

Forced Hydrolysis를 이용한 다양한 크기의 단분산된 Nanosize α -Alumina 분말 제조

글 _ 홍국선
서울대학교 재료공학부

1. 서론

대표적인 기관용 재료인 α -Alumina의 경우 우수한 물성 ($\epsilon_r = 10, Q \times f = 100,000, \tau f = -50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)을 갖고 있지만 고상 소결 시 1500°C 이상의 고온에서 소결해야 하며 소결로 인한 수축으로 인해 기관의 최초 성형 형태를 유지하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 LTCC 기관용 재료로서 다양한 Glass를 첨가하여 α -Alumina를 저온에서 소결하려는 연구가 기존에 진행되어 왔으며 최근에는 Green Body의 최초 성형 밀도를 높임으로써 소결 공정 없이 저온에서 높은 성형밀도와 우수한 특성을 갖는 α -Alumina 기관을 제조하는 공정이 제시되었다.

McGeary의 실험에 의하면 4종의 서로 다른 크기를 갖는 원료 분말을 사용해 실험적으로 95%의 Green Density를 얻을 수 있음을 보여주었다 (Table 1)¹⁾. 조립(Coarse), 중립(Medium), 미립(Fine)의 크기를 갖는 3종의 분말을 이용하여 Green Body를 만드는 경우 Furnas Model에 의해 최종 밀도를 갖는 혼합비율(PF_{max})은 다음과 같이 나타낸다²⁾. PF_c, PF_m, 및 PF_f는 각각 조립, 중립, 및 미립의 혼합비율을 나타낸다.

$$PF_{\max} = PF_c + (1 - PF_c)PF_m + (1 - PF_c)(1 - PF_m)PF_f \quad (1)$$

McGeary의 실험에서 Green Body의 충전 밀도를 높

이기 위해서는 첫째, 입자의 모양이 구형이어야 하며 둘째, 서로 다른 크기를 갖는 적어도 3종의 원료 분말이 필요하며 셋째, 원료 분말의 크기는 단분산되어 있어야 한다. 마지막으로 입자의 크기가 작을수록 Green Body의 충전 밀도를 높일 가능성이 높아지기 때문에 입자를 Nanosize로 합성할 필요가 있다. 그러므로 본 기고에서는 단분산된 Nanosize의 α -Alumina를 합성하기에 용이한 합성법을 소개하고 다양한 변수들을 적절히 조절함으로써 합성된 α -Alumina의 크기를 조절하는 방법을 소개하고자 한다.

Table 1. Packing Density of Mixed Spheres of Different Size

Diameter (cm) Weight Fraction of Spheres				Packing Density (%)	
1.28	0.155	0.028	0.004	Calculated	Experimental
1.00	-	-	-	60.5	58.0
0.726	0.274	-	-	84.8	80.0
0.647	0.244	0.109	-	95.2	89.8
0.607	0.230	0.102	0.061	97.5	95.1

2. Forced Hydrolysis

Green Body의 충전 밀도를 높이기 위해서는 서론에서 알아본 바와 같이 입자의 모양이 구형이어야 하며 크기는 Nanosize이면서 단분산되어 있어야 한다. 종래의 고상합성법으로는 위와 같은 조건을 갖는 입자를 얻기가

어렵기 때문에 최근에는 액상법을 사용하여 Nanosize의 단분산된 입자를 합성하고 있다. 이러한 액상법 중에서 Nanosize 세라믹 분말 합성에 많이 사용되고 있는 공침법의 경우 각 성분의 침전 속도가 같지 않으면 균일하게 침전이 일어나지 않고 침전 속도가 빠른 성분이 먼저 석출되어 편석 현상이 일어날 수 있다는 단점이 있다. 또한 침전의 완결 정도에 따라 초기 용액의 조성과의 일치하지 않는 경우가 종종 일어나기 때문에 균일한 조성의 Nanosize 세라믹 분말을 합성하기 위해서는 침전 공정의 정확한 제어가 필요하다.

이러한 공침법의 단점을 보완하면서 Nanosize의 단분산된 입자를 합성하는 최적의 방법으로 Matijevic에 의해 제안된 Forced Hydrolysis를 들 수 있다³⁾. Forced Hydrolysis는 Hydrolysis, Condensation 반응에 의한 중합체를 형성시켜, Metal Hydrated Oxide를 제조하는 방법으로써 다른 액상법에 비해 반응이 용액 전체에서 균일하게 일어나고 요소를 pH 조절제로 사용하는 경우 pH를 전체적으로 균일하게 증가시키면서 가수분해-침전반응을 서서히 일정한 속도로 일어날 수 있도록 조절할 수 있기 때문에 단분산된 입자를 합성하는데 적합하다. Brace와 Matijevic에 의해 Sulfate Ion과 Aluminum Salts를 이용하여 Forced Hydrolysis를 통해 단분산된 Aluminum Hydrated Oxide 분말 제조가 시도되었다⁴⁾. Fig. 3의 TEM

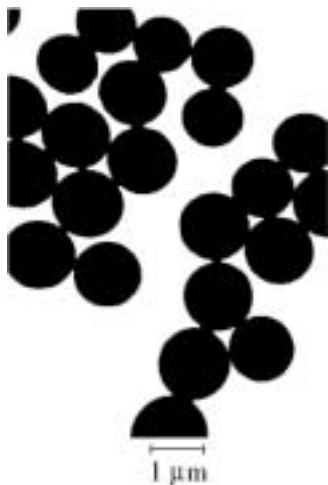


Fig. 1. Transmission electron micrographs (TEM) of aluminum hydroxide⁴⁾.

에서 볼 수 있듯이 Forced Hydrolysis를 이용하여 Nanosize의 단분산된 구형 입자를 합성할 수 있다. 또한 Matijevic에 의해 Forced Hydrolysis를 이용하여 Aluminum Hydrated Oxide를 연속적으로 합성하는 연속적인 공정이 제시되어 상업적인 이용가능성이 높으리라 생각된다⁵⁾. 그러나 Forced Hydrolysis를 이용하여 Aluminum Hydrated Oxide 입자의 크기를 조절하려는 시도는 아직 보고되지 않았으며 입자 크기 조절을 위해서는 이를 위해 Forced Hydrolysis의 Mechanism에 대한 이해가 필요하다.

Forced Hydrolysis의 입자 합성 Mechanism은 Matijevic에 의해 제안된 Building Block Model을 따른다⁶⁾. Fig. 2를 보면 Building Block Model은 단분산된 입자가 형성되는 Mechanism의 하나로 Fig. 2에 제시된 Scheme의 오른쪽 방법을 통해서 단분산된 입자가 형성되는 Mechanism이다. Building Block Model은 LaMer에 의해 제시된 "Burst of Nuclei"^{7,8)}에 의해 Nanosize의 일차입자가 생성되는 단계까지는 일반적인 단분산 입자 합성법과는 동일하지만 일반적인 단분산 입자 합성법에서는 일차입자가 Diffusion에 의해 성장하는 반면에 Building Block Model에서는 Nanosize의 일차입자가 서로 뭉치면서 좀 더 큰 크기의 입자로 성장한다는 차이가 있다. 일반적으로 일차입자가 서로 뭉치면서 입자 성장이 일어

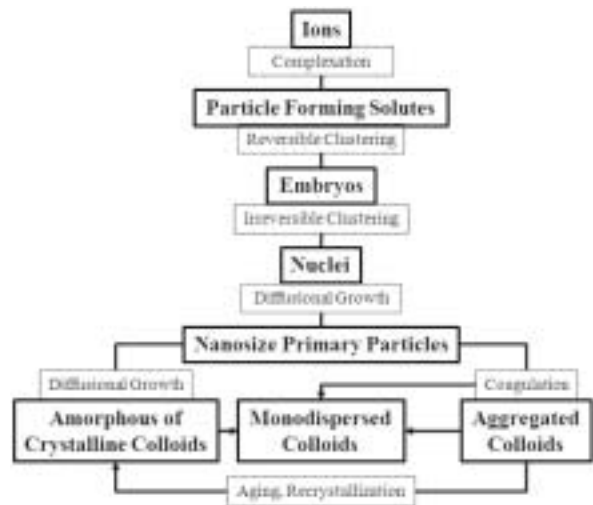


Fig. 2. Stages in the precipitation of colloid particles in homogeneous solutions⁶⁾.

나는 경우 대부분 단분산된 입자가 생성되지 않는다. 그러므로 Building Block Model에 의해 단분산된 입자를 합성하기 위해서는 실험 조건을 세밀히 조절하여야 하며 이러한 이유로 Building Block Model에 의한 단분산된 입자 합성법은 1900년대 중반에서야 알려졌다⁹⁾.

Forced Hydrolysis를 이용하여 단분산된 입자의 크기

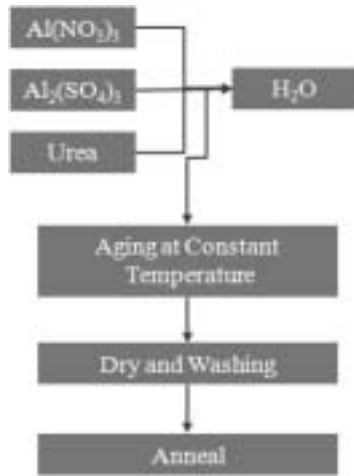


Fig. 3. Flow chart for forced hydrolysis.

조절을 하기 위해서는 Building Block Model에서 단분산된 입자가 생성되는 Mechanism에 대해 알아볼 필요가 있다. Privman과 Goia의 연구에서 따르면 일차입자가 서로 뭉치면서 입자 성장이 일어나는 경우에 일차입자의 농도가 일정하게 유지되면 입자크기분포가 넓게 나타나는 반면에 일차입자의 농도가 시간에 따라 줄어들면 입자크기분포가 단분산된다⁹⁾. 이를 모델화 하면 Standard Rate Equation은 다음과 같다.

$$\frac{dN_s}{dt} = w_{s-1}N_{s-1} - w_s N_s \quad \text{for } s > 1 \quad (2)$$

여기서 $N_s(t)$ 는 s 일차입자를 포함하고 있는 이차입자의 시간에 따른 밀도를 나타낸다. 일차입자의 생성은 Eq. (2)로는 나타낼 수 없으므로 물질이 보존되는 것을 이용하여 보완해야 한다.

$$N_1(t) + \sum_{j=2}^{\infty} jN_j(t) = N_1(0) \quad (3)$$

t=0일 때에는 오로지 일차입자만 존재한다고 가정한다. Eq. (2)와 (3)은 단위 부피 당 일차입자가 생성되는 속도의 함수인 p(t)를 도입하여 수정할 필요가 있으며 결과적

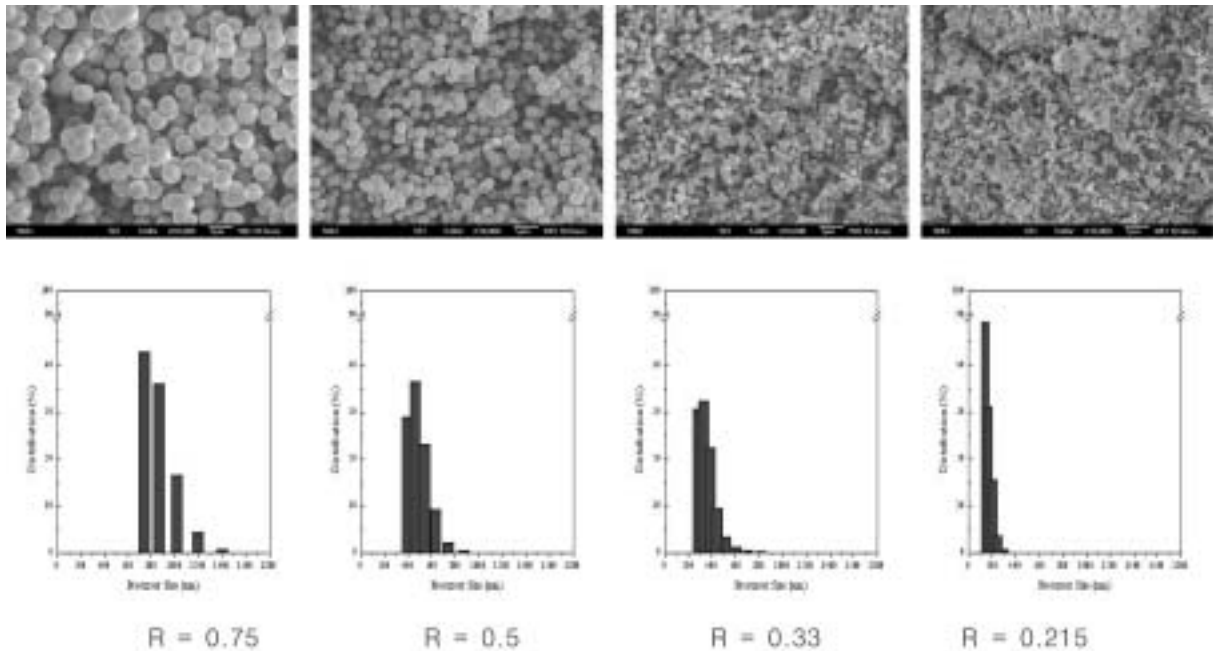


Fig. 4. SEM images and DLS data of Al-Precursor obtained by forced hydrolysis.



으로 함수 $N(t)$ 는 Eq. (3)을 다음의 식으로 바꾸어 수정해야 한다.

$$N_s(t) = \int_0^t \alpha_s(t) dt - \sum_{j=2}^s N_j(t), \quad (4)$$

이 때, 초기값은 고전적인 Nucleation Theory에 따라서 모든 $s=1, 2, 3$ 에서 $N_s(0)=0$ 이다. Eq. (4)의 $p(t)$ 는 실험적으로 구할 수 있는 값들을 포함하고 있으며 참고문헌 [10]에 자세하게 나타나 있다.

$$p(t) = \frac{32\pi^2 a^3 \alpha t^{-2}}{3kT \ln(c/c_0)} \exp - \frac{256\pi^3 a^6 t^3}{27(kT)^3 [\ln(c/c_0)]^2} \quad (5)$$

여기서 $c(t)$ 는 일차입자가 Nucleation될 때 필요한 원

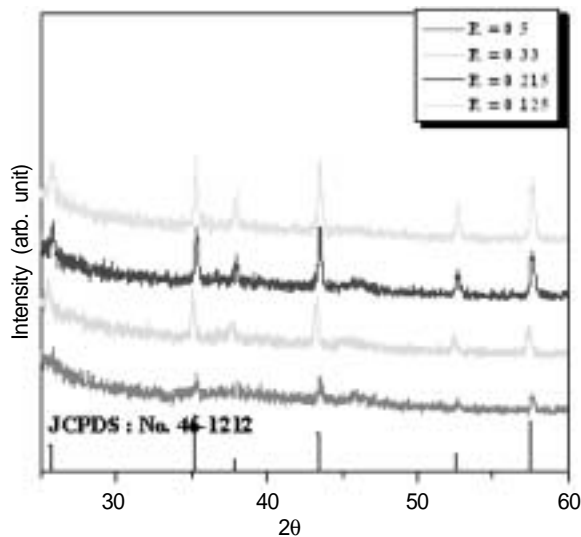


Fig. 5. XRD data of α -Alumina of different R obtained by post-annealing.

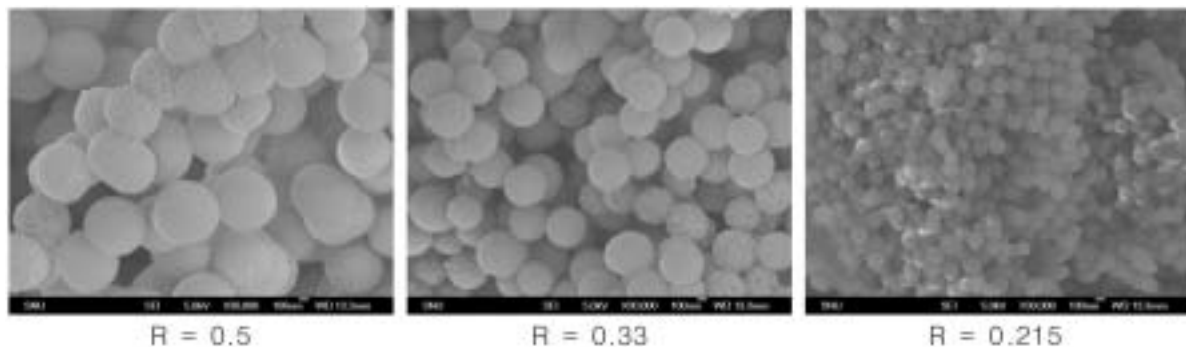


Fig. 6. SEM data of α -Alumina obtained by post-annealing.

자나 이온의 농도를 나타내며 c_0 는 평형을 이루었을 때의 농도, σ 는 일차입자의 Effective Surface Tension이다. 위의 이론식에서 Eq. (5)의 실험적으로 얻을 수 있는 값들을 조절하면 단분산된 입자의 크기를 조절하는 것이 가능할 것으로 기대되며 모델을 이용하여 단분산된 입자의 크기를 예측하는 것이 가능하다.

3. 단분산된 Nanosize α -Alumina 분말 합성 및 크기 조절

Nanosize의 단분산된 구형의 α -Alumina를 합성하기 위해 Forced Hydrolysis를 이용하여 먼저 Aluminum Hydrous Oxide를 Al-Precursor로 합성하고 이를 후열처리 공정을 통해 α -Alumina로 합성하였다. Forced Hydrolysis에 사용되는 용액은 2차 증류수에 Al^{3+} 공급원인 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 녹여 만들었으며, Hydrolysis Reaction을 촉진하기 위하여 Urea (NH_2CONH_2)를 첨가하였다. Fig. 3에 Forced Hydrolysis를 이용하여 Nanosize의 단분산된 구형의 α -Alumina 합성 과정을 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Al^{3+} 공급원인 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 과 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 의 농도 비율을 조절하여 미립, 중립, 조립의 Al-Precursor를 합성할 수 있었다. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O / Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 값 (이하 R)이 0.215 ~ 0.75의 범위에 있을 때, 구형의 단분산된 Al-precursor가 형성되었고 R이 클수록 크기가 큰 Al-Precursor

가 합성되었다. Al-Precursor의 크기가 조절된 이유는 Forced Hydrolysis의 크기를 결정하는 이론식 중에서 일차입자의 Effective Surface Tension과 일차입자를 합성하는데 필요한 원자나 이온의 농도가 바뀌었기 때문이라고 생각된다.

Forced Hydrolysis를 이용하여 합성된 Al-Precursor를 후열처리하여 α -Alumina로 합성하였다. Fig. 5의 XRD 분석을 통해 Al-Precursor의 크기가 작을수록 상합성된 α -Alumina의 결정화도가 높은 것을 확인할 수 있었으며 Fig. 6의 SEM 분석을 통해 상합성된 α -Alumina의 단분산성과 모양이 구형으로 유지됨을 확인할 수 있다.

4. 결론

α -Alumina 나노 분말 합성에 있어 국내에 보고된 기술은 액상법이 주를 이루고 있다. 그러나 기존에 보고된 액상법은 단분산된 나노 분말을 합성하거나 단분산된 나노 분말의 크기를 조절하는 데에는 한계가 있다. Forced Hydrolysis를 이용하여 단분산된 구형의 Aluminum Hydrous Oxide를 합성하는 방법은 Matijevic에 의해 많은 연구가 이루어져 왔으며 그 기술 수준도 높은 것으로 평가된다. 또한 연속적인 제조 공정도 연구가 진행되어 상업화에도 용이하다고 평가된다. 본 기고에서는 Forced Hydrolysis를 이용하여 Nanosize의 단분산된 구형의 α -Alumina를 합성하였으며 Building Block Model에서 제시된 단분산된 입자의 크기 조절 이론을 응용하여 합성된 α -Alumina 입자의 크기를 조절하였다. 단분산된 구형의 α -Alumina를 Nanosize로 합성하고 그 크기를 조절하는 기술은 세계적으로도 아직 연구단계에 있어 기술적 성숙도가 초기에 있기 때문에 체계적인 연구가 진행된다면 선진국과의 나노 입자 합성 기술 격차를 좁히는데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. K. McGeary, "Mechanical Packing of Spherical Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** 513-22 (1961).
2. C. C. Furnas, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, 2894 (1928).
3. Tadao Sugimoto, "Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth," CRC Press (2000).
4. R. Brace, and E. Matijevic, "Aluminum Hydrous Oxide Sols - I Spherical Particles of Narrow Size Distribution," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35** 3691-705 (1973).
5. Y.-S. Her, S.-H. Lee, and E. Matijevic, "Continuous Precipitation of Monodispersed Colloidal Particles. II. SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, and BaTiO_3 ," *J. Mater. Res.*, **11** 157-61 (1996).
6. E. Matijevic, "Nanosize Precursors as Building Blocks for Monodispersed Colloids," *Colloid Journal*, **69** 29-38 (2007).
7. V. K. LaMer, "Nucleation in Phase Transitions," *Ind. Eng. Chem.*, **44** 1270-77 (1952).
8. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Amer. Chem. Soc.*, **72** 4847-54 (1950).
9. V. Privman, D. V. Goia, J. Park, and E. Matijevic, "Mechanism of Formation of Monodispersed Colloids by Aggregation of Nanosize Precursors," *J. Colloid Interface Sci.*, **213** 36-45 (1999).
10. R. C. Ball, and R. Julien, "Finite Size Effects in Cluster-cluster Aggregation," *J. Physique Lett.*, **45** 1031-36 (1984).

●● 홍국선



- 1986-1990 미국 Alfred University 박사
- 1993-현재 서울대학교 재료공학부 교수
- 1997-1998 (사) 대학산업기술지원단 (유니테프, UNITEF) 단장
- 2003-2005 (재) 서울대학교 산학협력재단 단장
- 2004-현재 한국과학기술원정회원
- 2005-2006 교육인적자원부 부총리 정책보좌관
- 2006-현재 국가정보원 산업정책위원회 자문위원
- 2007-현재 서울대학교 신소재공동연구소 소장
- 2008-현재 서울대학교 재료공학부 학부장
- 2008-현재 국가과학기술위원회 전문위원
- 2009-현재 한국공학한림원 정회원