

## 용액연소법에 의한 산화동나노분말합성에서 연료와 산화제의 물질량비영향

함경희, 김성무

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너지기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주타격방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》

용액연소법은 조작이 간단하면서도 대량합성할수 있는 우점을 가지고있는것으로 하여 산화물나노재료합성에서 널리 쓰이고있다.[1, 2]

우리는 용액연소법에 의한 산화동나노재료합성에서 연료와 산화제의 물질량비에 따르는 합성분말의 성분과 립도변화를 고찰하였다.

### 실험 방법

실험에서는 산화제로서 분석순의 질산동결정수화물  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를, 연료로서는 분석순의 레몬산  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 을 리용하였다.

산화동나노재료의 합성반응식은 다음과 같다.



실험에서는 완전연소가 진행될 때의 연료와 산화제의 물질량비( $\phi_e = 0.55$ )를 기준으로 하여  $\phi_e$ 를 변화시키면서 합성분말의 성분과 립도를 고찰하였다.

레몬산과 질산동의 물질량비( $\phi_e$ )를 변화시키면서 연료의 량을 계산하였다.(표 1)

표 1. 연료와 산화제의 물질량비에 따르는 연료의 량

| $\phi_e$       | 0.35 | 0.45 | 0.55 | 0.65 |
|----------------|------|------|------|------|
| $m_f/\text{g}$ | 2.21 | 2.85 | 3.46 | 4.12 |

표 1에서  $m_f$ 는 질산동결정수화물의 량을 10g으로 고정하여 계산된 연료(레몬산)의 량이다.

용액연소법에 의한 산화동나노분말의 합성과정은 다음과 같다.[3, 4]

먼저 질산동 10g과 표 1에서 보여준 레몬산의 량만큼 평량하여 석영비커에 넣고 여기에 증류수 30mL 첨가하여 혼합물이 다 풀릴 때까지 골고루 저어준다. 다음 수용액상태의 혼합용액이 들어있는 석영비커를 400℃로 미리 가열된 마플로에 넣는다. 처음 약 2min동안에는 혼합용액에 들어있는 물이 증발하고 다음 약 1min동안 불길연소반응이 진행되면서 거품상태로 된 검은색의 분말이 얻어진다.

## 결 과 분 석

### 1) 성분분석

연료와 산화제의 물질량비에 따르는 합성분말의 XRD는 X선회절분석기(《Smartlab, Rigaku》)로 측정하였다.

그림 1에 레몬산과 질산동의 물질량비에 따르는 합성분말의 XRD도형을 보여주었다.

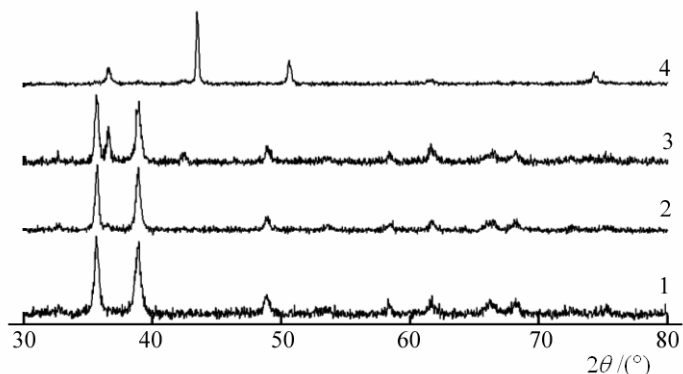


그림 1. 레몬산과 질산동의 물질량비에 따르는 합성분말의 XRD도형  
1—4는 물질량비가 각각 0.35, 0.45, 0.55, 0.65인 경우

그림 1에서  $2\theta = 35.54^\circ$ ,  $38.64^\circ$ 에 위치한 봉우리는 면심립방구조 CuO의  $(\bar{1}11)$ ,  $(111)$ 면의 에돌이선에,  $2\theta = 36.44^\circ$ ,  $42.33^\circ$ 에 위치한 봉우리는 단순립방구조  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의  $(111)$ ,  $(200)$ 면의 에돌이선에,  $2\theta = 43.32^\circ$ ,  $50.45^\circ$ 에 위치한 봉우리는 면심립방구조 Cu의  $(111)$ ,  $(200)$ 면의 에돌이선에 대응한다. 그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 0.35, 0.45일 때에는 CuO가, 0.55일 때에는 CuO와 함께  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가, 0.65일 때에는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 Cu가 나타났다. 즉 물질량비가 커질수록  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 로 환원되는 경향이 나타났다.

실험에서 리용된 레몬산이 열분해될 때에는 많은 량의 기체가 생성된다. 열분해과정 이 매우 빠른것으로 하여 열분해반응은 산소가 부족한 상태에서 진행되게 되는데 이러한 조건에서 생성되는 기체들은 기본적으로 환원성기체일 가능성이 크다. 산화동의 환원은 이 기체들에 의하여 일어난다고 보아야 한다. 물질량비가 커질수록 CuO의 환원되는 량이 많아지는것은 반응계의 온도와 연관시켜볼수 있다. 즉 연료량이 많아지면 반응계의 온도가 높아지면서 환원에 보다 유리한 조건이 지어지게 된다.

### 2) 결정립도분석

결정립도는 XRD에서 매 성분들의 주극대회절봉우리의 반치폭을 측정한 다음 데바이-쉴러공식을 리용하여 계산하였다.(표 2)

$$D_{\text{XRD}} = \frac{0.9\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos\theta} \cdot \frac{180}{\pi}$$

여기서  $D_{\text{XRD}}$ 는 립도(nm)이고  $\lambda$ 는 복사파장(0.154 178nm), FWHM은 주극대회절봉우리의 반치폭,  $\theta$ 는 브래그각이다.

표 2. 물질량비에 따르는 합성분말성분들의 결정립도

| 물질량비 | 성분                | FWHM | D/nm  |
|------|-------------------|------|-------|
| 0.35 | CuO               | 0.36 | 43.46 |
| 0.45 | CuO               | 0.31 | 50.69 |
| 0.55 | CuO               | 0.28 | 56.12 |
|      | Cu <sub>2</sub> O | 0.26 | 31.80 |
| 0.65 | Cu <sub>2</sub> O | 0.39 | 23.95 |
|      | Cu                | 0.20 | 41.35 |

표 2에서 보는바와 같이 CuO분말의 결정립도는 물질량비가 0.35일 때 즉 실험한 범위내에서 연료량이 제일 적을 때 최소로 된다. 이것은 연료량이 적을수록 연소반응의 온도가 낮아지기때문이다.

### 3) 분말의 형태분석

형태분석에 주사식전자현미경(《JEOL, JSM-6610A》)을 리용하였다.

SEM분석을 위한 시료준비는 다음과 같이 하였다. 먼저 합성된 분말을 약절구에서 약 30min동안 분쇄하고 여기에 분산제인 에타놀을 넣고 20min동안 초음파분산(초음파출력 40W)을 진행한 다음 건판유리판에 떨어뜨려 건조시켰다.

합성된 산화동나노분말의 SEM사진을 그림 2에 보여주었다.

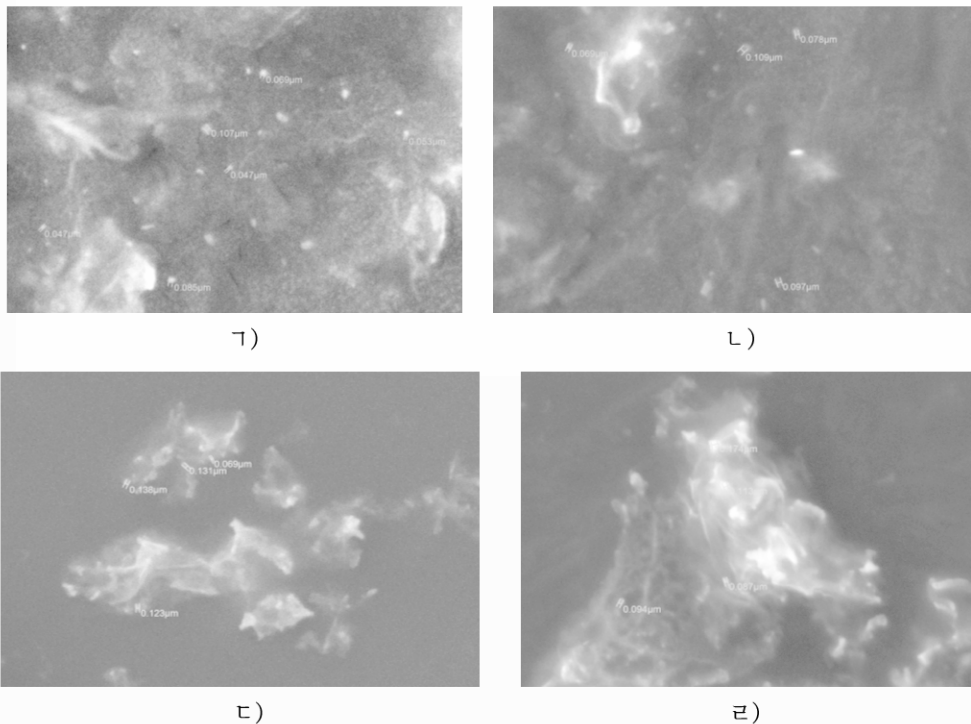


그림 2. 합성된 산화동나노분말의 SEM사진(확대배율 10 000배)

가) - 다)는 물질량비가 각각 0.35, 0.45, 0.55, 0.65인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 물질량비 0.35, 0.45에서 합성된 생성물의 개별적인 나노립자들의 크기는 대체로 40nm근방이며 이것은 XRD로부터 계산된 결정립도와 거의 일치한다. 이것은 물질량비 0.35에서 합성된 생성물에서 개별적인 CuO나노립자들이 기본적으로 단결정으로 되어있다는것을 보여준다. 또한 물질량비 0.55, 0.65에서는 개별적인 나노립자들의 크기가 대체로 100nm이상인데 이것은 XRD로부터 계산된 나노분말들의 결정립도와 비교하여보면 2~3배 더 크다. 물질량비가 증가하는데 따라 나노분말들의 분말립도가 증가하는것은 연료량이 많아질수록 반응계의 온도가 높아지면서 립자들사이에 립자성장이 진행되기때문이라고 볼수 있다.

### 맺 는 말

- 1) 연료와 산화제의 물질량비가 증가하는데 따라 생성물의 조성이 CuO, CuO+Cu<sub>2</sub>O, Cu+Cu<sub>2</sub>O로 변한다. 즉 CuO가 Cu<sub>2</sub>O, Cu로 점차 환원된다.
- 2) 연료와 산화제의 물질량비가 감소함에 따라 나노분말들의 분말립도는 감소한다.

### 참 고 문 헌

- [1] K. C. Patil et al.; Mater. Phys. Mech., 4, 134, 2001.
- [2] K. C. Patil; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, World Scientific, 42~44, 2008.
- [3] T. Mimani; J. Alloys Comp., 315, 123, 2001.
- [4] J. Zhao et al.; Appl. Surf. Sci., 314, 1026, 2014.

주체108(2019)년 3월 5일 원고접수

### **The Influence of Molar Ratio of Fuel and Oxidant in Synthesis of Copper Oxide Nano Powder by Solution Combustion Method**

*Ham Kyong Hui, Kim Song Mu*

We have found that the solution combustion synthesis is an excellent way in producing copper oxide nano powder. With the increase of molar ratio of fuel and oxidant, the composition changed from CuO to CuO+Cu<sub>2</sub>O, Cu+Cu<sub>2</sub>O and the particle size of the powder increased.

Key words: copper oxide, solution combustion synthesis