

화학적 방법에 의한 나노입자 합성 러시아 신기술 동향

김동수 · 이동원 · 김병기
한국기계연구원 신기능재료본부

Trend of Advanced Technology for the Synthesis of Nanopowders in Russia by Chemical Process

Dongsoo Kim, Dong-Won Lee and Byoung-Kee Kim
Powder Materials Center, Korea Institute of Machinery and Materials
66, Sangnam, Changwon, Kyungnam, Korea

1. 서 론

최근 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 인하여 나노기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 나노기술은 나노미터(10^{-9} m) 수준에서 물질 혹은 소자(시스템)를 다루는 극 미세 기술을 총칭하는 것으로서 물리, 화학, 생물, 재료 등 여러 학제간 과학기술이 서로 융합해서 이루어지는 기술을 말한다. 나노소재의 핵심 기술 중 하나는, 새로운 분자조직으로부터 좀 더 큰 조직을 만들어내는 것이며, 이렇게 만들어진 나노구조는 인간이 만들어낸 가장 작은 물체로서 새로운 물리적, 화학적, 생물학적 특성을 나타낸다. 나노기술의 목적은 이러한 나노물질의 특성을 개발하고 효과적으로 제조, 활용하는 것으로, 재료적인 관점에서 보면 수개 내지 수백개의 원자나 분자크기를 갖는 소재를 다루는 기술로서 나노소재인 금속, 세라믹, 고분자 등을 이용하여 다양한 물질로 만들 수 있다.

나노 입자의 크기는 일반적으로 1-100 nm 범주를 의미하며, 이러한 크기는 수 개내지 수 백 개의 원자 혹은 분자들이 모여 있는 정도를 말한다. 나노 입자는 마이크로 크기(10^{-6} m)에서 나타나지 않는 특이한 전자적, 광학적, 전기적, 자기적, 화학적, 기계적인 특성들이 기대되기 때문에 나노입자 제조 및 응용 기술이 각광을 받고 있다. 입자를 구성하는 원자 혹은 분자의 수가 적을수록 표면원자의 수는 내부에 있는 원자의 수와 비교하여 상대적으로 증가하게 되어 체적특성은 감소하고 표면특성이 증가하는 효과(surface

area effect)와 모세관 효과(capillarity effect) 때문에 나타나는 것이 대부분이다. 나노 분말의 제조에 많은 관심을 가지는 이유는 분말 그 자체의 이용뿐만 아니라 다른 형태로 가공되어 사용될 수 있는 가능성이 많기 때문이다. 예를 들면, 여러 가지 기능성 부품 제조, 박막으로 제조하여 광학코팅 막, 열차폐 막, 나노 복합재료 제조와 같은 응용분야가 많기 때문이다. 특히, 금속 분말소재의 경우, 그 크기를 계속 줄여나가면 비 표면적의 증가에 따른 표면에너지 증가로 경도, 강도, 인성과 같은 구조적 특성향상 뿐만 아니라 촉매와 같은 기능적 성질 향상을 가져오는 장점이 있다.

나노분말의 상업화는 대기업뿐만 아니라 벤처기업들의 기여도가 큰 분야이며, 미국 등의 선진국은 유명 벤처기업들이 성장하고 있는 반면 국내에 다수 설립되어 있는 중소기업들의 경우, 상품화에 성공한 사례는 미비하고, 진입단계에 들어서 있어 상용화를 위하여 박차를 가하고 있다.

한편, 기술 선진국인 러시아에서는 2002년 현 플라지미르 푸틴 대통령의 연두연설에서 “과학기술 없이는 러시아의 미래도 없다.”라고 천명한 후 서방국가들에 비하여 나노기술에 대한 국가주도의 정책적인 연구지원이 뒤늦게 시작되었으나, 체계적이고 우수한 화학, 물리, 수학, 생물학 등을 기반으로 가속화되고 있는 중이며, 응용연구 부문에 많은 비중을 두고 자체적인 기술 축적이 이루어지고 있다. 러시아에서 연구중인 나노기술을 분류하여 보면 다음 표 1과 같다.

Table 1. 러시아의 중점 추진 나노기술 분야

| 기술 영역 | 세부 기술 항목 |
|--|---|
| Micro electro mechanical systems (MEMS) | <ul style="list-style-type: none"> - MEMS gyroscope, accelerometer, inertial sensors - MEMS actuators - MEMS micro cooling channels systems - MEMS for biotechnology (bio sensors, DNA chips) - Micro- and Nano- machining - Optical MEMS, Micromirror, MEMS optical switch |
| Nanomaterials | <ul style="list-style-type: none"> - Nano-powders - Multi-layers and coating of nanoscale thickness for electronics and biotechnology applications - Consolidated materials (carbon nanotubes; nano-particles embedded into other materials) - Quantum well, charge injection, charge confinement - Nano-particle manipulation - Organic thin films |
| Nanostorage and functional nanostructure | <ul style="list-style-type: none"> - SPM information storage - Nano-sized bit read-write, nano-sized ferroelectric dots - Near field storage - Magnetic spintronics memory - Single electronics (single electron transistors, single electron tunneling) - Super high density memory with nano-scale bit size |

Table 2. St. Petersburg 소재 나노 소재 연구기관 및 연구분야

| 연구기관 | 연구분야 |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Russia Aluminium/Magnesium Institute | 경량금속 분말 제조 |
| SPB state University | 할코게나이드계 나노 분말 합성 할코게나이드계 나노 박막 설계 |
| State Polytechnical University | 고기능성 금속 나노 분말 합성 |
| SPB State Mining Institute | 자원활용에 의한 고성능 나노입자 합성 |
| Ioffe Physico-Technical Institute | 플러렌, 카본나노튜브 제조 디스플레이용 나노 소자 기술 |
| State Technological University | 플러렌 정제기술 금속/플러렌 나노 클러스터 합성 기술 |
| Institute for Silicate Chemistry | 다공질 재료 기술 산화물계 나노 분말 합성 |

특히, RAS (Russian Academy of Science)를 중심으로 각 지역별 중점 연구분야 및 연구기관의 역량을 고려하여 나노기술 개발의 역할분담이 이루어지고 있는데, St. Petersburg 지역은 전통적으로 화학, 물리 등의 기초, 원천기술이 강점을 이루고 있는 지역으로 국립대 및 폴리테크니컬 대학, 이오페 연구원, 광산자원대학을 중심으로 반도체 나노소재, 자성 나노분말 합성, 플러렌 및 탄소나노튜브, 고융점 리프렉토리 나노분말 등과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. St. Petersburg 지역 소재 연구원들의 나노 분말, 소재 합성기술을 간단히 다음 표 2에 나타내었다.

본 고에서는 러시아의 St. Petersburg지역에서 나노 분말 합성을 위하여 활발히 진행되고 있는 신 공정으로서, 금속 열환원법에 의한 타이타늄계 분말 합성기술(SPB State Mining Institute) 및 마이크로웨이를 활용한 할코게나이드계 나노 분말 합성기술(SPB state University)에 대해 간단히 소개하고자 한다.

2. 금속 열환원법에 의한 타이타늄계 나노 분말 합성기술

산업의 발달에 따라 각종 요소 부품의 정밀도 향

상을 위하여 이를 가공(절삭, 단조, 압출, 인발 등) 하는데 사용되는 고강도 세라믹 공구 및 서멧 금형의 고품질화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 부품은 고용점 원료분말을 금속분말과 혼합 후 성형/소결하는 공정에 의해 제조되는데, 이때 최종 제품의 인성 및 내마모성 등의 기계적 특성에 미치는 여러 인자 중 가장 중요시되는 것은 초기 원료분말의 품질 및 미세도이다. 이를 위하여 서멧용 주요 원료분말인 타이타늄 카바이드 분말을 더욱 미세하고, 경제적이며 고품질적으로 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁴⁾.

종래 타이타늄 카바이드 분말제조 방법으로써, carbothermal, 자전열반응 소결(self-heated reactive sintering), 졸-겔 반응(Sol-Gel process) 및 가스 반응법 등이 개발되었으나⁵⁻⁸⁾, 이들은 모두 1) 반응온도가 약 1800°C~2200°C로 극히 높은 점, 2) 분말 합성 시 심하게 소결되거나 벌크로 제조되어 산업에서 필요한 미분(약 1마이크론)으로 사용하기 위하여 장시간의 후속 밀링 공정이 요구되는 점, 3) TiC_xO_y인 비 화학양론 형태로 제조되는 점, 4) 고순도 초기원료를 사용해야 하는 점 및 5) 생산속도가 극히 낮은 점 등 개개의 단점을 가지고 있다.

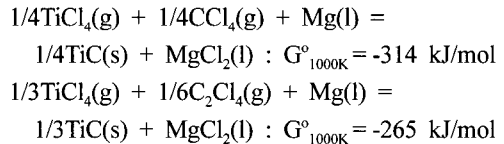
이러한 종래 단점을 극복하기 위한 새로운 공법인 마그네슘 열환원 공정(magnesium thermal reduction process)이 최근에 러시아에서 개발되었다. 이 공정은 기화된 염화금속 용액(TiCl₄+CCl₄)의 가스를 액상 마그네슘과 반응시켜 염화마그네슘이 생성되고 이때 방출된 Ti와 C 원자들의 결합에 의해 타이타늄 카바이

드가 합성되는 것이다⁹⁻¹⁰⁾.

이 공정은 1773년 세계 최초로 설립된 공과 대학이며, 주기율표를 창시한 멘델리예프 박사 및 스폰지 타이타늄 공정을 창시한 Kroll 등, 유명 화학자를 다수 배출한 러시아 St. Petersburg State Mining University(상트 페테르부르크 국립 광산자원대학)에서 최근에 개발된 공정으로 대략적인 공정 개념도를 그림 1에 나타내었다.

2.1. Titanium Carbide

TiCl₄와 CCl₄의 끓는 온도는 각각 136°C와 78°C로써 이 혼합용액이 약 용융 마그네슘이 있는 750~800°C로 유지된 반응기 내부로 주입되면 순간적으로 기화되면서, 환원반응은 주로 마그네슘 용탕 표면에서 발생한다. 즉, 마그네슘 표면에서 MgCl₂의 형성과 함께 유리된 타이타늄과 탄소원자는 격렬한 반응을 일으키면서 TiC로 합성된다. 한편 이때의 TiC 합성에 대한 기본적인 반응식은 다음과 같다.



반응이 지속되면서 마그네슘 용탕 표면부에서 스폰지 형태의 TiC가 형성되고, 그 중량이 충분해지면 합성물은 용기 바닥으로 가라앉게 된다. 이러한 현상의 반복으로 환원반응이 종료된다. 환원반응 종료 후 용기 내부에는 Mg과 MgCl₂의 액상 혼합체 내에 다

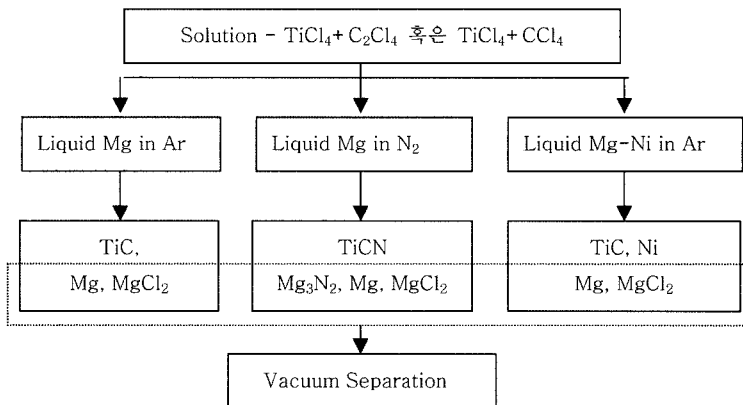


Fig. 1. 마그네슘 열환원 공정 개념 개략도

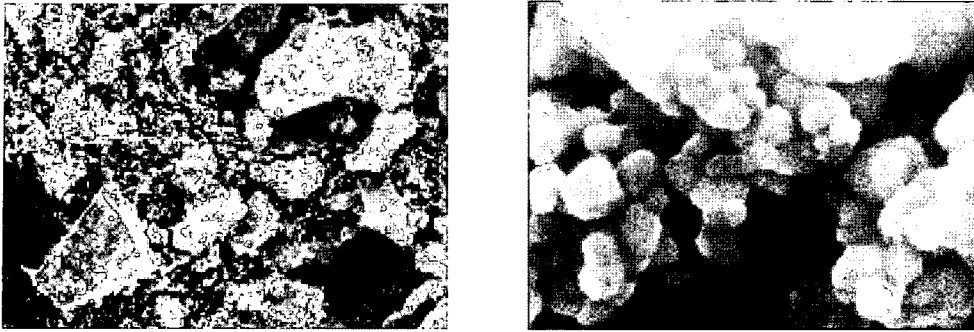


Fig. 2. 합성된 TiC 분말의 SEM 조직

Table 3. 제조사 별 TiC 성분 데이터 비교

| 조성 | Kennametal | Metal. Plans. | Metro Cut. | Ti-alloy. | Norton. | HC-ST | 신공정 |
|----------|------------|---------------|------------|-----------|---------|-------|-------|
| C(fixed) | 19.4 | 19.0 | 19.0 | 19.1 | 16.8 | 19.2 | 19.7 |
| C(free) | 0.21 | 0.73 | 0.54 | 0.20 | 0.45 | 0.35 | 0.20 |
| O | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.57 | 1.93 | 0.51 | 0.35 |
| N | 0.15 | 0.97 | 0.67 | 0.45 | 0.86 | - | 0.11 |
| Fe | 0.06 | 0.13 | 0.11 | 0.22 | 1.54 | - | (0.2) |
| Mo | - | 0.19 | - | - | - | - | - |
| W | - | 0.12 | - | - | - | - | - |
| Mg | - | - | - | - | - | - | (0.4) |
| Cl | - | - | - | - | - | - | (0.1) |

공성 스폰지 블록 형태의 TiC 합성물이 존재하는 형태를 이루게 되는데, 이때 잔존하는 액상 Mg과 $MgCl_2$ 는 진공펌프로 10^{-5} torr에서 약 1시간 동안 진공 추출하여 완전히 제거할 수 있다. 진공 추출 후 얻어진 다공질체인 TiC는 쉽게 분쇄할 수 있다. 그림 2에 합성된 TiC 분말의 SEM 조직을 나타내었다.

합성된 분말은 약 60 nm 크기의 초미립 입자가 느슨하게 응집된 다공성 조직 이었으며, 이때 유리 탄소량은 약 0.2 wt% 이다. 그리고, 성분검사와 XRD분석을 통한 결과로부터 $TiC_{0.96}$ 수준의 화학양론을 갖는 것이 확인되었다. 한편 불순성분의 경우, 실험조건의 변화에 관계없이 대략 0.1~0.6 wt%의 Fe, 0.3~0.8 wt%의 Mg, 0.1~0.3 wt%의 Cl 그리고 0.3~1.3 wt%의 O 수준으로 각각 측정되었다. 한편 CCl_4 대신 C_2Cl_4 혹은 C_6Cl_6 로 대체 사용할 경우, 반응 Kinetic 측면에서 화학양론을 더욱 높일 수 있으며 미립분말을 분리형으로 합성하는데 더욱 유리한 것으로 확인된 바 있다. 참고로 표 3에는 금속열 환원 공정으로 제조한 TiC의 성분 분석 결과를 기

준 상용 분말(수 마이크로론으로 제조 됨)의 경우와 비교 분석하였다.

2.2. Titanium Carbonitride

$TiC_{0.5}N_{0.5}$ 의 조성을 목표로 하였으며, $TiCl_4 + C_2Cl_4$ 용액을 사용하여 반응 용기 내의 분위기 가스를 아르곤 대신 질소를 사용함으로써 N의 합성이 이루어진다.

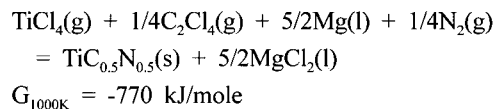


그림 3에는 합성한 TiCN에 대한 X-Ray 회절 분석결과를 나타내었다. 반응온도가 $800^\circ C$ 로 비교적 높은 경우 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 수준의 양호한 화합물이 형성되었음이 확인되었다. 이러한 TiCN 합성물 또한 약 30~50nm의 결정체로 이루어진 응집체의 형태를 보여준다(그림 4). 한편 TiCN 나노 입자는 TiC 입자보다 더욱 분산된 형태를 보여주고 있는데 이는 TiC보다 TiCN의 표면에너지가 작기 때문이다.

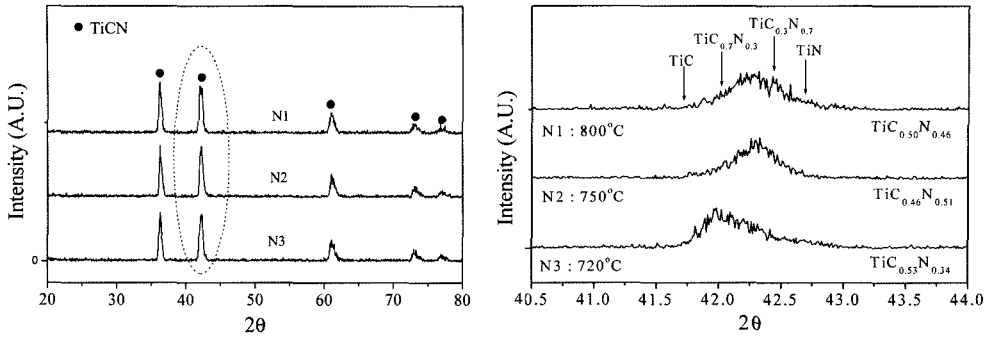


Fig. 3. 합성한 TiCN 분말에서 측정된 X-Ray 회절 분석 결과

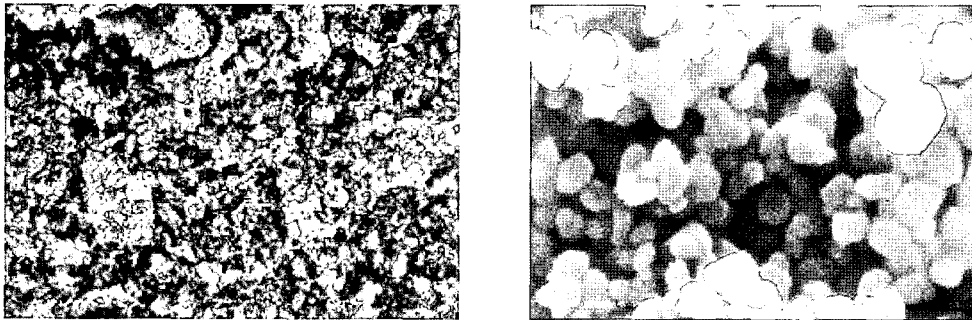
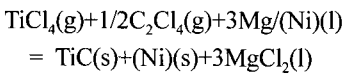


Fig. 4. 합성된 TiCN 분말의 SEM 조직

2.3. TiC+Ni 복합 분말 합성

Mg 열환원법을 이용하여 TiC+Ni, TiC+Al 및 TiC+Co 초미립 복합 분말의 직접 합성이 가능하다. 합성 공정은 상기 TiC 합성 방법과 기본적으로 동일하며, 환원제로 순수한 마그네슘 대신 Mg-Ni, Mg-Al 혹은 Mg-Co 합금의 용탕을 사용함으로써 이루어진다. 예를 들어, TiC+Ni 복합분말 합성 경우의 반응식은 다음과 같다.



초기 합금 용탕의 조성에 따른 다양한 종류의 합성분말에 대한 성분 분석 결과를 표 4에 나타내었다.

환원제의 니켈 함량이 5, 12 and 18 wt%로 변화될 때, 최종 복합체에서의 Ni 농도는 20, 30, 40 wt.%로 변화됨을 알 수 있다. 이는 마그네슘의 상당량이 염화물 환원으로 소모됨에 기인한다. 따라서, 최종 합성물에서의 니켈 함량은 초기 Mg-Ni에서의 Ni 함량 변화로 조절 가능함을 알 수 있다. Mg-Ni 용탕 내에서 용액 가스의 환원에는 Mg 만 기여하게 되고 TiC 입자가 합성되면 액상 Mg-Ni-MgCl₂ 은 TiC 입자를 균일하게 적시게 된다. 한편, 환원반응

Table 4. 합성한 복합분말의 성분분석 결과

| 시료번호 | 초기 환원제 | C | | | Fe | Mg | Cl | O | Ni | Ti (Bal.) | Form of TiC |
|------|----------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|-----------|---------------------|
| | | total | fix | free | | | | | | | |
| 1 | Mg-5%Ni | 13.8 | 13.5 | 0.3 | 2.73 | 0.25 | 0.32 | 0.8 | 19.8 | 62.3 | TiC _{0.89} |
| 2 | Mg-12%Ni | 12.0 | 11.8 | 0.2 | 2.20 | 0.18 | 0.32 | 0.9 | 31.5 | 52.9 | TiC _{0.91} |
| 3 | Mg-18%Ni | 10.2 | 10.0 | 0.2 | 3.10 | 0.22 | 0.28 | 0.9 | 40.2 | 45.1 | TiC _{0.91} |
| 4 | Mg-12%Co | 11.8 | 11.3 | 0.5 | 2.80 | 0.15 | 0.15 | 0.6 | 35.3 | 49.2 | TiC _{0.92} |
| 5 | Mg-12%Al | 11.2 | 11.0 | 0.2 | 3.38 | 0.20 | 0.18 | 0.9 | 34.7 | 49.4 | TiC _{0.88} |

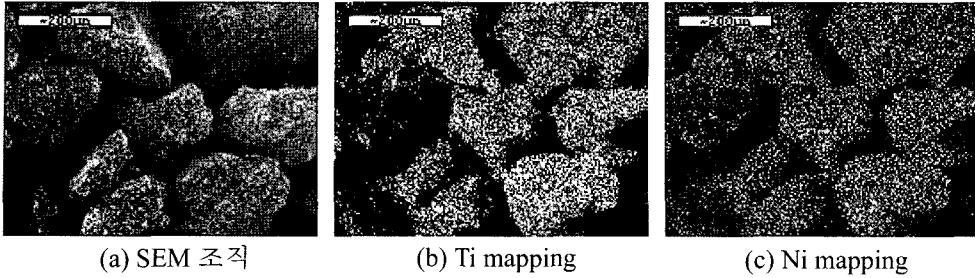


Fig. 5. 합성한 TiC-Ni 복합 분말에서 전자현미경으로 측정된 매핑 분석 결과

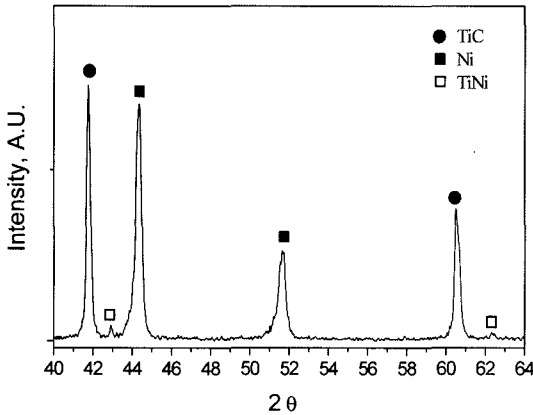


Fig. 6. 합성한 TiC-Ni 복합 분말에서 측정된 X-Ray 회절 패턴 측정 결과

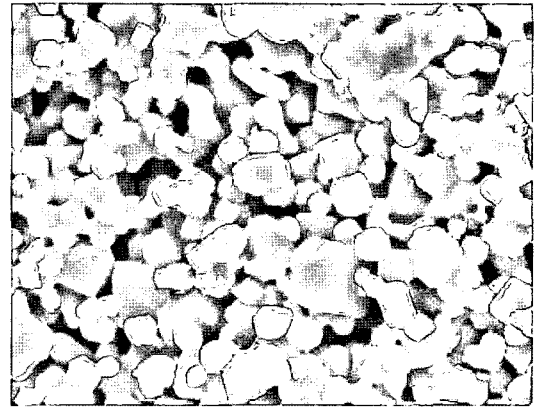


Fig. 7. 합성한 TiC+Ni 복합분말의 SEM 조직

종료 후 진공 축출 시에는 각 액상 성분의 큰 증기압의 차이로 Mg과 $MgCl_2$ 만 축출되며 TiC 입자를 적시고 있는 Ni은 그대로 남게 된다.

수십 nm 크기의 TiC 입자 주변에 Ni이 분포하여 TiC 입자를 결합하고 있어 복합체 합성물을 막대사발로 분쇄 시 TiC 혹은 TiCN 합성물과는 달리 조대한 응집형태로 유지되고 있으며(그림 5-a), 니켈 성분은 합성물 전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 있음이 매핑 분석 결과에서 확인되었다(그림 5-c).

그림 6에 양호하게 합성된 복합 분말(Table 4, 시료 2)에 대한 X-Ray 회절 분석결과를 나타내었는데, TiC 와 Ni 회절 피크가 잘 형성되어 있음을 알 수 있고 소량의 TiNi 금속간 화합물도 출현하였음을 볼 수 있다. TiC-Ni 복합체 입도는 그림 7의 미세전자현미경에서 보여지듯이 수십 nm에서약 200 nm에 걸쳐 넓게 분포하고 있음을 알 수 있는데 이는 TiC

표면에 Ni 금속이 흡착되어 있기 때문으로 생각할 수 있다.

한편, 합성된 TiC-Co 및 TiC-Al 복합분말의 경우에 있어서도, TiC-Ni 의 경우와 유사한 X-Ray 회절 패턴과 미세조직을 보였으며, 다만 Mg-Al을 사용하여 합성한 TiC-Al 복합체에서 측정된 X-Ray 회절 패턴에서는 미량의 Ti_3Al 이 출현하였다.

실질적으로 스폰지 타이타늄 제조 공정의 경우, 액상 마그네슘에 $TiCl_4$ 용액을 주입하는 방법으로 진행되는데, 이 경우에 있어서도 환원 초기 단계에는 극히 미세한 타이타늄 분말이 합성되나, 금속 타이타늄 미세분말은 환원 반응 진행 시, 그리고 진공 축출 시 크게 성장하여 최종적으로 조대한 망상구조의 다공성 타이타늄형태를 이루게 된다. 그러나, 본 연구에서는 $TiCl_4+CCl_4$ 용액을 사용함으로써 고융점 화합물인 TiC가 합성되고, 주어진 공정 온도에서 거의 성장하지 않기 때문에 초미립 분말을 얻을 수 있게 된다.

3. 마이크로웨이브를 활용한 할코게나이드계 나노 분말 합성기술

화학적 방법에 의한 나노분말의 합성은 화학반응을 이용하여 핵 생성시킨 후 원하는 크기까지 성장시켜 나노 분말을 제조하는 방법으로, 90년대 초부터는 나노구조 및 나노크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 화학 반응을 이용한 나노분말 합성은 화학반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로, 적은 에너지 투입으로 합성이 가능하며 합성 반응속도가 빠르고, 균일한 반응제어가 가능한 장점이 있다. 크게는 액상법과 기상법으로 분류할 수 있으며, 이 중에서 액상 반응법은 세라믹 원료 분말의 합성법으로 가장 폭넓게 이용되고 있는 방법이다. 화학 반응을 이용한 분말제조 공정의 종류로는 졸-겔법¹¹⁾, 수열합성법¹²⁻¹⁴⁾, 침전법¹⁵⁾, 에멀전법¹⁶⁾ 등이 알려져 있고, 각각의 공정에서 장단점을 가지고 있으며, 원하는 나노 분말의 합성에 적합한 공정을 선택하는 것이 필요하다.

할코게나이드계 화합물이란 S나 Se 또는 Te을 함유하고 있는 물질로서, 밴드갭을 가지고 있는 반도체적 성질과 적외선을 투과하는 특성을 기반으로 광학 소재로서 렌즈, 광화이버, 레이저 증폭기, 비선형 광학 재료 등으로 광범위하게 활용이 가능한 소재이다.

주로 용융, 열처리에 의한 비정질 상의 벌크형태로 제조되어 지는데, 최근 들어서는 태양전지와 같은 광전자기 디바이스에 적용을 위하여 나노 분말합성에 대한 연구가 시작되면서 증발법¹⁷⁾, 유기금속 프리커서의 분해에 의한 합성¹⁸⁾, 전기화학적 방법¹⁹⁾ 등이 적용되고 있는데, 본 장에서는 러시아의 St. Petersburg State University (상트 페테르부르크 국립대학교)에서 진행하고 있는 마이크로웨이브를 활용한 합성법²⁰⁻²²⁾에 대하여 소개하고자 한다.

3.1. 마이크로웨이브를 활용한 나노 분말 합성공정

마이크로웨이브는 300 MHz에서 300 GHz의 범위의 주파수를 갖는 파형으로서 통상 2.45 GHz의 주파수가 사용되고 있다. 마이크로웨이브를 활용한 극성을 갖는 분자들을 가열하는 원리를 그림 8에 나타내었다. 전기장의 변화에 따라서 극성 분자(예를 들면, 물분자와 같은 경우)들이 회전을 하면서 분자간의 충돌에 의한 저항열이 발생하게 되고, 이 때 단위 부피당 마이크로웨이브 파워의 소모량은 다음 식으로 정의할 수 있다.

$$P=c/E^2 f \epsilon''=c/E^2 f \epsilon' \tan \delta$$

(*c*: constant, *E*: electric field in the material, *f*: frequency of radiation, ϵ' and ϵ'' : dielectric constant and dielectric loss constant, respectively)

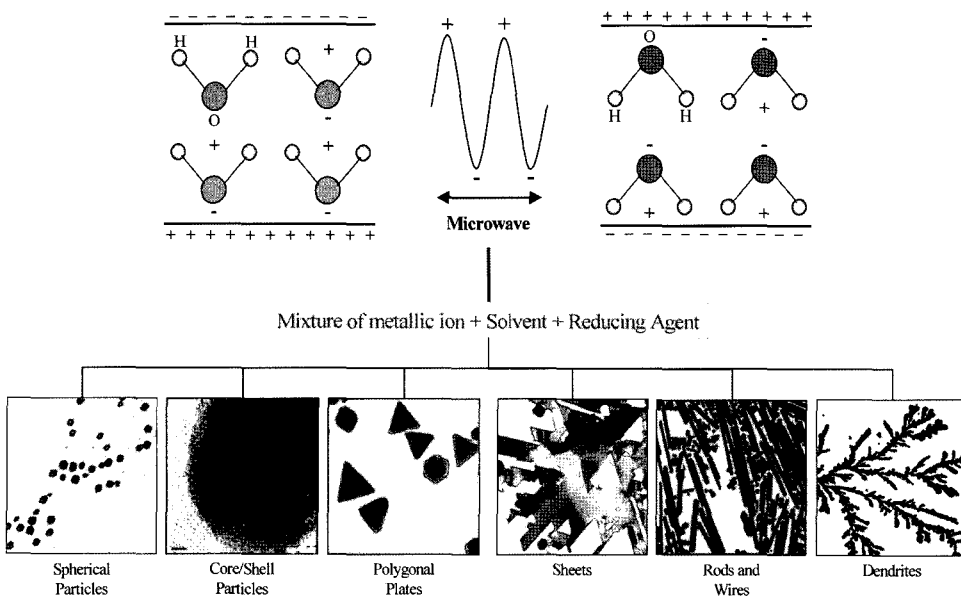


Fig. 8. 마이크로웨이브를 활용한 공정 및 합성된 나노 분말

Table 5. 마이크로웨이브 활용 공정에서 사용되는 용매들의 물리적 특성

| | bp (°C) | ϵ' | ϵ'' | $\tan\delta$ |
|------------------------------|---------|-------------|--------------|--------------|
| Water | 100 | 78.3 | 12.3 | 0.157 |
| Methanol | 65 | 32.7 | 20.9 | 0.639 |
| Ethanol | 78 | 24.3 | 6.1 | 0.200 |
| N,N-dimethyl formamide (DMF) | 153 | 36.7 | - | - |
| Ethylene glycol (EG) | 198 | 41.0 | 41.0 | 1.000 |
| N-methyl pyrrolidone (NMP) | 202 | 32.0 | 8.9 | 0.277 |

위에서 언급된 인자들 가운데 마이크로웨이브 전 기장하에서 가열반응을 유도하는 가장 중요한 인자는 유전상수로서 다음 표 5에 본 공정에 사용가능한 용매들과 그 물리적 성질들을 정리하여 나타내었다.

마이크로웨이브에 의한 가열은 크게 세 단계로 설명할 수 있으며, 아래와 같이 간단히 정리하였다.

- Thermal effects; 마이크로웨이브에 의하여 용매를 비롯한 반응물들이 급격하게 가열되는 단계로서, 프리커서로부터 금속의 환원 및 핵생성을 촉진시키는 역할을 한다. 특히, 용매를 통한 반응계의 균일한 온도상승은 대부분의 경우에 있어서 금속상으로의 환원시에 균일한, 미세한 입자의 생성을 유도하게 된다.
- Hot spots and hot surfaces; 반응계에서 환원된 금속성의 물질들과 액상의 용매 또는 환원제와의 계면에서 국부적인 가열 점영역이 생성되면서 금속의 환원반응의 효율을 증가 시키며, 균일하고 안정한 나노 입자의 상태로 형성된다.
- Superheating; 용매의 끓는 점 이상으로 가열된 상태로서, 반응계에 존재하는 금속이온들이 환원 반응속도를 증가시킬 수 있다.

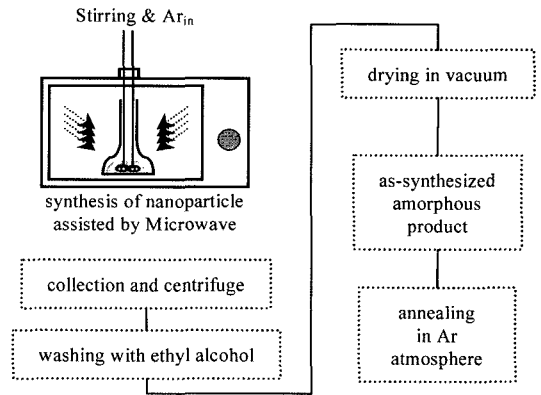


Fig. 9. 마이크로웨이브 활용 나노 분말 합성 장비 및 공정 개략도

그리고, 마이크로웨이브를 활용한 합성법에는 환원제로서 폴리올(Polyol) 화합물을 활용하는 경우가 많은데, 주로 에틸렌글리콜이 사용되고 있으며 금속의 환원반응은 Fievel²³⁾ 등이 제안한 반응이 받아들여지고 있으나, 아직까지 명확한 메커니즘은 규명되지 않은 상태이다.

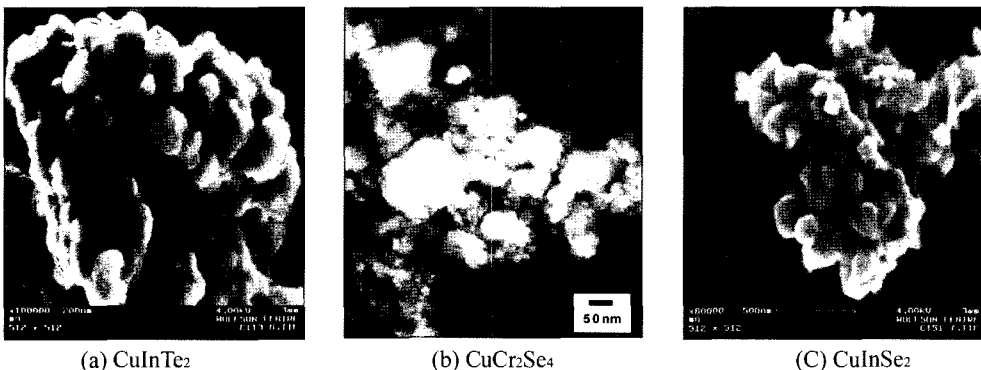
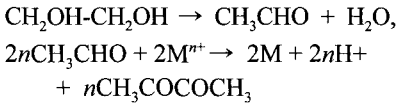


Fig. 10. 합성된 3원계 할코게나이드 나노 분말의 투과전자 현미경 사진



3.2. 마이크로웨이브를 활용한 3원계 할코게나이드 나노분말 합성

상트 페테르부르크 국립대학에서 에틸렌글리콜을 환원제로 하여 아르곤분위기에서 마이크로웨이브를 조사하면서 3원계 CuInSe₂, CuInTe₂, 그리고 CuCr₂Se₄ 화합물 합성을 수행한 실험장치 및 공정의 개략도는 다음 그림 9와 같다.

투과전자현미경 사진(그림 10)에서 보는 바와 같이 30~100 nm의 크기를 가지는 입자들이 응집되어 있는 형태로 합성이 되었으며, 반응시간은 1시간 정도로 다른 합성법에 비하여 빠르고 반응온도 또한 낮은 장점이 있다.

이 외에도 상기 반응을 활용하여 Au나 Ag와 같은 원소의 나노 분말의 합성이 가능하며, Au/Pd의 core/shell 구조를 갖는 이원계 합금분말의 제조 등 광범위한 금속 나노 분말 및 다양한 나노 구조의 합성에 응용될 수 있다.

4. 맺음말

나노분말 합성을 위한 화학적 공정방법 중에 러시아 내에서 새로이 부각되는 공정 두 가지 예를 살펴 보았다. 두 기술의 주요 장점들을 정리하여 보면, 우선 금속 열환원법에 의한 타이타늄계 나노 분말 합성기술에 대하여는

(1) 이미 널리 상업화된 다공성 타이타늄 생산공정을 일부 개량하여 더욱 고부가가치의 나노구조를 가지는 TiC 분말을 합성할 수 있는 점,

(2) TiCl₄ 대신에 각종 다른 금속 염화물과 CCl₄ 혼합용액을 사용하여 다양한 고용점 화합물(예; TaC, VC, B₄C 등)의 합성이 가능한 점,

(3) 챔버 분위기를 질소로 대체하여 탄화질화물 고용점 분말(예: TiCN, Si₃N₄ 등)의 합성이 가능한 점,

(4) 환원제로 Mg-Ni액상을 사용해 균일한 초미립 TiC+Ni복합분말 합성이 가능한 점,

(5) 기존의 스폰지 타이타늄과 유사한 가격과 생산 규모의 대량생산이 가능한 점,

등을 들 수 있고, 마이크로웨이브를 활용한 나노

분말 합성공정에 있어서는

(1) 반응속도가 매우 빠르고, 낮은 온도에서 합성할 수 있는 점,

(2) 불순물의 함량이 적고 효율이 높은 점,

(3) 상용화되어 있는 프리커서를 사용하여 광범위한 나노 금속분말 및 다양한 형태의 분말 합성이 가능한 점 등이 있다.

결론적으로 여러 산업에서 요구되는 나노 분말을 제조하기 위해서는 현재까지 이용된 방법을 개선하고, 두 가지 이상의 공정을 결합하는 연구가 중요해질 것이다. 나노 분말 제조에 대한 연구는 선진국을 중심으로 빠른 속도로 진행되고 있기 때문에, 세계적인 경쟁력을 확보하기 위해서는 화학, 물리, 재료를 기반으로 한 기초, 원천기술을 보유하고 있는 러시아의 우수 연구 그룹들과의 유기적인 협력관계를 확보하여, 국내의 응용연구 분야와의 융합을 통해서 시너지 효과를 극대화 해 나가는 것이 필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. N. Durlu: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 2415.
2. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer: Int. J. Refract. & Mater., **13** (1995) 343.
3. H. Preiss, L.M. Berger and D. Schultze: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 195.
4. H.D. Pierson: Handbook of refractory carbides and nitrides (properties, characteristics, processing and applications), Noyes Publications, New Jersey, p. 248, 1996.
5. H. Preiss, L.M. Berger and D. Schultze: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 195.
6. N.J. Welham and D.J. Llewellyn: J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 2833.
7. A. Maitre, D. Tetard and P. Lefort: J. Euro. Ceram. Soc., **20** (2000) 15.
8. R.M. Ren, Z.G. Yang and L.L. Shaw: Scripta Materialia, **38** (1998) 735.
9. D.W. Lee and B.K. Kim, Scripta Materialia, **48** (2003) 1513.
10. D.W. Lee and B.K. Kim, Materials Letters, **58** (2004) 1471.
11. S.C. Choi, S. Komarneni, S.J. Jang, A.S. Bhalla and L.E. Cross: Ceramic Powder Sci., **1** (1988) 190.
12. W. Dawson: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988) 1673.
13. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya: J. Am. Ceram. Soc., **65** (1982) 172.

14. M. Tani, M. Yoshimura and S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) 11.
15. E. Matejevic: *Langmuir*, **10** (1994) 8.
16. M.L. Steigerwald and L.E. Brus: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19** (1991) 471.
17. L. Stolt, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K. Velthaus and H.W. Schock: *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 597.
18. J. McAleese, P. O'Brien and D.J. Otway: *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **485** (1998) 157.
19. B.D. Chithrani, W. Siripala, K. Blake and I.M. Dharmadasa: *Thin Solid Films*, **382** (2001) 158.
20. D. Kim, A.N. Rusnak, S. Parameswaran, C.R. Patra, V.B. Trofimov, R. Harpness, A. Gedanken and Y.S. Tveryanovich: *Glass Physics and Chemistry*, **32** (2006) 330.
21. D. Kim, A. Gedanken, Y.S. Tveryanovich, D.W. Lee and B.K. Kim: *Materials Letters*, **60** (2006) 2807.
22. F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Fiflarz: *Solid State Ionics*, **32** (1989) 198.