

## HCl과 NH<sub>4</sub>OH 촉매를 이용한 Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) 나노분말의 결정상과 기공특성 조절

정철원, 박시현, 장윤식, 송기창, 이해형\*, 오상천\*\*, 동진근\*\*, 차영엽\*\*\*  
 건양대학교 화학공학과, 단국대학교 치과대학\*, 원광대학교 치과대학\*\*, 원광대학교  
 기계공학부\*\*\*

## Control of Phase Composition and Pore Structure of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Nanopowders Using HCl and NH<sub>4</sub>OH Catalysts

Chul-Won Cheong, Si-Hyun Park, Youn-Shik Jang, Ki-Chang Song,  
 Hae-Hyoung Lee\*, Sang-Chun Oh\*\*, Jin-Kun Dong\*\*, Yong-Youp Cha\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Konyang University,

\*School of Dentistry, Dankook University

\*\*School of Dentistry, Wonkwang University

\*\*\*Division of Mechanical Engineering, Wonkwang University

### 서론

최근 고강도와 고인성을 지닌 Yttria로 안정화된 Zirconia (YSZ)에 대한 관심이 확대되고 있다. YSZ는 기계부품, 절삭재료 등의 구조용 재료 및 압전 세라믹스, 고체연료전지, 콘덴서, 산소센서 등과 같은 기능성 재료로 널리 사용되고 있다. 또한 YSZ는 인체친화성이 우수하므로 인공뼈 및 치과용 금속 대체재료와 같은 의료용 재료로 주목을 받고 있다. 의료용 재료로서 사용될 수 있는 좋은 물성을 지닌 YSZ를 생성하기 위해서는 제조된 분말의 크기가 작으며, 입도 분포가 좁고, 고순도이며, 응집되지 않는 미세구조를 보이며, 안정화제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 균일하게 분포되어야 한다. 이런 특성을 지닌 YSZ제조를 위해 공침법, 수열합성법과 같은 여러 액상합성법들이 연구되어 왔으나, 각 방법들은 나름대로의 단점들이 있다 [1].

Sol-Gel법은 전구체로서 금속 알콕사이드를 사용하여 출발용액에서의 화학적 반응에 의해 나노입자를 만드는 방법이다. Sol-Gel 합성의 이점은 높은 수준의 화학적 순도와 함께 많은 양의 분말을 얻을 수 있다는 것이다. 이 Sol-Gel 합성에서는 출발물질인 Zirconium alkoxide가 물과 반응할 때 두가지 반응인 가수분해와 중축합이 일어난다. 이들 두 반응은 물의 농도, pH, 용매의 양, 반응온도와 같은 반응조건에 크게 의존한다. 이러한 반응 변수중에서 특히 용액 중의 pH는 제조된 분말의 특성에 크게 영향을 미친다고 알려져 있다[2].

본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 균일하게 첨가된 YSZ를 제조하였으며 이 과정 중 첨가된 촉매 종류의 변화가 제조된 분말의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 이론

순수한 ZrO<sub>2</sub>의 경우 상온에서 단사정계 결정구조를 갖고 있으며, 1170°C 이상의 온도에서는 정방정계 결정구조로, 2370°C 이상의 온도에서는 입방정계 결정구조로 바뀐다. 이런 결정형태의 전환은 큰 부피변화를 수반하게 되는데 이점은 ZrO<sub>2</sub>의 고온 응용시 문제가 될 수 있음을 의미한다. 따라서 최근에는 CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등은 2가 또는 3가의 금속이나 희토류 산화물들을 ZrO<sub>2</sub>와 혼합하여 상온에서 용융점까지 안정하게 입방정계 결

정구조를 유지할 수 있는 혼합물 제조에 관하여 연구가 진행되고 있다. YSZ 등 이성분계 산화물 제조에 있어서 가장 중요한 점은 두 성분이 균일하게 혼합된 미분체 제조이다. 또한 원하는 형태로의 성형을 용이하게 하기 위해서 YSZ 분말의 특성을 조절할 수 있어야 한다. 이런 목적 하에서 다양한 방법의 YSZ 합성이 시도되어져 왔으며, 그 중 금속알콜 사이드의 가수분해와 축합의 역상반응을 거치는 Sol-Gel법이 많은 장점을 가질 수 있을 것으로 판단된다 [3].

최근에 잘 조절된 기공 크기와 높은 표면적을 가진 기공성 분말은 필터, 흡착제, 촉매로 많이 이용된다. Sol-Gel법은 무기 산화물 분말의 기공크기를 제어하는데 매우 효과적인 방법이다. 많은 연구자들이 Sol-Gel법에 의해  $ZrO_2$  분말을 합성하였다고 보고하였지만, 합성과정 중 촉매 종류가 제조된 분말의 특성에 미치는 영향을 살펴보지 못했다. 따라서 본 연구에서는 HCl과  $NH_4OH$ 를 출발물질인 Zirconium alkoxide의 가수분해 촉매로서 사용되었다. 이때 촉매 종류의 변화가 제조된 분말의 기공특성 및 결정상 구조에 미치는 영향을 조사하였다.

## 실험

본 실험에서는 출발물질로서 Zirconium-n-butoxide(Aldrich, 80%)와 Yttrium nitrate hexahydrate(Aldrich, 99.9%)를 사용하였으며, 3mole%  $Y_2O_3$  YSZ의 출발용액 제조를 위해 97mol%  $ZrO_2$  + 3mol%  $Y_2O_3$ 의 조성으로 원료를 일정부피의 1-butanol에 첨가했다. 위의 출발용액을 일정시간동안 교반시킨 후, 각각  $[HCl]/[Znb]$ 과  $[NH_4OH]/[Znb]$ 의 몰비를 달리 하여 일정시간 동안 가수분해 시켰다. 위 과정에서 얻은 침전물을 Filtering에 의해 여과액을 제거한 후, 100°C의 건조오븐에서 24h 동안 건조시켜 막자 사발로 분쇄하여 미분말을 제조하였다. 분말의 결정상은 X-ray diffraction(XRD)에 의해 측정하였고, 입자들의 미세 구조는 Scanning electron microscope(SEM)으로 관찰했으며, Pore Size Distribution과 Specific Surface Area를 측정하고자 BET 질소흡착법을 사용했다.

## 결과 및 토론

Fig.1은 위의 방법에 의해 제조된 Zirconia분말의 SEM사진이다. 대략 30~40nm크기의 구형분말들이 균일하게 생성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 촉매의 종류에 따른 분말들의 미세구조의 차이점을 발견할 수 없었다. Fig. 2(a)-(b)는 각각  $NH_4OH$  촉매와 HCl 촉매 하에서 제조된 후 다른 온도에서 하소된 분말들의 XRD 결과로 100°C에서 건조된 분말들은 모두 비정질상을 나타내었으며, 800°C로 하소되었을 경우 입방정상을 나타내며 하소온도의 증가에 따라 (1400°C) 입방정상은 정방정상(tetragonal)으로 전환되었다. 이 그림으로부터 촉매 종류의 변화가 결정상 변화에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

## 참고문헌

1. Y. T. Moon, D. K. Kim and C. H. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 78(4) 1103 (1995).
2. Y. T. Moon, H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, ibid, 78(10), 2690 (1995).
3. K. C. Song and S. E. Pratsinis, J. Mater. Res., 15(11), 2322 (2000).

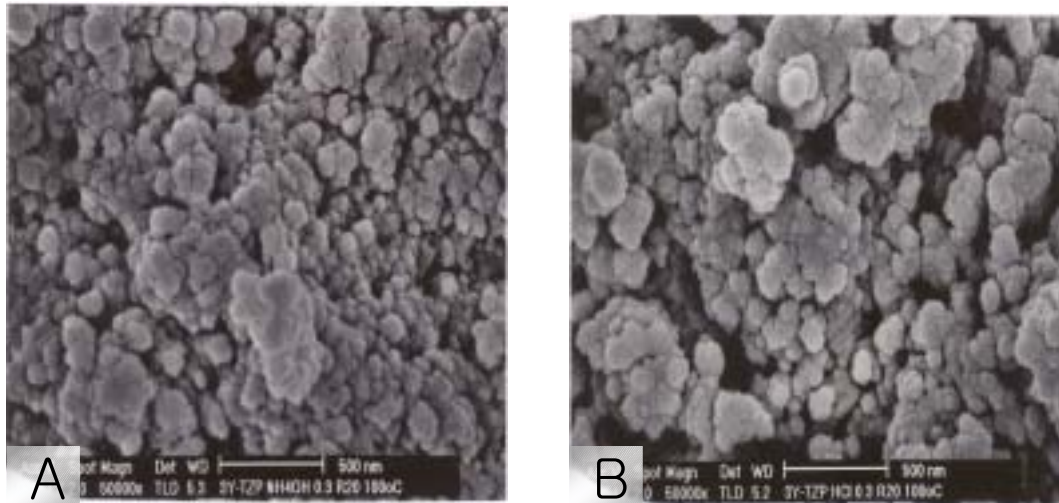
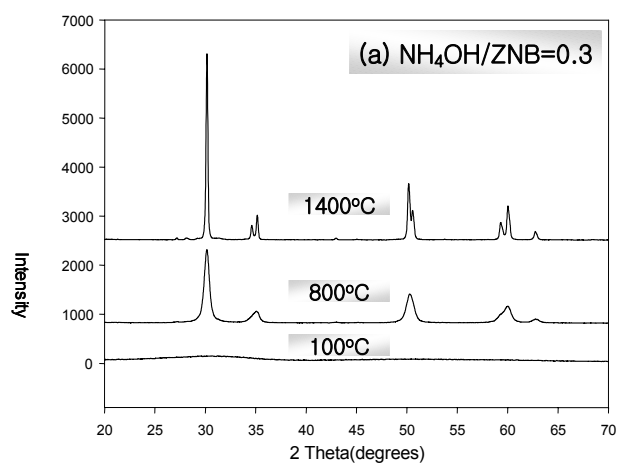


Fig. 1. SEM images of YSZ powders. (A :  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.3, B :  $\text{HCl}$  0.3 condition)



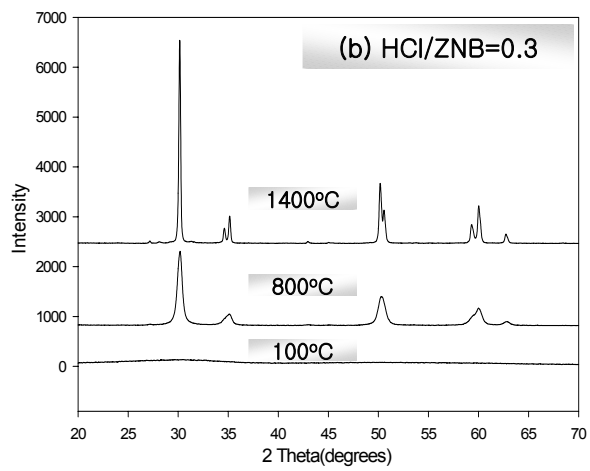


Fig. 2. XRD patterns of YSZ powders calcined at different temperatures. (A :  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.3, B : HCl 0.3 condition)