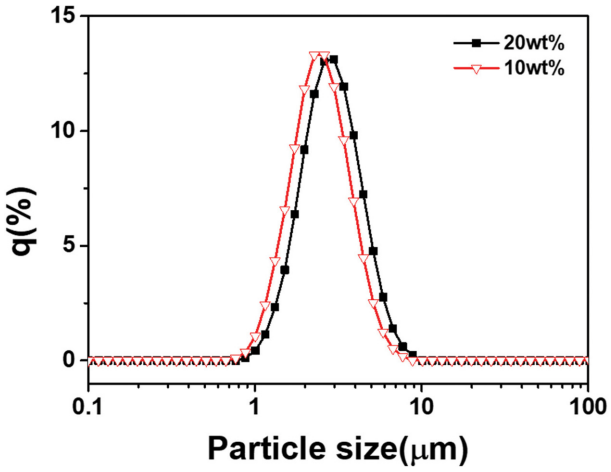

Fig. 7. Particle size distributions of synthesized SiO_2 with various concentration of 10 wt% and (b) 20 wt% at 700°C.

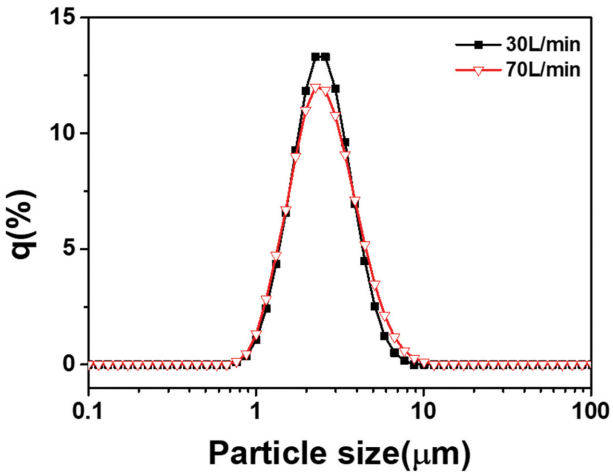

Fig. 9. Particle size distributions of synthesized SiO_2 with various flow rate of (a) 30 L/min and (b) 70 L/min at 700°C.

를 나타내었다. 초음파 분무 열분해 반응으로 합성된 입자는 초음파로 생성된 미세 액적으로부터 외부의 물질 공급없이 구형 입자로 성장한다. 이러한 조건에서는 미세 액적 내에 존재하는 고형분의 함량이 입자 성장에 사용되는 물질의 전부라고 할 수 있다. 그리고 Lee 등이 lab scale USP를 이용하여 구형 SiO_2를 합성한 연구에 따르면 합성된 SiO_2 입자는 나노 사이즈의 미세한 1차 입자들이 모여 구형의 SiO_2 입자를 구성한다고 하였다 [16]. 이 사실들을 종합해 보면 입자 형성에 사용되는 물질의 양이 상대적으로 적은 10 wt%의 전구체 농도로부터 합성된 입자가 20 wt%의 전구체 농도로부터 합성된 입자 보다 적은 개수의 1차 입자로 구성되어 있다고 판단할 수 있다. 또한, 최종 입자가 상대적으로 적은 개수의 1차 입자로 구성되어 있기 때문에1차 입자들 사이의 공극 개수도 상대적으로 적게 존재한다고 할 수 있다. 따라서 10 wt%의 전구체 농도로부터 합성된 SiO_2 입자가 20 wt%의 전구체 농도로부터 합성된 SiO_2 입자보다 상대적으로 낮은 입도와 낮은 비표면적을 보이는 것으로 판단된다.

초음파로 인해 생성된 전구체의 미세 액적을 이송하는 운반 기체의 공급 속도를 조절하여 합성되는 SiO_2 입자에 미치는 영향에 대해서 확인하였다. 반응 온도는 700°C, 전구체의 농도는 10 wt%로 고정되었고, 운반 기체의 공급 속도는 각각 30 L/min과 70 L/min으로 조절되었다. Fig. 8는 운반 기체의 공급 속도에 따른 SiO_2 입자의 SEM 결과이다. 운반 기체의 공급 속도에 관계 없이 합성된 SiO_2 입자는 모두 수백 nm 대에서 수 μm 크기 범위의 매끄러운 표면을 가진 구형의 SiO_2 입자가 합성된 것이 관찰되었다. 이러한 SiO_2 입자 형상의 경향성은 모든 조건에서 공통적으로 나타났다. Fig. 9는 운반 기체의 공급 속도 별로 합성된 SiO_2 입자의 입도 분포 결과이다. 운반 기체의 공급 속도와 관계없이 30 L/min과 70 L/min 두가지 조건 모두 단정 곡선의 입도 분포를 보였으며, 평균 입도는 각각, 2.47 μm와 2.59 μm로 약간 증가하였다. 운반 기체의 공급 속도 변화에 따른 비표면적은 30 L/min과 70 L/min에서 각각 41.47 m^2/g, 58.29

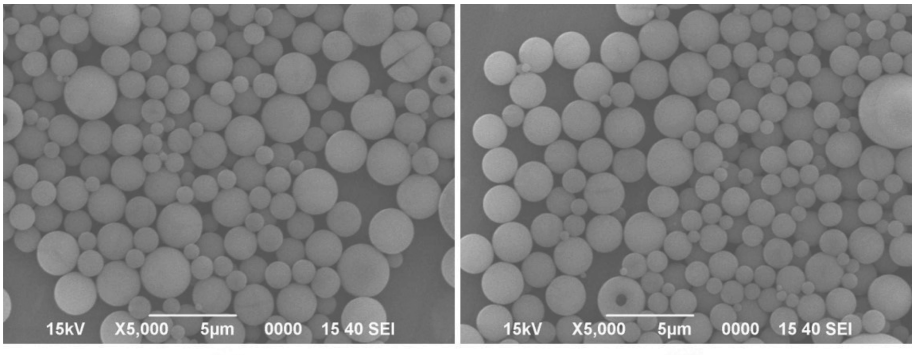

Fig. 8. SEM images of synthesized SiO_2 with various flow rate of (a) 30 L/min and (b) 70 L/min at 700°C.

www.kci.go.kr

m^2/g로 측정되었다. 결과적으로 운반 기체의 공급 속도가 증가함에 따라 평균 입도와 비표면적이 증가하였다. 운반 기체 공급 속도가 조절됨에 따라 합성된 입자의 크기가 달라졌는데, 이는 운반 기체 공급 속도가 초음파에 의해 생성되는 미세 액적의 크기에 영향을 미쳤다고 생각할 수도 있다. 하지만 Bogovic 등은 앞선 연구에서 USP 공정에서는 운반 기체의 공급 속도가 미세 액적의 크기에 유효한 영향을 미치지 않는다고 보고하였다[17]. 운반 기체의 공급 속도가 미세 액적의 크기에 유효한 영향을 미치지 않았다면 미세 액적의 반응로 내 체류 시간에 대해 고려해 볼 수 있다. 반응로 내부에서의 기체 이동 속도(flow velocity)는 30 L/min의 운반 기체 공급 속도에서 17.28 mm/s, 70 L/min 에서는 40.32 mm/s 로 나타난다. 이러한 사실로 보아 운반 기체의 공급 속도가 증가함에 따라 미세 액적이 반응로 내에서 체류하는 시간이 감소하였다는 것을 짐작할 수 있다. 따라서 미세 액적의 체류시간 감소로 SiO_2 입자의 치밀화가 상대적으로 적게 진행되었고, 70 L/min의 운반 기체 공급 속도에서 합성된 SiO_2 입자의 크기가 상대적으로 크게 나타난 것으로 판단하였다. 이 결과는 앞서 Taniguchi 등이 USP를 이용하여 $LiMn_2O_4$를 합성한 실험에서 운반 기체의 공급 속도를 조절했을 때의 결과와도 일치한다[18].

스케일업과 실험실 규모의 초음파 분무 열분해 공정 사이의 차이점을 알아보기 위해 스케일업된 초음파 분무 열분해 공정에서 가장 작은 평균입도를 보인 반응온도 700°C, 전구체 농도 10 wt%, 운반 기체 공급속도 30 L/min 조건과 동일한 조건에서 실험실 규모의 초음파 분무 열분해 공정을 진행하였다. 그러나 실험실 공정과 스케일업 공정에 사용된 반응관의 크기가 다르므로 반응관 내 흐르는 운반 기체의 유속을 스케일업 공정과 동일하게(약 17 mm/s) 맞추기 위해 실험실 공정에서의 운반 기체 공급 속도를 3 L/min으로 설정하였다. Fig. 10은 실험실 공정에서 합성된 SiO_2 입자의 XRD, 입도 분포, SEM 결과이다. 결정구조의 경우 스케일업 공정과 마찬가지로 반비정질상을 나타내었고, 분말 형상 또한 매끄러운 표면을 가진 구형상인것으로 관찰되었다. 입도 분석 결과에서는 단정 곡선의 입도 분포를 보였으며, 평균 입도는 2.56 μm를 보였다. 동일한 조건의 스케일업 공정에서 합성된 SiO_2 입자의 평균 입도가 2.47 μm였다. 이러한 결과에서 실험실 공정의 SiO_2 입자가 스케일업 공정의 SiO_2 입자에 비해 평균 입도가 크다는 것을 알 수 있는데, 이는 반응관의 길이 차에 의한 것으로 보인다. 스케일업 공정에 사용된 반응관의 길이는 2300 mm이고, 실험실 공정에 사용된 반응관의 길이는 1300 mm이다. 두 반응관 내부에 흐르는 운반 기체의 유속이 같은 속도라는 사실을 미루어 볼 때, 실험실 공정에서의 반응관내 미세 액적의 체류시간이 상대적으로 짧다는 것을 알 수 있다. 미세 액적의 반응관 내부 체류시간이 상대적으로 짧기 때문에 치밀화 정도가 상대적으로 낮아지게 되고 결과적으로 스케일업 공정에서 합성된 SiO_2 입자보다 큰 입도를 나타냈다고 판단할 수 있다.

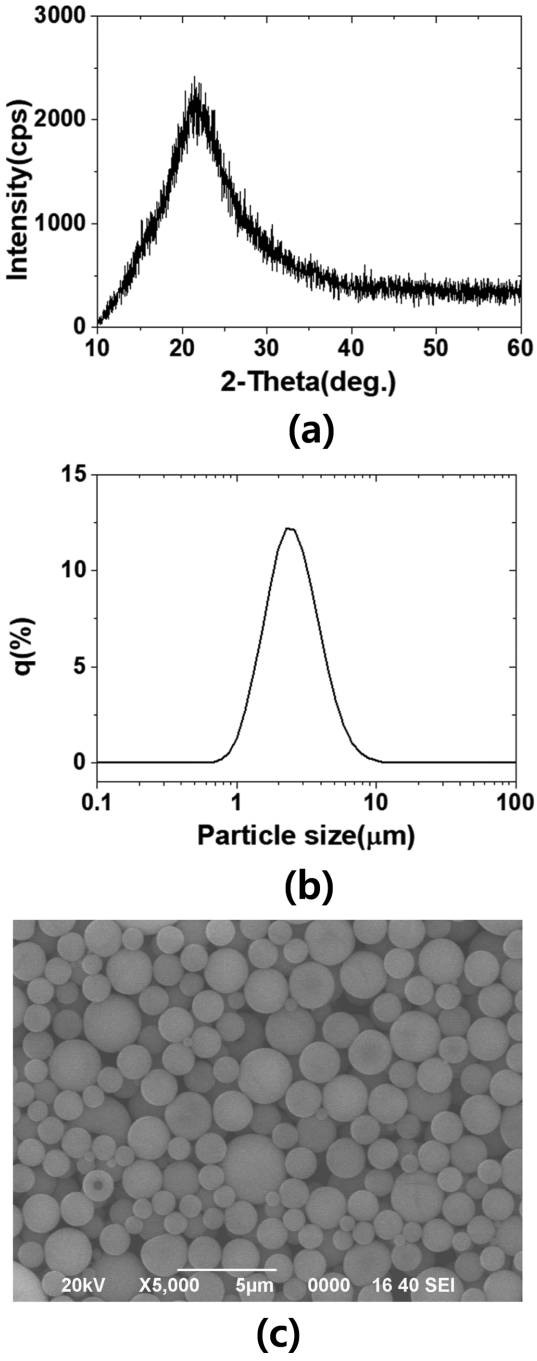

Fig. 10. XRD pattern, particle size distribution and SEM image of synthesized SiO_2 via lab scale ultrasonic pyrolysis (reaction temperature; 700°C, concentration of precursor; 10 wt%, gas flow rate; 3 L/min).

SiO_2 구형 입자의 합성을 위해 초음파 분무 열분해 공정을 사용하였는데 실험실에서 얻어진 결과를 바탕으로 스케일업이 가능하였다. 이는 실험실 조건을 최대한 스

www.kci.go.kr

케일업에서 적용하게 되면 구형 입자의 대량생산이 가능하게 됨으로써 구형의 입자를 요구하는 여러 산업분야에 응용이 가능하게 될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 초음파 분무 열분해 공정을 이용하여 SiO_2 sol 전구체로부터 SiO_2 입자를 합성하였다. 반응온도, 전구체 농도, 운반 기체 공급 속도와 같은 초음파 분무 열분해 공정 조건이 SiO_2 입자에 미치는 영향에 대해서 체계적으로 연구하였다. 초음파 분무 열분해 공정으로 합성된 SiO_2의 결정구조는 모두 반비정질상인 것으로 나타났으며, 매끄러운 표면을 가지는 완전한 구형의 형상을 보였다. 초음파 분무 열분해 공정의 반응온도를 증가시킬 시 구형 SiO_2 입자의 크기는 600°C에서 12.80 Å, 700°C에서 13.25 Å로 각각 증가하였고 치밀화로 인한 평균 입도는 600°C에서 3.15 μm, 700°C에서 2.87 μm로 감소하였다. 또한 초음파 분무 열분해 공정에서 전구체로 사용된 SiO_2 sol의 농도가 감소함에 따라 합성된 SiO_2 입자의 평균 입도도 20 wt%에서3.15 μm, 10 wt%에서 2.47 μm로 감소하였다. 스케일업 공정과 실험실 공정 사이의 차이점을 분석한 결과, 같은 공정 조건(반응온도 700°C, 전구체 농도 10 wt%, 운반 기체 공급 속도 30 L/min)일 경우 스케일업 공정에 비해 실험실 공정에서 상대적으로 큰 입자가 합성(스케일업에서 2.87 μm, 실험실에서 2.56 μm)되어, 이는 두 공정에서 사용된 각각의 반응관 크기에서 오는 미세 액적의 체류시간 차이에서 오는 결과라고 판단 할 수 있었다.

References

[1] T. Jesionowski, “Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium”, Powder. Tech. 127 (2002) 56.

[2] T. Jesionowski, “Synthesis and characterization of spherical silica precipitated via emulsion route”, J. Mater. Process. Tech. 203 (2008) 121.

[3] S.H. Cho, S.Y. Park, C.S. Kim, P.P. Choi and J.K. Park, “Stabilization of monodispersed spherical silica particles and their alignment with reduced crack density”, Colloids. Surf., A. 44 (2014) 354.

[4] Y. Sheng, J. Zou, B. Li and M. Tu, “Preparation of spherical microfine silicon powder”, J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed. 23 (2008) 440.

[5] K.S. Kim, S.S. Kim, S.K. Kim, J.K. Kim and W.S. Kim, “Influence of reaction conditions on SiO_2 supersaturation and particle size in TEOS sol precipitation”, J. Kor. Inst. Chem. Eng. 38 (2000) 817.

[6] A. Katiyar, S. Yadav, P.G. Smirniotis and N.G. Pinto, “Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules”, J. Chromatogr. A. 1122 (2006) 13.

[7] J. Šubrt, V. Štengl, S. Bakardjieva and L. Szatmary, “Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea”, Powder. Technol. 169 (2006) 33.

[8] A.B.D. Nandiyanto, S.G. Kim, F. Iskandar and K. Okuyama, “Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters”, Microporous Mesoporous Mater. 120 (2009) 447.

[9] T. Ogi, A.B.D. Nandiyanto, W.N. Wang, F. Iskandar and K. Okuyama, “Direct synthesis of spherical YAG : Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea”, Chem. Eng. J. 210 (2012) 461.

[10] T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, “Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques”, J. Mater. Sci. 21 (1986) 3698.

[11] B.S. Bae, S.J. Jung, B. Lee, C.K. Moon and H.L. Choi, “Synthesis and characterization of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ powders by ultrasonic spray pyrolysis method”, J. Ocean. Eng. Tech. 24 (2010) 86.

[12] Y.C. Kang, K.Y. Jung and S.B. Park, “Preparation of fluorescence particles by spray pyrolysis”, Kor. Chem. Eng. Res. 44 (2006) 235.

[13] Y.M. Chung, “Scale-up of optimized chemical processes for micron and submicron products”, Appl. Chem. Eng. 20 (2017) 17.

[14] B.D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction”, 2nd ed. (ITC, Seoul, 2003) p. 397.

[15] Y. Zhang, L.A. Huff, A.A. Gewirth and K.S. Suslick “Synthesis of manganese oxide microspheres by ultrasonic spray pyrolysis and their application as supercapacitors”, Part. Part. Syst. Charact. 899 (2015) 32.

[16] J.H. Lee, H.J. Hwang, K.S. Han, K.T. Hwang and J.H. Kim “Fabrication of spherical SiO_2 powders from aqueous SiO_2 sol via ultrasonic pyrolysis”, Kor. J. Mater. Res. 570 (2016) 26.

[17] J. Bogovic, A. Schwinger, S. Stopic, J. Schroeder, V. Gaukel, H.P. Schuchmann and B. Friedrich, “Controlled droplet size distribution in ultrasonic spray pyrolysis”, Metall-Forschung 65 (2011) 455.

[18] I. Taniguchi, C.K. Lim, D. Song and M. Wakihara, “Particle morphology and electrochemical performances of spinel $LiMn_2O_4$ powders synthesized using ultrasonic spray pyrolysis method”, Solid. State. Ion. 239 (2002) 146.

www.kci.go.kr