

고체 전해질 안정화 지르코니아 재료의 미분말 합성 및 그 소결 특성

Fine powder synthesis and its sintering characteristics of stabilized zirconia
for solid electrolyte materials

경성대학교 재료공학과 박정일, 이주신

CaO 안정화 ZrO_2 는 산소센서분야, 연료전지분야, 산소펌프분야 등에 전기화학적으로 크게 응용되고 있다. 이러한 전기화학적인 응용을 위해서는 이온전도도가 높아야하며, 폭 넓은 산소 분압에 대해 이온전도체라야 하며, 고체전해질을 통해 산소가스의 누수가 없는 치밀소결체라야 한다. 그중에서도 산소함유가스의 누수가 없게 하기 위해서는 밀도가 높은 치밀소결체를 저온에서 경제적으로 제조하여야 하는데 이를 위해 균일하고도 미세한 출발원료를 사용하는 방법이 있다.

본연구에서는 용액으로부터 세라믹분말을 만드는데 가장 일반적으로 사용되고 있는 중화공침법으로 $ZrCl_4$ 에 13mol% 의 $CaCl_2$ 가 첨가된 수용액을 NaOH 와 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 를 중화제로 사용하여 공침시킨 후 건조, 하소하여 하소온도의 변화에 따른 상변화, 결정화온도, 상의 양적관계를 XRD, IR 로써 살펴보았다. 또 균일한 미세구조에 의한 소결밀도의 향상을 위해서는 응집체의 형성을 막아야 하는데, 이를 위해 유기용매인 알코올로 세척하고, 교반을 행하였으며, 하소공정 이후에도 milling 공정을 도입하였다. 분말특성을 좌우하는 요소는 입자크기 즉 1차입자크기와 2차입자크기(응집체크기)이다. 따라서 BET, XRD-LB, TEM 으로 입자크기 및 morphology 를 관찰하였다. 밀도측정과 SEM 을 이용하여 소결온도, 하소온도, 성형압력 등의 제조조건을 변화시켜 소결특성을 조사하였다.

그 결과, 공침물은 약 5nm 크기의 미세한 1차입자로 이루어져 있었다. 공침물은 462°C에서 결정화가 일어났고, 저온에서는 정방정상이 안정하며, 중간상인 $CaZrO_3$ 상을 거쳐 1200°C 이상에서는 입방정상이 안정화되었다. BET 측정결과, milling 이후에 비표면적이 상당히 증가하였는데 그에 따른 입자크기는 700°C에서 12nm 로부터 1000°C의 30nm 에 이르는 것으로 관찰되었다. 1200°C에서 상대밀도값은 92% 에 이르렀으며, 700°C의 하소온도에서는 상대밀도값이 상당히 떨어지고, 800°C가 최적 하소온도임을 알았다.