

마이크로에멀전의 화염분무열분해(FSP)에 의한 α -알루미나 나노입자의 제조

이상진 · 전병세[†]

경남대학교 신소재공학부
(2003년 12월 31일 접수; 2004년 2월 10일 승인)

Preparation of α -Al₂O₃ Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis (FSP) of Microemulsion

Sangjin Lee and Byungsei Jun[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received December 31, 2003; Accepted February 10, 2004)

초 록

화염분무열분해(FSP) 공정을 이용하여 결정질의 좁은 입도분포를 가지는 α -알루미나 나노입자를 제조하였다. 초미분의 액적을 형성시키기 위해 전구체 용액으로서 연료인 등유를 연속상으로 하고 산화제인 알루미늄 질산염 수용액을 분산상으로 하는 유중수적(W/O)형의 마이크로에멀전을 제조하였다. 0.5 M 농도의 알루미늄 질산염 수용액을 10 vol%, 등유 80 vol%, 그리고 유용성 유화제 10 vol%를 혼합하여 안정한 분산상태를 가지는 마이크로에멀전을 제조한 후, 이류체 노즐 분무기를 사용하여 0.03 MPa의 공기 압력으로 분무하여 화염에 직접 노출시켰다. 제조된 생성물은 20에서 30 나노미터의 균일한 크기를 가지는 α -알루미나 상으로 확인되었다.

ABSTRACT

Nano-sized α -alumina with a narrow distribution was prepared by using Flame Spray Pyrolysis (FSP). The microemulsion of water in oil (W/O) was prepared to make ultrafine droplets for FSP process. Kerosene (fuel) as a continuous phase and Al(NO₃)₃ · 9H₂O (oxidizer) aqueous solution as a dispersed phase were prepared for microemulsification. The microemulsion with dispersion stability was obtained by adjusting the composition of 80 vol% kerosene, 10 vol% aqueous solution, and 10 vol% emulsifying agent. Microemulsion was sprayed onto the flame by using two-fluid nozzle spray gun under the condition of 0.03 MPa air pressure. The synthesized products were α -alumina phase with the size of 20 to 30 nm.

Key words : Microemulsion, Flame Spray Pyrolysis (FSP), Droplets, Nano-sized, α -alumina,

1. 서 론

알루미나는 세라믹스로서의 기본 특성인 열적기능과 기계적 기능 이외에도 우수한 전자기적 기능, 광학적 기능, 그리고 생물·화학적 기능을 가진 재료로서 산화물계 세라믹스 중에서 가장 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁾ 최근 반도체 집적회로와 함께 후막(thick film) 또는 박막(thin film)형의 hybrid 집적회로 기술이 발달하고 있는데, 특히 알루미나 기판은 우수한 전기절연성으로 인해 반도체 IC 또는 IC 패키지 부품의 세라믹 기판으로서 널리 사용되고 있다. 일반적으로 박막용 기판에는 평활한 표면을 얻기 위하여 나노크기의 고 순도 α -알루미나 세라믹스 원료가 요구된다.^{1,2)}

α -상 알루미나 세라믹스의 분말 제조방법은 베이어 법

(bayer process)³⁾이 주로 사용되고 있으나, 제조된 분말의 평균입자 크기가 4 μ m 이상이며, 순도가 높지 않기 때문에 전자 부품용으로는 적합하지 않다. 따라서 고 순도의 알루미나를 제조하기 위해서 베이어 법을 개량하여 사용하고 있으나, 이 방법 또한 알루미나의 평균입자 크기가 0.5 μ m 정도 된다. 이와 같은 방법 이외에 상용화되고 있는 일본 Sumitomo 사의 AKP-50의 경우 줄-겔 방법에 의해 제조된 것으로 약 0.2 μ m 크기의 초미분 이지만 상당 부분 강응집체(hard agglomerates)를 형성하고 있으므로 실제 사용에 있어서는 대단히 제한적이다.⁴⁾

이에 반해서 분무 열분해법⁵⁾은 대기압 상태에서 구형의 초미립자를 연속적으로 대량 제조하는데 적합한 방법으로 알려져 있다. 그러나 일반적으로 분무된 액적과 상전이된 초미립자와 같은 에어로졸 입자들은 브라운 운동과 같은 자발적인 움직임과 반응기 내의 높은 온도로 인한 열 영동 현상으로 인해 반응기 내에서의 체류시간이 길어질수록 에어로졸 입자간의 충돌(collision)에 의해 응집체를 형성하여 액적과 콜로이드 입자의 크기가 증가하

[†]Corresponding author : Byungsei Jun
E-mail : bsjun@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2694 Fax : +82-55-248-5033

게 된다고 알려져 있다.⁶⁾ 그러므로 나노미터 크기의 초미립자를 합성하기 위해서는 초기액적(initial droplet)의 크기를 감소시켜야 하며, 용액의 표면장력을 감소시키고, 또한 반응기 내의 에어로졸 입자의 체류시간은 입자간의 응고를 피할 수 있을 만큼 제한되어야 한다.

열원을 통과하는 액적의 체류시간을 제한하고 상전이를 완료시키고자 열원을 화염(flame), 레이저(laser) 또는 플라즈마(plasma)로 사용하는 분무열분해 방식이 개발되었다.⁶⁾ 수계 또는 비수계의 금속염 용액을 화염에 직접 분무하는 화염분무열분해(flame spray pyrolysis)법⁶⁻⁸⁾은 일반적인 분무열분해 공정과는 달리 액적이 높은 온도를 가지는 화염을 통과하면서 연소되어 매우 짧은 체류시간 동안에 고 순도의 초미립자를 대량으로 생산할 수 있으며, 레이저나 플라즈마에 비해 매우 저렴하게 장치를 제조할 수 있으므로, 초미분의 탄소(carbon black), 산화티탄(TiO₂), 그리고 산화아연(fumed ZnO)의 제조를 위해 상용화 되어 있다.

이와 같은 화염분무열분해 공정에 의해 제조되고 있는 입자들은 대부분 나노미터 규모의 크기를 가지고 있으나, 강응집체를 다량 포함하고 있다. 특히, 알루미나의 제조를 위한 화염분무열분해 공정⁹⁻¹¹⁾에서는 α -알루미나 단일상을 제조하지 못하고 γ -상 또는 δ -상 등 중간 결정상의 알루미나가 혼재되어 나타난다. 따라서 1,000°C 이상에서의 부가적인 하소 공정을 통하여 α -알루미나 단일상을 제조하여야 한다. Windler 등¹²⁾은 화염의 온도가 높을수록 또한 화염의 길이가 길수록 화염을 지나는 입자의 체류시간이 증가하여 입자간 충돌에 의해 화염 속에서의 입자 성장이 가속화된다고 하였다. 또한 Kodas 등⁶⁾은 화염을 통과한 후, 급속한 냉각에 의해 상전이된 입자들이 강응집체를 형성하므로 나노 크기의 균일한 입도 분포를 얻기가 매우 어렵다고 하였으며, Pratsinis¹³⁾는 에어로졸 입자의 충돌(collision) 속도가 상전이 속도보다 빠를 경우 강응집체가 형성되며, 그로 인해 불완전한 상전이가 일어날 수 있다고 하였다.

따라서 화염분무열분해 공정을 통해 나노 크기의 응집 규모가 작은 산화물 입자를 제조하기 위해서는 화염의 온도를 낮추되 액적이 순간적으로 상전이를 일으키기에 충분하여야 하며, 화염속에서 액적의 체류시간이 짧아야 한다.⁶⁾ 또한 균일한 입도분포를 얻기 위하여 분무초기에 생성되는 액적들의 응고에 의한 액적크기의 성장을 최소화하여야 한다.⁶⁾ 마이크로에멀전(microemulsion)¹⁴⁻¹⁶⁾을 분무할 경우 액적의 크기가 서브 마이크로미터 이하로 균일한 액적크기분포를 얻을 수 있으며, 석유와 같은 오일 상을 사용함으로써 액적의 연소반응에서 연료(fuel)로 사용될 수 있다. 특히, 열역학적으로 안정한 분산상태를 가지는 마이크로에멀전은 수용액과 오일상의 계면장력이 거의 제로에 가깝기 때문에 외부에서 전단응력을 가했을 때

균일한 액적들로 분무될 수 있는 장점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 알루미나 합성을 위한 화염분무열분해 공정에서 강응집체의 형성을 억제하고 나노 크기의 α -알루미나 단일상을 제조하기 위하여 연료(fuel)인 등유(kerosene)를 연속상으로 하고 산화제(oxidizer)인 알루미늄 질산염(Al(NO₃)₃·9H₂O) 수용액을 분산상으로 하는 유중수적(water in oil, W/O)형의 마이크로에멀전¹⁴⁾을 제조하였으며, 이류체 노즐(two-fluid nozzle) 분무기를 이용하여 마이크로에멀전을 화염에 직접 분무함으로써 매우 짧은 체류시간 동안에 분리된 각각의 액적단위로 상전이를 완료시키고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 α -알루미나의 합성을 위한 금속염으로서 산화제인 알루미늄 질산염(Al(NO₃)₃·9H₂O, 99%, Aldrich chemical Co. Inc., USA)을 사용하여 0.5 M 농도의 수용액 상태로 제조하였다. 전구체로서 알루미늄 질산염 수용액, 등유(kerosene, Kanto chemical Co. Inc., Japan), 그리고 유화제(emulsifying agent, ESPR-25, 일신유화, HLB 2)를 사용하여 초음파 분쇄기(sonifier450, Branson, USA)로 20 분간 유화(emulsifying)시켜 유중수적(W/O)형의 마이크로에멀전 용액을 제조하였다. 마이크로 에멀전의 제조 여부는 생성된 유화액의 색상과 투명도로 확인하였다.¹⁷⁾ 이류체 노즐 분무기를 사용하여 0.03 MPa의 공기 압력으로 마이크로에멀전 용액을 분무하였으며, 분무된 액적은 Fig. 1에 제시된 바와 같이 최고온도가 1,800°C에서 2,400°C까지 얻어질 수 있는 산소와 부탄가스를 이용한 화염에 직접 노출시켜 액적의 체류시간을 줄였다. 화염분무열분해에 의해 제조된 분말은 직경 150 mm 크기의 유리 섬유 필터(Glass fiber filter, Whatman, GF/A)를 이용하여 포집한 후, X-선 회절 분석기(XRD, PW-3710, Holland)를 이

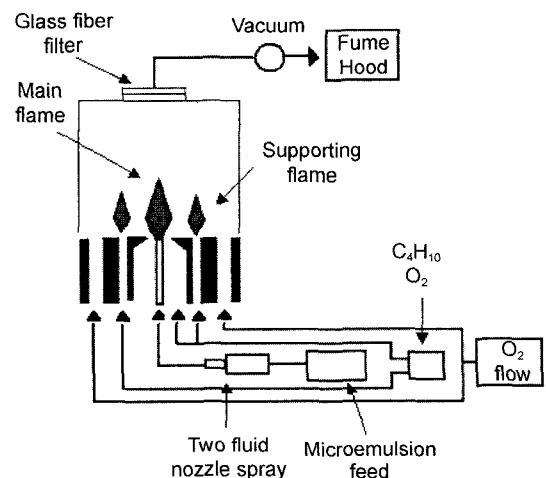


Fig. 1. Schematic of the flame spray pyrolysis apparatus.

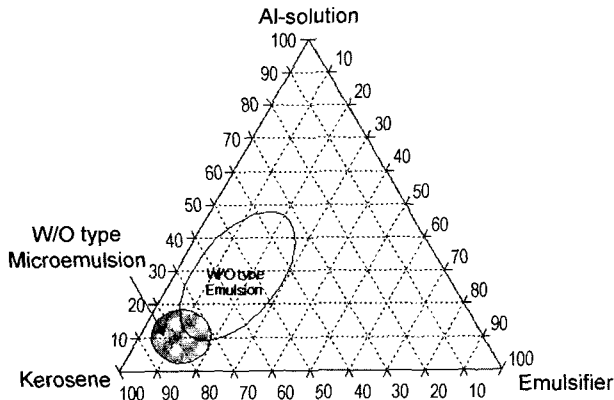


Fig. 2. Partial phase diagram for the volumetric ternary system consisting of kerosene, emulsifier, and 0.5 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution.

용하여 결정상을 분석하였으며, 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, S-420, Hitachi, Japan)으로 입자 크기와 모양을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로에멀전의 제조

일반적으로 에멀전의 성분은 연속상과 분산상(불연속상)으로 구성되어 있으며, 연속상과 분산상의 계면장력을 낮추기 위해서 유화제를 사용한다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 마이크로에멀전은 열역학적으로 분산상이 안정하게 분산되어 있는 상태이며, 연속상과 분산상의 계면장력이 제로에 가까울 때 자발적으로 형성된다.

본 연구에서는 Bancroft의 법칙(Bancroft's rule)¹⁷⁾에 따라 HLB 값이 2인 유용성 유화제를 사용하여 등유를 연속상으로 하는 유중수적(W/O)형의 마이크로에멀전을 제조하였다. Fig. 2에 본 연구에서 마이크로에멀전의 제조를 위해 사용한 등유, 유화제, 그리고 0.5 M 농도의 알루미늄 질산염 수용액 삼성분계의 부피함량에 따른 상태도를 나타내었다.

이와 같은 삼성분계 상태도에서 알 수 있듯이 에멀전의 제조에 있어서 액적의 크기와 분산상의 안정화는 현탁액내의 고형 콜로이드 입자의 분산 메카니즘과 동일하게 입체적 간섭을 유도하는 계면활성제인 유화제의 첨가량과 수용액과 오일 상의 부피 비에 의존한다.¹⁷⁾ Akinc 등¹⁸⁾은 유화제의 첨가량이 증가할수록 그리고 수용액의 양이 줄어들수록 에멀전 액적의 크기가 감소된다고 하였다. 본 연구에서 제시한 Fig. 2의 마이크로에멀전 형성을 위한 상태도에서도 이와 같은 결과를 확인할 수 있었으며, 따라서 마이크로에멀전을 제조하기 위해 등유(80 vol%)에 유화제(10 vol%)를 첨가하여 용해시킨 후, 0.5 M 농도의 알루미늄 질산염을 10 vol% 첨가하여 20분동안 초음

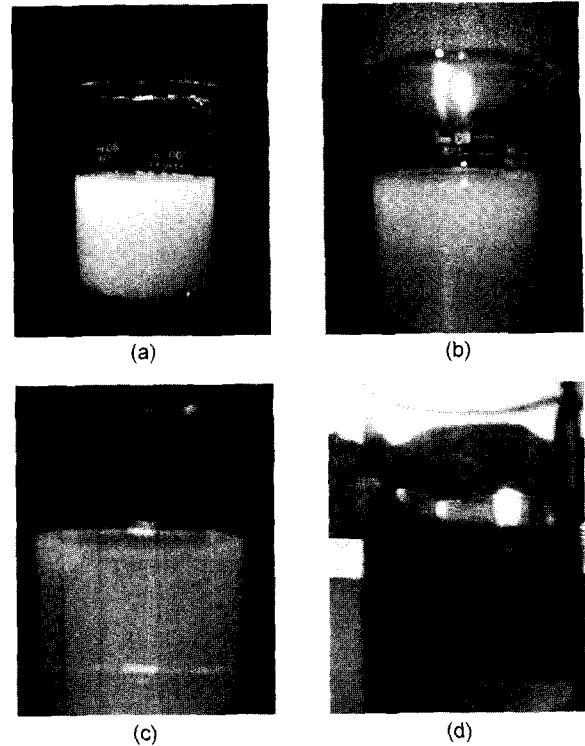


Fig. 3. Preparations of microemulsion depending on ultrasonic mixing time : after (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 20 min.

파분쇄기로 유화하였다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 초음파 유화 과정에서 처음 5분이 경과(Fig. 3(a))하였을 때 유탁해지면서 우유색깔을 나타내었으며, 10분경과(Fig. 3(b)) 후 반투명한 상태를 보이다가 15분(Fig. 3(c))이 되었을 때 서브마이크론 크기의 액적이 생성될 때 나타나는 색상인 거의 투명한 젓빛(opalescence)을 띄었다. 그리고 마지막으로 20분이 경과(Fig. 3(d))되었을 때 연한 오렌지색의 투명한 마이크로에멀전이 제조되었으며, 24시간 이상 안정한 상태가 지속되었다. 이와 같은 색상은 0.5 μm 이하의 액적이 형성되었을 때 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

3.2. 화염분무열분해에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노 입자의 제조

이와 같이 제조한 마이크로에멀전을 서브 마이크로미터의 균일한 크기를 가지는 액적으로 분리시키기 위하여 이류체 노즐 분무기를 이용하여 0.03 MPa의 공기압으로 분무하였으며, 분무된 액적들을 직접 화염에 노출시켰다. Fig. 4에 마이크로에멀전의 화염분무열분해에 의해 제조한 생성물의 엑스선 회절 분석 결과를 나타내었다.

Jokanovic 등¹⁹⁾은 열원으로서 반응로를 이용한 분무열분해 공정을 통해 알루미늄을 합성하는 과정에서 열분해 반응로의 온도를 900°C 이상으로 유지시키더라도 비정질의 알루미늄이 생성된다고 하였다. 또한 화염분무열분해 공정

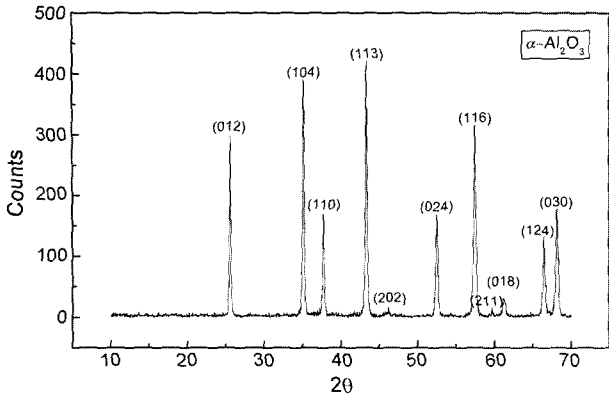


Fig. 4. XRD pattern of as-prepared product by flame spray pyrolysis.

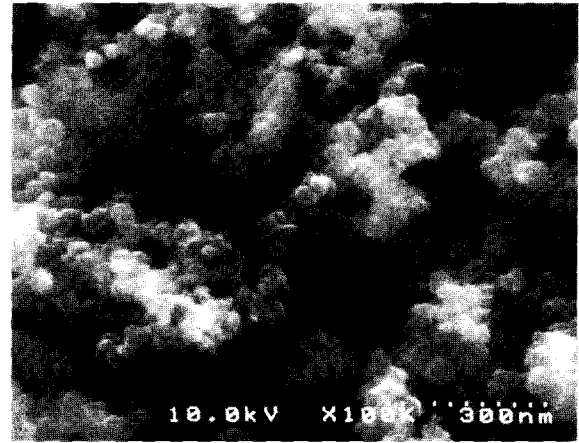


Fig. 5. SEM photograph of synthesized α - Al_2O_3 by flame spray pyrolysis.

을 이용하여 알루미나를 합성한 연구 결과에서 Sokolowski 등⁹⁾은 $(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2)\text{Al}$ 의 화염연소반응을 이용하여 α -상과 γ -상이 혼재된 생성물을 합성하였다. Karthikeyan 등¹⁰⁾은 γ -상과 δ -상이 혼재된 알루미나를 합성하였으며 입자크기는 70 nm 이상의 불균일한 입도 분포를 나타내었다. 그리고 Kilian 등¹¹⁾은 δ -상이 혼재된 100 nm 이상의 입자크기를 가지는 알루미나를 합성하였다. 따라서 화염분무해 공정을 이용하여 알루미나 초미립자를 제조하더라도 입자 크기 분포가 균일하지 않으며, 부가적으로 1,000°C 이상의 온도에서 장시간 유지시키는 하소과정을 거쳐야 α -알루미나의 단일 결정상을 얻을 수 있다고 하였다. 그러나 본 연구에서 마이크로에멀전의 화염분무열분해 공정에 의하여 제조된 생성물은 엑스선 회절 분석 결과 분무열분해와 화염분무열분해 공정에서 나타나는 비정질 상, γ -상, 또는 δ -상 등의 회절 피크는 혼재되어 있지 않았으며, α -알루미나 단일 상으로 확인되었다. 이와 같은 결과는 분무 과정에서 분리된 각각의 마이크로에멀전 액적들이 화염을 지나는 과정에서 에어로졸 입자 단위로 매우 짧은 시간동안에 연속상인 등유의 연소반응에 의해 화염의 온도보다 훨씬 높은 반응 온도가 얻어짐으로써 상전이 가 충분한 온도에 도달하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 화염분무열분해에 의하여 제조된 α -알루미나의 주사전자현미경 사진으로서 20-30 나노미터 크기의 입자들이 생성되었음을 나타내고 있다.

이와 같은 결과는 본 연구에서 마이크로에멀전을 이용함으로써 이류체 노즐 분무기의 분무 압력에 의해 균일하게 수십 나노미터 크기의 액적이 형성되어 에어로졸 입자가 화염을 통과하는 과정에서 에어로졸 입자간 충돌(collision)이 감소되었으며, Madler 등⁸⁾과 Windler 등¹²⁾이 이미 언급한 바와 같이 분리된 각각의 액적 단위로 매우 짧은 시간 동안에 상전이 반응이 완료되어 α -알루미나 단일상의 입자 크기가 20나노미터에서 30 나노미터의 범위로 균일하게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화염분무열분해(FSP) 공정에서 마이크로에멀전을 이용하여 결정질의 좁은 입도분포를 가지고 응집규모가 작은 나노 크기의 α -알루미나 단일 상을 제조하고자 하였다. 화염속에서 에어로졸의 연소를 위하여 연료인 등유를 연속상으로 하고 산화제인 알루미늄 질산염 수용액을 분산상으로 하는 유중수적(W/O)형의 마이크로에멀전을 제조하여 이류체 노즐 분무기를 사용하여 0.03 MPa의 공기 압력으로 마이크로에멀전 용액을 분무하였으며, 분무된 액적은 산소와 부탄 가스를 이용한 화염에 직접 노출시켜 액적의 체류시간을 줄였다. 마이크로에멀전의 화염분무열분해 공정에 의하여 제조된 생성물은 엑스선 회절 분석 결과 일반적인 화염분무열분해 공정에서 나타나는 비정질 상, γ -상, 그리고 δ -상 등의 회절피크는 나타나지 않았으며 α -알루미나의 단일 상으로 확인되었다. 또한 주사전자현미경 사진 관찰 결과 본 연구에서 제조한 α -알루미나는 20 나노미터에서 30 나노미터 범위의 균일한 크기를 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 액적의 크기가 작고 전단응력에 의해 액적 스스로 분리되는 특성을 가지는 마이크로에멀전을 사용함으로써 일반적인 화염분무열분해 공정에서의 에어로졸 입자간 충돌에 의한 응고 현상이 감소될 수 있었으며, 연속상인 등유의 연소 반응으로 인해 매우 짧은 시간 동안에 상전이가 완료될 수 있었기 때문으로 생각된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. J. H. Park, "New Ceramics," Bando Publishing Inc., Korea, 1990.
2. W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material," Special Publication of the Am. Ceram. Soc., 1970.
3. J. K. Lee, "Ceramics Raw Materials," Bando Publishing Inc., Korea, 1995.
4. S. J. Lee, "Spray Combustion Synthesis Process for the Preparations of Nano-Sized Ultrafine Ceramic Powders," in Ph. D. Thesis, Kyungnam University, Masan, 2002.
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. Kodas and M. J. Hampden-Smith, "Aerosol Processing of Materials," Wiley-VCH, Canada, 1999.
7. G. D. Ulrich, "Flame Synthesis of Fine Particles," *Special report of C & En., Am. Chem. Soc.*, 22-9 (1984).
8. T. Tani, L. Madler, and S. E. Pratsinis, "Homogeneous ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," *J. Nano. Res.*, **4** 337-43 (2002).
9. M. Sokolowski, A. Sokolowska, A. Michalski, and B. Gokiel, "The In-Flame-Reaction Method for Al_2O_3 Aerosol Formation," *J. Aerosol Sci.*, **8** 219-39 (1977).
10. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, and H. Herman, "Nanomaterial Powders and Deposits Prepared by Flame Spray Processing of Liquid Precursors," *Nano. Mater.*, **8** 61-74 (1997).
11. A. Kilan and T. F. Morse, "A Novel Aerosol Combustion Process for the High Rate Formation of Nanoscale Oxide Particles," *Aero. Sci. Tech.*, **34** 227-35 (2001).
12. R. S. Windler, S. K. Friedlander, and K. E. J. Lehtinen, "Production of Nanometer-Sized Metal Oxide Particles by Gas Phase Reaction in a Free Jet.; 1. Experimental System and Results," *Aerosol Sci. Tech.*, **27** [2] 174-90 (1997).
13. S. E. Pratsinis, "Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24** 197-219 (1998).
14. W. B. Ng, J. Wang, S. C. Ng, and L. M. Gan, "Microemulsion Processing of Lead Magnesium Niobate Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **5** [3] 239-44 (1999).
15. Y. Ahn, E. J. Choi, and S. Kim, "Crystallographic and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite Particles," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **5** [3] 303-05 (1999).
16. J. Wang, J. Fang, S. Ng, L. Gan, C. Chew, X. Wang, and Z. Chen, "Ultrafine Barium Titanate Powders via Microemulsion Processing Routes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 873-81 (1999).
17. L. M. Price, "Microemulsions : Theory and Practice," Academic Press, New York, 1977.
18. M. Akinc and K. Richardson, "Preparation of Ceramic Powders from Emulsions," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** 99-109 (1986).
19. V. Jokanovic, D. J. Janackovic, A. M. Spasic, and D. Uskokovic, "Synthesis and Formation Mechanism of Ultrafine Spherical Al_2O_3 Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Mater. Trans.*, **37** [4] 627-35 (1996).