

## 초임계수를 이용한 금속산화물 미세입자 제조

이 주 현<sup>†</sup> · 박 영 우

한국과학기술연구원 전지·연료전지 연구센터  
(1998년 11월 5일 접수, 1998년 11월 26일 채택)

### Production of Fine Metal Oxide Particles in Supercritical Water

Joo-Heon Lee<sup>†</sup> and Young-Woo Park

Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 5, 1998; accepted November 26, 1998)

**요약:** 초임계수를 이용한 금속산화물의 미세입자 제조에 대하여 연구하였다. 금속염 수용액으로는 cobalt nitrate solution과 manganese nitrate solution을 sample solution으로 선택하여 코발트산화물과 망간산화물 입자를 제조하였다. 얻어진 결과로부터 초임계수를 이용한 금속산화물 미세입자의 제조가 가능함을 확인할 수 있었으며, 초임계수 하에서는 매우 빠른 dehydration반응이 일어남을 관찰할 수 있었다. 짧은 반응시간 (30~100 초)에도 불구하고 미세입자 (0.5~2  $\mu\text{m}$ )가 생성되었으며, 초임계수 공정에서는 mixer의 온도가 입자의 크기 및 분포에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 반응온도 조절을 통하여 입자의 크기를 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** The production of fine metal oxide particles in supercritical water has been studied. Cobalt nitrate solution and manganese nitrate solution have been selected as model solutions for metal salt aqueous solution and the particles of cobalt oxide and manganese oxide have been produced. It was observed that the production of fine metal oxide particles in supercritical water was feasible and the dehydration rate was remarkably high in supercritical water. In spite of a short residence time (30~100 seconds), fine particles (0.5~2  $\mu\text{m}$ ) have been produced. In the supercritical water process, the temperature of mixer had a significant effect on particle size and size distribution. It was observed that a change in reaction temperature resulted in the control of particle size.

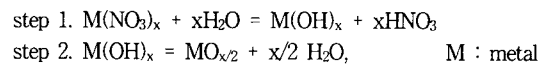
**Key words:** Supercritical Water, Fine Metal Oxide, Particle, Dehydration

## 1. 서 론

금속산화물의 미세입자로 구성된 분말(powder)은 촉매, 세라믹, 코팅, 그리고 전자부품등 많은 분야에서 매우 유용하게 사용된다. 이러한 분야에서 사용되는 미세입자들은 크기분포가 좁아야 하고 일정한 형태 및 결정구조를 가져야 한다. 이러한 입자들을 제조하는 방법에는 chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD), 침전법, 고상법, 졸-겔(sol-gel)법, hydrothermal treatment법, rapid expansion of a supercritical solution (RESS), 등 여러 가지가 알려져 있지만[1-5], 입자의 성질에 큰 영향을 미치는 입자의 크기, 형태 및 결정구조를 조절하는 것은 아직도 매우 어려운 일이다.

본 연구에서는 금속산화물 미세입자를 제조하기 위하여 기존의 방법과는 전혀 다른 초임계수(supercritical water)를 이용하는 방법이 연구되었다. 초임계수는 온도와 압력이 임계점 ( $T_c = 374.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 221.1\text{ bar}$ )이상인 상태의 물을 의미한다. 이러한 초임계수는 온도와 압력의 작은 변화에도 밀도와 점도가 크게 변하고, 무기물의 용해도와 유전상수(dielectric constant)가 매우 낮다는 특성 때문에 hydrolysis나 aging time, 등 반응조건을 조절하는 데 이점이 있으리라고 생각된다. 초임계수 하에서 금속염 수용액을 이용하여

금속산화물의 미세입자를 제조시, 반응 메카니즘은 아래와 같은 두 가지 단계로 예상된다.



첫 번째 단계는 금속염으로부터 metal (hydrous) oxide를 생성시키는 hydrolysis단계이고, 두 번째 단계는 생성된 metal (hydrous) oxide로부터 금속산화물을 생성시키는 dehydration단계이다. 이 dehydration 반응은 hydrous oxide 입자의 외부표면으로부터 진행된다. 널리 알려진 졸-겔법이나 가열속도가 느린 hydrothermal treatment법에서는 dehydration반응이 상대적으로 큰 hydrous oxide 입자가 생성된 후에 일어나므로 상대적으로 큰 금속산화물 입자들이 생성된다. 그런데 초임계수 공정에서는 dehydration 반응이 반응조건을 조절에 따라 hydrolysis 반응이 끝나기 전에 또한 큰 hydrous oxide 입자가 생성되기 전에 일어나리라 생각된다. 그러므로 매우 빠른 반응속도가 예상되고 생성된 입자의 크기가 거의 일정하리라고 예상된다. 초임계수 공정의 또 다른 이점은 기존의 hydrothermal treatment법과는 달리 연속공정이 가능하다는 것이다.

본 연구의 목적은 초임계수를 이용하여 금속산화물 미세입자를 제조하고, 제조된 입자의 크기 및 분포를 조사하여 초임계수를 이용한 제조공정의 가능성을 조사하는 데 있다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: jh-lee@kistmail.kist.re.kr)

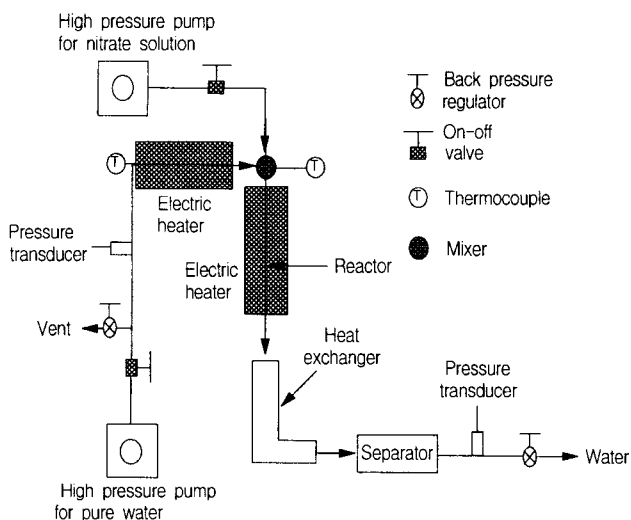


Figure 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

## 2. 실험

금속산화물 미세입자를 제조하는 데 사용된 실험장치의 공정도는 Figure 1에 나타난 바와 같다. 증류수를 고압펌프 (Nihon Seimitsu Kagaku Co., Ltd., NP-AX-15)를 사용하여 고압을 유지하는 시스템에 주입하고 전기로에 의해 가열되는 예열기로 고온으로 가열하여 초임계 상태에 도달하도록 한 다음, 이 고온의 초임계수를 또다른 고압펌프 (Gilson사, 305 pump)를 사용하여 시스템에 주입된 금속염 수용액과 mixer에서 혼합하였다. 이와 같은 mixing에 의하여 금속염 수용액의 온도는 급격히 상승하게 되었다. 혼합된 수용액은 즉시 전기로에 의하여 가열되는 반응기 (HIP사, stainless-steel tube, 1.0 inch 외경, 0.437 inch 내경, 길이 400 mm)로 주입되었으며, 반응기안에서 초임계수의 특성에 의하여 hydrolysis와 dehydration 반응이 매우 빠르게 진행되어 금속산화물 미립자가 생성된다. 반응기에서 배출되는 생성된 미립자를 포함하는 고온·고압의 생성물은 열교환기를 통하여 상온, 고압의 slurry로 변환되었고, 이 slurry는 separator에서 미립자와 고압의 물로 분리되도록 하였다. 분리된 고압의 물은 back pressure regulator (Tescom사, 54-2162-24-002)를 통하여 시스템에서 배출되어 상온, 상압의 물로 변환되었다. 이 때 예열기, mixer, 반응기에서의 온도를 측정하기 위하여 inconel로 싸여진 K-type thermocouple이 사용되었고, system의 압력은 pressure transducer (type: AH-50, max: 500 kg/cm<sup>2</sup>)로 측정되었다.

Sample 금속염 수용액으로는 cobalt nitrate solution과 manganese nitrate solution이 선택되었고, 사용된 수용액의 농도는 0.025 mol/L였다. 사용된 cobalt와 manganese nitrate는 일본 Junsei Chemical Co., Ltd. 제품으로 일급시약이며 순도는 97% 이상이었다. 반응시간은 약 30~100 초가 적용되었다.

Separator에서 포집된 입자는 주사전자현미경으로 크기 및 형상을 관찰하였고, X-ray diffraction을 통하여 제조된 입자의 결정구조를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 금속염 수용액은 고온의 초임계수와 혼합되어 순간적인 온도상승을 통하여 초임계 상태에 도달하게 된다. 이러한 급

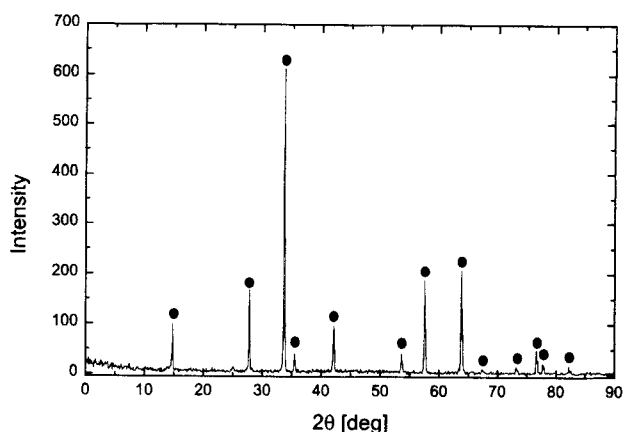
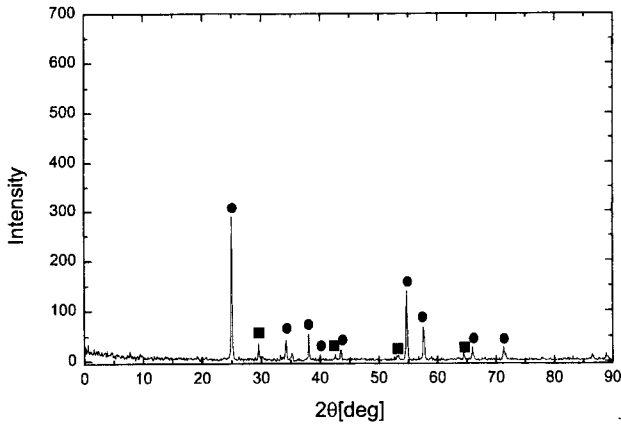


Figure 2. XRD result for particles from cobalt nitrate solution (reaction temperature and pressure: 400 °C and 340 bar, ●: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

격한 온도상승으로 인하여 빠른 hydrolysis반응이 일어나 미세한 hydrous oxide를 생성하고, 생성된 hydrous oxide의 dehydration 반응은 반응조건의 조절에 따라 금속염의 hydrolysis 반응이 끝나기 전에, 또는 큰 hydrous oxide 입자가 생성되기 전에 일어날 수 있다. 이와 같은 방법으로 hydrous oxide 입자의 크기를 조절하고 동시에 최종생성물인 금속산화물 입자의 크기를 조절할 수 있을 것으로 예상되었다. 그리고 반응속도가 매우 빠를 것으로 예상되어 mixer의 온도변화가 생성되는 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 mixer의 온도를 변화시켰다. 만약 mixer의 온도가 반응기의 온도보다 높으면 생성된 입자가 반응온도에서 생성되었다고 볼 수 없기 때문에 실험에서 mixer의 온도는 반응온도보다 낮게 유지되었다. 모든 실험에서 초임계수와 금속염 수용액의 혼합비는 2.5:1로 유지되었고, 반응압력은 340 bar로 임계압력인 221.1 bar보다 매우 높게 유지되었는데 이것은 340 bar에서는 초임계수의 밀도가 상대적으로 높기 때문에 시간당 보다 많은 입자가 생성될 수 있으리라고 예상되었기 때문이다. 반응시간이 30~100초로 변화한 이유는 시간당 동일한 양의 수용액을 시스템에 주입시켰는데 온도의 변화에 따라 밀도가 변하기 때문에 반응기에서의 반응시간이 변했기 때문이다.

먼저 0.025 mol/L의 cobalt nitrate solution과 manganese nitrate solution을 각각 초임계수와 혼합시켜 온도를 순간적으로 350 °C로 상승시킨 후, 반응온도 400 °C를 유지하는 반응기로 유입시켜 생성물을 관찰하였다. 이때 압력은 340 bar를 유지하였고 반응시간은 100초였다. 두 가지 수용액으로부터 모두 입자가 제조되었다. 비교적 높은 온도와 압력에서 hydrous oxide sols의 dehydration반응에 의해서 금속산화물 입자를 제조하는 공정으로 널리 알려진 hydrothermal treatment법에서는 반응시간이 대략 수시간 이상이다. 그러나 초임계수 공정에서는 반응시간 100초 이내에 금속산화물 입자가 생성되었으므로 hydrolysis와 dehydration 반응이 매우 빠르게 진행된다는 것을 결론지을 수 있다.

제조된 입자의 XRD 분석결과를 Figure 2와 3에 나타내었다. Figure 2에서 보여지는 바와 같이 cobalt nitrate solution으로부터는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 입자만이 생성되었고, 다른 형태의 코발트 산화물은 발견되지 않았다. Figure 3에 나타난 결과는 manganese nitrate solution으로부터 생성된 입자의 분석결과를 나타낸다. 망간산화물은 코발트산화물과는 달리 여러 가지 종류의 산화물이 존재하나, 생성된 입자는 주로 β-MnO<sub>2</sub> 입자이고 미량의 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 포



**Figure 3.** XRD result for particles from manganese nitrate solution (reaction temperature and pressure: 400 °C and 340 bar, ●:  $\beta$ - $MnO_2$ , ■:  $Mn_2O_3$ ).



**Figure 4.** SEM photograph for cobalt oxide at the mixer temperature of 350 °C (reaction temperature and pressure: 400 °C and 340 bar).

함되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 초임계수를 이용하여 금속산화물 입자를 제조하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

다음은 생성된 입자를 주사전자현미경으로 측정된 결과를 Figure 4와 5에 나타내었다. Figure 4에서 보여지는 코발트산화물 입자의 크기는 대략 20~30  $\mu m$ 이고, Figure 5의 망간산화물의 크기는 50~100  $\mu m$  정도로 보여진다. 두 가지 입자 모두 크기분포가 넓게 퍼져 있고 입자의 형태도 일정하지 않으며 또한 작은 입자들이 뭉쳐서 큰 입자를 이루는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 입자가 일정하지 않고 여러 가지 크기로 생성된 것은 mixer의 온도가 350 °C로 물의 임계온도보다 낮았는데 이러한 온도에서는 hydrolysis 반응이 dehydration 반응보다 더욱 빠르게 일어났기 때문이라고 생각된다. 또한, 이러한 조건에서는 hydrolysis 반응은 매우 빠르게 일어나므로 반응물이 mixer에서 반응기로 주입되어 dehydration 반응이 빠르게 일어나는 반응온도까지 상승하는 동안에 상대적으로 큰 hydrous oxide 입자가 생성되어, 큰 금속산화물 입자가 생성되었으리라고 생각된다.

이러한 mixer의 온도가 생성된 입자의 크기에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도와 압력은 400 °C와 340 bar로 하고 mixer의 온도만 390 °C로 물의 임계온도보다 약간 높게 하여 cobalt



**Figure 5.** SEM photograph for manganese oxide at the mixer temperature of 350 °C (reaction temperature and pressure: 400 °C and 340 bar).



**Figure 6.** SEM photograph for cobalt oxide at the mixer temperature of 390 °C (reaction temperature and pressure: 400 °C and 340 bar).

nitrate solution으로부터 입자를 제조하였다. 생성된 코발트 산화물 입자를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보여지는 입자의 크기는 대략 3~6  $\mu m$  정도이고, Figure 4에서 보여지는 입자보다는 균일한 크기분포를 나타내었다. 같은 반응온도와 압력하에서 만들어진 입자가 이처럼 크기와 분포도가 다른 것은 mixer에서의 온도차이에 기인한다고 생각된다. 본 실험에서는 큰 hydrous oxide 입자의 생성을 억제하기 위하여 금속염 수용액은 mixer안에서 초임계수와 혼합되면서 순간적인 온도 상승을 이루어내고 혼합된 용액은 즉시 반응기 안으로 들어간다. 그러나 얻어진 결과에서 알 수 있듯이 mixer에서 혼합된 수용액의 온도가 물의 임계온도보다 낮으면 hydrolysis 반응은 빠르게 일어나고 hydrous oxide 입자의 외부표면으로부터 진행되는 dehydration반응의 반응속도는 낮아서 큰 hydrous oxide 입자가 생성되어, 결과적으로 큰 금속산화물 입자가 생성된다. 그러므로 이러한 결과로부터 초임계수를 이용한 금속산화물 입자의 제조에서는 큰 입자의 생성을 억제하기 위해서는 mixer안에서의 온도조절이 매우 중요하다라는 것을 알 수 있다.

반응온도와 압력은 430 °C와 340 bar로 하고 mixer의 온도를 415 °C로 물의 임계온도보다 약 40 °C 정도 높게 하여 cobalt nitrate solution으로부터 입자를 제조하였다. 생성된 코발트 산화물



Figure 7. SEM photograph for cobalt oxide at the mixer temperature of 415 °C (reaction temperature and pressure: 430 °C and 340 bar).

입자를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 생성된 입자의 크기는 대략 0.5~2  $\mu\text{m}$  정도로 Figure 4와 6에서 각각 관찰된 입자의 크기 20~30  $\mu\text{m}$ 와 3~6  $\mu\text{m}$ 보다 훨씬 작고, 입자의 크기분포도 보다 일정함을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 초임계수를 이용한 공정에서는 반응온도가 높을 때 입자의 크기가 적어짐을 알 수 있었고, 이와 같은 특성으로 인해 반응온도의 조절을 통하여 입자의 크기조절이 가능함을 알 수 있었다. 초임계수 공정에서는 반응조건중 반응온도 외에도 반응압력, 반응물 농도, precursor의 종류 등 여러 가지 parameter들이 반응에 영향을 미쳐 입자의 크기를 변환시킬 수도 있으리라고 예상된다. 그러나

본 연구에서는 여러 가지 반응조건중 반응온도와 mixer의 온도 변화에 따른 입자의 크기 변화만이 조사되었으므로 다른 parameter들의 영향을 규명하기 위해서는 앞으로 지속적인 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

초임계수 하에서 금속염으로부터 금속산화물 미세입자의 제조공정에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

초임계수를 이용한 금속산화물 미세입자의 제조가 가능하였으며, 초임계수 하에서는 매우 빠른 hydrolysis와 dehydration 반응이 이루어졌다. 짧은 반응시간 (30~100 초)에도 불구하고 미세입자가 생성되었고, 초임계수 공정에서는 mixer의 온도가 입자의 크기 및 분포에 큰 영향을 미쳤으며, 반응온도의 조절을 통하여 생성되는 금속산화물 입자의 크기를 제어하는 것이 가능하였다.

#### 참 고 문 헌

1. N. A. Kotov, F. C. Meldrum and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8827(1994).
2. K. P. Kumar, J. Kumar and K. Keizer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1396(1994).
3. D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Petersen and R. D. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2296(1987a).
4. D. W. Matson, R. C. Petersen and R. D. Smith, *J. Mat. Sci.*, **22**, 1919(1987b).
5. G. R. Shaub, J. F. Brennecke and M. J. McCreedy, *J. Super. Fluids*, **8**, 318(1995).