

용액연소합성에 의한 나노크기 몰라이트 분말의 제조

이상진 · 윤준도 · 권혁보 · 전병세†

경남대학교 신소재공학부

Preparations of Nano-scale Mullite Powder from Solution Combustion Synthesis

Sang Jin Lee, Jon Do Yun, Hyok Bo Kwon and Byung Sei Jun†

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701

(2001년 7월 12일 받음, 2001년 9월 6일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, the solution combustion method was employed to synthesize stoichiometric mullite, and hence the attrition process was employed to prepare ultrafine mullite particles with nano size. The thermal decomposition behavior and partial pressure of equilibrium species of both oxidizer and fuel were considered during solution combustion process. The synthesized product was mullite phase with 40 nm crystalline size, and the alumina contents of the product by TEM/EDS quantity analysis was 3.12 ± 0.4 mole. The result showed that the synthesized mullite was almost close to the its stoichiometric composition. For attrition process, the dispersion behavior of the mullite suspension was controlled and was comminuted with the condition of 800 rpm for 4 hours using 0.3 mm zirconia ball media. As a result of comminution, the mean particle size was 80 nm.

Key words : solution combustion, decomposition behavior, stoichiometric, attrition, mullite

1. 서 론

몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 Al_2O_3 와 SiO_2 의 이성분계에서 높은 공유결합성을 갖고 있는 유일하게 안정한 화합물¹⁾로서, 최근에는 낮은 열팽창계수($4 \times 10^{-6}/^\circ C$)와 유전상수($\epsilon=6.7$) 등의 특성으로 인해 반도체 패키지 또는 절연 기판으로 주목받고 있는 세라믹 재료이다. 이와 같은 응용을 위해 3:2 조성의 균일한 화학양론비를 가지는 초미분 몰라이트 분말의 제조가 요구되고 있다.^{1~3)}

Bowen과 Greig⁴⁾가 처음으로 71.8 wt.%의 알루미늄 함량을 가지는 3:2 몰비의 Al_2O_3 와 SiO_2 화합물의 존재를 확인한 후, Aramaki와 Roy⁵⁾는 그들의 연구결과를 통해 몰라이트에서 알루미늄의 고용범위가 단지 71.8 wt.%에서 74.3 wt.% 사이에서 이루어진다고 발표하였다. 또한 Guse와 Mateika⁶⁾의 Czochralski 법에 의한 몰라이트의 단결정 성장에 대한 연구결과에서는 단결정이 2:1 몰비를 가진다고 하였다. Aksay와 Pask는 가압 소결(hot press)에 의한 연구를 통해 Al_2O_3 와 SiO_2 의 이성분계에서 유일한 중간화합물은 3:2 조성의 몰라이트이며, 알루미늄의 고용범위는 70.5 wt.%에서 74 wt.% 함량까지라고 하였다.^{3~8)}

이와 같이 몰라이트는 고용범위가 넓기 때문에 화학양론적으로 3:2의 조성을 가지는 몰라이트를 제조하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔으나, 일반적으로 분말 혼합법에서는 알루미늄과 실리카 분말 원료가 상압에서 1700°C 이상 가

열해도 화학적으로 충분한 상호확산이 일어나지 않아 몰라이트로 완전히 상전이 되기가 어렵다. 확산을 돕기 위해 고온에서 장시간 유지한 경우에도 SiO_2 의 증발로 인해 몰라이트의 알루미늄 함량이 상대적으로 증가하여 화학양론비를 초과하게 된다. 상호확산 거리를 줄이기 위해서 콜로이드 크기의 미분 현탁액을 이용하는 졸 겔 방법과 용액 상태에서 분자적 단위로 합성하기 위해 공침법 등이 개발되었으나, 이러한 방법 또한 알루미늄 알콕시드와 TEOS와 같은 전구체(precursor)의 가수분해속도 차이와 하소과정에서의 열분해 속도 차이로 인해 3:2 조성의 정량화합물의 몰라이트를 제조하기가 어렵다.^{3~8)}

또한 이와 같은 넓은 고용범위로 인해 소결체의 제조 과정에서도 균일한 화학양론비를 가지는 몰라이트 소결체를 제조하는 것이 어렵다.^{9,10)} 즉, 몰라이트를 소결하기 위해 3:2 정량화합물의 몰라이트 원료를 성형하여 가열시 온도가 증가할수록 실리카의 분압이 알루미늄 분압에 비해 상대적으로 높아지게 되어, 알루미늄 함량이 증가하므로 정량화합물의 소결체를 얻기 어렵다.

따라서 균일한 화학양론비를 유지하는 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 몰라이트의 소결 온도를 저하시킬 필요가 있으며, 이를 위해 가능한 초미세 분말의 몰라이트를 제조하여야 한다.³⁾

세라믹 원료를 제조하기 위해 전구체 용액의 산화환원반응에 의한 자전발열화학반응(self-propagating exothermic chemical reaction)을 이용하는 방법이 개발되었는

† E-mail: bsjun@kyungnam.ac.kr

데¹¹⁻¹⁵), 이 방법의 장점은 비교적 저가의 전구체를 사용할 수 있고, 급속한 증석(in-situ) 가열에 의해 단일 산화물, 복합산화물, 금속과 금속산화물의 복합체, 그리고 비산화물과 금속 산화물의 혼합물 등 다양한 범위의 조성을 가지는 균일한 입자들의 제조가 가능하다는 것이다. 특히 복합산화물의 경우 정량화합물의 제조가 가능하다고 알려져 있다.^{14,16}

따라서 본 연구에서는 전구체 용액의 급속한 증석 가열에 의해 복합산화물을 제조할 수 있는 용액연소합성법(solution combustion synthesis)¹⁷을 이용하여 균일한 화학양론 조성을 가지는 물라이트를 합성하고자 하였으며, 또한 합성한 물라이트를 마찰분쇄기를 이용하여 나노크기의 초미분 입자로 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 용액연소합성을 위한 산화제 전구체로서 알루미늄 질산염($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)과 환원제(연료) 전구체로서 Carbohydrazide(CH_2N_2O)를 사용하였으며, 물라이트의 실리카 성분으로 Ludox사의 콜로이드 실리카를 사용하여 전체 산화환원수의 비가 1:1^{11,12}이 되도록 증류수에 용해시켜 혼합하였다. 용액연소반응에서의 산화제/환원제 전구체 혼합물의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 시차열중량 분석기를 이용하여 열분석을 행하였으며, 합성한 분말은 엑스선 회절분석기(XRD)로 상분석과 미세입도분석을 하였으며 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM, 미국 에프이아이사, 테크나이20)으로 결정상과 미세구조 분석을 행하였다. 시편은 알코올에 분산시킨 현탁액을 그리드로 떠서 만들었으며 가속전압은 200 kV로 하였다. 투과전자현미경에 부착된 엑스선분광분석기(EDS, 미국 에다스사)로 분말의 성분을 정량분석하였다. 분석조건으로 50 마이크로초의 시간상수, 200초 이상의 라이브타임을 사용하였으며 백그라운드 보정후 산화물 기준과 박막 조건으로 분석하였다. 정량분석을 위한 k 인자는 표준 시편으로 구하여 사용하였다.

마찰분쇄기에 의해 물라이트를 나노크기로 분쇄하기 위하여 제타전위측정장치와 pH 측정장치를 이용하여 물라이트 현탁액의 분산 거동을 조사하였으며, 최종적으로 레이저 입도분석기를 이용하여 분쇄한 물라이트의 입도분석을 하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 입도분석 결과를 확인하였다. Fig. 1에 전체 실험 공정도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액연소반응에 의한 물라이트 합성

용액연소합성법은 산화제와 환원제로 사용한 산화제/환원제 전구체 혼합 용액의 산화환원반응의 발열성을 유도하여 증석 가열에 의해 세라믹 원료를 합성하는 방법이다. 따라서 연소반응에 의한 물라이트의 합성 과정에서 일어나는 전구체의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 산화제, 콜로이드 실리카, 그리고 환원제를 산화환원수의 비가 1:1이 되도록 혼합한 후 열분석을 행하였으며, 이 때 혼합용액의 pH는

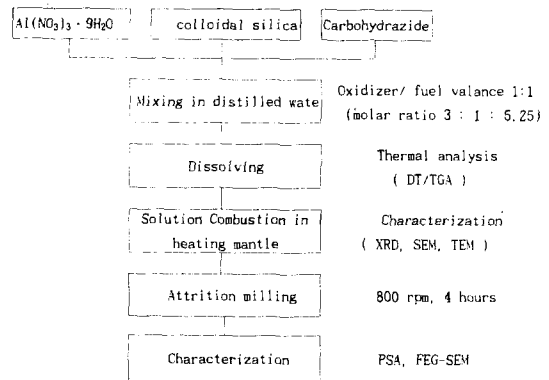


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

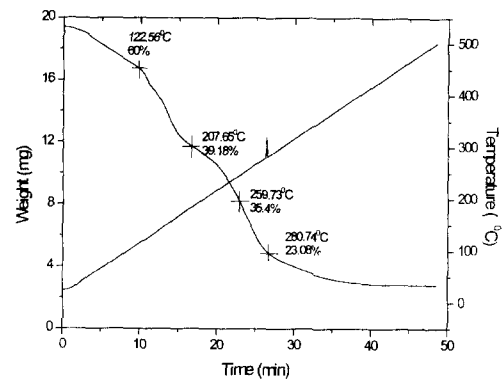


Fig. 2. Thermal analysis(DTA/TG) of the precursor mixture.

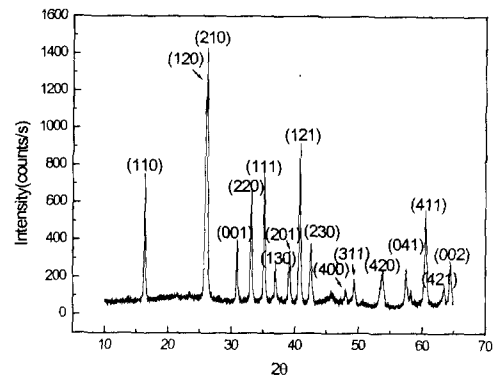


Fig. 3. XRD pattern of the synthesized product by solution combustion.

1.95로 나타났다. 열분석 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 100°C 이하에서부터 중량감소가 지속적으로 일어났으며, 300°C 이후에서는 거의 일정하게 유지되었다. 이 결과에서 100°C 까지 13%의 중량감소를 보이고 있는데, 이것은 콜로이드 실리카의 용매인 NH_4^+ 수용액이 분해되기 시작하는 것을 나타낸다. 또한 100°C와 200°C 사이에서 30%의 중량감소가 나타나고 있는데, 이것은 알루미늄의 용액연소합성 반응에 대한 본 연구진의 연구결과¹⁷에 의하면 알루미늄 질산염의 분해로 인해 H_2O , O_2 , N_2 , NO_2 , NO , N_2O , N_2O_4 , HO , H_2O_2 , 그리고 HNO_3 등의 가스가 발생하기 때문이다. 그리고 200°C와 300°C의 범위에서 25%의 중량감소는 연료인 carbohydrazide가 분

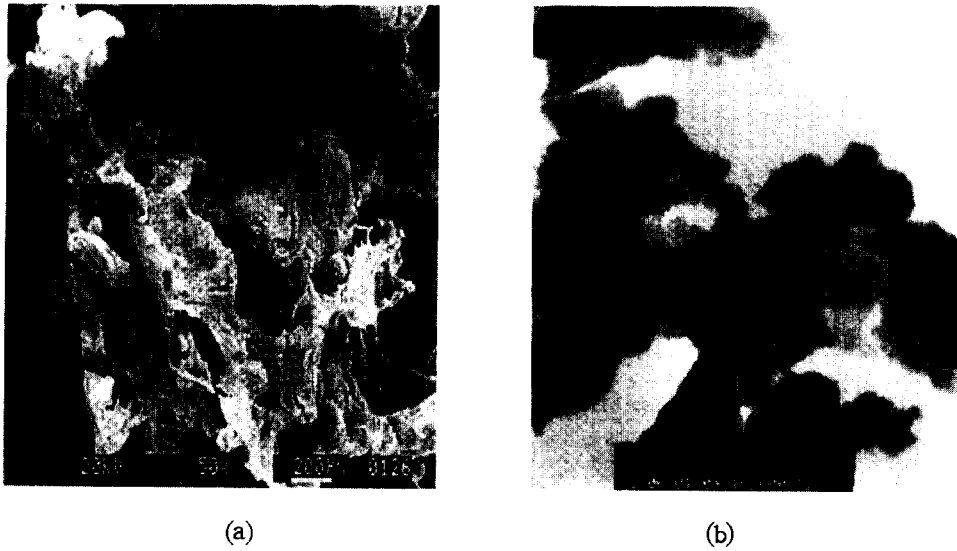


Fig. 4. (a)SEM and (b)TEM micrographs of the synthesized product by solution combustion.

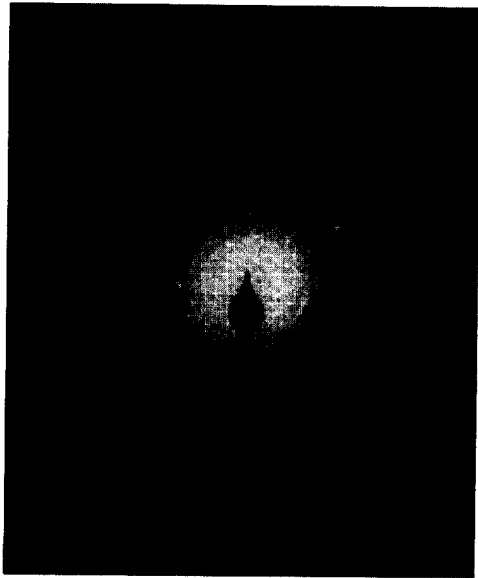


Fig. 5. TEM diffraction pattern of the synthesized Mullite by solution combustion.

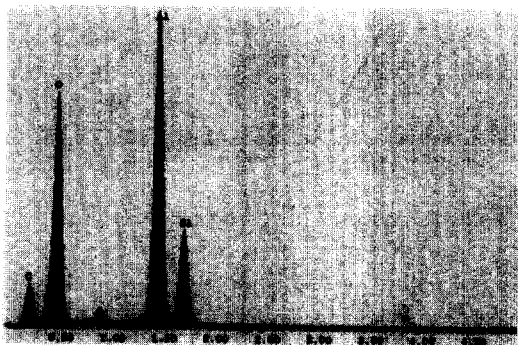


Fig. 6. EDS of the synthesized Mullite by solution combustion.

해¹⁷⁾되어 N_2 , H_2O , CH_4 , H_3N , H_2 , CO , C_2H_6 , C_4H_8 , CH_4 , O , CHN , C_2H_4 , CH_2O , 그리고 CO_2 등의 기체가 발생하는 것을 의미한다. 이와 같이 열분해 반응이 지속되는 동안 $300^\circ C$ 에서 발열피크가 나타났는데, 이것은 각각의 전구체로부터 분해되어 나오는 가스상의 분자나 기들이 서로 충돌하여 산화 환원 반응을 하기 때문인 것으로 생각된다. 발열 피크가 작게 나타나고 있는 것은 전구체 원료들 각각의 열분해 이력이 서로 달라서 열분해되어 나오는 가스상의 분자나 기들의 상당량이 외부로 빠져나가 반응에 참여하지 못하였기 때문으로 생각된다.

이와 같은 열분석 결과를 바탕으로 본 연구에서는 몰라이트를 합성하기 위하여 산화제/환원제 전구체를 혼합하여 500ml 비이커에서 연소반응 시켰으며, 연소반응 후 생성된 몰라이트의 결정상과 결정크기, 그리고 구조를 살펴보았다.

산화제/환원제 전구체 혼합물을 가열하는 과정에서 산화제와 환원제의 열분해 이력의 차이를 최소화하기 위하여 비이커 뚜껑을 달아서 온도별로 분해되어 나오는 분자나 기들이 비이커 내에 잔류하여 연소반응에 참여할 수 있도록 유도하였으며, $30^\circ C/min$ 의 속도로 $500^\circ C$ 까지 승온시켰다. 승온 과정에서 $100^\circ C$ 부근에서부터 수증기가 생성되어 비이커 표면에 증착되었으며, 이것은 용매로 사용한 증류수와 콜로이드 실리카의 수분이 증발하여 생성되는 것으로 생각된다. 그리고 온도 증가에 따라 점점 더 많은 기체 상들이 생성되었으며, 용액이 끓어오르다가 $200^\circ C$ 이상에서는 용액의 표면에 거품이 생성되기 시작하였다.

$250^\circ C$ 이상의 온도에서는 용액이 젤과 같은 거품 형태로 비이커의 뚜껑까지 닿을 정도로 부풀어올랐으며 $300^\circ C$ 에 도달하였을 때는 오렌지 빛의 불꽃이 형성되어 수초간 격렬한 연소반응이 일어났다. 이와 같은 용액연소반응은 연속적으로 일어났으며 전체 반응이 완결되기까지 소요된 시간은 약 10분이었다. 생성물은 건조된 거품과 같이 얇은 막으로 이루어져 있었고 이 막은 푸석푸석하여 손가락으로 비벼서

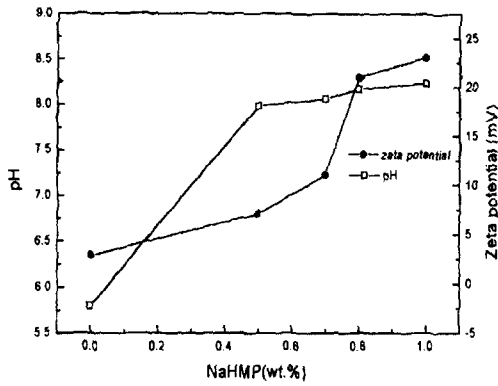


Fig. 7. Zeta potential and pH changes of mullite suspension with various deflocculant(NaHMP) contents.

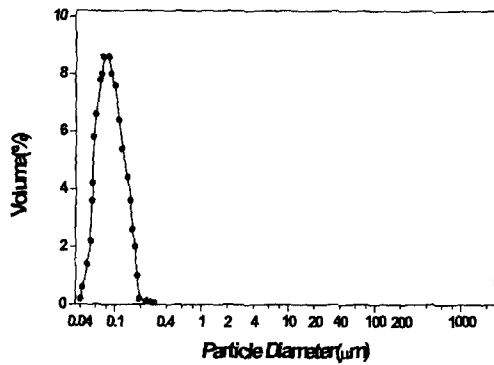


Fig. 8. The particle size distribution of the mullite after attrition milling.

분말로 만들 수 있을 정도로 약하였다.

이 생성물은 Fig. 3의 엑스선회절분석 결과에서 보는 바와 같이 거의 완전한 몰라이트 상으로 나타났으며 회절선 너비를 측정하여 입도를 계산한 결과 40nm의 결정크기를 갖는 것으로 나타났다. 생성물을 주사전자현미경 (Fig. 4a)으로 관찰한 결과 다공성의 벌크형태를 갖고 있으며, 투과전자현미경 (Fig. 4b)으로 관찰한 결과 그림에서 보는 바와 같이 100nm 이하의 매우 작은 입자들과 그 이상의 큰 입자들로 구성되어 있고, Fig. 5의 투과전자현미경 사진에서

알 수 있듯이 전형적인 환형의 회절도형을 보이고 있다. 몰라이트는 일반적으로 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 의 화학식을 사용하지만, 실제로는 비정량성을 보이며 Al_2O_3 의 양이 70.5wt.% - 74wt.% 까지 변할 수 있다.³⁾ 본 연구에서 합성한 몰라이트의 성분을 TEM/EDS 기법으로 조사하였다. 몰라이트 이외의 성분은 검출되지 않았으며 12개의 나노입자의 성분을 정량 분석한 결과 그 성분은 알루미늄의 함량이 3.12 ± 0.4 mole로 분석되어, 3:2의 몰라이트 조성에 근접한 것으로 나타났다. 그림 6에 전형적 EDS 데이터를 보이고 있다. 0.9 keV 에너지 근방의 작은 피크는 구리의 L 피크이고 0.3 keV 근방의 탄소 피크와 더불어 TEM 시편 그리드에서 발생한 것이다.

이와 같은 결과에서 알 수 있듯이 용액 연소합성 반응의 경우 산화제와 연료 전구체의 열분해 거동을 고려하여 연소 공정을 제어함으로써 균일한 화학양론비를 가지는 복합산화물을 합성할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 마찰분쇄에 의한 나노크기 몰라이트의 제조

초미분 영역에서의 분쇄효과는 분쇄 과정 중에 발생하는 입자간 응고에 의해 입자 크기 감소가 제한되므로 본 연구에서는 분산제로서 NaHMP를 첨가하여 몰라이트 현탁액의 분산 거동을 조사하였다. 일반적인 몰라이트의 등전점¹⁰⁾은 pH가 7.8 일 때 나타나며, 등전점 부근에서 입자 응집이 일어나게 된다. 등전점으로부터 멀어질수록 제타전위의 절대값이 증가하여 안정한 분산상태를 나타나게 된다.

Fig. 7의 결과와 같이 몰라이트 현탁액의 제타 전위는 분산제의 양이 0.8 wt.% 이상에서 20mV 이상의 절대값을 보였으며, 안정한 분산상태를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 나노 크기의 몰라이트 분말을 제조하기 위하여 용액연소합성법으로 제조한 몰라이트에 분산제의 양을 0.8 wt.% 첨가하여 현탁액으로 제조하였으며, 이때의 pH는 8.3 이었다. 연마 분쇄를 위한 분쇄 매체로서 0.3 mm의 지르코니아 볼을 이용하여 800 rpm의 회전속도로 4시간 동안 연마 분쇄를 하였으며, 분쇄후 레이저 입도 분석기를 이용하여 입자 크기 분포를 측정하였다. Fig. 8에서 나타난 바와 같이 연마분쇄한 몰라이트는 중심 입경이

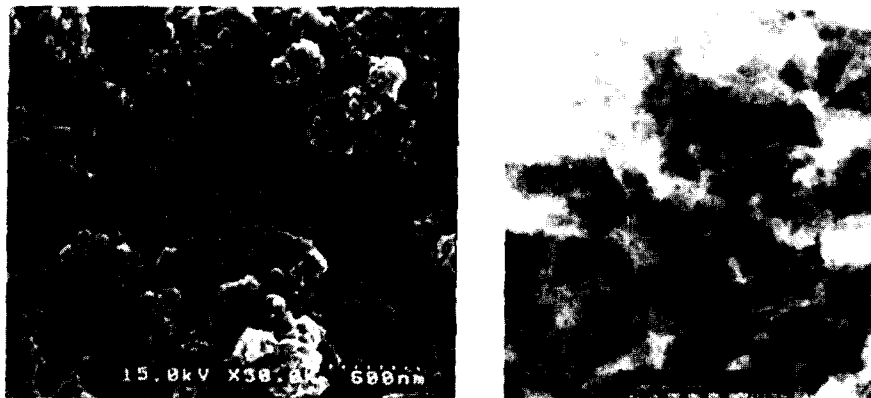


Fig. 9. (a)SEM and (b)TEM micrographs of the mullite particles after attrition milling.

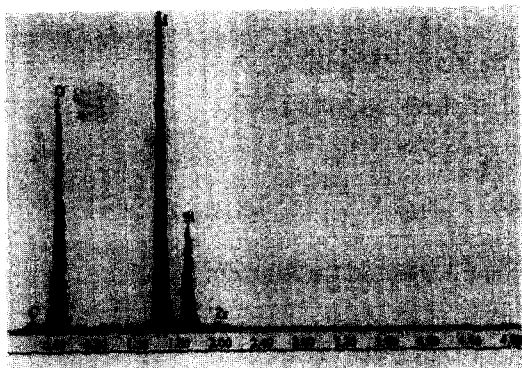


Fig. 10. EDS of the mullite powders after attrition milling.

0.08 μm로서 고른 분포를 보이고 있는 것을 알 수 있었다.

분쇄후의 분말 모폴로지를 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰한 결과, Fig. 9에 보이는 바와 같이 100nm 이하의 작은 입자들이 모여있으며 각 입자의 모양은 합성분말의 경우와는 달리 각진 모양을 하고 있다. Fig. 10의 EDS분석 결과, 산화지르코늄이 약 2% 포함되어 있는 것으로 나타났는데 이는 연마 분쇄 시에 분쇄매체인 지르코니아 불에서 함입된 것으로 보인다.

4. 결 론

1) 열분석(DTA/TG) 결과 300℃에서 발열피크가 매우 작게 나타났는데, 이것은 산화제와 연료 전구체 각각의 열분해 이력이 서로 달라 충분한 산화환원 반응을 하지 못하였기 때문인 것으로 생각된다.

2) 전구체의 열분해 이력의 차이를 최소화하기 위하여 비이커 뚜껑을 닫은 상태로 용액 연소 반응시킨 결과 300℃에서 연소반응이 일어나 40nm의 결정크기를 갖는 몰라이트로 완전히 상전이하였으며, 이 때 몰라이트의 조성은 알루미늄 함량이 3.12 ± 0.4 mole로서 정량비를 갖는 몰라이트의 조성인 3:2에 근접한 것으로 나타났다.

3) 몰라이트 현탁액의 분산 거동을 제어하여 800 rpm에서 4시간 동안 연마 분쇄한 결과 100nm 이하의 균일한 크기를 가지는 몰라이트 입자들을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부와 한국과학재단으로부터 지정받은 경남대학교 연안역 폐차원 및 환경연구센터(CRERC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Somiya and Y. Hirata, *Ceram. Bull.* **70**(10), 1624

(1991).
 2. I. A. Aksay, D. M. Dabbs, and M. Sarkaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343(1991).
 3. H. Schneider, K. Okada, and J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, p.233, JOHN WILEY & SONS, (1994).
 4. N. L. Bowen and J. W. Greig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 238 (1924).
 5. S. Aramaki and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 229 (1962).
 6. W. Guse and D. Mateika, *J. Crystal Growth*, **22**, 237 (1974).
 7. S. Somiya, R. F. Davis, and J. A. Pask, *Ceramic Transactions*, **6**, p.1, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).
 8. Israel Peretz, *Mullite Matrix Refractories : Mechanical Properties and Thermal Shock Damage*, Ph. D thesis in Cermaic Science, Penn. State Univ. (1983).
 9. Y. Nurishi and J. A. Pask, *Ceram. Int.*, **8**, p.57 (1982).
 10. A. P. S. Rana, O. Aiko, and J. A. Pask, *Ceram. Int.*, **8**, 151 (1982).
 11. J. J. Kingsley and K. C. Patil, *Mater. Letters*, **6**, 426 (1988).
 12. J. J. Kingsley and L. R. Pederson, *Mater. Letters*, **18**, 89 (1993).
 13. K. Kourtakis, M. Robbins, G. W. Kammlott, V. G. Lambrecht, and Jr., P. K. Gallagher, *Ceramic Transactions*, **12**, p.209, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).
 14. Y. Zhang and G. C. Stangle, *J. Mater. Res.*, **9**(8), 1997 (1994).
 15. K. R. Venkatachari, D. Huang, S. P. Ostrander, W. A. Schulze and G. C. Stangle, *J. Mater. Res.*, **10**(3), 748 (1995).
 16. J. J. Kingsley and K. C. Patil, *Ceramic Transactions*, **12**, p.217, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).
 17. Sang Jin Lee, Jon Do Yun, Hyok Bo Kwon, Byung Sei Jun, and G. L. Messing, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(6), 545 (2001).
 18. H. N. Cheong, K. G. Lee, and H. M. Jang, *Ceramic Transactions*, **12**, p.395, The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1990).