Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 5, PP. 404~410, 1993.

침전법으로 제조된 ZnO 분체의 소결특성

강상규 · 김경남 · 한상목
강원대학교 재료공학과
(1992년 5월 22일 접수)

Sintering Characteristics of ZnO Powder Prepared by Precipitation Method

Sang-Kyu Kang, Kyung-Nam Kim and Sang-Mok Han
Department of Materials Engineering, Kangwon National University
(Received May 22, 1992)

요 약

침전법으로 제조한 ZnO 분말의 특성과 소결성을 조사하였다. $ZnCl_2$와 침전제로서 NH_4OH를 사용하여 제조하였으며, 얻어진 ZnO 분말의 형태는 모두 판형이었다. ZnO(0.68 μm, 1.3 μm, 3.4 μm)의 입자성장은 1000~1300℃ 의 온도범위에서 소결하였으며, 입자크기가 작을수록 치밀화 속도가 높았다. 1000℃ 이상에서의 치밀화는 확산기구에 의해 서서히 진행되었다. ZnO의 입자성장에 대한 속도지수는 3이었으며. ZnO 입자성장에 대한 활성화에너지는 75~85 Kcal/mol이었다.

ABSTRACT

The characterization and sintering behavior of ZnO powders prepared by precipitation method were investigated. ZnO powders were synthesized using the aqueous solutions of $ZnCl_2$ and NH_4OH as a precipitation agent, which were crystallized in the shape of plate-like. The grain growth of ZnO(0.68 μm, 1.3 μm and 3.4 μm) has been studied for temperatures from 1000℃ to 1300℃, and the rate of densification was inversely proportional to the ZnO particle size. Densification proceeded slowly by diffusion mechanisms above at 1000℃. In this work, the grain growth kinetic exponent(n) was 3. The temperature dependence of ZnO grain growth was plotted, and the activation energy of grain growth was 75~85 Kcal/mol.

1. 서 론

ZnO 세라믹스는 wurtzite의 구조를 가지는 금속 과잉형 n형 반도체 산화물로서, 최근 전기 전자분야 및 가스센서 등에 널리 쓰이고 있다[1,2]. 이와같이 넓은 응용분야에서의 제 성질들을 증가시키기 위한 방법으로는 출발분체의 개선방안과 소결과정을 효율화시키는 방법 등이 제시되고 있다.

출발분체의 개선방안 중 미분체를 제조하기 위한 방법으로는 액상법이 널리 이용되고 있다. 그중 침전법은 제조된 분체의 입도 분포가 좁고 pH, 시간 및 온도 등에 따라 입도를 조절할 수 있다는 장점이 있으며, 졸-겔법[3]이나 분무열분해법[4] 등에 비해서 제조가 쉬워 최근에 활발히 연구되고 있다. 침전법에 의하여 얻어진 ZnO 분말은 Kirakosyan[5]이 1961년에 ZnO의 석출량을 조사한 것을 시작으로 Fujita[6], Haile[7] 및 Costa[8] 등에 의해 많은 연구가 진행되었으며, 그 밖에 Shimazaki[9]는 alkoxide 법으로 제조한 미분체의 결정 형태와 소결체의 입자성장에 관해 조사하기도 하였다.

그리고 ZnO 소결체에 대한 소결기구와 입자성장에 관한 활성화에너지 값들은 Nicholson[10]이 97.7 Kcal/mol이었고, Gupta와 Coble[11] 등은 60.5± 10 Kcal/mol의 값을 갖는다고 하였으며, 또한 Dutta와 Spriggs[12]는 ZnO 입자의 성장속도에 대한 연구를 분위기하에서 조사하였고, 최근에 Senda[13]는 ZnO의 입자성장에 대한 활성화 에너지는 약 54 Kcal/mol 정도라고 보고하였다.

그 밖에 기상법으로 제조한 TiO_2 분체의 입자성장에 대한 활성화에너지를 구하여 소결기구와 함께 해석하는 방법도 보고[14]되었으나 ZnO 분체의 재조방법에 따른 소결거동과 그 해석에 관한 연구는 미약하다. 따라서, 본 연구에서는 침전법으로 ZnO를 합성하고 얻어진 분말의 입자 크기에 따라 소결한 ZnO 소결체의 입자성장과 활성화 에너지를 구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. ZnO 수산화물의 제조

$ZnCl_2$(Yakuri Co., G.R.급)를 출발물질로하여 증류수에 대하여 1.2 mol $ZnCl_2$(aq)의 혼합용액을 만든 후(pH가 5.5인 수용액)에 자력교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 상온의 공기중에서 교반시키면서 침전제로서 NH_4OH (Hori Pharmaceutical Co., NH_3 28% 함유)를 1 cc/min로 가하면서 pH를 조절하였다. 예비실험 결과 입자성장의 진행이 거의 없는 것으로 생각되는 약 4시간 동안 숙성시켜 침전물을 얻었다. 잉여 NH_4OH를 제거하기 위하여 진공 여과시켰으며 Cl 이온을 제거하기 위하여 $AgNO_3$ 용액 반응으로 $AgCl_2$의 침전반응이 일어나지 않을 때까지 2차 증류수로 세척한 후에 무수 알코올로 세척하였다. 세척 후에 건조기를 사용하여 100℃ 에서 24시간 건조시켜 ZnO 수산화물을 제조하였다.

2.2. ZnO 분체 특성

pH에 따라 침전된 ZnO 수산화물의 결정상에 대한 관찰은 X-선 회절분석기(Philips Co., PW1710)를 사용하여 회절각 $2\theta=10\sim70°$ 범위에서 분석을 행하였다.

얻어진 ZnO 수산화물의 결정수와 흡착수에 대한 탈수온도 및 중량감소의 관찰은 시차열분석 장치(Rigaku Co., PTC-10)를 사용하여 공기분위기 하에서 10℃/min의 승온속도로 상온에서부터 1100℃의 온도 범위에서 행하였다.

제조된 분체의 평균 입자크기를 알아보기 위하여 입도분석은 X-선 회절과 산란을 이용한 Photozone Method의 입도분석기(Cilas-Alcateli. Granulometer HR 850)로 측정하였다.

ZnO 수산화물의 입자크기 형태에 대한 관찰은 분산매로 메탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후 Ion coater 로 Au를 coating한 후 주사전자현미경(ISI-SS 130C)을 이용하여 관찰하였다.

2.3. ZnO 소결시편의 제조와 특성분석

소결체의 제조는 각기 다른 입자크기의 ZnO 분체를 출발로 하여 각각 1000 Kg/cm²의 압력으로 disk 형태(φ 20 mm)로 성형한 다음 800~1300℃ 에서 각각 0.5~4시간 동안 공기중에서 소결하였다. 소결체의 수축률은 선수축률(linear shrinkage)로 하였으며, 소결밀도는 겉보기밀도로 소결전 후 측정한 시편의 직경으로부터 백분율(%)로 계산하였다.

소결체의 입자성장을 관찰하기 위해 시편을 #1200의 SiC 연마지에 연마한 후 0.3 μm, 0.05 μm의 알루미나 분말을 이용하여 순서대로 재연마한 뒤 10%-HCl 용액에서 5초간 부식한 후 광학현미경으로 관찰하였다[15]. 소결시편의 평균 입경은 Mendelson method[16]에 따라 linear intercept의 방법으로 intercept length에 1.56을 곱하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성상의 특성

Fig. 1과 Table 1은 1.2 mol의 $ZnCl_2$(aq)에 침전제로서 NH_4OH를 사용하여 pH 5.5~10으로 변화하여 pH 변화에 따라 얻어진 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. XRD 결과로 부터 pH를 조절하지 않은 5.5 이하에서는 amorphous였으며, pH 6부터는 급격한 석출과 함께 나타난 상은 $ZnCl_2$와 $Zn(OH)_2$였다. 이는 Basic Zinc

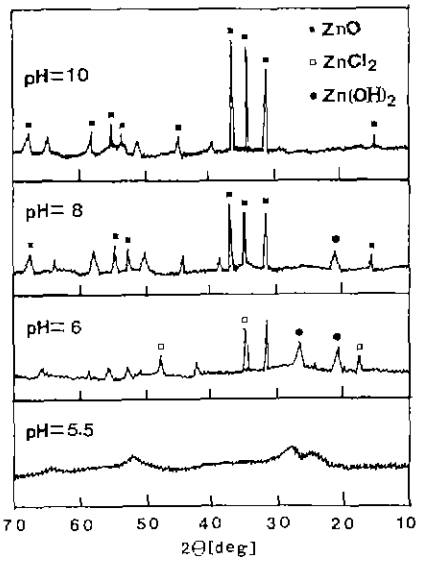

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precipitated powders as a function of pH.

Table 1. Phase Change of Precipitated Powders as a Function of pH

pH	Time(Hour)	Precipitated Powders
5.5	4	Amorphous
6	4	Basic Zinc Chloride, Zinc hydroxide
8	4	Zinc Oxide
10	4	Zinc Oxide
11	4	Zinc hydrate

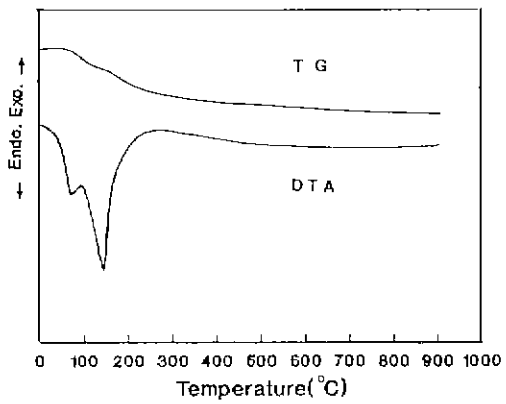

Fig. 2. TG-DTA curves of precipitated ZnO powder. (pH=8)

Chloride에서 NH_4OH의 첨가에 따라 OH^-의 영향으로 해리되지 못하고 $ZnCl_2$, ZnO 및 $Zn(OH)_2$로 존재한다는 보고와 일치하였다[8]. pH 8에서는 최대의 석출과 함께 충분한 시간동안 반응 후에 나타난 주피크는 모두 ZnO이었으며 미소한 $Zn(OH)_2$의 피크도 나타났다. pH 10까지 석출이 계속해서 진행되었다 pH 10.5 이상에서는 과잉의 OH^-기의 영향으로 침전물이 해리되어 모두 수화되었다.

일반적으로 $ZnCl_2(aq)+NH_4OH$의 해리는 $(xZnCl_2 \cdot yZn(OH)_2 \cdot zH_2O)$로 되고 다시 $Zn(OH)_2-NH_4Cl+NH_3 \rightarrow ZnO$와 같은 과정에 의해 합성된다[7].

Fig. 2는 pH 8로 합성한 분체의 시차열분석 결과이다. 200℃ 부근에서의 흡열피크는 흡착수의 증발과 불완전한 상태로 존재하는 미량의 $Zn(OH)_2$가 ZnO로 전이하면서 OH기에 의하여 수소 결합을 이루던 결정수의 증발에 따른 것이다. 이는 XRD 결과에서 pH 8 이상에서는 ZnO주피크와 미량의 $Zn(OH)_2$ 피크가 나타나는 것과 잘 일치하고 있다. 시료의 중량감소는 약 4%였다.

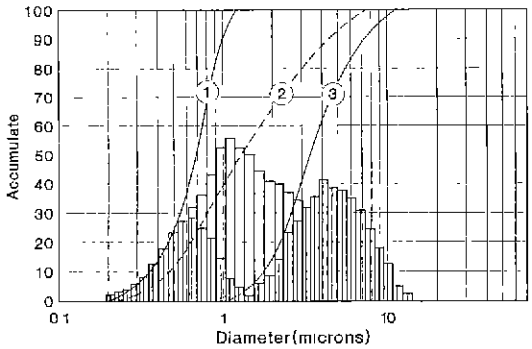

Fig. 3. Particle-size distribution of ZnO powders prepared at various conditions.
① pH=8, ② reference, and ③ pH=10

Table 2. Particle Size of ZnO Powders (Unit: μm)

Mode	Condition	$D_{50}(D_{10}-D_{90})$
①	pH 8	0.68(0.35-1.00)
②	reference*	1.30(0.47-4.45)
③	pH 10	3.40(1.78-7.31)

*(reference=Junsei Chemical Co., G.R.)

3.2. 입도분석과 morphology변화

Fig. 3은 얻어진 분말의 입도분포를 나타내었다. Fig. 3에서 ①은 pH 8, ②는 Reference(Junsei Co., G.R.급)이며 ③은 pH 10으로 각각 0.68 μm, 1.30 μm, 3.40 μm의 평균입자크기를 나타내었다(Table 3). Fig. 3에서 알 수 있듯이 침전법에 의해 얻은 분체의 입도분포는 비교적 정규분포곡선을 따르며 ②의 상용분말에 비해 좁은 입도분포를 보인다.

일반적으로 침전법에 의한 석출과정시 단시간에 pH에 커다란 변화가 생기며 또한 분체의 균일성에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 $ZnCl_2$와 NH_4OH의 혼합 수용액에서 NH_4OH의 양에 따른 pH 변화로 비교적 균일하고 입도 분포가 고른 분체를 얻을 수 있었다. 제조된 혼합용액으로부터 얻은 침전물은 Zn^{2+}이온이 H_2O와 수화반응을 일으켜 $Zn(OH)_2$를 형성하였다. pH 8과 pH 10에서 입도분포가 가장 좁고 평균입자크기가 작은분체를 얻었으며, pH 8보다 pH 10의 입도분포가 넓고 입도가 큰것을 볼 수 있는데 이는 pH 8일 경우 $Zn(OH)_2$는 NH_4^+가 증가할수록 해리되는 정도가 높아져 OH^- 등이 과포화 되므로 핵성성 후 바로 농도가 감소하여 핵생성이 충분치 않아 성장단계로 진행하기가 어렵기 때문이다. 그리고

Fig. 4. SEM photographs of ZnO powders prepared at (a) pH=8, and (b) pH=10.

pH가 10일 경우는 nucleation과 growth가 혼재되어 일어나므로 pH 8보다 입도 분포가 넓어지고 입도가 커진 것으로 생각된다.

Fig. 4는 (a)가 pH 8, (b)는 pH 10에서 각각 얻어진 ZnO 입자의 형태를 나타내고 있으며 모두 판형이다. 이것은 ZnO결정의 표면에너지를 줄이기 위한 방향, 즉 결정 c축 방향으로 입자가 성장하였기 때문인것으로 판단된다. Fujita[6]는 침전법에 의하여 합성된 ZnO 분체는 침상 및 판상의 형태를 갖으며 첨가제의 농도에 따라 변화한다고 하였으며, Haile[7] 등은 분산용매와 반응조건에 따라 봉형 및 구형의 분말도 제조할 수 있다고 보고하였다

3.3. 소결체의 수축률과 소결밀도

Fig. 5와 Fig. 6은 출발분체의 입자크기를 달리 하였을 때 소결온도의 증가에 따른 수축률 변화와 밀도 변화를 각각 나타낸 그림이다. 800~1000℃ 까지는 시편 모두 급격한 수축률을 보이고 있으며, 1000℃ 이상에서는 완만한 수축률의 변화를 나타내고 있다.

침전법을 사용하여 제조되는 ZnO 산화물은 이미 원자단위의 균질도를 갖고 입도 분포가 좁기 때문에 불균질도에 대한 소결 장애를 최소화 할 수 있으며, 미분체일수록 높은 표면에너지로 인해 소결의 진행이 가속화되어 1000℃ 이하에서 빠른 수축이 진행된다. 그러나 1000℃ 이상에서는 미립일수록 입자 성장을 억제시키며, 평균 입경이 작을수록 입자 경계에 존재하는 응력을 넓은 지역에 골고루 분포시킬 수 있어 비교적 완만한 수축률을 보인다.

소결체의 수축률 변화가 거의 없는 1000~1300℃ 에서 겉보기 밀도를 측정한 결과 1200℃ 까지는 출발물질의 입자크기가 작은 것이 소결체의 밀도가 높았으며, 미립일수록 소결의 진행이 빨라지고 이미 진행된 소결은 입자의 표면에서만 일어나므로써 입자의 형태만 바뀔 뿐 입자간의 거리에는 변화가 없는 소결이 진행되는 것으로 사료된다.

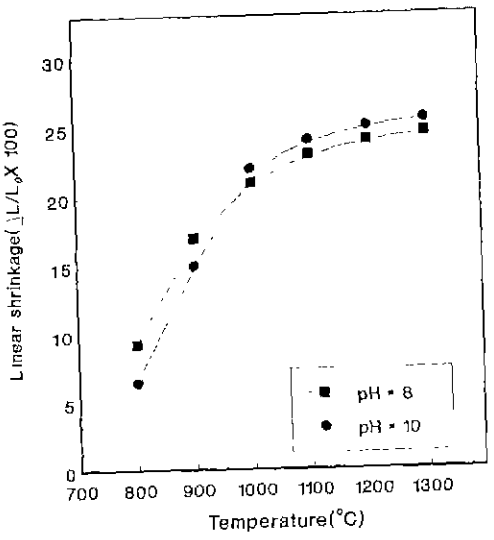

Fig. 5. Linear shrinkage of ZnO compacts sintered at various temperatures.

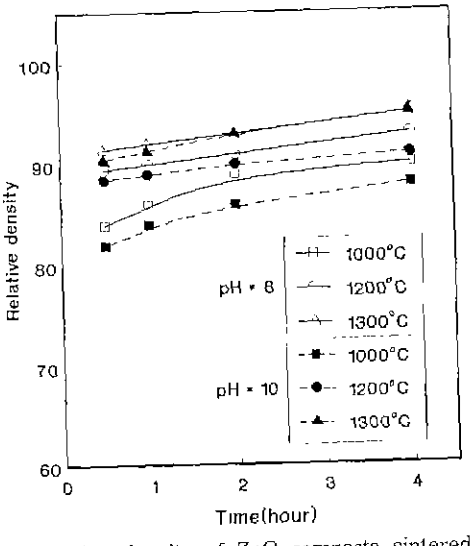

Fig. 6. Relative density of ZnO compacts sintered at various temperatures as a function of time.

3.4. 소결체의 입자성장 거동과 활성화에너지

Fig. 7은 1300℃ 에서 4시간 동안 소결한 시편들의 미세구조를 나타내었으며, Fig. 8은 동일 소결온도에 시간변화에 따른 평균 ZnO 입자크기를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 모든 시편에 대한 ZnO 입자의 크기가 증가하였으며 동일한 온도에서도 시간의 증가에 따라 입자의 크기가 증가하였다. 입자성장 속도를 알아보기

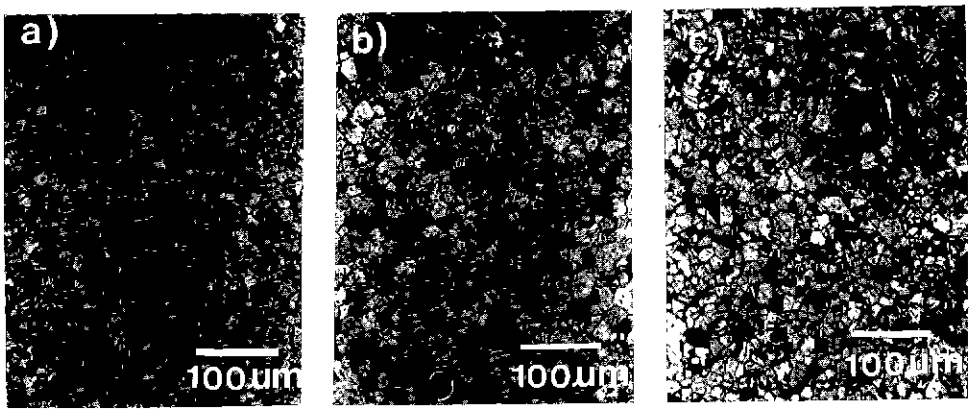

Fig. 7. Microstructures of ZnO specimens sintered at 1300℃ for 4 hrs. (a) pH=8, (b) reference, and (c) pH=10.

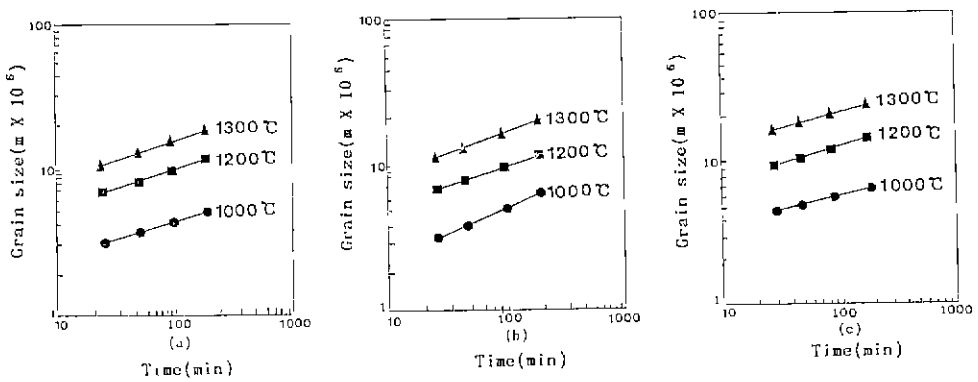

Fig. 8. Average grain size of ZnO compacts sintered at various temperatures as a function of time. (a) pH=8. (b) reference, and (c) pH=10.

위한 일반적인 다결정체의 입자성장에 대한 속도식[14]은 다음과 같다.

$$G^n - G_o^n = Kt \quad (1)$$

G는 t시간 후 평균 입자크기, G_o은 초기 평균 입자크기, n은 소결기구를 평가하는 속도론적 지수, K는 상수이다. (1)식으로부터 입자성장 속도 n값을 구하기 위해 양변에 log를 취하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.($G \gg G_o$)

$$\log(G^n) = \log K + \log t$$

$$\log G \simeq 1/n\{\log K + \log t\} \quad (2)$$

이 식에서 logG와 logt의 관계로부터 입자성장 속도 n값을 얻을 수가 있다. 이것으로부터 구한 기울기가 모두 약 1/3이므로 n값은 3이었다.

일반적으로 입도 분포가 좁고 미립일 경우 기공과 입계이동은 입자성장에 커다란 영향을 미친다. 미립일수록 기공이 작고 입계이동이 지배적인데, 입자가 기공보다 훨씬 큰 구동력을 갖을 경우 기공은 입계와 함께 이동을 하여 소결시 기공의 소멸이 가능하여 치밀화를 촉진시키는 결과를 가져오게 되어 소결의 진행이 빠르다. 또한, 이미 진행된 소결은 입자의 형태만 변하고 입자간의 거리는 거의 변화가 없는 소결이 진행된다. ZnO 입자크기를 달리하여 소결한 경우 입자성장 속도지수에는 크게 영향을 미치지 못하였다.

또한, 소결온도의 증가에 따른 입자성장의 활성에너지를 구하기 위하여 (G^n/t)와 소결온도 (1/T)에 대한 plot를 Fig. 9에 나타내었다. 다결정체의 입자성장에 대한 활성화에너지는 Arrhenius 방정식[13]을 이용하며 다음식과 같다.

$$G^n - G_o^n = K_o t \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

여기서 Q는 입자성장에 대한 활성화에너지, T는 절대

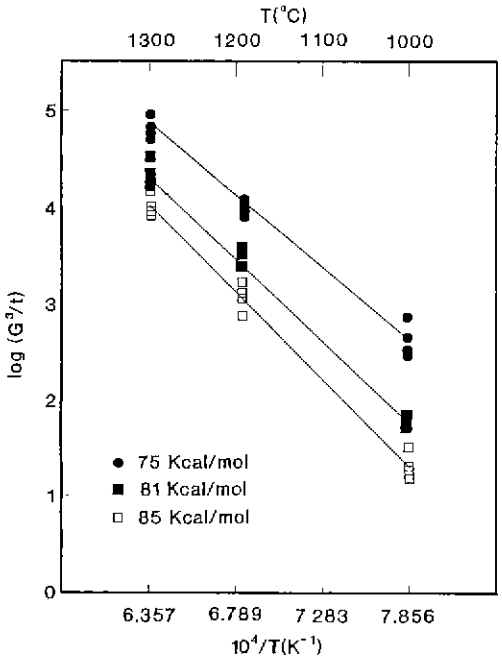

Fig. 9. Arrhenius plots for grain growth of ZnO compacts.
● pH=8. ■ reference, □ pH=10.

온도이며 K_0는 상수이다. (3)식을 양변에 log를 하면 log (G^n/t)와 (1/T)의 관계를 얻을 수가 있으며, 이들의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수가 있다.

따라서 (3)식을 이용하여 구한 ZnO 입자성장에 대한 활성화에너지는 각각 pH 8이 75 Kcal/mol, 상용분말(Junsei Co., G.R.)이 81 kcal/mol, pH 10이 85 kcal/mol이었다. ZnO입자크기에 따른 소결체의 입자성장을 위한 활성화 에너지는 75~85 kcal/mol정도로 나타나는 것을 알 수가 있다.

ZnO 대한 소결기구와 입자성장에 관해 보고된 연구들 중 Nicholson[6]은 산소이온의 입계확산에 의해 입자성장이 지배되고, Gupta와 Coble 등은 격자간 아연의 격자확산에 의해 입자성장이 지배되어진다고 하였다. Gupta와 Coble[11]은 산소이온이 격자간 아연에 비해 격자확산속도는 더 느리지만, 산소이온은 입계를 따라 확산되므로 향상된 경계 확산도를 갖게되어 격자간 아연보다 확산 속도가 빠르다고 설명하였다. 또한 Dutta와 Spriggs[12]는 ZnO 입자의 성장속도를 분위기하에서 연구하였으며, ZnO의 비화학양론적 조성에 따라 성장속도가 변화된다고 보고하였다. 이들은 모두 ZnO 입자의 성장은 모두 아연이나 산소 이온들의 고상확산에 의해 지배된다고 보고하였다.

본 연구에서는 출발 분체의 입자 크기와 소결성에 대한 상관 관계는 미립일수록 높은 성형 밀도를 갖으며 pore의 크기가 작아 저온영역에서의 소결의 가속화가 가능하게 된다. 또한 입자성장에 대한 활성화에너지도 미립 일수록 낮은 값을 갖는데 이는 저온 영역에서의 조립화를 막을 수 있었으며, 고온영역에서는 기공의 제거가 쉬워 효과적인 소결을 이룰 수 있었다 1,000℃ 이상에서의 입자성장은 산소 이온에 의한 입계확산과 격자간 아연의 격자확산기구에 의해 일어난 것으로 생각된다. 또한, 소결온도에 따른 ZnO 입자성장에 대한 활성화에너지는 75~85 Kcal/mol 정도로 다른 연구자들과 유사한 값을 보였다.

4. 결 론

침전법으로 제조한 ZnO 분체의 특성 및 소결거동에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

침전법으로 제조한 ZnO 분체의 경우 pH 8~10까지 Zinc Oxide 결정이 석출되었으며, 평균 입도분포 0.6~3.4μm 정도의 입자를 pH를 조절하여 입도분포가 고른 입자를 얻을 수 있었다. 또한, 동일한 시간(4 Hour)일 경우 pH가 증가함에 따라 입자크기도 증가하였다. 그리고 합성된 ZnO 분체의 형태는 모두 판상이었다.

침전법으로 얻어진 pH 8(0.68 μm). pH 10(3.40 μm)과 상용분말(1.30 μm)의 ZnO 분체는 입자 크기가 작은 것이 초기 성형 밀도가 높았으며, 초기 소결시 빠른 입자성장과 함께 입자간의 재배열에 의한 치밀화가 이루어졌으며, 1000℃ ~1300℃ 에서의 소결은 확산메카니즘에 의하여 완만한 입자성장과 함께 Arrhenius plot으로부터 구한 ZnO 입자성장의 활성화에너지는 75~85 Kcal/mol이였다.

REFERENCES

1. 柳田博明, "ファインセラミクス 事典," pp. 65-77, 468-479, 技報堂出版, 東京, 1987.
2. 一ノ瀬昇, "ZnO系 バリスタ材料とその應用," pp. 284-301, CMC Tech., No. 13, 1984.
3. R.J Lauf and W.D. Bond, "Fabrication of High-Field Zinc Oxide Varistors by Sol-Gel Processing," *Ceramic Bulletin*, **63**(2), 278-281 (1984).
4. O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato. "Preparation of Spherical Fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method Using Ultrasonic Automazation Technique," *J Mat. Sci*, **21**, 3698-3702 (1986).

5. A.K. Kirakosyan, "Precipitation of Basic Zinc Chlorides with Ammonia," *Russian of Inorganic Chemistry*, **6**(7), 876-878 (1961)
6. K. Fujita, K Murata. T. Nakazawa and I. Kakama, "Crystal Shapes of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**,(4) 227-230 (1984).
7. S.M. Haile and D.W. Johnson Jr., "Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications,"*J. Am. Ceram Soc*, **72**(10), 2004-2008 (1989).
8. M.E.V. Costa, H.M.M. Diz, and J.L Baptista, "The Influence of Deflocculants on the Precipitation, Conformation and Sintering Behavior of Zinc Oxide Powder," *Science of Ceramics*, **14**, 299-304 (1986).
9. T. Shimazaki and M. Hayashi. "Preparation and Sintering of Fine Powders of Alkoxide-Derived Zinc Oxide," pp 164-169, Sintering **87**, (1987).
10. G.C. Nicholson, "Grain Growth in Zinc Oxide," *J. Am Ceram Soc.*, **48**(4), 214-15 (1965).
11. T.K Gupta and L. Coble, "Sintering of ZnO. I, Densification and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc*, **51**(9), 521-525 (1968).
12. S.K. Dutta and R.M. Spriggs, "Grain Growth in Fully Dense ZnO," *J. Am. Ceram Soc.*, **53**(1), 61-62 (1970).
13. T. Senda, "Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi_2O_3 Ceramic," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 106-114 (1990).
14. Y. Suyama and A. Kato, "Sintering of Fine TiO_2 Powder Prepared by Vapor-Phase Reaction", *Yogyo-Kyokai-shi*, **89**(3), 140-147 (1981).
15. 이승주, 한상목, "ZnO-Bi_2O_3계 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성," *J Kor. Ceram. Soc.*, **25**(6), 645-654 (1988).
16. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-46 (1969).
17 D. McQuarrie and P.A. Rock, "General Chemistry," Prentice-Hall, Inc Englewood Cliffs. N J. pp. 549 (1985).
18. T.K. Gupta and L. Coble, "Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process," *J Am Ceram. Soc.*, **51**(9), 525-528 (1968).