

고온침전반응에 의한 산화아연 제조공정에서 입자의 형상 및 입도분포에 미치는 침전조건의 영향

주창식 · 이회근 · 김병목

부경대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 7월20일 받음, 1998년 8월25일 최종수정본 받음)

The effect of precipitation conditions on the particle size and size distribution of zinc oxide prepared by high temperature precipitation

Chang-Sik Ju, Hwea-Geon Lee, Byung-Mok Kim

Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University

(Received 20 July 1998, in final form 25 August 1998)

Abstract

For the purpose of preparation of monodispersed spherical zinc oxide fine particles, an experimental research on the preparation of zinc oxide particles from zinc salts solutions by high temperature precipitation reaction was performed.

Zinc oxide particles were precipitated from all the precipitation solutions tested if the precipitation temperature was higher than 60℃. As the precipitation temperature increased until 80℃, the average particle diameter of zinc oxide particles decreased and the narrower particle size distribution were obtained. Spherical zinc oxide fine particles with relatively narrow particle size distribution were precipitated from the ZnSO₄ solutions with NaOH as precipitant. Final pH of precipitation solution had an effect on the amount of zinc oxide precipitated, but had no effect on the their particle size or size distribution.

1. 서 론

산화아연은 여러 가지 독특한 물성을 지닌 백색 분체로서, 오래 전부터 안료 및 paint 공업, 섬유업, 촉매, 의약품 및 고무산업 등 여러 분야에서 광범위하게 사용될 뿐만 아니라,¹⁾ 복사용지 (coated photocopy paper)의 제조²⁾ 등에도 사용되고 있다. 이러한 공업적 중요성 때문에 산화아연은 오래 전부터 여러 가지 방법으로 제조되어 왔다.

가장 보편적이고 오래 전부터 사용되어 온 산화아연 제조법은 기상 아연을 용융 증발시켜 아연 증기를 기상에서 공기로 산화시키는 방법이다. 이러한 기상 산화법은 energy의 소모가 크고, 얻어지는 산화아연의 물성 조절이 용이하지 않다는 것 등이 단점으로 지적되고 있다.

액상에서 산화아연을 얻는 재래식 방법은 아연 수용액에 알칼리를 첨가하여 먼저 수산화아연의 형태로 침전을 얻은 후, 얻어진 침전을 가열하여(약 450℃) 산화아연으로 변화시키는 것이다. 이러한 재래식 방법으로 제조된 산화아연은 고무공업 등 많은 분야에 대량으로 사용되고 있다.

최근에 와서 산화아연을 비롯한 많은 금속 산화물들이 전자재료, 인쇄재료 등 첨단소재의 제조에 사용되기 시작하면서 금속 산화물 분체재료들의 형상과 입도에 관한 관심이 고조되기 시작하였다.^{3,4)} 금속 산화물들이 첨단소재의 제조에 사용되려면 많은 경우에 입자가 미세하고, 구형이며, 입도분포가 좁아야 한다는 등 엄격한 규격을 만족하여야 한다. 그러나, 위에서 언급한 바와 같은 재래식 방법으로 제조된 산화아연은 이러한 까다로운 규격을 만족시킬 수 없다.

이러한 이유로 단분산을 갖는 구형 산화아연 미세 입자의 제조에 관한 연구가 근래에 다수 발표되고 있다. 그러나, 기상반응을 이용하는 방법^{5,6)}으로는 물성의 조절이 용이하지 않고, 액상 반응으로 산화아연을 제조할 때⁷⁻¹¹⁾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.

최근에 액상에서 단분산의 산화아연을 얻으려는 노력의 일환으로 HMTA(hexa -methylene tetramine)을 침전제로 사용하여 균일용액침전법으로 아연 수용액으로부터 산화아연을 제조하는 연구가 다수 보고되고 있다. 그러나, 이러한 방법으로 단분산 미세 입자를 제조할 경우, 아연의 초기 농도가 낮아야 하고, 수율을 매우 낮게(약 10-15%) 유지해야 하며, 침전제가 고가인 단점이 지적되고 있다.^{10,11)}

이에 본 연구에서는 균일용액침전법이 HMTA의 열분해에 인한 OH⁻ 이온의 점진적 공급(controlled release)과 고온의 침전조건을 이용한다는 점에 착안하여, 고온의 아연 수용액에 고가의 침전제 HMTA 대신 값이 저렴한 알칼리를 천천히 공급하는 방법으로 입도분포가 좁은 산화아연 미세 입자를 수용액 중에서 직접 생성시키는 연구를 행하였다. 본 연구의 결과 비교적 높은 초기농도의 아연 수용액에서부터 만족할만한 물성을 지닌 구형의 산화아연 입자를 얻을 수 있었다.

2. 실험

아연 염 수용액에 알칼리를 천천히 첨가하여 고온에서 산화아연 침전을 직접 생성시키는 공정에 관한 실험적 조사를 행하였다.

본 실험에서는 아연 염으로 $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ 및 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용하였고, 알칼리로는 $NaOH$, KOH , 그리고 NH_4OH 를 사용하였다. 사용한 아연 염의 농도는 $0.1-0.6mol/l$ 였고, 침전 반응 온도는 $60-90^{\circ}C$ 였으며, 침전을 생성시키는 최종 pH는 9-12로 하였다.

먼저 Fig.1에 나타낸 것과 같은 항온용 jacket이 달린 침전조에 아연 염 수용액을 넣고 교반하면서 항온수를 순환시킨다.

아연 염 용액이 원하는 온도($60 - 90^{\circ}C$)에 도달하면, 1N의 알칼리 수용액을 정량 pump를 이용하여 서서히 유입시킨다. 이 때, 알칼리 용액의 유입속도는 가능한 한 작게 유지시켜 아연 염 용액의 pH가 급속히 변화하지 않도록 유의한다. 고온 상태에서 알칼리 용액이 유입되면 아연 염 용액의 pH는 서서히 증가하고, 아연 염 용액의 pH가 일정한 값에 도달하면 침전이 형성되기 시작한다. 이 때, 침전조에 장치된 온도계와 pH meter로 아연 염 용액의 온도와 pH 변화를 계속하여 측정한다. 침전이 형성되기 시작하여도 아연 염 용액의 pH가 특정한 값에 도달할 때까지 계속 알칼리 용액을 유입시킨다.

아연 염 용액의 pH가 일정한 값에 도달하면 알칼리의 유입을 중단하고, 용액을 냉각시킨 후 $0.2\mu m$ 의 미세 여과지를 사용하여 침전물을 여과한다. 여과된 침전물은 이온교환수로 5회 세척하여 상온에서 충분히 건조시킨 후, 데시케이터에 24시간 이상 보관하였다가 분석한다.

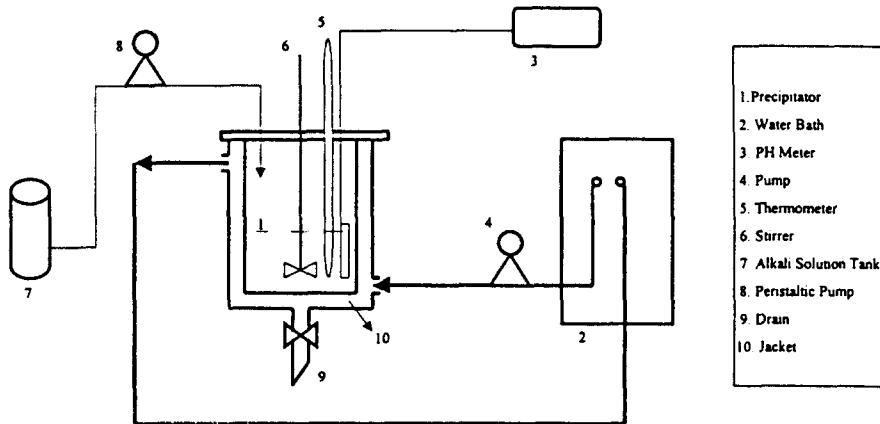


Fig.1. Schematic diagram of experimental precipitating apparatus.

이렇게 하여 얻어진 침전물은 X-선 회절장치(XRD)를 사용하여 산화아연인지 여부를 먼저 확인한다. 얻어진 침전물이 산화아연임이 확인되면, 레이저 회절형 입도분포측정기(Shimadzu社, SALD 2001)를 이용하여 입자의 입도분포, 평균 입자 크기, 그리고 표준편차를 측정하고, 전자현미경(SEM)을 이용하여 입자의 형상을 조사한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화아연 입자의 생성

수용액으로부터 단분산에 가까운 미세 산화아연 입자를 제조하는데 사용되고 있는 균일용액 침전법은 HMTA을 침전제를 사용한다. 이 방법이 비교적 균일한 크기의 구형 산화아연 입자를 생성시킬 수 있는 원인은, HMTA의 열분해에 의해 OH^- 이온이 점진적으로 발생함으로써 침전액 내의 pH를 급격히 변화시키지 않으면서 수산화아연 침전의 형성에 필요한 OH^- 이온을 공급하여 균일한 상태에서 침전이 생성되고, 고온의 침전반응 온도 때문에 수산화아연 초기 입자들이 수용액 중에서 산화아연으로 분해되기 때문이라 알려져 있다^{7,9,10}.

이러한 점을 감안하여, 본 연구에서는 고가의 침전제 HMTA를 사용하지 않고 수용액 중에서 단분산 미세 산화아연 입자를 제조할 목적으로, 아연 염 수용액에 알카리 용액을 천천히 유입하는 방법으로 용액의 pH를 급격히 변화시키지 않으면서 수산화아연 침전 생성에 필요한 OH^- 서서히 공급하고, 생성된 수산화아연 초기입자가 고온의 주위 온도에 의해 산화아연으로 분해될 수 있도록 하는 고온침전반응을 수행하였다. 고온의 아연 염 수용액에 알카리 용액이 유입되어 용액의 pH가 일정한 값에 도달하면 침전이 생성되기 시작하였고, 계속 알카리 용액을 유입하면 입자의 농도가 증가함이 관찰되었다. 이러한 방법으로 얻어진 입자들을 XRD로 분석한 결과 대표적인 XRD pattern을 Fig.2에 나타내었다.

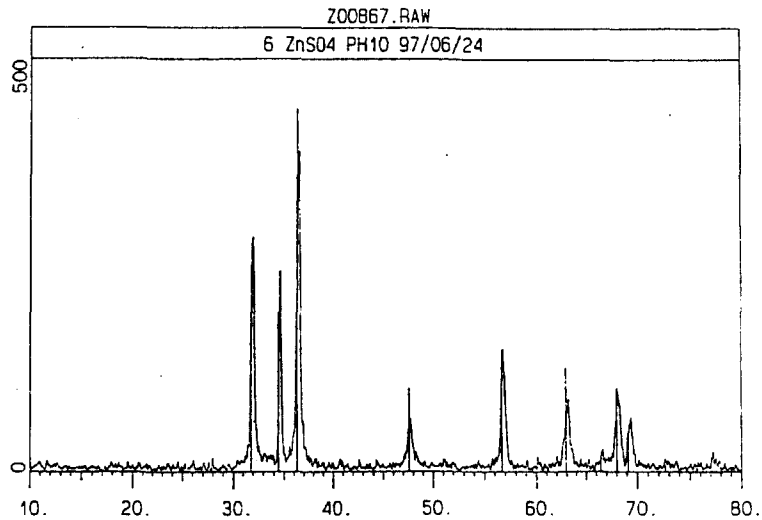


Fig.2. Representative XRD pattern for the zinc oxide particles by high temperature precipitation.

XRD pattern들로부터 침전반응 온도가 60℃ 이상인 경우에는 사용한 알카리의 종류나, 최종 pH, 그리고 아연 염의 종류에 관계없이 모두 산화아연이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 산화아연 입자의 크기와 입도분포에 미치는 침전 조건들의 영향.

본 연구에서 얻어진 산화아연 입자들의 크기 및 입도분포를 레이저 회절형 입도분포 측정장치인 SALD 2001을 이용하여 측정하여, 침전반응온도, 사용한 알카리 용액의 종류, 아연 염의 종류 및 초기 농도, 그리고 최종 pH 등의 침전조건이 입자 크기와 입도분포에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 본 연구에서 사용한 아연 염의 초기 농도는 0.1-0.6mol/l로 균일용액침전법에서 사용하는 농도 범위(0.01-0.08mol/l)보다 훨씬 높음에도 불구하고, Fig.3에 나타난 것과 같은 비교적 양호한 입도분포를 갖는 산화아연 입자들이 얻어짐을 알았다.

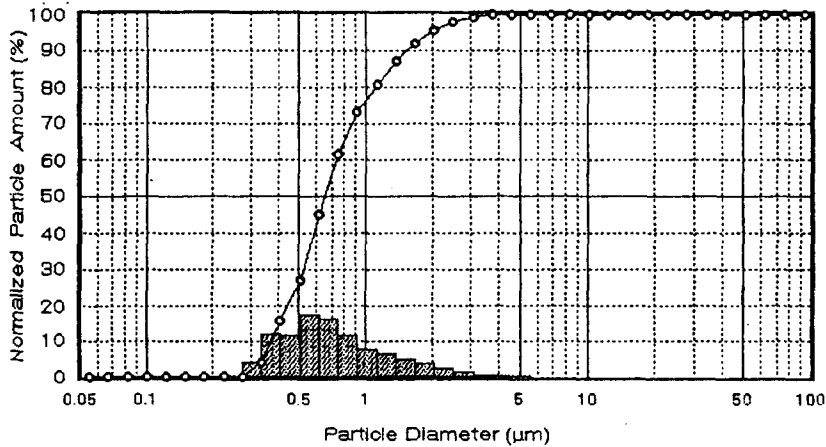


Fig. 3. The representative particle size distribution of zinc oxide particles precipitated by 1N NaOH solution under condition of $C_{ZnSO_4} = 0.4\text{mol/L}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$.

3-2-1. 침전 반응 온도의 영향

산화아연을 생성시키는 침전 반응은 아연 이온이 수용액 중에서 OH 이온에 의해서 먼저 수산화아연의 형태로 침전되고 이 초기 수산화아연 침전이 주위의 높은 온도에 의해서 산화아연으로 분해되는 과정을 거치게 되므로, 침전 반응 온도는 산화아연의 생성 여부에 매우 중요한 영향을 미친다. 뿐만 아니라, 침전 반응 온도는 생성되는 입자의 성장에도 관계하여 입자의 크기와 입도분포에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 산화아연의 생성 여부는 3.1 절에서 언급된 바와 같이 XRD 분석 결과 침전 반응 온도가 60℃ 이상이면 산화아연이 생성되는 것으로 나타났다.

입도분포측정장치 SALD 2001을 이용하여 측정한 각 입자의 입도분포로부터 침전 반응 온도가 생성되는 산화아연 입자의 크기와 입도분포에 미치는 영향을 평균 입자 지름과 표준편차를 이용하여 나타낸 그림이 Fig.4이다.

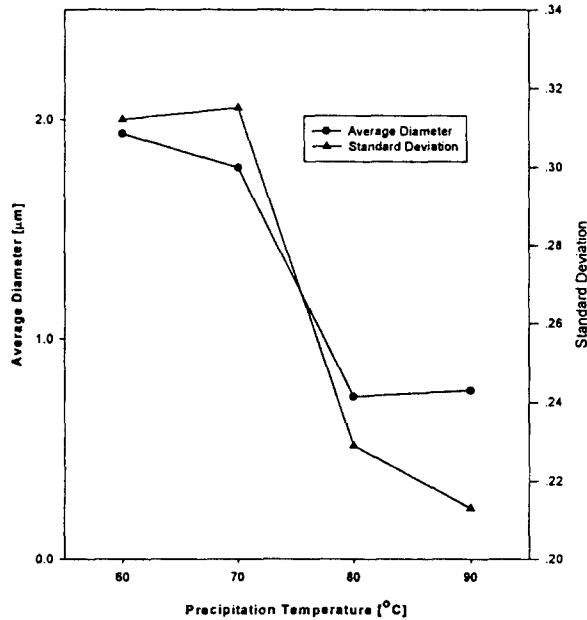


Fig.4. The effect of precipitation temperature on the average diameter and standard deviation of zinc oxide particles precipitated.

Fig.4를 보면, 전반적으로 침전반응온도가 증가할수록 생성되는 산화아연 입자의 평균 크기는 감소하고, 입도분포(표준편차)는 좁아지지만, 80℃ 이상이 되면 그 효과가 미미한 것으로 나타나 있다. 이러한 현상은 균일용액침전법으로 산화아연을 제조할 경우에는 침전반응온도가 입자의 크기나 입도분포에 거의 영향을 미치지 않는다¹⁰⁾고 보고된 것과는 상치되는 결과이다. 이는 균일용액침전법에서는 HMTA의 열분해로 생성되는 OH⁻ 이온의 공급속도가 본 연구의 경우보다 훨씬 낮아 침전의 생성 속도가 매우 낮기 때문에 침전반응온도가 입자의 성장에 영향을 크게 미치지 못하지만, 본 공정의 경우 입자의 생성 및 성장속도가 균일용액침전법에 비하여 상대적으로 빨라 입자의 성장이 침전반응온도의 영향을 크게 받기 때문이라 사료된다.

3-2-2. 알카리의 영향

수용액 중의 아연 이온과 침전을 형성하는 OH⁻ 이온의 공급원으로 사용된 알카리 수용액의 종류에 따른 산화아연 입자의 평균 지름 및 입도분포의 변화를 조사한 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5를 보면, NaOH, KOH, NH₄OH의 순서로 입자의 평균 지름과 표준편차가 증가하는 것을 알 수 있다. NaOH나 KOH를 사용한 경우에는 입자의 평균 지름에는 큰 차이가 없으나 (0.613 - 0.993μm), NaOH를 사용한 경우 입도분포가 훨씬 좁은 것으로 나타났다. NH₄OH를 사용한 경우에는 입자의 평균 지름이 다른 알카리를 사용한 경우보다 훨씬 큰 것으로 나타났고 (15.83μm), 입도분포는 KOH를 사용한 경우와 비슷하였다. 이러한 현상은 NH₄OH가 약 알카리로

서 그 해리도 상수(electrolytic dissociation constant)가 다른 알칼리에 비해서 매우 작기 때문에 (1.34%) 수용액 중에서 완전히 해리하지 못하고, 이 완전히 해리하지 못한 이온들이 아연 이온과 결합하여 침전의 생성에 관여하기 때문에 상대적으로 큰 입자들이 생성되는 것으로 추정할 수 있다.

3-2-3. 아연 염 종류 및 초기농도의 영향

산화아연 입자의 생성과 성장에 미치는 음이온의 영향을 조사하기 위해서 아연 원(原)으로 $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, 그리고 $Zn(NO_3)_2$ 를 각각 사용하여 산화아연 입자를 제조, 분석한 결과를 Fig.6에 나타내었다. Fig.6을 보면, 생성된 산화아연 입자의 평균 지름과 표준편차는 $ZnSO_4$ 를 아연 원으로 사용한 경우 가장 작고, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ 의 순서로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 음이온의 농도가 작을수록, 음이온의 농도가 동일한 경우에는 음이온의 크기가 작을수록, 생성되는 산화아연 입자의 크기와 표준편차가 작아지는 것이라고 해석할 수 있다.

$ZnSO_4$ 를 아연 원으로 사용하는 경우, 아연의 농도가 생성되는 산화아연 입자의 평균 지름과 입도분포에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig.7을 보면, 본 연구의 농도 범위(0.1-0.6mol/L)에서는 아연의 농도에 관계없이 0.7 μm 정도의 크기와 0.27 정도의 표준편차를 갖는 입자들이 얻어지고 있다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 농도 범위는 균일용액침전법에서 주로 사용하는 농도 범위(0.01-0.08 mol/L)보다 훨씬 큰 값으로, 이 농도 범위에서 비교적 양호한 입도분포를 가진 산화아연을 얻을 수 있었다는 것은 단분산 산화아연 입자를 제조하는 공정에서 매우 의미 있는 일이라 할 수 있다.

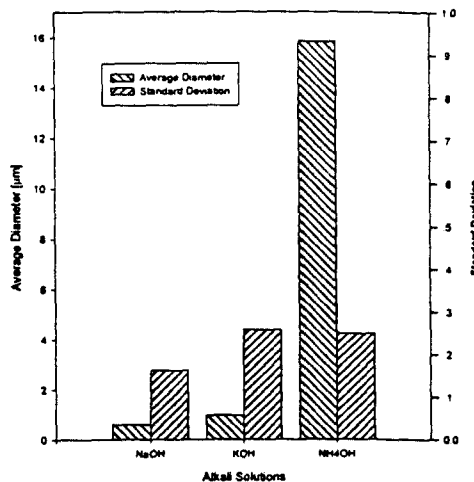


Fig.5. The effect of the alkali solutions on the average diameter and standard deviation of zinc oxide particles precipitated.

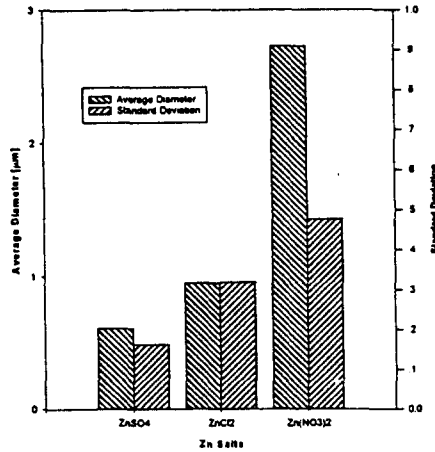


Fig.6. The effect of zinc salts on the average diameter and standard deviation of zinc oxide particles precipitated.

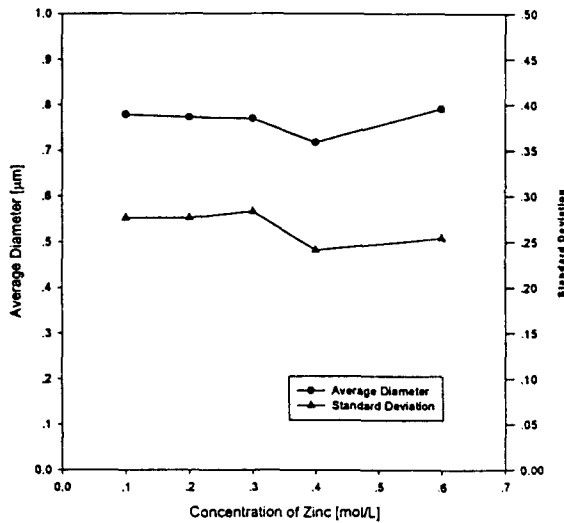


Fig.7. The effect of concentration of zinc salts on the average diameter and standard deviation of zinc oxide particles precipitated.

3-2-4. 최종 pH의 영향

산화아연 침전이 생성되는 수용액의 최종 pH는 본 연구에서 조사한 모든 계에서 생성되는 입자의 크기와 입도분포에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었다. 그러나, 수용액의 최종 pH에 따라 생성되는 산화아연의 양은 Fig.8에서 보는 바와 같이 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용한 아연 염 수용액의 농도 범위(0.1-0.6mol/L)에서는 아연 염 수용액의 pH

가 7 부근에서 침전이 생성되기 시작하며, 생성되는 산화아연의 양은 아연 염의 종류에 관계없이 수용액의 최종 pH가 10 부근일 때 최대가 되고, 그 이후에는 pH가 증가할수록 계속 감소하는 경향을 보였다. 이는 수용액의 pH와 용해도와의 관계를 나타내는 용해도 곡선(solubility diagram)에서 알 수 있듯이, 수용액 중에 잔존할 수 있는 아연 이온의 양이 수용액의 pH에 따라 크게 변화하며 수용액의 pH가 10 부근에서 아연 이온의 용해도가 최소가 되는 것¹²⁾으로 설명할 수가 있다.

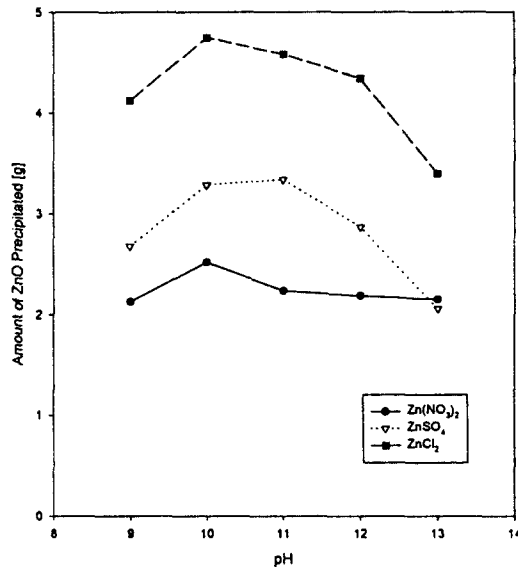
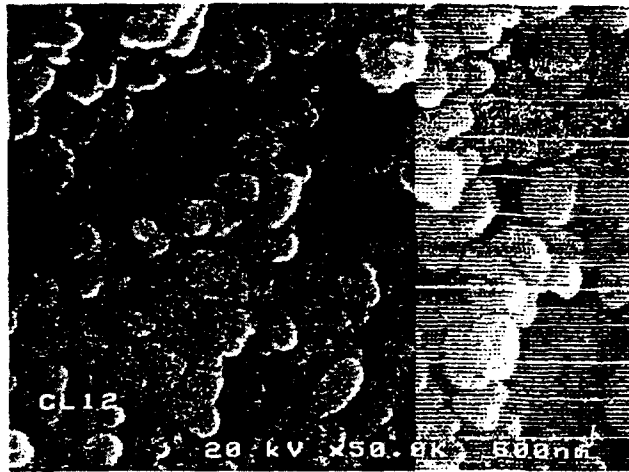


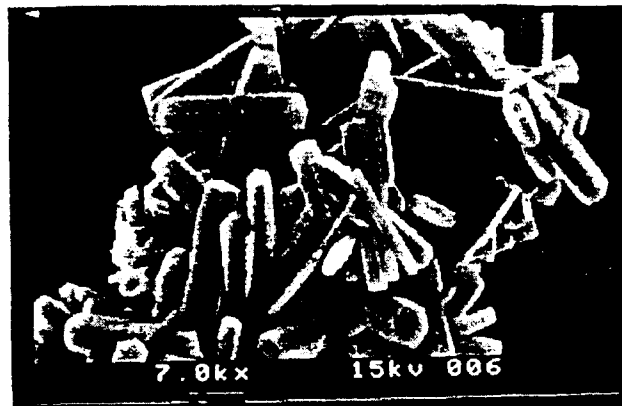
Fig. 8. The effect of final pH of the aqueous solution on the amount of zinc oxide precipitated from various zinc salts solutions.

3-3. 산화아연 입자의 형상

고온 침전반응으로 제조한 산화아연 입자들의 형상을 전자현미경(SEM)을 이용하여 조사하였다. 본 연구에서 얻어진 입자들은 침전조건에 따라 다소 차이는 있었으나, 대체로 Fig.9 (a)에서 보는 바와 같은 구형에 가까운 타원형의 입자들이었다. 이들은 Fig.9 (b)에 나타낸 균일용액침전법으로 얻은 입자들에 비하여 결정성은 떨어져 보이지만, 보다 구형에 가까운 것들이라 할 수 있다. 산화아연이 미세하고, 좁은 입도분포를 가지며, 구형인 경우, 충전밀도가 균일해지고, 충전밀도가 균일해야 소결하여 varistor와 같은 전자 신소재를 제조했을 때 전류밀도가 균일해지므로 좋은 소재라 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 구형에 가까운 산화아연 입자들을 얻을 수 있었다는 것은 이러한 면에서 매우 유익한 결과라 할 수 있다.



(a)



(b)

Fig.9. Representative SEM photos of zinc oxide particles prepared by high temperature precipitation(a), and homogeneous precipitation(b).

4. 결 론

HMTA를 침전제로 사용하는 균일용액침전법의 대안으로 시도된 고온침전반응을 이용하여 입도분포가 좁은 미세 산화아연 구형 입자를 제조하기 위한 실험적 연구를 행하여 얻은 결과는 다음과 같이 요약될 수 있었다.

1. 고온침전반응에서 침전반응 온도가 60℃ 이상인 경우에는 사용한 알카리의 종류나, 최종 pH, 그리고 아연 염의 종류에 관계없이 모두 산화아연이 생성되는 것이 확인되었다.
2. 침전반응온도가 증가할수록 생성되는 산화아연 입자의 평균 크기는 감소하고, 입도분포(표준편차)는 좁아지지만, 80℃ 이상이 되면 그 효과가 미미한 것으로 나타나 있다.
3. 알카리로는 NaOH 수용액을, 아연 염으로는 ZnSO₄ 수용액을 사용한 경우에 입자가 작고 입도분포도 좁은 구형에 가까운 산화아연 입자들이 생성되었으며, 아연 염 수용액 농도는 생성되는 입자의 크기와 입도분포에 영향을 미치지 않았다.
4. 침전을 생성시키는 최종 pH는 생성되는 입자의 크기와 입도분포에는 거의 영향을 미치지 않으나, 생성되는 산화아연의 양에는 크게 영향을 미친다.
5. 고온침전반응으로 산화아연을 제조할 경우, 침전조건에 무관하게 구형에 가까운 타원형의 입자들을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- 1) Perl, A. S., "Zinc Oxide(Annual Ceramic Mineral Resources Review)", Am. Ceram. Soc. Bull., 67(5), 919(1998).
- 2) Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Inter-science, Vol 24, 859 (1984).
- 3) Sugimoto, T., "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles", *Advances in Colloid & Interface Science*, 28, 65(1987).
- 4) Matijevic, E., "Production of Monodispersed Colloidal Particles", *Ann. Rev. Mater.* 15 483(1985).
- 5) Suyama, Y., Takeyama, S. and Kato, K., "Synthesis of Ultrafine ZnO Powders by Vapor Phase Oxidation of Zn Vapor", *Yogyo-Kyokaiishi*, 93(2), 105(1985).
- 6) Liu, T. Q., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M., "Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques", *J. Matter. Sci.*, 21, 3698(1986).
- 7) Fujita, K., Matsuda, K. and Mitsuzawa, S., "Formation of Zinc Oxide by Homogeneous Precipitation Method", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 65(8), 2270(1992).

- 8) Veges, M. A., Mifsud, A. and Serna, C. J., "Formation of Rod-like Zinc Oxide Micro -crystals in Homogeneous Solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(6), 959 (1990).
- 9) Chou, K. S., Chen, W. H. and Huang C. S., "Precipitation Studies of Hydrous Zinc Oxide Colloids", *J. Chin. I Ch. E.*, **21**(6), 327(1990).
- 10) 주창식, 이회근, 정용옥, 천재기, 황덕기, "균일침전법에 의한 산화아연 미세 입자의 생성", *화학공학*, **33**(4), 437(1995).
- 11) 주창식, 이민규, 홍성수, "균일용액침전법에 의한 산화아연 제조공정에서 침전조건이 입자형상 및 입도분포에 미치는 영향", *화학공학*, **35**(5), 655(1997).
- 12) W. Stumm & J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 2nd Ed., Wiley Interscience, New York (1981).