

## 정량구조분석을 위한 Gibbsite 분말의 TEM 시편준비법

김영만<sup>1</sup>, 정종만<sup>1</sup>, 이수정<sup>2</sup>, 김윤중<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부

<sup>2</sup> 연세대학교 지구시스템학과

세라믹 분말 공정분야의 나노기술 발전과 더불어 개개 입자들의 nm scale 분석이 요구되고 있으며 이에 TEM은 강력한 수단을 제공한다. 특히, TEM을 이용한 정량구조 분석 작업은 원하는 크기를 갖는 개개 분말 입자들의 선택성이 넓어야 하기 때문에 시편준비법 또한 정량적이어야 한다. 그러나, TEM 분석을 위한 분말 시편준비법은 매우 보편적이면서도 경험적 수단에 의해 시편의 품질이 좌우되기 쉽다. 한편, 임의의 크기 분포를 갖는 분말시료의 경우 이를 분급하지 않고 TEM 시편을 만들게 되면 분석에 적절한 입자를 찾기가 어렵고 미세한 입자일수록 표면 에너지가 크기 때문에 보다 큰 입자들 표면에 달라붙게 되어 정량분석에 장애를 주게 된다. 본 연구에서는 분말시료의 TEM을 이용한 정량구조분석 작업의 전제로서 침강법을 이용한 분말시료의 nm 크기 분급 및 분산에 의한 TEM 시편준비법을 연구하였으며 향후 nm 크기의 TEM 분말시료 시편준비법의 범용성, 신뢰성 및 정량성 확보를 위한 단초가 되고자 한다.

분말시료로는 입자 크기 및 형상이 다양하며 입자 크기에 따라 고온 상전이 경로가 선택적이고, 입자들의 응집이 잘 일어나는 특징을 갖는 Gibbsite 분말을 선택하였다. Gibbsite 분말은 수십  $\mu\text{m}$  정도의 응집체로 존재하기 때문에 에탄올을 용매로 하여 4시간 동안 Ball-milling 처리를 하였고 이로부터 얻어진 Gibbsite suspension에 분산제를 첨가한 후 초음파 분쇄를 30분 동안 시행하여 분쇄 및 균질화 처리를 하였다. 범용적으로 사용하고 있는 몇몇 분산제들의 Gibbsite(Aluminum trihydrate)에 대한 분산 효과를 검토한 결과, 분산제 상호명 Darvan C(Ammonium polymethacrylate aqueous solution) 2.5 vol%를 첨가했을 경우 양호한 분산 효과를 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 Gibbsite suspension을 메스실린더에 담아 정적 침강을 시켰으며, 시간에 따른 농도 변화를 관찰하여 안정적인 분산계가 이뤄지는 시간을 측정하였고, 일정시간 정지 후 suspension 표면으로부터 일정량의 용액을 채취하여 Cu grid위에 한 방울씩 적하함으로써 TEM 시편을 만들었다.

Gibbsite suspension을 정적 침강시키고 침강시간에 따른 농도변화를 관찰함으로써 이들이 안정적인 분산계를 이루기 위해 필요한 시간은 그림 1과 같이 약 1시간 정도임을 알 수 있었다. 그림 1(a)는 분산제를 사용하지 않고 에탄올 용매에만 분산시킨 경우로 분산제를 사용한 그림 1(b)의 경우 보다 침강속도가 느린 것으로 나타났는데 이는 분산제가 첨가됨으로 분산용매의 밀도 및 점도 변화에 따라 비교적 큰 입자들을 우선적으로

로 침강시키고 미세한 입자들의 분산성을 향상시켰기 때문으로 사료된다. 1시간 동안 침강 정지 후 단계별로 분리된 Gibbsite suspension의 TEM 시편 준비 결과, 에탄올만을 사용한 경우엔 약 3wt%의 Gibbsite만이 colloid 상태로 남아 있었으나 미세 입자들의 분산성이 불량하여 적절한 시편을 만들 수 없었다. 그러나, 분산제를 사용한 경우에는 약 1.5wt%의 Gibbsite 입자들이 1  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖고 단계별로 크기가 다르며 양호한 분산 상태를 갖기 때문에 적절한 TEM 시편을 만들 수가 있었으며 이의 결과를 그림 2에 나타내었다.

Gibbsite 입자들이 안정적인 분산계를 이루기 위해서는 입자들의 크기가 1 $\mu\text{m}$  이하여야 하며 적절한 분산제의 사용과 시간에 따른 농도 변화 관찰에 의해 colloid 상태가 되기 위한 침강 시간을 측정함으로써 nm-scale 입자들이 크기별로 분리된 TEM 시편을 준비할 수가 있었다.

상기 결과의 범용적 적용과 분말 시편의 준비 시간 단축, 작업 용이성, 정량성 확보를 위해 동적 침강을 이용한 분급 장치를 고안 중에 있으며 nm-scale 입자들의 고정을 위한 Carbon holey grid의 크기제어 기술도 병행하여 연구가 진행되고 있다.

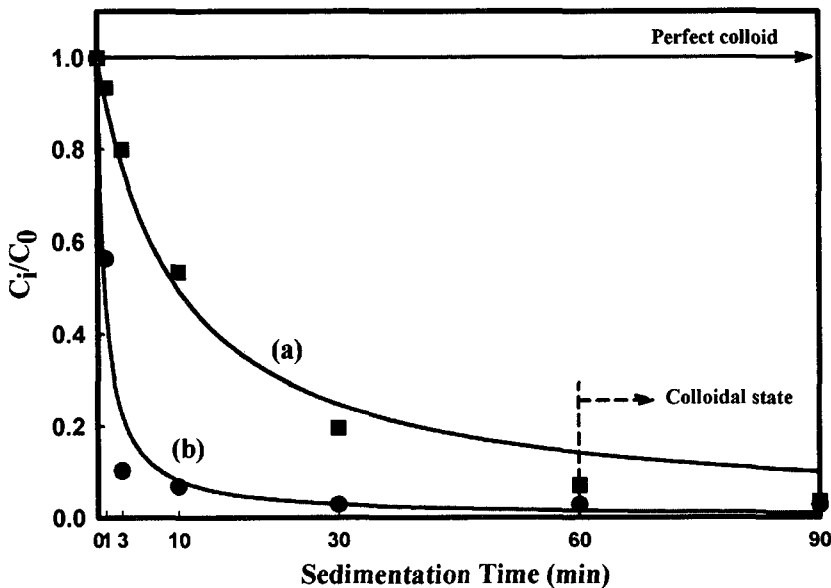


Fig. 1. Accumulative concentration variations of the gibbsite suspension dispersed by (a) ethanol solvent and (b) ethanol solvent added to 2.5 vol% of dispersant 'Darvan C'. (where,  $C_0$ : initial solute concentration,  $C_t$ : solute concentration after some fixed time)

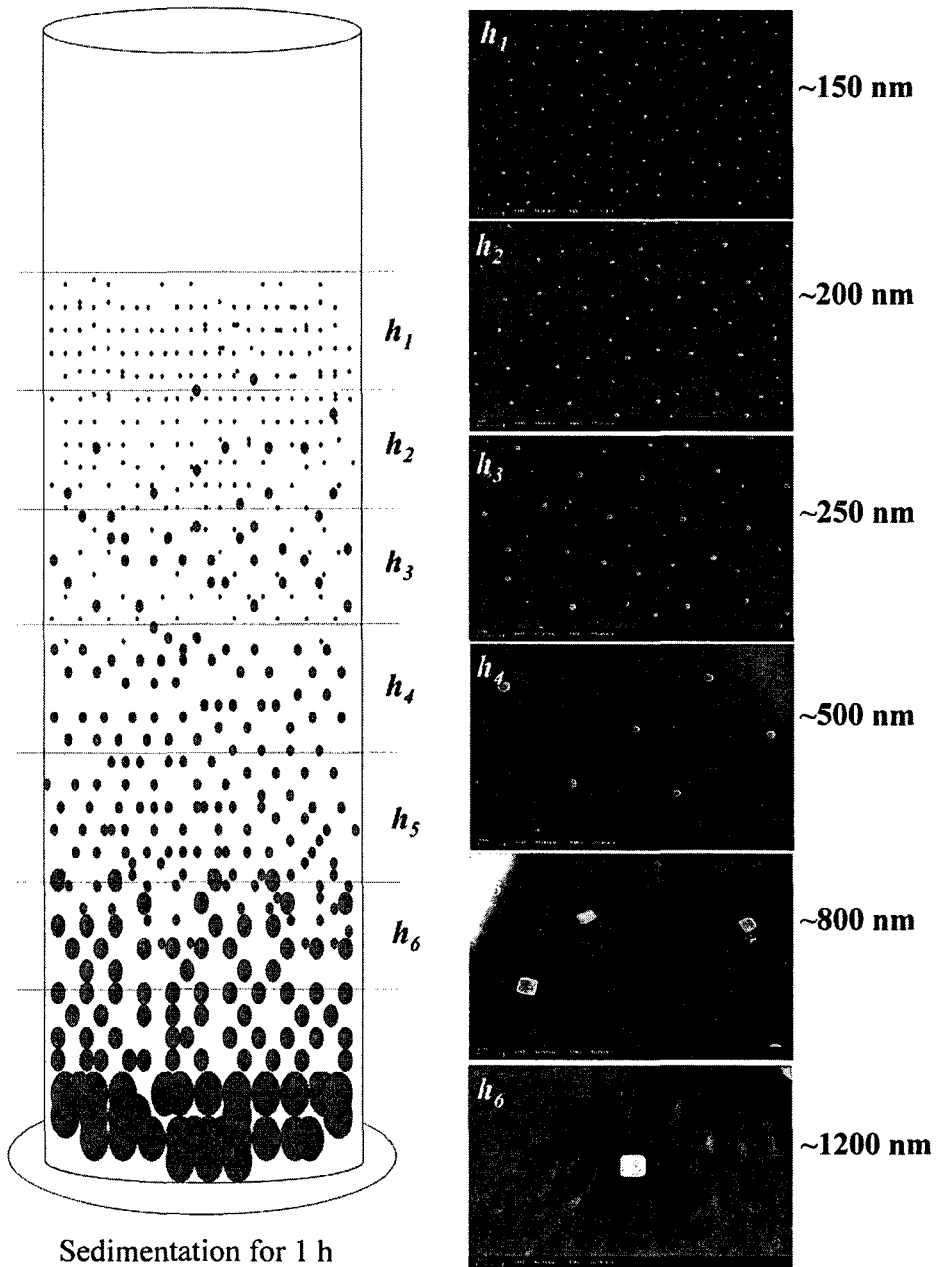


Fig. 2. TEM sampling of the gibbsite particles on C-formvar coated Cu grids. Each batch was separated by the constant extraction of the suspension from the surface.