

Spray Pyrolysis에 의한 Manganese Oxide 입자의 제조 및 전기화학적 특성

최원창 · 변동진[†] · 이중기* · 박달근* · 김현중*

고려대학교 공과대학 재료공학과
*한국과학기술연구원 나노환경 연구센터

Preparation of Manganese Oxide Powders by Spray Pyrolysis and its Electrochemical Characterization

Wonchang Choi, Dongjin Byun[†], Joongkee Lee*, Dalkeun Park* and Hyunjoong Kim*

Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701

*Eco-Nano Research Center, KIST, Seoul 130-650

(2001년 9월 28일 받음, 2001년 10월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Spray pyrolysis is a favorable technique to form complex mixed-metal oxide powders with high purity in high temperature region. Manganese oxide powders were prepared by spray pyrolysis from an aqueous solution of $Mn(NO_3)_2$. Powders were formed in the temperature range of 500~700°C under the constant pressure of 300torr. All the powders have hydrous forms. When the temperature was increased, the size and the surface area of the particles decreased. An electrochemical capacitors were made with manganese oxide electrodes and KOH electrolyte. With the temperature decreased, capacitors showed high capacitance. Capacitor which was prepared with powders formed in the temperature 500°C demonstrated specific capacitances as high as 83F/g.

Key words : spray pyrolysis, hydrous manganese oxide

1. 서 론

에어로솔이란 1nm에서 10 μ m 크기의 고체나 액체상의 물질이 기체 속에서 일종의 콜로이드 상태로 분산되어 있는 것을 말하며 에어로솔 공정이란 액체 전구체를 마이크로 수준의 액적으로 잘게 나누어 운송가스를 통해 잘 분산되게 하여 분해시키는 공정이다.^{1, 2)}

에어로솔 공정은 전처리, 필터링, 불순물 제거 및 화학적 반응 등의 공정이 필요없기 때문에 공정이 간단하고 비싸지 않으며 액체 분산 매체를 사용하지 않기 때문에 고순도 물질의 합성에 용이하며 출발 물질이 액체이므로 분자수준까지의 화학적 혼합이 가능하여 다성분계 물질의 합성에 용이하다.^{3~9)}

에어로솔에 대한 연구는 주로 구름, 무지개 등의 자연현상과 스모그, 매연 등 공해 방지 기술과 더불어 발전해 왔는데 최근에는 여기에 기능성을 부여하여 고부가가치의 초미립자를 상업적으로 만드는 일에 관심이 모아지고 있다.²⁾ 에어로솔 공정을 통하여 제조된 입자는 전기·전자산업에서 후막의 제조, 유전체기판 및 세라믹 산화물 등에 이용되고 있다.¹⁾

이러한 에어로솔 공정중 분무열분해법은 액적발생장치를 사용하여 발생시킨 액적을 열적 분위기에서 통과시킴으로

써 열을 이용하여 액적의 용매를 증발시키고 용질원자의 석출 및 부차적인 화학적 반응과 열분해를 통하여 원하는 성질을 지닌 미세한 입자를 제조하는 방법이다.^{10, 11)}

분무열분해법에 의해 제조되는 입자들의 형상 (morphology) 조절을 위해서는 전구체의 선택이 중요하다.¹²⁾ 전구체에 따라 용매에 녹는 정도, 온도에 따른 용해도, 액적내에서 증발하는 정도가 달라지기 때문이다.

또한 분무열분해법에 의해 제조되는 입자들은 발생하는 액적의 크기 및 크기 분포에 의해 그 특성이 좌우되고 액적들의 발생량에 따라 제조되는 입자의 생산량이 좌우된다.²⁾

액적 발생장치로는 초음파, Electrospray, collision, 노즐 (nozzle) 등을 이용한 액적 발생장치 등이 있다. electrospray 발생장치의 경우 미세한 액적 생성에 용이하나 액적의 발생률이 낮으며 초음파의 경우는 미세액적의 발생과 발생량은 우수하나 대량생산이 쉽지 않으며 공압노즐 (pneumatic nozzle)의 경우는 액적의 크기는 크지만 대량생산이 용이하다는 장점이 있다.¹³⁾

본 실험에서는 공압노즐을 이용하여 Mn이 포함된 용액으로부터 반응온도에 따라 manganese oxide 입자를 제조하고 특성을 살펴보았으며, 캐패시터용 전극활물질로 사용하여 그 전기화학적 특성을 살펴보았다.

[†] E-mail : dbyun@korea.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 본체제조

Manganese oxide 입자의 제조는 내경이 50mm이고 길이가 105cm인 석영 반응기의 외부를 감싸고 있는 자켓 형태의 전기로를 사용하여 제조하였으며 그림1에 개략도를 보여주었다. 입자의 제조온도는 500~700℃이었으며 수직 형태의 반응기의 아래로부터 공압노즐을 이용하여 전구체를 반응기안으로 분사시킴으로써 액적을 형성하여 입자를 제조하였다.

반응기 안으로 분사시킨 전구체용액으로는 0.3M Mn(NO₃)₂ · 5H₂O (Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., pH 3.64) 수용액을 사용하였으며 운송가스는 공기를 사용하였다. 운송가스의 유입속도는 10 l/min이었으며, 전구체의 유입속도는 3.0ml/min로 2시간 동안 주입하여 입자를 제조하였다. 반응기 내부의 압력은 300 torr로 일정하게 유지하였으며, 생성된 입자는 U자 라인을 통과하여 라인 하단부에 설치한 stainless steel mesh assembly kit를 통하여 수집하였다.

2.2 본체 특성 평가

액적의 증발에 의해 발생된 수분과 미세한 액적으로 변하지 않은 일부 용액 및 입자 회수 장치에 회수되지 못한 입자들이 진공 펌프로 직접 유입되는 것을 방지하기 위해 진공 펌프 앞에 액체질소 트랩과 필터를 설치하였다.

XRD (Rigaku社, model Miniflex)를 사용하여 제조된 입자의 결정구조를 조사하였고, 2θ값이 20°에서 70°사이에서 X-ray 회절 패턴이 얻어졌다.

입자의 크기와 표면형상은 Scanning electron microscopy (HITACHI社, model S-4200)로 분석하였다.

입자의 비표면적을 측정하기 위해 Accelerated Surface Area and Porosimetry System (micromeritics社, model ASAP-2010)을 사용하였으며, 120℃에서 4시간의 전처리를 한 후 질소가스를 흡탈착시켜 비표면적 및 기공의 부피와 평균직경을 측정하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

제조한 manganese oxide 입자를 전극활물질로 하여 전기화학 캐패시터를 제조하여 Cyclic Voltametry 실험을

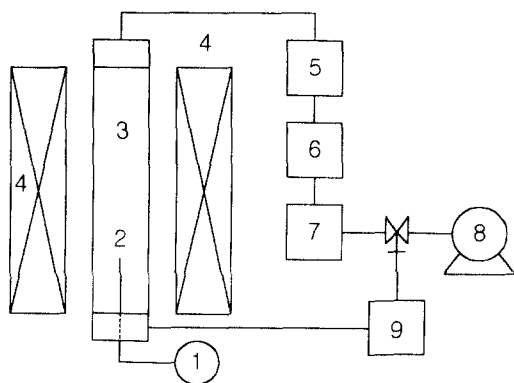


Fig. 1. The schematic diagram of spray pyrolysis process.

하였으며 충방전 실험을 통해 비축전용량을 측정하였다. manganese oxide 분말과 acetylene black, PVDF를 83 : 10 : 7 wt%의 비율로 섞은 활물질을 1.5cm×1.5cm Ti plate에 dipping method를 사용하여 전극을 제조하였다. 전해질로는 4M KOH 수용액을 사용하였으며 separator로는 polypropylene을 사용하였다. 2mA/cm²의 정전류와 0~1V의 구동전압하에서 충방전 실험을 하였으며, 10mV/sec의 scan rate와 0~1V의 구동전압하에서 Cyclic Voltametry 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 본체 특성 평가

형성된 입자의 결정구조를 조사하기 위해 서로 다른 온도에서 제조된 입자에 대해 XRD 분석을 실행하였으며 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 나타난 peak들은 orthorhombic 구조의 전형적인 위치에서 나왔으며 격자상수는 9.4161Å, 9.4051Å, 0.9992Å에 해당하는 값을 나타내었다. 500℃~700℃에서 형성된 manganese oxide 입자는 모두 결정성을 갖는 Mn₂O₃로서, 온도에 따른 상변이가 뚜렷하게 일어나지 않고 있음을 알 수 있었으며 합성온도가 높아질수록 (222) preferred orientation의 결정 성장이 점점 뚜렷해짐을 알 수 있었다.

서로 다른 온도에서 제조된 입자의 표면형상을 SEM을 이용해 분석하였으며 Fig. 3에 보여주었다. 분무 열분해에 의해 생성되는 입자는 액적 하나가 건조 증발되어 입자 하나가 생성되므로 액적의 크기에 따라서 입자의 크기가 결정된다. 온도가 올라갈수록 제조된 입자는 대부분 10µm 이하의 구형 미립자로 생성되었으며 일부 미세한 입자들이 뭉쳐진 형태를 보이기도 한다. 이러한 입자들은 액적 발생장치에서 발생한 액적이 고온의 반응기에서 순간적으로 분해되어 작은 액적이 되었다가 응축하면서 생성되었거나 높은 온도에서 액적이 순간적으로 반응하면서 발생하는 가스의 압력에 의해 수 마이크론의 큰 입자들이 폭발하면서 부차적으로 생긴 것으로 생각할 수 있으며 이 미세한 입자들은 온도가 올라갈수록 더욱 미세해지고 그 수가 증가함을 볼 수 있다. 또한 온도가 올라갈수록 입자의 치밀화에 의해 입자 크

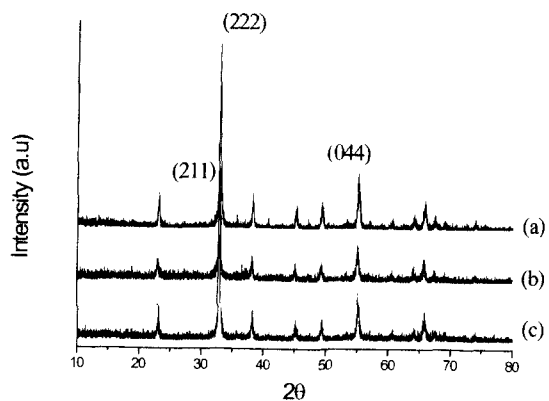


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Mn₂O₃ powders with temperature of (a) 700℃, (b) 600℃, and (c) 500℃.

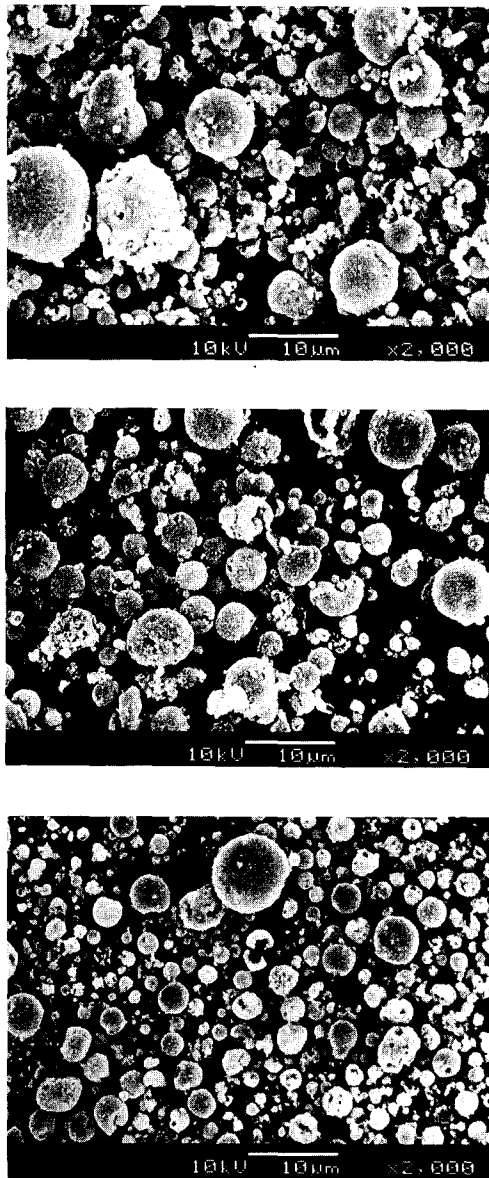


Fig. 3. SEM images of Mn₂O₃ powders with various temperature of (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 770°C. Magnitude used for observation was ×2,000 and ×10,000 for top-views.

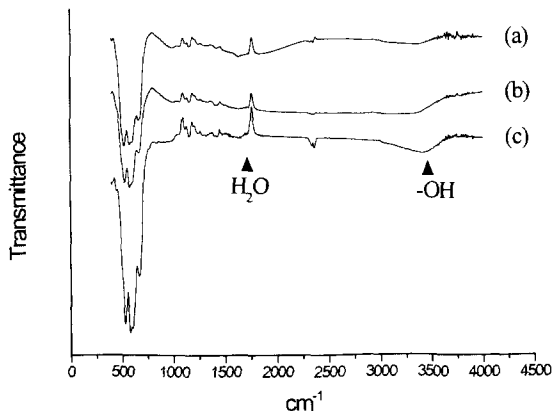


Fig. 4. FT-IR spectra of the resulting powders. (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 770°C.

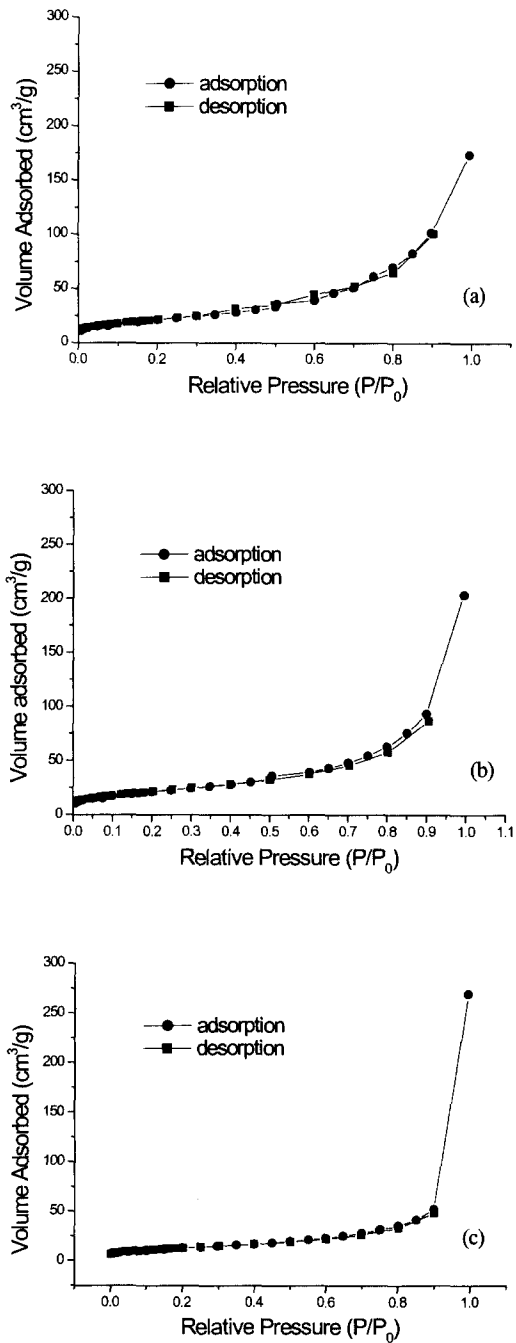


Fig. 5. N₂ adsorption-desorption isotherms determined at -195°C on the powders of (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 770°C.

기가 감소하며, 입자의 크기 분포가 고르게 나타남을 볼 수 있어 충분한 열공급으로 용매의 증발이 입자 전체에서 고르게 나타남을 알 수 있었다. 표면이 찌그러지거나 뚜렷이 큰 기공을 갖는 입자들도 있으나 전반적으로 표면에 미세기공이 거의 없는 입자들이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 입자에 붙어 있는 function group을 알아보기 위해 FT-IR을 이용해 분석하였으며 Fig. 4에 나타내었다. 3200cm⁻¹~3300 cm⁻¹에서 -OH function이 존재함을 알 수 있었으며, 1000cm⁻¹부근에서 H₂O function이 존재함을 알 수 있었다. 500°C~700°C의 고온에서는 보통 수화

Table 1. BET-, BJH-analysis of N₂ adsorption data determined on the powders of 600°C and 700°C materials.

	BET-analysis	BJH-analysis		
	Specific Surface area (m ² g ⁻¹)	Cumulative surface area of pores (m ² g ⁻¹)	Cumulative pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
500°C	93.27	87.84	0.26	11.86
600°C	79.11	84.32	0.32	15.04
700°C	48.04	80.09	0.42	20.83

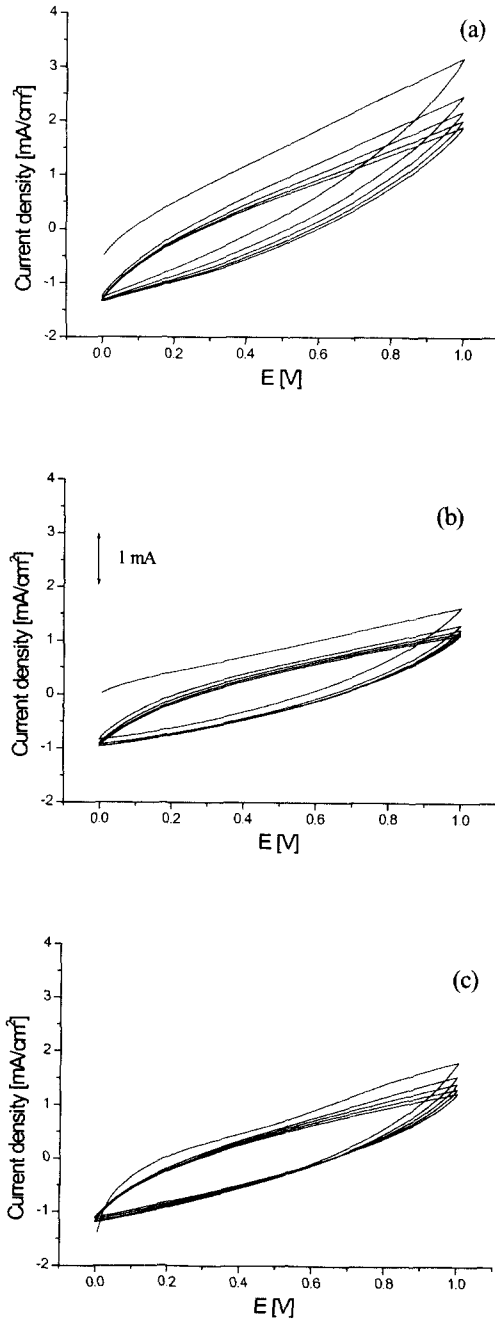


Fig. 6. Cyclic voltammogram applied at a voltage range of 0~1V and at a scan rate of 10mV/sec in aqueous 4M KOH with temperature of (a) 500 °C, (b) 600 °C, and (c) 700 °C.

물을 포함하지 않은 망간 산화물이 형성되지만¹⁴⁾, 본 실험에서는 입자의 체류시간이 0.2초 내외로 매우 짧기 때문에 용액의 열분해시 입자의 내부에 수화물이 잔존하는 망간 산화물 입자의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 520cm⁻¹ ~ 670cm⁻¹ 부근에서 Mn₂O₃의 전형적인 흡수곡선을 확인할 수 있었다.

입자의 비표면적 및 미세기공 (micropore) 의 형성여부를 알아보기 위해 600°C와 700°C에서 제조한 입자에 대해 BET 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 5와 Table 1에 나타내었다. 등온 흡탈착 실험을 하였을 때, 상대 압력이 낮을 경우 흡착하는 질소가스 분자들은 먼저 미세기공을 채우고 상대압력이 높아지면서 점점 mesopore까지 채우면서 흡착하고, 상대압력을 낮추면 먼저 mesopore에 흡착되어 있던 질소가스 분자들이 탈착하고 점점 상대압력을 낮출수록 미세기공을 채우고 있던 질소가스 분자들이 탈착한다. Fig. 5로부터 600°C와 700°C에서 제조한 입자 모두 미세기공은 거의 형성되지 않았으며 주로 mesopore가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또 입자의 제조온도가 높아졌을 때, 입자의 비표면적과 기공의 비표면적은 감소하였으나 기공이 차지하는 부피와 기공의 평균 직경이 증가하였음을 Table 1로부터 확인할 수 있었다. 제조온도가 높아졌을 때 입자의 비표면적이 감소한 것은 입자내의 작은 결정들의 소결이 높은 온도에서 활발히 일어나, 입자의 크기가 감소하고 더욱 치밀한 입자가 생성되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한 제조온도가 높아졌을 때 고온의 반응기내에서 액적에 포함되어 있는 용매가 더욱 활발히 증발하고 액적의 분해가 촉진됨에 따라 입자 표면에서의 기공의 형성이 증가하며 이에 따라 Table 1의 결과와 같이 기공의 부피와 평균직경이 증가하였다고 생각할 수 있다.

3.2 전기화학적 특성 평가

서로 다른 온도에서 제조한 입자를 전극활물질로 사용하여 Cyclic Voltametry 실험과 충방전 실험을 한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 500°C에서 제조한 입자를 사용한 전극이 가장 높은 전류밀도를 나타내었으며, Fig. 7에서 초기 비축전용량은 82.8F/g (500°C), 57F/g (600°C), 53F/g (700°C) 이었음을 확인할 수 있었다. 10 주기동안 충방전 실험을 하였을 때, 제조온도에 관계없이 캐패시턴스의 감소한 정도가 비슷하여 Cyclability는 비슷한 것으로 나타났으며 500°C에서 제조한 입자가 600°C나 700°C에서 제조한 입자보다 높은 비축전용량을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 500°C에서 제조한 입자의 비

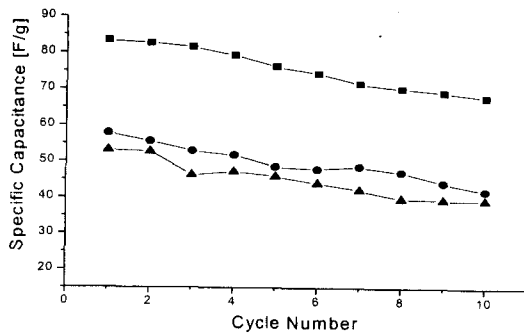


Fig. 7. Specific capacitance applied at a voltage range of 0~1V and at a current density of 2mA/cm² in aqueous 4M KOH with temperature of (a) (■)500°C, (b) (●)600°C, and (c) (▲)700°C.

표면적이 더 높기 때문에 전해질과의 접촉하는 부분이 증가하여 산화-환원 반응이 더욱 잘 일어났기 때문이라고 사료된다. 또한 XRD와 SEM 분석을 통하여 있듯이 높은 온도에서 제조된 입자가 더 큰 결정성과 입자의 구조적인 치밀화를 나타내어 상대적으로 높은 안정성을 나타내기 때문에 전기화학적 반응에 기여하는 활성도가 떨어져 상대적으로 낮은 온도에서 제조한 입자가 높은 비축전용량을 나타낸 것으로 사료된다.

4. 결 론

위에서 살펴본 바와 같이 Mn(NO₃)₂ 용액을 반응 온도인 500°C~700°C 인 구간을 10 l/min의 속도로 통과하며 열분해하였을 때 모두 결정질 구조를 갖는 입자가 제조되었으며 제조된 입자는 모두 -OH와 H₂O function을 갖는 수화물을 포함하고 있음을 알았다. 입자의 제조 온도가 증가함에 따라 입자의 기공 부피와 직경은 증가하였으나 입자의 크기와 비표면적 및 충방전 실험의 비축전용량은 감소하였으므로 온도 증가에 따라 생성된 기공의 갯수는 그리 많지 않았으며 입자의 비표면적에 대한 기공의 영향은 작았다는 것을 알 수 있었으며 구조의 치밀화와 결정성이 전기화학적 특성에 영향을 미침을 알 수 있었다. 그러나 온도가 너무 낮다면 비표면적의 증가에 미치는 영향보다는 불충분한 열분해로 인해 속이 비었거나 용매가 완전히 증발하지 않아 부적절한 요소로 작용할 것이므로 두 요소가 최적의 조건을 이루는 500°C 이하의 온도 근처에서 입자를 제조하면 최대

의 전기화학적 특성을 볼 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 K-2000 프로그램의 지원을 받아 수행하였습니다.

참고 문헌

1. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology 1st ed., pp. 557, H.S. Nalwa, Academic Press, U.S.A., (2000).
2. Soom Jin Kwon, Characterization of Metal Doped Tin Oxide Particles Prepared by spray Pyrolysis, Dept. Chem. Eng., KAIST (1997).
3. Y. Kanno and T. Suzuki, J. Mater. Sci. **23**, 3067 (1988).
4. T.T. Kostas, Adv. Mater., 180-192 (1989).
5. G.L. Messing, S.C. Zhang, and G. V. Jayanthi, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 2707-2726 (1993).
6. H. Anderson, T.T. Kostas and D.M. Smith, Ceram. Bull. **68**, 996 (1989).
7. G.V. Jayanthi, S.C. Zhang and G.L. Messing, Aerosol. Sci. Technol. **19**, 478 (1993).
8. O. Milosevic, B. Jordovic and D. Uskokovic, Mater. Lett. **19**, 165 (1994).
9. O. Milosevic and D. Uskokovic, Mater. Sci. Eng. **A168**, 249 (1993).
10. S.C. Zhang and G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1), 61-67 (1990).
11. J.L. Fernandez, M.R. Gennero de Chivalvo and A.C. Chivalvo, J. Appl. Electrochem **27**, 1323-1327 (1997).
12. S.C. Zhang and G.L. Messing, in "Ceramic transactions", vol. 12, "Ceramic Powder Science III", G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).
13. I.W. Lenggoro, K. Okuyama, J.F. Mora and N. Tohge, J. Aerosol. Sci. **31** (1), 121-136 (2000).
14. L. Erday, transl. by G. Svehla, Gravimetric Analysis. Part I, Macmillan, New York, 298 (1983).