

균일용액침전법에 의한 산화아연 제조공정에서 침전조건이 입자형상 및 입도분포에 미치는 영향

주창식[†] · 이민규 · 홍성수

부경대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 2월 4일 접수, 1997년 7월 18일 채택)

The Effect of Precipitation Conditions on the Shapes and Size Distributions of Zinc Oxide Particles Prepared by Homogeneous Precipitation

Chang-Sik Ju[†], Min-Gyu Lee and Seong-Soo Hong

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received 4 February 1997; accepted 18 July 1997)

요 약

균일용액침전법으로 구형의 단분산 미세 산화아연 입자를 얻는 효과적인 공정을 개발하기 위한 실험적 조사를 행하였다. 생성되는 산화아연 입자는 R(HMTA의 농도/아연 농도)값이 작을수록, 침전액의 초기 pH가 낮을수록, 그리고 침전반응시간이 짧을수록 단분산에 가까운 구형의 미세입자가 얻어졌다. 짧은 침전반응 시간으로 인한 낮은 수율 문제를 해결하기 위한 방안으로 침전계에 적당량의 ethanol을 첨가하면 생성되는 산화아연 입자의 형태나 입도분포를 크게 변화시키지 않으면서 수율을 상당히 증대시킬 수가 있다는 것이 밝혀졌다.

Abstract—Experimental research was performed to develop an effective process for manufacturing monodispersed spherical zinc oxide fine particles by homogeneous precipitation. As the R value(molar ratio of HMTA to zinc nitrate), initial pH of the precipitating solutions and precipitation time decrease, the zinc oxide particles produced have a narrower particle size distribution. Short precipitation times lead to low yields of zinc oxide, however, yields could be increased significantly, without serious change in particle shape or size distribution, by introducing ethanol into the precipitation solutions.

Key words:

1. 서 론

산화아연은 그 산업적 중요성 때문에 오래 전부터 여러 가지 방법으로 제조되어 왔다. 기상반응을 이용하여 산화아연을 얻는 가장 보편적인 방법은 아연을 증발시켜 기상에서 공기로 산화시키는 것이다. 그리고, 액상에서 산화아연을 얻는 재래식 방법은 아연용액에 알칼리를 첨가하여 일단 수산화아연의 형태로 침전을 얻은 후 가열하여 산화아연으로 변화시키는 것이다. 이러한 방법으로 제조된 산화아연은 고무공업 등 많은 분야에 사용되어 왔다.

최근에 와서 산화아연을 비롯한 많은 금속 산화물들이 첨단소재의 제조에 사용되기 시작하면서 금속 산화물 분체 재료들의 형상과 입도에 관한 관심이 고조되기 시작하였다[1, 2]. 금속 산화물들이 이러한 첨단소재의 제조에 사용된다면 많은 경우에 입자가 미세하고, 구형이며, 입도분포가 좁아야 한다. 그러나, 위에서 언급한 바와 같은 재래식 방법으로 제조된 산화아연은 이러한 까다로운 조건을 만족시킬 수 없다.

이러한 이유로 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자의 제조에 관한 연구가 근래에 다수 발표되고 있다. 그러나, 기상반응을 이용

하는 방법[3-5]으로는 물성의 조절이 용이하지 않고, 액상반응으로 산화아연을 제조할 때[6-10]는 산화아연이 용액 중에서 침상형 또는 막대형 결정을 형성하려는 경향이 강하여 이들 연구들은 아직 만족할만한 결론에 도달하지 못하고 있으며, 일부 연구는 서로 상충되는 결론을 내고 있는 경우도 있다.

따라서, 본 연구자는 질산아연과 hexamethylene tetramine(HMTA)을 사용하는 균일용액침전법으로 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자를 제조하는 공정을 개발하기 위한 기초 조사를 하여 보고한 바가 있다[11].

본 연구자는 이 공정의 실험적 조사를 통하여, 균일용액침전법으로 산화아연을 제조할 때 생성되는 산화아연은 침전 생성 개시 후 대략 5분까지는 거의 구형을 유지하나, 이 단계가 지나면 구형의 입자들이 서로 결합하여 침전 조건에 따라 막대형 또는 침상형 결정으로 성장해 가는 것을 알았다. 따라서, 침전 생성 개시 후 5분 경에 침전반응을 종결시킴으로써 단분산에 가까운 구형의 산화아연 미세 입자를 얻을 수 있었다. 그러나, 침전반응을 침전 생성 개시 후 5분 경에 종결할 경우 전화율이 매우 낮다는 문제점이 있었다. 전화율이 매우 낮은 경우, 아연의 낭비는 recycle 등으로 막을 수도 있고 아연

비용 자체는 얻어지는 산화아연이 고부가가치를 지니므로 크게 문제는 되지 않으나, 낮은 농도의 용액에서 진행되는 침전 반응이 전하율이 낮을 경우 침전장치가 커지게 되어 경제성이 문제가 될 수 있을 것으로 예견되었다.

따라서, 본 연구에서는 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자의 수율을 높일 수 있는 방법의 하나로써 침전계에 유기물을 혼합하여 이들이 생성되는 입자의 형상과 입도분포에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 먼저, 균일용액침전법으로 생성되는 산화아연 초기 입자들의 형상과 입도분포에 미치는 침전반응 조건들의 영향을 조사하고, 침전계에 계면활성을 가진 유기물을 첨가하여 생성된 초기 입자들이 서로 결합하는 것을 지연시키거나 특정 방향으로의 성장을 억제시켜 구형 또는 구형에 가까운 상태를 좀 더 오래 지속시킬 수 있는지를 조사하기 위해서, 이러한 효과가 있다고 알려진 ethanol과 triethanolamine을 침전계에 첨가하여 첨가되는 유기물의 종류와 농도 등 유기물 첨가 조건이 생성되는 산화아연 입자의 형상과 입도분포에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2. 실험

침전액의 제조법과 침전반응 진행 방법, 잔류 아연 분석법, 침전 회수 방법 및 SEM 시편 제조법은 기본적으로 지난 연구[11]에서 행한 방법과 동일하게 하였다. 질산아연 농도, R(HMTA의 농도/아연 농도)값, 침전반응 온도 및 침전액의 초기 pH 값 등의 침전 조건도 지난 연구에서 행한 범위와 동일하게 각각 0.01-0.15 mol/l, 0.5-16, 75-95 °C, 5.5-6.7로 하였다. 그러나, 침전반응 시간은 초기 생성물의 형태를 중점적으로 조사하기 위해서 20분을 중심으로 하였다.

그리고, 본 연구에서는 침전계에 첨가된 유기물이 산화아연 입자의 성장과정에 미치는 영향을 조사하기 위해서 적당량의 ethanol과 triethanolamine을 침전계에 첨가하였다. 이 경우, 생성된 침전은 millipore 여과지로 여과한 후, 침전을 n-hexane, methanol, 그리고 증류수로 각각 수 차례 세척하여 유기물들을 제거하여 회수하였다.

얻어진 시료는 앞의 연구에서와 같이 XRD로 산화아연임을 확인한 후, 전자현미경으로 입자의 형태를 조사하였다. 그리고, 침전조건들이 생성되는 입자의 입도분포에 미치는 영향을 조사하기 위해서 laser diffraction type particle size analyzer인 SALD-2001을 사용하여 입도분포를 측정하였다. 입도분포는 증류수에 분산제(sodium hexameta-phosphate; Na.H.M.P)를 0.2% 첨가한 용액에 얻어진 산화아연 입자를 1% 혼합하여 1분간 초음파를 이용하여 분산시킨 것을 stock solution으로 하여 flow cell을 사용하여 측정하였다. 산화아연이 첨가되지 않은 Na.H.M.P. 용액으로 base line을 잡은 후 bath에 시료를 피펫으로 조금씩 가하면서 light intensity가 약 40%가 되도록 한 뒤 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 침전액의 pH 변화

균일용액침전법에서 미세입자가 생성되는 과정에서도 일반적인 침전반응에서와 동일하게 핵 생성과 성장의 두 단계가 존재하는데, 적당한 방법으로 이 두 단계가 동시에 일어나는 시간을 감소시킴으로써 입도분포가 좁은 단분산에 가까운 입자를 얻을 수 있게 된다[1]. 본 침전계에서 이 두 단계가 어떻게 진행되는지는 침전반응이 진행함에 따른 침전액의 pH 변화를 조사하면 추정할 수가 있으므로, 침전조건이 핵 생성과 성장의 두 단계에 어떤 영향을 미치는지에 관한 실험적 정보를 얻을 목적으로 침전반응을 개시한 시점으로부터 종료될 때까지 침전액 내의 pH 변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 1과

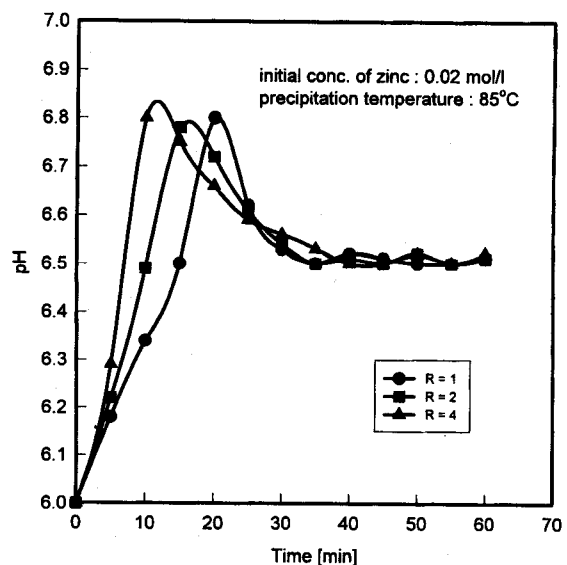


Fig. 1. The effect of R values of the precipitation solutions on the pH change with time.

2에 나타내었다.

침전제로 첨가된 HMTA의 가수분해에 의해 생성되는 OH^- 이온에 의해 처음 일정기간 동안 침전액의 pH가 상승함을 관찰할 수 있었다. HMTA의 분해가 진행됨에 따라 침전액 내의 OH^- 이온 농도가 점차 증가하여 포화상태가 되어도 핵 생성은 일어나지 않고 용액의 pH는 일정 기간 계속 상승하게 된다. 이는 균일용액침전법에서의 핵 생성에는 일정 크기 이상의 과포화도가 필요하기 때문이다. 침전액의 pH가 계속 상승하여 과포화도가 일정치 이상이 되면 핵 생성이 시작된다. 핵 생성이 시작되면 HMTA의 분해로 인한 OH^- 이온의 지속적인 생성에도 불구하고 핵 생성과 생성된 핵의 성장으로 인한 OH^- 이온의 급격한 소모 때문에 침전액의 pH는 급격히 감소하게 된다. 핵 생성과 성장으로 인해 침전액의 pH가 크게 떨어지면 과포화도가 작아져서 핵 생성은 급격히 감소하고 핵의 성장이 주로 진행되면서 침전액의 pH는 서서히 감소하게 되고 용액은 점차 포화에 접근하게 된다. 포화상태가 된 이후에도 HMTA의 분해는 계

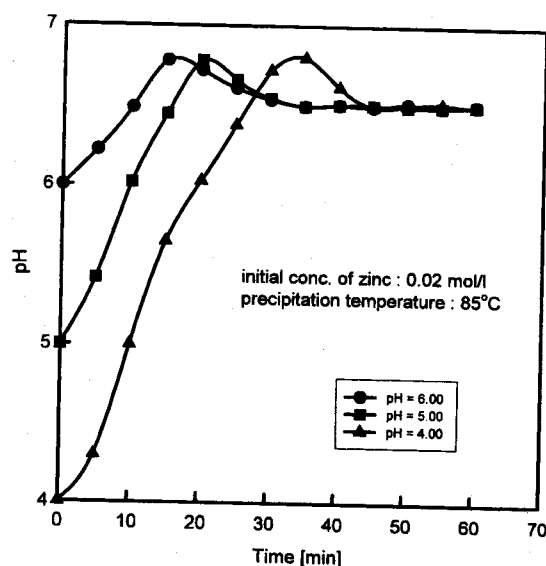


Fig. 2. The effect of initial pH of the precipitation solutions on the pH change with time.

속되어 OH^- 이온이 지속적으로 생성되지만, OH^- 이온의 생성 속도와 결정 성장으로 소모되는 속도가 균형을 이루게 되어 용액의 pH는 큰 변화를 보이지 않고 일정하게 된다.

이러한 과정으로 진행되는 침전반응에서는 일반적으로 핵 생성이 시작되는 순간(Fig. 1과 2에서 각 graph의 정점)부터 핵 생성이 완료되는 순간(Fig. 1과 2에서 각 graph의 정점 이후 과포화도가 일정 이상인 순간)까지의 기간에는 핵 생성과 성장이 동시에 진행된다. 따라서, 핵 생성이 시작된 후 침전액의 pH를 급격히 떨어뜨려 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 기간을 줄이는 것이 단분산에 가까운 입자를 얻는데 가장 유리할 것으로 사료된다. 핵 생성 후 침전액의 pH를 급격히 떨어뜨릴 수 있는 가능한 방법은 침전제의 분해에 의한 OH^- 이온의 생성속도를 가능한 한 작게 유지하는 것이다. 이는 침전반응 과정에서 OH^- 이온의 생성 속도를 크게 변화시킬 방법이 없다는 점을 고려한다면 R 값을 작게 하거나, 침전액의 초기 pH를 낮게 하여 핵이 생성되는 순간에 침전액내에 존재하는 침전제 HMTA의 농도를 가능한 한 낮게 유지하는 것이 단분산 입자의 생성에는 유리하다는 것을 의미한다.

R값의 변화에 따른 침전액의 pH 변화를 나타내는 Fig. 1을 보면, R값이 증가할수록 pH의 초기 상승 속도가 증가하여 최초 핵 생성이 시기가 빨라진다. 그러나, 침전액의 pH가 최고점에 도달한 이후에도 침전액 중에는 충분한 양의 HMTA가 남아 있어 HMTA의 분해에 의한 OH^- 이온의 생성속도가 상당히 높아 핵 생성 후의 침전액 pH 감소 속도가 작아진다. 따라서 이 경우에는 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 기간이 길어져 생성되는 입자의 입도분포가 넓어질 것으로 예상된다.

침전액 pH 변화에 미치는 초기 pH의 영향을 나타내는 Fig. 2를 보면, 초기 pH가 작을수록 최초 핵 생성 시기가 늦어지고, 핵 생성 후의 pH 감소 속도는 빨라지는 것을 알 수 있다. 이는 침전액 중에 존재하는 HMTA의 양이 일정한 상태에서 초기 pH가 낮으면 핵 생성 개시 후에는 침전액 중에 잔존하는 HMTA의 양이 작아 HMTA의 분해에 의한 OH^- 이온의 생성속도가 크지 못하여 핵 생성 개시 후의 침전액 pH가 빠르게 감소하게 된다. 따라서 초기 pH가 낮을수록 induction time이 길어지고, 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 기간이 짧아져 생성되는 입자의 입도분포는 좁아질 것으로 예상된다.

이상과 같은 Fig. 1과 2에서 나타난 실험결과들은 induction time이 길수록 입도분포가 좁은 입자가 생성된다는 다른 연구자들의 연구결과와 일치하는 것이다[10].

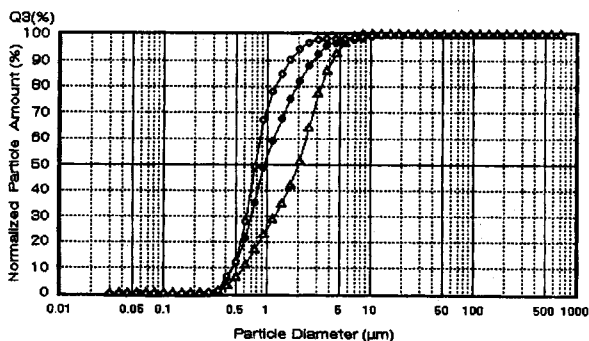


Fig. 3. The representative plot of the variation of the particle size distribution with time.

($C_{Zn}=0.02$ mol/l, $R=4$, initial pH=6.0, $T=85^\circ\text{C}$).

	Precipitation time, t	Mean diameter[μm]	Standard deviation
○	10 min	0.827	0.239
●	25 min	1.067	0.306
△	50 min	1.739	0.320

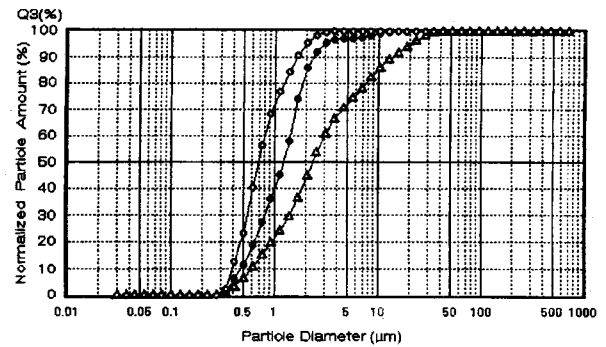


Fig. 4. The effect of R values of the precipitations solutions on the particle size distributions at $t=25$ min.

($C_{Zn}=0.02$ mol/l, initial pH=6.0, $T=85^\circ\text{C}$).

	R value	Mean diameter[μm]	Standard deviation
○	1.0	0.752	0.230
●	2.0	1.148	0.288
△	8.0	2.612	0.489

3-2. 생성 입자의 입도분포

침전 조건들이 생성되는 산화아연 입자들의 크기와 입도분포에 미치는 영향을 조사하기 위해서 R값과 침전액의 초기 pH를 변화시키면서 행한 실험에서 얻어진 입자들의 입도분포를 laser diffraction type particle size analyzer인 SALD-2001을 사용하여 측정된 결과들을 Fig. 3-5에 나타내었다.

침전 시간에 따른 입자 크기와 입도분포의 변화를 나타내고 있는 Fig. 3의 입도분포 곡선들을 비교해 보면, 곡선들 간의 간격이 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 보다 조금 큰 지점에서 가장 크게 나타나 있으므로 이 크기 부근의 입자들이 다른 크기의 입자들에 비해서 상대적으로 빠르게 성장하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 지난 연구[11]에서 전자현미경을 통한 입자 조사에서 확인된 바와 같이, 핵 생성 초기에는 구형을 유지하다가 대략 지름이 $1\mu\text{m}$ 정도로 성장하면 서로 결합하여 막대형 또는 침상형으로 성장해 가기 때문인 것으로 해석된다.

침전 조건들이 생성되는 입자들의 입도분포에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 침전 생성 후 25분간 성장한 입자들의 입도분포를 측정하여 서로 비교 검토하였다. 지난 연구 결과에 의하면 침전조건에 따라 다소 차이는 있으나, 침전 생성 후 5-10분이 경과하면 입자들 사이의 결합이 시작되고 결합한 입자들은 50분 경까지 성장을 계

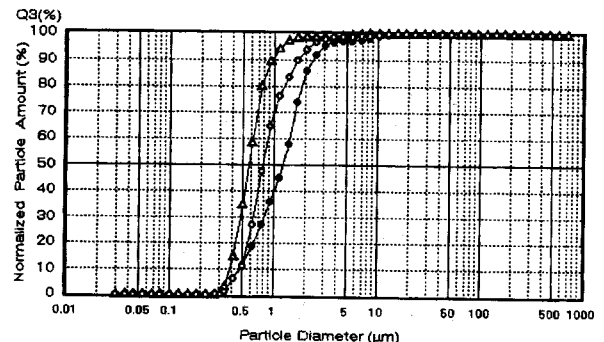


Fig. 5. The effect of initial pH of the precipitations solutions on the particle size distributions at $t=25$ min.

($C_{Zn}=0.02$ mol/l, $R=2$, $T=85^\circ\text{C}$).

	Initial pH	Mean diameter[μm]	Standard deviation
△	4.0	0.597	0.183
○	5.0	0.842	0.235
●	6.0	1.148	0.288

속하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 보아 침전 생성 후 25분 경에는 입자의 성장(경우에 따라서는 일부 핵 생성까지도)이 계속되고 있을 것이며, 구형 입자 간의 결합도 어느 정도 완료되어 침전 조건이 입자의 생성과 성장에 미치는 영향을 잘 나타내고 있는 순간이라 판단된다. R값의 변화가 생성되는 입자의 입도분포에 미치는 영향을 나타내는 Fig. 4를 보면, R값이 증가할수록 생성되는 입자의 평균 지름이 증가하고 입도분포는 넓어진다는 것을 알 수 있다. 이는 R값이 클수록 침전액 중에 존재하는 HMTA의 양이 많아 단위시간 당 생성되는 OH^- 이온의 양이 많아지므로, 침전액의 pH가 빠르게 상승하게 되어 induction time이 짧아지게 된다. 그리고 핵 생성 후에도 침전액 중에는 많은 양의 침전제가 잔존하게 되므로 침전제의 분해에 의한 OH^- 이온의 생성 속도가 여전히 크게 유지된다. 따라서, 핵 생성과 성장으로 인한 OH^- 이온의 소모에도 불구하고 핵 생성 후의 침전액 pH가 서서히 감소하므로써 과포화도가 높은 상태가 비교적 오래 유지되고, 이로 인하여 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 기간이 길어지기 때문이다. 침전액의 초기 pH 변화가 생성되는 입자의 입도분포에 미치는 영향을 나타내는 Fig. 5를 보면, 침전액의 초기 pH가 클수록 생성되는 입자의 평균 지름은 증가하고, 입도분포도 넓어지는 것을 알 수 있다. R이 일정한 상태에서 침전액의 초기 pH를 증가시키면 짧은 시간내에 핵 생성이 시작되는 pH에 도달하게 되어 induction time이 짧아진다. 따라서, 침전제가 많이 소모되지 않은 상태에서 핵 생성이 시작되어 핵 생성 후에도 OH^- 이온 생성 속도가 크게 유지되면서 핵 생성 후의 침전액 pH가 서서히 감소하게 되고, 핵 생성과 성장이 동시에 일어나는 기간이 길어지기 때문에 입도분포가 넓은 입자가 생성된다고 해석할 수 있다.

이러한 결과들은 침전액 pH 변화를 측정된 결과에서 예견된 것과 잘 일치하고 있다.

3-3. 입자의 형상에 미치는 유기첨가제의 영향

균일용액침전법으로 산화아연을 제조하는 공정에서 생성되는 입자의 크기와 형태 그리고 입도분포에 주로 영향을 미치는 침전조건은 R값과 침전액의 초기 pH였다. 그러나, 침전 조건에 관계없이 핵 생성 이후 일정 기간 동안 구형에 가까운 형태를 유지하던 입자들이 성장이 계속됨에 따라 서로 결합하여 입자의 크기는 크게 증가되고, 입자의 형태는 침전조건에 따라 침상형 또는 막대형으로 성장해 갔다. 따라서, 입자의 평균 지름이 $1\mu\text{m}$ 이하의 구형 입자를 얻기 위해서는 침전반응을 입자들의 결합이 일어나기 전에 중지시켜야 하고, 초기에 침전 반응을 중지시킬 경우 전하율이 매우 낮은 것으로 나타났다.

따라서, 구형의 초기 생성물들이 막대형 또는 침상형으로 성장해 가는 것을 억제하여 입자들이 오랫동안 구형에 가까운 형태를 유지하게 함으로서 구형 산화아연 입자의 수율을 증대시킬 목적으로 침전액에 ethanol과 triethanolamine을 첨가하여 그 영향을 조사하였다. 이들 물질들은 침전계 내에서 생성되는 입자의 형상에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[8, 10].

본 침전계에 triethanolamine을 첨가하여 동일한 조건으로 침전 반응을 시도한 결과 침전액의 pH는 증가되었으나, 침전 반응을 2시간 이상 진행시켜도 입자는 전혀 생성되지 않았다. 이는 OH^- 이온의 공급원으로 urca를 사용하여 zinc sulfate 용액으로부터 산화아연을 제조하는 공정에 triethanolamine을 첨가하면 생성되는 산화아연의 형상에 영향을 미친다고 보고한 Tsuchida[8]의 연구 결과와는 상반되는 것으로, OH^- 이온의 공급원으로 동일한 amine계 화합물인 HMTA를 사용하는 본 침전계에서는 첨가된 triethanolamine이 산화아연 입자의 핵 생성을 방해하고 있기 때문이라 추정된다.

침전계에 ethanol을 첨가하여 침전반응을 진행시킨 결과 ethanol

이 함유된 침전액으로부터 산화아연 입자를 얻을 수 있었고, 생성되는 산화아연 입자의 형태와 크기는 첨가된 ethanol의 함량에 따라

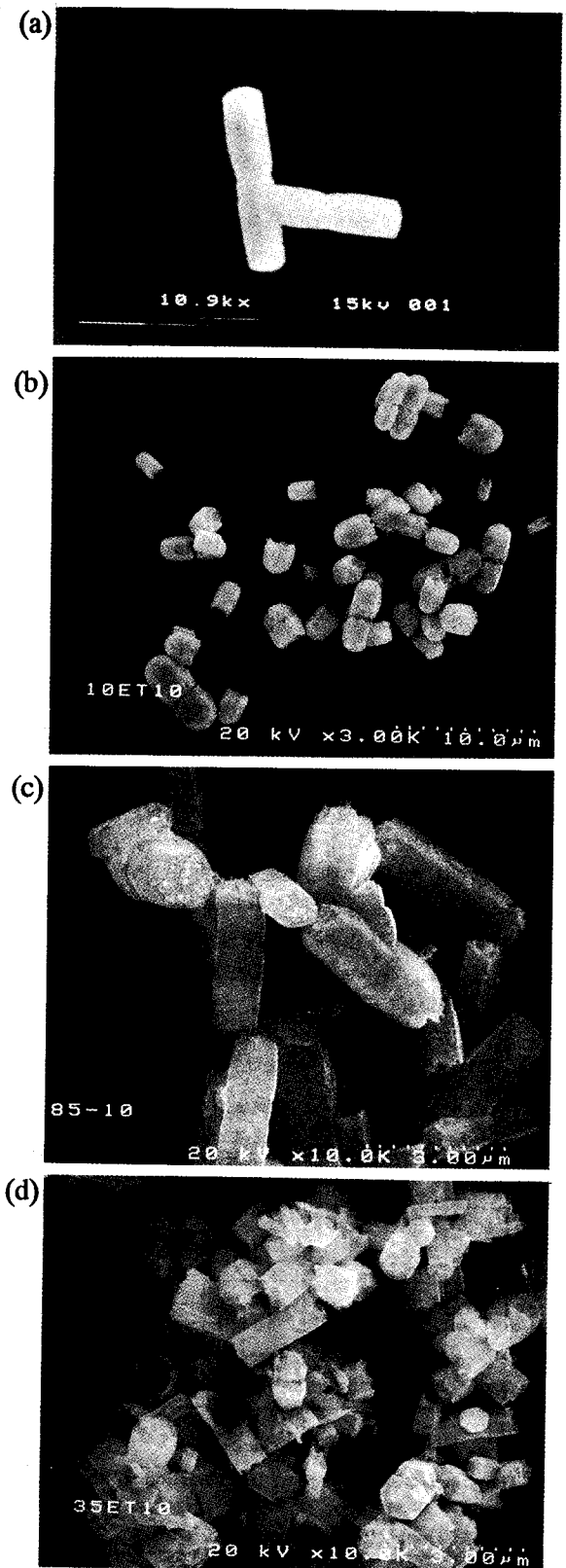


Fig. 6. Representative scanning electron micrographs(SEM) of zinc oxide particles prepared with and without ethanol.

(a) no ethanol, (b) 10 % ethanol, (c) 20 % ethanol, (d) 35 % ethanol.

영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 25분간 침전반응을 진행시켰을 때, 첨가된 ethanol의 함량에 따라 생성되는 입자의 형태가 변화하는 것을 보여 주고 있다. 먼저, ethanol의 첨가가 전혀 없는 경우에는 Fig. 6(a)와 같은 두 입자가 결합하여 형성된 전형적인 막대형 결정이 생성되었다. 동일한 조건에서 ethanol을 첨가하면 첨가된 ethanol의 함량이 증가됨에 따라 Fig. 6(b), (c), (d)와 같은 형태의 산화아연 입자들이 생성되었다. 첨가된 ethanol의 함량이 10%인 경우, Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 침전반응이 25분간이나 진행되었음에도 불구하고 입자들이 서로 결합하지 않은 구형에 가까운 입자들을 얻을 수 있었다.

그러나, 첨가된 ethanol의 함량이 20%, 35%로 증가하면 Fig. 6(c)와 (d)에서 보는 것과 같이 입자들이 서로 결합하여 ethanol을 첨가하지 않은 경우와 같이 막대형 결정을 이루고 있는 것을 알 수 있었다. 그리고 ethanol을 첨가하여 생성시킨 산화아연들은 결정 끝 부분에 이상(異常) 성장이 있음을 알 수 있다. 이는 첨가된 ethanol의 작용에서 기인되는 것으로 보이며, 그 정도는 첨가된 ethanol의 함량이 증가할수록 증가함을 보여 준다. Ethanol의 함량이 더욱 증가하여 35% 이상이 되면 생성되는 입자들은 그 형태를 구분할 수 없게 되었다.

이로써 본 계에서는 소량(10% 정도)의 ethanol을 첨가하면 ethanol이 생성된 입자와 침전액의 계면에 흡착되어 입자들이 서로 결합하는 것을 막는 효과가 있으나, 그 함량이 많아지면 입자의 결합을 막는 효과는 없어지고, 오히려 결정의 이상 성장이 더욱 증대되어 결국은 그 형태를 잃게 되는 것으로 추정할 수 있다.

3-4. 단분산 미세 산화아연 입자의 제조

단분산 미세 산화아연을 얻을 목적으로 행한 본 실험에서 R값이 작을수록, 침전액의 초기 pH가 낮을수록, 침전반응 진행 시간이 짧을수록 단분산에 가까운 산화아연 입자를 얻을 수 있다는 것을 알았다. 그러나, 침전반응 진행 시간은 길수록 수율 면에서 유리하므로, 본 실험 조건 범위 내에서 가장 단분산에 가까운 입자들을 얻기에 적당한 조건인 $R=1.0$, 침전액의 초기 $pH=4.0$ 인 침전계를 선정하여 입자의 상호 결합에 의해 입도분포가 크게 넓어지기 직전의 침전반응 시간을 택하여 단분산 미세 산화아연 제조를 시도하였다. Ethanol을 첨가하지 않은 침전계의 경우 침전반응 시간 10분까지는 입자들의 결합이 본격적으로 이루어지지 않아 대부분의 입자들이 구형을 유지하고 있었다. 이 조건에서 얻어진 입자들의 입도분포를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정 결과 생성된 산화아연의 평균입자 크기는 $0.597\mu m$ 로 매우 미세하며, 표준편차도 0.183으로 입도분포가 비교적 좁은 것으로 나타났다. 그러나, 이 경우 짧은 침전반응 진행 시간 때문에 아연의 전하율이 0.17로 매우 낮았다.

동일한 조건의 침전계에 10%의 ethanol을 첨가하여 침전반응을 진

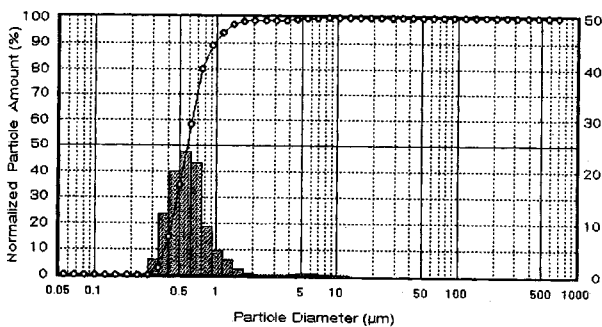


Fig. 7. Particle size distribution of zinc oxide prepared without ethanol at 10 minutes after nucleation under the condition of $R=1.0$ and initial $pH=4.0$.

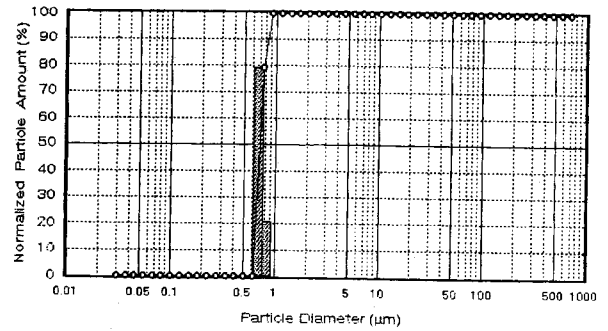


Fig. 8. Particle size distribution of zinc oxide prepared with 10% ethanol at 10 minutes after nucleation under the condition of $R=1.0$ and initial $pH=4.0$.

행시키고 10분이 경과한 후의 입도분포를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면, 아연의 전하율(0.15)은 다소 감소하였으나, 생성된 산화아연의 평균입자 크기(0.707)는 ethanol을 첨가하지 않은 경우보다 다소 증가하였고, 입도분포는 매우 좁은 것(표준편차가 0.036)으로 나타났다. 전하율이 다소 감소하였음에도 불구하고 입자의 평균 크기가 증가한 것은 생성된 입자의 절대수가 감소한 것을 의미하며, 생성된 입자의 절대수가 감소하고 입도분포가 매우 좁아졌다는 것은 핵생성 기간이 짧아졌다는 것으로 해석되어질 수 있다.

이 조건에서는 침전반응을 25분까지 진행시켜도 입자가 구형에 가까운 형상을 가지므로 [Fig. 6(a)], 이때 얻어진 산화아연 입자의 입도분포를 측정된 결과 Fig. 9를 얻었다. Fig. 9에서 입자의 평균 크기는 $0.742\mu m$, 표준편차는 0.205로 ethanol을 첨가하지 않은 Fig. 7의 경우와 크게 차이가 없었으나, 침전반응 시간의 증가로 아연의 전하율은 0.26으로 크게 상승하였다.

그러나, 10%의 ethanol을 첨가한 계에서도 침전반응 시간이 25분을 경과하면 입자의 크기와 입도분포가 급격히 증가하는 현상을 관찰할 수가 있었다.

4. 결 론

단분산 구형 미세 산화아연 입자를 제조하는 효과적인 공정의 개발을 위해 행해진 본 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

(1) 침전액의 R값과 초기 pH가 작을수록 핵생성이 시작되는 induction time이 길어지고, 핵 생성 후의 침전액 pH는 급격하게 감소하여 단분산에 가까운 입자들이 생성되었다.

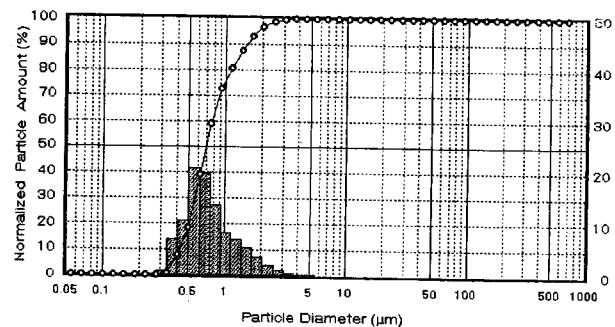


Fig. 9. Particle size distribution of zinc oxide prepared with 10% ethanol at 25 minutes after nucleation under the condition of $R=1.0$ and initial $pH=4.0$.

(2) 침전액에 triethanolamine을 첨가한 계에서는 산화아연이 전혀 생성되지 않았다. 10 %의 ethanol을 첨가한 계에서는 첨가하지 않은 계에서 보다 훨씬 오랫동안 입자들이 서로 결합하지 않고 구형에 가까운 형태를 유지하였으나, ethanol의 함량이 증가하면 생성되는 결정에 이상성장이 나타났다.

(3) 본 실험의 범위내에서는 R값이 1.0이고 침전액의 초기 pH 값이 4.0인 경우가 단분산 산화아연을 얻는 가장 적당한 조건이었으며, 10 %의 ethanol을 첨가하면 입자의 형태나 입도분포에 큰 변화를 주지 않으면서도 산화아연의 수율을 증대시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Sugimoto, T.: *Advances in Colloid & Interface Science*, **28**, 65 (1987).
2. Matijevic, E.: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483(1985).
3. Suyama, Y., Takeyama, S. and Kato, K.: "Synthesis of Ultrafine ZnO Powders by Vapor Phase Oxidation of Zn Vapor", *Yogyo-KyokaiShi*, **93**(2), 105(1985).
4. Liu, T. Q., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 3698(1986).
5. Shiojiri, M. and Kaito, C.: *J. Cryst. Growth*, **52**, 173(1981).
6. Fijita, K., Matsuda, K. and Mitsuzawa, S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **65**(8), 2270(1992).
7. Haile, S. M. and Johnson, D. W. Jr.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 2004(1989).
8. Tsuchida, T. and Kitajima, S.: *Chemistry Letter*, 1769(1990).
9. Verges, M. A., Mifsud, A. and Serna, C. J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(6), 959(1990).
10. Chou, K. S., Chen, W. H. and Huang, C. S.: *J. Chin. I. Ch. E.*, **21**(6), 327(1990).
11. 주창식, 이회근, 정용욱, 천재기, 황덕기: *화학공학*, **33**(4), 437 (1995).