



새로운 화학 공정에 의한 나노분말 합성기술

배 동 식
한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터
dsbae@kist.re.kr

1. 서 론

직경의 크기가 1-100 nm인 입자를 나노 입자라 하며, 이들은 마이크론 크기에서 나타나지 않는 특이한 전자적, 광학적, 전기적, 자기적, 화학적, 기계적인 특성들이 기대되기 때문에 나노기술의 중요한 부분을 차지하고 있다.¹⁾ 일반적으로 나노 입자를 제조하는 방법으로는 큰 것을 분쇄하여 작게 만드는 Top-down 방식과 원자 크기에서 나노 크기로 성장시키는 build up 방식으로 나누어진다. 이 중에서 build up 방식으로는 물리적인 합성법과 화학적인 합성법으로 구분하고 있다.

현재까지 화학적인 공정의 종류로는 졸-겔 법, 수열합성법, 침전법, 에멀전법, 열분해법등이 알려져 있다. 이러한 방법들은 나노 스케일인 원자나 분자 단위로 화학적인 반응을 설계함으로써 원하는 나노 분말을 얻고자 하는 시도이다. 각각의 공정에서 장단점을 가지고 있으

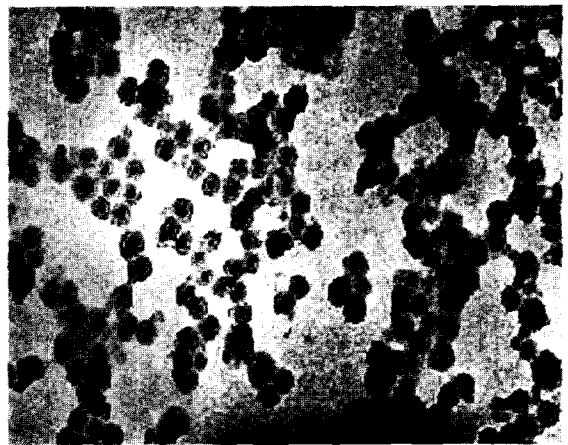
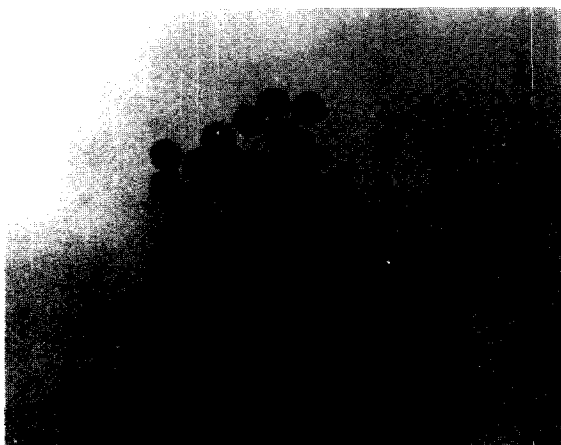
며, 원하는 나노 분말의 합성에 적합한 공정을 선택하는 것이 필요하다.

현재까지 많은 연구자들이 각기 다른 화학적 방법을 동원하여 나노 분말 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 보다 진보된 방법들이 발표되고 있다. 따라서 본 고에서는 화학적 경로를 통한 나노 입자 합성법 중 최근에 시작된 방법 일부를 소개한다.

2. 본 론

2-1. 에멀전과 졸-겔 공정에 의한 코어셀 구조의 나노 분말 합성

현재 금속/산화물 구조의 나노 입자의 합성은 양자점, 비선형광학, 광전자, 화학적 선택센서, 광화학공정 그리고 정보저장 매체로 응용이 가능할 것으로 예측되고 있다.²⁾ 이러한 코어셀 구조의 나노 복합분말을 제조하는



50 nm

Fig. 1. 역 마이셀과 졸-겔공정으로 제조한 Pt/SiO₂과 Ag/SiO₂ 나노 입자 투과전자현미경 사진.



방법으로는 에멀전 방법과 졸겔 방법을 동시에 이용하고 있다.

에멀전으로 분말을 합성하는 방법은 물과 기름을 함께 있으면 상이 분리되는 현상을 이용하여 구형의 기름 혹은 물 액적(pool)을 만들 수 있다. 이러한 액적의 크기를 작게하는 것을 마이크로 에멀전이라 하고, 물 액적을 이용하는 것을 역 마이셀이라 한다. 형성된 물 액적이 표면에너지 때문에 서로 합체되는 것을 방지하기 위해서 계면활성제를 이용하여 안정한 액적을 만들고 이 액적 속에서 졸겔 반응 속도를 조절하여 코어셸 구조의 복합 나노 분말을 제조할 수 있다. 졸겔 반응 속도는 사용한 촉매, 알콕사이드의 종류, pH등에 영향을 받는다.³⁾ Fig. 1은 이러한 방법으로 제조된 코어셸 구조의 금속/산화물 나노 분말의 미세구조 사진이다.^{4,5)}

2-2. Glycothermal법에 의한 초상자성 나노 분말 합성

의약분야에서는 자기장에 의하여 동작되는 ‘인공심장’의 구동물질로 자성유체를 사용하는 연구가 진행되고 있다. 약학분야의 연구로는 자성유체의 자성을 띄는 미세 입자에 치료에 필요한 약물을 흡착시켜, 이를 인체에 주사한 후 외부에서 자기장을 이용하여 필요한 부분에만 한정적으로 약물을 이동시켜 환부를 치료하는 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 자성 분말이 초상자성을 가지기 위해서는 입자의 크기가 나노 영역(1-100 nm)이어야 한다.

이러한 크기의 나노 입자를 제조하기 위하여 수용액 대신에 2가 알콜인 glycol을 사용하여 chelate화 반응을 통해 안정적으로 결정질 입자를 성장시키고, 결정화 온도를 낮추어 결정의 입자크기를 10 nm이하인 분말을 얻었다(Fig. 2). Fig. 3은 나노 분말의 자기적 성질을 측정함으로써 초상자성(superparamagnetic) 거동을 나타내었다.⁶⁾

2-3. Self-assembly 에 의한 CdS와 Ag 나노 분말 합성

전자 소자의 최소화하기 위하여 나노 분말의 필요성이 높아 지고 있다. 분말의 구조와 모양을 제어하는 것



Fig. 2. 글리코 써머얼 방법으로 합성된 $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 나노 입자의 투과전자 현미경 사진.

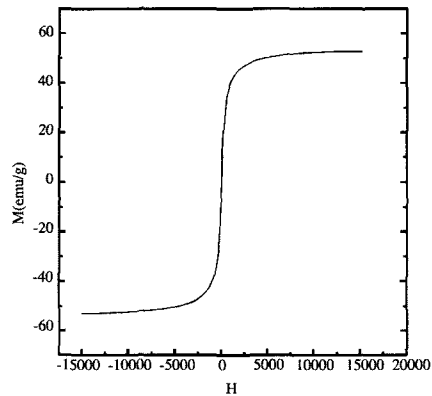


Fig. 3. 글리코 써머얼 방법으로 합성된 $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 나노 입자의 자기적 특성 곡선(VSM).

은 새로운 전자적, 광학적, 자기적, 전자화학적 그리고 기계적인 물성을 창출하는 것으로, 여러 분야에 적용될 수 있는 무한한 잠재력을 가지고 있기 때문에 금속/반도성 분말의 합성에 관한 연구와 그 응용에 관한 관심이 최근에 크게 증가하고 있다. 즉, 금속/반도성 분말을 합성하고 그들의 물성을 제어하는 것은 반도체, 촉매, 수소저장 소재, 콘덴서 전극용 소재 등의 분야에서 핵심적인 기술이기 때문에 금속/반도성 입자의 크기 및 형상을 제어하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있는 것이다.

현재까지 나노 크기의 구형 및 대칭 형태의 입자를 제조하기 위한 연구는 많이 수행되었지만 비대칭 나노 입자 특히 판상의 나노 입자를 제조하는 연구는 거의 없었다. 하지만 최근에 이러한 판상의 나노 입자를 전극용으

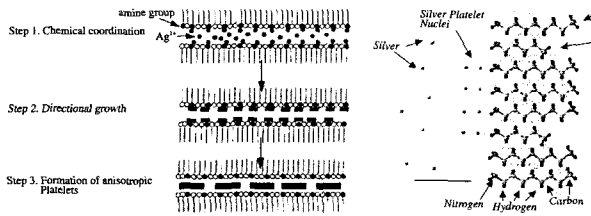


Fig. 4. 판상의 입자가 생성되는 도식적인 그림.²⁾



Fig. 5. 자기 배열공정으로 제조한 나노 CdS 분말 투과전자현미경 사진.

로 사용하면 효과적이기 때문에 나노 크기 비대칭 분말 합성에 관한 연구와 그 상업적 응용에 관한 관심이 크게 증가하고 있다. 현재까지 일반적으로 분말 합성에 사용하고 있는 공정으로는 비대칭 분말 합성이 용이하지 않기 때문에, 자발적 배열을 이용하는 비대칭 분말 합성기술이 필요하다. 이러한 평판형의 분말을 제조하기 위해서는 Fig. 4와 같이 자발적으로 배열하는 고분자와 수용액을 혼합하면 고분자의 자발적인 형성으로 층을 만들

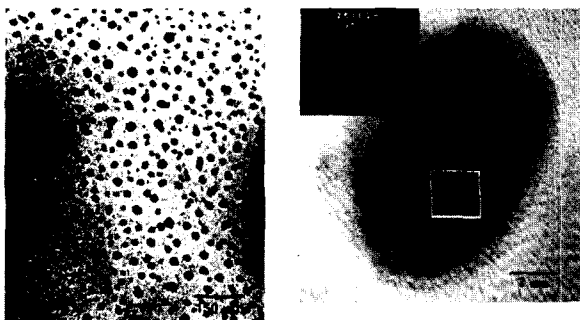


Fig. 6. 자기 배열 공정으로 제조한 Ag 나노 입자의 투과전자현미경 사진.

고 층 사이에 수용액이 고립되어 수용액에 녹아있는 입자들이 응집되어 판상의 입자가 형성된다. 이때 제조된 금속 및 반도체 분말의 크기는 사용하는 계면활성제의 종류와 양으로 조절이 가능하다.^{8,9)}

Figs. 4와 5는 Self-assembly에 방법에 의하여 제조된 판상 모양의 나노 CdS와 Ag입자이다.

2-4. 초임계 유체를 이용한 나노입자제조⁹⁾

초임계 유체를 이용하여 금속산화물과 고분자, 단백질 등의 나노입자를 제조할 수 있다. 이 공정의 특성은 온도, 압력 등을 조절함으로써 생성된 입자크기와 그의 분포를 쉽게 제어할 수 있으며, 다른 제조공정에 비하여 비교적 낮은 온도에서 합성되고 반응시간이 매우 짧아 경제적이다.

기본적인 원리는 수용성 금속 염은 물 속에서 가열하면 수화반응이 일어나 금속수산화물 $[M(OH)_x]$ 을 생성한다. 금속수산화물은 높은 온도에서 탈수 반응이 일어나 금속 산화 입자들을 생성한다. 초임계 반응공정에서는 액상의 물에 금속 염과 같은 반응물이 녹은 상태로 반응기 내로 주입하고 반응중간 생성물인 금속수산화물이 초임계수에 녹지 않고 석출되거나 계속 반응하여 최종 금속산화물로 석출되어 결정화가 이루어진다. 이때 초임계수는 낮은 유전상수를 가지고 있어 초임계 상태에서 유기화합물이나 기체에 대해 높은 혼합성을 보이는 비극성 용매처럼 거동하는 반면, 낮은 이온 해리 상수 때문에 무기화합물에 대해서는 낮은 용해력을 나타낸다. 특히 이온성 무기염은 용해가 거의 되지 않는다. 따라서 초임계수에서는 과포화 도에 도달하는 시간이 빠르기 때문에 매우 작은 입자들이 생성되고 생성된 입자들의 주변에 더 이상의 물질의 공급이 되지 않기 때문에 결정이 더 이상 자라지 않게 되어 나노 입자가 얻어진다. 결과적으로 초임계 유체 공정은 기존의 물리 화학적 방법 등이 가지고 있는 유기용매의 사용에 따른 환경오염 문제를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 결정도, 순도, 모양이 우수한 나노 입자를 제조할 수 있는 방법이다. 그림. 7은 초임계 유체 공정으로 제조한 각종 금속 산화물 및 고분자, 약물, 단백질 나노입자 그림이다.

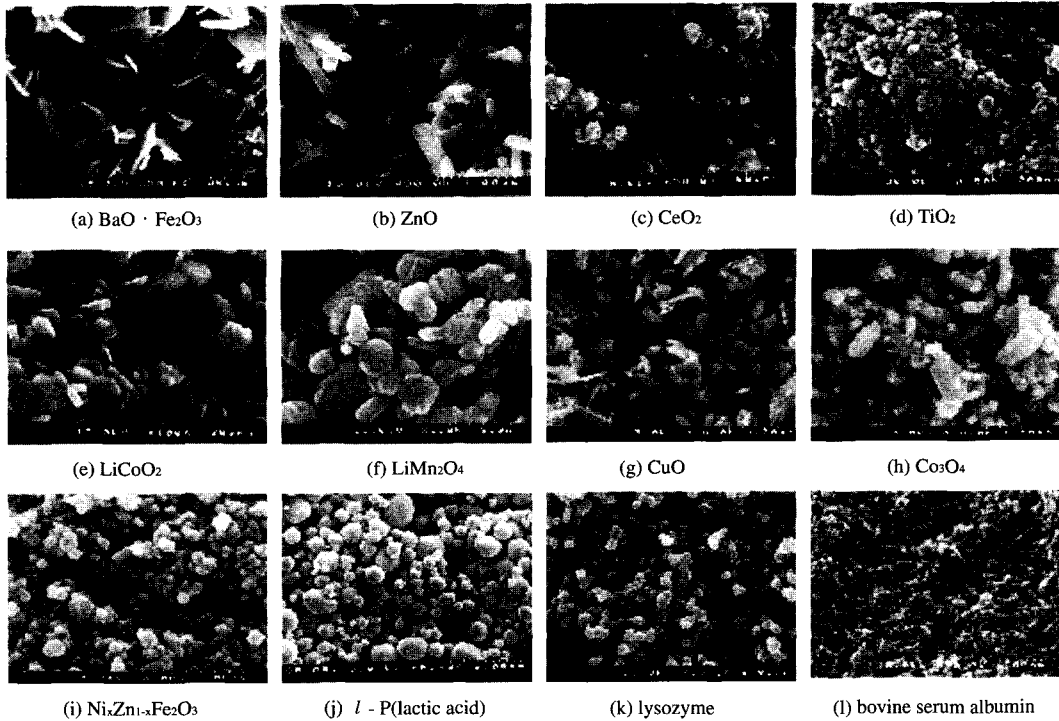


Fig. 7. 초임계유체를 이용하여 KIST에서 제조한 나노입자의 SEM사진.⁹⁾

3. 맺음말

코아셀 구조의 기능성 나노 복합 분말을 합성은 예멸 전 공정과 졸겔 공정을 동시에 이용하여 합성하였다. 금속/산화물, 산화물/산화물, 금속/산화물/금속 복합 나노 분말을 설계하고, 제조하는데 이러한 공정이 효과적일 것으로 예측된다. 나노 입자 특이 성질중의 하나인 초상자성 분말을 제조하기 위해서는 글리콜을 사용하여 고온 고압 하에서 반응함으로써 합성이 가능하였다.

Ag, CdS 비대칭 나노 입자는 self-assembly 방법으로 합성이 가능하였기 때문에 금속, 반도체 물질 및 산화물 계의 비대칭 나노 입자의 합성이 가능할 것으로 예측된다. 초 임계수를 이용하여 세라믹, 고분자, 약물의 나노 분말을 합성하였다. 이 공정은 간단하면서 효과적인 합성법으로 상업화에 근접된 공정으로 보여지며, 실제로 상업화를 시도하고 있다. 더욱이 이러한 공정으로 제조된 나노 입자는 표면에 오염이 없는 순수한 입자가 얻어지는 장점이 있다.

이와 같이 화학 공정에 의한 나노 입자의 제조 결과를

살펴본 것과 같이 앞으로 여러 산업에서 요구되는 나노 분말을 제조하기 위해서는 현재까지 이용된 방법을 개선하고, 결합하는 연구가 중요해질 것이다. 또한 화학 공정에 의한 나노 분말의 합성 공정의 장점을 이용하여 용액 상태에서 금속/산화물, 산화물/고분자, 금속/고분자와 같은 hybrid화된 기능성 분말의 합성이 가능하기 때문에 나노기술 분야에서 화학적 공정에 의한 나노 분말 합성 공정 기술이 중요해질 것으로 예측된다.

감사의 글

초임계 유체를 이용한 나노 분말 합성은 KIST 이윤우 박사님 결과입니다.

참고 문헌

1. R. Pool, Science, **248**, 1186-88(1990).
2. T. Li, J. Moon, A. A. Morrone, J. J. Mecholsky, D. R. Talham and J. H. Adair, Langmuir, **15**, 4328-34 (1999).
3. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science (Wiley, New York, 1990).

4. D. S. Bae, K. S. Han and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**[5] 1321-23 (2002).
5. D. S. Bae, S. W. Park, K. S. Han and J. H. Adair, *Metals and Materials International*, **7**[4] 399-402 (2001).
6. D. S. Bae, S. W. Kim, H. W. Lee and K. S. Han, *Mater. Letters*, in press.
7. D. O. Yener, J. Sindel and J. H. Adair, *Langmuir*, in press
8. D. S. Bae, K. S. Han and J. H. Adair, *Kor. J. Ceram.*, **7**[2] 80-84 (2001).
9. 이윤우, 정밀화하지, 2001년 가을호



배 동 식

- 1983년 한양대학교 무기재료공학과
- 1987년 공학석사
- 1988년 한양대학교 무기재료공학과
- 1990년 공학석사
- 1994년 한양대학교 무기재료공학과
- 1997년 공학박사
- 1990년 한국과학기술연구원 세라
- 2001년 믹스부 연구원
- 1999년 Penn State Univ. MRL.
- 2000년 Post Doc.
- 2002년 Penn State Univ. MRI.
- 2002년 Adjunct Professor.
- 2001년 한국과학기술연구원 복합
- 현재 기능세라믹스 선임연구원

세라믹 용어집

세라미스트들에게 유용하게 쓰일 세라믹 용어집이 발간되었습니다.

학생회원	10,000원
정 · 평생회원	12,000원
일 반	15,000원

구입하실 분은 한국세라믹학회로 문의 바랍니다.