[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 16, No. 9 (2006)

저압 분무열분해법에 의해 합성된 나노 크기의 코발트 산화물 입자의 특성

주서희 · 김도엽 · 강윤찬†
건국대학교 화학공학과, 서울특별시 광진구 화양동 1

The Characteristics of Nano-sized Cobalt Oxide Particles Prepared by Low Pressure Spray Pyrolysis

Seo Hee Ju, Do Youp Kim and Yun Chan Kang†
Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(2006년 7월 19일 받음, 2006년 8월 24일 최종수정본 받음)

Abstract Nano-sized cobalt oxide powders were prepared by low pressure spray pyrolysis process. The precursor powders obtained by low pressure spray pyrolysis process from the spray solution with ethylene glycol had several microns size and hollow structure. The precursor powders obtained from the spray solution with optimum concentration of ethylene glycol formed the nano-sized cobalt oxide powders with regular morphology after post-treatment without milling process. On the other hand, the cobalt oxide powders obtained from the spray solution without ethylene glycol had submicron size and spherical shape before and after post-treatment. The mean size of the cobalt oxide powders formed from the spray solution with concentration of ethylene glycol of 0.7 M was 180 nm after post-treatment at temperature of 800°C. The mean size of the powders could be controlled from several tens nanometer to micron sizes by changing the post-treatment temperatures in the preparation of cobalt oxide powders by low pressure spray pyrolysis process.

Key words cobalt oxide, spray pyrolysis, black matrix.

1. 서 론

Co_3O_4 분말은 가스 센서, 촉매, 리튬 2차전지용 음극 및 양극 소재용으로 많이 연구되어 왔다. 또한 최근에는 평판 디스플레이용 블랙 매트릭스 소재로서 활발한 연구가 진행되고 있다.[1-4] 블랙 매트릭스는 플라즈마 디스플레이 등에서 콘트라스트를 높이기 위해 활용되며, 100에서 200 nm 크기 사이의 균일한 형태의 분말들이 사용된다. 나노 크기의 Co_3O_4 분말은 일반적으로 수열합성법, 솔-겔법, 침전법 등의 액상법에 의해 주로 연구되어 왔다.[5-10] 수열합성법은 후열처리 과정을 거치지 않고 저온에서 바로 합성이 되기 때문에 입자들간의 응집을 최소화 할 수 있는 장점을 가지고 있으나 분말의 입도 및 형태 제어 등에 있어서는 단점을 가지고 있다. 반면에 솔-겔법과 침전법과 같은 액상법은 후열처리 과정을 거쳐 Co_3O_4 분말을 얻게 된다. 액상법에 의해 얻어진 분말들은 수십 나노미터 크기의 미세한 크기를 가지지만 Co_3O_4 분말을 얻기 위한 후열처리 과정에서 분말들간의 응집이 발생하는 문제점을 가진다. 또한 분말들간의 응집을 최소화 하기 위해 후열처리 온도를 낮추어주는 경우에 있어서는 결정성이 우수한 소재의 합성이 어려워진다.

미세한 액적을 분말 소재 합성에 활용하는 분무열분해법은 형광체나, 전극소재와 같은 전자재료용 서브마이크론 및 수 마이크론 크기의 구형 소재 합성에 많은 연구가 진행되어 왔다.[11-14] 분무열분해법에 의해서 제조되는 입자들의 특성은 액적의 크기 및 크기 분포에 가장 큰 영향을 받는다. 분무열분해법에서 제조되는 입자들의 양은 액적 발생 장치의 액적 발생량에 의존하므로 많은 양의 입자들을 제조하기 위해서는 다량의 액적을 발생시키는 에어로졸 발생 장치가 필수적이다. 그러나 대부분의 에어로졸 발생 장치들은 액적의 발생량을 증가시키면 발생하는 액적들의 크기도 커지고 또한 크기 분포도 넓어지므로 제조되는 입자들의 특성에 나쁜 영향을 미친다. 초음파 액적 발생 장치는 비교적 균일한 마이크론 크기의 입자들을 발생시킬 수 있고 장치가 간단하여 운전이 쉽기 때문에 실험실 규모에서 분무열분해법에 의한 입자의 제조라든지 액적을 이용한 박막의 제조에 많은 연구가 이루어지고 있다. 초음파 분무 장치에서 발생되는 액적의 평균 크기는 5에서 10 마이크론 사이이다. 따라서 초음파 액적 발생 장치를 활용하는 분무열분해법에서는 500 nm

†E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr

이상 크기의 전자재료 합성에 있어서 경제적이다. 분무열분해 공정에 의해 200 nm 이하 크기의 나노 분말을 합성하기 위해서는 액적의 평균 크기가 서브마이크론인 새로운 액적 발생 장치를 적용해야 한다. 본 연구그룹에서는 분해 시 다량의 분해 가스를 방출하는 유기물을 분무용액에 첨가해 주는 방법에 의해 나노 소재를 대량으로 합성하는 신기술을 소개하였다.[13] 또한 저압 분무열분해 공정이 상압 공정에 비해 보다 쉽게 나노 소재의 합성이 가능함을 보였다.[11]

FEAG (Filter Expansion Aerosol Generator) 공정은 저압하에서 액적이 발생되는 신개념의 액적 발생 장치로 발생 되는 액적들의 평균 크기가 초음파 액적 발생 장치보다 작다.[15] FEAG 공정은 미세한 유리 입자들을 소결시켜 제조한 필터의 밑 부분에서 진공 펌프로 저압을 유지해 주면서 판 위로 용액과 공기를 동시에 주입해 주면 판을 구성하고 있는 많은 기공들을 통해서 용액과 공기가 동시에 이동이 일어나고, 판의 밑 부분에서 팽창을 일으키면서 미세한 액적들을 발생시킨다.[15] 유리 필터를 구성하는 기공 들의 크기가 20-35 μm 정도이다. FEAG 공정은 기존의 액적 발생 장치인 노즐이나 정전분무 등과 같이 one-point 에서 액적들이 발생하는 장치들과는 달리 판을 이루고 있는 많은 기공들에서 동시에 액적들이 발생한다. 분무열분해 공정은 저압 하에서 운전이 되기 때문에 나노 분말 합성에 장점을 가진다. 따라서 본 논문에서는 FEAG 공정을 적용한 저압 분무열분해법에 의해 나노 크기의 Co_3O_4 분말을 합성하였다. FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에서 분무용액에 첨가되어지는 유기 첨가물이 합성되는 Co_3O_4 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 FEAG 공정의 성능을 개선하기 위해 초음파 액적 발생 장치를 분무 용액 공급 장치로 활용하였다. 기존의 연구에서는 이류체 노즐을 분무용액의 공급 장치로 활용하였다. 이 경우에 있어서 분무용액의 유리 필터 위로의 일정한 공급 및 필터 전체적으로 균일한 공급이 어려웠다. 따라서 FEAG 공정에 의해 안정적인 액적 발생이 어려웠다. 본 논문에서는 초음파 액적 발생 장치를 FEAG 공정의 분무용액 공급 장치로 적용함으로써 이러한 문제점을 제거하였다. 본 논문에서 사용한 장치도가 Fig. 1에 나타나 있다. 액적의 건조 및 분해가 일어나는 반응부는 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였다. FEAG 공정에 의해 발생된 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 800°C로 일정하게 유지시켰다. 분무용액은 증류수에 코발트 질산염의 농도를 0.3 M로 하여 제조하였다. 본 연구에서는Co_3O_4 분말의 형태 제어를 위해서 유기물로서 구연산, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등을 적용하였다. 이들 첨가물들 중에서 에틸렌 글리콜의 나노 Co_3O_4 분말 합성에 가장 적합하였다. 따라서 분무용액에 에틸렌 글리콜 (EG)을 0.1에서 1 M 농도로 변화시키면서 첨가하였다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 결정성 증대를 위해 박스형 전기로에서 600°C에서 1000°C사이에서 3시간 동안 후열처리 하였다.

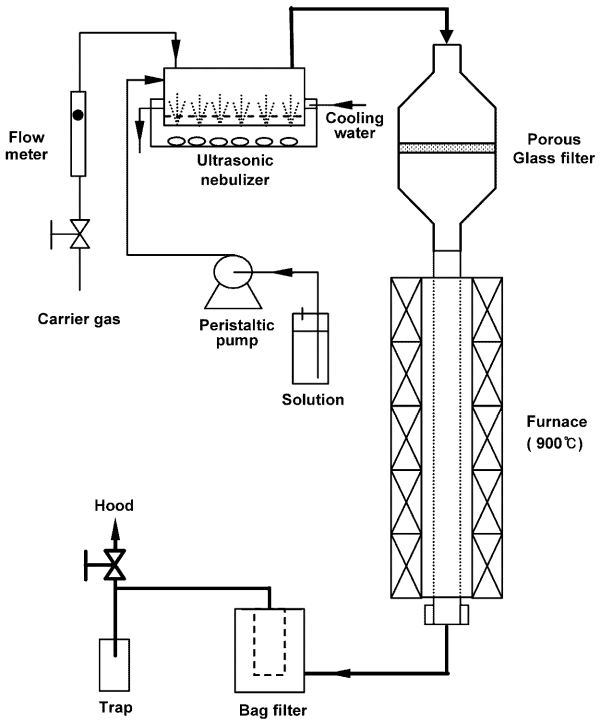
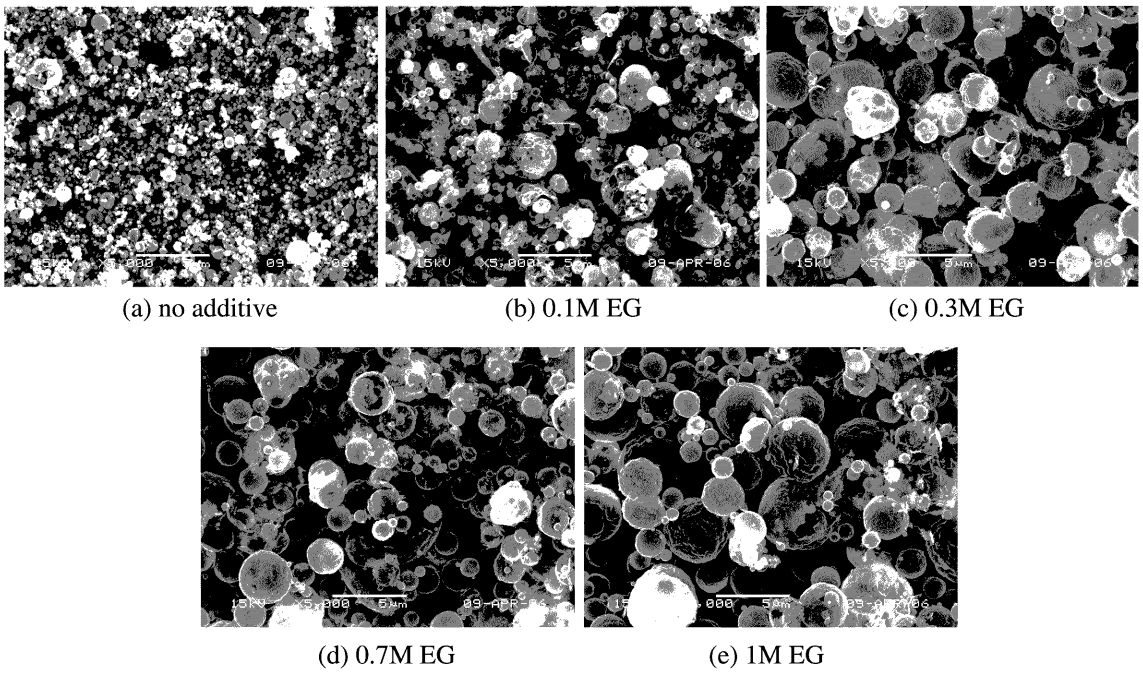


Fig. 1. The schematic diagram of the spray pyrolysis process.

합성된 Co_3O_4 분말의 결정성은 X선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-RB)를 이용해 분석하였으며, 형상은 주사전자현미경 (SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 분무열분해법에 의하면 하나의 액적으로부터 건조와 열분해 과정을 거쳐 하나의 분말이 합성된다. 따라서 고농도의 분무용액으로부터 일반적인 분무열분해법에 의하면 나노 크기의 분말 소재 합성이 어렵다. 본 논문에서는 분무열분해 공정에 의해 나노 크기의 Co_3O_4 분말을 합성하기 위해 분무 용액에 에틸렌 글리콜을 첨가제로 적용하였다. 분무용액에 첨가된 에틸렌 글리콜이 FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 합성되는 Co_3O_4 분말의 특성에 미치는 영향을 보기 위해 에틸렌 글리콜의 농도 변화에 따라서 전구체 분말들을 합성하고



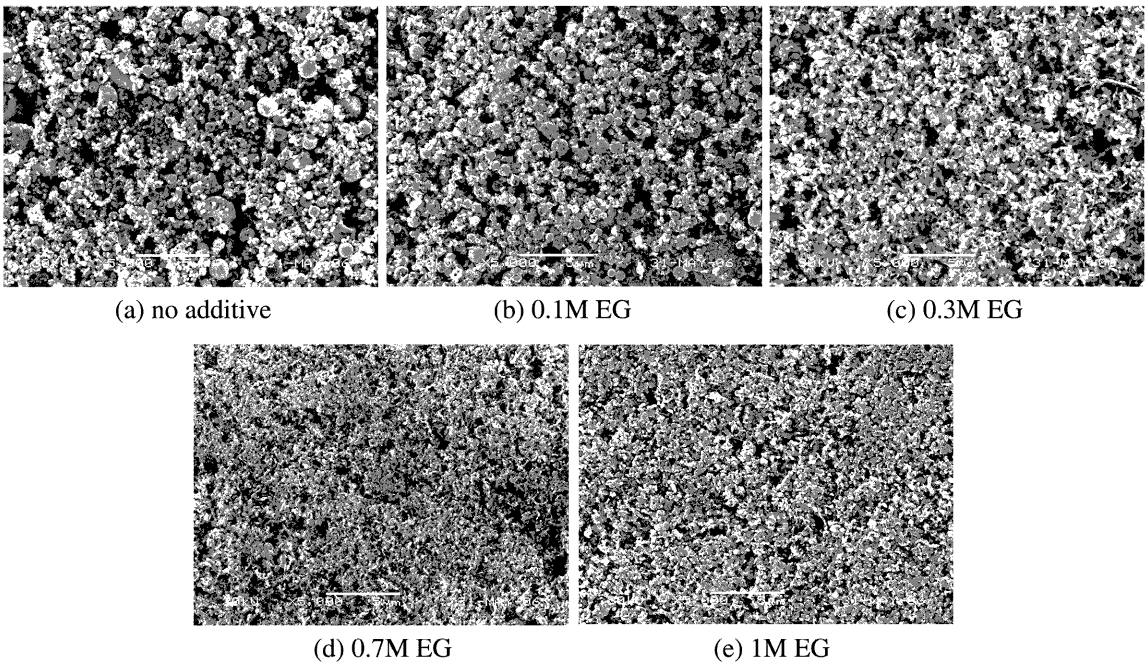
(a) no additive (b) 0.1M EG (c) 0.3M EG

(d) 0.7M EG (e) 1M EG

Fig. 2. SEM photographs of the as-prepared cobalt oxide particles obtained by spray pyrolysis from the spray solutions with and without ethylene glycol.

800°C에서 후열처리 과정을 거친 후에 분말들의 형태 변화를 관찰하였다. 반응기 온도 800°C에서 분무열분해법에 의해 합성된 분말들은 에틸렌 글리콜의 첨가 유무에 무관하게 XRD 분석에서 Co_3O_4 결정 구조를 가졌다. Fig. 2는 에틸렌 글리콜의 첨가 여부 및 첨가 농도가 FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 합성된 전구체 분말들의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 에틸렌 글리콜을 첨가하지 않은 분무용액으로 합성된 전구체 분말은 서브마이크론 크기의 미세한 크기를 가지면서 구형의 형상을 가지고 있다. 분무용액의 농도가 0.3 M로 고농도임에도 합성된 전구체 분말이 서브마이크론 크기로 미세한 이유는 FEAG 공정에서 발생된 액적의 평균 크기가 초음파 액적 발생 장치보다 미세하기 때문이다. 반면에 분무용액에 에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 합성된 전구체 분말들은 수 마이크론 크기를 가지면서 매우 다공성인 형태 특성을 가지고 있다. 에틸렌 글리콜의 첨가 농도가 증가할수록 합성된 전구체 분말들의 평균 크기 및 다공성이 증가하였다. 에틸렌 글리콜이 분무용액에 첨가된 경우에 있어서는 반응기 내부에서 액적의 건조 및 열분해 단계에서 발생하는 분해 가스들에 의해 전구체 분말들의 부풀림 현상이 발생하였다. 따라서 분무용액에 첨가되는 에틸렌 글리콜의 농도가 증가할수록 분해 가스가 많이 발생하여 합성되는 전구체 분말들의 평균 크기 및 다공성이 증가하였다.

Fig. 3은 FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 합성된 전구체 분말들의 800°C 하에서의 후열처리 후의 형태 특성 변화를 나타낸다. 에틸렌 글리콜을 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 Co_3O_4 분말은 후열처리 후에도 구형 형상을 유지하고 있다. 반면에 에틸렌 글리콜을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 Co_3O_4 분말들은 에틸렌 글리콜의 농도에 따라 형태 특성이 많은 영향을 받았다. 에틸렌 글리콜의 첨가 농도가 0.1 M 일 때 얻어진 분말은 전체적으로 구형의 형상을 유지하고 있다. 에틸렌 글리콜의 첨가 농도가 증가할수록 합성된 Co_3O_4 분말들의 구형 형태가 사라지고 나노 크기의 분말들이 얻어졌다. 에티렌 글리콜의 첨가 농도가 0.7 M 일 때 합성된 Co_3O_4 분말이 가장 미세한 크기를 가졌으며, 그 이상의 첨가 농도에서는 분말의 평균 크기가 증가하였다. 분무용액에 첨가되는 에틸렌 글리콜의 농도 변화에 따라 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들의 형태 특성이 서로 다르기 때문에 후열처리 후에 합성된 Co_3O_4 분말들의 형태 변화를 초래하였다. 최적 농도의 에틸렌 글리콜을 첨가한 분무용액으로부터 FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 얻어진 전구체 분말들은 수 마이크론 크기의 다공성인 형태 특성을 가지고 있다. 이들 전구체 분말 내부에는 에틸렌 글리콜의 미 분해에 의한 탄소 성분들이 많이 포함되어있다. 전구체 분말의 후열처리 과정에서 이러한 미 반응의 탄소 성분들의 분해에 의한 제거가 이루어지면서 분말들의 다공성이 증대되며 마이크론 크기를 이루는 일차 입자들간의 결속력이 감소하게 된다. 또한 후열처리 과정에서 결정화 과정을 거치면서 일차 입자들간의 분리가 일어나 나노 크기의 분말이



(a) no additive (b) 0.1M EG (c) 0.3M EG

(d) 0.7M EG (e) 1M EG

Fig. 3. SEM photographs of the post-treated cobalt oxide particles obtained by spray pyrolysis from the spray solutions with and without ethylene glycol.

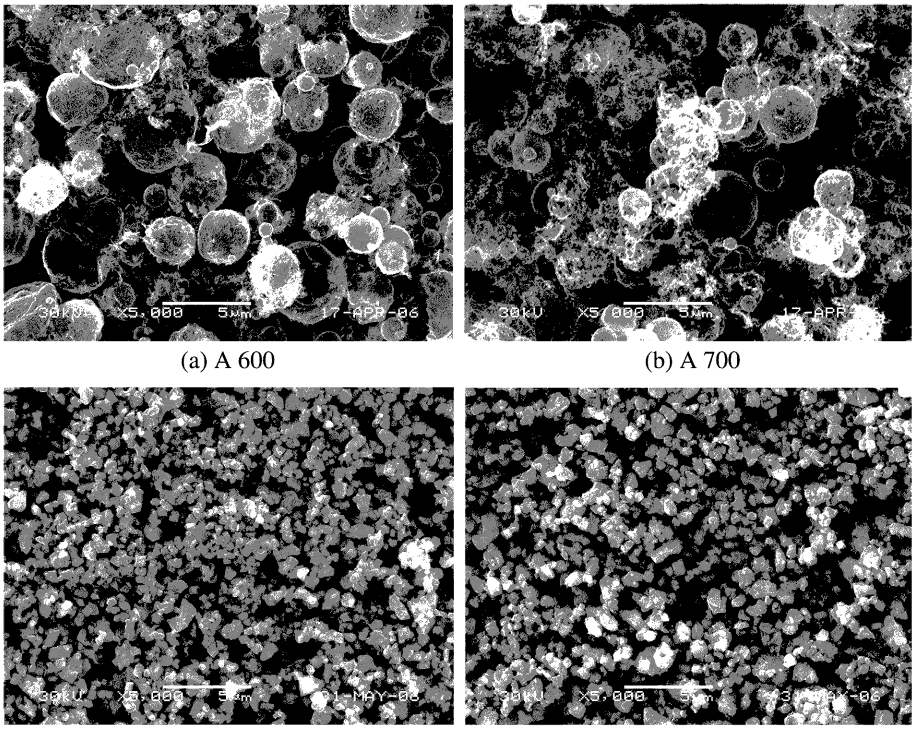
얻어지게 된다. 에틸렌 글리콜의 첨가 농도가 0.7 M 일 때 후열처리 과정을 통해 합성된 Co_3O_4 분말의 평균 크기는 180 nm이며 매우 좁은 입도 분포를 가지고 있다. FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 합성된 초미세 Co_3O_4 분말은 밀링 과정을 거치지 않고 얻어졌기 때문에 순도 및 입도 분포 특성에서 많은 장점을 가진다.

FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의해 나노 크기의 Co_3O_4 분말이 형성되는 과정을 관찰하기 위해 0.7 M의 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 얻어진 전구체 분말들의 후열처리 온도를 600°C에서 1000°C까지 변화시켰다. Fig. 4에서 후열처리 온도 600°C에서 얻어진 Co_3O_4 분말은 수마이크론 크기를 유지하면서 다공성인 특성을 가지고 있다. 후열처리 전의 전구체 분말과 비교했을 때 후열처리 과정을 거친 분말은 탄소 성분의 제거 및 결정화 과정을 거치면서 다공성이 증가하였다. 후열처리 온도 700°C에서도 전구체 분말의 구형 형상은 유지되었으며 일부 분말들에서 나노 크기의 입자들로 분해가 일어나기 시작했다. Figs. 3 및 4에서 후열처리 온도 800°C에서는 비응집성의 나노 크기의 Co_3O_4 분말들이 얻어진 반면에 후열처리 온도 900°C 이상에서는 분말들의 급격한 크기 성장이 일어났다. 후열처리 온도 900°C 및 1000°C에서 합성된 Co_3O_4 분말들은 성장에 의해 서브마이크론 크기를 가지면서도 균일한 형태 및 매우 좁은 입도 분포를 가지고 있다. 따라서 FEAG 공정을 적용한 분무열분해법에 의한 Co_3O_4 분말 합성에 있어서 후열처리 온도 변화를 통해 수십 나노미터에서 마이크론 크기까지 분말들의 크기 제어를 할 수 있다.

Fig. 5는 후열처리 온도 변화에 따라 합성된 Co_3O_4 분말들의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 0.7 M의 에틸렌 글리콜이 첨가된 분무용액으로부터 얻어진 전구체 분말도 반응기 내부에서의 짧은 체류시간이지만 Co_3O_4 분말의 결정 구조를 보여주고 있다. 합성된 분말들의 결정자 크기를 XRD 피크들의 반가폭을 측정하여 Scherrer 식에 의해 계산하였다. 분무열분해법에 의해 반응기 온도 800°C에서 합성된 전구체 분말의 결정자 크기는 24 nm였으며, 후열처리 온도가 600°C에서 1000°C로 증가 할 때 합성된 Co_3O_4 분말의 결정자 크기는 32 nm에서 48 nm까지 증가하였다.

4. 결 론

분무열분해 공정에 의해 합성되는 분말들의 특성은 액적 발생 장치의 특성에 많이 의존한다. 본 논문에서는 새로운 액적 발생장치인 FEAG 공정을 적용한 분무열분해 공정에 의해 나노 크기의 코발트 산화물 분말들을 합성하였다. FEAG 공정은 저압하에서 액적들이 발생되기 때문에 저압 분무열분해 공정에 의해 코발트 산화물 분말들을 합성하였다. 또한 나노 크기의 코발트 산화물 분말들을 얻기 위해 분무용액에 유기 첨가물로서 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 분무용액에 첨가된 에틸렌 글리콜은 액적의 건조 및 분해 단계에서 다량의 가스를 방출 시킨다. 이러한 방출되는 다량의 가스는 분무열분해 공정



(a) A 600 (b) A 700

(c) A 900 (d) A 1000

Fig. 4. SEM photographs of the post-treated cobalt oxide particles at various post-treatment temperatures.

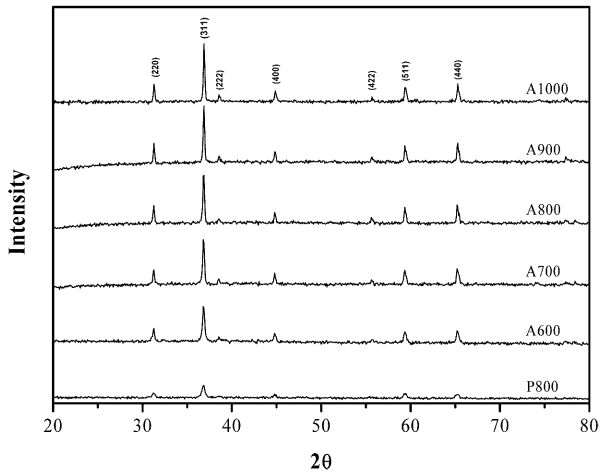


Fig. 5. XRD spectra of the post-treated cobalt oxide particles at various post-treatment temperatures. (P: preparation Temp., A: post-treatment Temp.)

에 의해 얻어지는 전구체 분말들의 크기 및 다공성을 증가시킨다. 이러한 다공성의 전구체 분말들은 후열처리 후에 균일한 형태의 나노 크기 코발트 산화물 분말들을 형성했다. 유기 첨가물을 적용한 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 나노 크기의 분말을 대량으로 제조하는 공정은 다양한 나노 소재의 합성에 적용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. E. M. Logothetis, K. Park, A. H. Meitzler and K. R. Laud, Appl. Phys. Lett., **26**, 209 (1975).
2. H. Kim, D. W. Park, H. C. Woo and J. S. Chung, Appl. Catal. B, **19**, 233 (1998).
3. E. Antolini, Mater. Res. Bull., **32**, 9 (1997).
4. W. Estrada, M. C. A. Fantini, S. C. de Castro, C. N. Polo da Fonseca and A. Gorenstein, J. Appl. Phys., **74**, 5835 (1993).
5. Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie and Y. Qian, Mater. Chem. Phys., **74**, 234 (2002).
6. G. Furlanetto and L. Formaro, J. Colloid Interf. Sci., **170**, 169 (1995).
7. Z. Yuan, F. Huang, C. Feng, J. Sun and Y. Zhou, Mater. Chem. Phys., **79**, 1 (2003).
8. T. Nakamura and A. Kajiyama, Solid State Ionics, **123**, 95 (1999).
9. H. Yang, Y. Hu, X. Zhang and G. Qiu, Mater. Lett., **58**, 387 (2004).
10. J. Jiu, Y. Ge, X. Li and L. Nie, Mater. Lett., **54**, 260 (2002).
11. Y. C. Kang and S. B. Park, J. Mater. Sci. Lett., **16**, 131 (1997).
12. B. Xia, I. W. Lenggoro and K. Okuyama, Adv. Mater., **13**, 1744 (2001).
13. H. S. Kang, J. R. Sohn, Y. C. Kang, K. Y. Jung and S. B. Park, J. Alloys & Compd., **398**, 240 (2005).
14. J. R. Sohn, Y. C. Kang and H. D. Park, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 3006 (2002).
15. Y. C. Kang and S. B. Park, J. Aerosol Sci., **26**, 1131 (1995).