

초임계수에서 수열합성법을 이용한 ZnO 미세 입자 연속제조 및 mineralizer의 효과

이 은용, 이창하*, 임종성, 이윤우
한국과학기술연구원 국가지정 초임계유체연구실, 연세대학교*

Preparation of ultra-fine zinc oxide nano particles by hydrothermal synthesis in supercritical water and influence of the mineralizer on zinc oxide powder

Eun-Young Lee, Chang-Ha Lee*, Jong-Sung Lim, Youn-Woo Lee

National Research Lab for Supercritical Fluid., Korea Institute of Science and Technology,
Dept. of Chem. Eng., Yonsei university*

Introduction

Zinc oxide (ZnO)의 아연 ion에도 은 ion 혹은 동 ion과 같이 우수한 항균성을 가지고 있다. 그러나 은계와 동계 항균 재료의 시간이 지나면서 산화하여 검어지고, 노래지는 등의 색이 변하는 문제는 zinc oxide에서는 생기지 않는다. 초미세입자 zinc oxide은 표면적이 크기 때문에 항균성이 강하여 황색포도구균, 고초균, 대장균, 살모넬라균, 폐렴간균등에 효과가 있다고 알려져 있다.. 또한 초미세입자 zinc oxide는 항균성외에도 자외선을 막는 효과를 가지고 있어 섬유나 천에 coating하여 항균, 냄새 방지, 자외선 차단 등 기능을 부여해 주며 film 등의 종이 등에도 적용이 가능하다. 이처럼 초미세입자 zinc oxide의 자외선 차단 효과와 항균성의 특징 때문에 점차 화장품 용도의 개발이 진전되고 있는데 특히 예민한 어린이 피부를 보호하기 위한 baby 로션에서 초미세입자 zinc oxide이 사용되고 있다. 또한 ZnO 미세 입자는 중요한 세라믹 재료 중에 하나로써 gas sensors, varistors, transducers 등과 같은 electronic devices 분야에 광범위하게 쓰인다 [1].

ZnO 미세 입자는 그 우수한 특징으로 인하여 응용성이 넓기 때문에 경제적으로 산화아연을 제조하는 방법에 대한 연구가 끊임 없이 계속되어 왔다. 일반적으로 금속산화물 제조 방법은 크게 고상법 (solid-state method), 졸-겔법 (sol-gel method), 수열합성법 (hydrothermal method)이 있다 [5]. 고상법은 무기재료 합성법으로 가장 많이 사용되는 전통적인 방법으로 비교적 간단한 공정으로 대량생산에 적합하지만 생성입자의 크기가 크고 입자의 균일도가 저하되는 단점을 가지고 있다. 졸-겔법은 반응시간이 고상법에 비해 짧고 생성물의 입도 분포가 균일한 장점이 있지만 NO_x와 SO_x 등의 유해가스가 발생하여 환경문제를 야기할 수 있는 단점을 가지고 있다. 수열합성법 (hydrothermal method)은 반응매체로 물을 사용함으로써 환경 친화적인 공정이며 입자의 분포도가 좁고 생성된 입자의 결정성이 좋지만 반응시간이 비교적 길어 에너지 다 소비 공정으로 알려져 있다.

초임계 수에서 수열합성법을 이용한 금속산화물 제조는 기존의 미세 입자 제조법에 비해 반응시간이 짧고 반응 온도가 낮고 소결이나 하소 공정 같은 후처리가 필요없어 에너지 소비가 적고 또한 회분식 공정에 비해 높은 수율을 얻을 수 있고 반응매체로 물을 사용하여 환경 친화적인 공정이다.[2,3]

이상적인 세라믹 분말의 제조공정은 (1) 순도가 높고 (2) 화학적으로 균질하며 (3) 1차입자의 입경이 작고 (4) 입도 분포가 좁고 (5) 모양을 원하는 데로 조절할 수 있는 것 등이 요구된다. ZnO 입자는 hexagonal structure를 가지고 있으며 일반적으로 침상의 결정구조를 띤다. 최근에 새로 개발되는 응용 분야에서 ZnO는 입자의 크기가 작고 모양이 구형인 것도 요구된다. 이에 본 연구의 목적은 초기 전구체의 농도, 반응 온도 및 반응 체류 시간 등의 공정변수가 ZnO 미세입자의 size 및 모양에 어떠한 영향을 주는지에 대해서 또 mineralizer로 쓰인 KOH의 농도에 따른 ZnO의 입자의 모양변화에 대해서 조사하였다 [2].

Experiment

초임계 수열합성법을 이용한 zinc oxide 미세 입자 제조에 이용된 실험장치는 그림 1. 에 나타내었다. 이 장치는 크게 시료주입부분 및 예열부분, 반응부분 그리고 입자 채취부분으로 구성되어있다. 시료주입부분에는 고압펌프(Diaphragm metering pump, Pulsa feeder co. USA)가 사용되어 시료 주입에 사용되었다.

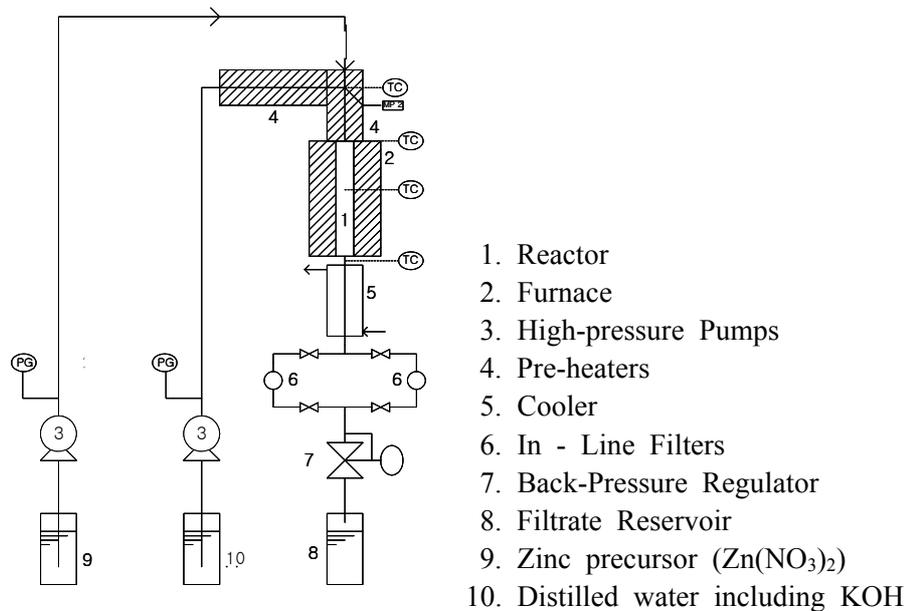


Figure 1. Supercritical water synthesis flow apparatus.

본 연구에서 사용한 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (YAKURI PURE CHEMICAL)는 순도가 95.0% 으로서 더 이상 정제 없이 수용액으로 제조하였으며 초기 농도는 0.05에서부터 0.1M까지 변화시켰다. 또 zinc hydroxide의 생성을 증가시켜 궁극적으로 zinc oxide 입자 생성을 촉진시키기 위해서 potassium hydroxide (KOH) 수용액을 mineralizer로 사용하였다. Alkali molar ratio (R) 는 Potassium hydroxide와 zinc nitrate의 비로써 아래와 같이 정의되며, 이 값을 0.5에서 8까지 변화시키면서 실험을 진행하였다.

$$R = \frac{[KOH]}{[Zn(NO_3)_2]}$$

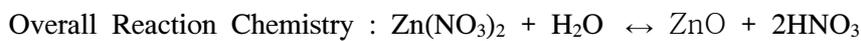
고압펌프 (Milton Roy, USA)에 의해 주입되는 KOH 수용액은 상대적으로 전구체 수용액에 비해 과량으로 주입되고 예열기를 통하여 급속히 고온으로 가열되어 MP1에서 전구체 수용액과 혼합된다. 따라서 전구체 수용액을 순간적으로 초임계 상태에 도달하게 한다. 이후 수용액은 온도가 일정하게 유지되는 반응기 (ceramic fiber 재질, max=1000℃, 대풍)로 주입된다. 전체 시스템의 압력은 후방압력 조절기 (Back pressure regulator, 26-1721-24, Tescom co)에 의해서 300 bar로 유지된다. 본 연구에서는 반응압력이 300 bar로 유지되는 동안 반응온도를 350℃부터 450℃까지 변화시켰다. 반응기 뒤에 있는 열교환기는 반응기에서 제조된 입자와 용액의 온도를 상온으로 낮추어주는 역할을 하며 제조된 입자는 금속필터에 걸리게 된다. 반응 압력 측정을 위하여 pressure gauge (MILLIPORE, max: 6000psi)를 사용하였고 온도 측정을 위하여 inconel로 싸여진 K-TYPE thermocouple이 사용되었다. 이 반응기에서의 체류시간은 다음과 같이 계산되는데

$$\tau = \frac{V}{F \times \frac{\rho_{25^\circ\text{C}}}{\rho_{x^\circ\text{C}}}}$$

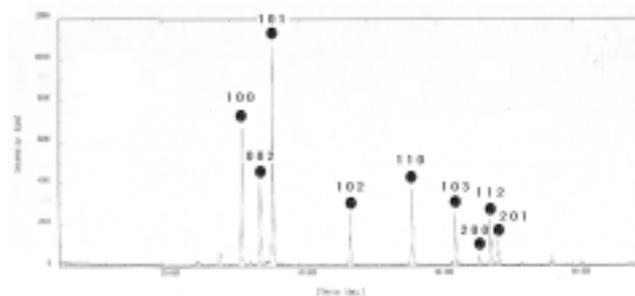
여기서 V 는 반응기의 부피, F 는 total flow rate, $\rho_{x^\circ\text{C}}$ 는 $x^\circ\text{C}$ 에서의 밀도를 나타낸다 [7]. 이 반응기를 통하여 얻어진 입자의 모양과 크기는 전자현미경 (SEM)을 통하여 확인하였고 products의 crystal의 structure는 X-ray diffractionmetry (XRD)-CuK α Radiation을 이용하여 분석하였다.

Results and discussion

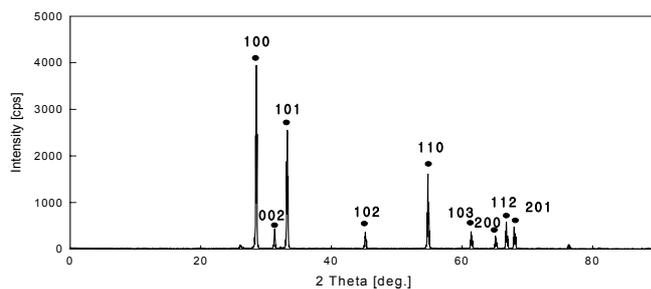
ZnO를 생성하는 수열반응식은 다음과 같다.



위 반응식에서 KOH는 Hydrolysis 반응에 의해서 생긴 질산과 반응하여 mineral을 생성시킴으로 해서 zinc hydroxide의 생성을 촉진시킨다. 즉 결과적으로 ZnO 입자의 생성을 촉진시키는 역할을 한다.



(a)



(b)

Figure 2. SEM micrographs and the X-ray diffractions of zinc oxides particles at various conditions (a) 400 °C, 300 bar, 0.05 M, R=0 (b) 400 °C, 300 bar, 0.05 M, R=8

그림 2에서 (a), (b)는 전구체 초기 농도 0.05 M, 반응온도 400 °C, 300 bar의 같은 조건에서 R값을 변화시켜서 얻은 ZnO 미세입자의 전자현미경 (SEM)과 XRD 결과이다. JCPDS file에서 얻어진 금속산화물 입자가 ZnO임을 확인 하였다 [6]. 그림에서 알 수 있듯이 R값이 0에서 8로 변하면서 Rod형의 입자의 크기는 약 1/3정도 줄어들었음을 알 수 있었다.

또한 R값이 8인 경우에는 50nm의 구형의 입자가 동시에 생성되었음을 알 수 있었고 반응 체류시간에 따른 큰 변화는 없었다.

R값이 0에서 8로 변하면서 KOH로 인해 hydrolysis 속도가 증가하여 zinc hydroxide 농도가 커지게 된다 결국 과포화도가 증가되고 heterogeneous nucleation을 유발하게 된다. 일반적으로, Homogeneous solution에서는 Heterogeneous solution에서보다 nucleation의 가능성이 낮다고 알려져 있다. R값이 높으면 nuclei의 수가 많아 solution은 heterogeneous system에서 nucleation이 일어난다. 초임계수에서는 Heterogeneous nucleation이 일어나고 입자는 빠르게 성장하며 크기도 작아진다.

Conclusions

연속식 초임계 수열 반응기를 통하여 ZnO 미세 입자를 합성하였다. 또한 반응 온도, 반응 체류시간 및 R값 등 공정 변수에 변화를 주어 ZnO 미세입자의 모양 및 크기를 제어하면서도 반응 시간이 짧고, 소결같은 후처리가 없었기 때문에 대량의 ZnO 미세 입자를 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다.

Reference

- [1] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh, *ceram. int.*, **26**, 351-357(2000)
- [2] K.H. Song, S.H Do, J.S. Lim, Y-W Lee, J-D. Kim, Y.Y. Lee, *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **6**(1), 2085-2088(2000).
- [3] *Chemical Reviews*, 1999, Vol. **99**, No 2, 515-518.
- [4] Andrej Degen, Marija Kosec, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 667-673(2000).
- [5] A.J.C.Fiddes, K.Durose, A.W.Brinkman, J.Woods, P.D.Coates, A.J.Banister, *Journal of Crystal Growth*, **159**, 210-213(1996).
- [6] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Powder Diffraction File*, Card No. 36-1451, Swarthmore,PA.
- [7] Yukiya Hakuta, Tadafumi Adschiri, Toshiyuki Suzuki, Toshihiro Chida, Kazuei Seino, and Kunio Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [9] 2461 (1998)
- [8] Chung-Hsin Lu, Chi-Hsien Yeh, *Materials Letters* **33**, 129-132(1997)