

## 분무열분해법에 의한 구리염화물 용액으로부터 CuO 분말 제조에 관한 연구

유 재 근 · 박 회 범<sup>†</sup>

호서대학교 신소재공학전공

### A study on the Manufacture of the CuO Powder from Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process

Jae-Keun Yu and Hee-Beom Park<sup>†</sup>

Department of New Materials Engineering, Hoseo University

(2001년 9월 28일 받음, 2002년 1월 5일 최종수정본 받음)

**Abstract** In this study copper chloride(CuCl<sub>2</sub>) solution was used as raw material to produce the fine copper oxide powder which has less than 1  $\mu\text{m}$  average particle size and has uniform particle size distribution by spray pyrolysis process. In the present study, the effects of reaction temperature, the injection speed of solution and air, the nozzle tip size and the concentration of raw material solution on the properties of produced powder were studied.

The structure of the powder became much more compact with increasing the reaction temperature regardless of copper concentration of the raw material solution. The particle size of the powder increased accordingly with increasing the reaction temperature in case of 30 g/ℓ copper concentration of the solution.

The particle size of the powder increased accordingly, and the surface structure of the powder became more porous with increasing the copper concentration of the raw material solution. When copper concentration in raw material solution was more than 100 g/ℓ, all produced powder was CuCl regardless of reaction temperatures. When copper concentration in solution was below 30 g/ℓ and reaction temperature was higher than 900°C, CuO was the main phase.

The surface of the powder tended to become porous with increasing the injection speed of solution. Particle size was increased and the surface of the powder showed severely disrupted state with increasing the nozzle tip size. The particle size was decreased and the particle size distribution was more uniform with increasing the air pressure through the nozzle.

**Key words** : particle size, spray pyrolysis, raw material solution, CuCl, CuO

### 1. 서 론

최근 산업의 급속한 발전에 따라 고순도, 초미립 금속산화물 분말의 수요가 크게 확대되고 있는 추세이다. 현재까지 대부분의 원료분말은 주로 전식법 및 습식법에 의해 단일 산화물 또는 복합산화물 형태로 제조되고 있다. 일반적으로 고상반응법은 제조 공정상의 경제성으로 인하여 Mn-Zn ferrite, Ni-Zn ferrite 및 기타 자성재료들의 제조에 널리 이용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 이 방법은 혼합 등의 모든 과정이 고체 상태에서 이루어지기 때문에 정밀하고, 불순물들의 함량이 엄격히 제한되는 고기능성 부품의 제조에는 기술적 한계가 있다. 한편 공침법으로 대표되는 습식법<sup>3)</sup>은 고순도의 미립자 생성이 가능하다는 특징이 있지만, 제조 공정단계가 많아 제조 비용이 고가이며 또한 생성물이 일반적으로 수산화물 형태이므로 산화물을 제조하기 위해서는 별도의 하소처리가 필요하기 때문에 입도조절이 곤란한 단

점이 있다.

한편 분무열분해법<sup>4~8)</sup>은 고상분말들의 혼합, 하소 및 분쇄 과정들의 생략이 가능하여 비교적 공정이 간단하며, 불순물 혼입이 감소될 뿐만 아니라 열분해조건의 변화에 의해 입체특성의 제어가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 이 방법은 입자들의 평균직경이 약 1  $\mu\text{m}$  이하의 치밀하고 형상이 일정한 분말들의 직접 제조가 가능하기 때문에 고기능성 금속산화물 분말의 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다. 현재 일본의 Simarec, 독일의 Merck 및 미국의 SSC 회사 등에서는 분무열분해법에 의해 제조된 고기능성 세라믹스 분말들을 판매하고 있다. 또한 최근에는 분무열분해법에 의한 초미립 금속산화물 분말의 제조에 관한 연구가 더욱 활발하게 이루어지고 있으며 응용 범위도 급속하게 확대되고 있는 상황이다. 반면 국내의 경우 분무 열분해법에 의한 금속산화물 분말 제조는 열연강관의 표면을 염산으로 산세처리하는 과정에서 발생하는 폐산을 원료용액으로 사용

<sup>†</sup> E-mail: jkyou@office.hoseo.ac.kr

하여 산화철을 제조하는 공정에 응용되고 있다. 반면 산화철을 제외한 다른 종류의 분말제조에는 분무열분해법이 전혀 적용되고 있지 못하며 이에 대한 연구도 Fe-Mn 계<sup>9)</sup>를 제외하고는 거의 전무한 상황이다.

한편 PCB 제조공정에서 다량 발생하는 폐구리염화물 용액을 원료로 사용하여 공침법에 의해 CuO 분말을 제조하는 공정들이 상용화까지 되어 있지만 이 방법은 공침반응 후의 추가 열처리 공정 때문에 미립의 입도조절이 곤란하여 soft ferrite 등의 고기능성 자성재료의 원료분말 제조방법으로는 부적당하다. 이에 따라 외국에서는 분무열분해법에 의해 미립의 고기능성 CuO 분말을 제조하는 연구들을 수행하고 있지만, 국내의 경우는 분무열분해 장치의 제조를 위한 고비용의 소요 및 분무열분해 공정에 대한 연구기반의 부족 등으로 인하여 효과적인 연구가 전혀 이루어지지 못하는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 구리염화물 용액을 원료로 사용하여 분무열분해법에 의해 평균입도 1 μm 이하의 입도분포가 균일하고 치밀한 조적을 나타내는 초미립 구리산화물 분말 제조에 영향을 미치는 반응온도, 원료용액의 유입 속도, 공기의 유입속도, 노즐 입구의 직경 및 원료용액 농도 등의 반응인자들의 영향을 연구하고, 이에 대한 최적의 반응조건을 확립하는데 그 목적이 있다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 구리염화물 용액은 정해진 조성이 되도록 해당되는 양의 Cu 성분을 증류수에 용해시켜 제조하였다. 이 제조된 용액은 여과지(5A)로 2회 여과시킨 후 최종 분무열분해를 위한 원료용액으로 사용하였다. 사용된 Cu 성분의 원료는 99% 순도의 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O이었다. 또한 본 연구에서는 최종 제조된 원료용액 내의 Cu 농도가 400, 100, 30, 15 및 5 g/l 가 되도록 다양하게 조절하였다.

본 연구에서는 구리염화물 용액을 원료로 하여 분무열분해 공정에 의해 입자형상 및 입도분포 등의 특성이 균일한 초미립의 분말을 형성시키기 위하여 분무열분해 장치를 직접 설계 및 제작하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 원료용액을 미립화시킨 후 반응로 내로 분무시킬 수 있으며, 반응로 내부는 균일한 열분포를 이루어 열분해반응이 완전하게 진행될 뿐만 아니라, 생성된 분말을 cyclone 및 bag filter의 포집장치에서 효율적으로 포집할 수 있으며, 유해 생성가스를 청정시킬 수 있는 장치까지 포함하는 분무열분해로 system을 제작하였다.

본 연구에서는 원료용액 내의 구리 농도가 5~400g/l 인 구리염화물 용액을 2~20 ml/min의 유속으로 노즐의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, 0.1~3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축된 공기를 노즐의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킨 후 800~1100℃로 유지된 반응로 내에서 열분해 시킴으로써 각각의 반응조건에 따른 다양한 특성을 나타내는 초미립의 분체를 제조하였다.

위에서 언급한 반응인자들의 변화에 따라 생성된 각각의 생성분말들의 특성 변화는 SEM 및 TEM에 의한 입도 및

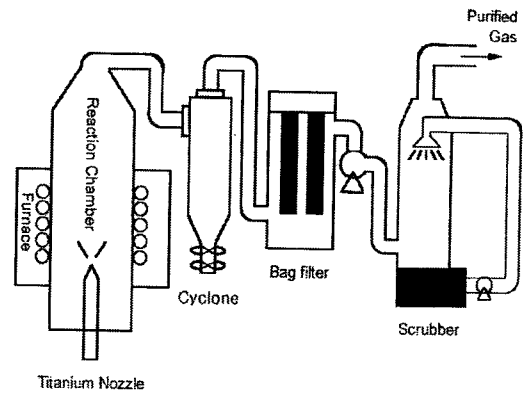


Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system.

입자형태 분석, XRD에 의한 생성물들의 상 분석을 통하여 파악하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 원료용액의 분무열분해 과정에 의해 생성되는 분말의 물리적, 화학적 특성에 미치는 반응온도, 원료용액의 유입속도, 분위기 기체(공기)의 유입속도, 노즐 입구의 직경 및 원료용액 농도 등의 반응인자들의 영향을 파악하였다.

#### 3.1. 분말특성에 미치는 반응온도의 영향

Fig. 2는 원료용액 내의 Cu 농도를 포화농도에 가까운 400 g/l로 유지하는 경우 반응온도가 800~1100℃로 변화함에 따라 나타나는 입자들의 형상변화를 주사전자현미경(SEM)에 의해 나타낸 결과이다. 또한 Fig. 3에는 형성된 분말들에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타내었다. 반응온도의 증가에 따라 외관상으로는 분말들의 입도가 감소하면서 치밀한 조적을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 원료용액의 농도가 높은 경우에는 액적 내부의 용매가 표면의 생성물층을 원활하게 통과하지 못하게 되어 내부의 압력이 증가되며 결국 액적은 분열을 하게 된다. 분열된 액적은 열분해 반응에 의해 CuCl 분말을 형성하게 되며, 반응온도가 1100℃인 경우에는 생성된 CuCl 분말은 1~2초 이내의 짧은 시간 내에 치밀화 되면서 분말입도는 현저히 감소하게 된다. 반면 반응온도가 800℃인 경우에는 분열된 액적이 열분해 반응에 의해 미립의 CuCl 분말을 형성하게 되지만 반응온도가 낮고 반응로 내에서의 유지시간이 짧기 때문에 분말들이 치밀화되지 못하며 다공성의 비교적 입도가 큰 형태를 나타나게 된다. 따라서 Fig. 2에서는 외관상 반응온도의 증가에 따라 분말들의 입도는 감소하였지만 실제로는 반응온도의 증가에 따라 치밀한 조적을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한편 생성된 분말 입도는 0.5~1 μm로 미립의 구형에 가까운 형상을 나타내고 있었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 생성된 분말들의 상은 반응온도에 관계없이 CuCl이 주된 상을 이루고 있었으며 800℃ 및 900℃의 경우에는 CuO 및 CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 등의 상들이 일부 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 원료용액 내의 구리의 농도가 높은 본 반응조건에서는 용매의 농도가 상대

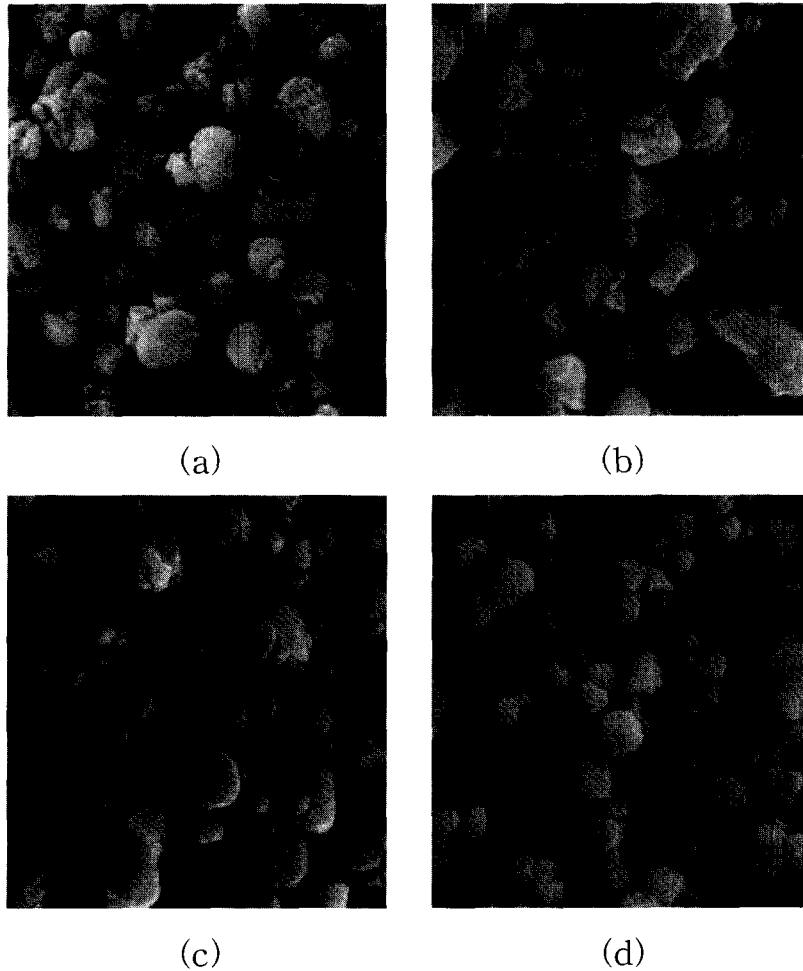


Fig. 2. SEM photographs of produced powder with reaction temperature at raw material solution of 400 g/l Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

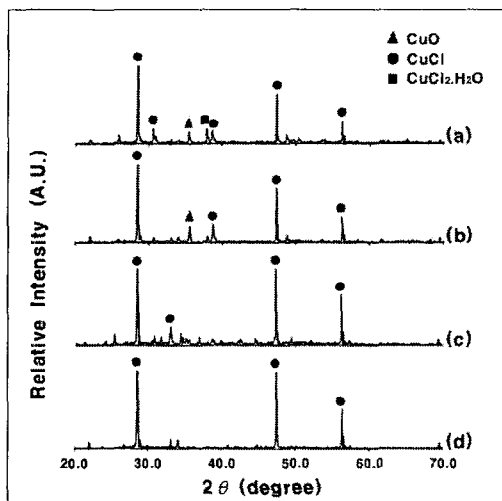


Fig. 3. XRD patterns of produced powder with reaction temperature at raw material solution of 400 g/l Cu. (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

적으로 낮아 열분해과정에서 충분한 산소 공급이 이루어지지 못하여 CuO 상이 거의 생성되지 못한 것에 기인하는 것

으로 사료된다. 반면 반응온도가 800°C 및 900°C로 낮은 경우에는 열분해과정에서 용매의 증발속도가 상대적으로 빠르지 않기 때문에 일부 CuO 상이 생성되었으며, 또한 낮은 반응온도로 인하여 미반응물질인  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  등도 일부 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 원료용액 내의 Cu 농도가 30 g/l 인 경우에 반응온도의 변화에 따른 생성 분말들의 입자 형상을 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 반응온도의 증가에 따라 생성된 분말들은 치밀한 단결정 형태의 조직을 나타내면서 입도도 현저히 증가함을 알 수 있었다. 원료용액의 농도가 낮은 경우에는 액적의 표면에서 과포화 현상이 나타나기 전에 액적 내부로부터의 용매의 효율적 증발이 이루어지기 때문에 액적은 분열되지 않게 되며 입도만이 계속 감소하면서 최종적으로 열분해 반응을 일으키게되어 생성된 분말들은 매우 치밀하면서 작은 입도를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 생성된 분말들의 입자형태는 구상과 침상이 혼재되어 있음을 나타내고 있었다. 또한 생성된 분말들의 입도는 800°C의 경우에는 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 로 매우 초미립의 형태를 나타내고 있었으며, 반응온도 1100°C의 경우에도 평균입도는 1  $\mu\text{m}$  이하를 나타내고 있었다. Fig. 5는 각각의 반응온도에서 형성

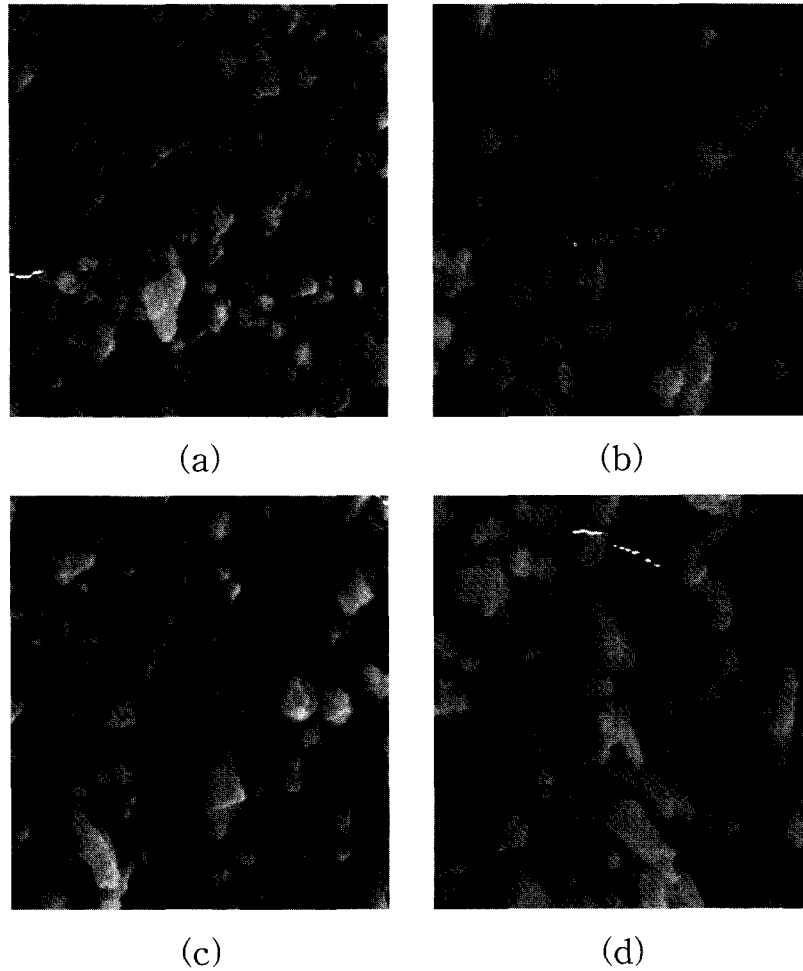


Fig. 4. SEM photographs of produced powder with reaction temperature at raw material solution of 30 g/l Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

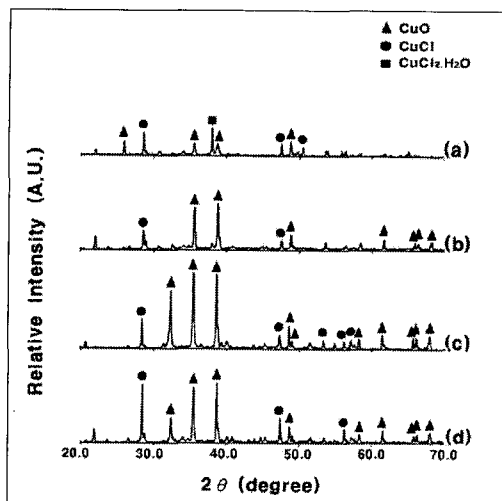


Fig. 5. XRD patterns of produced powder with reaction temperature at raw material solution of 30 g/l Cu. (a) 800°C (b) 900°C (c) 1000°C (d) 1100°C

된 분말들에 대한 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 반응온도 800°C 경우에는 CuO, CuCl 및 미반응 물질인

CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 상들이 공존하고 있었다. 이 결과는 원료용액 내의 낮은 구리농도로 인하여 CuO의 형성이 용이해지지만 낮은 반응온도로 인하여 CuO가 충분히 형성되지 못하고 CuCl 및 CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 상들도 생성된 것으로 사료된다. 반응온도 900°C 경우에는 반응온도의 증가에 따라 CuO의 형성은 현저히 증가되어 주된 상을 이루고 있으며 결정성도 증가하는 반면 CuCl의 비율은 상대적으로 감소하였음을 나타내고 있었다. 한편 반응온도 1000°C인 경우에는 일부 CuCl 상을 제외하고는 결정성이 뚜렷한 단결정 형태의 CuO 상이 대부분을 나타내고 있었다. 생성된 CuO 입자의 단결정 여부를 확인 하기 위하여 Fig. 6에는 임의의 한 입자에 대한 회절 형태를 나타내었다. 다른 입자들에서도 거의 같은 형태를 나타내고 있었으며 이 결과로부터 생성된 입자들은 치밀한 단결정 조직임을 확인할 수 있었다. 반면 반응온도 1100°C의 경우에는 주된 상은 CuO이지만 1000°C의 경우 보다 CuCl의 비율이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 매우 높은 반응온도로 인하여 열분해과정에서 용매의 급속한 증발로 인하여 충분한 산소공급이 이루어지지 못함에 기인한다고 사료된다. 따라서 본 반응조건의 경우 분무 열분해 공정에 의해 입도 1 μm이하의 순수한

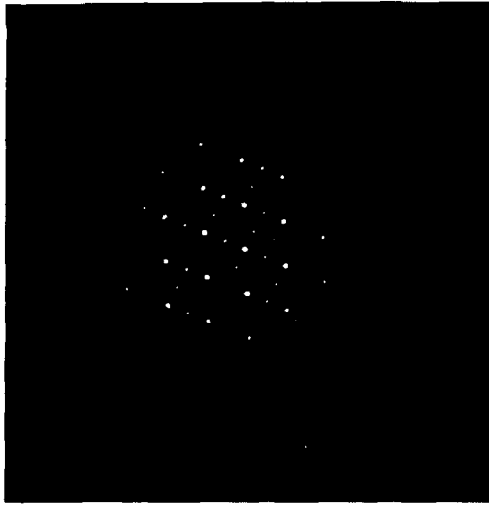


Fig. 6. Selected area diffraction pattern of a particle.

CuO 분말을 생성하기 위해서는 1000°C의 반응온도가 가장 적당함을 알 수 있었다.

### 3.2. 분말특성에 미치는 원료용액 내의 구리농도의 영향

Fig. 7은 반응온도 1000°C에서 원료용액의 농도변화에 따른 생성된 분말의 입자특성을 나타낸 결과이다. 이 결과는 용액의 농도가 증가할수록 생성된 분말들의 입도가 현저히 증가하고 있으며 입자 형상도 100 g/l 이상에서 크게 변화하고 있음을 나타내고 있었다. 즉 원료용액의 농도가 400 g/l로 포화농도에 가까운 경우에도 반응온도 1000°C에서는 1100°C의 경우와는 달리 액적의 분열현상은 액적 표면에서의 고상 생성물층이 액적 내부까지 상당히 진행된 후에 일어나기 때문에 액적의 열분해반응에 의해 최종적으로 생성된 분말들의 입도는 상당히 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 반면 용액 내의 Cu 농도가 감소할수록 액적의 표면 과포화 현상이 액적 표면을 통한 용매의 증발이 상당히 진행된 후에 나타나기 때문에 열분해반응이 완료된 후의 분말들의 입도도 상당히 감소하게 된다. 한편 Cu 농도가 100 g/l 이상인 경우에는 생성된 분말들의 형상은 구형에 가까웠으며, 평균입도는 0.3~1 μm로 매우 미립의 분말들이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 용액의 농도가 30 g/l 이하인 경우에는 분말들의 입자형태는 구상과 침상이 혼합되어 있는 상태이었으며 원료용액 농도의 감소에 따라

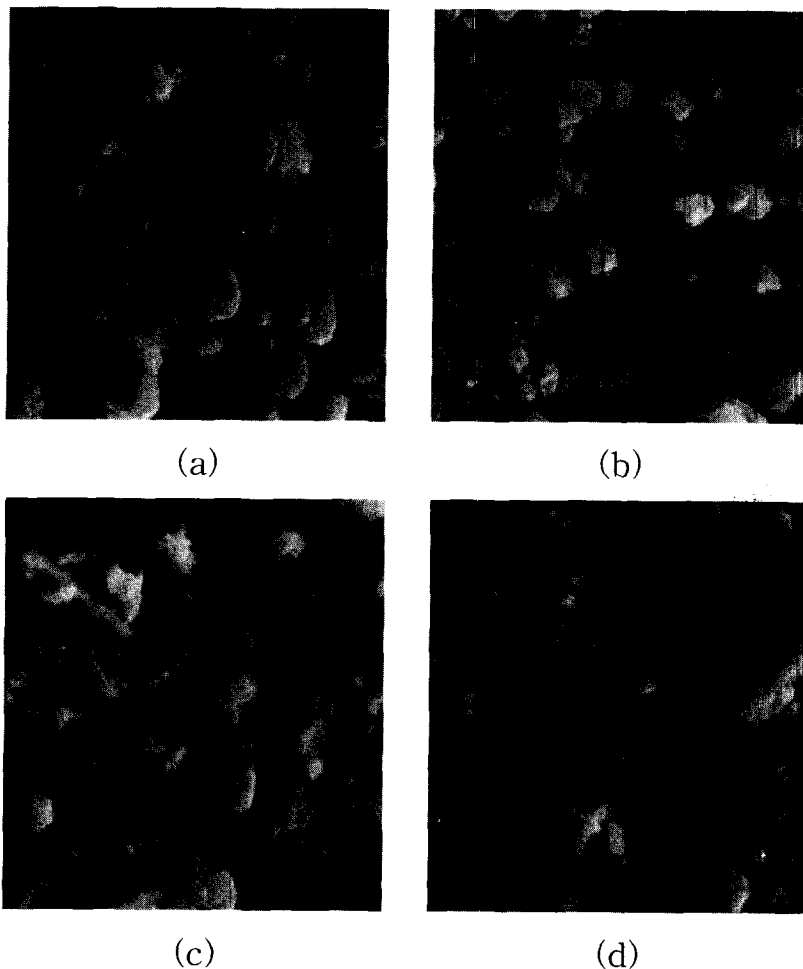


Fig. 7. SEM photographs of produced powder with copper concentration of raw material solution at reaction temperature, 1000°C. ( $\times 6000$ ) (a) 400 g/l (b) 100 g/l (c) 15 g/l (d) 5 g/l

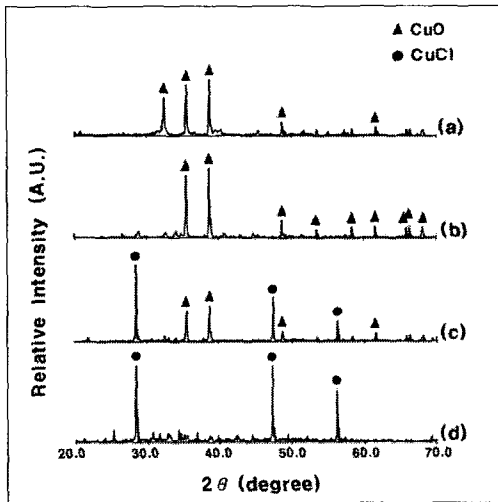


Fig. 8. XRD patterns of produced powder with copper concentration of raw material solution at reaction temperature, 1000°C. (a) 5 g/l (b) 15 g/l (c) 100 g/l (d) 400 g/l

침상 분말의 비율이 현저히 증가하였고, 분말들의 입도는 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 일반적으로 생성된 분말

의 형상은 용액의 표면장력과 점도의 상대적인 비에 의해 결정되는데 용액의 농도가 30 g/l 이하가 되면 용액의 점도의 급격한 감소로 인하여 분말들이 침상형태로 나타나는 것으로 사료된다. 한편 Fig. 8은 각각의 농도조건 하에서 형성된 분말들에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 용액 중의 Cu 농도가 400 g/l 인 경우에는 생성된 분말들의 상은 모두 CuCl 상을 나타내고 있었으며, 100 g/l 인 경우에는 CuCl과 CuO상이 혼재되어 있음을 알 수 있었다. 반면 농도가 15 g/l 및 5 g/l 인 경우에는 생성된 상은 모두 CuO상을 나타내고 있었다. 이 결과는 위에서 언급한 바와 같이 원료용액 내의 구리의 농도가 높은 경우에는 상대적으로 용매의 농도가 낮기 때문에 열분해과정에서 산소의 충분한 공급이 이루어지지 못하여 CuO의 형성이 억제되는 반면 구리의 농도가 낮은 경우에는 충분한 산소공급이 가능하여 CuO의 형성이 용이해지는 사실에 기인한다고 판단된다. 본 연구의 경우 분무열분해 공정에서 직접적으로 CuO 분말을 제조하기 위해서는 용액의 농도를 30 g/l 이하로 유지하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3. 분말특성에 미치는 원료용액의 유입속도의 영향

Fig. 9는 원료용액의 농도가 400 g/l, 반응온도 1000°C

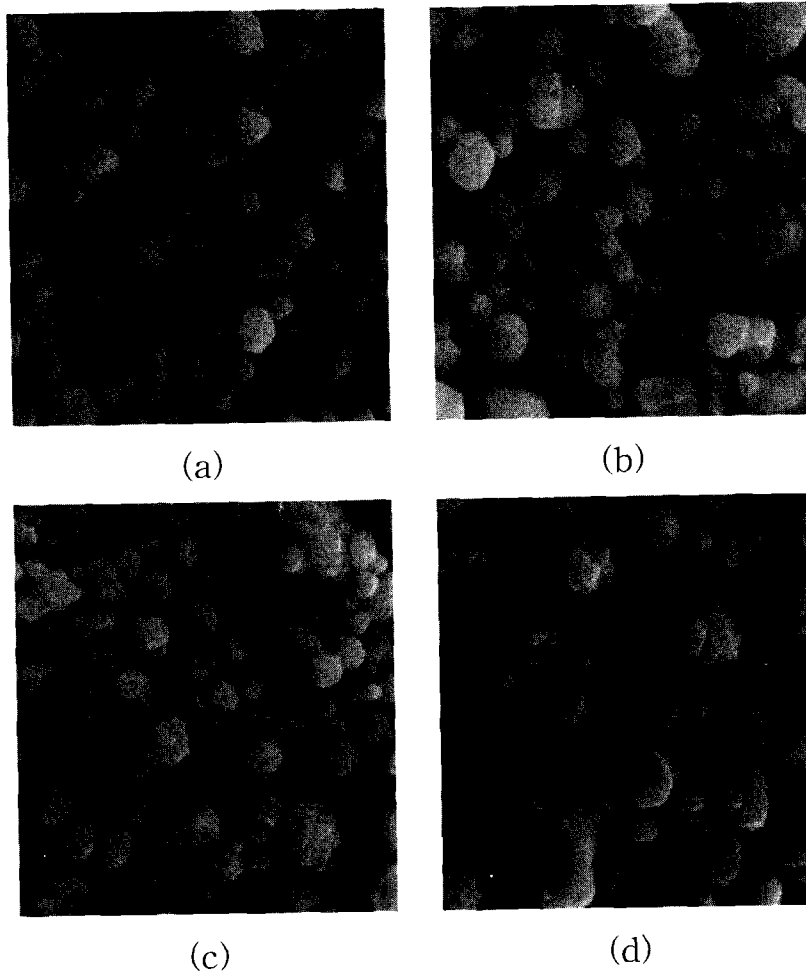


Fig. 9. SEM photographs of produced powder with inlet speed of solution at raw material solution of 400 g/l Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 2ml/min (b) 5ml/min (c) 10ml/min (d) 20ml/min

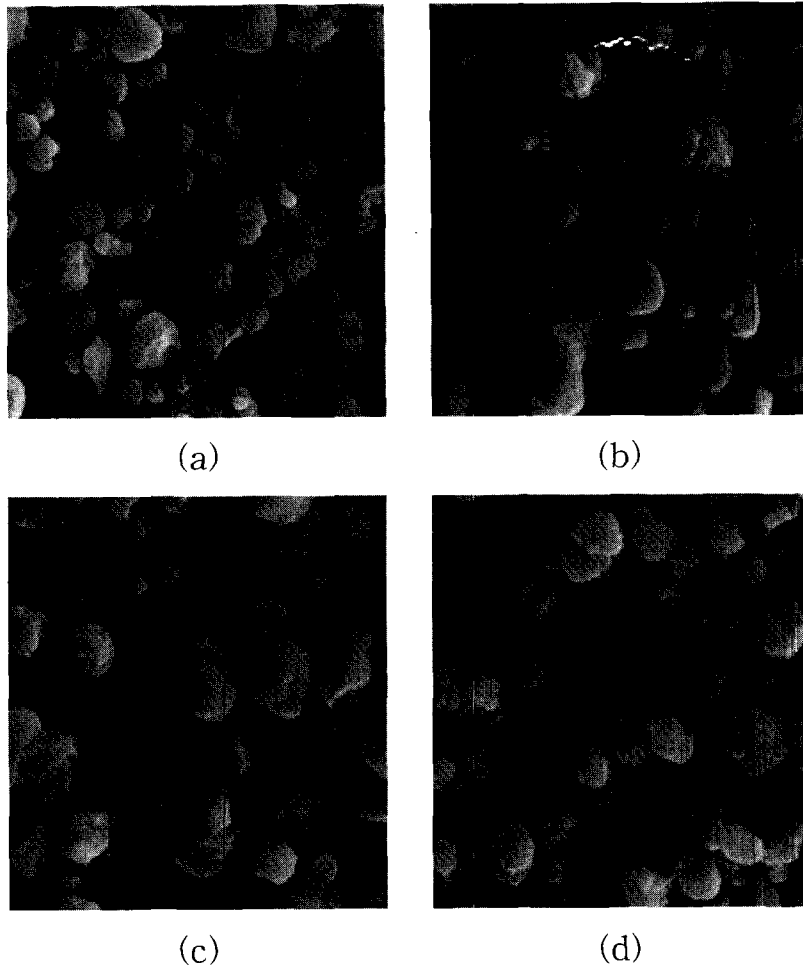


Fig. 10. SEM photographs of produced power with nozzle tip size at raw material solution of 400 g/l Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 0.5 mm (b) 2 mm (c) 3 mm (d) 5 mm

인 경우에 용액의 반응으로 내부로의 유입속도에 따른 분무열분해에 의해 생성되는 분말들의 입자특성의 변화를 나타낸 결과이다. 일반적으로 이류체 노즐에 의해 형성되는 액적들의 평균입도는 다음의 식(10)에 의해 나타낼 수 있다.

$$\chi = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{\nu \sqrt{\sigma}} + 579 \left( \frac{\mu}{\nu \sqrt{\sigma \rho}} \right)^{0.45} \frac{1000 Q_L}{Q_a} (1)$$

여기서  $\chi$ 는 평균입도,  $\sigma$ 는 용액의 표면장력,  $\rho$ 는 밀도,  $\nu$ 는 용액의 분사속도,  $\mu$ 는 점도,  $Q_L$ 은 용액의 양,  $Q_a$ 는 공기량을 나타낸다. 이에 따라 용액의 유입속도가 2 ml/min.로 매우 낮은 경우에는 최종적으로 생성되는 분말들은 평균입도는 매우 작게되면서 상당히 치밀한 조직을 나타내게 되는 것으로 사료된다. 한편 용액의 유입속도가 5 ml/min.로 증가된 경우에는 액적의 크기가 증가되며 열분해과정에서 액적의 분열 현상도 심하게 나타나지 않기 때문에 생성된 분말들의 입도는 현저히 증가되었으며 입자들의 표면은 전반적으로 치밀한 형태를 나타내고 있었다. 용액의 유입속도가 10 ml/min.로 증가된 경우에는 액적의 분열에 의해 5 ml/min.의 유입속도의 경우 보다 입도가 크게 증가하지 않았

으며 입자들의 표면도 액적의 분열된 형태가 분명하게 나타나는 전반적으로 치밀하지 못한 상태를 나타내고 있었다. 용액의 유입속도가 20 ml/min.로 증가된 경우에는 액적의 분열현상 및 용액의 증발에 따른 많은 증발열의 상호작용에 의해 생성된 분말들은 표면이 전반적으로 치밀하지 못하였지만 입도는 현저히 증가됨을 알 수 있었다. 용액의 유입속도가 가장 낮은 2 ml/min.로부터 가장 높은 20 ml/min.까지 모든 반응조건에 대하여 분무열분해 과정에 의해 생성된 상은 모두 CuCl이었으며 다른 상은 거의 나타나지 않았다. 이 사실은 위에서 언급한 바와 같이 본 반응조건에 경우 용액의 농도가 400 g/l로 매우 높기 때문에 용액의 유입속도가 높은 경우는 물론 낮은 경우에도 CuO가 전혀 생성되지 못하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 3.4. 분말특성에 미치는 nozzle tip 크기의 영향

Fig. 10은 원료용액의 농도가 400 g/l, 반응온도가 1000°C인 경우에 노즐 입구의 직경 변화에 따른 분무열분해에 의해 생성된 분말들의 입자형태의 변화를 나타낸 결과이다. 노즐의 내경이 0.5 mm인 경우에는 생성된 분말들의 평균입도가 0.7  $\mu$ m 정도로 비교적 낮게 나타나고 있었다. 이때 대부분의 입자들의 형상은 구형에 가까웠으며 입자표

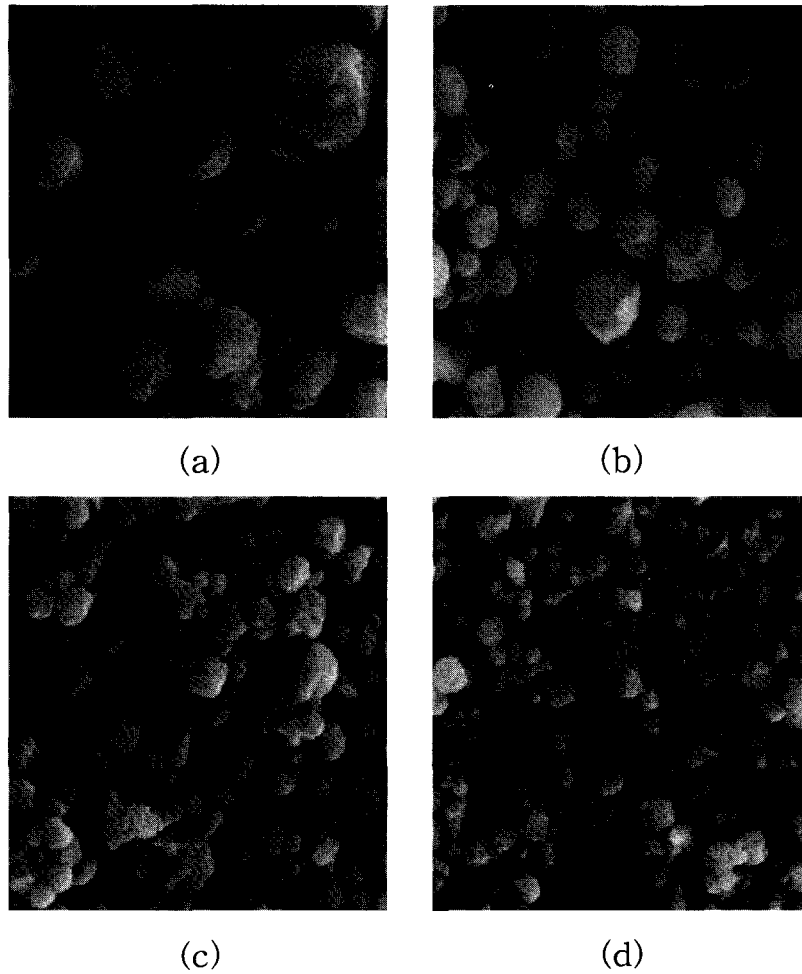


Fig. 11. SEM photographs of produced powder with air pressure at raw material solution of 400 g/ℓ Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 0.1 kg/cm<sup>2</sup> (b) 1 kg/cm<sup>2</sup> (c) 2 kg/cm<sup>2</sup> (d) 3 kg/cm<sup>2</sup>

면도 치밀한 조직을 나타내고 있으나 일부 입도가 큰 입자들은 구형이 파괴된 형태로 나타나고 있었다. 직경이 2 mm인 경우에는 열분해 과정에 의해 생성되는 분말들의 입도가 직경 0.5 mm인 반응조건에 비해 크게 증가한 반면 입자들의 표면은 입도가 작은 입자들을 제외하고는 전반적으로 치밀하지는 못한 형태를 나타내고 있었다. 이 사실은 노즐 직경의 증가에 따라 생성되는 액적의 크기도 증가하며 이에 따라 열분해과정에서 생성되는 분말들의 입도는 크게 증가하지만 액적 분열도 더욱 심하게 나타나게 된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 직경이 3 mm로 증가된 경우에는 분말들의 입도가 1  $\mu\text{m}$  이상으로 현저히 증가하게 되지만 대부분의 입자들이 심하게 분열된 형태를 나타내고 있었다. 이 결과는 액적 크기의 현저한 증가에 따라 최종적으로 생성되는 분말들의 입도가 현저히 증가하게 되고 액적 분열도 더욱 심하게 일어남을 나타내고 있었다. 한편 노즐 직경이 5 mm인 경우에는 형성된 분말들의 입도가 직경 3 mm인 경우에 비해 현저히 감소되었으며, 입자들의 표면은 비교적 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 이 결과는 액적 크기의 현저한 증가에 따라 액적의 분열에 의해 최종적으로 고상화되는 분말들의 입도는 크게 감소되며, 반면 분말 입

도의 감소에 따라 짧은 시간 동안에 입자들의 소결 현상이 일어나게 되어 입자들의 표면은 비교적 치밀하게 나타난 것으로 판단된다. 노즐 직경의 크기에 관계없이 모든 반응조건 하에서 생성된 분말의 상은 오직 CuCl을 나타내고 있었다.

### 3.5. 분말특성에 미치는 공기의 유입속도의 영향

Fig. 11은 반응온도 1000°C, 용액의 농도 400 g/ℓ의 반응조건 하에서 공기 압력의 변화에 따른 분무열분해에 의해 생성된 분말들의 입자형태 변화를 나타낸 결과이다. 공기압력이 0.1 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 생성되는 분말들의 입도 분포는 매우 불균일하였지만, 평균입도는 전반적으로 매우 크게 나타나고 있었다. 즉 일부 입자들의 평균입도는 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하고 있었으며, 다른 입자들도 약 0.7  $\mu\text{m}$  정도의 평균 입도분포를 나타내고 있었다. 또한 최종적으로 생성된 분말의 입자표면은 전반적으로 치밀하지 못한 조직을 나타내고 있었다. 이 결과들은 낮은 공기압력에 의한 액적 크기의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 공기압력이 0.5 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 생성된 대부분의 분말 입도가 1  $\mu\text{m}$  이하로 나타났으며, 입자들의 입도분포도 비교적 균일하게 나타나고 있었다. 반면 형성된 분말들의 입자표면은 전반적으로



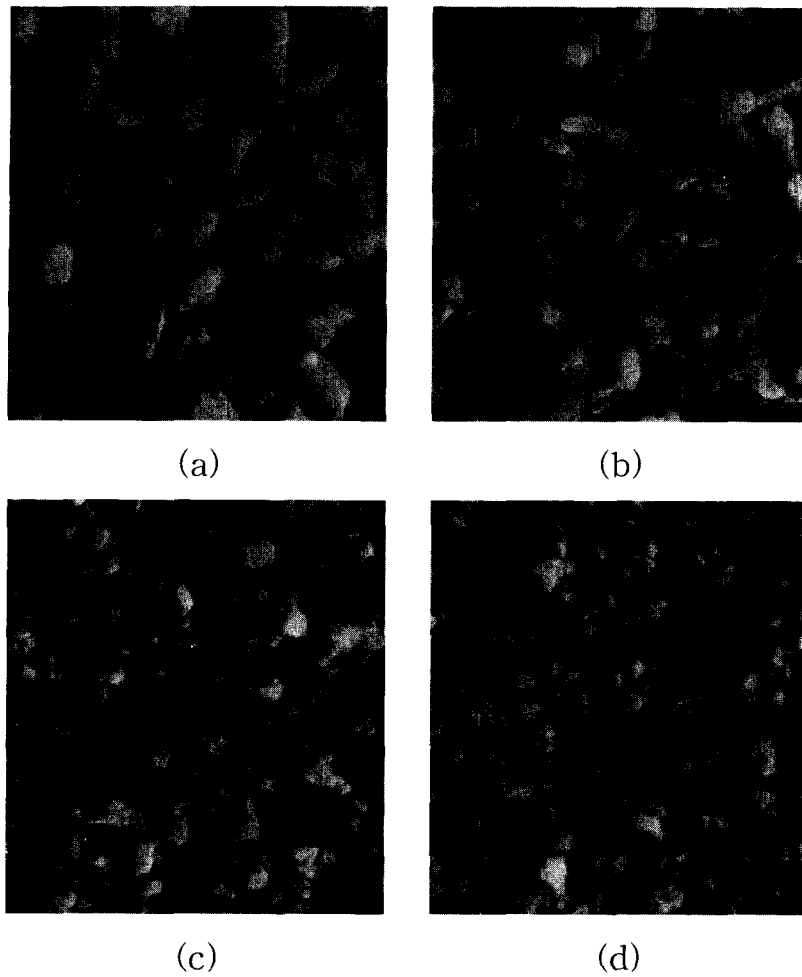


Fig. 12. SEM photographs of produced powder with air pressure at raw material solution of 30 g/l Cu. ( $\times 6000$ ) (a) 0.1 kg/cm<sup>2</sup> (b) 1 kg/cm<sup>2</sup> (c) 2 kg/cm<sup>2</sup> (d) 3 kg/cm<sup>2</sup>

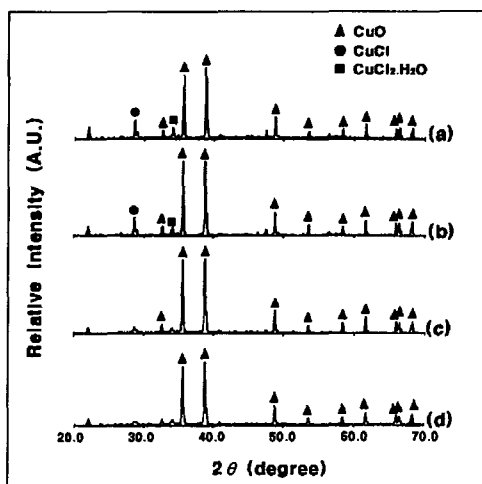


Fig. 13. XRD patterns of produced powder with air pressure at raw material solution of 30 g/l Cu. (a) 0.1 kg/cm<sup>2</sup> (b) 1 kg/cm<sup>2</sup> (c) 2 kg/cm<sup>2</sup> (d) 3 kg/cm<sup>2</sup>

입자들이 분열된 형태를 나타내고 있지만 공기압력 0.1 kg/cm<sup>2</sup>의 경우보다는 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 한편

공기압력이 3 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 생성된 분말들의 평균입도가 약 0.2~0.4  $\mu\text{m}$ 로 매우 작게 나타나고 있었으며 입자들의 표면도 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 이 사실은 공기압력이 크게 증가함에 따라 생성되는 액적 크기도 크게 감소되며 이에 따라 열분해 과정에서 액적 분열현상이 거의 일어나지 않으면서 평균입도가 매우 작은 치밀한 입자 표면의 분말들이 생성됨에 기인하는 것으로 사료된다. 공기압력에 관계없이 본 반응조건에서는 오직 CuCl 상만이 나타나고 있었다.

Fig. 12는 반응온도 1000°C, 용액의 농도 30 g/l의 반응조건 하에서 공기 압력의 변화에 따른 생성된 분말들의 입자특성 변화를 나타낸 결과이다. 공기압력이 0.1 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 최종적으로 생성된 분말들의 입도가 다른 반응조건에 비해 현저히 크게 나타났으며, 낮은 원료용액의 농도로 인하여 액적 분열현상이 일어나지 않아 입자들의 표면은 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 한편 공기압력이 3 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 일부 입자들을 제외하고는 대부분 입자들의 평균입도가 약 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  정도로 더욱 감소하였으며, 구상과 침상형태의 분말들이 혼합되어 있는 각각의 입자들도 심하게 응집되지 않고 비교적 분산상태가 양호함

을 알 수 있었다. 이 결과에서는 노즐로 유입되는 공기압력의 증가에 따라 분무열분해에 의해 생성되는 분말들의 평균 입도가 약 10배 이상 감소함을 나타내고 있었다. 한편 Fig. 13은 각각의 공기압력 하에서 형성된 분말들에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 공기압력이 0.1 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 생성된 분말 상은 거의 대부분 CuO이었으며, 일부 CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 및 CuCl 상들도 존재함을 알 수 있었다. 또한 공기압력이 1 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 0.1 kg/cm<sup>2</sup>의 경우에 비해 CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 및 CuCl 상들이 감소하였으며 대부분은 CuO상을 나타내고 있었다. 한편 공기압력이 2 kg/cm<sup>2</sup> 및 3 kg/cm<sup>2</sup>인 경우에는 극히 일부의 상을 제외하고는 모두 CuO상을 나타내고 있었다. 이들 결과들로부터 공기압력의 증가에 따라 액적 크기가 감소하며 또한 산소의 충분한 공급이 유지됨으로써 CuO 상이 형성되었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1) 원료용액 내의 Cu 농도를 400 g/l로 유지하는 경우에는 반응온도 증가에 따라 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 반응온도에 관계없이 생성된 분말의 상은 대부분 CuCl을 나타내고 있었다. 원료용액 내의 Cu 농도가 30 g/l인 경우에는 분말의 형태는 구상과 침상이 혼재되어 있었으며, 반응온도 800°C의 경우에는 CuO와 CuCl의 혼합상이 주된 상을 이루고 있는 반면 900°C 이상에서는 CuO가 주된 상을 이루고 있었다.

2) 원료용액 내의 Cu 농도가 증가할수록 분말의 입도가 현저히 증가하였으며, 분말들의 표면은 다공질 형태의 조직을 나타내고 있었다. 생성된 분말들의 형상은 원료용액 내의 농도가 100 g/l 이상인 경우에는 구형에 가까운 반면 농도가 30 g/l 이하인 경우에는 분말들의 입자형태는 구상과 침상이 혼합되어 있는 상태를 나타내었다. 용액의 농도가 높은 경우 생성된 분말들은 CuCl이 주된 상을 이루고 있었으며, 농도가 감소할수록 CuO의 생성비율이 증가하다가 30 g/l 이하인 경우에는 CuO가 주된 상을 나타내고 있었다.

3) 원료용액의 농도가 400 g/l로 포화농도에 가까운 경우, 용액의 유입속도가 증가할수록 분말의 입도는 증가하

였다. 반면 용액의 유입속도가 10 ml/min. 이상에서는 분무열분해 과정에서의 액적의 분열 현상으로 인하여 생성된 입자들의 표면이 전반적으로 치밀하지 못한 상태를 나타내고 있었다.

4) 원료용액의 농도가 포화농도에 가까운 경우, 노즐 직경의 크기가 3 mm 까지는 직경의 증가에 따라 생성된 분말들의 입도는 증가하는 반면, 입자들의 표면은 심하게 분열된 상태를 나타내고 있었다. 직경이 5 mm인 경우에는 액적의 심한 분열로 인하여 분말들의 입도는 오히려 직경 3 mm인 경우에 비해 현저히 감소되었으며, 입자들의 표면은 비교적 치밀한 조직을 나타내고 있었다.

5) 노즐로 유입되는 공기압력의 증가에 따라 최종적으로 생성되는 분말들의 평균입도는 감소하면서 입도분포는 더욱 균일하게 나타나고 있었으며, 입자들의 표면도 매우 치밀한 조직을 나타내고 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Nakamura and Y. Okano, Proceeding of the ICF 7, C1-101 (1996).
2. M.Y. Chu and J.T. Lin, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2902 (1991).
3. Y. Yamamoto, A. Makino and T. Nikaidou, Proceeding of the ICF 7, C1-121 (1996).
4. S.C. Zhang and G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., 73, 61 (1990).
5. G.L. Messing, S.C. Zhang and G.V. Jayanthi, J. Am. Ceram. Soc., 76, 2707 (1993).
6. A.R. Pebler, J. Mater. Res., 5, 680 (1990).
7. D. Majumdar, T.A. Shefelbine and T.T. Kodas, J. Mater. Res., 11, 2861 (1996).
8. T. Kodas and A. Datye, J. Appl. Phys., 65, 2149 (1989).
9. J.K. YU, S.S. Lee, H.B. Park, Z.S. Ahn, Y.H. Nam and J.G. Shon, J of Korean Inst. Resource Recycling, 9, 16 (2000).
10. 徳永文博, 陶山容子, 粉體および粉沫冶金, 24, 43, (1977).