

## 용액연소법에 의한 지르코니아나노분말 합성에서 연료의 선택

김현성, 류정애

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

최근에 저온에서 자체점화방법으로 진행되는 용액연소합성(SCS: Solution Combustion Synthesis)법이 개발되어 광범히 리용되고있다. 용액연소합성법[1]은 제조공정이 간단하고 합성시간이 짧은것으로 하여 널리 리용되고있는 나노분말제조방법의 하나로 되고있다.

용액연소합성법에서는 산화제와 연료를 혼합하고 일정한 온도에서 점화시켜 반응을 일으킨다. 이 과정에 산화제와 연료사이의 높은 발열산화환원화학반응이 진행된다. 선행연구[2]에서는 지르코니아의 연소합성과정에 합리적인 연료로 카르보히드라이드(CH)를 리용하였는데 연료의 값이 비싼것으로 하여 원가가 많이 든다.

우리는 CH에 비하여 가격이 훨씬 낮고 쉽게 얻을수 있는 몇가지 연료들가운데서 지르코니아나노분말합성에 리용할수 있는 합리적인 연료를 선택하기 위하여 글리신과 레몬산, 뇨소, 사탕의 연료특성을 분석하였다.

용액연소합성에서 리용되는 몇가지 연료들의 환원원자수와 특성값들[3]을 표에 보여 주었다.

표. 용액연소합성에서 리용되는 몇가지 연료들의 환원원자수와 특성값

연료	화학식	환원 원자수	녹음점/°C	물에서 용해도(20°C) /(g·100mL <sup>-1</sup> )	연소열/(kJ·g <sup>-1</sup> )	분해온도/°C
뇨소	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	+6	133	107.9	-2.98	135
글리신	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	+9	233	24.99	-2.96	262.2
레몬산	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	+18	153	147.76	-3.24	175
사탕	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	+48	202.8	21.6	-3.94	202

한편  $ZrO(NO_3)_2$ 의 산화원자수는 -10이다.

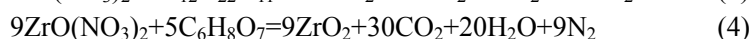
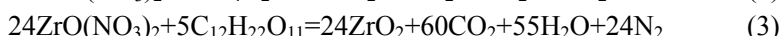
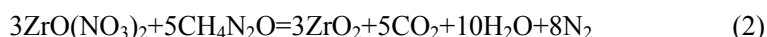
연소를 일으키는 질산지르코닐과 글리신의 물질량비는 화학량론비( $\Phi_e$ )에 따라 결정할수 있으며 완전연소조건은  $\Phi_e = 1$ 이다.

글리신의 경우 완전연소를 일으키는 연료와 산화제의 물질량비(F/O)는 1.1로 된다. 따라서 완전연소를 위한 질산지르코닐과 글리신과의 연소합성반응식은 다음과 같다.



식 (1)로부터 실험에 필요한 산화제와 연료의 물질량을 결정하고 그것에 기초하여 질산지르코닐 0.01mol(2.67g)과 글리신 0.011mol(0.83g)을 5mL 증류수에 푼다. 용액을 잘 혼합한 다음 방온도에서 일정한 시간 방치해두었다가 500°C로 미리 가열한 마플로에 넣어 연소반응을 일으켰다. 반응은 2min동안 진행되었으며 이때 거품모양의 가루물질이 얻어졌다.

마찬가지방법으로 연료로서 뇨소와 사탕, 레몬산을 리용하는 경우 완전연소에 대한 반응식은 다음과 같다.



따라서 이 경우의 F/O는 각각 5/3, 5/24, 5/9이다.

반응식 (2)–(4)에 기초하여 글리신을 리용할 때와 마찬가지로 연료로 뇨소와 사탕, 레몬산을 리용하여 용액연소합성을 진행하였다.

각이한 연료에 의해 합성된 지르코니아분말을 그림 1에 보여주었다.

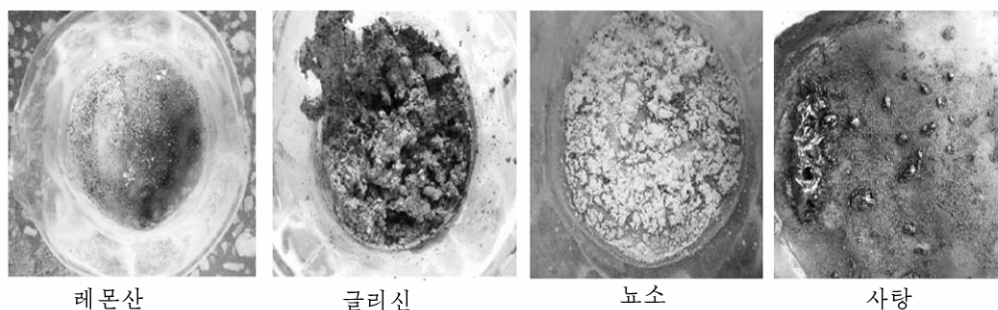


그림 1. 각이한 연료에 의해 합성된 지르코니아분말

그림 1에서 보는바와 같이 뇨소와 사탕, 레몬산을 연료로 리용한 경우에 생성물은 부풀지 않고 굳은 껍질모양을 나타냈다. 이로부터 이 연료들은 지르코니아나노분말합성에 적합하지 않다는것을 알수 있다.

한편 글리신을 연료로 리용하여 얻어진 물질은 매우 미세한 분말로서 로에 장입한 다음 900°C에서 1h동안 열처리하면 그림 2에서 보는것처럼 생성물에 부착된 탄소들이 날아나면서 흰색의 분말로 되었다.

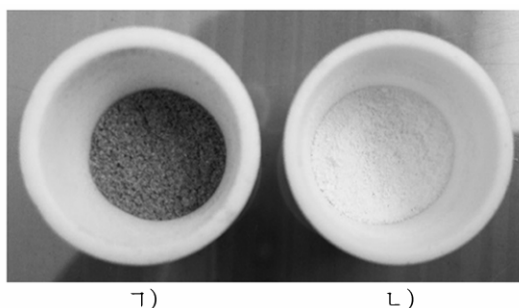


그림 2. 열처리전(ㄱ)과 열처리후(ㄴ)의 지르코니아분말

용액연소법으로 합성한 지르코니아분말의 열처리전과 열처리후 XRD도형을 그림 3에 보여주었다.

그림 3에서 보는바와 같이 열처리전시료는 무정형으로서 아무런 결정성도 나타나지 않았으나 열처리후에는 순수한 지르코니아결정상이 매우 뚜렷하게 나타났다.

열처리후 시료의 회절선도형에서는 24.1, 24.4, 28.2, 31.5, 34.3, 35.3, 40.8, 49.2, 50.1°에 중심을 둔 봉우리들이 나타났다.

XRD도형에 대한 표준자료기지(PCPDF #37-1484)와 비교해보면 이 봉우리들이 단사정계의  $ZrO_2$ 에서 (110), (011),  $(11\bar{1})$ , (111), (020), (002),  $(11\bar{2})$ , (220), (022)면들의 에돌이에 대응한다. 그밖에 다른 결정상은 나타나지 않았다.

이로부터 지르코니아분말합성의 합리적인 연료는 글리신이며 연소반응후 반드시 열처리과정이 있어야 한다는것을 확증하였다.

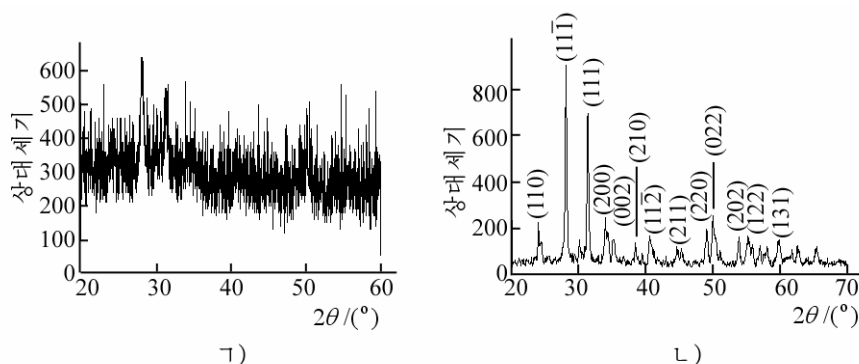


그림 3. 용액연소합성법으로 합성한 지르코니아분말의 열처리전(가)과 열처리후(나)의 XRD도형

## 맺는 말

용액연소법에 의한 지르코니아나노분말합성과정에 CH에 비하여 가격이 훨씬 낮고 쉽게 얻을수 있는 연료로서 레몬산, 글리신, 뇨소, 사탕을 선택하고 매 연료에 따르는 합성분말들의 결정학적특성을 분석한 결과 지르코니아분말합성에 합리적인 연료는 글리신이며 연소반응후 반드시 열처리과정이 있어야 한다는것을 확증하였다.

## 참고 문헌

- [1] K. C. Patil et al.; Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific, 42~61, 2011.
- [2] D. N. Arul et al.; Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth., 1, 4, 576, 1992.
- [3] G. Swati et al.; Appl. Surf. Sci., 333, 178, 2015.

## **On the Selection of Fuel in the Synthesis of Zirconia Nano Powders by Solution Combustion Method**

*Kim Hyon Song, Ryu Jong Ae*

We have selected some fuels such as citric acid, glycine, urea and sugar that are cheaper and easy to gain than carbohydrazide in the synthesis process of zirconia nano powders. We have analysed their crystallographic characteristics corresponding each fuel and then on the basis of that, we have identified that glycine was a suitable fuel for synthesis of zirconia nano powders and that annealing must be needed after combustion reaction.

Keywords: zirconia, nano powder, fuel, combustion