

분무연소합성(SCS)법에 의한 나노크기 몰라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 콜로이드 제조

이상진 · 전병세[†]

경남대학교 신소재공학부

(2004년 1월 15일 접수; 2004년 3월 16일 승인)

Nano-Sized Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) Colloids Fabricated by Spray Combustion Synthesis (SCS) Technique

Sangjin Lee and Byungsei Jun[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received January 15, 2004; Accepted March 16, 2004)

초 록

분무연소합성법을 이용하여 나노크기의 몰라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 콜로이드를 제조하였다. 연소반응을 위한 산화제로서 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 환원제(연료)로서 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 를 사용하였으며, 실리카 소스로서 콜로이드 실리카를 첨가하였다. 분무된 액적들의 착화를 위해 연소반응기의 온도를 800°C 로 유지하였다. 액적의 응고에 의한 액적크기 성장을 억제하기 위하여 금속 스크린 필터를 사용함으로써 액적의 개수 농도를 감소시켰으며, 에어로졸 입자의 체류시간을 2.5초로 유지하여 열 유체의 흐름을 층류로 유도하였다. 제조된 입자들의 모양은 모두 구형이었으며, 평균입자크기는 130 nm이었다. XRD와 TEM 분석 결과 각각의 초미립자들은 정량화합물의 몰라이트 결정성을 나타내었다.

ABSTRACT

Nano-sized mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) colloids were prepared by use of the spray combustion method. For combustion reaction, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ were used as an oxidizer and a fuel respectively, and then colloidal silica was also added as SiO_2 source for mullite. The temperature of the reaction chamber was kept at 800°C to initiate the ignition of droplets of the mixed precursors. For preventing droplet coagulation, the droplet number concentration was reduced using the metal screen filter, and the residence time of aerosol was kept at 2.5 seconds for laminar flow. The synthesized colloidal particles had a uniform spherical shape with 130 nanometer size and the crystalline phase showed the mullite with stoichiometry in the observations of XRD and TEM.

Key words : Nano-Sized, Mullite, Colloid, Spray Combustion Synthesis (SCS)

1. 서 론

세라믹 나노 입자는 저온 소결성, 나노 크기의 서로 다른 성분의 혼합에 의한 전기적 특성 및 구조적 특성의 향상, 강도, 이온 전도도, 그리고 초소성의 발현 등 입자크기에 의존하는 특성들의 향상과 같은 잠재 효과를 갖고 있다.¹⁾ 또한 초전도체 재료, 반도체 재료, 그리고 전자 재료와 같은 다성분계의 고 기능성 첨단 세라믹 제품의 개발을 위해 좁은 입도 분포를 갖는 고 순도의 나노미터 크기 입자에 대한 요구가 증가되고 있다.²⁾ 더욱이 균일한 화학양론조성(stoichiometry)을 유지하는 치밀한 다성분계 세라믹스의 소결체를 제조하기 위해서는 세라믹 산화물의 소결 온도를 저하시킬 필요가 있으며, 이를 위해 가능

한 초미분 입자를 제조하여야 한다.^{1,2)}

그러나 종래의 세라믹스 분말 제조법으로는 균일한 화학양론 조성비를 유지하는 것이 매우 어렵다. 공침법의 경우 용질인 금속염 사이의 서로 다른 용해도 차이로 인해 공침이 이루어지지 않기 때문에 다성분계 세라믹스의 경우 균일한 조성을 유지하기 어렵다.^{3,4)} 졸겔법의 경우에는 출발원료인 금속염의 가격이 비싸며, 제조 과정 중 수축이 발생하거나 최종생성물에 수산기나 탄소 등이 잔류하게 된다. 분무열분해법⁵⁾은 대기압 상태에서 구형의 초미립자를 연속적으로 제조하는데 적합한 방법으로 알려져 있지만, 일반적으로 에어로졸 입자들이 고온으로 유지되는 반응기 내에서의 체류시간이 길어질수록 입자간의 충돌에 의해 응집체를 형성하며, 그리고 반응기 내에서 액적의 증기압 차이로 인해 다성분계 화합물의 상전이 가 완료되기 어려우므로 부가적인 하소과정을 거쳐야 한다.

따라서 최근에는 초미분의 세라믹 산화물 원료를 제조

[†]Corresponding author : Byungsei Jun

E-mail : bsjun@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2694 Fax : +82-55-248-5033

하기 위해 전구체 용액의 산화·환원 반응에 의한 발열에너지를 이용하는 분무연소합성(Spray Combustion Synthesis : SCS)법이 개발되었는데,⁶⁻⁸⁾ 이 방법은 산화제인 금속염과 연료를 혼합한 전구체 용액을 분무기를 사용하여 액적의 형태로 제조하고, 반응기를 통과하는 과정에서 분무된 각각의 액적에 국한되어 산화환원에 의한 연소반응을 유도하는 방법이다. 분무연소 합성공정의 장점은 비교적 저가의 전구체를 사용할 수 있고, 급속한 즉석(in-situ) 가열에 의해 짧은 시간 동안에 상전이(相轉異)가 완료되어 부가적인 하소(下消) 과정이 필요 없이 단일 산화물, 복합 산화물, 금속과 금속 산화물의 복합체, 그리고 비산화물과 금속 산화물의 혼합물 등 다양한 범위의 조성을 가지는 입자들의 제조가 가능하다는 것이다.

물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)⁹⁻¹¹⁾는 알루미나와 실리카 이성분계에서 유일하게 안정화 화합물로서 낮은 열팽창계수와 유전상수 특성으로 인해 반도체 패키지 또는 절연기판으로의 응용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이와 같은 응용을 위해서는 화학양론비를 가지는 물라이트 분말의 제조가 요구되고 있다. 그러나 일반적인 물라이트의 제조과정에서는 실리카 성분의 증발로 인해 상대적으로 알루미나의 함량이 증가하므로 화학양론 조성이 유지되기 어려운 실정이다. 또한 소결체의 제조과정에서도 고온에서 실리카의 분압이 증가하게 되어 정량화합물의 소결체를 얻기 어렵다. 따라서 균일한 화학양론비를 가지는 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 소결 온도를 저하시킬 필요가 있으며, 이를 위해서는 가능한 물라이트의 크기를 나노 규모로 줄여서 제조하여야 한다.

본 연구에서는 전구체 용액의 산화환원반응에 기인하는 연소반응을 액적단위로 유도하고 균일한 화학양론 조성을 가지는 나노 크기의 물라이트 콜로이드를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 분무연소합성을 위한 산화제 전구체로서 알루미늄 질산염($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Aldrich Co., USA)과 환원제(연료) 전구체로서 Carbohydrazide(CH_6N_4O , Acros Organics, USA)를 사용하였다. 또한 물라이트의 실리카 원료로서 입자크기가 20 nm인 콜로이드 실리카(Ludox AS-40, Du Pont, USA)를 첨가하였다. 알루미늄 질산염과 카보하이드라지드의 산화환원수 비율을 1 : 1⁷⁾이 되도록 하였으며, 알루미나와 실리카의 조성비를 3 : 2로 맞추어 증류수에 용해시켜 혼합하였다. 이와 같이 제조한 0.01 M 농도의 전구체 용액을 초음파 분무하여 800°C로 유지되는 분무연소 반응기를 통과시켜 물라이트 콜로이드를 제조하였다. 본 연구에서 사용한 초음파분무 연소 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 액적 발생을 위한 초음파 분무

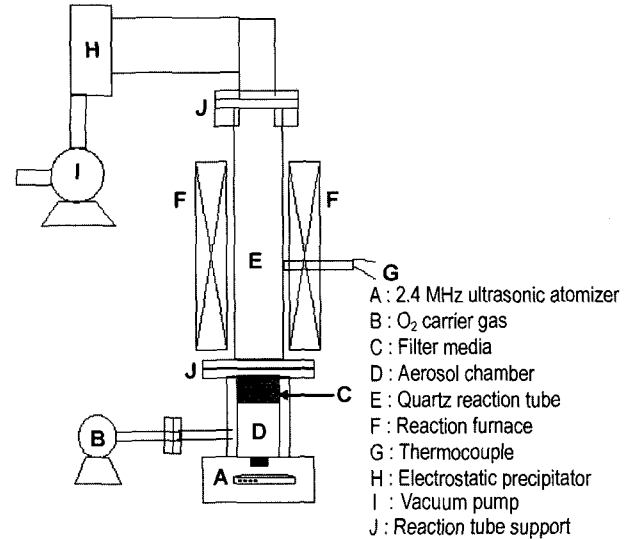


Fig. 1. Schematic of ultrasonic spray combustion apparatus.

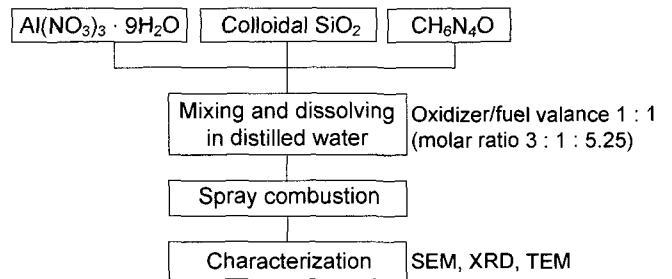


Fig. 2. Experimental procedures of ultrasonic spray combustion.

장치는 2.4 MHz(HM-2412, Honda Electronic Co., Japan)의 압전 진동자를 사용하여 제작하였으며, 액적의 개수 농도를 감소시키기 위해 여과매체를 이용하여 초음파 분무된 액적을 여과하였다. 에어로졸의 수송을 위해 산소(O_2) 가스를 불어넣어 반응기 내 체류시간을 2.5초/40 cm로 제한함으로써 반응기 내의 유체 흐름을 층류로 유도하였다. 분무 연소 반응기를 통과하여 제조된 초미립자는 정전집진 장치를 이용하여 포집하였다. 이와 같이 초음파 분무연소에 의해 제조된 생성물은 엑스선 회절분석기(XRD, Philips, PW3710, Holland), 투과전자현미경(TEM, Philips, Technai 20, Holland)로 상분석을 하였으며 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 미세구조 분석을 행하였다. Fig. 2에 전체 실험 공정을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

분무연소합성법은 산화제/환원제 전구체 혼합 용액을 분무하여 액적단위의 즉석 가열에 의해 산화환원반응의 발열성을 유도하여 세라믹 원료를 합성하는 방법이다. 따라서 연소반응에 의한 물라이트의 합성 과정에서 일어나

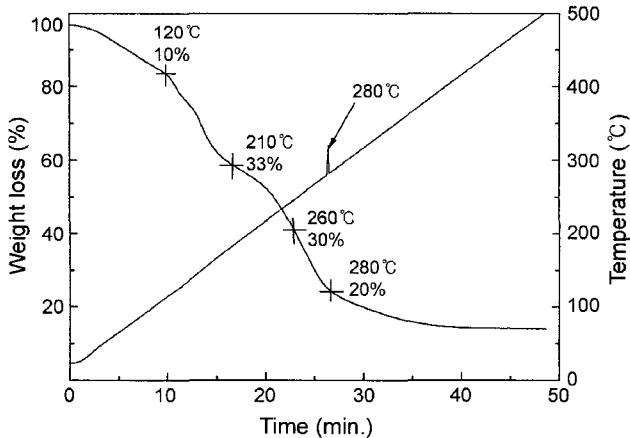


Fig. 3. The DTA/TGA data of the precursor mixture.

는 전구체의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 산화제인 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 환원제인 $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ 를 산화환원수의 비가 1:1이 되도록 혼합하고 콜로이드 실리카를 첨가한 후 열분석을 행하였으며, 그 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 100°C 이하에서부터 중량감소가 지속적으로 일어났으며, 280°C 의 발열반응 이후에서는 거의 일정하게 유지되었다. Lee 등⁷⁾은 100°C 와 200°C 사이에서 산화제의 분해로 인해 O_2 , NO , N_2O , HO , 그리고 HNO_3 등의 가스 상의 분자나 기(Radical)가 발생하며, 200°C 와 300°C 의 범위에서 연료가 분해되어 N_2 , H_3N , H_2 , CH_4O , 그리고 CO_2 등의 기체상이 발생하고, 기체상의 분자나 기들이 서로 충돌·화합반응 하여 산화환원 발열반응을 일으킨다고 하였다.

한편, 실제 분무 연소 합성 공정에서는 연소반응이 분무에 의해 생성되는 수 μm 에서 수십 μm 범위의 액적 단위로 연소반응이 일어나게 유도하는 방법^{2,6)}으로서 열 중량 분석을 위한 시료와 분무 연소 반응에서의 액적은 크기에 있어서 많은 차이가 있다. 본 연구에서 사용한 초음파 분무기에 의해 발생하는 액적들의 경우 액적으로부터 분해 되어 발생하는 가스 상의 분자나 기들의 함량이 열 분석 시료에 비해 상대적으로 적으므로 열 중량 분석에서의 발열반응이 나타나는 온도보다 높은 열이 가해져야 연소반응을 위한 착화가 시작될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 초음파 분무된 액적들의 산화환원 발열반응에 의한 착화(ignition)를 위해 연소반응기의 온도를 800°C 로 유지하였다. 이와 같이 분무연소합성 공정에 의하여 제조된 생성물은 Fig. 4의 엑스선 회절 분석에 의해 물라이트의 결정상을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 초음파분무에 의해 발생된 액적들의 크기가 작음에도 불구하고 800°C 의 온도로 유지되는 연소 반응기를 통과하는 과정에서 착화가 일어나 상전이가 완료되었기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로

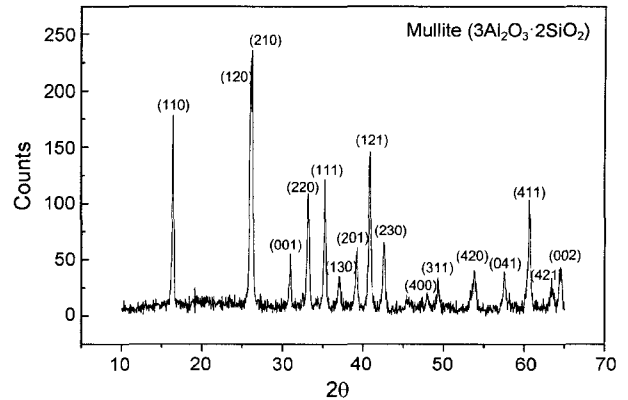


Fig. 4. XRD pattern of the synthesized product by SCS.

로 졸-겔법 또는 공침법에서는 전구체의 가수분해 속도 차이와 하소과정에서 나타나는 열분해 속도 차이로 인해 3:2 조성의 정량화합물 물라이트를 제조하기가 어렵다.⁹⁻¹²⁾ 그러나 본 연구에서의 분무연소합성 공정^{2,6)}은 연소반응이 각각의 액적단위로 일어나며, 액적이 고온에 노출되는 시간과 착화에 의한 연소 반응 시간, 그리고 연소반응기를 통과하는 시간이 수초 이내로 매우 짧기 때문에 산화제와 환원제의 열분해 속도 차이가 최소화되어 정량화합물이 제조될 수 있었던 것으로 생각된다.

그러나 일반적으로 분무된 액적과 상전이된 초미립자와 같은 콜로이드들은 브라운 운동과 같은 자발적인 움직임과 반응기 내의 높은 온도로 인한 열 영동 현상으로 인해 강한 응집체를 형성하여 콜로이드 입자의 크기가 증가하게 된다고 알려져 있다.⁶⁾ 또한 열 유체의 흐름이 난류인 경우 이와 같은 콜로이드의 응집체 형성은 수 초 내로 급속하게 증가하게 된다. 이와 같은 현상은 본 연구에서도 동일하게 나타났으며, 그 결과 Fig. 5의 주사전자현미경 사진과 같이 구형의 콜로이드 입자들이 수 μm 에서부터 수십 nm 크기까지 불균일한 입자크기 분포를 보였다.

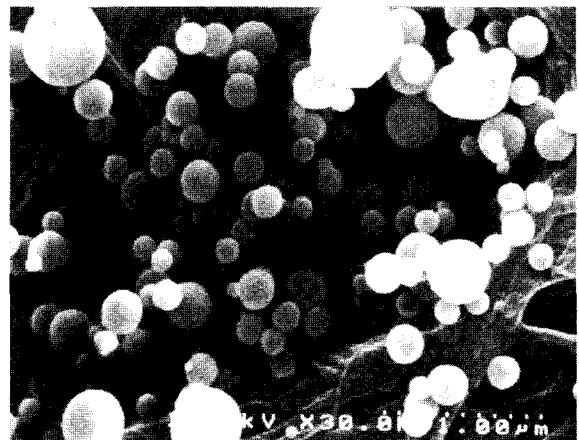


Fig. 5. SEM micrograph of the synthesized colloid by SCS without droplet filtration.

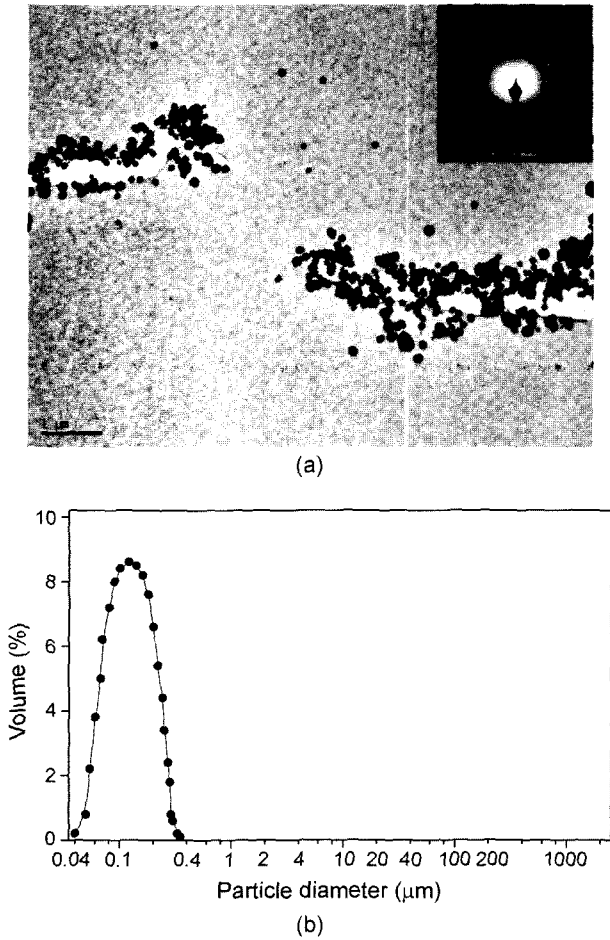


Fig. 6. TEM micrograph (a) and PSA (b) of nano-sized mullite colloid.

따라서 본 연구에서는 나노 크기의 몰라이트 콜로이드를 제조하기 위한 분무연소 합성 공정에 있어서 응집체의 형성에 의한 전구체 용액의 액적 크기의 증가현상을 감소시키고, 액적 단위로 연소 거동을 유도하기 위하여 여과매체를 사용하여 액적의 개수 농도를 감소시켰다. 또한 반응기 내 난류 흐름을 억제하기 위해 에어로졸 입자 체류시간을 2.5초(레이놀드 수, $N_{Re}=1,200$)로 조절하여 열 유체의 흐름을 층류로 유도하였다. 그 결과, Fig. 6(a)의 투과전자현미경 관찰에서 알 수 있듯이 분무연소합성에 의하여 제조된 몰라이트 콜로이드의 모양은 모두 구형이었으며, Fig. 6(b)의 입도 분석 결과에 의하면 입자 크기는 130 nm 정도로 균일하였다.

또한 강한 응집체의 형성이 나타나지 않고 있는데, 이것은 분무연소 반응기 내에서의 에어로졸의 움직임이 본 연구에서 의도한 바와 같이 층류로 유지되었기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 일반적으로 분무 열분해를 이용하여 제조된 입자들의 경우 속이 빈 형태의 입자모양과 깨진 모양 등의 불규칙한 입자 모양과 입도분포에 비해 매우 균일한 형태의 구형 모양과 입도분포를

가지는 것이다. 또한 제조된 나노 크기의 콜로이드 입자들은 몰라이트 고유의 결정성을 나타내는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전구체 용액의 산화환원반응에 기인하는 연소반응을 액적단위로 유도하여 산화물계 초미립자를 대기압 하에서 제조할 수 있는 분무연소합성법을 이용하여 나노 크기의 몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 콜로이드를 제조하였다. 분무연소합성을 위한 산화제 전구체로서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 환원제(연료) 전구체로서 CH_6N_4O 를 사용하였으며 실리카 원료로서 콜로이드 실리카를 첨가하였다. 시차 열 중량 분석기(DTA/TGA)를 이용하여 열분석을 행한 결과 $280^\circ C$ 에서 혼합물의 착화에 의한 연소반응으로 생각되는 발열피크가 나타났다. 그러나 분무연소반응의 경우 μm 단위의 액적크기로 인해 착화를 위한 가스 상의 분자나 기체의 양이 충분하지 않으므로 본 연구에서는 초음파 분무된 액적들의 착화를 위해 연소반응기의 온도를 열 중량 분석에서의 발열반응이 나타나는 온도보다 높은 $800^\circ C$ 로 유지하였다. 응집체의 형성에 의한 전구체 용액의 액적 크기의 증가현상을 감소시키기 위하여 여과매체를 사용하였으며, 에어로졸 입자 체류시간을 2.5초로 조절하여 열 유체의 흐름을 층류로 유도하였다. 결정상을 조사한 결과, 제조된 나노 크기 콜로이드들이 모두 몰라이트 고유의 결정성을 나타내었으며, 130 나노미터의 균일한 입자 크기를 가지는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 경남대학교 2003년도 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. C. Zhang, G. Mulholland, and G. L. Messing, "Synthesis of ZrO_2 Nanoparticles by Spray Pyrolysis," *J. Mater. Syn. Pro.*, **4** [4] 227-33 (1996).
2. S. J. Lee, "Spray Combustion Synthesis Process for the Preparations of Nano-Sized Ultrafine Ceramic Powders," *Ph. D. Thesis*, Kyungnam University, Masan, 2002.
3. T. T. Fang, H. B. Lin, and J. B. Hwang, "Thermal Analysis of Precursors of Barium Titanate Prepared by Coprecipitation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11] 3363-67 (1990).
4. Y. J. Oh and H. J. Jung, "Sol-Gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [12] 943-52 (1991).
5. J. H. Lee, H. J. Cho, and S. J. Park, "Preparation of Spherical TiO_2 Powders by Spray Pyrolysis Using Ultrasonic

- Atomization Technique," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [10] 831-37 (1991).
6. T. T. Kostas and M. J. Hampden-Smith, "Aerosol Processing of Materials," *Wiley-VCH*, Canada, 1999.
 7. S. J. Lee, J. D. Yun, H. B. Kwon, B. S. Jun, and G. L. Messing, "Calculations of Equilibrium Species and Solution Combustion Process for Spray Combustion Synthesis (SCS)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 545-50 (2001).
 8. S. J. Lee, J. Yun, H. B. Kwon, and B. S. Jun, "Preparations of PZT Ceramics by Solution Combustion Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 74-8 (2002).
 9. S. Somiya and Y. Hirata, "Mullite Powder Technology and Applications in Japan," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [10] 1624-32 (1991).
 10. I. A. Aksay, D. M. Dabbs, and M. Sarkaya, "Mullite Processing, Structure and Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2343-58 (1991).
 11. H. Schneider, K. Okada, and J. A. Pask, "Mullite and Mullite Ceramics," pp. 233-46, John Wiley & Sons, 1994.
 12. S. J. Lee, J. Yun, H. B. Kwon, and B. S. Jun, "Preparations of Nano-Scale Mullite Powder from Solution Combustion Synthesis," *J. Kor. Mater. Res.*, **11** [9] 797-801 (2001).