

분무연소합성(SCS)법에 의한 나노크기 산화아연(ZnO) 콜로이드의 제조

이상진 · 이상원 · 전병세[†]
경남대학교 신소재공학부
(2003년 12월 9일 접수; 2004년 1월 8일 승인)

Fabrication of Nano-sized ZnO Colloids from Spray Combustion Synthesis (SCS)

Sang Jin Lee, Sang Won Lee, and Byung Sei Jun[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received December 9, 2003; Accepted January 8, 2004)

초 록

분무연소합성법을 이용하여 나노 크기의 산화아연(ZnO) 콜로이드를 제조하였다. 연소반응을 위한 산화제로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 환원제(연료)로서 CH_6N_4O 를 사용하였다. DTA/TGA를 이용하여 열분석을 행한 결과 230°C에서 전구체 혼합물의 착화(ignition)에 의한 연소반응으로 생각되는 발열피크가 나타났다. 그러나 분무 연소 반응의 경우 μm 크기의 액적들로 인해 착화를 위한 분자 또는 기들의 함량이 상대적으로 적기 때문에 분무된 액적들의 착화를 위해 연소반응기의 온도를 500°C로 유지하였다. 응집체의 형성을 억제하기 위하여 여과매체를 사용하여 액적의 개수 농도를 감소시켰으며, 에어로졸 입자의 체류시간을 2.5초로 조절하여 열 유체의 흐름을 층류로 유도하였다. 제조된 입자들의 모양은 모두 구형이었으며, 평균 입자 크기는 180 nm이었다. XRD와 TEM 분석 결과 각각의 콜로이드들은 ZnO 고유의 결정성을 나타내고 있었으며, hexagonal 구조를 가지는 것으로 확인되었다.

ABSTRACT

Nano-sized ZnO colloids were prepared by use of spray combustion method. For combustion reaction, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and CH_6N_4O were employed as an oxidizer and a fuel. Exothermic peak was shown at 230°C by DTA/TGA, and it was considered as a combustion reaction followed by ignition of the precursor mixture. In case of spray combustion method, because insufficient contents of molecules and radicals generated from precursor droplets may lead an incomplete ignition, the ignition temperature of combustion chamber was chosen at 500°C. For diminishing aerosol coagulation, the droplet number concentration was reduced by filter media. The fluid was laminar with 2.5 seconds of aerosol residence time. The synthesized colloids had spherical shape with 180 nanometer size, and the crystalline phase was ZnO with hexagonal structure.

Key words : Spray Combustion Synthesis(SCS), Nano-sized ZnO, Ignition, Aerosol coagulation, Laminar flow

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 반도체 전기화학(semiconductor electrochemistry) 그리고 광화학(photochemistry) 재료로서 가스 센서, 바리스터, 디스플레이, 압전 진동자, 그리고 광촉매(photocatalysis) 등에 널리 사용되고 있는 세라믹 산화물이다.¹⁻⁵⁾

ZnO 바리스터는 매우 높은 비선형성 전류-전압 곡선 특성을 나타내므로 적은 전압의 변화를 이용하여 전류 변화를 폭 넓게 바꿀 수 있다.⁶⁾ 이와 같은 전류-전압 특성은 전류가 흐르면서 만나는 입계의 개수에 의해서 결정되며, 입계의 개수가 많을수록 항복전압이 높아지게 된다.

일반적인 ZnO 바리스터의 제조방법에서는 바리스터의 비선형특성을 향상시키기 위해 여러 종류의 산화물을 소량씩 첨가하여 성형체를 제조하고 1,050°C에서부터 1,300°C까지의 온도범위에서 소성 한다. 그러나 이와 같은 첨가 산화물은 바리스터의 소성 과정에서 액상을 형성하므로 소결온도가 높을수록 입자성장으로 인해 입계의 개수가 감소하게 되어 항복전압이 낮아지고 누설전류가 증가하게 된다.⁶⁾ 따라서 입계의 개수를 증가시키고 소결 온도를 낮추기 위해서 나노 크기의 초미분 ZnO 입자에 대한 요구가 증대되고 있다.

이를 위해 Wang 등⁴⁾과 Jing 등⁵⁾은 전구체 용액의 열분해를 이용하여 ZnO을 나노 크기의 초미립자로 제조하고자 하였다. 그러나 이들 방법으로 제조된 ZnO 초미립자의 경우 불균일한 입자 모양과 응집체로 인해 초미립자의 크기 제어가 곤란하다.

최근 나노 크기 초미분의 세라믹 산화물 원료를 제조

[†]Corresponding author : Byung Sei 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,⁷⁻¹⁴⁾ 이 방법은 산화제(oxidizer)인 금속염과 환원제(fuel)를 산화/환원 비(O/F ratio)가 1이 되도록 혼합한 전구체 용액을 분무기를 사용하여 액적의 형태로 제조하여, 800°C에서 1,000°C까지의 온도로 유지되는 반응기 내부로 분무하고, 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 상전이가 완료되어 부가적인 하소과정이 필요 없이 단일 산화물, 복합 산화물, 금속과 금속 산화물의 복합체, 그리고 비산화물과 금속 산화물의 혼합물 등 다양한 범위의 조성을 가지는 입자들의 제조가 가능하다는 것이다.

따라서 본 연구에서는 이와 같이 전구체 용액의 산화환원반응에 기인하는 연소반응을 액적단위로 유도하여 산화물계 초미립자를 대기압 하에서 제조할 수 있는 분무연소합성법(spray combustion synthesis)을 이용하여 나노크기의 ZnO 콜로이드(colloid)를 제조하였으며 엑스선 회절분석과 전자현미경을 이용하여 생성된 콜로이드의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 분무연소합성을 위한 산화제 전구체로서 아연 질산염($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)과 환원제(연료) 전구체로서 카보하이드라이드(Carbohydrazide, CH_6N_4O)를 사용하였다. 산화제/환원제 전구체 혼합물의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 시차 열중량 분석기(DTA/TGA, SDT 2960, TA instruments, USA)를 이용하여 열분석을 행하였다. 열분석 결과를 바탕으로 아연질산염과 카보하이드라이드의 산화환원수 비를 1:1^{12,14)}이 되도록 혼합하고 증류수에 용해시켜 0.01 M 농도의 전구체 수용액을 제조하였다. 이와 같이 제조한 0.01 M 농도의 전구체 용액을 초음파 분무하여 500°C로 유지되는 분무연소 반응기를 통과시켜 ZnO 콜로이드를 제조하였다. 본 연구에서 사용한 초음파 분무 연소 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 액적 발생을 위한 초음파 분무 장치는 2.4 MHz(HM-2412, Honda Electronic Co., Japan)의 압전 진동자를 사용하였으며, 액적의 개수 농도를 감소시키기 위해 여과매체를 이용하여 초음파 분무된 액적을 여과하였으며, 반응시간을 2.5초/40 cm로 조절하여 반응기 내의 유체 흐름을 증류로 유도하였다. 분무 연소 반응기를 통과하여 제조된 콜로이드는 정전집진 장치를 이용하여 포집하였다. 이와 같이 초음파 분무연소에 의해 제조된 생성물은 엑스선 회절분석기(XRD, Philips, PW3710, Holland), 투과전자현미경(TEM,

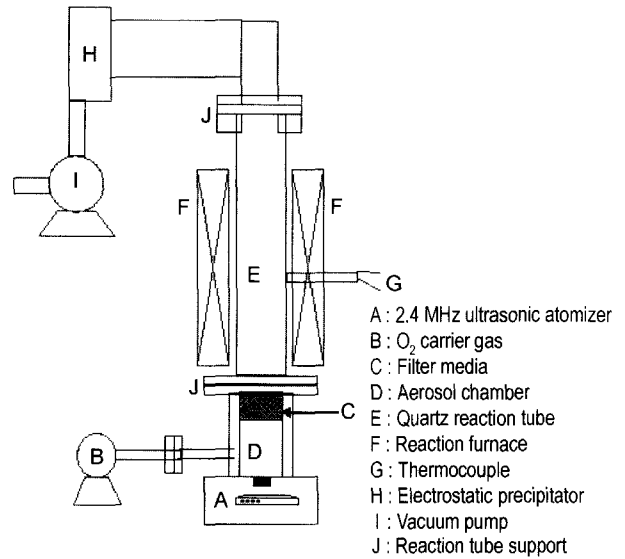


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic spray combustion apparatus.

Philips, Technai 20, Holland)을 이용하여 결정상을 분석하였으며 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)으로 미세구조 분석을 행하였다. 투과전자현미경 분석을 위한 시편은 알코올에 분산시킨 현탁액을 그리드로 떠서 만들었으며 가속전압은 200 kV로 하였다.

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 산화아연의 합성 과정에서 일어나는 전구체의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 산화제인 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 과 환원제인 CH_6N_4O 를 산화환원수의 비가 1:1이 되도록 혼합한 후 열분석을 행하였으며, 그 열

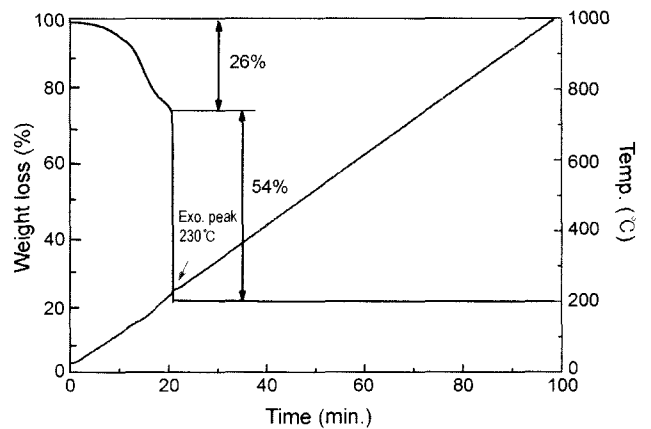


Fig. 2. Thermal analysis (DTA/TG) of the precursor mixture.

분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 중량감소가 지속적으로 일어났으며, 230°C의 발열반응 이후에서는 거의 일정하게 유지되었다. 이 결과에서 100°C 이하에서부터 중량감소가 나타나고 있는데, 이것은 산화제와 환원제 혼합물로부터 가스 상의 분자(Molecule)나 기(Radical)가 발생되기 시작하는 것을 의미한다. Lee 등^{12,13)}은 전구체의 열분해 과정에서 100°C와 200°C 사이의 온도 구간에서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 같은 금속 질산염의 산화제가 열분해 되면서 O_2 , NO , N_2O , HO 그리고 HNO_3 등의 가스 상의 분자나 기가 생성되며, 200°C 이상에서부터 C, H, N, 그리고 O가 주성분인 CH_6N_4O 연료의 분해로 인해 N_2 , H_3N , H_2 , CH_4O , 그리고 CO_2 등의 기체상 분자나 기가 발생한다고 설명하였다. 이와 같이 열분해 반응이 지속되는 동안 230°C에서 발열피크가 나타났는데, 이것은 각각의 전구체로부터 분해 되어 나오는 가스 상의 분자나 기들이 서로 충돌·화학반응 하여 산화환원 발열반응을 하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 산화환원 반응은 일반적으로 연소 반응이 일어나기까지 단계적으로 중간생성물이 형성되었다가 다시 사라지는 연속적인 반응(chain reaction)⁷⁻¹³⁾으로 알려져 있다. 연소 반응 도중에 생성되는 중간 생성물은 체인 캐리어(chain carriers)로서 연소 반응을 전달하도록 돕기 때문에, 이 때의 반응은 자기 전파(self-propagation)에 의해 지속되어 산화물 입자로의 완전한 상전이를 유도하게 된다. 그러나 전구체 혼합물로부터 발생하는 수증기 분압 등으로 인해 체인이 끊어짐으로써 연소가 방해되기도 한다. Fig. 2에서와 같이 발열피크가 작게 나타나고 있는 것은 연소 반응을 방해하는 수증기의 영향과 전구체 원료들 각각의 열분해 이력이 서로 달라서 열분해 되어 나오는 가스 상의 분자나 기들의 상당량이 외부로 빠져나가 반응에 참여하지 못하였기 때문으로 생각된다.

한편, 실제 분무 연소 합성 공정은 연소반응이 수 μm 에서 수십 μm 범위의 액적 단위로 일어나게 유도하는 방법으로서 액적의 착화(ignition)를 위한 연소반응기의 온도 결정이 전구체 액적의 ZnO 입자로의 상전이 거동에 직접적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. 열 중량 분석을 위한 시료와 분무 연소 반응에서의 액적은 그 크기에 있어서 많은 차이가 있으므로, 초음파 분무에 의해 발생하는 액적들의 경우 액적으로부터 분해 되어 발생하는 가스 상의 분자나 기들의 함량이 상대적으로 적으므로 열 중량 분석에서의 발열반응이 나타나는 온도보다 높은 열이 가해져야 연소반응을 위한 착화가 시작될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 초음파 분무된 액적들의 착화를 위해 연소반응기의 온도를 500°C로 유지하였다.

일반적으로 분무된 액적과 상 전이된 초미립자와 같은 콜로이드들은 브라운 운동과 같은 자발적인 움직임과 반응기 내의 높은 온도로 인한 열 영동 현상으로 인해 강

한 응집체를 형성하여 콜로이드 입자의 크기가 증가하게 된다고 알려져 있다.⁷⁾ 또한 열 유체의 흐름이 난류인 경우 이와 같은 콜로이드의 응집체 형성은 수 초 내로 급속하게 증가하게 된다.

그러므로, 나노 크기의 ZnO 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 감소시키고자 하였다. 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.

Fig. 3에 분무연소공정에 의하여 제조한 ZnO 콜로이드의 입자모양과 크기 분포를 측정하여 나타내었다.

주사전자현미경 결과(Fig. 3(a))에서 알 수 있듯이 제조된 콜로이드의 모양은 모두 구형이었으며, 입도분석결과(Fig. 3(b))에서 평균 입자 크기는 180 nm인 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 일반적으로 분무 열분해를 이용하여 제조된 입자들의 경우 속이 빈 형태의 입자모

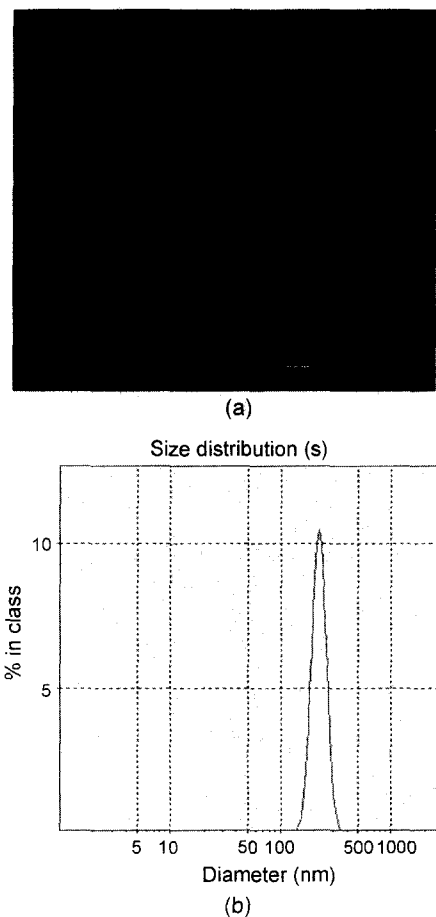


Fig. 3. SEM micrographs (a) and particle size distribution (b) of as-received products by ultrasonic spray combustion method.

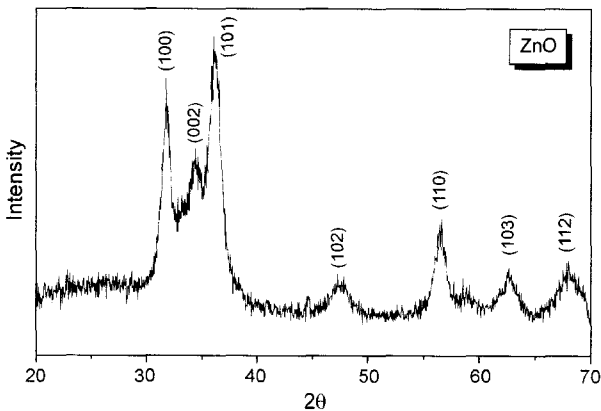


Fig. 4. XRD analysis of the synthesized product by ultrasonic spray combustion method.

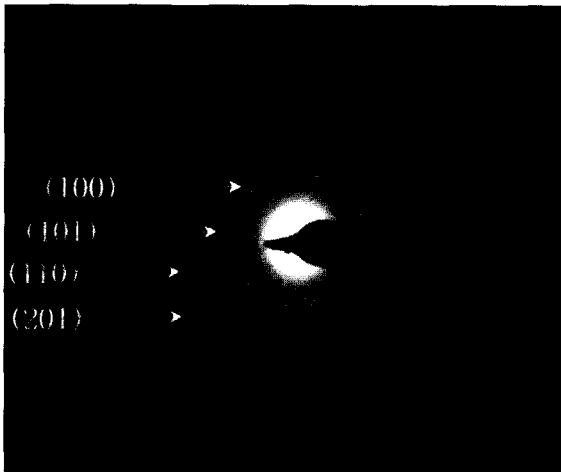


Fig. 5. TEM analysis of nano-sized ZnO particles.

양과 깨진 모양 등의 불규칙한 입자 모양과 입도분포에 비해 매우 균일한 형태의 구형 모양과 입도분포를 가지는 것이다.

또한 제조된 ZnO 콜로이드를 엑스선 회절 분석(Fig. 4)과 투과 전자현미경 회절분석(Fig. 5)에 의하여 결정상을 분석한 결과 각각의 콜로이드 입자들은 ZnO 고유의 결정성을 나타내었으며, hexagonal 구조를 가지는 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 ZnO 콜로이드를 제조하였다. 분무연소합성을 위한 산화제 전구체로서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 환원제(연료) 전구체로서 CH_6N_4O 를 사용하였다. 시차 열 중량 분석기(DTA/TGA)를 이용하여 열분석을 행한 결과 $230^\circ C$

에서 혼합물의 착화에 의한 연소반응으로 생각되는 발열 피크가 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 $500^\circ C$ 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. 그 결과 제조된 생성물의 모양은 모두 구형이었으며, 평균 입자 크기는 180 nm 인 것을 확인할 수 있었다. 분무연소합성에 의한 생성물의 결정상을 분석한 결과 각각의 나노 크기 콜로이드는 ZnO의 결정성을 나타내고 있었으며, hexagonal 구조를 가지는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 경남대학교 2002년도 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. 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** 3698-702 (1986).
2. D. S. King and R. M. Nix, "Thermal Stability and Reproducibility of ZnO and Cu/ZnO Catalyst," *J. Cat.*, **160** 76-83 (1996).
3. B. Pal and M. Sharon, "Enhanced Photocatalytic Activity of Highly Porous ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Process," *Mater. Sci. and Phys.*, **76** 82-7 (2002).
4. L. Wang and M. Munhammed, "Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles with Controlled Morphology," *J. Mater. Chem.*, **9** 2871-78 (1999).
5. L. Jing, Z. Xu, J. Shang, X. Sun, W. Cai, and H. Guo, "The Preparation and Characterization of ZnO Ultrafine Particles," *Mater. Sci. and Eng.*, **A332** 356-31 (2002).
6. J.-H. Han and D.-Y. Kim, "Microstructure and Electrical Characteristics of the ZnO-Varister," *Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **5** [2] 164-72 (1992).
7. T. T. Kostas and M. J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*; pp. 380-491, Wiley-VCH, 1999.
8. K. Kourtakis, M. Robbins, G. W. Kammlott, V. G. Lambrecht, and P. K. Gallagher, "In Situ Reaction via Self-propagating Chemical Decomposition," pp. 209-216 in *Ceramic Transaction*, Vol. 12, Ed. by G. L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, The Am. Ceram. Soc. Inc., Wasterville, OH, 1990.
9. V. R. Venkatachari, D. Huang, S. P. Ostrander, W. A. Schulze, and G. C. Stangle, "A Combustion Synthesis Pro-

- cess for Synthesizing Nano Crystalline Zirconia Powders," *J. Mater. Res.*, **10** [3] 748-55 (1995).
10. I. A. Aksay, C. Han, G. D. Maupin, C. B. Martin, R. P. Kurosky, and G. C. Stangle, "Ceramic Precursor Mixture and Technique for Converting the Same to Ceramic," U. S. Patent, No. 5,061,682, 1991.
 11. G. D. Maupin, L. A. Chick, and R. P. Kurosky, "Combustion Synthesis Continuous Flow Reactor," U. S. Patent, No. 5,705,132, 1998.
 12. 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).
 13. 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).
 14. 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).