

새도우마스크 製造 工程中 發生되는 廢液으로부터 噴霧熱分解 工程에 의한 複合酸化物 나노 粉末 製造

俞 載 根

湖西大學校 新素材工學 專攻

Fabrication of Nano-Sized Complex Oxide Powder from Waste Solution Produced during Shadow Mask Processing by Spray Pyrolysis Process

Jae-Keun Yu

Department of Advanced Materials Engineering, Hoseo University, Korea

요 약

본 연구에서는 새도우마스크 제조과정 중 발생되는 Fe-Ni계 복합 폐산을 원료로 하여 공기압력 1 kg/cm^2 의 조건에서 분무열분해 공정에 의해 평균입도 100 nm 이하의 니켈 페라이트(NiFe_2O_4) 및 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{NiO}$ 나노 분말을 제조하였으며, 반응온도, 폐산 용액의 농도 및 nozzle tip 크기의 반응인자들의 변화에 따른 생성된 분말의 특성 변화를 파악하였다. 반응온도가 800°C 로부터 1100°C 로 변화함에 따라 분말의 평균입도는 40 nm 로부터 100 nm 정도까지 증가하고 있었으며 조직은 더욱 치밀화되는 반면 입도분포는 점점 불균일하게 됨을 알 수 있었다. 반응온도의 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성 비율이 현저히 증가하고 있었으며, 분말의 비표면적은 현저히 감소하고 있었다. 원료용액 내의 Fe 성분의 농도가 20 g/l 로부터 200 g/l 로 증가됨에 따라 분말의 평균 입도는 30 nm 로부터 60 nm 정도까지 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나고 있었다. 또한 용액의 농도 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성 비율이 증가하고 있었으며, 분말의 비표면적은 현저히 감소하였다. Nozzle tip 크기 증가에 따라 분말의 입도분포는 점점 불균일하게 나타나는 반면 평균 입도는 현저한 변화를 나타내지 않았다. Tip 크기가 2 mm 까지는 tip 크기 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성 비율에 현저한 변화는 나타나지 않는 반면 분말의 비표면적은 약간 감소하였다. Tip 크기가 3 mm 및 5 mm 로 증가하는 경우에는 니켈 페라이트 상의 생성 비율이 점점 감소하고 있었으며, 분말의 비표면적은 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 새도우마스크, 폐산, 분무열분해, 니켈 페라이트, 나노 분말

Abstract

In this study, nano-sized Ni-ferrite and $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{NiO}$ powder was fabricated by spray pyrolysis process in the condition of 1 kg/cm^2 air pressure using the Fe-Ni complex waste acid solution generated during the manufacturing process of shadow mask. The average particle size of the produced powder was below 100 nm . The effects of the reaction temperature, the concentration of raw material solution and the nozzle tip size on the properties of powder were studied. As the reaction temperature increased from 800°C to 1100°C , the average particle size of the powder increased from 40 nm to 100 nm , the structure of the powder gradually became solid, yet the distribution of the particle size appeared more irregular. Along with the increase of the reaction temperature, the fraction of the Ni-ferrite phase were also on the rise, and the surface area of the powder was greatly reduced. As the concentration of Fe in solution increased from 20 g/l to 200 g/l , the average particle size of the powder gradually increased from 30 nm to 60 nm , while the distribution of the particle size appeared more irregular. Along with the increase of the concentration of solution, the fraction of the Ni-ferrite phase was on the rise, and the surface area of the powder was greatly reduced. Along with the increase of the nozzle tip size, the distribution of the particle size appeared more irregular, yet the average particle size of the powder showed no significant change. As the nozzle tip size increased from 1 mm to 2 mm , the fraction of the Ni-ferrite phase showed no significant change, while the surface area of the powder slightly reduced. As the nozzle tip size increased to 3 mm and 5 mm , the fraction of the Ni-ferrite phase gradually reduced, and the surface area of the powder slightly increased.

Key words : shadow mask, waste acid solution, spray pyrolysis, nickel ferrite, nano powder

* 2003년 10월 1일 접수, 2003년 12월 6일 수리

* E-mail: jkyou@office.hoseo.ac.kr

1. 서 론

고기능성의 초미립 금속 산화물 분말을 제조하는 방법들 중 분무열분해법¹⁻⁵⁾은 구성 성분들을 용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 산용액을 제조한 다음 고온의 반응로에서 고상화시킴으로써 금속산화물을 제조하는 방법이다. 이 방법은 고상반응법⁶⁾에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성의 제어가 가능하고 불순물 혼입 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 이에 따라 분무 열분해법에 의한 초미립의 금속 산화물 분말의 제조에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 응용 범위도 급속하게 확대되고 있는 상황이다. Kodas 등²⁾은 Y, Ba 및 Cu성분들을 함유하고 있는 용액을 원료로 하여 분무열분해법에 의하여 입도분포가 0.1~1.5 μm 인 YBa₂Cu₃O₇ particle들을 제조하였으며, Pebler 등³⁾은 zirconyl nitrate와 Yttrium nitrate 혼합 용액을 반응온도 950°C에서 분무열분해 시킴에 의해 평균입도 약 0.4 μm 의 미립의 균일한 yttria stabilized zirconia 분말을 제조하였다.

일반적으로 분무열분해 공정은 다른 방법들에 비해 원료용액의 제조비용이 고가인 단점이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 단점은 산업현장에서 발생하는 유기금속을 함유한 폐액을 원료로 사용하는 경우에는 전혀 문제가 되지 않으며 오히려 고기능성의 금속산화물 분말의 제조 뿐 아니라 폐액의 효율적 재활용 측면에서도 매우 바람직한 공정으로 평가되고 있다. 국내의 산업현장에서는 새도우마스크 제조공정, 열연강판의 산세 공정 및 도금공정 등에서 많은 유기금속을 함유한 폐액이 다량으로 배출되고 있는 실정이다. 국내의 경우 폐액을 이용한 분무열분해법은 포항제철 및 동부제강 등에서 열연강판의 산세 시 발생하는 폐산으로부터 염산을 회수함과 동시에 미립의 산화철 분말을 제조하는데 적용되고 있는 정도이며, PCB 제조공정에서 생성되는 폐용액을 원료로 사용하여 미립의 CuO 분말을 제조하는 연구⁷⁻⁸⁾가 일부 이루어지고 있는 상황이다. 이들 분야를 제외하고는 폐액으로부터 금속 산화물 분말 제조에 대한 연구가 거의 이루어지지 못하였으며 특히 이들 폐산에 다른 성분들을 용해시킨 복합폐산을 원료로 사용하여 고기능성의 복합 산화물 분말을 제조하는 공정은 전혀 이루어 지지 못하고 있는 실정이다. 또한 포항제철 등에서 적용하고 있는 폐산의 분무열분해를 위한

반응로 system의 제작도 전부 외국기술에 의해 이루어지고 있는 실정이다. 이에 따라 원료용액의 특성에 따른 다양한 산화물 분말의 제조가 거의 불가능한 실정이며 고기능성이 요구되는 품질이 우수한 원료분말은 대부분 수입에 의존하고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 새도우마스크 제조공정에서 발생하는 Fe-Ni 계 복합 폐산용액을 원료로 사용하여 자체 제작한 분무열분해 system을 이용한 분무열분해 공정에 의하여 입도분포 및 조성이 균일하며, 평균입도가 100 nm 이하인 초미립의 니켈 페라이트(NiFe₂O₄) 및 Fe₂O₃+NiO 나노 분말을 제조하며, 반응로 내부로 유입되는 공기압력을 1 kg/cm²로 유지 시키는 경우에 반응온도, 원료 용액의 농도 및 nozzle tip 크기의 반응조건에 변화에 따른 생성 분말의 특성변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

새도우 마스크 제조공정에서 발생하는 폐산 용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도는 각각 200 g/l 및 1.1 g/l이었으며 SiO₂, P, Ca, Cr 및 Cu 성분들이 100 ppm 이하로 존재하고 있었으며 용액의 비중은 약 1.5를 나타내었다. 폐산 용액 내에 99% 순도의 NiCl₂·6H₂O를 첨가 하여 분무열분해 후의 분말의 조성이 NiFe₂O₄에 해당되도록 복합 산용액을 제조하였으며, 이 용액을 여과지로 2회 여과시킨 후 분무열분해를 위한 원료 용액으로 사용하였다. 제조된 용액은 거의 포화농도에 가까웠으며 증류수로 희석시킴에 의해 최종 제조된 원료 용액 내의 Fe 농도가 200, 100, 70 및 20 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다. 본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 입자형상 및 입도분포 등의 특성이 균일한 초미립 분말을 제조하기 위하여 용액의 미립화 장치, 열분해 반응로, bag filter 포집장치 및 유해 생성가스를 청정시킬 수 있는 scrubber 장치까지 포함하는 분무열분해 system을 제작하였다. 복합 산용액을 이류체 nozzle을 통하여 800~1100°C로 유지되는 반응로 내부로 미립화된 액적형태로 분무시킴으로써 bag filter 포집장치에서 입도가 100 nm 이하인 니켈 페라이트 및 Fe₂O₃+NiO의 복합산화물 분말을 제조하였다. 복합 산용액을 정량화확펌프를 통하여 10 cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 1 kg/cm²의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 반

응온도, 원료용액의 농도 및 nozzle tip 크기의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였다. 반응인자들의 변화에 따른 분말들의 특성 변화는 SEM (입도분포, 평균입도 및 입자형상의 변화), XRD 분석 (분말의 상 및 조성의 변화) 및 비표면적 측정을 통하여 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 반응로 내부로 유입되는 공기압력을 1 kg/cm^2 으로 유지하고 원료용액 내의 Fe 성분의 농도를 포화농도에 가까운 200 g/l 로 하는 경우에 반응온도가 800°C 로부터 1100°C 로 변화함에 따라 나타나는 입자들

의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 반응온도의 증가에 따라 생성되는 분말의 평균입도는 증가하고 있었으며 조직도 현저하게 치밀화 됨을 알 수 있었다. 반응온도 800°C 에서는 비교적 낮은 반응온도에도 불구하고 원료용액의 높은 농도로 인하여 미립화된 액적은 반응로 내에서 심하게 분열되지만 열분해반응이 일어나는 영역이 매우 짧을 뿐 아니라 미립의 고상분말을 충분히 소결시킬 만큼 반응온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된 분말의 평균입도는 40 nm 정도로 미세하게 나타났음을 알 수 있었다. 반응온도 900°C 의 경우에는 액적분열 현상이 더욱 심하게 일어나기 때문에 생성된 분말의 입도분포는 800°C 의 경우 보다 불균칙하게 나타나고 있지만 높은 온도로 인하여 초미립 입자들의 소

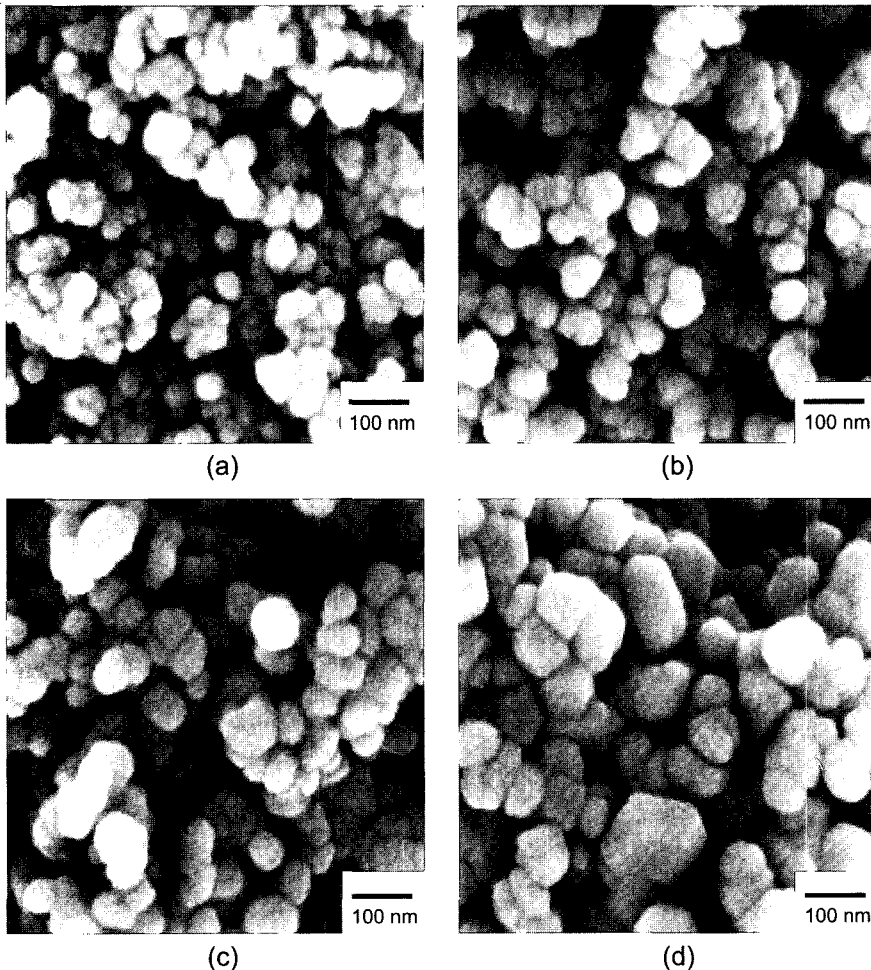


Fig. 1. SEM photographs of the powder with reaction temperature at air pressure of 1 kg/cm^2 , raw material solution of 200 g/l Fe and nozzle tip size of 2 mm . (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

결이 활발하게 진행되어 평균입도는 약 50 nm로 증가하게 되고 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있었으며 입자들 사이의 응집현상도 현저히 감소함을 알 수 있었다. 반응온도 1000°C의 경우에는 열분해 반응의 초기 단계에서 액적의 분열현상이 더욱 심하게 나타나지만 높은 반응온도로 인하여 입자들 사이의 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 분말들의 입도분포는 전체적으로 매우 불규칙하게 나타나는 반면 분말의 평균입도가 60 nm 정도로 증가하게 되었으며 조직도 훨씬 치밀하게 나타나고 있었다. 한편 1100°C 경우에는 높은 반응온도로 인하여 더욱 심한 액적 분열이 일어나게 된다. 따라서 반응초기에 형성된 고상 분말의 입도는 매우 작고 불규칙하게 나타나지만 높은 반응온도로 인하여 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 분말의 평균입도는 80~100 nm 정도로 크게 증가 되었다. 이때 분말들의 조직이 현저하게 치밀화 되었으며 입자들 사이의 응집현상도 더욱 감소하였을 뿐만 아니라 입자들의 형태도 구형 뿐만 아니라 현저한 소결현상에 따른 다각형 형태도 크게 증가하였음을 알 수 있었다. Fig. 2는 Fig. 1과 동일한 반응조건에서 각각의 반응온도 하에서 생성된 분말들의 상을 XRD 분석에 의해 나타낸 결과이다. 반응온도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있었

으며, 반응온도의 증가에 따라 각각의 상들의 결정성이 현저히 증가하고 있었다. 한편 반응온도의 증가에 따라 Fe₂O₃ 상의 비율은 점점 감소하는 반면 NiFe₂O₄ 상의 비율은 현저히 증가하고 있으며 이 현상은 1000°C 이상에서 더욱 현저하게 나타나고 있었다. 특히 반응온도 1100°C의 경우에는 Fe₂O₃+NiO=NiFe₂O₄ 형태의 ferrite 화 반응이 현저히 진행되어 NiFe₂O₄ 상이 주된 상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 3은 Fig. 1과 동일한 반응조건에서 반응온도의 변화에 따른 분말들의 비표면적의 변화를 나타낸 결과이다. 반응온도의 증가에 따라 분말들의 비표면적은 현저히 감소하였으며 반응온도 1100°C 경우는 800°C의 경우에 비해 비표면적이 1/3 정도로 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 반응온도 증가에 따라 분말들의 입도가 2배 정도 크게 증가하고 조직도 더욱 치밀화 됨에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 공기압력을 1 kg/cm²으로 유지하는 경우, 반응온도 1000°C에서 원료용액의 농도 변화에 따른 생성된 분말들의 특성변화를 SEM에 나타낸 결과이다. Fe 성분의 농도가 20 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 생성된 분말들의 입도는 점점 증가하는 반면 입도 분포는 불규칙하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 농도가 20

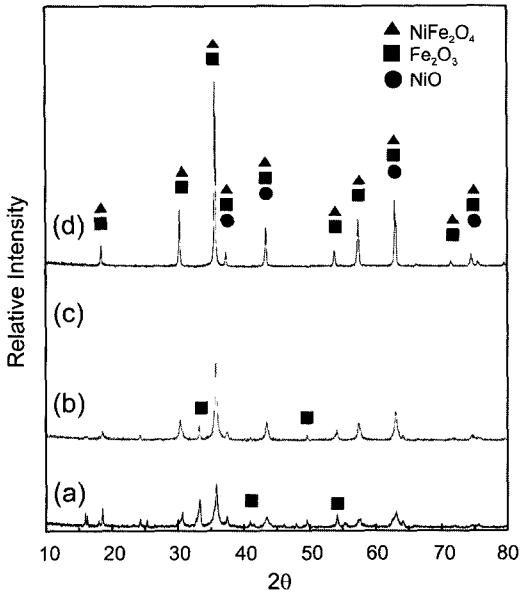


Fig. 2. XRD patterns of the powder with reaction temperature at air pressure of 1 kg/cm², raw material solution of 200 g/l Fe and nozzle tip size of 2 mm. (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

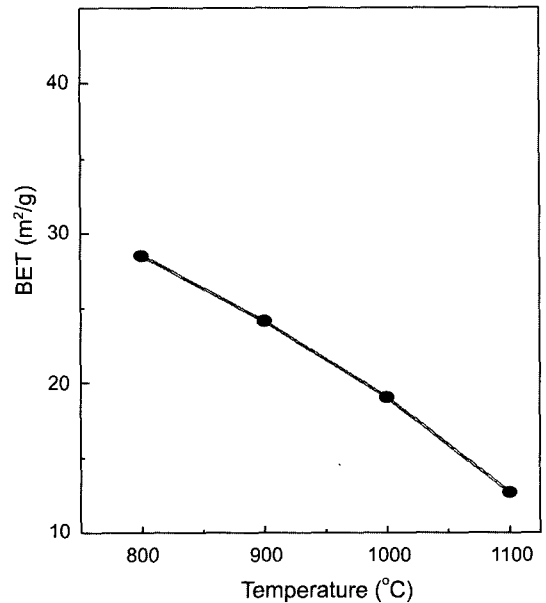


Fig. 3. Specific surface areas of the powder with reaction temperature at air pressure of 1 kg/cm², raw material solution of 200 g/l Fe and nozzle tip size of 2 mm.

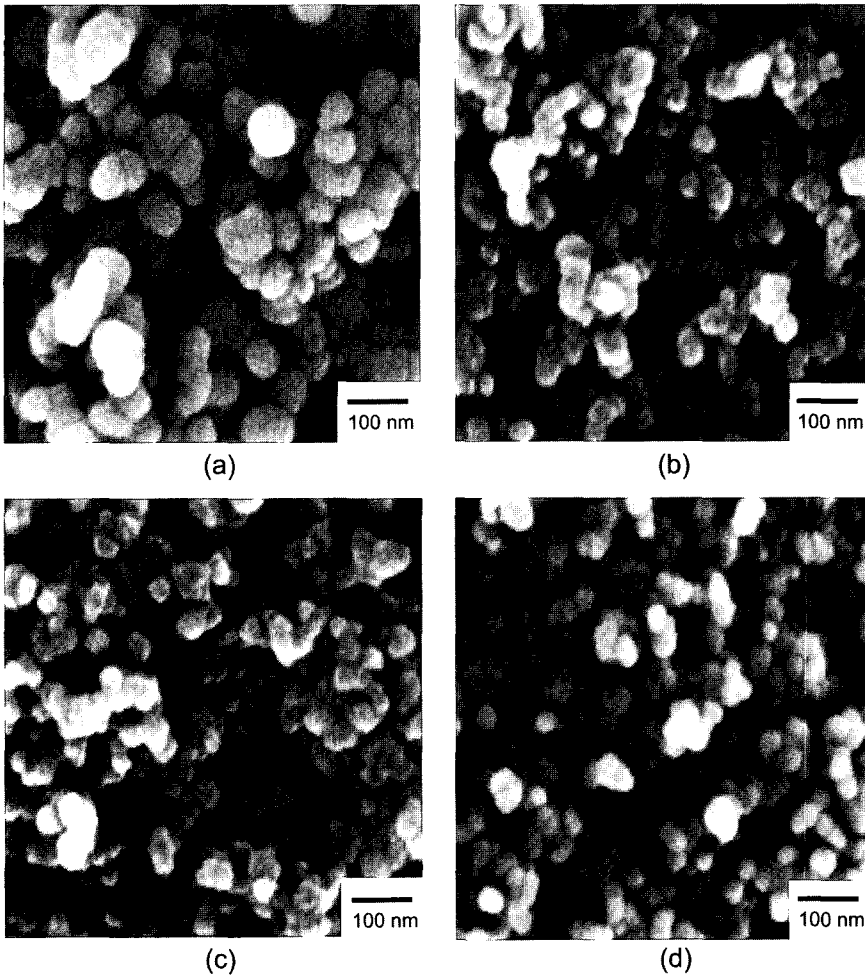


Fig. 4. SEM photographs of the powder with iron concentration of raw material solution at air pressure of 1 kg/cm^2 , reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm. (a) 200 g/l (b) 100 g/l (c) 70 g/l (d) 20 g/l

g/l로 낮은 경우에는 생성된 분말들의 평균입도가 30 nm 정도로 매우 미세하게 나타나는 반면 입도분포가 매우 균일할 뿐만 아니라 매우 치밀한 조직을 나타냄을 알 수 있었다. 이 현상은 낮은 용액 농도로 인하여 nozzle에 의해 미립화된 액적의 용매가 증발된 후의 크기가 현저히 감소하게 되는 반면 열분해 반응이 완료될 때까지 심한 액적 분열은 거의 나타나지 않게 되는 사실에 기인하고 있다. 농도가 70 g/l 및 100 g/l로 증가되는 경우에는 생성된 분말의 입도는 40~50 nm로 약간 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙해지고 입자들 사이의 응집현상도 심하게 됨을 알 수 있었다. 이 결과는 용매가 증발된 후의 액적 크기가 농도 증가에 따라 증가하게 되는 현상과 농도 증가에 따라 열분해 과정에서의

액적의 분열현상이 더욱 심하게 나타나는 현상이 결합되어 나타난 것으로 사료된다. 한편 농도가 200 g/l로 증가되는 경우에는 액적 내의 용매의 증발에 따른 액적 크기의 감소는 거의 나타나지 않게 되어 액적 크기는 낮은 농도의 경우에 비해 크게 증가하지만 액적분열은 매우 심하게 일어나기 때문에 생성된 분말의 평균입도는 60 nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. Fig. 5는 Fig. 4와 동일한 반응조건에서 각각의 용액 농도 하에서 생성된 분말들의 상을 XRD 분석에 의해 나타낸 결과이다. 용액의 농도에 관계없이 NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 및 NiO 상이 공존하고 있었으며, 농도의 증가에 따라 각각의 상들의 결정성이 현저히 증가하고 있었다. 또한 농도의 증가에 따라

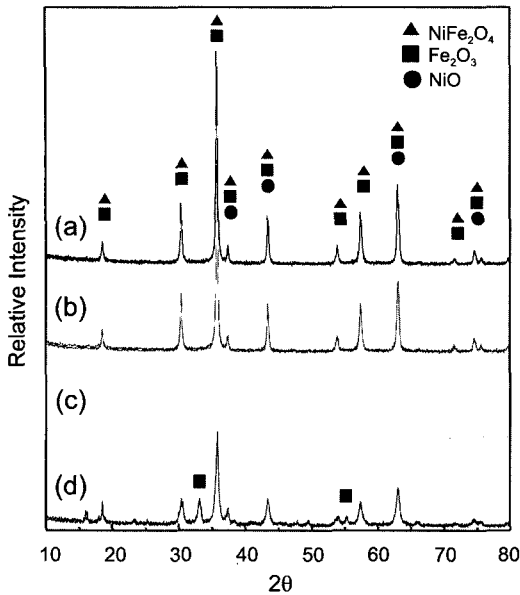


Fig. 5. XRD patterns of the powder with iron concentration of raw material solution at air pressure of 1 kg/cm², reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm. (a) 200 g/l (b) 100 g/l (c) 70 g/l (d) 20 g/l

Fe₂O₃ 상의 비율은 점점 감소하는 반면 NiFe₂O₄ 상의 비율은 현저히 증가하고 있었으며 이 현상은 70 g/l 이상의 농도에서 더욱 현저하게 나타나고 있었다. 이 결과는 농도가 감소함에 따라 반응로 내에서 액적 내의 용매의 증발이 증가하며 또한 증발에 상당한 시간이 필요하기 때문에 열분해 과정에서 산소의 공급이 증가되는 효과가 나타나지만 용매의 증발열 증가로 인한 주위 온도의 감소 효과가 더욱 현저하게 나타나게 되어 ferrite화 반응속도가 감소함으로써 NiFe₂O₄ 상의 비율이 크게 감소함에 기인하는 것으로 사료된다. Fig. 6은 Fig. 4와 동일한 반응조건에서 용액의 농도 변화에 따른 생성된 분말들의 비표면적의 변화를 나타낸 결과이다. 용액의 농도 증가에 따라 분말들의 비표면적은 현저히 감소하였으며, 농도가 200 g/l인 경우는 20 g/l의 경우에 비해 비표면적이 1/2 정도로 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 용액의 농도 증가에 따라 분말들의 평균입도가 2배 정도 크게 증가한 사실에 기인하고 있다.

Fig. 7은 공기압력이 1 kg/cm²이며 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1000°C의 조건에서 nozzle의 tip 크기 변화에 따른 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. Nozzle tip의 크기 증가

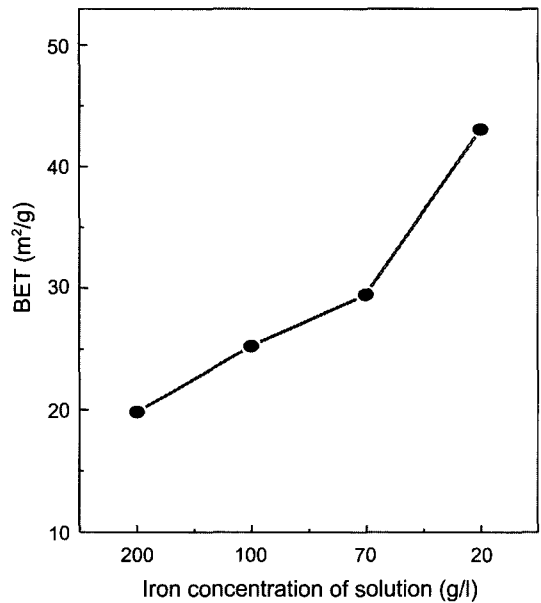


Fig. 6. Specific surface areas of the powder with iron concentration of raw material solution at air pressure of 1 kg/cm², reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2 mm.

에 따라 분말들의 입도분포는 상당히 불규칙하게 나타나는 반면 평균입도는 현저한 변화를 나타내지 않음을 알 수 있었다. Tip의 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말들의 입도는 약간 증가하였으며 입도분포는 불규칙해짐을 알 수 있었다. Tip 크기가 1 mm인 경우에는 미립화되는 액적 크기가 작고 액적분열 현상도 감소되기 때문에 최종 생성되는 분말들의 입도분포는 상당히 균일하면서 평균입도가 약 40 nm인 초미립 형태를 나타내고 있었다. Tip 크기가 2 mm로 증가함에 따라 액적분열이 더욱 심하게 일어나게 되어 분말들의 입도분포는 불규칙하게 나타나게 되는 반면 미립화되는 액적 크기가 증가하기 때문에 전체적으로 평균입도는 약간 증가하게 된 것으로 사료된다. Tip 크기가 3 mm로 증가된 경우에는 액적 분열현상이 더욱 현저하게 나타나게 되어 분말들의 입도분포는 더욱 불규칙하게 되는 반면 미립화되는 액적 크기의 현저한 증가에도 불구하고 평균입도는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한편 tip 크기가 5 mm로 증가되는 경우에는 액적의 분열이 더욱 현저해질 뿐 아니라 용매의 증발열이 크게 증가되어 열분해에 의해 생성되는 입자들 사이의 소결현상이 현저히 감소되기 때문에 입도 분포는 더욱 불규칙하게 되고 조직이 치밀화되

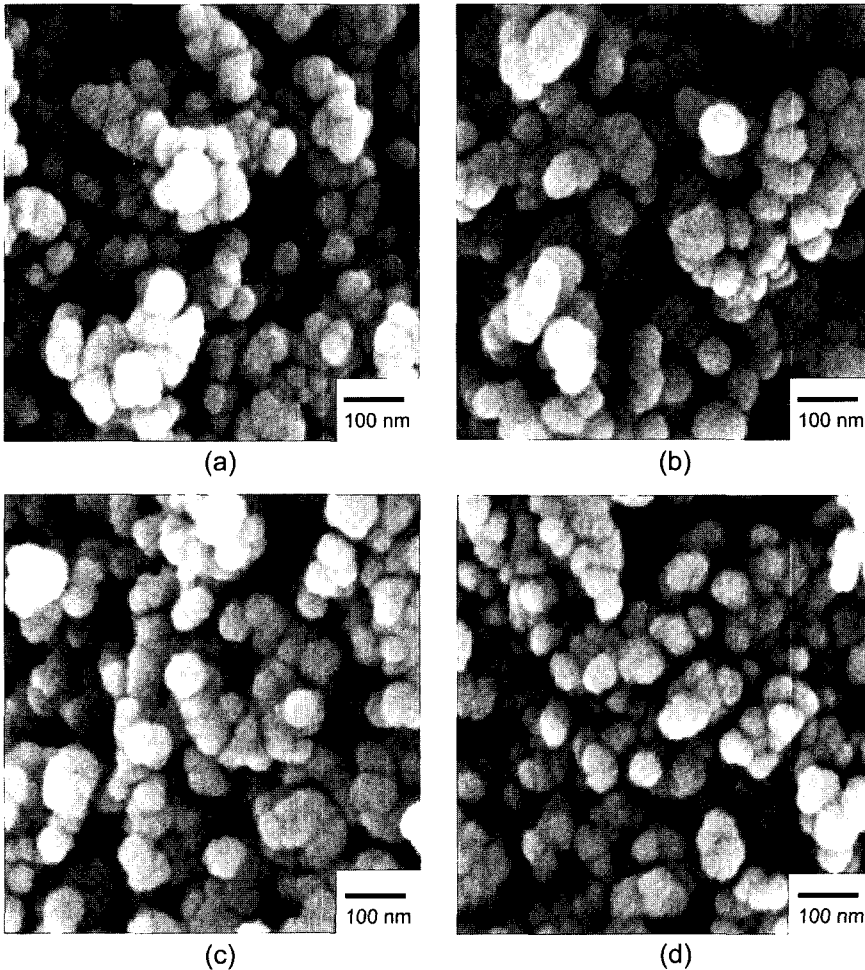


Fig. 7. SEM photographs of the powder with nozzle tip size at air pressure of 1 kg/cm^2 , reaction temperature of 1000°C and raw material solution of 200 g/l Fe . (a) 1 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 5 mm

지 못하며 심하게 분열된 형태를 나타내게 되며 평균입도도 더욱 감소함을 알 수 있었다. Fig. 8은 Fig. 7의 경우와 동일한 반응조건 하에서 XRD 분석에 의해 nozzle tip 크기의 변화에 따른 생성된 분말들의 상의 변화를 나타낸 결과이다. Nozzle의 tip 크기에 관계없이 생성된 분말들은 모두 NiFe_2O_4 , Fe_2O_3 및 NiO 상들이 공존하고 있음을 알 수 있었다. Tip 크기가 2 mm까지는 tip 크기의 증가에 따라 NiFe_2O_4 의 생성비율에 현저한 변화는 나타나지 않는 반면 tip 크기가 3 mm 및 5 mm로 증가하는 경우에는 NiFe_2O_4 의 생성비율이 점점 감소함을 알 수 있었다. Tip 크기가 1 mm인 경우는 미립화되는 액적 크기가 상대적으로 작아 액적 내의 용매의 증발이 매우 빠르게 완료되기 때문에 NiFe_2O_4

의 생성 비율이 증가되는 효과가 나타나는 반면 열분해 과정에서 산소의 충분한 공급이 이루어지지 못함에 의해 오히려 NiFe_2O_4 의 생성 비율이 감소하는 효과도 복합적으로 작용하여 나타난 결과로 사료된다. 한편 tip 크기가 2 mm로 증가하는 경우에는 액적 크기가 증가하여 액적 내의 용매의 증발에 더 많은 시간이 소요되기 때문에 NiFe_2O_4 의 생성 비율이 감소하는 효과가 나타나지만 이와 함께 열분해 과정에서 더욱 충분한 산소공급이 이루어짐에 의해 ferrite화 반응이 더욱 촉진되는 효과도 복합적으로 나타나게 되어 NiFe_2O_4 의 생성 비율이 tip 크기가 1 mm의 경우에 비해 현저하게 변화하지 않은 것으로 사료된다. 한편 tip 크기가 3 mm 및 5 mm로 증가되는 경우에는 액적 크기가 더욱 크게 증

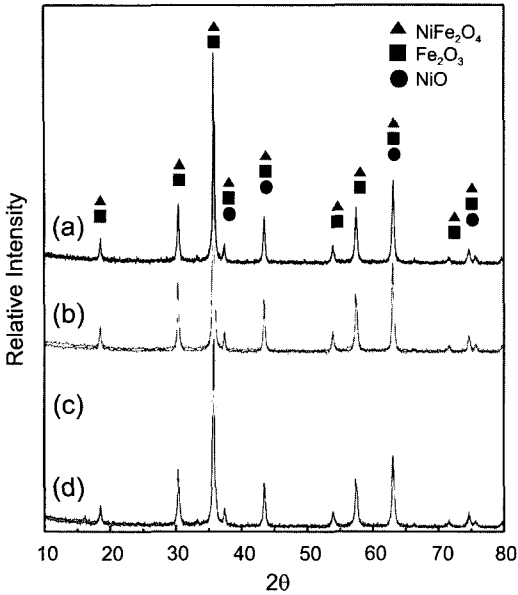


Fig. 8. XRD patterns of the powder with nozzle tip size at air pressure of 1 kg/cm², reaction temperature of 1000°C and raw material solution of 200 g/l Fe. (a) 1 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 5 mm

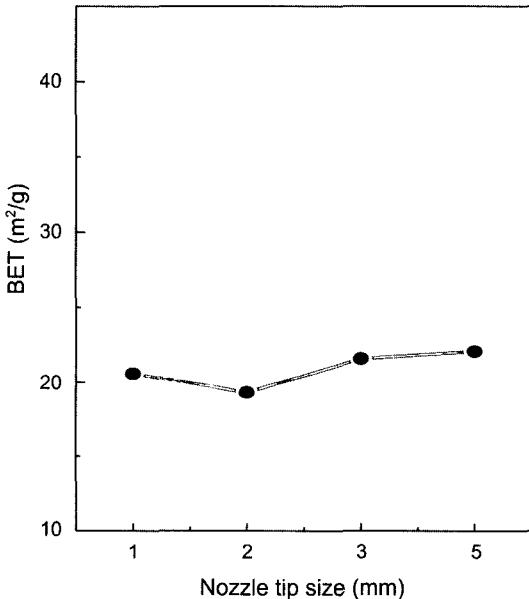


Fig. 9. Specific surface areas of the powder with nozzle tip size at air pressure of 1 kg/cm², reaction temperature of 1000°C and raw material solution of 200 g/l Fe.

가되어 액적 내의 용매 증발에 더 많은 시간이 소요되기 때문에 NiFe₂O₄의 생성 속도가 감소되는 효과가 충

분한 산소공급에 의해 ferrite화 반응이 촉진되는 효과보다 더욱 현저하게 작용하여 결과적으로 NiFe₂O₄의 생성 비율이 점점 감소하게 된 것으로 사료된다. Fig. 9는 Fig. 7과 동일한 반응조건 하에서 nozzle tip 크기에 따른 생성된 분말들의 비표면적의 변화를 나타내었다. Tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 비표면적이 약간 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말들의 평균입도가 약간 증가하는 사실에 기인하고 있다. 한편 tip 크기가 3 mm 및 5 mm로 증가되는 경우에는 비표면적이 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 tip 크기 증가에 따른 액적분열 증가 효과 및 용매의 증발열 증가 효과들로 인하여 분말들의 입도가 오히려 약간 감소되고 조직도 치밀화되지 못하게 된 사실에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Fe-Ni 계 폐산 용액을 분무열분해시킴에 의해 평균입도 100 nm 이하의 니켈 페라이트 및 Fe₂O₃+NiO 나노 분말을 제조하였으며 반응온도, 원료 용액의 농도 및 nozzle tip 크기 변화에 따른 생성된 분말의 특성 변화를 파악하였다.

1) 반응온도가 800°C로부터 1100°C로 변화함에 따라 생성된 분말의 평균입도는 40 nm로 부터 100 nm 정도 까지 증가하고 있었으며, 조직도 점점 치밀화되는 반면 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 반응온도의 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성비율 및 결정성이 현저히 증가하고 있었으며, 분말의 비표면적은 현저히 감소하였다.

2) 원료용액 내의 Fe성분의 농도가 20 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 분말의 입도는 30 nm로부터 60 nm 정도까지 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나고 있었으며, 니켈 페라이트 상의 생성비율이 현저히 증가하고 있었다. 용액의 농도 증가에 따라 분말의 비표면적은 현저히 감소하였으며, 농도가 200 g/l인 경우는 20 g/l의 경우에 비하여 비표면적이 1/2 정도로 현저히 감소하였다.

3) Nozzle tip 크기 증가에 따라 분말의 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나는 반면 평균 입도는 현저한 변화를 나타내지 않았다. Tip 크기가 2 mm까지는 tip 크기 증가에 따라 니켈 페라이트 상의 생성비율에 현저한 변화는 나타나지 않는 반면 tip 크기가 3 mm 및

5 mm로 증가하는 경우에는 니켈 페라이트 상의 생성비율이 점점 감소하고 있었다. Tip의 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가하는 경우에는 비표면적이 약간 감소하는 반면 tip 크기가 3 mm 및 5 mm로 증가되는 경우에는 비표면적이 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Pluym, T. C., Lyons, S. W., Powell, Q. H., Gurav, A. S., and Kudas, T., 1993 : "Palladium Metal and Palladium Particle Production by Spray Pyrolysis", *Mat. Res. Bull.*, **28**(4), pp. 369-376.
2. Kudas, T., and Datye, A., 1989: "Single-Crystal YBa₂Cu₃O₇C Particle Formation by Aerosol Decomposition", *J. Appl. Phys.*, **65**(5), pp. 2149-2151.
3. Pebler, A. R., 1990: "Preparation of Small Particle Stabilized Zirconia by Aerosol Pyrolysis", *J. Mater. Res.*, **5**(4), pp. 680-682.
4. Yu, J. K., Suh, S. K., Kang, S. G., Kim, J. Y., Park, S. H., Kim, Y. S., Choi, J. H., and Sohn, J. G., 2003: "Manufacture of Nano-Szed Ni-ferrite Powder from Waste Solution by Spray Pyrolysis Process", *J. of Korean Inst. of*

- Resources Recycling*, **12**(4), pp. 20-29.
5. Yu, J. K., and Suh, S. K., 2003: "Fabrication of Nano-Sized Ni-Ferrite Powder from Waste Solution Produced by Shadow Mask Processing", *Jounal of Korean Powder Metallurgy Institute*, **10**(4), pp. 262-269.
6. Nakamura, T., and Okano, Y., 1996: "Electro Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite", *Proceeding of the ICF 7*, pp. C1-101.
7. Yu, J. K., and Park, H. B., 2002: "A Study on the Manufacture of the CuO Powder from Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process", *Korean Journal Materials Research*, **12**(1), pp. 58-67.
8. Yu, J. K., Suh, S. K., Choi, J. H., and Sohn, J. G., 2002: "Manufacture of Ultra Fine CuO Powder from Waste Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process", *Geosystem Engineering*, **5**(1), pp. 13-19.

兪 裁 根

- 현재 호서대학교 신소재공학전공 교수
- 본 학회지 9권4호 참조

학회지 광고게재 안내

격월 년간 6회로 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.