

인듐 염화물 용액으로부터 나노 크기의 인듐 산화물 분말 제조

Preparation of the Nano-Sized Indium Oxide Powder from Indium Chloride Solution

호서대학교 유계근*, 강성구

1. 서론

국내의 경우 분무열분해법에 의한 산화물 분말 제조는 포항제철 및 동부제강 등에서 열연 강판의 표면을 염산으로 산세 처리하는 과정에서 발생하는 폐산을 원료용액으로 사용하여 산화철 분말을 제조하는 공정 등에 주로 응용되고 있다. 또한 폐동액으로부터 평균입도 1 μm 이하의 CuO 분말 제조 등의 연구가 일부 이루어지고 있는 상황이다. 반면 이들 분야를 제외하고는 다른 분야의 단일 산화물 분말 및 복합 산화물 분말제조에는 분무열분해법이 거의 적용되고 있지 못한 상황이다. 특히 최근에 디스플레이 분야 등에서의 응용 범위가 급속하게 확대되고 있는 인듐 산화물 분말 및 ITO 분말에 대한 분무열분해법에 의한 제조는 거의 이루어지지 못하고 있으며 대부분 일본 등에서 수입되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 인듐 염화물 용액을 원료로 사용하여 분무열분해 공정에 의해 입도 분포 및 조성이 균일하면서 평균입도가 100 nm 이하인 인듐 산화물 분말을 제조하고 반응 온도, 원료용액의 농도, 용액의 유입속도, nozzle tip 크기 및 공기의 압력들의 반응인자들의 변화에 따른 생성분말의 특성 변화를 파악하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 25% HCl 용액에 99.9% 순도의 In chip을 350 g 용해시킨 용액을 분무열분해를 위한 원료 용액으로 사용하였다. 또한 본 연구에서는 원료 용액의 미립화 장치, 열분해 반응로, 분말 포집장치 및 scrubber 장치까지 포함하는 분무열분해 system을 자체 제작하여 사용하였다. 원료 용액을 2 ~ 50 cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, 3 kg/cm²의 압력으로 압축된 공기를 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킨 후 850 ~ 1000°C로 유지된 열분해 반응로 내에서 열분해시킴으로써 각각의 반응 조건에 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. 실험결과 및 고찰

반응온도가 850°C로부터 1000°C로 증가함에 따라 분무열분해 반응에 의해 생성되는 분말들의 평균입도는 증가하고 있었으며 조직도 현저하게 치밀화됨을 알 수 있었다. 반응온도 850°C에서는 미립화된 액적이 반응영역으로 유입되자 마자 표면에서의 급격한 용매의 증발로 인하여 액적은 심하게 분열된다. 본 연구에서는 열분해반응이 일어나는 영역이 매우 짧을 뿐 아니라 반응온도 850°C에서는 미립의 고상 분말을 충분히 소결시킬 만큼 온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된

분말들의 평균입도는 30 ~ 40 nm 정도로 미세하게 나타났다. 반응온도 900°C의 경우에는 온도 증가에 따라 액적분열 현상은 더욱 심하게 일어나게 되는 반면 높은 반응온도로 인하여 초미립 입자들의 소결이 진행됨에 의해 최종 생성된 분말들의 평균입도는 850°C의 경우와 비슷한 정도로 미세하게 나타남을 알 수 있었다. 반응온도 950°C 이상에서는 열분해 반응의 초기 단계에서 액적 분열현상이 더욱 심하게 나타나지만 높은 반응온도로 인하여 입자들 사이의 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 분말들의 평균입도는 현저히 증가하고 조직도 매우 치밀하게 되며 성장한 입자들은 각각 독립된 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 분말들의 입도 분포는 30 ~ 40 nm 정도부터 최대 150 nm 정도까지 공존하는 매우 불균일한 형태를 나타내고 있었다 생성된 분말들의 상은 반응온도에 관계없이 In_2O_3 임을 알 수 있었다. 반응온도가 850°C로부터 900°C로 증가함에 따라 XRD peak의 강도는 거의 변화가 없는 반면 950°C 및 1000°C로 증가됨에 따라 XRD peak의 강도는 점점 증가하였으며 이 결과는 반응온도의 증가에 따라 분말들의 평균입도가 증가하는 경향에 기인하는 것으로 판단된다. 반응온도가 850°C로부터 900°C로 증가함에 따라 분말들의 비표면적은 거의 변화가 없는 반면 950°C 및 1000°C로 증가됨에 따라 비표면적은 현저히 감소하고 있었으며 이 결과는 반응온도 증가에 따른 분말들의 평균입도 증가와 조직의 치밀화됨에 기인하는 것으로 사료된다.

원료용액 내의 In 성분의 농도가 40 g/l로부터 350 g/l로 증가됨에 따라 분말들의 평균입도는 20 ~ 30 nm로부터 50 ~ 60 nm로 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타나고 있었다. 용액의 농도 증가에 따라 XRD peak의 강도는 점점 증가하고 있었으며 특히 농도가 40 g/l로부터 100 g/l로 증가할 때 peak의 강도는 현저히 증가하고 있었다. 이 결과는 용액의 농도가 증가할수록 분말들의 평균입도가 점점 증가하며 특히 농도가 40 g/l로부터 100 g/l로 증가할 때 평균입도가 현저히 증가함에 주로 기인하는 것으로 판단된다. 또한 용액의 농도 증가에 따라 생성된 분말들의 평균입도가 증가함으로써 분말들의 비표면적은 점점 감소하였다.

용액의 유입속도가 2 cc/min로 5 cc/min.로 증가됨에 따라 분말들의 평균입도는 감소하고 입도분포는 더욱 균일하였으며, XRD peak의 강도는 감소하는 반면 분말들의 비표면적은 증가하고 있었다. 유입속도가 10 cc/min인 경우에는 유입속도 5 cc/min.의 경우보다 평균입도는 크게 증가하고 불균일한 입도분포를 나타내고 있었으며, XRD peak의 강도는 증가하는 반면 비표면적은 감소하고 있었다. 유입속도가 50 cc/min로 증가되는 경우에는 평균입도는 30 ~ 40 nm이고 치밀하지 못한 조직을 나타내었으며, XRD peak의 강도는 감소하는 반면 비표면적은 증가하고 있었다.

Nozzle tip의 크기가 1 mm로부터 5 mm로 증가함에 따라 분말들의 평균입도는 40 nm 정도로부터 100 nm 정도까지 점점 증가하고 입도분포는 더욱 불균일하게 나타나고 있었다. 또한 분말들의 XRD peak 강도는 증가하는 반면 비표면적은 감소하고 있었으며 이 결과들은 nozzle tip의 크기가 증가함에 따라 분말들의 입도분포는 매우 불균일하게 되고 조직의 치밀성은 감소하는 경향을 나타내지만 전체적으로는 평균입도가 크게 증가함에 기인하는 것으로 사료된다.

공기압력이 0.1 kg/cm²로부터 0.5 kg/cm²로 증가되는 경우에는 분말들의 평균입도는 90 ~ 100 nm로 현저한 변화를 나타내지 않았으며, XRD peak의 강도 및 비표면적도 현저한 변화를 나타내지 않았다. 반면 공기압력이 1 kg/cm² 및 3 kg/cm²로 증가하는 경우에는 공기압력의 증가에 따라 액적 크기가 현저히 감소하게 되고 주위온도 감소 효과가 크게 작용함으로써 평균입도는 50 ~ 60 nm 정도까지 감소하였으며 입도분포가 불균일하며 치밀화되지 못한 조직을 나타내는 것으로 사료된다. 이에 따라 XRD peak의 강도는 감소하는 반면 비표면적은 증가하고 있었다.