

용액연소법에 의한 지르코니아나노분말합성에서 산화제-연료비의 영향

김룡진, 류정애

용액연소법에 기초한 나노분말합성에 관한 선행연구[1, 2]에서는 산화제와 연료의 물질량비가 1일 때 화학당량조건이 만족되며 이때 반응이 최적화된다는것을 밝혔다. 그러나 실험결과에 의하면 용액연소법으로 합성되는 분말들의 균일성과 립도는 산화제와 연료의 선택에 따라 화학량론비가 1보다 클 때 또는 작을 때 최적상태로 접근한다는것을 보여주었다.

우리는 용액연소법에 의한 지르코니아나노분말합성에서 산화제와 연료의 물질량비에 따르는 합성분말의 립도변화를 고찰하고 지르코니아나노분말합성에 합리적인 물질량비를 확증하였다.

산화제와 연료혼합물의 화학량론비는 다음과 같이 계산된다.

$$\Phi_e = \frac{n \sum (\text{화학량론식에 있는 산화성원소의 원자개수}) \times (\text{원자가})}{(-1)a \sum (\text{화학량론식에 있는 환원성원소의 원자개수}) \times (\text{원자가})} \quad (1)$$

여기서 n 은 산화제의 물질량, a 는 환원제의 물질량으로서 a/n 은 F/O(Fuel/Oxidizer)이다.

$\Phi_e = 1$ 일 때 혼합물은 화학량론조성을 가진다고 하며 $\Phi_e > 1$ 일 때에는 연료부족, $\Phi_e < 1$ 일 때에는 연료과잉이라고 한다.

화학량론조성혼합물($\Phi_e = 1$)에 요구되는 연료와 산화제의 물질량비는 산화제에서 산화되고 환원되는 전체 원자가합을 연료에서 산화되고 환원되는 전체 원자가의 합으로 나누어 결정한다.[1]

완전연소를 가정하면 질산지르코닐과 글리신과의 연소합성반응식은 다음과 같다.



앞에서 고찰한 과정은 이론적으로 반응의 엔탈피변화가 최대일 때 다시말하여 $\Phi_e = 1$ (F/O=10/9)일 때의 합성과정이다. 그러나 실험과정을 분석해보면 용액연소반응이 열린계에서 진행되는것으로 하여 점화되기 전부터 반응결과에 생기는 기체분출이 진행될 수 있으며 따라서 분출되는 기체에 의한 쪼개는 효과와 결정성장효과로 얻어지는 나노분말특성의 최적상태가 이론적으로 예측되는 $\Phi_e = 1$ 인 조건에서 이루어지지 않을수도 있다. 이로부터 주어진 실험조건에 대한 연료와 산화제의 화학량론비와 생성물의 분말립도사이 관계를 확증하기 위하여 $\Phi_e = 1$ 근방에서 Φ_e 의 변화에 따르는 지르코니아분말립도특성을 고찰하였다.

이때 산화제량은 고정시키고 연료량을 $\Phi_e = 1.5, 1.3, 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$ 에 따라 변화시키면서 연소합성을 진행하였다.

각이한 Φ_e 에 따라 합성된 지르코니아분말을 그림 1에 보여주었다.

또한 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 지르코니아분말의 열처리후 XRD도형을 그림 2에 보여주었다.

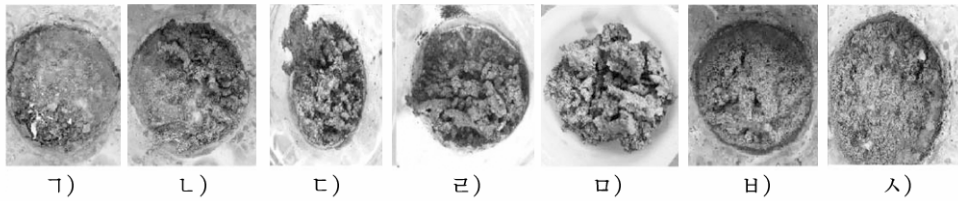


그림 1. 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 지르코니아분말
가)–사)는 Φ_e 가 각각 1.5, 1.3, 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2인 경우

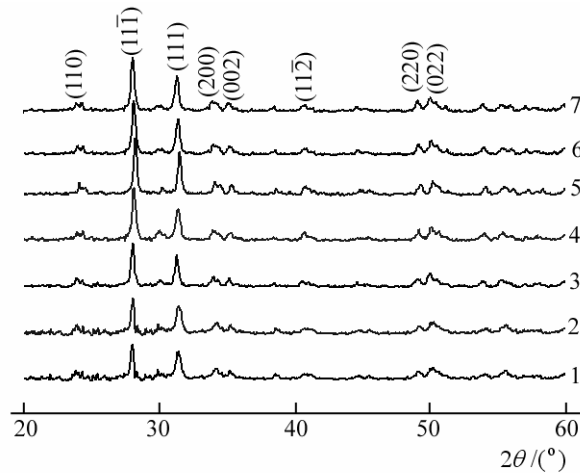


그림 2. 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 지르코니아분말의 XRD도형
1–7은 그림 1에서와 같음.

그림 2에서 보는바와 같이 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 지르코니아분말의 X선회절봉 우리들이 모두 단사정계의 ZrO_2 의 에돌이면들에 대응한다. 이것은 글리신을 리용한 지르코니아분말합성방법의 재현성이 아주 좋다는것을 보여준다.

XRD도형으로부터 립자의 크기는 측정된 X선선평값을 가지고 셰러공식을 리용하여 계산하였다.

$$D_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

여기서 D_{XRD} 는 결정크기(nm)이고 λ 는 복사파장(0.154 051nm), FWHM는 주극대회절봉우리의 반폭, θ 는 브래그각이다.

식 (3)을 리용하여 나노분말시료의 립자크기를 고찰하였다.(표)

표. Φ_e 에 따르는 나노분말시료의 립자크기

No.	Φ_e	F/O	FWHM	D/nm	No.	Φ_e	F/O	FWHM	D/nm
1	1.5	0.7	0.034	235	5	0.6	1.8	0.241	34
2	1.3	0.9	0.068	120	6	0.4	2.8	0.126	65
3	1.0	1.1	0.104	79	7	0.2	5.5	0.098	84
4	0.8	1.4	0.141	58					

$\Phi_e=1$ 을 기준으로 하여 Φ_e 의 값이 증가할 때에는 립자크기가 커지면서 분말의 균일성도 나빠지지만 Φ_e 의 값이 감소할 때에는 반대로 립자크기가 작아지면서 분말의 균일성도 좋아진다. 그러나 Φ_e 의 값이 0.6보다 감소하는 경우에는 다시 립자크기가 커지면서 분말의 균일성도 나빠진다.

Φ_e 의 값이 증가할 때 나타나는 경향성은 연료부족의 경우에는 분출되는 기체의 압력이 약해지기때문에 알갱이를 쪼개는 효과가 약해지는것과 관련된다고 볼수 있다. Φ_e 의 값이 감소할 때 립자크기가 작아지면서 분말의 균일성이 좋아지는 현상은 파잉연료가 연소과정에 분해되거나 산소와 반응하면서 분출하는 기체의 압력이 화학량론비를 만족시키는 반응과정에 생성되는 기체압에 더 보충되며 따라서 쪼개는 효과가 증가하는것과 관련된다.

Φ_e 의 값이 0.6보다 감소하는 경우 다시 립자크기가 커지면서 분말의 균일성이 나빠지는 현상은 파잉연료의 연소과정에 온도증가에 의한 결정성장효과가 기체분출에 의한 쪼개는 효과보다 더 우세하기때문이라고 볼수 있다.

분석결과에 의하면(표) $\Phi_e=0.6(F/O=1.8)$ 일 때 시료의 립자크기가 34nm로서 제일 작다. 따라서 Φ_e 의 값을 변화시키는 방법으로 립자크기를 조절할수 있다는것을 알수 있다.

한편 그림 3에 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 시료들의 SEM사진을 보여주었다.

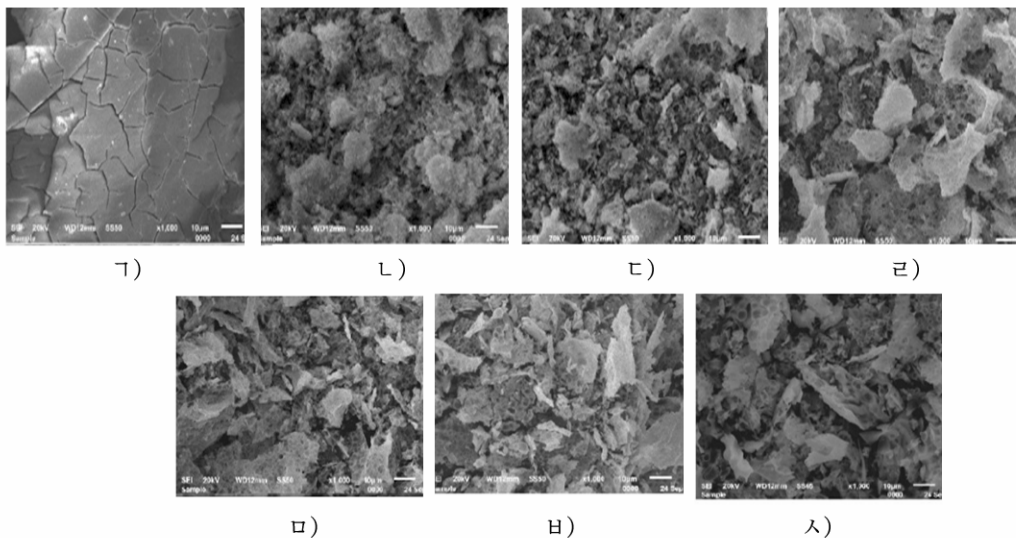


그림 3. 각이한 Φ_e 에 따라 합성된 시료들의 SEM사진

가)~사)는 그림 1에서와 같음.

그림 3에서 보는바와 같이 얻어진 지르코니아분말들은 판상모양으로 되어있으며 그 사이에 기공들이 형성되어있다.

또한 XRD분석자료와 마찬가지로 $\Phi_e=1$ 을 기준으로 볼 때 Φ_e 의 값이 증가할 때에는 분말립자크기가 커지고 Φ_e 의 값이 감소할 때에는 반대로 분말립자크기가 작아지다가 다시 증가하는 경향성을 나타낸다.

이로부터 지르코니아나노분말합성에 글리신을 리용하는 경우 Φ_e 의 값을 0.6으로 고정하였다.

BET분석기(《JW-BK22형》)를 리용하여 $\Phi_e=0.6$ 일 때 합성된 지르코니아분말의 비표면적과 평균립자크기를 계산하였다.[2] 이때 흡착기체로는 질소를 리용하였다.

$\Phi_e=0.6$ 일 때 합성된 지르코니아분말의 BET분석곡선을 그림 4에 보여주었다.

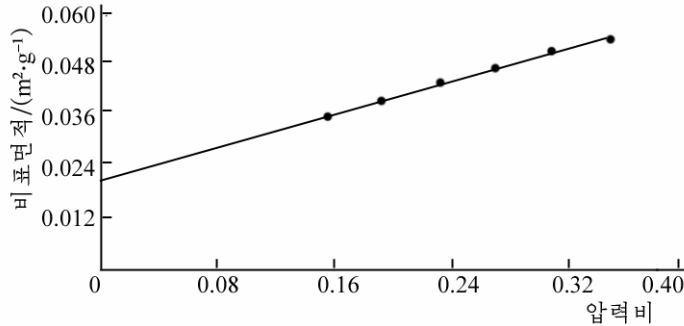


그림 4. $\Phi_e=0.6$ 일 때 합성된 지르코니아분말의 BET분석

BET분석결과로부터 계산된 분말의 비표면적은 $38.35\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

나노분말의 평균립자크기는 비표면적(단위질량당 면적) A_m 을 측정하여 얻을수 있다. 즉

$$A_m = \frac{6}{\rho \cdot \langle D \rangle} \quad (4)$$

여기서 $\langle D \rangle$ 는 평균립자크기, ρ 는 재료의 이론적인 밀도이다.

BET분석결과로부터 얻어지는 비표면적값을 대입하여 합성분말의 평균립자크기를 구하면 다음과 같다.

$$\langle D \rangle = \frac{6}{5.73 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 \cdot 38.35 \text{ m}^2/\text{g}} \approx 27 \text{ nm} \quad (5)$$

BET분석으로 결정한 분말립자크기와 XRD도형으로부터 얻어진 분말립자크기는 수 nm의 오차를 가지고있다. 이것은 측정조건과 측정장치의 오차한계로부터 얻어진것이라고 해석된다.

맺 는 말

Φ_e 의 값에 따라 분출되는 기체압에 의한 쪼개는 효과와 온도에 따르는 결정성장효과의 상대적인 우세성이 달라지며 따라서 Φ_e 를 변화시키는 방법으로 립자크기를 조절할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] S. R. Jain et al.; Combust Flame, 40, 71, 1981.
- [2] K. C. Patil et al.; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific, 42~61, 2011.

On the Influence of Oxidizer-Fuel Ratio in the Synthesis of Zirconia Nano Powders by Solution Combustion Method

Kim Ryong Jin, Ryu Jong Ae

Amenably to the values of Φ_e relative dominance was changed between a breaking-down effect by vapor pressure and a crystal growth effect incident to temperature, so that we could control the particle size by changing Φ_e .

Keywords: zirconia, nano powder, solution combustion synthesis, oxidizer, fuel