

초음파분무 연소법에 의한 나노결정 ZnO 초미분체 제조

김광수 · 황두선* · 구숙경* · 이강* · 전치중** · 이은구 · 김선재*†

조선대학교 재료공학과, B.K 21

*세종대학교 나노공학과/나노기술연구소

** (주)에이엠티기술

Preparation of Nanocrystalline ZnO Ultrafine Powder Using Ultrasonic Spraying Combustion Method

Kwang-Su Kim, Du-Sun Hwang*, Suk-Kyeong Ku*, Kang Lee*,
Chi-Jung Jeon**, Eun-Gu Lee and Sun-Jae Kim*†

Department of Materials and Metallic Engineering, Chosun University, B.K 21,
Gwangju 501-759, Korea

*Department of Nano Sci. & Tech / Sejong Advanced Institute
of Nano Technologies, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

**AMT Technology Co. Ltd Seoul 133-791, Korea

(2002년 8월 16일 받음, 2002년 10월 11일 최종수정본 받음)

Abstract For mass product of nanocrystalline ZnO ultrafine powders, self-sustaining combustion process(SCP) and ultrasonic spray combustion method(USCM) were applied at the same time. Ultrasonic spray gun was attached on top of the vertical type furnace. The droplet was sprayed into reaction zone of the furnace to form SCP which produces spherical shape with soft agglomerate crystalline ZnO particles. To characterize formed particles, fuel and oxidizing agent for SCP were used glycine and zinc nitrate or zinc hydroxide. Respectively, with changing combustion temperature and mixture ratio of oxidizing agent and fuel, the best ultrasonic spray conditions were obtained. To observe ultrasonic spray effect, two types of powder synthesis processes were compared. One was directly sprayed into furnace from the precursor solution (Type A), the other directly was heated on the hot plate without using spray gun (Type B). Powder obtained by type A was porous sponge shape with heavy agglomeration, but powder obtained using type B was finer primary particle size, spherical shape with weak agglomeration and bigger value of specific surface area. 9/ This can be due to much lower reaction temperature of type B at ignition time than type A. Synthesized nanocrystalline ZnO powders at the best ultrasonic spray conditions have primary particle size in range 20~30nm and specific surface area is about 20m²/g.

Key words : ZnO, GNP, Ultrasonic Spraying, Nano, Ultrafine

1. 서 론

N-type 산화물 반도체인 ZnO 세라믹스는 전기적, 열적, 광학적, 촉매 특성이 우수하고, 압전성이 크고 광투과성 및 형광성이 매우 우수한 재료이다. 이 ZnO는 전자산업 분야에서 varistor, FED 등의 phosphor, 광촉매, UV 반도체 레이저의 gain medium, gas sensor, 태양전지에서 창촉재료 등에 적용은 물론, 도료, 플라스틱, 화장품등의 자외선 차단 및 흡수제등 여러 적용분야에서 사용되어지고 있다. 이때, 고신뢰성과 고기능성 세라믹스의 용도로 사용하기 위한 ZnO 분말의 특성은 고순도이고, 응집이 없고, 입자가 작고, 균일한 분포의 구형입자이어야 한다. 이런 우수한 특성을 갖는 ZnO 분말을 얻기 위한 방법으로는 균일

침전법^{1,2)}, Sol-Gel 법³⁾, 기상 산화법⁴⁾, 분무 열분해법^{5,6)}, 자발착화연소법^{7,11,12)} 등이 시도되어 왔다. 그러나, 균일 침전법에서 입자의 크기는 작지만 대부분 판상과 봉상의 입자 형태를 가지므로 구형의 입자를 얻기가 어렵다. Sol-Gel 법을 이용하면 Zinc chloride로부터 제조된 ZnO 분말은 pH와 온도 조건 등의 제어가 까다롭고 입자가 심하게 응집되어 분말의 응용에 한계가 있다. 한편, 분무 열분해법은 Zinc-nitrate를 미세한 액적상태로 분무하여 가열하면 액적 표면에서 순간적으로 용매를 증발시키고, 열분해가 되므로 미세한 구형의 입자를 얻을 수 있으나 열분해를 위해 1000℃ ~ 1200℃의 고온이 필요하므로 현재까지는 경제성이 없는 방법이다. 그렇지만 분무 열분해법을 적용할 때 1000℃ 미만으로 가열온도만 낮출 수 있고 분말 합성시의 회수율이

† E-mail: sjkim1@sejong.ac.kr

높다면 상당히 매력적인 제조 공정이 될 것이다.

한편, 자발착화에 의해 산화물의 합성을 유도하는 GNP (Glycine-Nitrate-Process)는 Pechini에 의해 제안된 amorphous-citrate 공정의 일종이다.^{12,13)} 즉, GNP는 금속 질산염(metal-salt)과 연료(glycine 또는 urea, citric acid)를 물에 용해, 가열하여 과량의 수분을 증발시키면 질산염인 Zinc-nitrate가 igniter 역할을 하면서 스스로 자발 착화됨에 따라 생기는 막대한 발열반응의 열을 이용하여 금속이온과 산소의 반응을 도와주고, 그 결과 중간물질의 생성 없이 고순도의 분말을 얻는 공정을 말한다.¹⁴⁾ ZnO 분말 제조를 위해 일반적인 GNP를 적용할 경우 Zn 또는 ZnO의 높은 증기압과 착화반응시의 매우 높은 반응열로 인해 분말의 응집이 심하며 폭발적인 반응으로 포집이 어렵기 때문에 대량생산에 적용하기에는 문제점이 있다. 그러나, 반응용액을 연속적으로 적당한 양만 연소반응에 참여하도록 공급하여 폭발적인 반응가스와 열을 제어할 수만 있다면 응집이 적은 ZnO 분말을 대량으로 합성할 수 있을 것이다. 즉, 분무되는 액적을 1000°C 보다 낮은 온도에서 뿌려주면 Zn이 산화되면서 연소가 일어나도록 분무 열분해법과 GNP의 단점들을 해결하면서 동시에 두 방법을 적용하면 제조공정도 단순하여 합성시간이 짧으면서도 합성 후 재열 처리가 필요 없는 고품위의 ZnO 분말을 대량생산하는 제조방법이 될 것이다.

그러므로, 우리는 응집이 적고 나노크기를 갖는 ZnO 초미분체를 제조하기 위해 GNP와 분무 열분해법을 혼합하여 경제성 있는 새로운 대량제조공정을 개발하는데 흥미가 있다. 이를 위해 본 논문에서는 GNP에 사용되는 반응용액으로부터 초음파발진기로 형성시킨 액적을 가열하여 연소반응이 일어나도록 하는 초음파분무 연소법을 시도하였다. 초음파분무 연소법의 개발을 위해, 일반적인 GNP인 열판 위에서 가열하여 폭발적인 반응으로부터 얻은 ZnO 분말과 개량화된 초음파분무 연소법으로 얻은 분말들의 여러 가지 특성들을 평가, 비교하여 최적의 초음파분무 연소법의 제조공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

자발착화연소반응을 위한 전구용액은 산화제로 Zinc-nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Junsei. Co., Japan) 또는 Zinc-hydroxide ($Zn(OH)_2$, Junsei. Co., Japan)를 용해시키기 위한 용매로 질산을 사용하여 녹인 전구용액을, 연료인 glycine (NH_2-CH_2-COOH , Junsei. Co., Japan)을 사용하였다. Fig. 1에 보인 수직노(Vertical Furnace) 위에 설치된 초음파분무 발진기로 형성시킨 전구체 액적을 분무하여 수직노의 반응부분을 통과하면서 가열되고 자발착화되면서 ZnO 분말이 합성되도록 하였다. 실험에서 사용된 산화제와 연료의 첨가량은 S.R. Jain등이 제안한 방법에 따라서 전체 반응물들인 금속질산염과 연료가 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 계산하여 조절하였다.¹¹⁾ 실험과정을 간단히 설명하면, 적당량(약 1000ml)의 증류수에 금속질

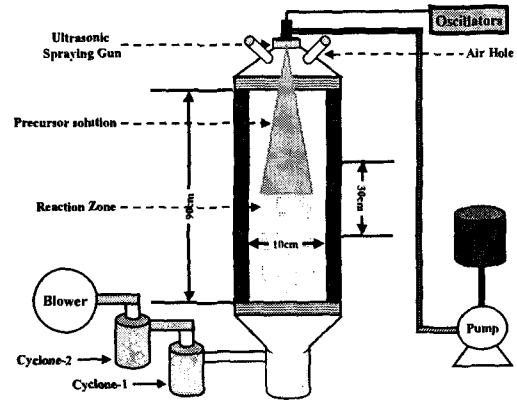


Fig. 1. Scheme of the ultrasonic spraying combustion method (USCM) used to obtain ZnO powder.

산염과 연료를 녹인 후에 교반기를 사용하여 충분히 교반한 후에 정량 pump를 이용하여 혼합된 용액을 초음파분무 발진기(LECHLER, US 2 type)로 공급하였고 혼합된 용액이 35 μ m 크기의 액적을 30 ml/min의 유속으로 초음파분무가 이루어지도록 하였다. 또한, 자발착화연소반응에 필요한 공기를 수직노 안에 주입하기 위해서 초음파분무 발진기에서 액적이 분사되는 부분에 공기가 주입 될 수 있도록 30°의 각이 주어진 4개의 라인과 니들 밸브(needle valve)를 장착하여 유입되는 공기의 양을 조절하였고 분무된 액적이 수직노의 관 내벽을 회전하면서 수직노의 반응부분을 통과하면서 자발착화반응이 잘 일어나게 하였다. 상온에서 초음파분무 발진기에 의해 분무된 액적의 반응온도를 제어하기 위해서 수직노 안에 반응지역을 3군데로 구분하여 K-type의 열전대와 콘트롤러(controller)를 이용하여 각 부분의 온도를 제어 할 수 있도록 하였다. 합성된 분말은 Blower에서 0.9 l/min의 양으로 흡입하여 사이클론 타입의 2개의 포집 시스템과 SUS-304 filter를 이용하여 수거하였다. 출발원료로 사용된 연료와 금속질산염의 화학량론적 비를 0~1.2까지 변화를 주었고 반응온도를 400~700°C로 변화시켜 분말 합성시에 최적의 조건을 도출하고자 하였다. 또한, 용기에 담긴 용액을 직접 가열하여 자발착화로 합성한 분말과의 특성을 비교하였다. 용액을 직접 가열하여 합성한 분말의 제조하는 방법은 기존에 보고된 자발착화연소법⁷⁾으로 제조된 금속산화물에 관련된 논문을 참고하여 분말을 합성하였다. 이 두 방법으로 합성한 분말의 결정구조와 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절시험(Philips PW1877)을 실시하였고, 분말의 미세구조와 형태, 크기를 알아보기 위해서 주사전자현미경(Shimaszu, super scan SS-550)과 투과전자현미경(HITACH H-7100)을 이용하여 관찰하였다. 또한 분말의 비표면적은 N₂ gas 흡착을 이용한 multi point Brunauer Emmelitt Teller(BET, Quantachrom Autosorb1) 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 기존에 보고된 바로 용기에 담긴 용액을 열판으

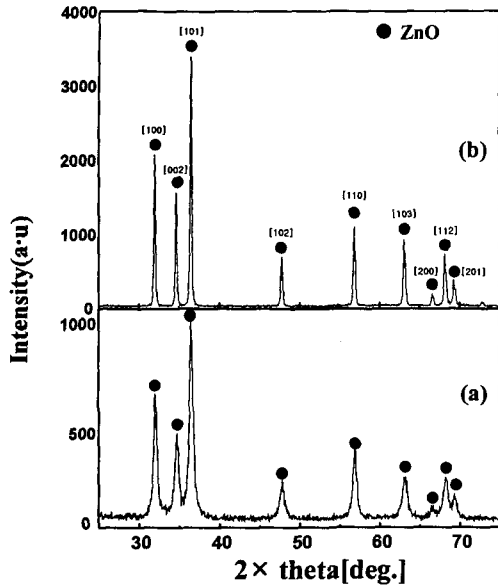


Fig. 2. XRD patterns of as prepared powders by glycine-nitrate-process (a) as synthesized ZnO powders, (b) as calcined ZnO powders

로 가열하여 자발착화연소법으로 제조한 분말의 X-선 회절의 결과이다. 그림에서 보이는 것처럼 합성된 분말의 결정상이 ZnO 상임을 확인하였다. 하지만 peak가 sharp 하지 않으면서 미세한 peak이 많은 것으로 보아 탄소잔류물이나 약간의 수분 등을 함유한 것으로 사료된다. Fig. 2(b)은 합성된 분말을 650에서 30분간 하소 후의 X-선 회절 결과인데 미세한 peak들이 사라지고 확실한 ZnO 상을 나타내고 있다. 피크의 강도 또한 매우 높게 나타났다. 즉, 탄소 잔류물 등을 제거하기 위해서 재열처리 과정이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 열량분석으로도 확인 할 수 있었다. 기존의 자발착화연소법으로 제조된 분말을 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 분말의 형상과 크기, 비표면적 등을 관찰하였다. Fig. 3(a)를 통해서 자발 착화시에 아주 높은 반응열과 가스분출로 인해서 분말의 형태가 망목형태의 덩어리를 이루고 있으며 강한 응집체로 이루어진 것을

알 수 있었다. 실제로 24시간의 불밀과정에서도 상당한 양의 망목구조가 잔존하는 것을 확인하였다. 입자의 형태와 크기는 Fig. 3(b)에서 본 것처럼 일정한 구형의 형태가 아닌 여러 가지 모양의 형태를 가지고 있으며 입자의 크기도 100nm 이상의 입자들이 강하게 응집하고 있음을 볼 수 있었다. 자발 착화시에 매우 높은 반응열과 가스분출로 인해서 입자입자들이 neck 결합에 의해서 강하게 결합하고 있으며, 비표면적도 평균적으로 $2.01\text{m}^2/\text{g}$ 정도로 매우 작았다. 또한, 질산염과 glycine의 반응이 일어나면서 매우 강력한 폭발로 인해서 대부분의 분말이 비산되므로 효율적인 수거가 어려워서 회수율이 매우 낮았다. 따라서, 기존의 자발착화연소법으로 제조된 ZnO 분말의 경우에는 100~300nm 크기의 ZnO 입자들이 응집된 분말을 제조 할 수 있지만, 구형이고 응집이 적으면서 분산이 잘 되며, 합성 후에 재열처리가 필요하지 않은 초미분체 ZnO 분말을 대량으로 제조하는 것에는 효율적인 공정이 아닌 것으로 생각되어진다.

이런 기존의 자발착화연소법의 단점들을 보완하기 위해 자발착화반응을 응용하면서 분말을 합성 할 수 있는 초음파분무 연소법을 이용하여 초미분체 ZnO 분말을 제조하였다. 먼저 초음파분무 연소법에 의해서 합성된 분말의 X-선 회절시험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. X-선 회절시험 결과로부터 합성된 분말은 결정상이 뚜렷한 ZnO 상임을 확인하였고, Fig. 2(a)에서 보이던 미세한 피크 보이지 않고 재열처리한 Fig. 2(b)의 X-선 회절의 결과와 거의 같았다. 초음파분무 연소법의 경우에는 열량분석 결과에서 탄소잔류물이나 수분 등이 거의 나오지 않은 것을 확인하였는데 이것은 수직노의 반응부분에서 자발착화 후에도 노안에 머무는 시간이 약간 길게 반응부분에 머물게 되는데 실험방법에서 말한 것처럼 공기주입이 되는 라인의 각이 30° 로 인해서 수직노 내벽을 원을 그리면서 분말이 낙하하므로 blower의 흡입력을 조절하므로 노안에 머무는 시간이 길어지면서 탄소잔류물, 수분 등이 제거되어지고 핵이 성장함과 동시에 결정상을 형성하는 것으로 생각되어진다.

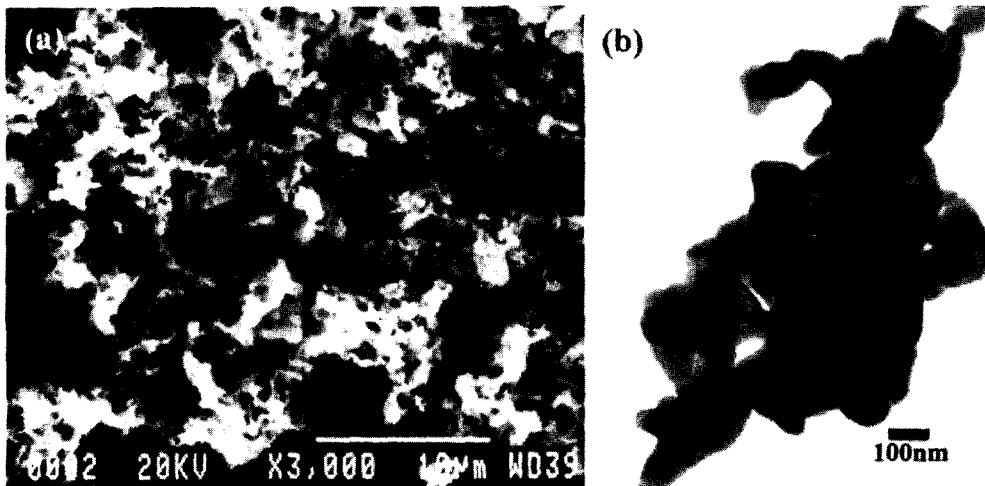


Fig. 3. SEM (a) and TEM (b) photographs of as-prepared ZnO powders by glycine-nitrate-process.

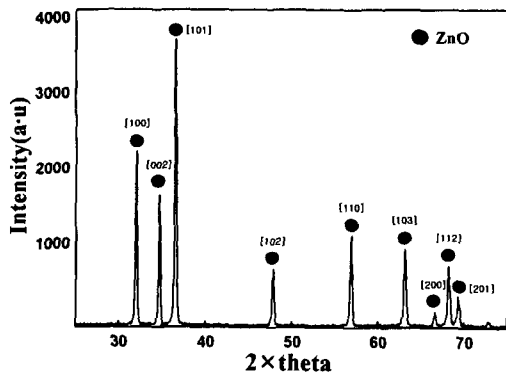


Fig. 4. XRD patterns of as prepared ZnO powder by ultrasonic spraying combustion method.

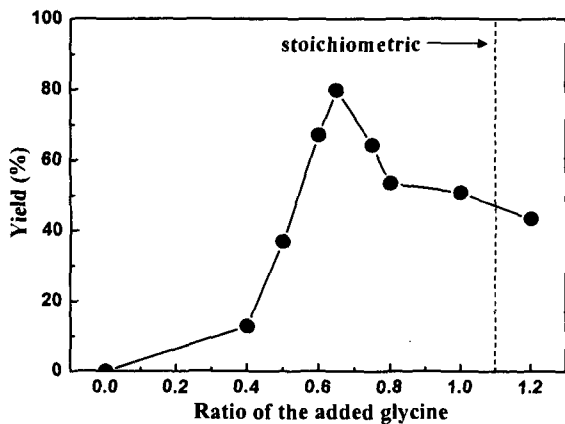


Fig. 5. Collection yield of synthesized powders with ratio of glycine to oxidizer at 650°C

Fig. 5는 650에서 분말합성의 최적조건을 확립하기 위해 Zinc-nitrate와 연료(glycine)와의 비를 변화시켜 분말합성이 끝난 후 수거된 분말의 회수율을 측정된 결과이다. 나노분말이므로 인해서 SUS-filter로 수거가 어려울 것 같았으나 두 개의 사이클론에 각각의 filter를 설치하여서 약간의 큰 이차입자나 응집이 된 분말들로 인해서 filter 부분에 많은 양의 분말들이 흡착되어 있었는데 그 filter를 통과하지 못한 분말들은 사이클론의 밑부분인 수거부부분으로 떨어져 포집되었다. 온도 조건이 650일 때 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 계산하여 조절하였을 경우에 화학량론적인 Zinc-nitrate와 glycine의 비는 Zinc-nitrate과 1mol인 경우에 glycine는 1.11mol인 경우이다. 하지만, 실제의 실험의 경우에는 착화연료인 glycine의 양이 많이 필요하지 않다는 선구연구자들의 연구를¹⁵⁾ 토대로 하여 가장 적절한 Zinc-nitrate와 glycine의 양을 알아내기 위해서 추진연료인 glycine를 화학량론적 비를 계산하여 첨가량의 변화를 주어서 실험을 하였다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 Zinc-nitrate에 비해 연료가 적은 경우에는 연료와 Zinc-nitrate의 화학량론적인 비가 0.58가 될 때까지 회수율은 계속 증가하다가 연료의 첨가량이 0.58인 경우에서 최대치인 약 80% 정도를 나타내고 그 후 연료가 금속질 산염보다 많아질수록 회수율이 떨어지는 것을 볼 수 있다.

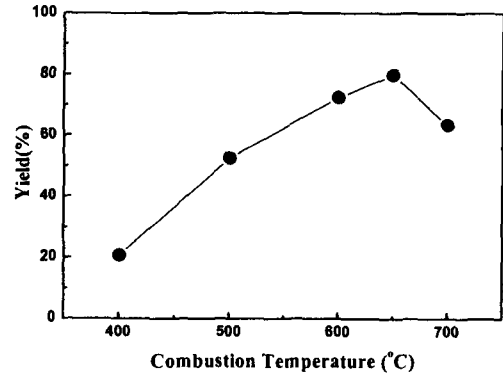


Fig. 6. Collection yield of ZnO powders compared with combustion temperature

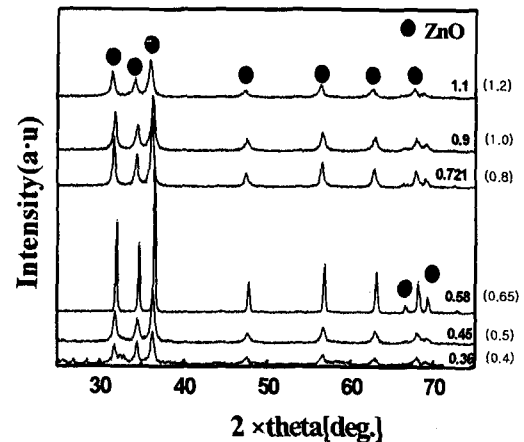


Fig. 7. XRD patterns of ZnO powders compared with ratio of glycine to oxidizer.

연료인 glycine의 첨가량이 최대치인 0.58를 기준으로 연료가 상대적으로 적은 구간(0.5 이하)에서 분말의 회수율은 40% 이하로 측정되었는데 이와 같은 이유로는 Zinc-nitrate와 반응하는 연료가 부족하므로 인한 불완전연소에 의해 ZnO 분말이 형성되는데 필요한 반응열이 충분하지 않은 것으로 사료된다. 반대로 연료가 상대적으로 많은 구간(0.7-1.2)에서는 Zinc-nitrate와 반응하는 연료의 과다 첨가로 인하여 분말 형성시에 많은 양의 산소가 필요한데 공급된 산소량의 부족함으로 인해서 분말 형성이 되지 않고 바로 액적상태로 떨어지거나 덩어리진 것으로 바로 떨어지는 것을 관찰하였다.

즉, 연료의 과다첨가로 인한 산소부족으로 회수율이 떨어지는 것으로 생각되어진다. 이러한 연료인 glycine의 첨가량은 회수율뿐만 아니라 합성 후 수거한 분말의 색상으로도 구분할 수 있는데 회수율이 최대치를 나타내는 구간에서 수거한 분말의 경우 상용화되는 분말과 같은 흰색을 나타낸 반면, 연료가 Zinc-nitrate 보다 적은 구간에서는 연 노란색의 분말이 형성되었고 연료의 첨가량이 상대적으로 많은 구간에서도 살색에 가까운 분말이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이것은 아마도 ZnO의 산소량이 비정량적으로 형성되기 때문인 것 같다. 연료인 glycine의 첨가량에 따른 X-선 회절시험결과를 Fig. 7에 나타내었다. X-선 회절시험결과도 회수율과 마찬가지로 연료가 적은 구간(0.4~0.5)과 많

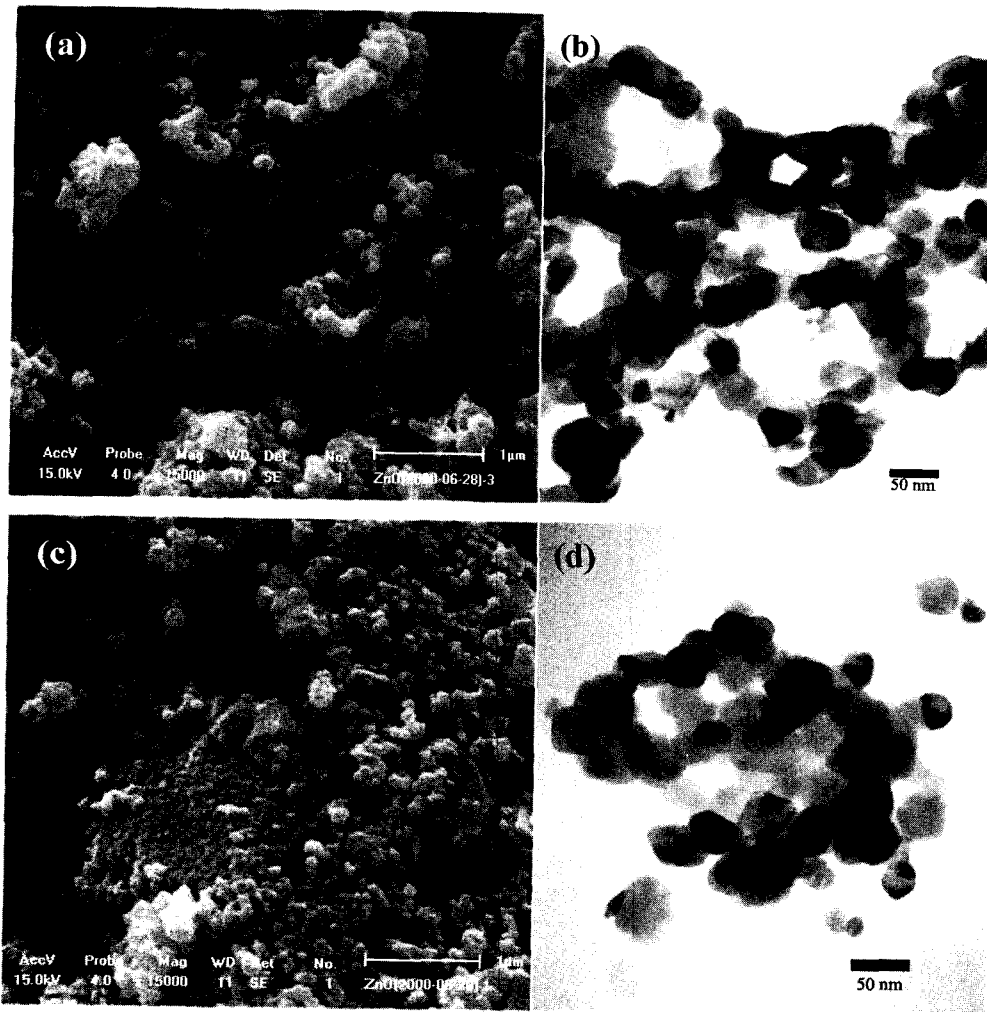


Fig. 8. Photographs of as-prepared ZnO powders by ultrasonic spray combustion method (a) SEM of Zinc-nitrate precursor, (b) TEM of Zinc-nitrate precursor (c) SEM of Zinc-hydroxide precursor, (d) TEM of Zinc-hydroxide precursor

은 구간 (0.8~1.2) 에서 ZnO의 결정상은 형성되었지만 픽의 강도는 연료의 첨가량이 0.58에 비해 상대적으로 낮게 나타나는 것은 자발 착화시에 불완전연소로 인해서 낮게 나타나는 것으로 사료되어진다. 즉, 첨가량이 0.58인 경우에는 하소과정을 거치지 않고 결정화된 ZnO 분말을 합성하는 것을 알 수 있었다. 가장 최적의 온도조건은 Fig. 6에서 분석한 바와 같이 연료와 금속질산염의 화학량론적인 비율 0.58로 유지시킨 후 각기 다른 온도조건에서 합성한 분말의 회수율을 측정된 결과 온도조건이 650 일 때 가장 회수율이 높았다. 노안의 온도가 낮은 저온에서는 떨어지는 액적이 수직노의 반응지역을 통과하며 수분을 증발시키는 충분한 시간을 유지하지 못하거나 수분이 증발이 될 정도의 온도가 아닌 것으로 사료되며 이때는 분말상태가 아닌 액상으로 일부 회수되었는데 여기에서도 전구용액이 자발착화를 일으킬 수 있을 정도의 온도가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 온도가 700°C 이상이 되면 금속질산염과 반응을 이루는 연료의 급격한 폭발로 인한 높은 반응열의 발생으로 일부 분말이 석영관 외벽에 충돌·코팅되면서 상대적으로

분말의 회수율이 떨어지는 것으로 사료된다. 따라서 본 논문에서는 650 에서 회수율이 가장 좋았던 착화연료인 glycine의 첨가량이 0.58인 조건을 최적조건으로 확립하였다.

Fig. 8(a)는 초음파분무 연소법으로 합성한 분말의 주사전자현미경 관찰결과이다. 입자들의 형상은 GNP에 의해 형성된 전형적인 sponge 형태의 다공질 구조를 가지지 않고 구형의 미세한 입자들이 국부적으로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 용기에 담긴 전구체 용액을 직접 열판으로 가열한 경우와는 다른 결과로서 초음파분무 연소법이 상당히 긍정적인 효과를 준 것으로 생각된다. 한편, 이 분말을 증류수에 넣어 30분간 초음파분산을 실시하여 투과전자현미경으로 입자들의 크기 및 형상을 관찰한 결과를 Fig. 8(b)에 나타내었다. 초음파에 의해 분산된 분말은 일차입자가 40~50nm 정도의 크기를 가지는 구형의 분말로 관찰되었다. 또한 선행연구자들의 연구⁷⁾와 마찬가지로 입자간의 결합은 분말합성 시 노안의 고온에서 장시간 체류하는 동안 발생할 수 있는 소결 효과에 의한 입자와 입자간의 접촉부위 즉 neck이 성장·소결되어 이루어진 강한 응

집체가 아닌 입자간의 접촉에 의한 약한 응집으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있었다. 질소가스 흡착법(BET)을 이용하여 측정된 분말의 비표면적은 평균적으로 $17.67\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다.

한편, 금속질산염은 상대적으로 고가인 산화물 세라믹스의 원료이므로 대량생산을 위해서는 비경제적일 수 있다. 경제적으로 원료를 공급하기 위해서 Zinc-hydroxide를 사용하였는데 Zinc-hydroxide가 증류수에 녹지 않으므로 용매의 역할을 하는 질산을 첨가하여 녹인 후에 연료인 glycine를 넣고 혼합하였다. 질산의 첨가로 인해서 전구체 용액의 pH는 1이하 정도였다. Fig. 8(c)는 출발원료로 Zinc-hydroxide를 사용한 것으로 Fig. 8(a)와 비슷한 형태의 모습을 나타내고 있지만 사진에서 보여진 것처럼 입자의 크기는 Fig. 8(a)보다는 더 미세한 분말이 관찰된다. 더 정확한 비교를 위해서 투과전자현미경으로 관찰한 결과인 Fig. 8(d)을 보면 Zinc-nitrate를 사용하였을 경우와 비교하여 입자의 크기가 20~30nm의 더욱 미세한 입자들로 형성되었고, 또한 응집이 적고 분산이 잘 된 것을 확인 할 수 있었다. 측정된 비표면적값은 $19.32\text{m}^2/\text{g}$ 으로서 Zinc-hydroxide를 사용하여 합성한 ZnO 분말이 입자가 작고 응집이 적음을 알 수 있다. 여기에서 Zinc-hydroxide를 사용했을 때 Zinc-nitrate를 사용하였때보다 더 미세한 분말을 얻는 이유는 기존에 연구되어진 논문^{7,11)}에서 알 수 있듯이, 균일한 연소반응을 위해서 glycine의 amine group과 전이금속이(Zn)이 결합하여 반응이 일어나고 즉, 전이금속과 glycine의 결합반응이 필요한데 이는 glycine 내의 공존하는 carboxylic ion group(COO⁻)의 농도를 최대한 낮추는 것이 요구된다. pH가 1 이하의 산성조건을 만들면 carboxyl기가 거의 없는 순수 amine 기반 존재하게 되므로 carboxylic ion group 양의 감소에 의해 amine group과 금속원소간의 결합반응이 향상되어 질산을 첨가하지 않는 Zinc-nitrate보다 훨씬 균질한 연소반응이 일어나는 것으로 보인다. 한편, 초음파분무 연소법의 경우에서도 전구용액을 Zinc-nitrate (pH:3~4)만을 사용한 것 보다 질산을 첨가하여 사용한 경우에서 질산에 녹인 Zinc-hydroxide(pH < 1)를 사용하였을 경우와 마찬가지로 합성된 ZnO 분말이 더 미세하면서 응집이 적은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

기존에 보고된 자발착화연소법의 낮은 회수율과 재열처리, 분무열분해법의 높은 가열온도, 열영동에 의한 응집이나 hollow structure 등의 단점들을 보완하여 개량화된 초음파분무 연소법으로 제조공정도 단순하며 짧은 합성시간으로 재열처리가 필요 없는 고품위의 초미분체 ZnO 분말을 제조하였다. 전구물질은 Zinc-nitrate와 Zinc-hydroxide를 사용하였고, 연료는 glycine를 사용하였다. 분말 합성시의 최적의 제조공정을 확립하고자 여러 가지 조건으로 실험을 한 결과 반응부분의 온도가 650°C 이며 추진연료인 glycine의 첨가량이 Zinc-nitrate에 대해서 0.58인 경우에서 Zinc

-hydroxide를 전구물질로 사용한 경우에는 20~30nm의 일차입자와 입자의 형태가 구형이면서 약한 응집상태에서 분산이 잘 되는 ZnO 분말을 합성하였고, 이 분말의 비표면적은 $19.32\text{m}^2/\text{g}$ 인 나노결정 ZnO 초미분체를 제조 할 수 있었다. 즉, 초음파분무 연소법의 경우에는 자발 착화시에 용기에 담긴 용액을 가열하였을 때보다 낮은 반응열로 더 미세하며 구형인 분말이 합성되면서 분말 합성 당시의 문제점인 분말이 비산되지 않으면서 많은 양의 분말을 회수 할 수 있었다.

이와 같이 초음파분무 연소법은 일반적인 ZnO 분말제조법의 단점들을 보완하면서 여러 공정을 거치지 않고 특성이 우수한 고품위의 초미분체 ZnO 분말을 대량으로 제조하는데 효율적이면 실용적인 제조 방법으로 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2000-00231) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S. Hishita, Y. Yao and S. Shrasaki, "Zinc Oxide Varistors Made from Powders prepared by Ammie processing.", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (2), 338, (1989).
2. K. Fujita, S. Akagawa, M. Kojima and I. Kayama, "Effect of Hexamethyle-metetea-mine concentration on the Particle Shape of Zinc Oxide Prepared by the Homogeneous Precipitation Method.", *Yogyo-Kyokai-shi*, **94** (10), 1116, (1986).
3. K. Nishio, S. Miyake, T. Sei, Y. Watanabe, T. Tsuchiya, *J. Mater. Sci.* Vol. **31**, pp. 3651, (1996).
4. Y. Suyama, Y. Tomokuyo, T. Manabe and E. Tanaka, "Shape and Structure of Zinc Oxide Particles Prepared by Vapor Phase Oxidation of Zinc Vapor.", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (5), 391, (1988).
5. D.W. Sproson, G.L. Messing and T.J. Gardener, "Powder synthesis for Electronic Ceramics by Evaporative Decomposition of Solutions.", *Ceramurgia Int.* Vol. **12**, pp.617, (1989)
6. S.J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders.", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (4), 617, (1989).
7. S.J. Kim, W.H. Lee, W.J. Lee, S.D. Park, J.S. Song and E.G. Lee, "Preparation of Nanocrystalline nick oxide-yttria-stabilized Zirconia composite powder by solution combustion with ignition of glycine fuel." *J. Mater. Res.* Vol. **16**, pp. 3621, (2001)
8. J. Lambert Bates, L.A. Chick, and W.J. Weber, "Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites," *Solid State Ionics*, **52**, p.235 (1992).
9. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L. E. Thomas and G.L. Exarhos, *Mater. Letter*, **10** (1,2), 6

- ~12 (1990).
10. S.R. Jain, K.C. Adige, and V.R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combustion and Flame*, **40**, 71~79 (1981).
 11. H.C. Shin, K.L. Lee, S. Park, C.H. Jung and S.J. Kim, "Preparation of $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ Powders by pH-controlled Glycine-nitrate Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (8), L996~L998 (1996).
 12. L.A. Chick, J.L. Bates, L.R. Pederson, and H.E. Kissinger, "Synthesis of air-sinterable lanthanum chromite powders," in : *Proc. 1st Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cell*, ed. S.C. Singhal, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 170~179 (1989).
 13. S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, and D. Linch, "Synthesis of nanocrystalline alumina-zirconia composites by a combustion assisted process," *Ceramic Eng. & Science Proc.*, **15**, 694~701 (1994).
 14. M.P. Pechini, US Patent, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," No. **3**, 330,697 (1967).
 15. V.C. Sousa, A.M. Segadaes, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, "Combustion Synthesized ZnO Powders for Varistor Ceramic," *I.J. Inorganic Materials*, No. **1**, 235~241 (1999).