

# 기계화학반응법을 이용한 나노분말제조기술

글 \_ 조 영 환 || 한국과학기술연구원 재료기술연구본부  
oze@kist.re.kr

## 1. 서 론

최근 각광받고 있는 나노소재는 정보통신, 생명, 에너지 및 환경 분야 등 미래 핵심 산업분야에 미치는 파급 효과가 매우 클 것으로 기대하기 때문에 미국, 일본 및 유럽 등 선진국에서는 현재 다양한 나노분말 및 소재의 제조 기술 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 나노분말합성법은 크게 기상법, 액상법 및 고상법으로 분류할 수 있는데 여기서 고상법에 속하는 기계화학반응법(mechanochemical reaction)을 이용한 나노분말제조 기술의 특징과 연구개발동향 및 향후 발전 방향과 전망에 대해 소개하고자 한다.

기계화학반응을 이용한 나노분말 합성법은 주로 금속 분말제조에 사용되었던 기계적합금법(mechanical alloying)과 매우 유사한 기술이지만 합금, 금속간화합물, 또는 산화물분산강화(ODS) 분말재료와 같은 원료분말의 물리적 혼합뿐만 아니라 화학반응도 함께 이용한다는 점에서 기계적합금법과 차이가 있다. 특히, 상온 또는 상온 근처에서 혼합원료분말의 기계적 활성화(mechanical activation)를 통해 화학반응이 일어나 나노구조 또는 나노입자 크기를 갖는 금속, 세라믹 나노분말 뿐만 아니라 이들의 복합분말을 합성할 수 있는 장점이 있어 1990년대 이후 이 분야의 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

## 2. 기계화학반응법의 특징

산화·환원 반응과 같은 치환반응, 금속과 비금속 또는 반금속 원소 사이의 결합반응, 그리고 두 가지 이상의

상이 복합상을 형성하는 결합반응 등 고상/고상 혹은 고상/기상 반응은 고에너지 볼밀을 (high energy ball mills) 이용하면 상온 근처의 저온에서도 기계적으로 활성화시킬 수 있다. 일반적으로 고상반응의 특징은 반응물질 사이의 계면에서 반응생성물층이 형성된다는 것인데, 반응이 계속 진행되기 위해서는 반응물질 원자가 생성물층을 통과해서 확산해야 하기 때문에 생성물층이 반응의 진행을 방해할 수밖에 없다. 따라서 대부분의 고상반응을 적당한 속도로 유지하기 위해서는 반응물질이 생성물층을 쉽게 확산해 통과할 수 있도록 반응원료혼합물을 가열하는 것이 보통이다. 그런데 기계화학반응에서는 분말입자 상호 간의 접합과 분쇄 과정이 반복적으로 일어나, 입자의 크기가 작아지면서 동시에 새로운 표면 또는 계면의 생성, 접촉, 분리, 재생성 과정이 지속적으로 일어나면서 반응입자 사이의 직접접촉면적이 증가하여 궁극적으로 상온 근처에서도 고상/고상 반응이 일어날 수 있게 된다. 결국, 일반적으로 고온을 필요로 하는 고상반응도 기계화학반응 과정에서는 외부에서 열을 공급하지 않아도 비교적 쉽게 반응이 일어날 수 있게 되는 것이다. 물론, 기계적 활성화 과정에서도 마찰열이 발생하지만 이 마찰열이 고상/고상반응에서 물질확산을 촉진시키는데 기여하는 정도는 상대적으로 미미하다. 아울러 기계적 활성화 과정에서 자연적으로 발생하는 입자 내부의 결합밀도 증가는 원료물질의 확산을 가속시키는 역할을 한다. 이와 같은 이유에서 기계화학반응을 이용해 상온 근처에서 다양한 나노분말을 합성하는 소위 기계화학합성법에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다.

나노분말을 기계화학반응법으로 합성하는데 사용

수 있는 대표적인 고에너지밀장치에는 진동밀, 유성밀, attrition mill 등이 있다. 보통 사용하는 용기와 볼의 재질은 원료와 필요한 밀링에너지에 따라 금속계와 세라믹 중에서 선택한다. 기계화학반응법을 이용할 경우 반응물질의 선택에 있어서 무기물 고상분말뿐만 아니라 유기물 고상분말과 기체, 그리고 필요에 따라서는 액상의 반응물질을 사용한다는 것이 기존의 기계적합금화법과 다른 점이라 할 수 있다. 특히, 기계화학반응 과정에서 발생하는 반응열이 매우 커서 단열온도가 약 2000 K 이상으로 상승하게 되면 소위 SHS형의 반응이 일어나 전체 화학반응이 순식간에 종료될 수 있다. 그러나 고에너지밀링에 의해 화학반응이 어느 한 순간에 급격히 일어나게 되면, 혼합분말 내부의 온도가 급격히 상승하여 용융이 일어나거나 급격한 결정성장이 일어나 반응생성물 입자가 조대해질 수 있다. 따라서 최종 반응생성물의 입자 크기를 수 십 나노미터 이하로 유지하기 위해서는 이러한 급격한 발열반응을 억제할 필요가 있다. 이를 위해서는 반응열이 과다하게 크지 않은 반응물질계를 선택하거나, 불활성 충전제, 혹은 반응생성물을 미리 반응물질과 혼합하여 열용량을 증가시킴으로써 화학반응이 어느 한 순간에 급격하게 일어나지 않고 점진적으로 일어나도록 유도하는 방법 등을 사용하기도 한다. 이렇게 밀링 과정 중에 일어나는 화학반응의 속도를 조절하고 반응생성물의 입자 성장을 억제하는 불활성 충전제의 사용은 반응생성물의 평균입자 크기를 작게 할뿐만 아니라, 입도분포를 좁게 하고, 입자 사이의 응집을 억제하는 등의 여러 가지 장점이 있다. 이러한 기계화학적합성법의 특징을 적극 이용해 입자 크기가 매우 균일하고 응집이 거의 일어나지 않은 여러 가지 나노분말을 합성하는 연구사례가 최근 늘어나고 있다.

기계화학반응에 적용할 수 있는 반응계는 다음과 같이 크게 네 가지로 분류할 수 있다.

### 2.1 결합반응

고상의 금속(M)과 비금속 고상(X)이 반응하여 새로운 고상(MX)이 형성되는 반응이 일어나는 경우, 반응이 완결되면 이론적으로 단일상이 얻어진다. 예를 들면  $Ti +$

$C = TiC$  반응이 결합반응에 해당한다. 이러한 결합반응에서는 반응생성물이 원래 목적으로 하는 단상으로만 이루어져 있어 아래 소개하는 치환반응과 달리 반응부산물의 분리정제 공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 그러나 대부분의 원료는 순금속과 같이 금속화합물에 비해 가격이 비싼 원료물질을 사용하며 일반 대기 중에서 산소, 수분 및 질소 등과 쉽게 반응이 일어나기 때문에 분말의 취급이 쉽지 않다는 단점이 있다. 한편,  $Fe + Al = FeAl$  등과 같이 두 가지 이상의 금속혼합분말을 원료로 사용하여 금속간화합물, 고용체 및 비정질 합금 분말 등을 제조하는 것은 통상적으로 기계적합금법으로 분류한다.

### 2.2 치환반응

치환반응의 대표적인 예가 금속산화물(MO)을 산소친화력이 더 큰 활성금속(R)으로 환원시켜 순금속 M과 부산물인 산화물(RO)을 얻는 반응이다. 이 밖에 금속 염화물 및 황화물로부터도 같은 원리를 이용하여 순금속을 합성할 수 있으며, 최근에는 탄화물, 질화물 및 붕화물을 합성한 연구사례도 보고되고 있다. 이러한 치환반응을 이용하면, 밀링반응이 비교적 짧은 시간 내에 종결되며 경우에 따라서는 급격한 발열반응을 동반하기도 한다. 그런데 반응 생성물은 언제나 제2상이 혼재하는 혼합상으로 구성되어 있어 부산물인 제2상을 효과적으로 분리해 원하는 고순도의 단상물질을 얻는 것이 쉽지 않거나 분리정제가 가능하더라도 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하는 경우가 많다. 다만 금속염화물과 Na, Ca, Mg, Al 등의 활성금속 또는 활성금속산화물의 혼합물을 반응물질로 채택한 경우는, 반응 후 생성된 활성금속염화물이 물과 같은 용매에 쉽게 녹는 성질을 이용하여 순금속 또는 금속산화물 단상을 얻는 것이 비교적 용이하다. 또한  $3Ti + 2BN = 2TiN + TiB_2$ 와 같이 2가지 반응생성물이 모두 유용한 복합분말을 얻을 수 있는 치환반응은 분리정제과정이 필요하지 않으므로 기계화학적합성법의 장점을 잘 살린 좋은 예라 할 수 있다.

### 2.3 복합 반응 (complex reactions)

기계화학반응을 이용해 2가지 이상의 단순산화물로부터



터 복합산화물(complex oxides) 합성하는 것이 복합반응에 속하는데,  $\text{CaO} + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4$ 가 그 대표적인 예이다. 또한 산화물과 금속 사이의 반응에서 부분치환과 복합산화물 형성반응이 단계적으로 일어나는 경우도 있는데 경우에 따라서는 소위 기계적활성화에 의한 자발적 반응(MSR)이 일어나 약 5분 이내로 반응이 종결되기도 한다. 반응물질이 모두 비교적 안정한 산화물인 경우에도 매우 큰 발열반응을 동반하는 기계화학반응을 통해 복합산화물을 얻을 수 있는데,  $\text{MgO}$  또는  $\text{CaO}$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 와 같은 강한 산성 및 알칼리성 산화물의 혼합원료로부터 기계화학반응을 이용해 알칼리인산염을 합성하는 것이 대표적인 예이다. 한편, 두개의 독립적인 화학반응을 기계화학반응을 통해 동시에 일으키거나 1단계의 중간생성물이 2단계 반응의 원료로 작용하는 경우도 있는데 대부분은 강한 발열반응이며 실제로 MSR이 자주 관찰된다. 복합반응을 이용하면 매우 다양한 나노분말을 합성할 수 있으나 반응생성물에 포함된 원하지 않는 산화물을 효과적으로 분리·정제하는 것이 어려울 경우에는 실용성이 낮다는 문제점도 갖고 있다.

### 2.4 이상 반응 (solid/liquid & solid/gas reactions)

앞서 서술한 기계화학반응들은 모두 고상끼리의 반응인데 실제로는 고상/액상 및 고상/기상 사이의 반응도 기계적으로 활성화시킬 수 있다. 고상/액상 사이의 기계화학반응의 대표적인 예는  $3\text{CaH}_2 + \text{C}_6\text{Cl}_6 = 3\text{CaCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ 이며 고상/기상 반응의 예는  $\text{Ti} + 1/2 \text{N}_2 = \text{TiN}$  이다. 이 두 가지 반응 모두 매우 강렬한 발열반응이므로 MSR이 일어날 가능성이 높다.

## 3. 기계화학반응법을 이용한 나노분말합성 연구개발 동향

### 3.1 구조재료

기계화학반응법을 이용한 구조재료용 나노분말 합성에 관한 연구는 주로 탄화물, 질화물, 붕화물, 규화물 및 이들의 복합분말 합성에 관한 것들이 많은데, 이것은 이 화합물들이 대부분 용융온도가 높아 일반적인 용해주조

법으로 제조하기 어렵기 때문이다. 아울러 화합물 입자의 내부구조를 수백 나노미터 이하로 아주 미세하게 만들어 물리화학적 성질을 향상시키는데 기계화학합성법이 매우 효과적이다. 금속탄화물 또는 질화물을 기계화학반응법으로 제조하는 대표적인 예가 TiC와 TiN 나노분말을 합성하는 것이다. TiC는 상업적으로 생산되는 금속 Ti 분말과 탄소분말의 혼합분말을 사용하는데 탄소분말로는 고순도 흑연이나 카본블랙 분말을 사용할 수 있다. TiN의 경우는 질소 혹은 암모니아가스를 원료로 사용하는데 이 때 고에너지볼밀 용기 내부의 기체압력은 수 기압 이상으로 유지하는 것이 일반적이다. 질소의 공급원으로 기체대신 pyrazine ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ )과 같은 고체를 사용하기도 한다.

TiCl<sub>4</sub>와 CaC<sub>2</sub> 및 Mg 혼합물을 반응시키면 TiC와 CaCl<sub>2</sub> 및 MgCl<sub>2</sub>가 형성되는데 이때 생성된 CaCl<sub>2</sub>와 MgCl<sub>2</sub>는 물에 쉽게 용해되므로 적절한 분리과정을 거치면 비교적 순도가 높은 단상의 TiC 나노분말을 제조하는 것이 가능하다. 이와 비슷한 방법을 이용하면 TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CaH<sub>2</sub> 및 Mg의 혼합분말로부터 Ti<sub>3</sub>Al 나노분말을 합성할 수 있다. 이처럼 순금속분말을 원료로 사용하지 않고 금속 염화물과 환원제 역할을 하는 활성금속의 혼합물을 원료로 사용하는 방법은 입자 크기와 입도 분포를 비교적 용이하게 조절할 수 있는 장점이 있는 반면, 반응 생성물을 분리 제거하는 과정이 필요하며 이 과정 중에 생성된 나노분말의 표면이 산화될 가능성이 크다는 단점도 있다.

최근에는 탄화물, 질화물 및 붕화물 나노복합분말을 제조하는 연구도 활발하게 진행되고 있는데, 특히 TiC-TiN-TiB<sub>2</sub> 나노복합분말의 합성에 관한 연구가 비교적 많다. Ti와 BN 혼합분말로부터 TiN과 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을 합성할 수 있으며, Ti와 B<sub>4</sub>C 혼합분말로부터는 TiC와 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을, 그리고 Ti, B<sub>4</sub>C 및 BN 혼합분말로부터 TiC, TiN 및 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을 만들 수 있다. 한편, 기계화학반응법을 적용해 Ti, B 및 C 혼합분말로부터 TiC와 TiB<sub>2</sub> 복합분말을 얻는 방법도 가능하다. 이밖에, Al, Mg 및 B 혼합분말로부터 기계화학반응법을 이용해 복잡한 결정구조를 갖는 AlMgB<sub>14</sub>라는 초고경도 붕화물을 합성한 연구사례도 있으며, W, C 및 Co 혼합

분말로부터 WC + Co 나노복합분말을 얻을 수도 있다.

한편, TiC, TiN, TiB<sub>2</sub> 및 WC와 같이 대표적인 경질재료 나노분말과 적절한 금속결합재(metal binder)를 기계화학반응법을 이용해 in-situ로 합성 및 균일 혼합하는 기술이 최근 개발되었는데, 이 방법으로 제조한 원료분말을 이용해 소결체를 제조할 경우, 종래의 단순혼합법을 사용했을 때 일반적으로 나타나는 core-rim 구조가 관찰되지 않고 매우 균일한 고용체 입자가 형성되어 경도뿐만 아니라 인성의 향상에도 기여할 것으로 기대된다. 이것은 기계적화학반응법을 적용할 경우, 수십 나노미터 이하의 매우 미세한 삼원계 고용체 입자가 형성되므로 소결 과정 중에 액상의 금속 결합재료의 선택적 용해 및 재석출 현상이 거의 일어나지 않기 때문이다. 이처럼 균질 고용체 경질입자가 균일하게 분포된 미세구조를 가지는 초경재료는 core-rim 구조를 가지는 TiC/Mo<sub>2</sub>C-Ni, TiCN/WC-(Ni,Co) 등 기존 써메트 재료와 비교해 상대적으로 우수한 기계적 성질을 가질 것으로 기대된다.

경도가 매우 높은 것으로 알려진 CN<sub>x</sub>는 주로 진공증착 방법을 이용해 박막형태로 제조하는데 기계화학합성법을 이용해 나노분말형태의 CN<sub>x</sub>를 합성할 수도 있다. 흑연분말을 질소 분위기 중에서 고에너지볼밀링을 하면 비정질 상태의 CN<sub>x</sub> 나노분말이 얻어지는데 질소의 함량과 합성된 CN<sub>x</sub> 분말의 열적 안정성은 여러 가지 밀링조건에 의해 조절할 수 있다. 한편, 값싼 광석 원료로부터 TiC 또는 TiN 나노결정분말을 합성하는 방법도 있는데 Ti 원료로는 모래로부터 정제한 ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>)나 안료급(pigment grade)의 rutile (TiO<sub>2</sub>)을 사용하고 마그네슘과 흑연분말은 각각 환원제와 탄소 공급원으로 사용하며 TiN을 합성할 경우에는 밀링용기에 4-5 기압의 질소를 채워 넣는다. 밀링 후 반응생성물에 섞여 있는 MgO와 Fe 분말은 일반적인 습식정제 방법을 적용해 제거할 수 있다. 한편, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 고순도 금속산화물 나노분말도 기계화학반응법으로 제조할 수 있다.

### 3.2 전자/자성재료

Fe, Co, Ni 등과 같은 강자성 금속분말은 입자 크기가 수십 나노 이하로 되면 초상자성(superparamagnetic)을

갖게 되어 벌크 상태와는 다른 자성 성질을 갖게 된다. 또한, 수 나노 크기의 Cu와 Co 결정입자가 혼재해 있는 나노복합분말은 거대자기자항(GMR) 특성을 갖게 된다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 한편, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 페라이트 입자도 나노사이즈가 되면 벌크의 자성성질과는 상당히 다른 값을 갖게 된다. 이와 같은 나노 크기의 자성분말을 기계화학반응법으로 제조하기 위한 연구는 다른 나노분말 합성연구보다 먼저 수행되었다.

나노자성분말의 합성에 관한 연구 중 가장 활발하게 이루어진 것이 Fe 나노입자와 산화물의 복합분말합성 연구인데, 원료로는 주로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 미세한 고순도 산화철 분말과 환원제로써 Al, Ca, Ti, Zn 등 금속분말의 혼합물을 사용하고 있다. 산화철보다 산소친화력이 큰 금속분말은 산화철을 환원시키고 자신은 산화물이 되는데, 이때의 반응열은 Zn을 환원제로 사용하는 경우를 제외하고는 모두 매우 크기 때문에 MSR이 일어난다. 이처럼 급격한 발열반응을 동반하는 기계화학반응은 일정한 잠복기간을 거쳐 일단 반응이 일어나기만 하면 순식간에 반응이 끝나기 때문에 기존의 기계적합금법에 비해 밀링시간을 상당히 단축시킬 수 있다. 그러나 밀링도중 급격한 발열반응이 일어나 분말 내부의 온도가 순식간에 상승하면 반응생성물 결정이 급격히 성장해 수백 나노미터 이상의 조대한 입자가 형성되거나, 심지어는 용해현상도 일어나기도 한다. 따라서 수십 나노미터 이하의 미세한 나노분말을 얻기 위해서는 반응이 종결된 후에도 일정 시간 고에너지밀링을 계속해야 하는데, 이렇게 밀링 시간이 늘어나면 용기 빛 불의 마모에 의한 불순물 혼입량이 증가하는 문제가 있다. 이와 같은 문제를 해결하는 방안 가운데 하나가 앞서 서술한 바와 같이 적당한 희석제를 사용하는 것이다. FeCl<sub>3</sub>와 Na를 원료로 사용하면 반응생성물인 NaCl을 쉽게 분리 제거할 수 있으므로 단상의 Fe 분말을 얻을 수 있는데, 기계화학반응 과정 중에 급격한 발열반응을 억제하기 위해 NaCl을 희석제로 사용하고 동시에 밀링에너지를 낮추면 약 15-20 nm의 Fe 나노분말을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 NiCl<sub>2</sub>와 Na 및 NaCl 혼합물을 고에너지밀링을 하면 약 10 nm의 Ni 나노분말을 얻을 수 있다. 이러한 방법은 최종 반



응생성물의 입자 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 전체 밀링시간을 감소시켜 불순물의 혼입량도 크게 줄일 수 있는 장점이 있다.

기계화학반응법을 이용하면 다양한 페라이트 나노분말도 합성할 수 있는데,  $\text{FeCl}_3$ 와  $\text{CoCl}_2$  및  $\text{NaOH}$ 를 이용하여 공침법으로 합성한 Co-Fe-hydroxide 전구체를 freeze-dryer로 건조한 후 유성밀(planetary mill)을 이용하여 기계화학반응을 일으키면 약 10 nm 크기의 상당히 균일한  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  나노분말을 얻을 수 있다. 같은 방법으로  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 와  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 로부터  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  등의 나노 페라이트 분말도 만들 수 있는데, 이때 입자크기는 대략 10-100 nm의 범위에서 조절할 수 있다. 한편,  $\text{NiO}$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  혼합분말을 유성밀을 사용하여 장시간 고에너지볼밀링 처리하면 평균입자 크기가 약 6 nm 정도인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  분말을 얻을 수 있다.

기계화학반응법을 이용해 강유전체 나노분말을 합성하는 연구도 최근 활발한데,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$ 의 혼합분말을 고에너지볼밀링하면,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1 시간만 유지해도 이론밀도의 99% 이상으로 소결이 가능한 PZN-PMN-PT 나노결정분말을 합성할 수 있다. 같은 방법을 적용하면  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{TiO}_2$  혼합분말로부터 약 100 nm 크기의 PZT 나노분말도 얻을 수 있다. 한편, 산화물 대신 수산화물을 원료로 사용하면 상대적으로 균일한 반응생성물을 비교적 짧은 시간 내에 얻을 수 있는데, 예를 들면  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  페로브스카이트를 기계화학반응법으로 합성할 때  $\text{MgO}$ 대신  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 원료분말로 사용하면, 보다 낮은 온도에서도 균일한 단상의 페로브스카이트상을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 상당히 복잡한 결정구조를 갖는 PZMN도 기계화학반응을 이용해 합성할 수 있는데, 이때 얻어진 분말은 기존의 고상법으로 합성한 분말에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 소결이 가능해 우수한 물성을 가질 수 있다.

기계화학반응법을 이용해 저온 소결성능이 우수한 복합산화물 나노분말을 합성하는 예로는 ITO 나노분말이 있다.  $\text{In}_2\text{O}_3$  분말과 0.1 M  $\text{SnCl}_4$  및  $\text{NH}_3$  수용액을 원료로 사용하여 기계적으로 활성화시키면서 졸을 합성한 후

건조시키면 입자표면이 complex hydrogel로 덮인 약 100 nm 내외의 ITO 분말을 얻을 수 있는데, 이 분말은 저온소결성능이 우수하여 고온소결 시에  $\text{SnO}_2$ 가  $\text{SnO}$ 로 증발 소실되는 현상을 억제할 수 있다.

### 3.3 에너지 재료

기계화학반응법을 이용해 합성한 나노분말의 응용분야 가운데 고체산화물연료전지(SOFC)용 전해질 및 전극 재료, 이차전지 전극용 활물질, 그리고 수조저장재료 등이 있다. 기계화학반응법으로 제조한 나노분말이 기존 분말소재와 비교해 확산, 촉매작용 및 전기화학반응 측면에서 우수한 물성을 갖는 이유는 여러 가지를 들 수 있으나, 우선 원료분말을 나노미터 스케일로 혼합하여 반응을 일으키므로 매우 균일한 반응생성물이 형성되며, 지속적인 분쇄작용에 의해 입자 크기가 작고 표면적은 크며 표면에 많은 결함이 존재하기 때문에, 이온 또는 수소의 확산이 상대적으로 쉽게 일어날 수 있다는 것이 가장 큰 원인이라 할 수 있다.

페로브스카이트형  $\text{LaMnO}_3$ 는 자동차 배기가스의 산화 환원용 촉매, GMR 재료 및 SOFC의 전극재료 등 다양한 용도로 응용될 수 있는데 기존의 고상법과 액상법의 장점만을 살린 기계화학반응법을 적용하면  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$  혼합분말로부터 100 nm 이하의 미세한 입자들이 응집된 형태의  $\text{LaMnO}_3$  나노결정분말을 합성할 수 있다. 같은 방법으로 여러 가지 다른 희토류 복합산화물도 합성할 수 있다.

고체리튬이차전지의 전해질로 사용할 수 있는 리튬황화물계의 비정질 고체전해질 분말도 기계화학반응법으로 합성할 수 있는데,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{SiS}_2$  및  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  혼합분말을 알루미나제 용기와 불을 사용한 유성밀로 약 20시간 밀링하면 기존의 급냉응고법으로 제조한 것과 거의 유사한 비정질 분말을 얻을 수 있다. 현재 널리 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ 인데, 최근에는 보다 경제적인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 대체하려는 연구도 활발하다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우, Mn의 산화상태( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ )에 따라 반응속도가 크게 변화하며, 결정구조와 기계적 성질이 다른 Li 원료( $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )를 사

용하면 반응기구가 변화할 수 있다. 한편, SnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 혼합분말을 유성밀로 고에너지볼밀링하여 리튬이온 이차전지의 음극활물질로 사용 가능한 SnO계 비정질 분말을 합성한 연구결과도 있는데 이렇게 합성한 비정질 분말의 전기화학적 특성은 급냉응고법으로 합성한 분말과 유사하다

기계화학반응법을 이용해 수소저장용량이 큰 금속인 Mg에 Co, Ni 등의 금속, YNi과 같은 상온수소저장합금, 혹은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 등과 같은 산화물 촉매 등을 균일하고 미세하게 분산시켜서 수소 흡장 및 방출 속도를 향상시키는 연구도 최근 활발히 진행되고 있는데, 이 방법의 특징은 기계화학적 활성화 처리를 통해 분말의 비표면적을 크게 증가시키면서 동시에 많은 표면결함을 발생시켜 궁극적으로 수소 흡장 및 방출 속도를 크게 증가시키는 것이다.

### 3.4 생체재료

잘 알려진 대표적인 생체재료로 hydroxyapatite(이하 HAp로 표기함)가 있다. 기존의 HAp 합성법에는 크게 액상법과 고상법이 있는데 전자는 순도가 높은 장점이 있으나 제조 과정이 까다롭고 제조 시간이 길다는 단점이 있다. 반면에 고상법은 제조 방법이 간단하고 제조 비용도 낮으며 재현성도 높은 반면, 고상반응 후 분쇄과정에서 불순물이 혼입될 수 있다는 단점이 있다. 그런데, 기계화학반응법과 후열처리를 함께 적용하면 수십 나노미터의 HAp분말을 비교적 간단하게 합성할 수 있다. 예를 들면, CaHPO<sub>4</sub>와 CaO 혼합분말을 에탄올과 함께 섞어 고에너지볼밀링하면 평균 입자 크기가 약 25 nm 정도인 HAp 나노분말을 얻을 수 있다. 이렇게 합성한 HAp 분말은 1200°C에서 2시간 소결하면 이론밀도의 98% 이상을 얻을 수 있다. 특히 생체흡수능력이 우수한 인공뼈 재료로 적합하다고 알려져 있는 carbonated HAp(CO<sub>3</sub>HAp)는 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 원료로 사용하고 물과 혼합한 다음 기계적 활성화와 수열반응을 동시에 일으켜 합성할 수 있다. 이와 같은 기계화학반응법은 원료분말의 균일 혼합과 분쇄 및 수열반응을 동시에 일으키기 때문에 기존의 고상법과 액상법과 비교해 매우 효

과적인 합성법이라 할 수 있다. 이와 같은 습식 기계화학 반응법은 종래의 습식 합성법에 비해 까다로운 pH 조절이 필요 없고 단일 공정으로 HAp를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 기계화학반응의 주 기능은 반응물질을 균일하게 혼합시키는 것 이외에 HAp와 공존하는 CaHPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 또는 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O로부터 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 분리해 내는 것이다. 이와 같은 습식 기계화학반응법을 이용한 HAp 합성 과정은 전 과정이 상온에서 일어나기 때문에 생체친화성 인공세포조직으로 사용할 수 있는 실크 섬유나 collagen 등과 같은 유기물질과 HAp의 생체복합 재료를 합성하는 데에도 적용할 수 있다. 또한, 의료용으로 사용할 수 있는 다양한 HAp-단백질 복합물질도 합성할 수 있는데, 이때 단백질은 HAp와 생체조직과의 반응을 촉진시키는 역할을 한다. 이러한 HAp-단백질 복합재료는 인공 뼈나 인공치아용 생체복합재료로 사용하기에 적합할 것으로 기대된다.

### 3.5 기타 응용분야

기계화학반응법을 고분자 분말에 적용할 수도 있는데 고분자의 기계화학적 처리에 의한 chain scission은 분자량 및 분자량 분포의 변화와 이에 따른 glass transition 온도의 변화를 일으킬 수 있으며, free-radical의 형성은 chain 사이의 반응을 촉진시켜 chemical crosslinking을 고무시킬 것으로 예상된다. 예를 들어 PET를 상온 및 저온에서 고에너지볼밀링 처리하면 nematic mesophase의 비정질을 형성하며, 후열처리 과정을 통해 쉽게 결정화 된다는 것으로부터 고에너지볼밀링이 고분자 재료의 구조와 분자 배열 등에 커다란 변화를 일으킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 기계화학반응법을 이용하면 서로 다른 물리화학적 성질을 갖는 고분자 분말을 혼합해 새로운 물성을 갖는 고분자의 합성과 기존 고분자의 물성을 개량하는 것도 가능할 것으로 기대된다.

촉매분야에도 기계화학반응법의 적용이 가능한데, 기존에 널리 사용되고 있는 Fe-Ni계 Raney 촉매의 경우, 고에너지볼밀링 공정을 적용하면 수 나노미터 이하의 극 미세 기공을 갖는 우수한 촉매용 분말의 제조가 가능하다. 또한, 비표면적이 크고 균일한 나노입자는 기존 분말

입자에 비해 촉매성능이 우수한데, 앞서 언급한 기계화학반응법으로 합성한  $\text{LaMnO}_3$  나노분말이 그 대표적인 예이다. 한편, 수 십 나노미터 이하의 Cu 혹은 Ni 등의 촉매용 금속분말을 합성하는 경우, 대기 중에서 취급할 때 생기는 산소 및 수분과의 반응과 과도한 표면에너지에 의한 나노입자의 응집 등의 문제가 있는데 이를 해결하는 방안의 하나로 금속나노입자의 표면을 탄소 및 산화물과 같은 물질로 코팅하는 방법이 있으며, 이 때 기계화학반응법을 적용하면 상당히 균일하고 미세한 표면코팅 금속 또는 합금나노분말을 제조할 수 있다.

최근 반도체 제조공정 가운데 하나인 CMP에 사용되는  $\text{CeO}_2$  나노분말을 MCP법으로 합성하는데 성공하였는데, 원료분말로는  $\text{CeCl}_3$ 와  $\text{NaOH}$ 를 사용하며 반응생성물인  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 를 건조열처리하면  $\text{CeO}_2$  나노분말을 얻을 수 있다. 이때, 원료분말에 반응생성물인  $\text{NaCl}$ 을 적당량 혼합하면 밀링과정 중에 발생하는 급격한 발열반응을 억제하여 비교적 미세하고 상당히 좁은 입도분포를 갖는 균일한 나노입자를 얻을 수 있다. 이처럼 기계화학반응법은 기존의 단순 기계적합금화 방법과 비교해 상당히 균일한 나노크기의 분말을 제조할 수 있다는 커다란 장점이 있기 때문에 여러 가지 다른 나노분말의 합성에도 적극적으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 향후 전망

### 4.1 현재 기술의 문제점 및 해결 방안

앞서 서술한 바와 같이 기계화학반응법을 이용하면 금속, 세라믹, 고분자 및 생체재료와 이들의 복합재료 등 매우 다양한 종류의 나노분말을 합성할 수 있으며, 특히 원료의 선택과 밀링 공정 변수의 적절한 선택에 의해 입자크기, 모양, 입도분포 등의 조절도 어느 정도 가능하다는 점과 종래의 기상법 및 액상법과 비교해 대량생산을 위한 scale-up이 상대적으로 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 여러 가지 장점을 갖고 있는 기계화학반응법이 향후 다양한 고기능성 나노분말을 제조하는 대량 생산 공정으로 발전하기 위해서는 해결해야 할 몇 가지 문제점들이 있다.

우선, 기계화학반응법은 기본적으로 불과 불 및 불과 용기 내벽 사이의 충돌 및 전단(impact and shear) 작용을 이용해 원료분말의 분쇄와 상온접합(fracturing and cold-welding)을 유발하여 입자 혹은 결정 크기를 지속적으로 감소시키고 동시에 반응성을 높이는 효과를 얻기 때문에 불과 용기 내벽의 마모로 생성된 불순물 입자가 원료 및 반응생성물 분말에 혼입된다. 특히, 밀링시간이 증가하고 불과 원료분말의 중량비가 높거나, 밀링강도가 큰 경우에 이러한 불순물 혼입량은 현저히 증가하게 된다. 이와 같은 불 및 용기 내벽의 마모에 의한 불순물 혼입 문제를 최소화하기 위한 방안 가운데 하나가 원료와 같은 물질로 만들어진 불과 용기를 사용하는 것이다. 예를 들어, Cu 또는 Cu를 함유하는 합금이나 화합물 분말을 원료로 사용하는 기계화학반응의 경우, Cu 불과 Cu 용기를 사용하는 방법이 있다. 물론, 불과 용기 내벽의 마모로 인해 혼입된 Cu 가 더 이상 불순물은 아니지만, 반응생성물의 Cu 함량을 변화시키는 문제가 여전히 남아 있을 수 있다. 그러나 이 문제는 Cu 마모량을 미리 고려하여 초기 원료의 Cu 함량을 조절하는 방법 등으로 해결할 수 있다. 그런데 몇 가지 금속 및 세라믹 소재를 제외한 대부분의 다양한 금속, 금속염, 세라믹, 고분자 및 기타 화합물 원료들은 고에너지밀링의 불과 용기 재질로는 전혀 적합하지 않다. 이러한 경우에는 수차례의 예비 밀링과정을 통해 불 표면과 용기 내벽을 원료 물질로 코팅하는 방법을 사용하면 불과 용기 내벽의 마모에 의한 불순물 혼입량을 현저히 감소시킬 수 있는데, 특히 금속 및 합금이나 일부 고분자 원료분말을 사용하는 기계화학반응 공정에 효과적이다. 그러나 세라믹 분말과 같이 불 표면과 용기 내벽에 코팅이 잘 되지 않은 원료를 사용하는 경우에는, 이 방법도 효과적이지 않다. 이럴 경우에는 밀링 종료 후 얻어진 반응생성물 분말을 산 또는 알칼리 용액 등으로 처리하여 불과 용기로부터 혼입된 불순물을 선택적으로 분리 제거하는 방법을 채택하면 불순물 혼입 문제를 최소화할 수 있다.

한편, 기계화학반응 과정 중에 용기 내부 분위기와 원료분말과의 반응에 의한 것과 경우에 따라 사용하는 PCA(process control agent)와 원료분말 사이의 반응에



의한 불순물 생성 문제도 있을 수 있다. 용기 내부의 분위기 및 원료분말과의 반응 문제는 원료분말과 불의 장입 과정을 불활성 가스 분위기 중에서 수행하고 밀링과정에서 대기가 용기 내부로 침투하지 못하도록 O-ring 등을 사용하여 용기를 밀폐하면 비교적 쉽게 해결할 수 있다. PCA 사용으로 인한 불순물 혼입 문제는 PCA와 원료분말과의 반응에 의한 불순물 생성과, 간혹 PCA 사용으로 인한 불 표면 및 용기 내벽의 마모량 증가로 인한 불순물 혼입량 증가 등이 그 원인이다. 따라서 기계화학반응법에서는 PCA를 사용하지 않고서도 충분히 효과적인 기계화학반응이 일어날 수 있도록 원료 물질과 적절한 용기 및 불 재질의 선택이 매우 중요하다. 즉, 같은 반응생성물을 얻기 위해 사용할 수 있는 원료분말의 종류가 다양할 경우, 분말의 물리화학적 특성(경도, 불 및 용기재질과의 반응 등)을 고려하여 원료분말과 불 및 용기 재질을 선택하는 것이 밀링 과정의 여러 가지 변수를 제어하는 것보다 불순물 혼입 문제를 최소화하는데 훨씬 효과적인 방법이 될 수 있다.

기계화학반응법의 또 다른 문제점으로는 반응생성물 입자의 모양과 입도분포를 정밀하게 제어하는 것이 곤란하다는 점이다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 원료물질 및 혼합비율과 충전제의 적절한 선택과 밀링 강도 등의 공정 변수 제어를 통해 반응속도를 제어함으로써, 나노 입자의 모양과 크기 및 입도분포를 어느 정도까지는 제어할 수 있다.

#### 4.2 향후 유망 응용분야

기계화학반응법을 이용해 합성한 나노분말의 특징과 성능은 기상법 혹은 액상법으로 제조한 나노분말과 비교해 볼 때 아직까지는 개선해야할 점이 많은 것이 사실이다. 그러나 나노분말의 대량생산 가능성이나 제조방법 및 분말제품 가격 등의 측면에서 보면, 기계화학반응법이 다른 기술과 비교해 경제성 측면에서 유리하다. 따라서 체계적인 연구개발 노력을 통해 기계화학반응법이 안고 있는 앞서 언급한 몇 가지 문제점들을 해결해 간다면, 향후 전자, 정보통신, 생명, 에너지 및 환경 등 매우 광범위한 분야에 응용할 수 있는 다양한 금속, 세라믹, 고분

자, 생체 및 복합재료 나노분말을 제조할 수 있는 경쟁력 있는 기술로 발전할 수 있을 것으로 기대된다. 기계화학 반응법을 이용해 제조한 나노분말의 응용분야로는 앞서 간략히 언급한 바와 같이 에너지의 변환 및 저장과 대체 에너지 제조 등과 같은 에너지 관련 응용분야와 나노분말이 갖고 있는 자기 및 광학적 특성을 이용한 전자통신용 부품소재 및 기능성 코팅 분야, 그리고 초고경도 내마모 소재등과 같은 기계가공용 부품소재분야 등이 있다. 또한, 기계화학반응법의 향후 유망 적용 분야의 예로는, GHz 대역의 고주파 필터에 응용할 수 있는 금속세라믹 나노복합 자성분말이나 전자파 차단용 나노복합분말, 내마모 특성과 함께 transparent hard coating, IR protection, UV protection, anti-reflection, electrochromics and photochromics, luminescent pigments, electric conduction 등의 특수 기능성 코팅용 산화물 나노분말의 합성 분야 등을 꼽을 수 있다.

#### 후 기

본 글은 기계화학반응법을 이용한 나노분말합성 분야에 대한 독자들의 이해를 돕기 위해 저자가 과거 세라미스트와 한국과학기술정보연구원에서 발행한 차세대 유망아이템분석 보고서에 발표한 내용을 토대로 재구성·편집해 작성한 것임을 밝힙니다.

#### ●● 조 영 환



- 1984년 서울대학교 금속공학과(학사)
- 1986년 서울대학교 금속공학과(석사)
- 1990년 Cambridge Univ. 재료과학금속과(박사)
- 1989-1990년 Cambridge Univ. Post Doc
- 1991-1998년 한국과학기술연구원 선임연구원
- 1999-현재 한국과학기술연구원 책임연구원