

산화이트리움으로 안정화시킨 지르코니아나노분말의 제조에 미치는 몇가지 인자들의 영향

우영남, 장광남

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학을 비롯한 핵심기초기술과 새 재료기술, 새 에너르기기술, 우주기술, 핵기술과 같은 중심적이고 견인력이 강한 과학기술분야를 주력방향으로 정하고 힘을 집중하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

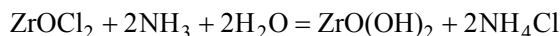
산화이트리움(Y_2O_3)으로 안정화시킨 지르코니아(ZrO_2)나노분말은 좋은 화학적안정성과 열안정성, 산소이온전도성을 가지며[1] 기능성사기재료, 촉매재료, 산소수감요소 및 산화물연료전지의 전해질재료[2] 등으로 널리 이용되고있다.

지금까지 연구된 ZrO_2 나노분말제조방법들[4-6]가운데서 졸-겔법은 조작이 단순하면서도 균일하고 순도가 높은 ZrO_2 나노분말을 제조할수 있는 우점을 가지고있지만 구체적인 자료는 발표되지 않았다.

우리는 Y_2O_3 으로 안정화시킨 ZrO_2 나노분말의 제조에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

ZrO_2 나노분말의 제조 $60^\circ C$ 에서 짙은 질산으로 Y_2O_3 을 용해시켜 얻은 용액을 $ZrOCl_2$ 용액[7]에 3 : 7의 물질량비로 첨가하여 0.5mol/L $ZrOCl_2$ 복합용액을 제조하고 $65^\circ C$ 에서 이 용액에 침전제인 25% 암모니아수를 물질량비가 1 : 2로 될 때까지 서서히 첨가하여 $ZrO(OH)_2$ 졸용액을 얻은 다음 그것을 $75^\circ C$ 에서 1h동안 건조시켜 수분겔을 제조하였다.



세척액에서 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 수분겔을 탈이온수로 씻어내고 에틸알콜로 2~3회 씻어낸 다음 $75^\circ C$ 에서 30min동안 건조시켰다. 건조된 겔($ZrO(OH)_2$ 겔)을 $65^\circ C$ 의 진공건조로에서 5~6h동안 진공건조(진공도 2.5~3.0Pa)시켜 $ZrO(OH)_2$ 분말을 얻고 그것을 ZrO_2 재질의 행성식분말(《QM-3SPC》)로 충분히 분쇄하였다. 그리고 얻어진 분말을 일정한 온도의 진공소결로에서 2h동안 열분해시켜 Y_2O_3 으로 안정화시킨 ZrO_2 나노분말을 재조하였다.

조성 및 결정구조, 립도분석 분말시료들의 조성은 열무게분석기(《TGA-50H》)로, 결정구조는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)로, 립도는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 분석하였다.

실험결과 및 해석

줄형성조건에 미치는 침전제첨가방식의 영향 침전제인 암모니아수첨가방식은 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 줄의 형성조건에 영향을 미친다.

침전제첨가방식과 줄형성조건사이의 관계는 표 1과 같다.

표 1. 침전제첨가방식과 줄형성조건사이의 관계

침전제첨가방식	ZrOCl_2 복합용액의 pH	암모니아수휘발량	줄의 분산안정성
방식 1	3~6	적다	크다
방식 2	3~13	많다	작다

방식 1— ZrOCl_2 복합용액에 25% 암모니아수를 방울방울 떨어넣는 방식

방식 2—방식 1의 반대방식

표 1에서 보는바와 같이 방식 1인 경우에는 ZrOCl_2 복합용액의 pH가 3~6으로서 변화폭이 크지 않은 산성이고 암모니아수휘발량도 적으며 형성된 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 줄의 분산안정성이 크다. 그러나 방식 2인 경우에는 ZrOCl_2 복합용액의 pH가 3~13으로서 변화폭이 크고 용액의 액성이 변하며 암모니아수휘발량이 많을뿐아니라 형성된 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 줄의 분산안정성이 작다. 그러므로 합리적인 침전제첨가방식은 ZrOCl_2 복합용액에 25% 암모니아수를 방울방울 떨어넣는 방식 1이다.

ZrO_2 분말의 립도와 거둬름에 미치는 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 겔건조방식의 영향 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 겔건조방식에 따르는 ZrO_2 분말의 립도와 거둬름은 표 2와 같다.

표 2. $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 겔건조방식에 따르는 ZrO_2 분말의 립도와 거둬름

겔건조방식	건조시간/h	ZrO_2 분말의 립도/nm	거둬름/%
송풍가열건조	2	93~160	75
진공건조	6	48~86	88

표 2로부터 진공건조방식은 송풍가열건조방식보다 건조시간이 비교적 길지만 제조된 ZrO_2 분말의 립도가 더 작고 비교적 균일하며 거둬름이 더 높다는것을 알수 있다. 그러므로 진공건조방식이 더 우월하다고 본다.

$\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 분말의 열분해에 미치는 진공소결온도의 영향 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 분말의 열무게곡선과 시차열분석곡선은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 165°C근방에는 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 분말속의 자유수와 결합수가 제거되는 것과 관련되는 흡열봉우리와 급격한 질량감소가 나타나며 360°C근방에는 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 의 열분해와 관련되는 발열봉우리가 나타난다. 그리고 400°C 이상에서는 질량감소가 거의나 없으며 512°C근방에는 ZrO_2 결정의 형성과 관련되는 예리한 발열봉우리가 나타난다. 이로부터 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 분말에 대한 합리적인 진공소결온도는 550°C 정도

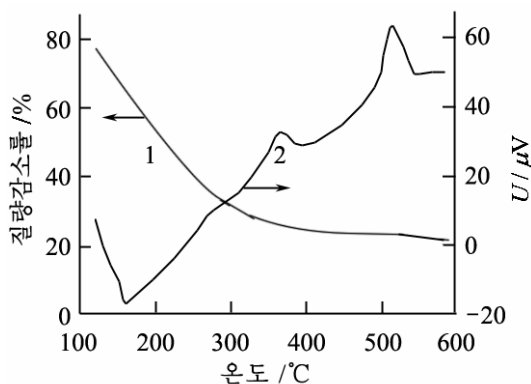


그림 1. $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 분말의 열무게곡선(1)과 시차열분석곡선(2)

라고 볼수 있다.

ZrO_2 분말의 조성과 결정구조 ZrO_2 분말의 XRD도형은 그림 2와 같다.

그림 2의 곡선 1에서 보는바와 같이 $ZrO(OH)_2$ 분말을 $450^\circ C$ 에서 진공소결하여 얻은 ZrO_2 분말의 XRD도형에서는 무정형구조와 정방정계구조에 해당하는 회절봉우리들이 함께 나타나며 이것은 $360^\circ C$ 근방에서 $ZrO(OH)_2$ 분말의 열분해로 생성된 무정형 ZrO_2 이 $450^\circ C$ 근방에서 부분적으로 정방정계로 전환되기때문이다. 또한 곡선 2에서 보는바와 같이 $ZrO(OH)_2$ 분말을 $550^\circ C$ 에서 진공소결하여 얻은 ZrO_2 분말의 XRD도형에서는 회절봉우리들이 더욱 예리하며 이것은 무정형 ZrO_2 이 $512^\circ C$ 근방(그림 1)에서 정방정계로 완전히 전환되기때문이다. XRD도형들에서는 또한 Y_2O_3 의 특성봉우리가 나타나지 않으며 이것은 Y_2O_3 이 ZrO_2 의 결정살창속에 침투되어 고용체를 형성하였다는것을 의미한다.

ZrO_2 분말의 립도 ZrO_2 분말의 SEM사진은 그림 3과 같다.

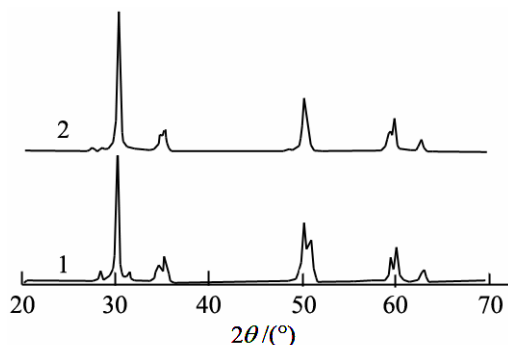


그림 2. ZrO_2 분말의 XRD도형

1, 2는 $ZrO(OH)_2$ 분말에 대한 진공소결온도가 각각 $450^\circ C$, $550^\circ C$ 인 경우

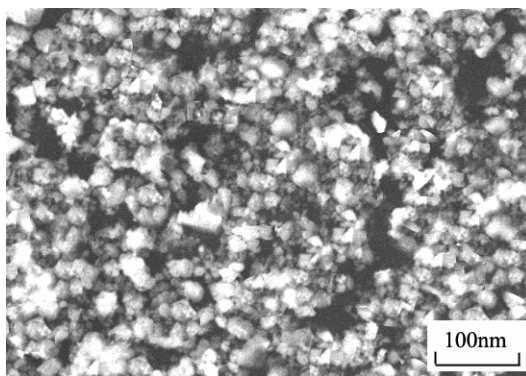


그림 3. ZrO_2 분말의 SEM사진

그림 3에서 보는바와 같이 ZrO_2 분말립자들의 립도는 $48 \sim 86nm$ 로서 비교적 균일하고 평균립도는 $65nm$ 로서 데바이-쉴러의 공식[3]에 기초하여 그림 2의 회절봉우리들로부터 계산한 결과($62nm$)와 잘 부합되며 나노크기범위에 놓인다. 또한 그림 3으로부터 ZrO_2 분말립자들이 응집되어있다는것을 알수 있다.

얻어진 ZrO_2 나노분말은 흰색을 띤다.

맺는 말

Y_2O_3 으로 안정화시킨 ZrO_2 나노분말제조에서는 침전제인 25% 암모니아수를 방울방울 떨어뜨리는 방식으로 첨가하여 $ZrO(OH)_2$ 졸을 형성시키고 그것으로부터 얻어진 $ZrO(OH)_2$ 겔을 $65^\circ C$ 에서 5~6h동안 진공건조시키며 $550^\circ C$ 에서 진공소결하는것이 합리적이다.

제조된 ZrO_2 나노분말의 평균립도는 $65nm$ 이며 분말에서 Y_2O_3 과 ZrO_2 은 고용체를 이룬다.

참 고 문 헌

- [1] C. L. Robert et al.; Solid State Sciences, **41**, 1053, 2002.
- [2] R. R. Piticescu et al.; Eur. Ceram. Soc., **21**, 10–11, 2057, 2001.
- [3] A. Gossard et al.; Solid State Sciences, **55**, 21, 2016.
- [4] Zhang Yin Hua et al.; Inorganic Chemical Industry, **38**, 2, 29, 2006.
- [5] 王开军 等; 无机盐工业, **39**, 3, 25, 2007.
- [6] 高龙柱 等; 无机盐工业, **37**, 3, 551, 2005.
- [7] 张旺玺 等; 中原工学院学报, **21**, 5, 18, 2010.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

Influences of Some Factors on the Manufacture of Zirconia Nanopowder Stabilized by Yttrium Oxide

U Yong Nam, Jang Kwang Nam

We considered the influences of the precipitant adding mode, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ gel drying mode and the sintering temperature on the manufacture of zirconia nanopowder stabilized by yttrium oxide.

The mean grain size of zirconia nanopowder is 65nm. In the powder, Y_2O_3 and ZrO_2 form the mixed crystal.

Key words: zirconia, nanopowder