

분무열분해공정에 의한 인듐염화물로부터 인듐산화물 분말 제조

유재근, 강성구, *손진균
호서대학교, *포항산업과학연구원

Preparation of the Indium Oxide Powder from Indium Chloride by Spray Pyrolysis Process

Jae-Keun Yu, Seong-Gu Kang, *Jin-Gun Sohn

Hoseo University, *Research Institute of Industrial Science and Technology

1. 서 론

미립의 금속산화물 분말을 제조하는 방법들 중 분무열분해공정은 금속염화물 용액을 반응로 내부로 미립화된 상태로 분무시킴으로써 고온에서 순간적으로 반응이 완료되는 현상을 이용하여 초미립의 금속산화물 분말을 제조하는 방법이다. 이 방법은 고상 반응법에서 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 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 국내의 경우 분무열분해법에 의한 산화물 분말 제조는 열연강판의 표면을 염산으로 산세 처리하는 과정에서 발생하는 폐산을 원료용액으로 사용하여 산화철을 제조하는 공정에 응용되고 있다. 또한 폐동액으로 부터 평균입도 1 μm 이하의 CuO 분말 제조 및 새도우마스크 제조공정에서 발생하는 폐액으로부터 평균입도 100 nm 이하의 Ni-ferrite 분말 제조 등의 연구가 일부 이루어지고 있는 상황이다. 반면 이들 분야를 제외하고는 다른 분야의 단일 산화물 분말 및 복합산화물 분말제조에는 분무열분해법이 전혀 적용되고 있지 못한 상황이다. 특히 최근에 디스플레이 분야 등에서 응용 범위가 급속하게 확대되고 있는 나노 크기의 인듐 산화물 분말 및 ITO 분말에 대한 분무열분해법에 의한 제조는 국내의 경우 거의 이루어지지 못하고 있으며 대부분 일본 등의 해외에서 수입되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자체 제작한 분무열분해 system을 이용하여 인듐염화물로부터 분무열분해 공정에 의해 평균입도가 50 nm 이하인 인듐산화물 분말을 제조하고 생성되는 분체특성에 영향을 미치는 반응온도, 원료용액의 농도, 원료용액의 유입속도, nozzle tip의 크기 및 공기의 유입속도들의 반응인자들의 변화에 따른 생성분말의 특성 변화를 파악함으로써 최적의 분말 제조조건을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 25% 염산 용액에 350 g의 인듐을 용해시킨 다음 이 용액을 여과지로 2회 여과시킨 후 분무열분해를 위한 원료 용액으로 사용하였다. 제조된 용액의 농도는 거의 포화농도에 가까웠으며, 이 용액을 증류수로 희석시킴에 의해, 최종 제조된 원료용액 내의 In 농도가 350, 200, 100 및 40 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다.

본 연구에서는 In 염화물 용액을 원료로 하여 분무열분해 공정에 의해 입자형상 및 입도분포 등의 특성이 균일하며 평균입도가 100 nm 이하인 나노 인듐산화물 분말을 형성시키기 위하여 분무열분해 장치를 직접 설계 및 제작하여 사용하였다.

본 연구에서는 원료용액을 2 ~ 50cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, 0.1 ~ 3kg/cm²의 압력으로 압축된 공기를 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킨 후 850 ~ 1000°C로 유지된 반응로 내에서 열분해시킴으로써 각각의 반응조건에 따른 다양한 물리적, 화학적 특성을 나타내는 평균입도 100 nm 이하인 인듐 산화물 분말을 제조하였다. 다양한 반응인자들의 변화에 따라 생성된 각각의 분말들의 특성 변화는 SEM(입도분포, 평균입도 및 입자형상의 변화), XRD 분석(분말의 상 및 조성의 변화) 및 비표면적 측정을 통하여 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

열분해 반응온도가 850°C로부터 1000°C로 변화함에 따라 생성되는 분말의 평균 입도는 증가하고 있었으며 조직도 현저하게 치밀화됨을 알 수 있었다. 반응온도 850°C에서는 미립화된 액적이 반응영역으로 유입되자마자 표면에서의 급격한 용매의 증발로 인하여 액적은 심하게 분열된다. 본 연구에서는 열분해반응이 일어나는 영역이 매우 짧을 뿐 아니라 반응온도 850°C에서는 미립의 고상분말을 충분히 소결시킬 만큼 온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된 분말의 평균입도는 30 ~ 40 nm 정도로 미세하게 나타났다. 반응온도 1000°C의 경우에는 높은 반응온도로 인하여 액적 표면은 순간적으로 고상화 반응이 일어나게 되기 때문에 액적 내부의 압력이 현저하게 증가하게 되어 액적의 심한 분열이 일어나게 된다. 따라서 반응초기에 형성된 고상 분말의 입도는 매우 작게 나타나게 되지만 높은 반응온도로 인하여 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 최종 생성된 분말들의 입도분포는 30 ~ 40 nm 정도부터 최대 150 nm 정도까지 공존하는 매우 불규칙한 형태를 나타내고 있었다.

원료용액 내의 인듐 성분의 농도가 40 g/l로부터 350 g/l로 증가됨에 따라 생성되는 분말의 평균입도는 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 40 g/l로 낮은 경우에는 용매가 증발된 후의 액적 크기가 매우 작게 될 뿐만 아니라 열분해 과정에서의 액적분열현상도 현저히 감소하게 되므로 최종적으로 생성된 분말의 평균입도는 20 ~ 30nm 정도로 매우 작게 나타나는 반면 입도분포는 상당히 균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 100 g/l 및

200 g/l로 증가되는 경우에는 액적 크기 증가에 따라 열분해 과정에서 액적의 분열 현상이 심하게 되기 때문에 생성된 분말의 평균입도는 40 ~ 50 nm로 증가하는 반면 입도분포는 현저히 불균일해지고 입자들 사이의 응집현상도 심하게 됨을 알 수 있었다. 한편 농도가 350 g/l로 증가되는 경우에는 액적 내의 용매의 증발에 따른 액적 크기의 감소는 거의 나타나지 않게 되는 반면 액적 크기의 증가에 따른 열분해 과정에서의 액적분열은 매우 심하게 일어나게 되므로 생성된 분말의 평균입도는 50 ~ 60 nm 이상으로 크게 증가하는 반면 입도분포는 매우 불균일하게 나타났다.

원료용액의 유입속도가 2 cc/min.로 낮은 경우에는 평균입도가 20 nm 정도인 입자들과 100 nm 정도인 입자들이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 또한 입도분포는 매우 불균일한 반면 비교적 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 용액의 유입속도가 10 cc/min인 경우에는 평균입도가 30 nm 정도인 입자들과 50 ~ 60 nm 이상인 입자들이 공존하는 매우 불규칙한 입도분포를 나타내고 있었다. 이 결과는 용액의 유입속도가 10 cc/min.로 더욱 증가함에 따라 미립화되는 액적 크기가 증가되기 때문에 열분해반응에 의해 생성되는 분말의 입도가 증가하게 되는 효과가 나타나는 반면 액적 크기의 증가에 의해 액적분열 현상은 더욱 심해지는 효과도 복합적으로 작용함으로써 나타나는 것으로 사료된다. 한편 용액의 유입속도가 50 cc/min로 증가되는 경우에는 생성되는 분말들의 평균입도는 30 ~ 40 nm이었지만 입자들 사이의 응집 현상이 매우 심하고 치밀하지 못한 조직을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Nozzle tip의 크기 증가에 따라 분말들의 평균입도는 점점 증가하는 반면 입도 분포는 상당히 불규칙하게 나타나는 것을 알 수 있었다. Tip 크기가 1 mm로부터 2 mm로 증가되는 경우에는 평균입도가 30 nm 정도인 입자들과 60 ~ 70 nm 이상인 입자들이 공존하는 tip 크기 1 mm의 경우보다 더욱 불균일한 입도분포를 나타내고 있었다. Tip 크기 증가에 따라 액적분열이 더욱 심하게 일어나게 되지만 액적 크기의 증가 및 액적 내 용매의 증발속도 감소들의 영향에 의해 전체적으로 평균입도는 약간 증가하게 된 것으로 사료된다. 한편 tip 크기가 5 mm로 증가되는 경우에는 입도 분포는 더욱 불규칙하게 되지만 평균입도는 증가하게 됨을 알 수 있었다.

분위기 기체로 사용되는 공기의 유입속도 증가에 따라 생성되는 분말들의 평균 입도는 점점 감소하였으며, 입도분포는 불균일한 형태를 나타내고 있었다. 공기압력이 0.1 kg/cm²으로 낮은 경우에는 nozzle에 의해 미립화되는 액적의 크기는 증가하게 되는 반면 열분해 과정에서 심한 액적분열 현상이 나타나게 되므로 입도분포는 매우 불균일한 형태를 나타내게 되지만 생성된 분말들의 평균입도는 90 ~ 100 nm 정도로 크게 나타남을 알 수 있었다. 공기압력이 1 kg/cm²으로 증가되는 경우에는 액적 크기의 감소 및 액적 분열의 감소로 인하여 분말들의 입도분포는 더욱 균일해지는 반면 평균입도는 60 ~ 70 nm 이하로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 공기압력이 3 kg/cm²로 증가하는 경우에는 액적 크기의 현저히 감소에 의하여 분말들의 평균 입도는 더욱 감소함을 알 수 있었다. 또한 공기압력의 현저한 증가에 의한 주위 온도의 감소 효과가 더욱 크게 작용함으로써 입자들 사이의 소결 현상이 감소되어 입도분포가 불균일하며 치밀화되지 못한 조직을 나타내는 것으로 사료된다.