

졸-겔법에 의한 Yttria-Stabilized Zirconia(YSZ) 및 ZrO₂-겔의 합성과 결정화공정에 관한 연구

황운연[†] · 이승구 · 이정운 · 박형상 · 유승준* · 윤호성** · 김용렬***

서강대학교 화학공학과

*서남대학교 환경화학공학부

**한국자원연구소 자원활용 소재연구부

***대진대학교 화학공학과

(2000년 1월 11일 접수, 2000년 9월 22일 채택)

Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia and ZrO₂-gel by Sol-Gel Method and the Crystallization Mechanism of Gel Powders

Un-Yeon Hwang[†], Seung-Gu Lee, Jung-Woon Lee, Hyung-Sang Park, Seung-Joon Yoo*,
Ho-sung Yoon** and Yong-Ryul Kim***

Department of Chemical Engineering, Sogang University

*Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University

**Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

***Department of Chemical Engineering, Daejin University

(Received 11 January 2000; accepted 22 September 2000)

요 약

본 연구에서는 지르코늄 알콕시드에 대한 아세틸아세톤에 의한 킬레이트화 반응을 이용하여 투명한 YSZ 및 ZrO₂-겔을 제조하였다. $0.4 \leq [\text{Acac}]/[\text{Zr-n-p}]=R \leq 0.6$ 의 반응조건에서 1시간의 반응과 3시간의 숙성공정에 의하여 투명한 ZrO₂-겔을 제조하였으며, R값이 증가함에 따라 겔화 시간은 증가하였다. 또한 R값은 겔의 내부 구조와 결정화 공정에 영향을 미쳤다. $[\text{Acac}]/[\text{Zr-n-p}]=0.5$ 의 조건에서 서로 다른 4가지 조성의 YSZ-겔을 제조하였으며, Y₂O₃의 조성은 YSZ-겔의 결정에 중요한 영향을 미쳤다. XRD 분석에 의하면 60 °C에서 24시간 건조한 겔은 조성에 관계없이 모두 비정질 상이었으며, 450 °C에서의 하소에 의하여 입방정계의 결정구조가 생성되었다. 2.5YSZ와 4.5YSZ 시료의 경우 각각 600 °C 및 1,000 °C에서 정방정계 결정구조로 상변화가 일어났으나 6.5YSZ 및 8.5YSZ 시료는 하소 온도를 1,000 °C까지 증가하여도 결정구조의 변화는 나타나지 않았고 결정성만 향상되었다. 하소 공정의 450 °C 부근에서 나타나는 발열반응은 비정질상의 입방정계로의 결정화와 ZrOCO₃(lattice), H₂O 그리고 CO₂의 생성에 의한 것이며, 850 °C부근에서 나타나는 발열반응은 결정구조 내에 존재하는 CO₃²⁻의 유리에 기인 것임을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, transparent yttria stabilized zirconia(YSZ)-gel and ZrO₂-gel were prepared by the alkoxide-acetyl-acetone chelation method of Zirconium-n-propoxide. Transparent ZrO₂-gel could be prepared through 1 hour reaction and three hours aging in the condition of $0.4 \leq [\text{Acac}]/[\text{Zr-n-p}]=R \leq 0.6$. The gelation time was increased with increasing the molar ratio R. The molar ratio R had an important effect upon the inner structures of gel and the crystallization process. YSZ-gel of the four kinds of composition was prepared in the condition of $[\text{Acac}]/[\text{Zr-n-p}] = 0.5$. Crystallization behavior of these gels depended upon the concentration of Y₂O₃. All samples dried at 60 °C for 24 hr were amorphous by XRD analysis, and the first crystalline phase obtained beyond 450 °C from the dried samples was the cubic one. The 2.5YSZ and 4.5YSZ samples passed through the cubic phase were transformed into the tetragonal phase was at around 600 °C and 1,000 °C, respectively. For 6.5YSZ and 8.5YSZ, cubic structure was developed continuously without transformation of crystal structure by 1,000 °C. An exothermic peak around 450 °C on DTA analysis associated with the crystallization to cubic phase and the formation of ZrOCO₃(lattice), H₂O, and CO₂. The third exotherm (about 850 °C) during the calcination was attributed to the liberation of CO₃²⁻.

Key words: ZrO₂-Y₂O₃ Gel, Sol-Gel Process, Metal Alkoxide, Chemical Modification

[†]E-mail: hspark@ccs.sogang.ac.kr

1. 서 론

고체 산화물 연료전지는 세라믹 연료전지라고도 불리우며 1899년 Nernst [1]에 의하여 처음 연구되기 시작하였다. 1937년 Bauer와 Preis[2]는 1,000°C의 고온에서 가동할 수 있는 세라믹 연료전지를 만들었다. 그 후 세라믹 연료전지 기술은 비약적인 발전을 거듭하였으며, 현재까지 알려진 연료전지용 세라믹 재료로는 ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 와 Bi_2O_3 등 4족, 3a족, 그리고 5b족의 음이온 결손 격자점을 갖는 입방정계 결정구조(Cubic Crystal Structure, 이하 C-결정구조로 표기)의 금속 산화물이다.

전해질용 세라믹 재료는 산화, 환원 조건에서 장시간 안정해야 하며, 조업 온도에서 이온 전도도가 높아야 하고, 전기 전도도가 낮아야 한다. 그리고 기계적 물리적 물성이 온도 변화에 영향을 받지 않아야 하며, 기체가 통과할 수 없을 정도의 치밀한 구조를 가져야 한다. 그러나 순수한 ZrO_2 의 경우 상온에서 단사정계 결정구조(Monoclinic Crystal Structure, 이하 M-결정구조로 표기)를 갖고 있으며, 1,170°C 이상의 온도에서는 정방정계 결정구조(Tetragonal Crystal Structure, 이하 T-결정구조로 표기)로, 2,370°C 이상의 온도에서는 C-결정구조로 바뀌며, 부피 변화에 의해 기계적 물성의 변화가 나타난다[3]. 이와 같은 물리적 물성의 변화는 ZrO_2 의 활용에 장애가 된다. 따라서 최근에는 CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 등 2가 또는 3가의 금속이나 희토류 산화물들을 ZrO_2 와 혼합하여 상온에서 녹는점까지 안정하게 C-결정구조를 유지할 수 있는 혼합물 제조에 관하여 연구가 진행되고 있다[4]. 특히 ZrO_2 - Y_2O_3 (Yttria Stabilized Zirconia, 이하 YSZ)계는 MgO - ZrO_2 , CaO - ZrO_2 등의 계에 비하여 C-결정구조의 상영역이 넓고, 저온에서도 안정한 결정구조를 유지할 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 고체 전해질로서의 YSZ의 성능은 T-결정구조 보다 C-결정구조를 갖는 시료가 우수하며, Y_2O_3 의 mol%가 증가함에 따라 이온 전도도가 증가하지만 Y_2O_3 mol%의 증가는 이온 전도 활성화 에너지를 증가시키며[5], Y_2O_3 의 조성이 20 mol% 이상이 되면, 새로운 Zr과 Y의 화합물인 $Y_4Zr_3O_{11}$ 과 Y_2ZrO_{11} 등이 생성되기 때문에 고체 전해질로서의 성능이 감소한다[6]. 따라서 일반적으로 Y_2O_3 mol%는 낮고 C-결정구조를 갖는 시료가 고체 전해질로서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

YSZ 등 이성분계 산화물 제조에 있어서 가장 중요한 점은 두 성분이 균일하게 혼합된 미분체의 제조이다. ZrO_2 - Y_2O_3 계의 경우 성형체 내에 Y_2O_3 가 불균일하게 분포되면 산소 이온 결손 격자점의 국부 조성이 다르게 되고, 이온 전도도가 전해질 전체에서 균일하지 않으므로 고체 전해질의 효율이 떨어지게 되고, 조업온도에서 결정상과 기계적 물성이 Y_2O_3 의 조성에 많은 영향을 받기 때문이다.

본 연구에서는 YSZ의 ZrO_2 와 Y_2O_3 의 출발물질로는 각각 Zirconium-n-propoxide(이하 Zr-n-p로 표기)와 Yttrium chloride hexahydrate(이하 Y-c-h로 표기)를 사용하고, 다성분계 산화물 제조에 있어서 반응속도의 조절 및 원자수준의 균일한 혼합이 가능한 졸-겔법[7]을 이용하여 4가지 조성의 투명한 YSZ-겔을 제조하였으며, 조성이 결정구조 변화 및 결정화 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 균일한 조성 분포를 갖는 2성분계 산화물을 제조하기 위해서는 두 성분의 용액 내에서의 반응속도의 조절이 필요하며, 일반적으로 출발용액의 pH를 조절하거나 [8, 9], 부분가수분해 및 혼합용매를 사용하거나[10, 11], 안정화제를 첨가하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 Ti-알콕시드, Al-알콕시드 및 Zr-알콕시드와 같이 금속이온의 부분 양전하 값이 큰 알콕시드의 경우 pH의 조절에 의하여 반응속도를 제어하기는 어렵고[12], 부분 가수분해 및 혼합용매법은 출발물질이 모두 알콕시드인 경우에 적용된다. 따라서 본 연구에서는 반응속도가 빠른 ZrO_2 의 출발물질인 Zr-n-p를 Acetylacetone(이하 Acac로 표기)으로 안정화시키는 방법을 이용하여 YSZ-겔을 제조하였다. 본 연구에서는 투명한 YSZ-겔 제조에 앞서 $[Acac]/[Zr-$

n-p](이하 R로 표기) 값을 0에서 1까지 0.05씩 증가시키면서 순수한 ZrO_2 를 제조하였고, R의 변화가 제조된 시료의 형태와 결정구조의 변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, 이와 같은 실험 결과를 기초로 하여 투명한 YSZ-겔 제조를 위한 R의 값을 결정하였다.

2. 실험방법 및 분석

본 연구에서는 ZrO_2 의 출발물질로 Zr-n-p($Zr(O(CH_2)_2CH_3)_4$, 70 wt% solution in propanol, Alfa)를 사용하였으며, Y_2O_3 의 출발물질로는 Y-c-h($YCl_3 \cdot 6H_2O$, Strem Chemicals, 99.9%)를 사용하였다. Iso-propanol(C_3H_7OH , Carlo Erba Reagent, 99.0%)을 Zr-n-p의 안정화 및 Y-c-h 용해 반응의 용매로 사용하였으며, Zr-n-p의 안정화제로는 Acac($CH_3-COCH_2COCH_3$, Daejung, 99.7%)을 사용하였다. 물은 2회 증류하여 이온 교환한 것을 사용하였다.

2-1. 순수한 ZrO_2 의 합성

Zr-n-p를 용매인 iso-propanol에 용해시키고 반응조건에 따라 Acac을 첨가하여 30°C에서 1시간 동안 100 rpm의 속도로 교반하면서 안정화 반응을 수행하였고, 이 용액에 $[H_2O]/[Zr-n-p]=4$ 에 해당하는 물과 iso-propanol 혼합 용액을 첨가하여 3시간 동안 200 rpm의 속도로 교반하면서 가수분해 및 축합중합 반응을 진행시키고 1시간 동안 숙성시켜 투명한 ZrO_2 -겔을 제조하였으며, 제조된 겔은 60°C에서 24시간 건조하였다.

2-2. YSZ의 합성

Zr-n-p를 용매인 iso-propanol에 용해시킨 후 Acac을 첨가하여 30°C에서 1시간 동안 100 rpm의 속도로 교반시켜 안정화된 Zr-알콕시드 용액을 제조하였으며, 여기에 일정량의 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 가 용해된 iso-propanol과 물이 혼합된 용액을 첨가하여 200 rpm의 교반속도로 30°C에서 3시간동안 교반시킨 후 1시간 동안 숙성시켜 투명한 YSZ-겔을 제조하였다. 용액의 $[Y-c-h]/[Zr-n-p]$ 의 값이 0.025, 0.045, 0.065, 그리고 0.085가 되도록 출발물질을 첨가하였으며(이하 2.5YSZ, 4.5YSZ 등으로 표기), 반응에 첨가한 시약은 몰비로 Zr-n-p : Acac : H_2O : iso-propanol = 1 : 0.5 : 4 : 40이며 물의 양은 YCl_3 에 배워되어 있는 것을 포함하여 계산하였다. 제조된 겔은 60°C에서 24시간 건조하였다. 이상의 실험 절차를 Fig. 1에 나타내었다.

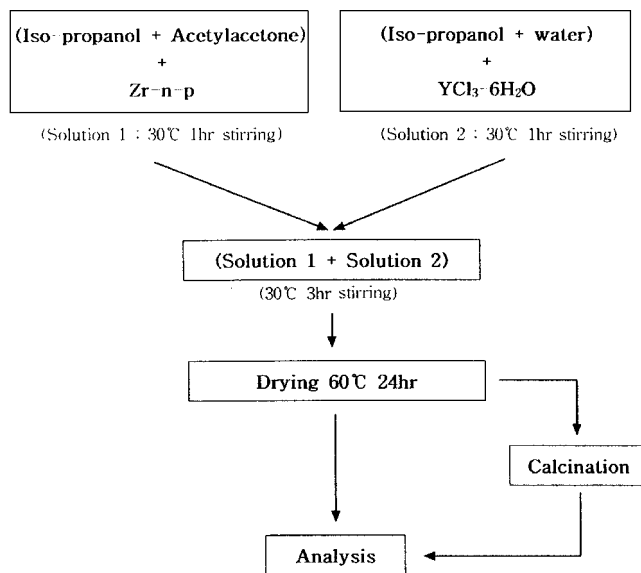


Fig. 1. Flowchart for synthesis of YSZ-Gel.

2-3. 분석

하소 공정을 통하여 형성된 결정구조를 고찰하기 위하여 조성과 온도 변화에 대한 X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Interval 0.02, Scanning speed $0.5^\circ/\text{min}$, Target=CuK α , Power=30 kV, 20 mA, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$)을 수행하였으며, YSZ 분체의 결합 상태와 하소 온도 변화에 따른 분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 열처리한 분체를 KBr pellet 법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS/386) 분광기를 사용하여 $400\text{--}2,500\text{ cm}^{-1}$ 의 주파수 범위에서 분석하였으며, 미분체와 KBr의 무게비는 1:200으로 고정하였다. YSZ 분체의 열분해 및 상변화 특성을 고찰하기 위하여 TG-DTA(DuPont 2000 Differential Thermal Analysis, 승온 속도 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 분위기 Air) 실험을 하였다. 제조된 YSZ 분체의 조성은 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 열처리된 시료의 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, PERKIN ELMER/Plasma40, JOBIN YVON/JY 138 Ultrace)분석을 통하여 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 안정화제가 순수한 ZrO_2 의 합성과 결정화에 미치는 영향

R 값이제조된 ZrO_2 의 형태에 미치는 영향에 대한 실험결과에 의하면 $R \geq 0.7$ 의 범위에서는 24시간의 반응과 10일 동안의 숙성과정을 통해서도 생성물이 제조되지 않았다. $0.4 \leq R \leq 0.6$ 의 범위에서는 3시간의 반응과 1시간 정도의 숙성과정을 통하여 투명한 겔이 제조되었고, R 값이 증가함에 따라 겔화 시간이 증가하였다. $R < 0.4$ 의 범위에서는 R 값이 감소할수록 10분 이내에 빨리 침전물이 생성되었다.

Fig. 2는 R 값을 변화시켜 제조된 ZrO_2 -겔 및 침전물을 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 500°C 까지 하소한 시료에 대한 XRD분석 결과이다. Fig. 2에 의하면 Zr-n-p를 안정화시키지 않은 $R=0$ 인 조건에서 제조된 침전물은 대부분 M-결정구조를 갖고 있음을 알 수 있고, R 값이 증가함에

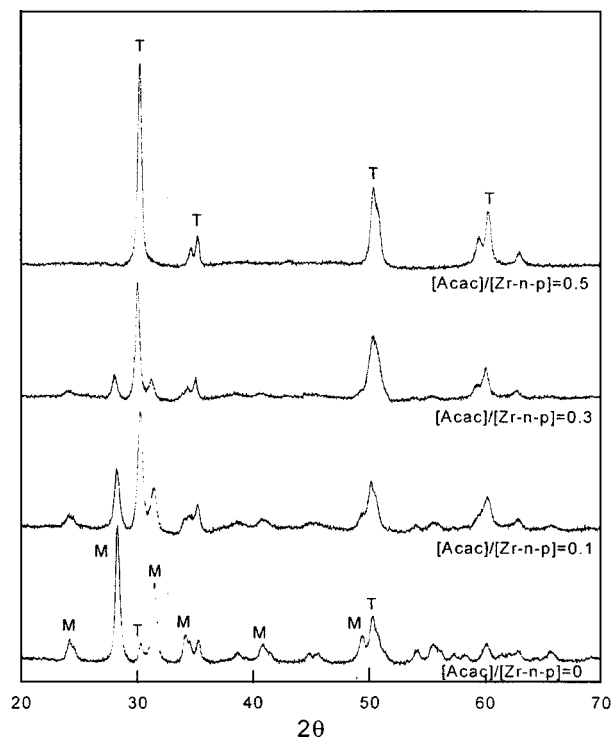


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of various ZrO_2 samples calcined at 500°C (heating rate= $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

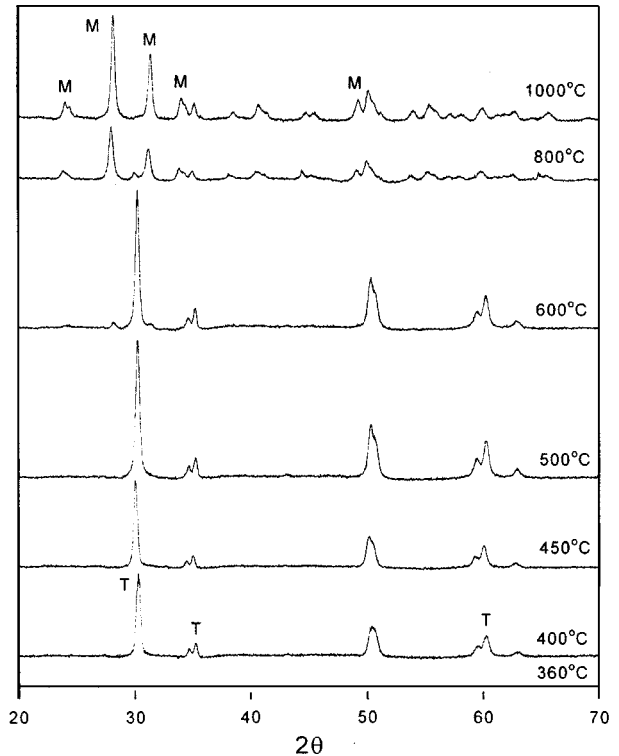


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZrO_2 calcined at various temperature(heating rate= $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

따라 M-결정구조의 특성을 나타내는 peak의 강도는 감소하고 T-결정구조의 특성을 나타내는 peak의 강도는 증가하고 있으며, $R=0.5$ 의 조건에서 제조된 겔은 대부분 T-결정구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

ZrO_2 -겔 및 침전물의 내부 구조와 결정화에 미치는 반응속도의 영향에 대한 다른 연구자들의 결과[13-17]에 의하면 반응속도를 늦출수록 제조된 겔은 작은 기본 입자가 규칙적으로 분포되어 있으며 C- 또는 T-결정구조와 유사한 내부 구조를 갖고 있고, 따라서 이와 같은 내부 구조에 기인하여 500°C 정도에서의 하소에 의하여 T-결정구조가 생성된다고 발표하였다.

그러므로 $R < 0.4$ 의 조건에서는 Zr-n-p가 안정화되지 않았기 때문에 반응속도가 빠르고, 따라서 큰 기본 입자가 불규칙하게 응집된 침전물이 생성된 것이며, 이와 같은 불규칙한 내부 구조에 기인하여 500°C 에서의 하소에 의하여 M-결정구조가 생성되었다고 사료된다. 그리고 $0.4 \leq R \leq 0.6$ 의 범위에서 제조된 투명한 ZrO_2 -겔은 미세입자가 규칙적으로 배열되어 있으며 T- 또는 C-결정구조와 유사한 내부구조를 갖고 있기 때문에 500°C 에서의 하소에 의하여 T-결정구조가 생성되었다고 사료된다.

Fig. 3은 $R=0.5$ 인 조건에서 제조된 겔을 360°C 에서 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 하소한 분체에 대한 XRD분석 결과이다. 일반적으로 순수한 ZrO_2 의 경우 하소 공정에 의하여 비정질상으로부터 M-결정구조가 생성되지만[3], Fig. 3에 의하면 400°C 에서 하소한 시료의 경우 M-결정구조가 아니라 T-결정구조가 생성되었으며, 500°C 까지는 하소온도 증가와 더불어 T-결정구조가 발달함을 알 수 있다. 그러나 600°C 에서 하소한 시료의 경우 T-결정구조는 약간 감소하고 M-결정구조를 나타내는 peak가 나타났다. 하소온도를 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 증가시키면 T-결정구조의 특성은 감소하고 M-결정구조를 나타내는 peak의 강도는 증가함을 알 수 있다.

3-2. YSZ의 조성이 결정화 공정에 미치는 영향

R 값이 제조된 순수한 ZrO_2 생성물의 형태에 대한 실험결과를 기초

Table 1. Composition of YSZ determined by ICP-AES

Sample	Yttrium added in reactor(mol%)	Yttrium in the sample(mol%)
2.5YSZ	2.5	2.65
4.5YSZ	4.5	4.55
6.5YSZ	6.5	6.70
8.5YSZ	8.5	8.55

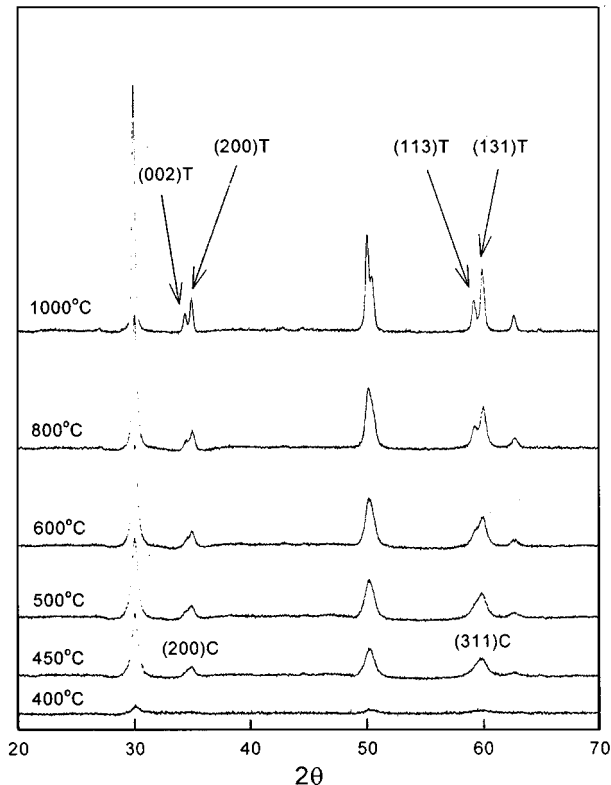


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 2.5YSZ calcined at various temperature(heating rate=3 °C/min).

로 하여 $R=0.5$, $[H_2O]/[Zr-n-p]=4$ 로 고정하고 $[Y-c-h]/[Zr-n-p]$ 의 비를 조절하여 4가지 조성의 YSZ-겔을 제조하였으며, Table 1에 출발물질의 조성비와 ICP-AES 분석 결과에 의해 제조된 시료내의 조성비를 나타내었다. Table 1에 의하면 반응에 첨가된 Y-c-h와 Zr-n-p의 비에 비하여 제조된 시료 내의 Y-c-h의 조성이 약간 높게 나타났다.

Fig. 4는 2.5YSZ-겔의 시료를 3 °C/min의 승온속도로 1,000 °C까지 하소하여 제조된 미분체에 대한 XRD분석 결과이다. 2.5YSZ-겔의 경우 400 °C에서의 하소에 의하여 C-결정구조가 나타났으며, 하소온도의 증가에 따라 결정성이 증가하고 있으며 600 °C에서의 하소에 의하여 T-결정구조가 나타나기 시작하였으며(문헌에 의하면 $2\theta=35^\circ$ 와 $2\theta=60^\circ$ 부근의 peak이 각각 (002), (200)면 및 (113), (131)면으로 분리되어 나타나면 T-결정구조를 갖고 있으며 (200) 및 (311)면 하나만 나타나면 C-결정구조를 나타낸다[18, 19]), 1,000 °C까지 하소 온도의 증가와 더불어 T-결정구조가 발달함을 알 수 있다. 그리고, Fig. 3의 $R=0.5$ 에서 제조된 순수한 ZrO_2 미분체와 Fig. 4의 2.5YSZ 미분체를 500 °C에서 하소한 시료의 XRD 분석 결과를 비교해보면 순수한 ZrO_2 미분체의 T-결정구조가 미소량의 Y-c-h의 첨가에 의하여 C-결정구조로 전환됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 4.5, 6.5 및 8.5YSZ 시료에 대한 XRD 분석 결과로 Fig. 4의 2.5YSZ 시료는 600 °C에서의 하소에 의하여 T-결정구조가 생성되

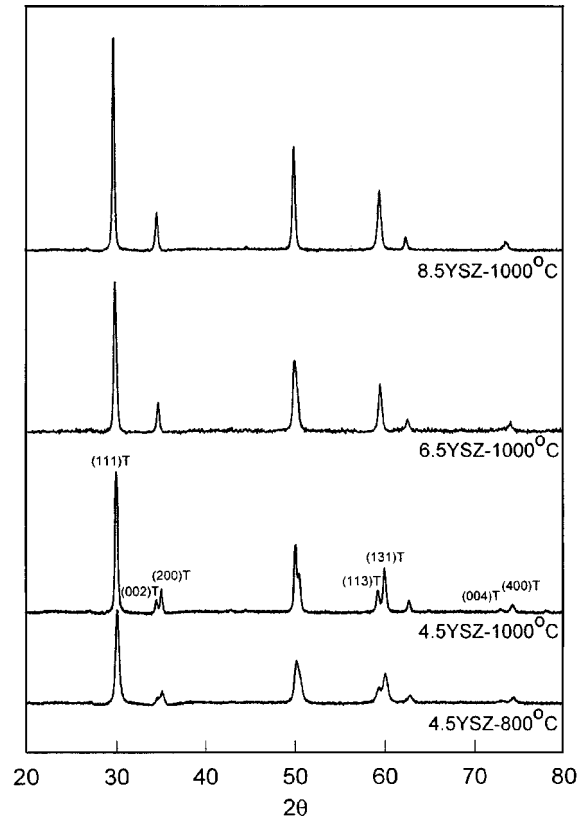


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of various samples calcined at indicated temperature(heating rate=3 °C/min).

있지만 4.5YSZ의 시료는 800 °C까지 C-결정구조가 유지되고 있으며 1,000 °C에서의 하소에 의하여 (002)면과 (200)면 및 (113)면과 (311)면에 대한 peak가 분리되는 것으로 보아 T-결정구조가 생성되었음을 알 수 있다. 6.5YSZ와 8.5YSZ 시료는 1,000 °C까지 하소온도가 증가하여도 결정구조의 변화없이 C-결정구조가 계속 유지됨을 알 수 있으며, 이와 같은 결과와 ICP 분석 결과에 의하면 $6.7 \leq \text{Yttrium mol\%} \leq 8.55$ 범위의 내부 조성을 갖는 시료가 고체 전해질로서 우수한 특성을 나타낼 것으로 사료된다.

Fig. 6은 서로 다른 Y_2O_3 조성의 시료를 450 °C에서 하소하여 생성된 미분체에 대한 XRD 분석 결과로 모든 시료는 C-결정구조를 나타

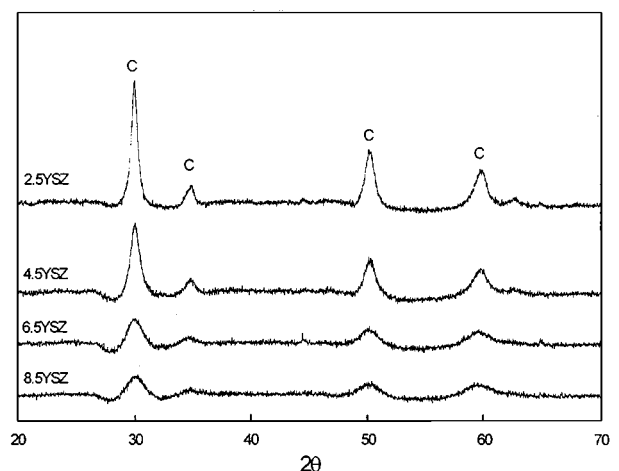


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of YSZ calcined at 450 °C(heating rate=3 °C/min).

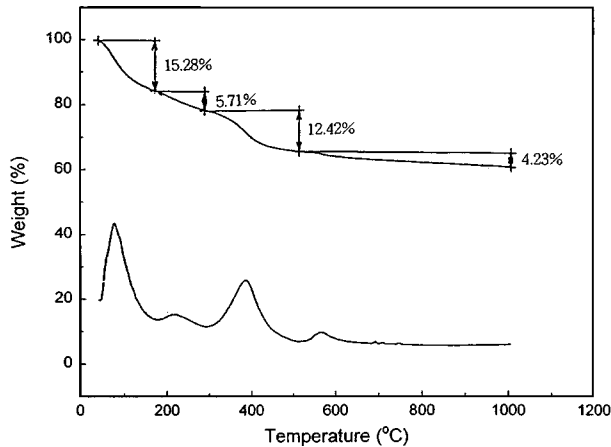


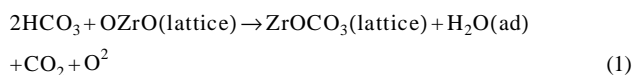
Fig. 7. TGA curve of 2.5YSZ sample.

내고 있으며 Y_2O_3 의 조성이 감소할수록 결정성이 증가하고 있음을 알 수 있다.

3-3. DTGA 분석결과

Fig. 7은 2.5YSZ 시료에 대한 1,000 °C까지의 TGA 분석 결과이다(승온 속도=3 °C/min). 100 °C 부근에서 H_2O 의 증발에 의한 무게 감소가 나타났으며, 300-450 °C의 범위에서 유기물질의 유리에 의한 무게 감소현상이 나타났고, 500 °C부터 1,000 °C까지 넓은 온도 범위에서 약 4.3% 정도의 무게 감소 현상이 나타났다.

Fig. 8은 4가지 조성의 YSZ-겔에 대한 DTA 분석 결과이다. 모든 시료에서 100 °C 부근의 온도에서 수분 증발에 의한 흡열 peak가 나타났고, 370 °C 부근에서 첫 번째 발열 peak가 나타났다. XRD 분석 결과에 의하면 400 °C 이하의 온도에서 하소한 시료의 경우 모두 비정질상이었기 때문에 370 °C 부근에서 나타난 발열 peak는 결정화에 의한 것이 아니고 유기물 분해에 의한 결과라고 사료된다. 그리고 400-500 °C의 범위에서 YSZ-겔은 두 번째 발열 peak가 나타났고, 850-870 °C 부근에서 세번째 발열 peak가 나타났다. 이와 같은 두 가지의 발열반응은 일반적인 현상이지만 아직도 명확히 해석되어 있지 않다. 순수한 ZrO_2 와 $MgO-ZrO_2$ 혼합물의 제조와 결정성에 관한 논문을 통해 Kundu [20]는 400-500 °C의 범위에서 나타나는 두 번째 발열반응은 겔 내부의 결손점들이 사라지기 때문에 나타나는 현상이라고 해석하였고, Guinebretiere[13]는 겔 제조 반응조건에 따라 두 번째 발열반응의 위치와 강도가 변하며, 이는 겔 내부의 특성이 다르기 때문이라고 해석하였다. Zeng[21]은 Acac로 Zr-n-p를 안정화시키는 공정에 의해 제조된 순수한 ZrO_2 -겔에 관한 연구를 통하여 상변화가 일어나는 온도 부근에서 ZrO_2 격자내의 분자활동은 활발하며, 따라서 다음 식과 같은 반응을 통하여 HCO_3^- 이온의 CO_3 가 격자구조 속으로 들어가고 H_2O 와 CO_2 및 O_2 가 생성된다고 발표하였다.



또한 격자 내부에 존재하는 CO_3^{2-} 는 900 °C 부근에서 유리된다고 발표하였다. 그리고 Fig. 6의 450 °C에서 하소한 시료에 대한 XRD 분석에 의하면 Y_2O_3 의 조성이 감소할수록 결정성이 증가하고 있으나 Fig. 8의 DTA 분석 결과에 의하면 Y_2O_3 의 조성이 증가할수록 두 번째 발열반응의 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 8의 400-500 °C 범위에서 나타난 두 번째 발열반응은 비정질상의 C-결정구조로의 전환과 함께 식 (1)의 반응이 동시에 일어났기 때문이라고 사료된다. Fig. 4와 5의 XRD 분석 결과에 의하면 2.5YSZ와

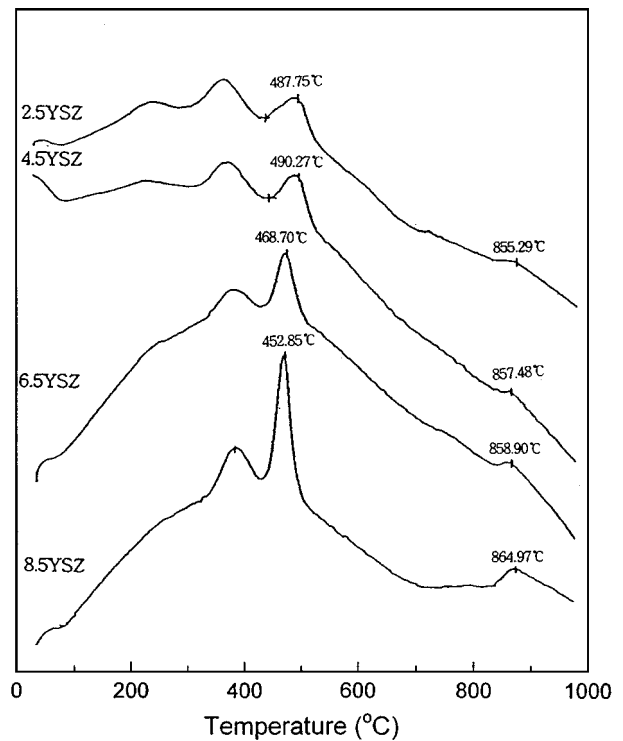


Fig. 8. DTA curves of various YSZ samples.

4.5YSZ는 800 °C 이상의 온도에서 결정구조가 변하였으나, 6.5YSZ와 8.5YSZ는 1,000 °C까지 하소하더라도 결정구조의 변화는 나타나지 않았다. 그러나 Fig. 8에 의하면 모든 시료에서 860 °C 부근에서 세 번째 발열 peak가 나타났다. 따라서 세 번째 발열 peak는 결정화에 의한 것이라기 보다는 상 변화 과정에서 격자 내부로 들어가 있던 CO_3^{2-} 의 유리에 기인한 것으로 사료된다. 그리고 Fig. 7의 TGA 분석에 의하여 500 °C 이후에 꾸준히 일어난 약 4.3% 정도의 무게감소는 위의 식의 반응에 의하여 생성된 H_2O , CO_2 , O_2 및 860 °C 부근에서의 CO_3^{2-} 의 유리에 기인한다고 사료된다.

3-4. FT-IR 분석결과

Fig. 9는 60 °C에서 24시간 건조한 시료와 여러 온도에서 하소한 2.5YSZ 시료에 대한 FT-IR 분석 결과이다. 2,300-2,400 cm^{-1} 주파수 범위에서의 흡수대는 CO_2 에 의한 것이고, 1,528, 1,620, 1,630, 1,645, 그리고 1,655 cm^{-1} 에서의 흡수대는 H_2O 에 의한 것이다. 또한 C=O 결합에 의한 흡수대는 1,710, 1,528, 1,425 및 1,025 cm^{-1} 의 주파수에서 나타나고 있다. 1,550과 1,453 cm^{-1} 에서의 흡수대는 Zr-O-C의 결합에 의한 것이다. CH_2 결합에 의한 흡수대는 1,440, 1,360 및 1,377 cm^{-1} 의 주파수에서 나타나고 있다. 1,278 및 933 cm^{-1} 의 주파수에서의 흡수대는 각각 C-O와 C-C 결합에 의한 것이다. 60 °C에서 건조한 시료의 경우 대부분 H_2O 와 안정화제로 첨가된 Acac에 의한 흡수대가 나타나고 있는 것으로 보아 건조 공정 후에도 안정화제가 여전히 겔 내부에 존재함을 알 수 있다. 그리고 450 °C에서 하소한 시료의 경우 Acac 등 유기물질과 H_2O 그리고 CO_2 에 의한 흡수대가 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 500 °C에서 하소한 시료는 450 °C에서 하소한 시료에 비하여 CO_2 에 의한 2,300-2,400 cm^{-1} 부근의 흡수대와 1,400-1,700 cm^{-1} 부근의 주파수에서의 흡수대가 증가하였고 600 °C 이상으로 하소 온도를 증가시키면 다시 감소함을 알 수 있다. 그리고 1,000 °C에서 하소한 시료의 경우 470 cm^{-1} 부근에서의 광범위한 단일 흡수대가 나타난 것으로 보아 T-결정구조가 생성되었음을 알 수 있다[22]. 이와 같이 2,300-

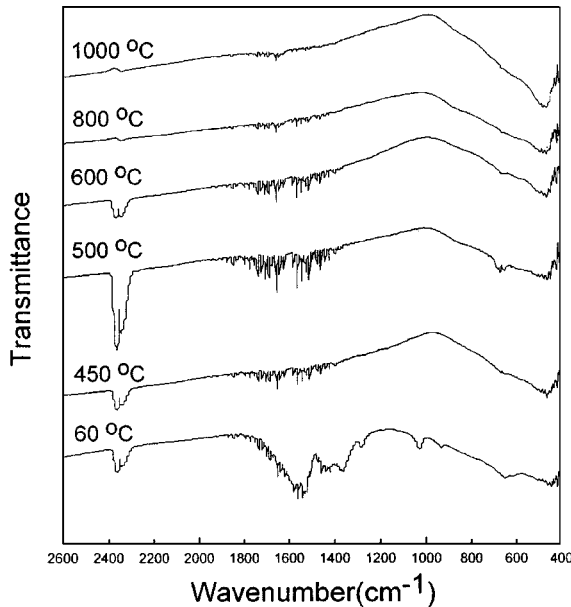


Fig. 9. FT-IR spectra of 2.5YSZ calcined at various temperature.

2,400 cm^{-1} 및 1,400-1,700 cm^{-1} 부근의 주파수에서의 흡수대가 하소 온도의 증가와 더불어 감소 → 증가 → 감소의 공정을 거치게 된 것은 Fig. 7과 8의 TGA 및 DTA 분석에서 고찰한 바와 같이 C-결정구조로의 결정화 과정과 식 (1)의 반응에 기인한다고 사료된다. 즉, 450 °C 부근의 결정화 과정에서 생성된 CO_2 에 의하여 2,300-2,400 cm^{-1} 부근의 흡수대가 증가한 것이고 H_2O 및 ZrCO_3 에 의하여 1,400-1,700 cm^{-1} 부근의 주파수에서의 흡수대가 증가한 것이다. 그리고 600 °C 이상으로 하소 온도를 증가시키면 H_2O , CO_2 및 격자내부에 존재하던 CO_3 가 유리되기 때문에 다시 감소한 것이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 반응속도가 매우 빠른 Zr-n-p를 Acac으로 안정화시킨 다음, Y_2O_3 의 출발물질인 고체상태의 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 propanol에 용해시켜 제조한 용액을 첨가하여 반응시킴으로써 YSZ를 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 투명한 ZrO_2 -겔을 제조를 위한 $[\text{Acac}]/[\text{Zr-n-P}]$ 의 값을 설정하기 위한 실험결과에 의하면 $R \geq 0.7$ 의 실험 조건에서는 반응이 진행되지 않았으며 $R < 0.4$ 인 조건하에서는 매우 빠른 반응을 통해 침전물이 생성되었고 첨가된 Acac의 양이 증가할수록 반응시간이 증가하였다. 그리고 $0.4 \leq R \leq 0.6$ 인 조건에서 3시간 정도의 반응과 1시간 정도의 숙성공정을 통하여 투명한 ZrO_2 -겔을 제조할 수 있었다.

(2) $[\text{Acac}]/[\text{Zr-n-P}]$ 값을 변화시켜 제조한 시료의 XRD 분석을 통해, 500 °C에서 하소한 경우 Acac으로 안정화시키지 않은 시료는 M-결정구조를 나타내었으며 Acac의 첨가량이 증가할수록 T-결정구조의 특성을 나타내는 peak의 강도가 증가하였으며, 안정화제로 첨가된 Acac의 양은 Zr-n-p의 반응속도뿐만 아니라 생성물의 형태와 내부구조에도 영향을 미치며, 내부 구조는 하소분체의 결정구조에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

(3) 제조된 4가지 조성의 YSZ 시료에 대한 1,000 °C까지의 하소에 따른 결정성 변화에 대한 고찰을 통하여 2.5YSZ와 3.5YSZ의 경우 비정질→입방정→정방정 단계를 거치면서 결정화되었고, 6.5YSZ와 8.5YSZ의 경우 450 °C 부근에서부터 C-결정구조가 생성되기 시작하였으며 1,000 °C까지 하소온도를 증가시키더라도 결정형태의 전이 없이 계속 결정성만이 증가하였다.

(4) TGA 분석 결과에 의하면 500 °C 이상에서도 약 4.5%의 무게 감소가 일어남을 알 수 있었고, DTA 및 XRD 분석 결과에 의하여 이와 같은 현상은 500 °C 부근에서의 결정화 공정에서 생성된 H_2O , CO_2 및 결정 내부에 있던 CO_3^{2-} 의 분해에 의한 결과임을 확인하였다. 그리고 DTA 분석의 두 번째 발열반응은 비정질 상의 결정화와 식 (1)의 반응이 함께 일어남을 알 수 있었고, 850 °C 부근에서 나타난 세 번째 발열반응은 결정구조 내의 CO_3^{2-} 의 유리에 의한 것임을 알 수 있었다. 그리고 위와 같은 결정화 공정에서 나타나는 현상은 FT-IR 분석을 통해서도 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Nernst, W.: *Z. Elektrochem.*, **6**, 41(1899).
2. Baur, E. and Preis, H.: *Z. Elektrochem.*, **43**, 727(1937).
3. Nguyen Q. M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563(1993).
4. Etsell, T. H and Flengas, S. N.: *Chemical Review*, **70**(3), 339(1970).
5. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook," VNR, New York(1989).
6. Carmen P. and Pedro D.: *J. Am. Ceramic. Soc.*, **66**(1), 23(1983).
7. Schmit, H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51(1988).
8. Navapro, L. M., Recio, P. and Durán, P.: *J. of Mater. Sci.*, **30**, 1931(1995).
9. Chatterjee, M., Ray, J., Chatterjee, A., Garguli, D., Joshi, S. V. and Srivastava, M. P.: *J. Mater. Sci.*, **28**, 2803(1993).
10. Ogiwara, T., Yanagawa, T., Ogata, N., Yoshida, K., Iguchi, M., Nagata, N. and Ogawa, K.: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 778(1994).
11. Hwang, U. Y., Lee, S. G., Koo, K. K., Park, H. S., Yoo, S. J. and Yoon, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 355(1999).
12. Chane, C. J. I. and Klein, L. C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 86(1988).
13. Guinebreteire, R., Dauger, A., Lecomte, A. and Vesteghem, H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **147**, 542(1992).
14. Davis, B. H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-168(1984).
15. Clearfield, A.: *J. Mater. Res.*, **5**, 161(1990).
16. Srinivasan R., Ramayi, V. M., Sujit, K. R. and Padmanabha, K. K. N.: *J. Am. ceram. Soc.*, **78**(2), 429(1995).
17. Tau, L. M., Srinivasan, R., DeAngelis, R. J., Prinder, T. and Davis, B. H.: *J. Mater. Res.*, **3**, 561(1988).
18. Vladimir, B., Irena B. and Lilian H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4), 982(1997).
19. Nishizawa, H., Yamasaki, N., Matsuoaka, K. and Mitsushio, H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(7), 343(1982).
20. Phillippi, C. M., Mazdiasni, K. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 254(1971).
21. Zeng, H. C.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346**, 715(1994).
22. Kundu, P. and Suchitra, D.P.: *J. Mater. Sci.*, **23**, 1539(1988).