

수열법에 의한 세라믹분말 합성

김판채, 최종건

동신대학교 공과대학 보석공학과

Synthesis of ceramic particles by hydrothermal method

Pan-chae Kim and Jong-koen Choi

Dept. of Gemological Engineering, Dongshin University

수열법은 밀폐용기중에서 100°C 이상의 가열, 가압된 수용액이 반응에 관여하는 것으로서, 수정, CaCO_3 , AlPO_4 , GaPO_4 등과 같은 단결정의 육성 뿐만 아니라 균일분산계로부터 균일한 결정성의 미립자 합성에도 폭넓게 이용되고 있다. 세라믹분말의 합성에 있어서, 이 방법은 특히 형상, 입자크기의 제어가 용이할 뿐만 아니라 고상법, 졸-겔법, 공침법에서와 같은 열처리, 분쇄과정이 필요없기 때문에 고순도의 초미립자를 얻을 수 있는 장점이 있다. 근년 미국, 일본에서는 수열법을 이용한 유전, 압전체 등 세라믹분말의 일부가 공업적인 규모로 대량 생산되고 있다. 그러나 이에 대한 국내 기술은 아직 초기단계에 이르고 있는 실정이다. 따라서 본 연구실에서는 수열법에 의한 단결정 육성(예: 자수정, CaCO_3 , AlPO_4 , GaPO_4 , KTP, Emerald 등), 박막제조(예: GaP, PbTiO_3 , BaTiO_3 등), 정제(고령토, 장석, 도석 등), 원석처리(진주, 인공 emerald, 비취 등) 그리고 각종 세라믹분말의 합성 등과 같은 다양한 기반기술의 축적과 동시에 공업화에 대응한 수열장치를 위하여 반응용기의 대형화, 엄밀한 밀폐방식, 실용적인 수열조건 등을 개발해 오고 있다. 본 발표에서는 현재까지의 연구개발 내용 중에서 결정성 미립자에 관련한 세라믹분말의 합성에 대한 일부의 결과들을 보고한다.

일반적으로 수열장치는 전기로, 반응용기, 온도 및 압력제어계 등을 기본으로 하고 있으며 시판용의 대부분이 교반기가 부착된 수직형(vertical type)이다. 이와 같은 방식

에 있어서는 엄밀한 밀폐가 곤란, 반응온도의 한계성(250℃이하), 증진율의 한계성(소량생산) 등과 같은 점이 있기 때문에 본 연구실에서는 개폐식 전기로내에 엄밀한 밀폐가 가능한 수평식(horizontal type)의 반응용기를 채택한 뒤 이를 회전 또는 시이소(seesaw)식으로 움직일 수 있도록 하여 인속공정화, 온도구배의 자유조절 그리고 보다 저온에서도 인위적인 이온의 확산을 효율적으로 유도할 수 있도록 하였다. 이와 같은 방식은 기존의 방식과 비교하여 반응용기 내에 응집현상과 미반응물이 존재하지 않으며 또한 단분산의 결정성 미립자를 대량적으로 얻을 수 있는 장점이 있었다. 다음은 이상과 같이 본 연구실에서 자체 개발한 수열장치를 이용하여 $PbTiO_3$, $(Pb,La)TiO_3:Mn$, $BaTiO_3$, $ZnSiO_4:Mn$, $CaWO_4$ 등과 같은 세라믹분말에 대한 합성실험의 결과이다.

압전성, 초전성이 우수한 $PbTiO_3$ 및 $(Pb,La)TiO_3:Mn$ 분말의 수열합성은 PbO , TiO_2 , La_2O_3 등의 분말을 출발원료로 하여 합성온도 250℃부근의 알칼리성 용액중에서 결정성 $PbTiO_3$ 및 $(Pb,La)TiO_3:Mn$ 미립자를 단상으로 얻었으며 입자의 형상 및 크기는 합성온도와 수열용매의 종류에 의존하였다.

유전체로서 폭넓게 응용되고 있는 $BaTiO_3$ 분말은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 와 같은 최약의 출발원료를 선택함으로써 150℃ 부근의 저온영역에서도 용이하게 합성할 수 있었다. 특히 본 연구에서는 수용성인 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 사용함으로써 host-guest적인 반응을 유도시키는데 있어 물이 가장 실용적이고 효과적인 수열용매임도 알았다.

$ZnSiO_4:Mn$, $CaWO_4$, $MgWO_4$ 와 같은 형광체 분말은 공업적으로 고상반응 또는 습식법에 의해 얻어지고 있으나 이들 방법에 있어서는 분쇄공정으로 인한 형광특성의 저하와 같은 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 수열법을 이용하여 이들 화합물의 합성을 시도하였으며 그 결과 합성온도 300℃ 부근의 알칼리성 용액중에서 수열적으로 얻어짐을 알았다. 여기서의 합성분말을 이용하여 실제 조명램프로 제조한 결과 녹색, 청색 발광용 형광체로서 우수한 형광특성을 나타내었다.

천연에서 소량 산출되고 있는 고가의 $(Li,Al)MnO_2(OH)_2:Co$ 분말은 도자기의 전자지용 청색안료로써 이용되고 있다. 본 연구실에서는 $LiOH \cdot H_2O$, $Al(OH)_3$, MnO_2 등의 분말을 출발원료로 하고 240℃ 온도부근 그리고 물을 수열용매로 하여 천연산에 필적하는 $(Li,Al)MnO_2(OH)_2:Co$ 분말을 인공적으로 합성하였다.