

## 초음파분무 연소법으로 제조된 Zinc Oxide 초미분체 분말의 형광특성

### Fluorescent Properties of Zinc Oxide Ultrafine Powder Using Ultrasonic Spraying Combustion Method

조선대학교 금속·재료공학과 김광수\*, 이은주  
세종대학교 나노공학과 황두선, 구숙경, 김선재

#### 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, Sol-Gel 법, 기상 산화법, 분무 열분해법, 자발착화연소법 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 증발되고, 열분해가 되므로 미세한 구형의 입자를 얻을 수 있으나 열분해를 위해 1000°C~1200°C의 고온이 필요하므로 현재까지는 경제성이 없는 방법이다. 그렇지만 분무 열분해법을 적용할 때 1000°C 미만으로 가열온도만 낮출 수 있고 분말 합성시의 회수율이 높다면 상당히 매력적인 제조 공정이 될 것이다. 자발착화 연소법의 일종인 GNP(Glycine-Nitrate- Process)를 이용하여 분말을 얻을 경우에는 Zn 또는 ZnO의 높은 증기압과 착화반응시의 매우 높은 반응열로 인해 분말의 응집이 심하며 폭발적인 반응으로 포집이 어렵기 때문에 대량생산에 적용하기 어렵다. 그리하여 이 분무열분해법과 자발착화연소법을 응용한 초음파분무 연소법으로 나노결정 ZnO 초미분체를 제조하였다.

#### 2. 실험 방법

1000ml의 증류수에 금속질산염과 연료를 녹인 후에 교반기를 사용하여 충분히 교반한 후에 정량 pump를 이용하여 혼합된 용액을 초음파분무 발전기(LECHLER, US 2 type)로 공급하여 혼합된 용액이 35 $\mu$ m 크기의 액적을 30ml/min의 유속으로 초음파분무가 이루어지도록 하였다. 또한, 자발

착화연소반응에 필요한 공기를 수직노 안에 주입하기 위해서 초음파분무 발전기에서 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 수직의 내벽을 회전하면서 수직노의 반응부분을 통과하면서 자발착화반응이 잘 일어나게 하였다. 상온에서 초음파분무 발전기에 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 0.9l/min의 양으로 흡입하여 사이클론 타입의 2개의 포집 시스템과 SUS-304 filter를 이용하여 수거하였다. 출발원료로 사용된 연료와 금속질산염의 화학량론적 비를 0~1.2 까지 변화를 주었고 반응온도를 400~700℃로 변화시켜 분말 합성 시에 최적의 조건을 도출하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제조된 나노결정 ZnO 초미분체는 20-30nm의 일차입자 크기를 가지고 있고, 연료의 양에 따라 회수율의 변화가 있었다. 즉 연료가 부족한 경우에는 자발착화시에 불완전연소가 인해서 낮게 회수되는 것으로 사료되고 연료의 양이 많은 경우에는 Zinc-nitrate와 반응하는 연료의 과다첨가로 인하여 분말 형성시에 많은 양의 산소가 필요한데 공급된 산소양의 부족함으로 인해서 분말 형성이 되지 않고 바로 액적상태로 떨어지거나 덩어리진 것으로 바로 떨어지는 것을 관찰하였다. 즉, 연료의 과다첨가로 인한 산소부족으로 회수율이 떨어지는 것으로 생각되어진다. 자발착화연소법인 GNP법으로 제조된 ZnO의 분말의 경우에는 강하게 응집된 응집체로 되어 있었으며 비표면적 역시 평균 1.0m<sup>2</sup>/g이었다. 하지만, 초음파분무 연소법으로 제조된 ZnO의 분말의 경우에는 응집이 적고 비표면적은 20m<sup>2</sup>/g이었다.

### 4. 결 론

기존에 보고된 자발착화연소법의 낮은 회수율과 재열처리, 분무열분해법의 높은 가열온도 등의 단점들을 보완하여 개량화된 초음파분무 연소법으로 제조공정도 단순하며 짧은 합성시간으로 재열처리가 필요 없는 고품위의 초미분체 ZnO 분말을 제조하였다. 선구물질은 Zinc-nitrate와 Zinc-hydroxide를 사용하였고, 연료는 glycine를 사용하였다. 분말 합성시의 최적의 제조공정을 확립하고자 여러 가지 조건으로 실험을 한 결과 반응부분의 온도가 650℃이며 추진연료인 glycine의 첨가량이 Zn-nitrate에 대해서 0.58인 경우에서 Zinc-hydroxide를 선구물질로 사용한 경우에는 20~30nm의 일차입자와 입자의 형태가 구형이면서 약한 응집상태여서 분산이 잘 되는 ZnO 분말을 합성하였고, 이 분말의 비표면적은 19.32m<sup>2</sup>/g인 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 제조하는데 효율적이면 실용적인 제조 방법으로 생각되어진다.