수열합성법을 이용한 이트륨 산화물 나노와이어의 합성

김경기 · 김용진* · 안중호^a

안동대학교 신소재공학과, ^a재료연구소 분말기술연구그룹

Synthesis of Yttrium Oxide Nanowire by Hydrothermal Method

Kyung-Ki Kim, Jung-Ho Ahn* and Yong-Jin Kim^a

Department of Materials Engineering, Andong National University, Songchun-dong,
Andong, Gyungbuk, 760-749, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, Division of Functional Materials, Changwon, 641-831, Korea
(Received October 28, 2010; Revised February 18, 2011; Accepted February 22, 2011)

Abstract Y(OH)₃ nanowires were synthesized by a hydrothermal reaction of metallic Y with aqueous solution of LiOH. The morphology and the size of the nanowires changed with varying the volume of the LiOH solution inside the autoclave. Y(OH)₃ nanowires transformed to Y₂O₃ by a subsequent heat-treatment without morphological change. By a proper control of hydrothermal reaction parameter and heat-treatment, the yield of pure Y₂O₃ nanowires up to 97% was attained.

Keywords : Hydrothermal synthesis, Nanowire, Yttrium oxide

1. 서 론

나노분말은 형상과 크기에 따라 다양한 특성의 변화가 가능하기 때문에 응용을 위한 기초물성 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 희토류계의 금속이나 화합물 나노재료는 고유의 독특한 전기적, 광학적, 자기적 성질이 예상되어 고성능 발광 및 자기회로, 촉매 등 광범위한 응용 범위를 가지고 있다[1-2]. 그 중에서도 이트륨 산화물(Y₂O₃)은 우수한 형광특성, 안정성 등 물리적, 화학적 특성 때문에 차세대 산화물 형광체로서 유망하여 램프 또는 디스플레이용으로 실용화시키기 위한 많은 연구가 시도되고 있다[3-5]. 또한, 초전도체, 절연체, 센서, 그리고 ODS 합금 등에 이용하는 연구도 활발히 진행되고 있다[7-9]. 그러나 이러한 응용을 위해서는 균일한 입자 크기 및 형상 제어, 재현성, 높은 수율의 분말합성기술 확보 등이 요구된다. 통상적인 Y₂O₃ 합성법에는 졸-겔법, 공침법, 수열합성법 등이 알려져 있다[10]. 졸-겔법에 의

하여 얻어진 분말은 고순도이며 조성이 균일하고 입자크기도 매우 작은 장점이 있지만 (~0.5 μm), 입자가 응집 상을 이루고 원료로 사용되는 알콕사이드가 매우 고가라는 단점이 있다. 한편, 공침법은 분말의 화학적 조성과 크기 등을 제어하는 데는 효과적이지만 0.5 μm이하의 미세분말제조는 어려운 실정이다[11-12].

본 연구에서는 공정이 비교적 용이하고 저온, 저비용이며, 형상과 크기 제어가 용이한 화학적 방법인 수열합성법(hydrothermal method)을 통하여 Y₂O₃ 나노분말 및 나노와이어를 합성하고자 하였다. 통상적인 수열합성법은 금속염을 이용하여 전구체 현탁액을 승온, 승압하여 나노입자를 합성한다. 그러나 금속염은 고가이며 합성 후 불순물이 남기 쉬우며 환경오염 등의 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 금속염 대신 순수 Y 분말을 사용하여 Y₂O₃ 나노분말 및 나노와이어를 제조하고자 하였다. 본 연구에서는 특히, 수용액의 압력에 따른 입자 형상 및 크기, 수율 등을 조사하여 최적의 Y₂O₃ 나노와이어가 합성되

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5648; E-mail : jhahn@andong.ac.kr]

는 조건에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 수열반응 전구체는 Y 분말(Y: Aldrich, 99.9%, ~100 μm)과 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 98.0%)이었다. 먼저 Y 분말을 LiOH 수용액에 혼합한 후 압력용기(autoclave)에 장입하였다. LiOH 수용액의 농도는 0.27 M이었다. 수열반응은 밀폐된 반응용기를 180°C의 오븐 내에 장입 후 24시간 동안 유지하는 방법으로 행하였다. 용기 내부의 압력은 이 온도에서의 압력용기 내 차지하는 수용액 부피(10~80%)로부터 계산하였다. 수열반응 후 용기 내에 남은 생성물은 에탄올과 증류수를 이용하여 세 차례 세척한 후 80°C에서 24시간 유지하여 건조하였다.

세척, 건조 후 최종적으로 합성된 분말은 FE-SEM(Field-emission scanning electron microscope, Jeol JSM-6700F)을 통해 형상 및 입자크기를 관찰하였다. 상 분석은 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku D/MAX 2000)을 이용하여($\text{Cu K}\alpha$: 1.541 Å) 조사하였다. 그리고 합성된 분말의 일부는 열적 안정성과 상변화를 조사하기 위해 DSC(Differential scanning calorimeter, Netzsch, DSC 200 Phox)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.27 M의 LiOH 수용액을 180°C에서 24시간 동안 수열반응한 생성물의 FE-SEM 형상으로 용기 내 장입된 수용액의 부피에 따른 수열반응 후의 변화를 예시한 것이다. 압력용기 내 채워진 수용액의 부피가 10%인 시편의 경우 그림 1(a)과 같이 수열반응 후 완전히 반응하지 않은 Y 분말과 그 표면에 50~100 nm 직경과 수 십 μm 의 길이를 가지는 나노와이어가 형성되었다. 압력용기 내 채워진 수용액의 부피가 20%로 증가시킨 결과 그림 1(b)와 같이 100~500 nm 직경과 수 십 μm 의 길이를 가지는 나노와이어가 형성되었다. LiOH 수용액의 부피 비율이 10에서 20%로 증가함에 따라 나노와이어의 직경이 증가했음을 알 수 있다. 그림 1(c)는 압력용기 내 수용액의 부피를 40%로 증가시켰을 때의 경우로, 20%의 경우에 비해 나노와이어의 직경은 다시

Fig. 1. FE-SEM images of products formed after a hydrothermal reaction of Y with different volume% of solutions: (a) 10%, (b) 20%, (c) 40%, (d) 60%, and (e) 80%.

100~200 nm로 약간 감소하였으며, 특히 큰 직경의 나노와이어가 줄어들어 크기의 편차가 감소하였다. 다시 압력용기 내 수용액의 부피가 60%로 증가시키면 나노와이어의 길이가 수백 μm 로 다소 증가하는 경향을 보여주었다(그림 1(d)). 마지막으로 수용액의 부피를 80%로 증가시키면 직경 50~100 nm, 길이는 수십~수 백 μm 의 나노와이어가 생성되었다(그림 1(e)). 그림 1에서 볼 수 있듯이 수용액의 부피 변화는 나노와이어의 직경 및 길이에 큰 영향을 주었다. 이는 압력용기 내 수용액 부피에 따른 압력변화에 기인하는 것으로 생각된다. 온도에 따라 예상되는 용기 내 압력치는 그림 2에 나타내었다[13]. 그림 1, 2의 결과를 통해 압력의 증가는 초임계수의 경우와 유사하게 용질의 용매에 대한 용해도를 증가시켜[14], 그 결과 수용액의 부피가 80% 일 때 보다 더 미세하고 균일한 50~100 nm 직경의 나노와이어가 합성되었다

Fig. 2. Estimated pressure inside the autoclave with increasing the volume % of LiOH solution.

Fig. 4. Yield of Y(OH)₃ phase with increasing the volume % of solution inside the autoclave.

Fig. 3. XRD patterns of the Y(OH)₃ obtained after hydro-thermal reaction with different volume % of solutions.

고 판단된다. 그러나 수용액의 양이 증가하면 Y의 상대적 농도가 감소할 수 있으므로 이것이 결과에 영향을 주었을 가능성도 있다. 따라서 수용액 양 증가에 의한 미세 나노와이어의 형성이 이 중 어떠한 효과에 의한 것인지에 대해서 향후 더 명확히 규명해야 필요가 있는 것으로 생각한다.

한편, 합성된 나노와이어의 상 분석과 성장방향 그리고 상 비율을 분석하기 위해 상용 마이크론급 Y(OH)₃를 참조시료로 사용하여 XRD 패턴을 비교하여 보았다(그림 3). 수열반응 후 합성된 생성물은 Y(OH)₃(JCPDS No. 24-1422)이었다. 참조시료와 비교하여 결정의 성장방향이 (101)방향으로 발달했음을 알 수 있었다. 참조시편과 수용액의 부피가 20% 및 60%인 시편의 (100)과 (101)피크의 상대강도비 $I_{(101)}/$

$I_{(100)}$ 는 각각 1.028, 1.086이었다. 한편 잔류 Y(JCPDS No. 65-1870)피크가 나타난 것은 수열반응이 완전하지 않았음을 의미하며, 일반적으로 압력용기 내 수용액의 부피가 증가할수록 잔류 Y 피크가 감소하였다. Y(OH)₃상과 잔류 Y상의 비율을 XRD를 통한 상 비율 계산법 중 하나인 아래의 흡착-확산법(the absorption-diffraction method) 식을 이용하여 측정하였다[15].

$$X_a = \frac{(I_{(hkl)\alpha} / I_{(hkl)\alpha}^0)(\mu/\alpha)_\alpha}{(\mu/\alpha)_\alpha - (I_{(hkl)\alpha} / I_{(hkl)\alpha}^0)[(\mu/\alpha)_\alpha - (\mu/\alpha)_\beta]}$$

이 식에서 X_a 는 α 상의 비율, $I_{(hkl)\alpha}$ 는 α 상의 (hkl) 방향의 강도, $I_{(hkl)\alpha}^0$ 는 순수 α 상의 (hkl)방향의 강도, $(\mu/\alpha)_\alpha$ 는 α 상의 질량흡수계수, $(\mu/\alpha)_\beta$ 는 β 상의 질량흡수계수이다. 이 식을 바탕으로 Y(OH)₃상과 Y상의 비를 계산한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 압력용기 내 수용액의 부피 10%에서는 약 65wt.%의 Y(OH)₃가 합성되었으나, 용기 내 수용액의 부피가 80%로 증가시켰을 때에는 약 97wt.% 이상의 Y(OH)₃상이 합성되었다. 이는 압력용기 압력이 나노와이어의 형성과 수율 증가에 큰 영향을 미치는 것을 의미한다.

한편 수열반응으로 합성된 생성물의 열적 안정성과 상변화를 조사하기 위해 DSC분석을 하였다(그림 5). 시편은 공기 중에서 분당 10°C의 속도로 600°C까지 승온하였다. 분석 결과, 290.9°C와 454.2°C에서 두 개의 피크를 가지는 흡열반응이 나타났다. 이를 참조하여 두 흡열 피크가 끝나는 온도인 300°C, 480°C에서 수열합성한 Y(OH)₃ 나노와이어를 열처리

Fig. 5. DSC curve of the as-synthesized $\text{Y}(\text{OH})_3$ (sample (e) in Fig. 1).

Fig. 6. XRD patterns after heat treatment at different temperatures [sample (e) in Fig. 1], and FE-SEM image of the sample in Fig. 1(e) after heat treatment at 480°C for 1h.

하여 형상과 상변화를 관찰하였다. 그림 6(a)는 두 흡열 피크가 끝나는 온도에서 1시간 동안 열처리한 시료의 XRD 결과이다. 결과에서 보듯이 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 상은 첫 번째 흡열반응 후 YOOH 상으로 변화하였으며,

두 번째 흡열반응 후에는 Y_2O_3 상으로 변화하였음을 알 수 있었다. 특이한 점은 가열 후 나노와이어의 형상이 변하지 않는 점이다. 그림 6(b)는 압력용기 내 수용액의 부피가 80%인 시편을 480°C에서 열처리한 후 얻어진 나노와이어의 모습이다. 수열반응으로 합성된 생성물($\text{Y}(\text{OH})_3$)이 Y_2O_3 로 변화했음에도 불구하고 나노와이어 형상은 유지되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노분말제조의 화학적 방법 중 하나인 수열합성법을 이용하여 Y_2O_3 나노와이어를 합성하였다. 특히 Y계 금속염이 아닌 금속 Y를 전구체로 사용하였으며, LiOH 수용액의 부피를 변화시켜 이에 따른 압력변화효과를 조사하였다. 그 결과 모든 실험 조건에서 수열반응에 의해 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 나노와이어가 형성되었으며, 압력용기 내 수용액의 부피에 따라 50~500 nm 직경과 수~수십 마이크로미터의 길이를 가지는 다양한 형태의 나노와이어가 형성되었다. 압력용기 내 수용액의 부피의 변화에 따른 압력의 증가는 나노와이어의 직경 및 길이에 영향을 주었으며, 잔류 Y의 양을 감소시켰다. 합성된 나노와이어는 후속 가열에 의해 $\text{YOOH} \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3$ 로 변화하였으나 나노와이어의 형상은 그대로 유지되었다. 결과적으로 금속 Y와 80 vol.% LiOH 를 이용한 수열반응과 후속 열처리를 통해 수율 100%에 가까운 Y_2O_3 나노와이어를 합성할 수 있었다. 향후 연구에서는 압력변화에 따라 형상과 크기가 변화하는 Y_2O_3 나노와이어의 성장 원인에 대한 규명과 함께, 온도 및 수용액 조성 변화를 통해 보다 균일한 크기의 Y_2O_3 나노와이어를 합성하는 최적 조건을 규명할 필요가 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대 소재성형기술개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] S. J. Wang, S. L. Zhong, X. J. Ou-Yang, N. Hu, X. S. Chen, S. P. Wang and R. Xu: Mater. Sci. Eng. B, **162** (2009) 200.

- [2] J. Silver, M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, R. Withnall and J. Lin: J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 948.
- [3] Yuanbing Mao, Jian Y. Huang, Roman Ostroumov, Kang L. Wang and Jane P. Chang: J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 2278.
- [4] B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka: Nature, **413** (2001) 288.
- [5] Y. Sun and Y. Xia: Science, **298** (2002) 2176.
- [6] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: Nature, **432** (2004) 488.
- [7] A. M. Edwin Suresh Raj, C. Maria Magdalane and K. S. Nagaraja: Phys. Status Solidi A, **191** (2002) 230.
- [8] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta and H. Nakashima: J. Nucl. Sci. Technol., **38** (2002) 872.
- [9] A. P. Alivisatos: Science, **271** (1996) 933.
- [10] T. Mimani and K. C. Patil: Mater. Phys. Mech., **4** (2001) 134.
- [11] Y. He, Y. Tian and Y. Zhu: Chemistry Lett., **32** (2003) 9.
- [12] Y. Zhang, L. Hu, J. Chen and W. Liu: J. Mater. Process. Technol., **209** (2009) 1533.
- [13] Harr, Gallagher and Kell: NBS/NRC Steam Table, McGraw-Hill, New York (1984) 320.
- [14] K. Byrappa and T. Adschiri: Prog. Cryst. Growth Character., **53** (2007) 117.
- [15] P. S. Prevey: J. Thermal Spray Technol., **9** (2000) 369.