

고분자 전구체 용액으로부터 분무열분해법에 의해 제조되어진 ZrO_2 분말 형태 제어

(Morphology control of ZrO_2 Particles

Prepared from organic precursor solution by the Spray Pyrolysis)

강희상^{1,2}, 강운찬¹, 박희동¹, 설용건²

¹한국화학연구원 화학소재부

²연세대학교 화학공학과

1. 서 론

최근에 분무열분해법은 금속, 금속산화물, 초전도성 물질이나 나노크기의 물질과 같은 분말을 합성하는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다. 분무열분해법은 조작방법이 간단하고, 순도가 높으면서 연속공정이 가능하다는 장점이 있지만 입자가 속이 비거나 다공성을 갖는 문제점이 있다. 따라서, 이를 해결하기 위해 고분자 전구체를 사용하여 액적내에서 겔화를 유도시키는 방법, 콜로이드 시드를 사용하여 이를 결정핵으로 하여 액적내외부에서 석출시키는 방법이나 과산화수소를 첨가하여 열분해속도를 지연시켜 분말을 치밀화시키는 방법이 적용되고 있다.

지르코니아는 높은 내화성, 내식성과 낮은 열전도도를 가지므로 내화물, 구조용 세라믹, 유백제와 요업용 채료와 같은 다양한 분야에 사용되는 세라믹 물질이다. 그러나 분무열분해법으로 지르코니아를 제조시 속이 빈 형태의 분말이 얻어지므로 본 실험에서는 서두에서 제시한 방법 중 하나인 고분자 전구체를 사용하여 지르코니아 분말의 형태제어를 시도하였다.

2. 실험 방법

분무 용액은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 을 증류수에 녹여 사용하였으며 분무용액의 총농도는 0.07M~2M까지 변화시켰다. 고분자 전구체로는 구연산과 에틸렌 글리콜을 사용하였으며 이들의 농도는 0.01M~1M까지 변화시켰다.

분무열분해 장치는 액적을 분무시키기 위하여 진동자를 6개를 가진 초음파 액적 발생 장치를 사용하였다. 액적이 건조되고 열분해 되는 가열부는 전기로를 사용하였으며 온도를 900°C로 유지시켰다. 운반기체로는 압축공기를 분당 45L씩 보내주었다. 이때 액적 및 분말의 반응기내 체류 시간은 0.6초였다. 분말은 테프론 재질의 여과포를 이용한 필터를 사용하여 회수하였다.

분무열분해법에서 얻어진 지르코니아 입자들은 결정성장과 잔류탄소를 제거하기위해 박스형 전기로에서 900°C에서 3시간동안 후열처리를 하였다. 후열처리 후의 입자의 결정성 및 형태는 XRD (X-ray Diffractometry), SEM (Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

SEM사진 분석결과 수용액으로 제조한 지르코니아의 경우 표면이 매우 거칠고 속이 빈 것을 알 수 있으나 고분자 전구체를 첨가하여 제조한 지르코니아의 경우 표면이 매우 매끄럽고 구형에 치밀한 구조인 것을 확인 할 수 있었다. 이는 구연산의 카르복실기와 에틸렌 글리콜의 하이드록시기의 반응으로 액적내에서 겔화를 유도하여 액적내외부에서 건조속도를 비슷하게 유도하기 때문에 속이 치밀한 구조의 분말이 얻어지는 것이다.

XRD 분석결과 수용액과 고분자 전구체로 제조한 지르코니아는 모두 반응기내에서 짧은 체류시간으로 인해 헥사고달상을 나타내지만 결정성이 낮았다. 이 분말들을 결정성장 및 잔류탄소를 제거하기 위해 900°C에서 3시간동안 후열처리를 하게 되면 일부 헥사고달상이 나타나지만 모노클리닉상으로 상변환이 일어났으며 고분자 전구체로 제조한 지르코니아의 경우 분말 색깔이 회색에서 백색으로 바뀐 것을 확인 할 수 있었다.