Cu 입자가 분산된 Al_2O_3 다공체의 제조 및 항균특성

유호석 · 김민성 · 오승탁 · 현창용*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis and Antifungal Property of Porous Al_2O_3 with Dispersions of Cu Nanoparticles

Ho-Suk Yoo, Min-Sung Kim, Sung-Tag Oh and Chang-Yong Hyun*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received December 18, 2013; Accepted January 7, 2014)

Abstract In order to fabricate the porous Al_2O_3 with dispersion of nano-sized Cu particles, freeze-drying of camphene/ Al_2O_3 slurry and solution chemistry process using Cu-nitrate are introduced. Camphene slurries with 10 vol% Al_2O_3 was frozen at -25°C . Pores were generated by sublimation of the camphene during drying in air. The sintered samples at 1400 and 1500°C showed the same size of large pores which were aligned parallel to the sublimable vehicles growth direction. However, the size of fine pores in the internal walls of large pores decreased with increase in sintering temperature. It was shown that Cu particles with the size of 100 nm were homogeneously dispersed on the surfaces of the large pores. Antibacterial test using fungus revealed that the porous Al_2O_3 /1 vol% Cu composite showed antifungal property due to the dispersion of Cu particles. The results are suggested that the porous composites with required pore characteristics and functional property can be fabricated by freeze-drying process and addition of functional nano particles by chemical method.

Keywords: Porous Al_2O_3 , Dispersion of Cu, Freeze-drying, Microstructure, Antifungal property

1. 서 론

재료 내부의 기공이 외부와 연결된 개기공을 갖는 다공체는 액체 및 기체에 대한 투과성을 나타내기 때문에 오염물질 제거용 필터, 고체산화물 연료전지의 전극지지체 및 촉매 용 담체 등으로 이용되고 있다[1, 2]. 일반적으로 다공체의 성능은 기공도, 기공의 크기 및 형상과 방향성 등의 기공특성과 강도 등 기계적 특성에 의존한다. 특히, 유체 내에 존재하는 물질의 여과나 분리를 목적으로 다공체를 사용할 경우에는 이러한 기공특성의 제어가 매우 중요하다[3].

금속 또는 세라믹 다공체는 발포공정, 부분소결 및 기공형성제 사용 공정 등으로 제조하고 있으나, 기공의 방향성을 정밀하게 제어하는 데는 어려움이 있다[4-6]. 최근에는

동결건조법을 이용한 다공체 제조가 보고되고 있으며 이는 기공의 크기와 방향성을 정밀하게 제어할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 동결건조법은 고체분말과 동결제(H_2O , camphene 등)를 혼합하여 슬러리로 제조한 후 일방향으로 동결(응고)시키는 공정, 일방향으로 응고된 동결제를 건조(승화)시키는 공정, 부분소결 공정을 거쳐 다공체로 제조하는 기술이다. 이때 기공은 일방향으로 응고된 동결제가 승화된 자리에 형성되기 때문에 방향성을 갖게 되며, 기공도와 크기는 슬러리의 농도 및 동결조건으로 제어가 가능하다[7, 8].

동결건조법을 이용한 다공체 제조는 Al_2O_3 , SiC 등의 세라믹 계와[7, 9] Cu, Mo 등의 금속 계에[10, 11] 대하여 다양하게 적용되고 있으나, 기존의 연구는 개기공 특성을 이용한 필터 등의 단순한 응용에 한정되고 있다. 따라서 방

*Corresponding Author : Chang-Yong Hyun, TEL: +82-2-970-6632, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: cyhyun@seoultech.ac.kr

항성 기공을 갖는 다공체의 다양한 응용을 위해서는 기공 특성의 정밀한 제어와 함께 기능성 입자를 다공체에 분산시키는 복합화의 연구가 요구된다. 이러한 관점으로 선행 연구에서는 camphene/ Al_2O_3 슬러리의 동결건조와 소결공정으로 거대기공과 미세기공을 갖는 Al_2O_3 다공체를 제조한 후 화학적인 방법으로 기공 표면에 나노크기의 금속 입자를 분산시켜 다공성 복합재료를 제조하는 실험을 진행하였다[12]. 이러한 연구의 후속으로, 본 연구에서는 소결온도에 따른 기공특성 변화와 Cu 입자가 분산된 Al_2O_3 다공체의 진균을 이용한 항균특성 등을 평가하여 다공성 복합재료의 미세조직 제어와 기능성 응용의 가능성을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 순도 99.95%, 평균 입자크기 $0.2\ \mu\text{m}$ 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sumitomo Chemical Co., Japan) 분말과 동결제인 순도 95%의 camphene($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, Sigma-Aldrich Co., USA)을 원료로 사용하였다. Camphene을 약 50°C 로 가열하여 용해시킨 후, 10 vol%의 Al_2O_3 분말과 0.1 wt%의 분산제(oligomeric polyester)를 첨가하여 30분 동안 혼합하였다. Camphene/ Al_2O_3 슬러리는 내부 직경을 10 mm로 제작한 Teflon 금형에 주입되었으며, 이때 금형은 하부가 -25°C 로 냉각된 에탄올 bath에 위치하도록 하여 일방향으로 동결하였다. 응고된 camphene 결정과 Al_2O_3 분말로 이루어진 성형체는 금형으로부터 분리한 후 공기 중에서 48 시간동안 건조하여 동결제를 완전히 제거하였다. 성형체는 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 대기 중에서 각각 1400°C 와 1500°C 까지 가열하여 1시간동안 소결하였다.

소결한 Al_2O_3 다공체의 기공 내 Cu 입자의 분산은 Cu($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 이용한 염용액 환원법을 이용하였다. Cu의 첨가량은 수소환원 후 1 vol%가 되도록 하였으며 구체적인 공정은 기존에 발표한 논문에서 상세히 설명하였

다[12]. 소결체 및 Cu가 분산된 다공성 복합재료의 미세조직 특성은 XRD 및 SEM-EDS를 이용하여 분석하였으며, 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET, Micromeritics) 측정기를 통해 계산하였다. 다공성 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 복합재료의 항균특성은 곰팡이류의 진균(fungus)을 3일 동안 25°C 의 조건에서 배양한 후 시험에 사용하여 평가하였다. 진균의 사멸 또는 증식억제는 시간에 따른 배지의 색 농도 변화를 측정하여 정량적으로 표시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Camphene/10 vol% Al_2O_3 슬러리는 하부가 -25°C 로 냉각된 금형에서 동결한 후, 건조 및 소결 공정을 거쳐 다공체로 제조하였다. 그림 1(a)와 (b)는 1400°C 및 1500°C 에서 소결한 다공체의 전형적인 미세조직 사진을 나타낸 것이다. 슬러리의 동결과정 중에 응고열은 금형의 하부 쪽으로 전달되기 때문에 camphene은 반대방향으로 성장하며, 최종적으로 건조 및 소결과정을 거쳐 camphene이 제거된 자리에 약 $150\ \mu\text{m}$ 크기의 거대기공들이 방향성을 나타내며 존재함을 알 수 있다. 한편 미세조직 사진에서 거대기공의 크기는 소결온도와 상관없이 거의 동일한 크기를 보여주고 있다. 이는 성형체 내에 존재하는 거대기공은 커다란 곡률반경으로 소결의 구동력이 매우 작으며 또한 거대기공을 채우기 위해서는 많은 물질이동이 필요하기 때문에 소결과정을 통하여 제거가 어렵다[13]. 따라서 그림 1과 같이 소결온도에 상관없이 거의 동일한 크기를 나타낸다.

그러나 거대기공의 내부 벽(internal wall) 주변에 존재하는 미세기공의 크기 및 형상은 그림 2와 같이 소결온도에 대한 의존성을 보여주고 있다. 동결건조 공정으로 제조한 다공체에 존재하는 미세기공들은 주로 동결제가 수지상 형태로 응고될 때, 수지상사이의 공간으로 축적되는 고체 입자들 사이에 형성되는 빈 공간에 기인한다[14]. 따라서 이러한 미세기공들은 소결과정에서 neck형성 및 성장에

Fig. 1. SEM micrographs for the camphene/10 vol% Al_2O_3 samples, sintered at (a) 1400°C and (b) 1500°C .

Fig. 2. Magnified SEM image for the internal wall of large pores in Fig. 1, sintered at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

의해 그 크기가 감소하며 소결온도가 높을수록 치밀화 정도가 증가할 수 있다. 그림 2는 이러한 경향을 명확하게 보여주는 바, 그림 2(a)와 같이 상대적으로 낮은 소결온도에서는 미세기공들이 개기공 형태를 가지며 상대적으로 높은 기공도와 커다란 기공크기를 보여준다. 반면 소결온도가 증가하면(그림 2b) 미세기공은 폐기공 형태로 변환되며 그 크기도 감소함을 알 수 있다. 미세기공 특성에 대한 소결온도의 의존성은 BET를 이용한 분석에서도 확인할 수 있다. 1400°C 및 1500°C에서 소결한 다공체의 경우 각각 0.69 m²/g 및 0.26 m²/g의 비표면적 값을 나타내어 소결온도가 증가할수록 전체 기공의 표면적이 감소함을 알 수 있다.

그림 3은 순수한 Al₂O₃ 및 Al₂O₃/1 vol% Cu 다공체에 대한 XRD 분석결과이다. 동결건조 및 소결을 통하여 제조한 Al₂O₃ 다공체에 Cu-질산염을 첨가한 후, 하소 및 350°C에서의 수소환원 처리하여 Cu 입자를 분산시킨 다공체는 기지상인 Al₂O₃와 분산상인 순수한 Cu 상으로만 존재함을 알 수 있다(그림 3b). 다공체 내에 존재하는 Cu 입자의 미세조직 특성을 상세히 고찰하고자 파단면에 대

Fig. 3. XRD profiles of the porous (a) Al₂O₃ and (b) Cu-dispersed Al₂O₃, sintered at 1400°C.

한 SEM-EDS 분석을 실시하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. SEM 사진의 A로 표시된 거대기공의 내부 벽에서는 약 100 nm크기의 입자들이 응집체를 형성하면서 존재하고 있으며, 이를 EDS로 분석한 결과 Cu입자의 피크가

Fig. 4. SEM-EDS analysis of porous Al₂O₃/1 vol% Cu composite.

Fig. 5. Photographs after sanitation treatment in 4 days for the porous (a) Al₂O₃ and (b) Al₂O₃/1 vol% Cu.

Fig. 6. Color concentration of Germ after sanitation treatment for different durations.

관찰되었다. 반면 B로 표시된 부분은 파단 전의 다공체를 지지하는 strut로 이곳에서는 Cu상이 존재하지 않음을 알 수 있다. 이는 소결한 Al₂O₃ 다공체를 Cu-질산염 용액에 넣을 때 strut보다는 거대기공의 내부 벽으로 우선적으로 침투하였기 때문이다.

Cu가 분산된 Al₂O₃ 다공체의 항균성을 평가하기 위하여 진균을 이용한 실험을 진행하였다. 그림 5(a)와 (b)는 순수한 Al₂O₃ 및 Al₂O₃/1 vol% Cu 다공체를 진균이 포함된 배지에서 4일동안 유지한 후 관찰한 사진이다. 순수한 Al₂O₃의 경우는 초기와 비교하여 색깔이 진해졌으나 Cu가 분산된 다공체의 경우는 시편 주위에 노란색을 나타내는 진균 배지의 형태와 색깔이 변하였음을 알 수 있다. 이러한 변화를 정량적으로 평가하고자 유지시간에 따른 진균 배지의 색 변화를 정량적으로 측정하였다.

그림 6(a)에서 보여주듯이 순수한 다공체의 경우는 시간이 증가함에 따라 배지의 색 농도가 증가하였으나, Cu가 분산된 Al₂O₃ 다공체의 경우(그림 6b) 4일까지는 색의 농도가 감소하다가 그 이후는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 순수한 Al₂O₃의 경우는 항균성이 없기 때문에 시간이 증가함에 따라 진균이 성장하여 배지의 색 농도가 증가한다. 그러나 Al₂O₃/1 vol% Cu 다공체는 Cu의 항균성에 기인한 진균의 사멸 또는 증식억제에 기인하여 초기에는 배지의 색 농도가 감소하다가 일정시간 이후에는 다시 증가하는 경향

을 나타내며, 이는 항균능력이 Cu의 첨가량과 유지시간에 의존한다는 기존의 결과와 잘 일치한다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 동결건조법으로 제조한 Al₂O₃ 다공체의 기공특성에 미치는 소결온도의 영향과 Cu입자가 분산된 Al₂O₃ 다공체의 항균특성을 분석하여 다공성 복합재료의 기공특성 제어와 기능성 응용의 가능성을 제시하고자 하였다. 분산안정성을 갖는 camphene/10 vol% Al₂O₃ 슬러리를 하부가 -25°C로 냉각된 금형에서 동결한 후, 공기 중에서 동결제를 제거하여 성형체로 제조하였다. 1400°C 및 1500°C에서 소결한 다공체는 약 150 μm 크기의 거대기공이 방향성을 가지며 존재하였고, 거대기공의 크기는 소결온도와 상관없이 거의 동일한 크기를 보여주었다. 그러나 거대기공의 내부 벽 주변에 존재하는 미세기공은 소결온도가 증가함에 따라 neck형성 및 성장에 의해 그 크기가 감소하며 폐기공 형태로 변화되었고, 비표면적은 소결온도 1400°C의 경우 0.69 m²/g에서 1500°C에서는 0.26 m²/g로 감소하였다. Al₂O₃ 다공체 내 Cu 입자는 Cu-질산염을 이용한 염용액 환원법으로 첨가하였으며, SEM-EDS 분석결과 거대기공의 표면부위에 약 100 nm 크기의 Cu 입자들이 균일하게 분산되었음을 확인하였다. 진균이 배양된 배지에서의 실험을 통하여 Cu입자가 분산된 다공체의 항균효과를 확인하였고, 이러한 연구결과는 동결건조를 이용한 Al₂O₃ 다공체 제조와 Cu 입자의 분산을 통하여 요구되는 미세조직과 항균특성을 갖는 다공성 복합재료의 제조가 가능함을 보여준다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] M.-J. Suk and Y.-S. Kwon: J. Kor. Powd. Met. Inst., **8** (2001) 215 (Korean).
- [2] P. S. Liu and K. M. Liang: J. Mater. Sci., **36** (2001) 5059.
- [3] T. Ohji and M. Fukushima: Intern. Mater. Rev., **57** (2012) 115.
- [4] D.-H. Yang, B.-Y. Hur and S.-R. Yang: J. Alloy. Comp., **461** (2008) 221.
- [5] F. F. Lange and K. T. Miller: Adv. Ceram. Mater., **2** (1987) 827.
- [6] P. Bardhan: Current Opinion in Solid State and Mater. Sci., **2** (1997) 577.

- [7] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 230.
- [8] T. Fukasawa, Z.-Y. Deng, M. Ando, T. Ohji and Y. Goto: J. Mater. Sci., **36** (2001) 2523.
- [9] B.-H. Yoon, E.-J. Lee, H.-E. Kim and Y.-H. Koh: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1753.
- [10] S.-T. Oh, S.-Y. Chang and M.-J. Suk: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **22** (2012) 688.
- [11] W. Lee and S.-T. Oh: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 446 (*Korean*).
- [12] H.-S. Yoo, A.-G Kim and C.-Y. Hyun: Kor. J. Mater. Res., **23** (2013) 67 (*Korean*).
- [13] K. Araki and J.W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 2014.
- [14] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup and C. Guizard: Nature Mater., **8** (2009) 966.
- [15] S. H. Yun, G.-N. Bae, B. U. Lee and J.-H. Ji: J. Kor. Soc. Ind. Environ., **4** (2007) 154.