나노크기 Cu 분산입자를 갖는 Al_2O_3 다공체의 제조 및 미세조직 특성

유호석 · 김안기 · 현창용[†]
서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis and Microstructure of Porous Al_2O_3 with Nano-Sized Cu Dispersions

Ho-Suk Yoo, An-Gi Kim and Chang-Yong Hyun[†]

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

(2013년 1월 3일 접수 : 2013년 1월 4일 최종수정 : 2013년 1월 4일 채택)

Abstract Porous Al_2O_3 dispersed with nano-sized Cu was fabricated by freeze-drying process and solution chemistry method using Cu-nitrate. To prepare porous Al_2O_3 , camphene was used as the sublimable vehicle. Camphene slurries with Al_2O_3 content of 10 vol% were prepared by milling at 50 °C with a small amount of oligomeric polyester dispersant. Freezing of the slurry was done in a Teflon cylinder attached to a copper bottom plate cooled to -25 °C while unidirectionally controlling the growth direction of the camphene. Pores were subsequently generated by sublimation of the camphene during drying in air for 48 h. The green body was sintered in a furnace at 1400 °C for 1 h. Cu particles were dispersed in porous Al_2O_3 by calcination and hydrogen reduction of Cu-nitrate. The sintered samples showed large pores with sizes of about 150 μm ; these pores were aligned parallel to the camphene growth direction. Also, the internal walls of the large pores had relatively small pores due to the traces of camphene left between the concentrated Al_2O_3 particles on the internal wall. EDS analysis revealed that the Cu particles were mainly dispersed on the surfaces of the large pores. These results strongly suggest that porous Al_2O_3 with Cu dispersion can be successfully fabricated by freeze-drying and solution chemistry routes.

Key words porous Al_2O_3 , dispersion of nano-sized Cu, freeze-drying, sintering, microstructure.

1. 서 론

다공체는 재료의 표면 또는 내부에 분포된 기공을 가지고 있으며, 일반적으로 재료의 전체부피에서 기공이 차지하는 부피가 20~95 %를 갖는 경우로 정의한다. 내부의 기공이 외부 표면과 연결된 개기공(open pore)을 갖는 다공체는 커다란 비표면적과 액체 및 기체에 대한 높은 투과성을 갖기 때문에, 유체 내 오염물질 제거용 필터, 촉매용 담체 및 연료전지의 전극지지체 등과 같은 다양한 분야에서 활용되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 다공체에서는 활용 분야에 적합하게 기공의 양 및 크기, 개기공의 방향성 등이 적절하게 조절되어야 한다.

일반적으로 세라믹 다공체의 제조는 유기 폴리머와 같이 가열을 통하여 분해됨으로써 소결체내에 기공을 형성시키는 방법, 하니컴 구조체와 같이 압출성형법을 이용하여 거대기공이 방향성을 갖도록 하는 방법 등이 이용되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 최근에는 동결건조법에 의한 세라믹 다공체 제조기술이 주목 받고 있는바, 이는 세라믹 분말과 물(H_2O) 등의 동결제를 혼합하여 슬러리로 제조하고 이를 일방향으로 동결시킨 후 동결제 결정을 건조(승화)하여 동결제가 있던 자리에 기공이 형성되게 하는 공정이다.⁷⁾ 동결건조법으로 제조한 성형체에는 미세기공과 방향성을 갖는 거대기공이 동시에 존재하는데, 거대기공은 소결 후에도 소멸되지 않고 남아있으며 소결조건에 따

[†]Corresponding author

E-Mail : cyhyun@seoultech.ac.kr (C. -Y. Hyun, Seoul Nat'l Univ. Sci. & Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

라 미세기공 크기 및 기공양의 변화만 발생한다.⁸⁾ 동결 건조법은 슬러리의 농도, 동결 및 소결조건으로 기공특성을 용이하게 제어할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에, Al_2O_3 , SiC 및 bio-glass 등 다양한 세라믹 다공체의 제조에 응용되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

그러나 기존의 연구는 동결건조법으로 제조한 다공체를 단순한 필터 또는 bio-glass의 특성을 이용한 생체재료 등으로만 적용을 고려하고 있다. 동결건조법은 방향성을 갖는 거대한 개기공과 함께 미세기공을 갖는 다공체를 제조할 수 있다는 점을 고려하면, 거대기공은 액체 및 기체의 유동통로로서 역할을 할 수 있으며, 미세기공은 다공체의 비표면적을 크게 하는 역할을 할 수 있다. 따라서 제조한 다공체에 촉매 또는 항균특성 등을 갖는 입자를 분산하여 다공성 복합재료로 제조한다면 다양한 분야로의 기능성 소재로 적용이 가능하다.¹²⁾

본 연구에서는 동결건조법을 이용한 다공성 복합재료의 제조 가능성을 확인하고자 Al_2O_3 분말과 동결제로 camphene($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)을 선택하여 다공체를 제조하고, 화학적 방법으로 나노크기의 Cu 입자를 기공 내에 분산하는 공정을 도입하였다. 분산제 첨가에 따른 슬러리의 분산안정성 거동, 다공체의 기공특성 및 Cu 분산 다공체의 미세조직 특성 분석 등을 통하여 다공성 복합재료의 제조를 위한 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.95 %, 0.2 μm , Sumitomo Chemical Co., Japan) 분말과 동결제인 camphene(Sigma-Aldrich Co., USA)을 원료로 사용하였다. 균일한 슬러리를 제조하기 위하여, 우선 camphene을 약 50 °C로 가열한 후 Al_2O_3 분말과 oligomeric polyester 분산제를 첨가하여 magnetic stirrer를 이용하여 30분 동안 혼합하였다. Al_2O_3 분말은 조대한 응집체의 제거를 위하여 혼합 전에 24시간동안 볼 밀링한 후, 90 mesh로 체질하여 사용하였으며 첨가량은 10 vol%로 하였다. 제조한 슬러리의 동결을 위하여 높은 열전도도를 갖는 Cu plate의 하부 몰드와 실린더형태의 Teflon 상부 몰드로 구성된 금형에 부어 동결하였다. 이때 Cu plate는 -25 °C로 냉각된 에탄올 bath에 위치하도록 하였다. 동결 후 camphene 결정층을 포함한 Al_2O_3 성형체는 금형으로부터 분리한 후 공기 중에서 48시간동안 건조하여 동결제를 완전히 제거하였다. 성형체는 승온속도 10 °C/min으로 1400 °C까지 가열하여 공기 중에서 1시간동안 소결하였다.

기공 내에 나노크기의 Cu 입자분산을 위하여 우선 질산염 $\text{Cu}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 를 에탄올 용액에 넣은 후 약 40 °C로 가열하여 충분히 용해하였다. 이 용액에 소결한

다공체를 넣어 질산염 Cu가 기공 내에 균일하게 존재하도록 하였다. Evaporator를 이용하여 에탄올을 제거한 다공체는 450 °C, 공기 중에서 2시간 동안 하소 처리를 하고, 최종적으로 350 °C, 수소분위기에서 2시간 동안 가열하여 금속 Cu입자로 환원하였다.

Al_2O_3 분말과 camphene이 혼합된 슬러리의 분산 안정성은 분산안정화도 분석기(Turbiscan, France)를 이용하여 50 °C에서 슬러리의 backscattering flux(%)를 6분간격으로 1시간동안 측정하여 분석하였다. 소결체 및 수소환원 후의 Cu입자 분산 다공체에서의 상변화는 XRD를 이용하여 분석하였고, SEM 및 EDS를 이용하여 기공분포 및 크기와 Cu상의 존재위치 등 미세조직 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Al_2O_3 분말이 첨가된 camphene 슬러리의 분산 안정성을 정량적으로 평가하기 위하여 Turbiscan 분석을 하였다. Fig. 1(a)와 (b)는 분산제를 첨가하지 않은 슬러리와 첨가한 경우에 대한 backscattering 값의 변화를 나타낸 것이다. Backscattering 값은 슬러리가 담겨진 시편용기에 빛을 가했을 때 위치와 시간에 따라 반사되어 나오는 양을 나타낸 것으로, 슬러리의 분산안정성을 정량적으로 평가할 수 있는 척도이다.¹³⁾ Fig. 1(a)에서 보여주듯이 분산제가 첨가되지 않은 슬러리는 시간이 증가함에 따라 시편의 상단부에서 backscattering 값이 점차적으로 감소한다. 그러나 분산제가 첨가된 경우는 시간이 증가해도 거의 일정한 backscattering 값을 나타낼 수 있다. 따라서 분산제로 oligomeric polyester를 사용하여 Al_2O_3 입자의 분산안정성을 갖는 camphene 슬러리의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 분산제가 첨가된 camphene/ Al_2O_3 슬러리를 하부 몰드가 -25 °C로 냉각된 금형에서 동결한 시편과,

Fig. 1. Backscattering intensity versus the height in the sample at different times for the Al_2O_3 /camphene slurry: (a) without and (b) with dispersant.

Fig. 2. Photographs of Al_2O_3 specimen: (a) frozen at -25°C and (b) dried at 25°C for 48 h.

이를 공기 중에서 48시간동안 건조한 성형체를 나타낸 사진이다. Camphene은 25°C 에서 3 mmHg의 증기압을 갖고 있어^{8,14)} 본 실험의 건조과정에서는 승화에 의하여 천천히 제거된다. 따라서 동결 건조한 시편은 일반적인 세라믹의 건조에서 발생하는 균열발생 및 뒤틀림 현상 등이 없이 우수한 형상 안정성을 보여주었다.

Camphene/10 vol% Al_2O_3 슬러리를 동결 건조한 후, 1400°C 에서의 소결을 거쳐 제조한 다공체의 전형적인 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 응고열이 전달되는 Cu plate (-25°C)가 시편의 아래쪽에 존재하기 때문에 camphene은 아래쪽부터 위쪽을 향하여 일방향으로 성장하였으며, 동결제 제거 및 소결공정을 거쳐 camphene이 존재했던 자리에서 약 $150\ \mu\text{m}$ 크기의 거대기공들이 방향성을 나타내며 존재함을 알 수 있다. 일반적으로 성형체 내에 존재하는 거대기공은 커다란 곡률반경으로 소결의 구동력이 매우 작으며 또한 거대기공을 채우기 위해서는 많은 물질이동이 필요하기 때문에 소결과정을 통하여 제거가 어렵다. 따라서 Fig. 3(a)와 같이 소결한 Al_2O_3 다공체에서는 거대기공이 수축되지 않고 존재하게 된다.

한편, Fig. 3(b)에서 보여주듯이 거대기공의 내부 벽(internal wall)주변에서는 Al_2O_3 입자들이 neck을 형성하며 치밀화되고 내부에는 미세기공들이 존재하는 미세조직

특성을 나타낸다. 슬러리의 동결과정에서 camphene은 수지상으로 응고됨에 따라 Al_2O_3 입자들은 수지상 주변으로 배척되어 수지상사이의 공간에 축적된다.¹⁵⁾ 따라서 축적된 Al_2O_3 입자들은 소결과정에서 neck형성 및 성장이 일어나게 되고 소결조건에 따라 완전한 치밀화가 이루어지지 않았기 때문에 미세기공이 존재한 것으로 해석된다. 이러한 결과는 본 연구에서 적용한 camphene 슬러리의 동결건조 공정으로 방향성을 갖는 거대기공과 미세기공이 함께 존재하는 Al_2O_3 다공체의 제조가 가능함을 나타낸다.

소결한 Al_2O_3 다공체 내에 Cu입자를 분산하기 위하여 질산염 Cu 용액에 다공체를 넣은 후, 하소 및 수소환원 처리를 하였다. 공기 중에서의 하소 처리를 통하여 질산염 Cu는 CuO 상으로 변화하며, 환원처리를 통하여 CuO 는 금속 Cu로 상변화가 일어난다.¹⁶⁾ Fig. 4는 350°C , 수소분위기에서 2시간 동안 환원 처리한 시편을 XRD로 분석한 결과로서, 기지상인 Al_2O_3 와 분산상인 순수한 Cu 상으로만 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 CuO 의 수소환원 온도가 약 200°C 로 보고된 기존의 논문과 잘

Fig. 4. XRD pattern of porous Al_2O_3 with nano-sized Cu particles, hydrogen-reduced at 350°C for 2 h.

Fig. 3. SEM micrographs of typical porous Al_2O_3 synthesized by using a freeze-drying process: (a) Cross section perpendicular to the macroscopic camphene growth direction. (b) Magnified image of an internal wall of the macroscopically aligned pore in (a).

Fig. 5. SEM and EDS analysis of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite.

일치한다.¹⁷⁾

Cu입자가 분산된 다공체의 미세조직 관찰결과 약 100 nm 크기의 입자들이 Al_2O_3 다공체 내 거대기공 및 미세기공의 표면에 균일하게 분포하고 있음을 확인하였다. Fig. 5는 SEM을 이용한 다공성 복합재료의 기공 표면 관찰 사진과 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 미세조직 사진에서 A로 나타낸 부분은 시편관찰을 위하여 파단 하기의 Al_2O_3 골격 부분이며, B는 거대기공의 표면부위이다. EDS 결과에서 명확히 보여주듯이, A부분보다는 B부분에서 Cu의 비율이 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 이는 소결한 다공체를 질산염 Cu 용액에 넣을 때, 미세기공으로 이루어진 A부분보다는 거대한 개기공을 갖는 B부분에 선택적으로 Cu용액이 더 많이 침투하기 때문이다. 따라서 본 연구결과는 동결건조를 이용한 다공체 제조와 기능성 입자의 분산을 통하여 요구되는 미세조직 특성을 갖는 다공성 복합재료의 제조가 가능함을 보여준다.

4. 결 론

동결건조법을 이용한 다공성 복합재료의 제조 가능성을 확인하고자 Al_2O_3 분말과 동결제로 camphene($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)을 선택하여 다공체를 제조하고, 화학적 방법으로 나노 크기의 Cu 입자를 기공 내에 분산하는 공정을 도입하였다. 분산안정성을 갖는 camphene/10 vol% Al_2O_3 슬러리는 oligomeric polyester의 분산제 첨가로 제조가 가능하였다. 슬러리는 하부 몰드가 -25°C 로 냉각된 금형에서 동결하였으며 공기 중에서 48시간동안 승화과정으로 camphene을 제거하여 형태 안정성을 갖는 성형체로 제조하였다. 1400°C 에서 1시간동안 소결한 Al_2O_3 다공체는 camphene이 제거된 자리에 약 $150\ \mu\text{m}$ 크기의 거대기공들이 방향성을 나타내며 존재하고, 거대기공의 내부

벽 주변에서는 미세기공 들이 분포함을 보여주었다. Cu 입자를 분산하기 위하여 질산염 Cu 용액에 다공체를 넣은 후, 하소 및 수소환원 처리를 하였으며, SEM-EDS 분석을 통하여 거대기공의 표면부위에 Cu 입자들이 선택적으로 존재함을 확인하였다. 따라서 동결건조 및 화학적 합성공정으로 기능성 금속입자가 균일하게 분산된 다공성 복합재료의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Banhart, Progr. Mater. Sci., **46**(6), 559 (2001).
2. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nanko, Porous Materials, p. 181, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1998).
3. Y. P. Jin and Y. T. Chou, Mater. Res. Innovations, **1**(1), 227 (1998).
4. H. J. Hwang and J. -W. Moon, J. Kor. Ceram. Soc., **41**(3), 229 (2004) (in Korean).
5. F. F. Lange and K. T. Miller, Adv. Ceram. Mater., **2**(4), 827 (1987).
6. P. Bardhan, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **2**(5), 577 (1997).
7. T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji and S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc., **84**(1), 230 (2001).
8. K. Araki and J. W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc., **87**(10), 1859 (2004).
9. Y. -H. Koh, J. -H. Song, E. -J. Lee and H. -E. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **89**(10), 3089 (2006).
10. B. -H. Yoon, E. -J. Lee, H. -E. Kim and Y. -H. Koh, J. Am. Ceram. Soc., **90**(6), 1753 (2007).

11. K. K. Mallick, J. Am. Ceram. Soc., **92**(S1), S85 (2009).
12. C. -S. Chen, W. -H. Cheng and S. -S. Lin, Catal. Lett., **68**(1-2), 45 (2000).
13. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech and P. Snabre, Talanta, **50**(2), 445 (1999).
14. M. -S. Kim, S. -T. Oh, S. -Y. Chang and M. -J. Suk, J. Kor. Powd. Metal. Inst., **18**(4), 327 (2011) (in Korean).
15. N. O. Shanti, K. Araki and J. W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc., **89**(8), 2444 (2006).
16. S. -T. Oh, J. -N. Kim and K. -M. Kang, Kor. J. Mater. Res., **14**(10), 696 (2004) (in Korean).
17. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie-Cu, 8. Aufl., System-Nummer 60, p. 84, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Germany (1959).