

초음파 분무 열분해법에 의한 ZnO 합성의 이론과 실제

서수형, 신건철
강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

Theory and practice of synthesized ZnO powders by ultrasonic spray pyrolysis method

S.H. Seo and K.C. Shin

Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

요 약 초음파 분무기에 의해 분무된 질산아연 염($Zn(NO_3)_2$) 용액(0.5M)의 에어로졸 거동과 분포에 대한 실제 실험 결과는 computer simulation 결과와 일치하였다. 즉, 반응관(hot zone)을 지나는 대부분의 에어로졸은 반응관의 축길이가 증가함에 따라 열영동(thermophoresis)에 의해 반응관 중심부로 이동하였다. 또한 에어로졸의 농도 분포는 축길이가 증가함에 따라 반응관 중심쪽에서 높았다. 합성된 ZnO 입자 중에서 반응관 중심에서는 볼 수 없었던 깨진 형태의 shell-like aggregates가 반응관 벽근처에서 관찰되었으며, 입자의 크기는 반응관 벽쪽($1.2 \mu m$)이 중심쪽($0.9 \mu m$)보다 컸다.

Abstract The experimental results which is the aerosols behavior and distribution of atomized zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$) solution (0.5 M) by ultrasonic vibrator were in accord with the computer simulations. i.e., most aerosols passing through the reactor (hot zone) moved toward the center of reactor by thermophoresis as the axis of reactor increase. Also, the distribution of aerosols concentration was high at the center of reactor as the axis increase. Among the synthesized ZnO particles, shell-like aggregates of fracture type which could not see at the center of reactor were observed at near the wall of reactor, and the particle size ($1.2 \mu m$) of near the wall was larger than that ($0.9 \mu m$) of the center.

1. 서 론

초음파 분무 열분해법은 에어로졸 process [1]의 하나로 단일 혹은 복합 미분말을 합성하는 방법으로 그 과정은 다음과 같다. 본 방법은 염등의 반응물을 용매에 용해시켜 용액을 제조하고 이를 ultrasonic vibrator로 분무시켜 액적 상태의 에어로졸을 만들고 운반 gas를 이용하여 고온의 반응기에 도입시킨다. 운반 gas에 의해 도입된 액적은 고온의 반응기 벽으로부터 전달되는 열에 의해 액적이 가열되어 액적을 구성하는 용매가 증발되고 반응물은 열분해되어 세라믹 미분말이 합성된다. 이러한 과정을 가지는 초음파 분무 열분해법은 균일 조성의 구형 분말을 제조할 수 있고 최종 미분말의 입도 분포가 좁으며 반응과정 중 불순물 혼입의 가능성이 적은 것 등의 장점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이러한 기존의 연구는 출발 용액의 농도 영향, 운송 gas의 유속 및 출발물질 종류의 영향 등에 국한되어 왔으며 [2-6], 또한 미분말의 형성과정에 관하여 간접적인 고찰[7-9]만 진행되어 왔다.

한편 본 실험실에서는 본 합성 방법이 에어로졸 process임을 착안하여 반응관 내에서의 입자(solid aerosol) 거동에 관한 computer simulation을 얻어 그 결과를 예측한 바 있으며 [10], 실제 실험과 비교하기 위한 중량비 계산식을 제시한 바 있다 [11]. 그러나 실제 반응관 내 에어로졸의 거동을 확인하는 실험과 비교된 경우는 없었다.

따라서 본 연구는 simulation 결과와 실제 실험에 의한 결과의 적용에 대한 타당성을 검토하기 위해 먼저 computer simulation과 기보고된 계산식을 이용하여 powder 중량비를 계산하고, 또한 실제 고온 반응관 내에서 형성된 최종 미분말을 반응관 벽으로부터 떨

어진 거리에 따라 포집하여 반경비에 따른 powder 중량비를 얻어 계산된 powder 중량비와 비교, 고찰하였다.

또한 고온 반응기 내에서 이동되는 에어로졸의 흐름과 분포등이 최종 미분말의 형태와 입자의 크기에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 방법

출발용액은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Shinyo Pure Chemicals Co., 1級)를 이용하여 0.5 M로 제조하였고 N_2 운송 gas의 유속은 $1.0 \ell/min$ 으로 고정하였다. 출발용액의 분무와 분무된 액적의 반응관 내로의 도입 및 열분해는 기존의 장치 [12]를 이용하였다.

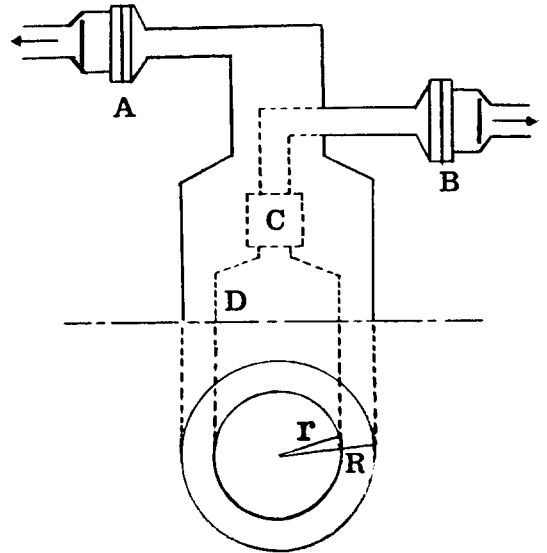


Fig. 1. Schematic diagram of the collector for the experiment of aerosol behavior. A : Filter 1, B : Filter 2, C : Connector, D : Glass separator ($D_i=2.7, 2.15$ and 1.5 cm), r : a radius of the separator, R : a radius from the center to the wall.

반응기의 이론적 모사에 대한 실제의 실험을 행하기 위해 고안된 입자 포집기는 Fig. 1과 같다. A와 B는 반응관 벽쪽으로 이동해 온 입자와 반응관 중심쪽으로 이동해 온 입자를 분리 포집하기 위한 것으로 안쪽에 microsize filter paper를 사용하였다. 또한 C는 분리기 D와 포집기 B를 연결하는 장치이며 D는 반경비(r/R)에 따른 반응관 중심으로의 입자 이동정도를 파악하기 위한 분리기로서 직경(D_i)이 각각 1.5 cm, 2.15 cm, 2.7 cm인 것을 사용하였다. 분리기의 직경(D_i)에 따른 반경비는 D_i 가 2.7 cm인 경우 0.78이었으며 2.15 cm일 때는 0.62, 1.5 cm일 때는 0.43이었다.

또한 각 반경비에 따른 반응관 벽쪽과 중심으로 이동되어 포집된 입자의 실제 중량비를 측정하여 기존에 보고된 방법[11]에 의해 계산된 이론적 중량비와 비교하여 이론에 대한 타당성을 검토하였고 최종 입자의 특성 관찰은 반응관 벽쪽과 중심으로 분리하여 포집된 입자를 주사현미경(Scanning Electron Microscope, 일본, Akashi社, SS130)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응관 내 에어로졸의 simulation 결과

초음파 진동자(ultrasonic vibrator)를 이용한 spray pyrolysis 반응계에서 분무된 액적(liquid aerosols)들이 최종 입자(solid aerosols)로 형성되기 까지, 반응기 내에서의 거동(에어로졸의 분포 및 흐름 등)에 대한 computer simulation은 기보고된 결과[10]를 이용하였다.

먼저 Fig. 2는 반응관 내 축방향에 따른

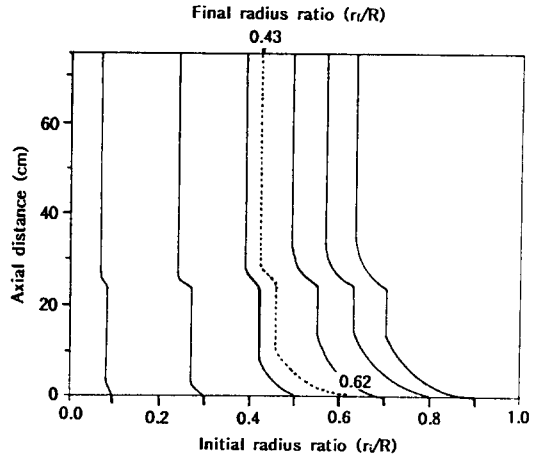


Fig. 2. Trajectories of aerosols in spray pyrolysis reactor [10]. r_i : radial position of aerosols when they introduced into the reactor, r_f : radial position of aerosols when they are collected, R : radius of reactor.

에어로졸 거동을 나타낸 것으로 먼저 초기 반경비(r/R)가 큰 값($0.6 < r/R < 1.0$)에 위치한 에어로졸 즉, 반응관 벽쪽의 에어로졸은 초기 반경비가 작은 반응관 중심쪽($r/R < 0.5$)에 위치한 것보다 급격히 오른쪽으로 이동하고 있다. 이는 액적의 도입시 반응관 벽쪽과 중심쪽의 온도차가 커서 먼저 뜨거워진 반응관 벽쪽의 에어로졸이 온도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 이동하는 열영동(thermophoresis) 현상에 기인되기 때문이다.

또한 각 초기 반경비(r/R)에 위치한 에어로졸이 반응관 축방향으로 이동함에 따라(온도가 증가함에 따라) 반응관 안쪽으로 모여들어 반응관 내의 온도차가 적어진 부근(30 cm 이상)에서 일정한 직선으로 이동하고 있음을 보여주고 있다. 여기서 축길이 23 cm 부근에서 에어로졸의 거동선 변화는 1차 가열로에서 2차 가열로로 에어로졸이 이동될 때 2차 가열로의 급격한 온도 증가(200°C 에

서 600℃로)에 기인된 것으로 사료된다.

그런데 Fig. 2의 에어로졸의 거동선만으로는 실험적 중량비(W_{in}/W_{out})와 비교할 수 있는 이론적 중량비(W_{in}/W_{out})를 계산할 수 없으므로 기보고되었던 반응관 벽쪽과 중심으로 이동되어 포집된 입자의 중량비를 계산하는 식(1)을 사용하였다[11].

이론적 중량비,

$$\frac{W_{in}}{W_{out}} = 2\left(\frac{r_i}{R}\right)^2 - \left(\frac{r_i}{R}\right)^4 \quad (1)$$

여기서, r_i 은 반응관으로 도입될 시 반응관 중심으로 부터 에어로졸이 위치한 거리, R 은 반응관의 내경.

예를 들어 최종 반경비(r_i/R) 0.43이내에서 포집된 입자의 계산된 중량비는, 초기 반경비(r_i/R) 0.62이내에 있던 에어로졸이 점선을 따라 이동했다고 볼 수 있기 때문에, 식(1)에 $r_i/R=0.62$ 값을 대입하여 62 %를 얻을 수 있다.

이와 같이 본 실험에서 사용된 직경(D_i) 2.7, 2.15 및 1.5 cm의 분리기 사용시, 분리기 내로 이동한 에어로졸의 계산된 중량비는 전체에 대하여 각각 100 %, 92 % 및 62 % 이었다.

다음으로 에어로졸의 농도 분포에 관한 computer simulation은 Fig. 3에 나타내었다. 예를 들어 반경비 0.43에서 축길이(h)가 1 cm인 경우, 에어로졸의 농도비(n/n_0)는 1이다. 이는 에어로졸이 0.43 반경비 내에서는 반경 중심으로의 이동이 없이 도입된 양 그대로 존재함을 말한다. 그리고 반경비 0.43에서 반응관의 축이 증가함에 따라 에어로졸의 농도는 1에서 1.63으로 높게 나타났다. 이는 에어로졸이 반응관의 축방향으로 이동

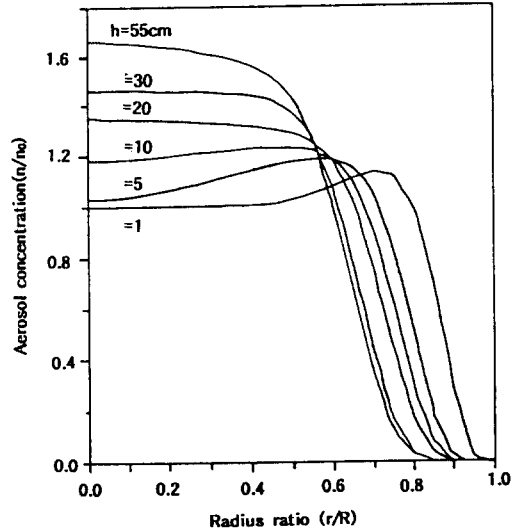


Fig. 3. Profiles of dimensionless aerosol concentration in the reactor [10].

함에 따라 점차 반응관 중심쪽으로 이동되어 에어로졸의 농도가 증가함을 의미한다. 그런데 반경비 0.8 부근에서의 에어로졸 농도가 축길이 1 cm에서 높아진 것은 초기 에어로졸의 반응관 도입시 벽쪽의 에어로졸이 반응관 벽쪽과 중심의 높은 온도차에 의해 순간적으로 이동되었기 때문이며, 이 사실은 Fig. 2의 결과와 일치됨을 알 수 있었다.

3.2. 실제 실험 결과

수식에 의해 계산된 반경비에 따른 입자의 중량비는 반경비가 0.78인 경우 100 %, 0.62인 경우 92 %이었고, 0.43인 경우 62 % 이었다. 또한 실제 spray pyrolysis 반응관 내에서 반경비에 따라 포집된 최종 미분말의 중량비는 각각 70 % (0.78), 61% (0.62) 및 52 % (0.43)이었다.

Table 1은 사용된 분리기 직경에 따른 계산치와 실제 실험치의 중량비에 대한 결과를 정리한 것이다. 먼저 반경비 0.78과 0.62

Table 1
The weight-ratio of the obtained powders in the center and wall of reactor (flow rate of carrier gas : 1.0 ℓ /min)

Condition		Fractional weight-ratio of powder (W_{in}/W_{out} , %)	
D_i (cm)	r/R	Simulated results	Experimental results
2.7	0.78	100	70
2.15	0.62	92	61
1.5	0.43	62	52

일 때 계산치와 실험치의 중량비는 큰 차이를 나타내었다. 이는 반응관을 통해 이동하여 온 ZnO 입자가 포집기 부근에서 외부의 온도가 갑자기 낮아짐에 따라 중심으로 이동되던 입자의 일부가 다시 벽쪽으로 이동되어 발생한 오차로 사료된다. 반면에 반경비가 0.43인 경우는 비교적 잘 일치하였다.

따라서, 반응관 내의 에어로졸의 거동에서 나타난 바와 같이(Fig. 2) 반응관 중심부의 에어로졸이 중심을 따라 계속 직진하여 이동함을 실제 실험을 통하여 입증할 수 있었다. 또한, 실험적 오차에 의해 발생한 경우인 반경비 0.78과 0.62일때 에어로졸이 반경비 이내로 각각 70 %와 61 %가 이동되었으나 상대적으로 0.43의 반경비에서는 52 %의 에어로졸이 중심으로 이동된 것으로 보아 축길이가 55 cm 이상에서 반응관의 중심쪽이 반응관 벽쪽보다 에어로졸의 농도가 높음을 입증할 수 있었다. 다시 말해서 만약 spray pyrolysis 반응관 내 에어로졸의 거동이 어떤 온도에서 열영동 현상에 영향을 받지 않는 유체라면, 에어로졸이 평행이동하기 때문에 반경비 0.43을 식(1)에 대입할 수 있으며, 분리

기 이내로 이동한 계산된 중량비는 전체에 대하여 34 %가 된다. 그러나 본 실험 결과에 의하면 반경비 0.43일때 중량비가 52 %로 보다 큰 값이었다. 이는 Fig. 3에 제시된 에어로졸의 농도 분포에 관한 simulation 결과와 같이 축길이가 증가함에 따라 열영동 현상에 의하여 반응관 중심부에서 에어로졸의 농도가 증가되었기 때문이다.

3.3. 입자의 형태 및 크기

Spray pyrolysis 반응기의 반응관 중심쪽과 벽쪽으로 이동되어 형성된 최종 ZnO 입자의 형태와 크기의 차이가 어떠한가를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로 관찰하였다.

Fig. 4 (a)는 최종반경비(r_i/R) 0.43 이내에서 포집된 ZnO 입자이고, Fig. 4 (b)는 분리기 외부($r_i/R > 0.43$)에서 포집된 ZnO 입자의 주사전자현미경 사진이다. 구형의 입자와 hollow pattern의 입자 및 shell-like aggregates가 반응관 중심쪽과 벽쪽에서 모두 관찰된 반면, 깨어진 모양의 입자는 벽쪽에서만 관찰되었다. 이는 벽쪽의 에어로졸이 도입시부터 반응관 내의 급격한 온도 변화에 의해 에어로졸이 빠르게 반응관 중심으로 이동하면서 에어로졸간의 상호 충돌에 의한 것으로 깨진 형태의 shell-like aggregates의 형성은 다음의 과정을 따른 것으로 사료된다.

구형의 액적이 반응관을 지나면서 액적 내부에 핵이 형성되고, 각각의 핵이, ZnO가 hexagonal structure를 갖고 있기 때문에, c 축 우선 성장을 하여 bar 모양이 여러개 응집된 입자가 형성되는 과정에서 입자간 충돌에 의해 bar 모양이 일부 떨어져나간 것으로 사료된다.

또한 반응관 벽쪽의 입자 크기(1.2 μm)는

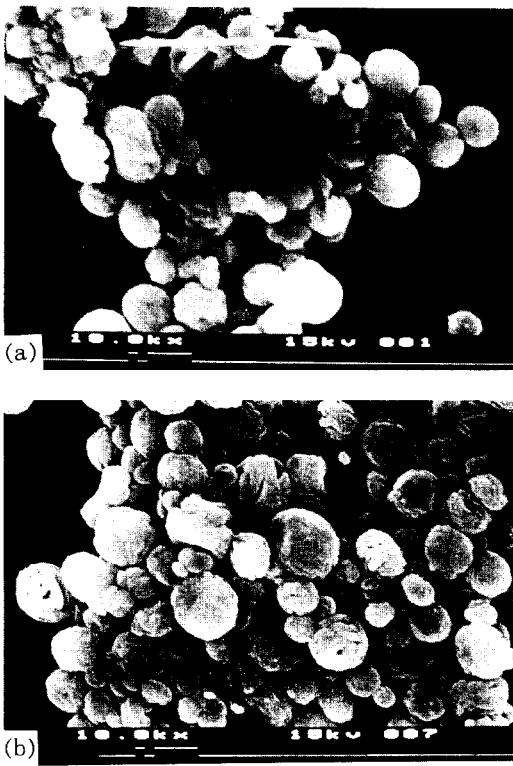


Fig. 4. SEM photographs of the collected powders at (a) the center of reactor ($r_i/R < 0.43$) and (b) the wall of reactor ($r_i/R > 0.43$).

중심쪽의 입자크기($0.9 \mu\text{m}$)보다 크게 나타났다. 이는 mass flow에 관한 이론[13]에 의하면 어떤 온도에서 평행관을 통과하는 laminar flow의 경우, 유체의 속도가 관의 벽쪽보다 중심부에서 더 빠르기 때문에 반응관 벽쪽으로 이동하는 에어로졸의 체류시간(residence time)이 중심보다 길어 입자가 성장할 수 있는 시간이 중심보다 크기 때문이다. 또한, Fig. 2에서 보면, 반응관 벽쪽의 에어로졸이 도입시부터 축길이 30 cm까지 급격한 이동을 함으로 인해 에어로졸 상호간의 충돌로 중첩되어 벽쪽의 입자가 커진 것으로

	Center	Wall
Particle Shapes		
Mean Particle Size	0.9 μm	1.2 μm

Fig. 5. Observed ZnO particle shapes and mean particle size at the center and the wall of spray pyrolysis reactor.

사료된다.

반응관 벽쪽과 중심쪽에서 관찰 가능한 입자의 형태를 정리하여 입자크기와 함께 Fig. 5에 나타내었다.

4. 결 론

Computer simulation 결과에 대한 실제 실험과의 비교 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 에어로졸의 이동은 실제 실험에서도 simulation(에어로졸의 이동) 결과와 같이 반응관의 중심쪽으로 향하였다.
2. 반응관 내 이동하는 에어로졸의 농도는 computer simulation(농도)과 같이 반응관 중심에서 더 높았다.

3. 반응관 벽쪽으로 이동된 최종 ZnO 입자는 크기가 $1.2 \mu\text{m}$ 로써 중심부에서 이동된 입자($0.9 \mu\text{m}$)보다 입자크기가 더 컸다.
4. 반응관 벽쪽에 생성된 입자는 반응관 중심부에서는 관찰되지 않은 깨진 형태의 shell-like aggregates가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재 분야의 연구 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Carol L. Jones Adkins, Characterization of Ceramics, R. E. Loehman, Ed., MCS (Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993) p. 30.
- [2] B. Dubois, D. Ruffier, and Philippe Odier, J. Am. Ceram. Soc. 72(4) (1989) 713.
- [3] 조형진, 이종훈, 박순자, 한국요업학회지 28(11) (1991) 851.
- [4] F. Kirkbir, D. Katz, R. Lysse and J. D. Maclenzie, J. Mat. Sci. 27 (1992) 1748.
- [5] K.A. Moore, J. Cesarano III, D.M. Smith and T.T. Kostas, J. Am. Ceram. Soc. 75(1) (1992) 213.
- [6] H.B. Heo, S.H. Seo and K.C. Shin, in Proceeding of the International Ceramics Conference Austceram 94, C.C. Sorrell and A.J. Ruys, Ed., 1(1) (1994) 389.
- [7] T.Q. Lin, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, J. Mat. Sci. 21 (1986) 3698.
- [8] D.W. Sproson and G.L. Messing, Advances in Ceramics, Vol. 21 : Ceramic Powder Science (1987) 99.
- [9] 이종훈, 조형진, 박순자, 한국요업학회지 28(10) (1991) 831.
- [10] K.S. Kim and K.C. Shin, in Proceeding of the 10th Japan-Korea Seminar on Ceramics, (1993) p. 250.
- [11] 허화범, 신건철, 한국결정성장학회지, 4 (1994) 187.
- [12] H.B. Heo, K.C. Shin and K.S. Kim, in Proceeding of the 10th Japan-Korea Seminar on Ceramics (1993) p. 256.
- [13] A.L. Lydersen, Fluid Flow and Heat Transfer, (Wiley, New York, 1979) p. 2.