

수열합성을 이용한 단결정 미세분말의 제조

Hydrothermal Preparation of Crystalline Fine Powders

서경원
아주 대학교 화학·생물공학부

요약

우수한 세라믹스 제조를 위해서는 작은 입자지름, 좁은 입도분포, 구형의 입자 형태, dopant와 matrix가 균일한 고용체를 갖고, 응집입자가 없으며 고순도인 원료 분말의 제조가 선행되어야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 수열 합성법을 이용하여 α -Al₂O₃, α -SiO₂, PZT, PSZT, BTO 등의 미세분말을 제조하는 공정에서 반응온도, 광화제의 양과 종류, 반응시간, 출발물질의 양과 종류, 전처리공정, 교반공정 등이 평균입자지름과 결정성 및 입도분포에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 미세분말의 종류에 관계없이 반응온도, 반응시간, 성장기질의 농도, 종자결정의 농도 등이 증가할 수록 평균입경은 커지며, 광화제의 농도가 증가할 수록 평균입자지름이 작아지고, 광화제의 농도와 종자결정의 농도가 증가할 수록 입도분포가 좁아짐을 알 수 있었다. 특히 α -SiO₂에 대한 수열합성실험으로 부터 평균입자지름과 수열합성의 조업변수간의 특성방정식을 얻었다.

서론

최근 내열성, 내화학성 뿐만 아니라 우수한 기계적, 전기적 특성을 지닌 고신뢰성, 고기능성 세라믹스의 수요가 증가하고 있으며 이러한 성질을 갖는 세라믹스를 제조하기 위해서는 원료분말의 특성 즉, 화학적인 순도, 조성의 균일성, 평균입경, 입도분포 및 형상 등이 제어된 분말을 사용하여야 한다. 이러한 분말 특성들은 소결반응에 큰 영향을 미친다. 즉 소결시 입자가 작아지면 반응의 구동력인 표면 에너지가 커지고 입자간의 접촉점이 많아지므로 소결이 잘 일어나는 반면에 입자가 커지면 소결시간이 길어지고 소결온도가 높아지며, 미반응물이 발생할 확률이 커지는 등의 문제가 발생하므로 입자의 크기는 작아야 하며 그 경계 크기는 1 μ m 정도이다. 또한 입자의 크기는 상변이에도 큰 영향을 미친다. 입도분포가 넓은 분체는 반응 후에 부분적으로 미반응물이 잔존하며 비정상적인 입자 성장이 일어난다. 그러므로 입도분포는 좁은 것이 좋다. 입자의 모양은 분체의 충전시 접촉점의 수와 충진율 등에 중요한 영향을 미친다. 입자의 모양이 구형일 때 높은 충진율과 많은 접촉점을 만들 수 있다. 따라서 입자의 응집은 없는 것이 좋다. 이와 같이 Ceramics 원료 분말이 갖추어야 하는 조건들은 입자의 크기, 입도분포, 입자의 형태, 응집입자의 존재 여부와 크기 등이며 이 외에도 고순도일 것, dopant와 matrix가 균일한 고용체를 이룰 것 등 여러 조건이 만족되어야 하고 이를 위해 여러 분말 합성 방법이 개발되어 이용되고 있다.

여러가지 원료분말 제조방법들 중 수열합성법이란 초임계상태의 수용액을 이용하여 산화물을 석출시키는 방법으로서 균일한 결정성과 입도분포를 갖

22 수열합성을 이용한 결정 분말의 제조

는 고순도, 고품질의 세라믹 분말을 합성할 수 있는 장점이 있다. 수열합성시 반응온도는 기존의 결정분말제조법 보다 훨씬 더 낮다. 본 연구에서는 수열합성 온도가 100~500℃, 수압 10~500atm 정도의 수열 조건에서 결정성장을 유도함으로써 고온의 하소과정과 연마과정을 생략한 수열공정으로 부터 미세분말을 직접 제조하는 방법으로 수열반응조건을 적절히 변화시킴으로서 원하는 입도와 결정형의 조절을 가능하게 하였다.

본 연구에서는 이러한 수열 합성법을 이용하여 α -Al₂O₃, α -SiO₂, PZT, PSZT 및 BTO 등의 분말합성시 광화제의 첨가량, 반응온도 및 반응시간 등의 수열반응 조건이 변화할 때 각 분말의 결정성, 입도분포 및 입자지름의 변화를 조사하였으며 각 조성을 변화시키면서 이들의 조성이 결정구조에 미치는 영향과 입도분포와 입자지름에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

알루미나(α -Al₂O₃)와 실리카(α -SiO₂) 결정분말을 수열합성법으로 제조하기 위하여 미량의 무정형 영양제와 광화제(mineralizer) 및 종자결정(seed crystal)을 첨가한 후, hastelloy 재질로 된 1000ml용량의 고압반응기(autoclave)를 사용해서 500℃ 이하, P_{H₂O}=500atm 이하의 반응조건에서 0.5~10시간 정도 수열합성시켰다.

PZT, PSZT, BTO 결정분말 제조시에는 반응기 내벽의 부식으로 인한 부반응의 영향을 완전히 배제하기 위하여 반응기 내부에 테프론 라이너(teflon liner)를 부착시켰으며, 출발물질로는 Pb(NO₃)₂, Sr(CO₃)₂, Zr(butox), Ti(butox)와 BaCl₂를 사용하였다. 이때 Zr(butox), Ti(butox)은 에탄올에 용해시켜 0.5M의 용액을 만들고 Pb(NO₃)₂와 Sr(CO₃)₂나 Ba(NO₃)₂은 증류수에 용해시켜 0.5M의 용액을 만든 후 혼합시킨 다음, 1M~20M의 광화제 용액을 첨가해서, 150℃~250℃에서 2시간 동안 수열반응시켰다. 실험의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

PZT와 PSZT분말의 제조실험에서는 출발물질의 조성비를 Zr/Ti=40/60~60/40와 Pb/(Zr+Ti)=1.0~2.0범위로 하여 광화제의 첨가량(2~15 wt%)에 따른 물성을 비교·검토하였다.

수열 반응을 통해 제조한 분말을 10%아세트산 수용액과 에탄올을 이용하여 세척하고 증류수로 충분히 반복 세척한 후 저온 건조기로 완전히 건조시켰으며 ICP, XRD, SEM과 PSA를 사용해서 합성된 분말의 물성을 비교·분석하였다.

결과 및 토론

Fig. 2와 Fig. 3은 결정분말의 합성을 위한 광화제양과 반응온도와의 관계를 나타낸 그래프이다. 각 물질마다 적당한 반응온도를 필요로 하게 되는데 반응온도가 감소하게 되면 용해도도 따라서 감소하게 되고 핵생성을 이루지 못하게 된다. 따라서 일정온도 이상의 온도가 유지되어야 하는데 α -SiO₂는 280℃, PZT는 140℃, α -Al₂O₃는 400℃, PSZT는 130℃, BTO는 120℃ 이상으로 온도가 유지되어야 하며 광화제 첨가량을 증가시키면 용해도도 따라서 증가하게 되고 핵생성에 필요한 과포화 상태를 형성하므로 결정화 온도를 낮출 수 있다.

Fig. 4는 반응온도의 변화에 따른 각 분말의 입경변화를 나타낸 그래프이

다. 반응온도가 증가하면 성장용액의 용해도가 증가하여 과포화 농도가 증가하며 성장기질의 분자와 이온의 이동도가 증가하여 충돌반응에 의한 핵생성 속도가 커져 핵생성이 빠르게 일어나고 확산속도가 커져 물질전달속도도 빨라진다. 따라서 안정된 결정상으로 전이하게 된다. α -SiO₂는 온도가 증가함에 따라 단 분산의 입도분포가 큰쪽으로 이동하므로 입자의 평균크기가 커지며 PSZT는 0.1~1 μ m와 1~10 μ m의 이중형 입도분포중 1~10 μ m의 입도가 증가하게 되어 입자의 평균크기가 커지게 된다. 이와 같은 현상은 α -SiO₂와 PZT 및 PSZT의 경우 아임계 또는 초임계 영역에서 용해도가 온도에 따라 증가하므로 물질의 확산속도와 전달량이 급증하여 핵생성 속도보다 결정성장속도가 증가하기 때문으로 해석된다.

Fig. 5는 광화제의 변화에 따른 각 분말의 입경변화를 나타낸 그래프이다. 광화제 첨가량이 증가하면 핵생성과 결정성장을 유도시키기 위한 용해도가 증가하게 되어 크기가 작은 임계핵들이 순간적으로 많이 생성되고 임계핵의 반경이 작아지며 입도분포의 폭이 좁아지게 된다. 용해도의 증가는 상대 과포화도를 증가시키기 때문에 낮은 온도에서도 쉽게 핵이 생성될 수 있다. 광화제의 첨가량은 광화제의 종류와 양이온의 종류에 따라 달라지며 과포화도가 충분히 클 경우 결정면이 고르게 발달하게 되며 과포화도가 감소하게 되면 침상이나 판상으로 결정이 성장하게 된다. 그러나 합성조건 이상의 광화제는 결정면 발달에 더 이상 도움을 주지 못하며 입경만을 증가시킨다.

Fig. 6은 반응시간에 대한 각 분말의 입경변화를 나타낸 그래프이다. 결정을 이룬 이후의 지속적인 반응으로 부터 균일한 결정상을 얻을 수 있으며 물질전달에 의해 영양제의 농도가 다할 때까지 결정성장이 일어나게 되므로 평균입경이 증가하게 된다. 또한 핵생성 과정을 전후로 기질 입자들의 충돌반응에 의해 많이 응집한 엠브리오 형태에서 독립된 결정으로 완전히 떨어져 나오기 전까지는 넓은 입도분포를 나타내지만 결정성장과정을 통해 임계핵을 중심으로 하나의 독립된 결정이 만들어지면서 입도분포의 범위가 줄어든다. 반응온도와 광화제 농도가 높을 때 결정을 이루기 위한 시간이 매우 짧지만 온도와 광화제의 농도가 충분하지 못할 때는 많은 시간 동안 반응을 시켜도 원하고자 하는 결정분말을 얻을 수가 없다. 그러나 실온에서 장시간 동안 전처리후 반응시킬 때는 보다 결정성이 우수한 분말을 얻을 수 있다. 교반공정에 대한 실험도 병행하였으며 같은조건에서도 교반이 없을 때 보다 150~400rpm의 교반이 있을 때 안정된 결정상을 얻을 수 있는데 이는 교반이 용액중 반응성 물질의 물질전달을 빠르게하여 핵생성 및 결정성장을 촉진시키기 때문으로 해석된다.

이외에도 영양제의 농도, 종자결정의 농도, 출발시료의 종류 및 농도, 조성, 교반, 전처리공정등이 분말의 특성에 영향을 주게 된다 α -SiO₂에 대한 이들 조업변수의 영향을 Table. 1에 제시하였다. 또한 Fig. 7에서 Fig. 10의 그래프에는 조업변수와 입자평균크기와 의 상관관계를 보였으며 이로부터 다음과 같은 평균입경에 대한 특성식을 제안하였다.

$$S \approx 1.57 \exp(-8.15 \text{ kJ/RT}) t^{0.11} C_M^{0.33} C_N^{0.22} C_S^{0.08}$$

여기서, S는 중량 평균입경(μ m), t는 반응시간, C_M은 광화제의 농도(wt%), C_N은 영양제의 농도(wt%), C_S는 종자결정의 첨가량(wt%)이다.

참고문헌

1. 이기정, 서경원, “ α -SiO₂ 분말의 수열결정화 특성”, *화학공학*, 35(5), 1997.10
2. 정성택, 서경원, “PZT분말제조시 수열조건별 특성연구 : 반응온도, 광화제 및 반응시간의 영향”, *화학공학*, 35(4), 1997.8
3. 이기정, 서경원, 목영일, 유효신, “고온 수용액으로부터의 고품질 α -Quartz분말 제조”, *화학공학*, 35(2), pp.147-153(1997).
4. 정성택, 이기정, 서경원, “수열합성에 의한 PZT분말제조 : 출발물질과 기질의 교반이 분말특성에 미치는 영향”, *공업화학*, 8(2), pp. 292-300.(1997).
5. 이기정, 서경원, “수열성장법에 의한 코런덤(α -Al₂O₃)제조 : II.광화제와 성장기질이 코런덤에 미치는 영향에 관한 연구”, *한국결정성장학회지*, 7(1), pp.47-58 (1997).
6. 이기정, 정성택, 서경원, “최적 수열합성 조건을 이용한 PSZT 분말제조”, *한국결정성장학회지*, 7(2) pp.292-300(1997).
7. K. J. Lee, K. W. Seo, H. S. Yu, and Y. I. Mok : *Korean J. Chem. Eng.*, 13(5), 489(1996).
8. 서경원, 이기정, 반종성, 정성택 : “수열합성법에 의한 단결정 산화물제조의 기초 연구”, 한국자원연구소(1996).

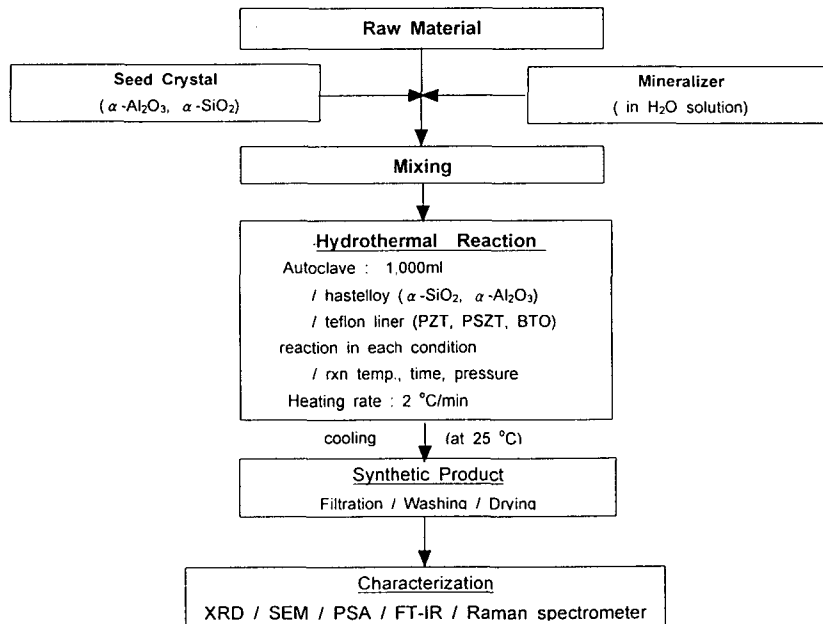


Fig. 1. Flow sheet for the preparation of ceramic powders by hydrothermal synthesis.

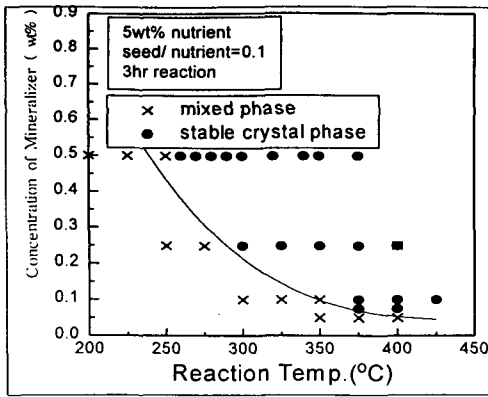


Fig. 2. Relation of reaction temperature versus concentration of a mineralizer for α -SiO₂ powders.

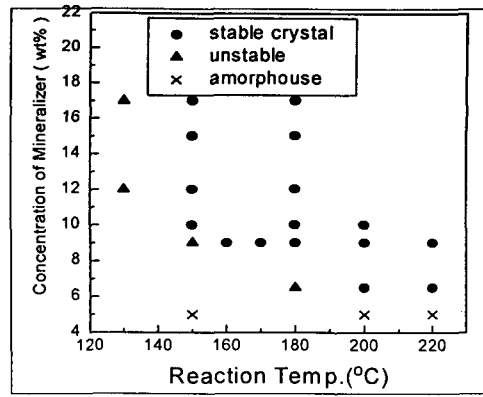


Fig. 3. Relation of reaction temperature versus concentration of a mineralizer for PZT powders (reaction time : 2h).

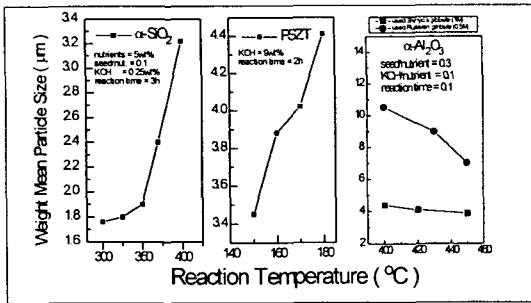


Fig. 4. Relationship between reaction temperature and particle size.

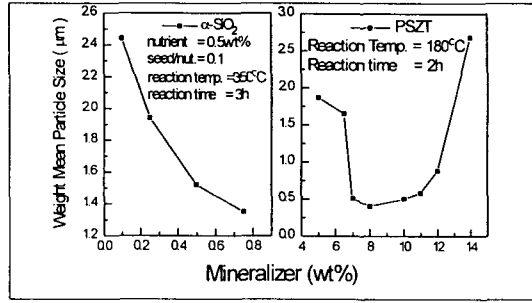


Fig. 5. Relationship between concentration of mineralizer and particle size.

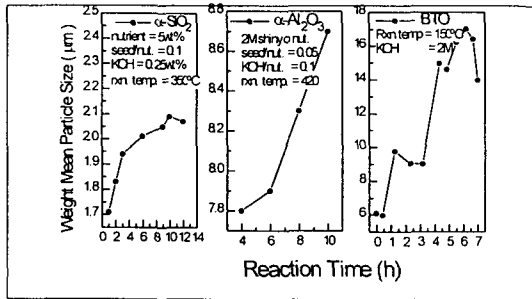


Fig. 6. Relationship between reaction time and particle size.

영향인자	핵생성	결정성장	입도분포	평균입경
반응온도	↑	↑	—	↑
반응시간	↑	—	W	↑
광화제농도	↑	—	N	↓
성장기질농도	↑	—	W	↑
종자결정량	↑	—	N	↑

Table 1. Summary of effect of characteristic factors on hydrothermal synthesis of α -SiO₂.

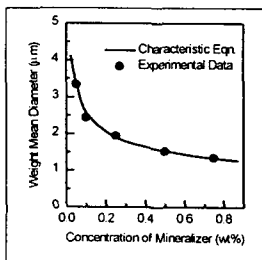


Fig. 7. Relationship between concentration of mineralizer and particle size.

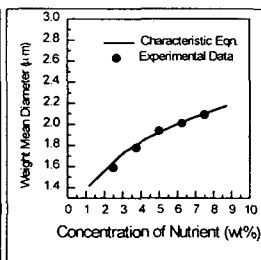


Fig. 8. Relationship between concentration of nutrient and particle size.

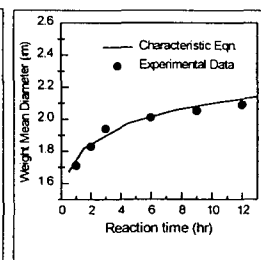


Fig. 9. Relationship between reaction time and particle size.

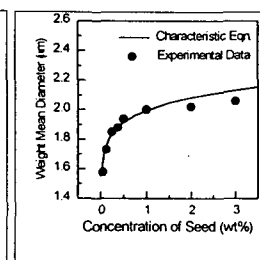


Fig. 10. Relationship between concentration of seed and particle size.