

Sol-Gel법에 의해 제조된 Zirconia 나노분말의 결정상과 기공특성

정철원 · 박시현 · 송기창[†] · 이해형* · 오상천** · 동진근** · 차영엽*** · 변태강****

건양대학교 화학공학과, ****식품공학과

*단국대학교 치과대학

원광대학교 치과대학, *기계공학부

(2002년 6월 12일 접수, 2002년 10월 14일 채택)

Phase Composition and Pore Structure of Sol-Gel Derived Zirconia Nanopowders

Chul-Won Cheong, Si-Hyun Park, Ki-Chang Song[†], Hae-Hyoung Lee*, Sang-Chun Oh**
Jin-Keun Dong**, Yong-Youp Cha*** and Tae-Gang Byun****

Department of Chemical Engineering, Konyang University, ****Department of Food Technology, Nonsan 320-030, Korea

*School of Dentistry, Dankook University, Cheonan 330-716, Korea

School of Dentistry, *Division of Mechanical Engineering, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

(Received 12 June 2002; accepted 14 October 2002)

요 약

Sol-Gel법에 의해 출발물질로 zirconium-n-butoxide(ZNB)와 yttrium nitrate를 사용하여 yttria-stabilized zirconia(YSZ) 나노분말을 제조하였다. 또한 ZNB의 가수분해 동안 첨가된 물량의 변화가 얻어진 YSZ 나노분말의 결정상과 기공특성에 미치는 영향을 조사하였다. 하소온도 변화에 따른 결정상 변화는 첨가된 물량에 관계없이 동일한 양상을 보였다. 즉, 100 °C에서 건조된 분말은 모두 비정질상이었으며, 400 °C에서 입방정상의 결정구조로 전환되었고, 1,000 °C에서 정방정상과 단사정상이 나타나 1,400 °C까지 정방정상과 단사정상이 공존하는 결정구조를 보였다. ZNB의 가수분해 중 물의 양이 비교적 적게 첨가된 경우로($H_2O/ZNB=20$ 이하) 제조된 분말은 mesopore의 기공분포를 보인 반면, 물의 양이 비교적 많이 첨가된 경우에서는($H_2O/ZNB=50$ 이상) micropore의 기공분포를 보였다.

Abstract – Yttria-stabilized zirconia(YSZ) nanopowders were prepared by sol-gel method using zirconium-n-butoxide(ZNB) and yttrium nitrate as precursors. In addition, the effect of water content added during the hydrolysis reaction of ZNB was investigated on the phase composition and pore structure of the product powders. The phase composition of YSZ nanopowders with calcination temperatures showed the same trend, irrespective of H_2O amounts added during the hydrolysis reaction of ZNB. All powders dried at 100 °C were amorphous and transformed to cubic phase at 400 °C, which converted to tetragonal phase at 1,000 °C. Monoclinic phase also appeared at 1,000 °C. The powders showed the mixture of tetragonal and monoclinic phases from 1,000 °C to 1,400 °C. The pore size distributions of the dried powders prepared with small amounts of water(less than or equal to $H_2O/ZNB=20$) showed mesopores, while those prepared with large amounts of water(greater than or equal to $H_2O/ZNB=50$) exhibited micropores.

Key words: Yttria-Stabilized Zirconia, Nanopowders, Sol-Gel Method, Zirconium-n-Butoxide, Phase Composition, Pore Structure, Water Content

1. 서 론

최근 고강도와 고인성을 지닌 yttria로 안정화된 zirconia(YSZ)에 대한 관심이 확대되고 있다. YSZ는 기계부품, 절삭재료 등의 구조용 재료, 압전 세라믹스, 고체연료전지, 콘덴서, 산소센서 등과 같은 기능성 재료로 널리 사용되고 있다[1]. 또한 YSZ는 인체 친화성이 우수하므로 인

공뼈 및 치과용 대체 재료와 같은 의료용 재료로 주목을 받고 있다 [2-3]. 의료용 재료로서 사용될 수 있는 좋은 물성을 지닌 YSZ를 생 성하기 위해서는 제조된 분말의 크기가 작으며, 입도 분포가 좁고, 고순도이며, 응집되지 않는 미세구조를 보이며 또한 안정화제인 Y_2O_3 가 균일하게 분포되어야 한다. 이런 특성을 지닌 YSZ 제조를 위해 고상반응법[4], 공침법[5], 분무열분해법[6]과 같은 여러 액상합성법 들이 연구되어 왔으나, 각 방법들은 나름대로의 단점들이 있다. 고상 반응법은 균질 혼합이 어려워 소결체의 미세구조의 불균질에 의한 물성저하를 초래하며[4], 공침법에서는 고상반응법보다 균질한 조성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

의 분말합성이 가능하나 응집현상이 현저하여 주의 깊은 후처리가 필요하며[5], 분무열분해법은 구형이고 비교적 다량의 분말을 합성할 수 있으나 건조 및 열분해 과정에서 표면의 고화로 속이 빈 형태로 되기 쉽다[6].

Sol-Gel법은 액상합성법의 일종으로 고순도의 금속 alkoxide를 상온에서 가수분해시켜 금속산화물 미분말을 얻는 방법으로 고순도, 화학적 균일성, 단분산의 구형입자라는 이상적인 조건을 만족시키는 분말을 제조할 수 있다[7]. 이 Sol-Gel합성에서는 출발물질인 zirconium alkoxide가 물과 반응할 때 두 가지 반응인 가수분해와 축중합이 일어난다. 이들 두 반응을 통해 2-5 nm 크기의 핵이 형성되며, 이것은 다시 10-50 nm 크기의 일차 입자로 성장하며, 이 일차입자들은 자기들끼리 응집이 일어나서 100-300 nm 크기의 이차 입자를 형성한다. 이 이차입자들은 제조된 용액으로부터 용매 제거 과정(원심분리 혹은 여과)을 통해 입자들끼리의 응집이 일어나 습윤상태의 겔 분말이 된다. 그 후 건조과정을 통해 습윤상태의 겔 분말은 큰 부피 수축을 거치면서 건조 분말이 된다[8]. 이상의 Sol-Gel법에 의한 분말 제조 과정에서 제조된 분말의 물성은 반응물 중의 물의 농도, 용액의 pH, 반응온도와 같은 반응조건에 크게 의존한다. 이러한 반응변수 중에서 특히 물의 농도는 제조된 분말의 특성에 큰 영향을 미친다[9].

최근에 기공크기가 조절되며, 높은 비표면적을 가진 다공성 분말은 필터, 흡착제, 촉매로 많이 이용되고 있다. Sol-Gel법은 금속 산화물 분말의 기공크기를 제어하는데 매우 효과적인 방법이다[10]. 많은 연구자들이 Sol-Gel법에 의해 YSZ 분말을 합성하였다고 보고하였지만, 합성과정 중 물의 양이 제조된 분말의 기공특성에 미치는 영향을 살펴볼 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 Y_2O_3 가 균일하게 첨가된 YSZ를 제조하였으며 이 과정 중 출발물질인 zirconium-n-butoxide의 가수분해 동안 첨가된 물량의 변화가 얻어진 분말의 결정상 구조와 기공특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 분말 합성

본 실험에서는 출발물질로서 zirconium-n-butoxide(ZNB, Aldrich, 80%)와 yttrium nitrate hexahydrate(Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며, 1.5 mol% Y_2O_3 를 함유하는 분말의 제조를 위해 98.5 mol% ZrO_2 , 1.5 mol% Y_2O_3 의 조성으로 출발물질을 일정 몰수의 1-butanol에(1-butanol/ZNB 몰비 10)첨가하였다. 위의 출발용액을 30 °C에서 30분 동안 교반시킨 후, 첨가되는 $[H_2O]/[ZNB]$ 의 몰비(이하 R로 약칭)를 각각 달리하여 다섯 개의 조성을 만들어(R=5, 20, 50, 100, 500) 30 °C에서 2시간 동안 가수분해 시켰다. 위 과정에서 얻은 침전물을 filtering에 의해 여과액을 제거한 후, 100 °C의 건조오븐에서 24 h 동안 건조시키고 막사 사발로 분쇄하여 미분말을 제조하였다. 건조된 분말은 5 °C/min의 속도로 승온시켰으며, 일정온도에서 1시간씩 유지시킴에 의해 하소되었으며, 이상의 실험 절차를 간략하게 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 특성 분석

생성된 분말의 하소온도 변화에 따른 결정상 변화를 보기 위해 X-선 회절분석기(D/Max-IIIc, Rigaku)를 사용하여 회절 각 20-70° 범위에서 $CuK\alpha$ target, 40 kV, 45 mA의 power, 3°/min의 조건에서 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한 생성된 전구체 분말과 열처리 후의 입자의 형상과 크기, 크기분포를 알아보기 위하여 주사전자현미경(XL30SPEG, Philips)을 사용하여 분석하였다. 제조된 분말의 비표면적과 기공특성은 BET질소흡착법을 이용해 Micromeritics사의 ASAP 2,400을 사용해 측정하였다.

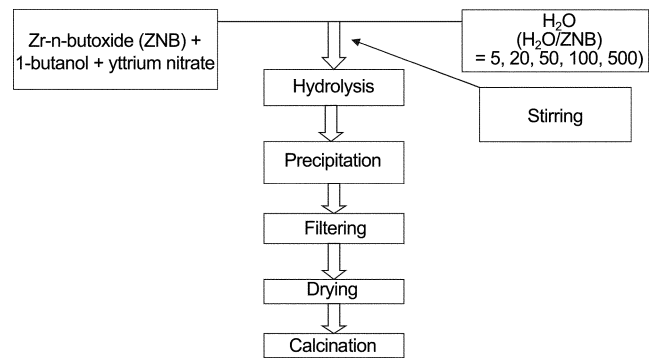


Fig. 1. Flow chart for preparation of YSZ powders by sol-gel method.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결정상 구조

Fig. 2는 분말 합성시 출발물질인 ZNB의 가수분해를 위해 첨가되는 물의 몰수의 비를 변화시켜 제조된 분말들의 하소온도에 따른 결정상 변화를 나타낸 XRD분석 결과이다. 하소온도에 따른 결정상 변화는 가수분해중 첨가된 물량의 변화에 상관없이 동일한 양상을 보였다. 즉, 100 °C에서 건조된 분말들은 모두 비정질상을 나타내었으며, 400 °C에서 하소된 분말들은 결정화가 일어나 입방정상(cubic)으로 전환되었다. 600 °C, 800 °C로 하소된 분말 역시 입방정상을 나타내나 하소온도의 증가에 따라 입방정상은 1,000 °C에서 정방정상(tetragonal)으로 전환되었다. 또한 1,000 °C에서 약한 단사정상(monoclinic) 피크가 나타났으며, 1,200 °C에서 정방정상 피크의 강도는 크게 감소한 반면 단사정상의 강도는 증가하여, 1,400 °C까지 정방정상과 단사정상이 동시에 존재하는 결정상 구조를 나타내었다. Vladimir 등[11]에 의하면, 입방정상과 정방정상의 결정상은 같은 위치(2θ)에서 나타나나 2θ=35°와 60° 부근의 peak가 각각 2개의 면으로 분리되어 나타나면 정방정상 구조를 갖고 있으며, 한 개의 면만 나타나면 입방정상 구조를 나타내므로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 400 °C에서 나타난 입방정상이 1,000 °C에서 정방정상으로 전환됨을 알 수 있다.

Sol-Gel법에 의해 제조된 YSZ 분말의 내부구조에 대한 다른 연구자들의 결과에 의하면[12-15], 제조된 겔 분말은 작은 기본 입자가 규칙적으로 분포되어 있으며 입방정상 또는 정방정상과 유사한 내부구조를 갖고 있고, 따라서 이와 같은 내부구조에 기인하여 낮은 온도의 열처리에 의해 입방정상 혹은 정방정상의 결정구조가 생성된다고 알려져 있다. 이 이론에 의하면 본 연구에서 물량을 변화시켜 제조된 YSZ 분말은 작은 입자가 규칙적으로 분포되어 있으며 입방정상 구조와 유사한 내부구조를 갖고 있기 때문에 400 °C의 열처리에 의해 입방정상이 생성되었다고 사료된다.

3-2. 비표면적과 기공 특성

Table I은 합성시에 물량을 변화시켜 제조한 후 100 °C에서 건조시킨 분말의 비표면적 변화를 나타낸다. 전반적으로 물량이 적게 첨가된 경우(R5, R20) 물량이 많이 첨가된 경우(R100, R500) 보다도 분말의 비표면적 값이 큰 것을 알 수 있다. 특히 R20으로 제조된 건조분말의 BET 비표면적은 가장 높은 값(293 m²/g)을 보였고, 반면에 R500 조건으로 제조된 분말은 가장 낮은 값(202 m²/g)을 나타냈다.

Fig. 3은 100 °C에서 건조된 분말들의 질소 흡착/탈착 곡선을 나타내고 있다. 물량이 비교적 적게 첨가된 분말들은(R5, R20) 기체 압력을 높여가면서 얻은 흡착등온선과 기체 압력을 낮추어가면서 얻은 탈착등온선이 일치되지 않는 히스테리시스 현상을 보이는 제IV형 흡착등온선

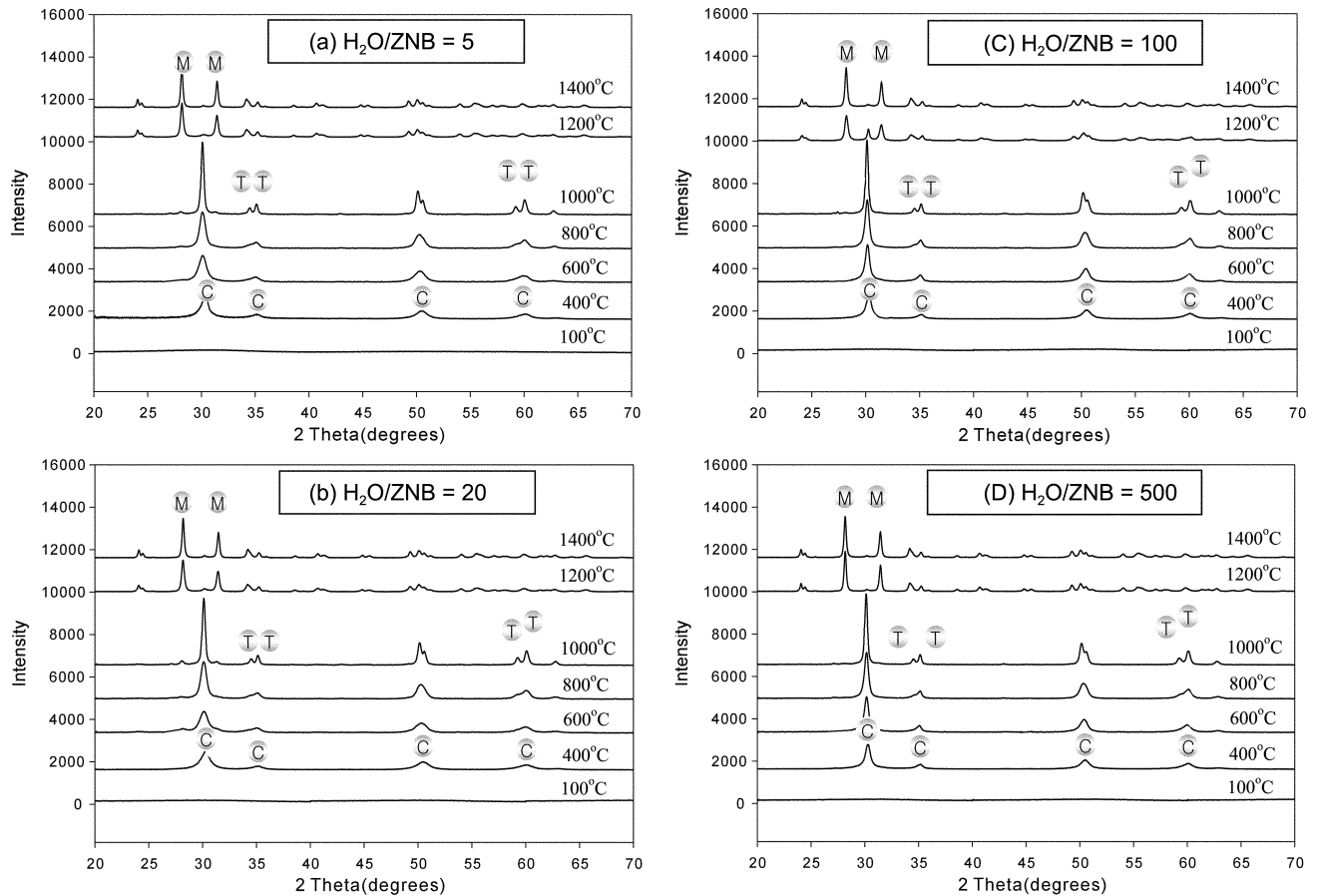


Fig. 2. XRD patterns of YSZ powders calcined at various temperatures. The powders were made with different amounts of H_2O (a) R5; (b) R20; (c) R100 and (d) R500. The peaks marked as C, T and M represent the cubic, tetragonal and monoclinic phases, respectively.

Table 1. Specific surface areas of YSZ powders prepared with different amounts of H_2O and dried at $100^\circ C$

Sample	Specific Surface areas (m^2/g)
R5	235
R20	293
R100	221
R500	202

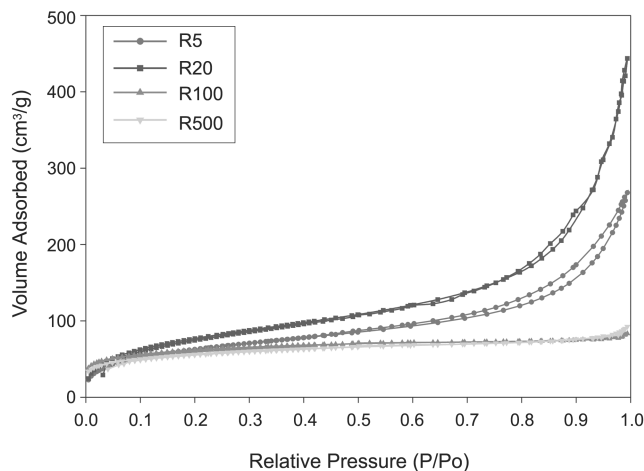


Fig. 3. N_2 adsorption-desorption isotherms of YSZ powders prepared with different amounts of H_2O and dried at $100^\circ C$.

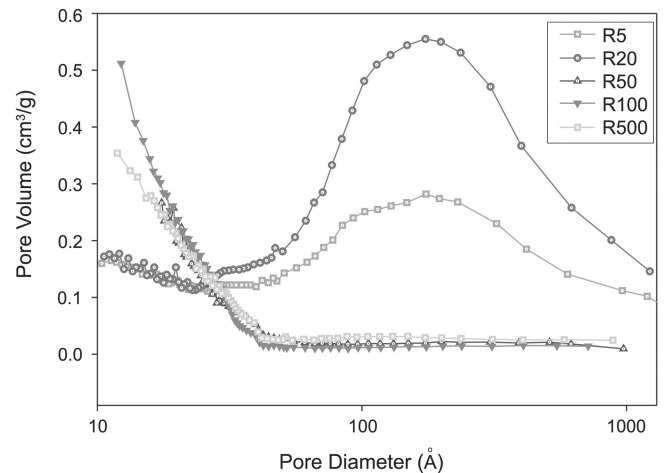


Fig. 4. Pore size distributions of YSZ powders prepared with different amounts of H_2O and dried at $100^\circ C$.

[16]을 보여 기공들이 mesopore(20-500Å)로 구성되어 있음을 알 수 있다. 반면에 물량이 비교적 많이 첨가된 분말들은(R100, R500) 제I형 흡착등온선[16]을 보여 흡착이 단분자층에서 일어나며, 기공들이 micropore (20Å 이하)를 보임을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 각각 물량을 달리하여 제조된 후 $100^\circ C$ 에서 건조된 분말들의 pore size distribution을 나타낸다. 물량이 많이 첨가된 경우에는(R50, R100, R500) 분말들의 기공은 micropore가 주된 구성을 이루는 반면,

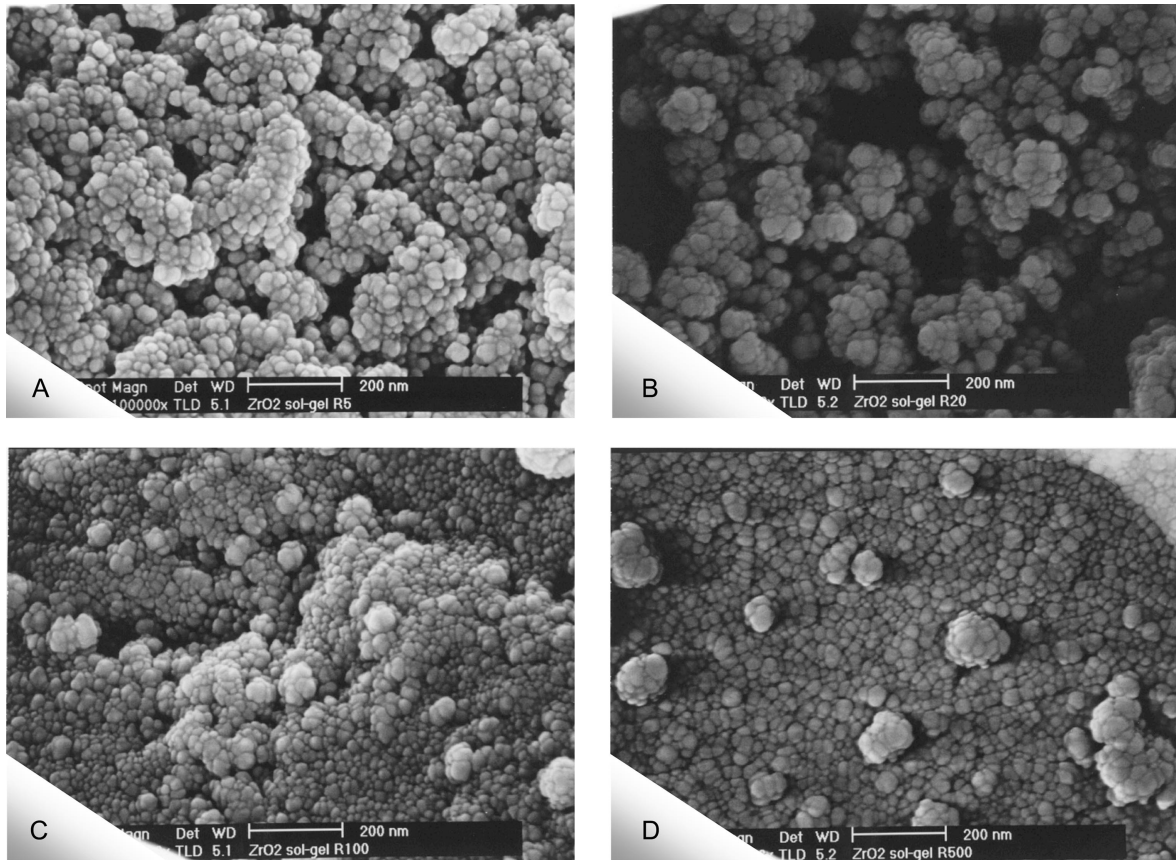


Fig. 5. SEM images of YSZ powders dried at 100 °C(A: R5, B: R20, C: R100, D: R500).

물량이 적게 첨가된 경우에는(R5, R20) mesopore가 분말들의 기공의 주를 이룸을 알 수 있다. 여기서 물량이 적게 첨가된 R5, R20의 경우에는 20Å 이하의 micropore와 200Å부근의 평균 기공을 갖는 mesopore로 구성되어 있는 bimodal pore size distribution[7-9]을 구성하고 있는데, 이는 분말들이 응집체를 형성하고 있음을 의미한다. 여기서 micropore는 응집체 내의 분말들 사이의 기공에서 기인되었으며, mesopore는 응집체와 응집체 사이의 기공에 의해 초래되었다고 알려져 있다[7-9]. 반면에 물량이 많이 첨가된 R50, R100, R500 분말의 경우 micropore만 존재하는 monomodal pore size distribution을 보이는데, 이는 분말들이 응집체를 형성하지 않음을 의미하며, micropore는 분말들 사이의 기공에서 초래되었다고 알려져 있다[7-9].

Fig. 5는 다양한 물량 조건으로 제조된 후 100 °C에서 건조된 분말들의 SEM 사진을 보여준다. 물량이 적은 R5, R20 조건으로 제조된 분말들은 대략 30-40 nm크기의 구형 분말들끼리 응집이 일어나 대략 100-200 nm 크기의 응집체를 형성한 구조를 보여주는 반면, 물량이 많은 R100, R500의 조건으로 제조된 분말들은 대략 20-30 nm 크기의 분말들이 응집체를 형성하지 않은 채 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 여기에서 ZNB의 가수분해중 첨가된 물량이 많아질수록 생성된 분말들의 크기는 작아지는 경향을 보였는데, 이는 물량이 많을수록 가수분해와 축중합 반응이 빨라져서 짧은 시간에 많은 핵들이 동시에 형성되므로 입자들의 크기가 미세해지기 때문으로 사료된다[17]. 또한 기공의 분포도 큰 차이를 보이는데, 물량이 적은 경우에는(R5, R20) 분말들이 응집체를 형성하므로 입자들 사이의 기공보다는 응집체 사이의 기공이 발달되어 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 물량이 많은 경우에는(R100, R500) 분말들이 응집체를 형성하지 않고, 치밀하게 분포되어 있으므로 응집체 사이의 기공보다는 입자들 사이의 기공이 발달되어 있음을 알

수 있다. 이상의 결과는 Fig. 4의 pore size distribution 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 6은 다양한 초기 H₂O/ZNB 물비로 제조된 후 800 °C에서 하소된 분말의 SEM 사진을 보여준다. 열치리에 의해 분말들의 성장이 일어나 Fig. 5의 100 °C에서 건조된 분말들 보다 입자들의 평균입경이 커진 것을 확인할 수 있다. 반면에 입자들의 형상이나 기공분포는 Fig. 5의 100 °C에서 건조된 분말들의 결과와 동일하여, 첨가된 물량에 의해 큰 변화를 보이는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Zirconium-n-butoxide(ZNB)와 yttrium nitrate를 출발원료로 하여 Sol-Gel법에 의해 YSZ 분말을 제조하였다. 이 과정 중 ZNB의 가수분해시 첨가된 물의 양을 달리하여 물량의 변화가 생성 분말의 특성에 미치는 영향에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 하소온도 변화에 따른 결정상 변화는 첨가된 물량에 상관없이 동일한 양상을 보였다. 즉, 100 °C에서 건조된 분말은 모두 비정질상이었으며 400 °C에서 결정화가 일어나 입방정상으로 전환이 일어났고, 1,000 °C에서 입방정상은 정방정상으로 전환되었고, 또한 단사정상이 나타나 1,400 °C까지 정방정상과 단사정상이 공존하는 결정구조를 보였다.

(2) ZNB의 가수분해 중 물의 양이 비교적 적게 첨가된 경우에는(H₂O/ZNB=20이하) mesopore의 기공분포가 발달한 반면, 물의 양이 비교적 많이 첨가된 경우에는(H₂O/ZNB=50이상) micropore가 주된 기공분포를 보였다.

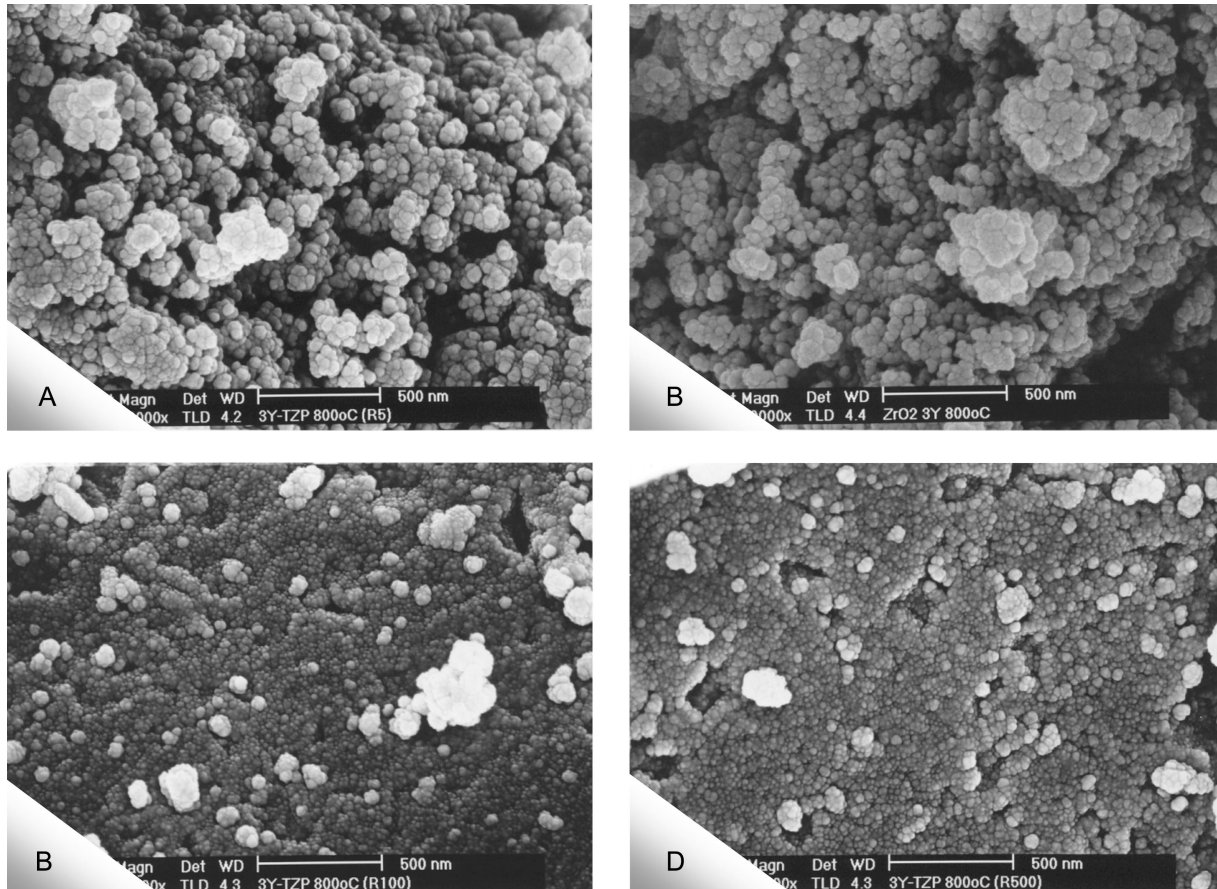


Fig. 6. SEM images of YSZ powders calcined at 800 °C(A: R5, B: R20, C: R100, D: R500).

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초(과제번호: R01-2000-000-00097-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Nguyen, Q. M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563(1993).
2. Gupta, T. K., Lange, F. F. and Bechtold, J. H.: *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464(1978).
3. Drummond, J. L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 675(1989).
4. Yamakawa, T., Ishizawa, N., Uematsu, K. and Mizutani, N.: *J. Cry. Growth*, **75**, 623(1986).
5. Mazdiyasi, K. S., Lynch, C. T. and Smith, J. S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 534(1967).
6. Ishizawa, H., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1399(1986).
7. Song, K. C. and Pratsinis, S. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 92(2001).
8. Song, K. C. and Pratsinis, S. E.: *J. Colloid Interface. Sci.*, **231**, 289 (2000).
9. Song, K. C. and Pratsinis, S. E.: *J. Mater. Res.*, **15**, 2322(2000).
10. Brinker, J. C. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press(1990).
11. Vladimir, B., Irera, B. and Lilian, H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 982(1997).
12. Davis, B. H.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 168(1984).
13. Clearfield, A.: *J. Mater. Res.*, **5**, 161(1990).
14. Tau, L. M., Srinivasan, R., DeAngelis, R. J., Prinder, T. and Davis, B. H.: *J. Mater. Res.*, **3**, 561(1988).
15. Guinebretiere, R., Dager, A., Lecomte, A. and Vesteghem, H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **147**, 542(1992).
16. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity," Academic Press(1982).
17. Yasue, T., Tsuchida, Y. and Arai, Y.: *Gypsum and Lime*, **189**, 83(1984).