

금속 알콕사이드법에 의한 구형의 단분산 ZrO_2 미립자의 제조

김병익·민경소·최상훈
한양대학교 무기재료공학과
(1990년 9월 14일 접수)

Preparation of Spherical Monodispersed ZrO_2 Fine Powders by Metal Alkoxide Method

B I. Kim, K. S. Min and S. H. Choi

Dept of Inorganic Materials Eng., Han Yang Univ

(Received September 14, 1990)

요 약

0.1mol/l $Zr(OC_2H_5)_4$ /ethanol에 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6mol/l H_2O /ethanol을 각각 첨가하여 가수분해에 의해 ZrO_2 미립자를 제조하였다. 구형의 단분산 ZrO_2 미립자는 0.1mol/l $Zr(OC_2H_5)_4$ /ethanol에 0.1 및 0.2mol/l H_2O /ethanol로 가수분해 하였을 때 얻을 수 있었다. 이때 입자의 평균크기는 각각 0.5, 0.3 μm 이었다. H_2O /ethanol의 농도가 증가할수록 입자크기는 작아졌으며, 입자끼리 강하게 응집되어 있는 현상을 나타냈다. 합성된 분말은 비정질이며 수화물이었고, 가열처리 하였을 때 430°C에서 tetragonal로 되고 1000°C에서 monoclinic으로 되었다.

ABSTRACT

ZrO_2 fine powders were prepared by hydrolysis, adding 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6mol/l H_2O /ethanol to 0.1 mol/l $Zr(OC_2H_5)_4$ /ethanol. When hydrolyzed by adding 0.1mol/l $Zr(OC_2H_5)_4$ /ethanol to 0.1, 0.2mol/l H_2O /ethanol, spherical monodispersed ZrO_2 fine powders were obtained. And in this condition average sizes were about 0.5, 0.3 μm , respectively. The more H_2O /ethanol concentration increased, the more the particle size decreased and the particles were agglomerated strongly. Prepared powders were amorphous and hydrates. The calcined powders with 430°C and 1000°C were showed tetragonal and monoclinic phase, respectively.

1. 서 론

원료분말의 특성과 성형체의 균일한 입자충진은 높은 신뢰성과 제현성을 갖는 ceramics를 제조하는 데 큰 역할을 한다^{1,2)}. 많은 연구자들이 원료분말의 중요성에 대한 인식과 함께 이상적인 원료분말을 제조하는 것에 대한 연구를 진행하고 있다^{3,4)}. 고밀도로 균일한 미세구조를 갖는 ceramics를 얻기 위한 원료분말이 갖추어야 될 이상적인

입자 조건은 크기가 미세하고, 입자끼리의 응집이 없어야 하며, 입도분포가 좁아야하고, 충전밀도를 향상시키기 위해 구, 또는 등축입자이어야 한다⁵⁾.

Brook⁶⁾ 등과 Haberk⁶⁾는 공침법으로, Somiya⁷⁾ 등은 수일 합성법으로, Passaggio⁸⁾ 등은 금속염을 가수분해하여 ZrO_2 미립자를 제조하였으나 입자들끼리 응집되어 있었으며 입자의 크기, 형상 등을 제어할 수 없었다. 금속염을 이용할 경우 생성된 입자중에 음이온의 불순물이 남

기 쉽다는 단점을 갖고 있다.

최근 많은 연구자들이 metal alkoxide의 가수분해에 의한 고순도의 단분산 미립자를 얻는 데 관심을 기울이고 있다. metal alkoxide를 출발물질로 분말을 합성하는 경우, alkoxide는 휘발성으로 정제가 용이하고 가수분해시 다른 양이온이나 음이온의 첨가가 불필요하기 때문에 고순도의 것이 얻어지며 좁은 입도분포를 갖는 submicron 크기의 단분산 입자들로 원자 level의 균일 혼합이 가능하다⁹⁾.

Stöber¹⁰⁾ 등은 metal alkoxide를 원료로 하는 alkoxide법으로 최초로 단분산 SiO_2 를 합성했다. Bowen¹¹⁾ 등은 Stöber 등의 방법을 기초로 하여 TiO_2 의 단분산 미립자를 합성했으며, 이때 합성된 분말은 일반적인 분말의 소결온도보다 수백도 저온에서 소결하여 고밀도의 소결체를 얻었다. Alkoxide법으로 ZrO_2 미립자 합성은 Bowen¹²⁾ 등에 의하여 시도되었는데 합성된 입자들이 응집되어 있었다. 또 Kato^{13,14)} 등은 zirconium butoxide로 부터 분말을 합성하였다.

본 연구에서는 zirconium propoxide로 부터 구형의 단분산 미립자 제조와 생성입자의 형태, 크기, 응집상태 등에 미치는 인자들에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 분말의 제조

출발원료로는 Fluka사의 zirconium(IV) n-propoxide ($Zr(n-OC_3H_7)_4$)를 사용하였다. 이 zirconium(IV) propoxide를 ethanol(99.9%, James Burrough사)로 용해시켜 0.1M alkoxide/ethanol 용액으로 하였다. 증류수는 ethanol에 0.1~0.6M 이 되도록 혼합하여 0.1~0.6M H_2O /ethanol 용액으로 한 후 일정량을 취해서 alkoxide/ethanol 용액에 떨어뜨리면서 자석 교반기로 혼합 교반하면서 가수분해를 행하였다. 이상의 조작은 모두 상온에서 30분간 하였다. 가수분해하여 얻어진 생성입자는 속성에 대한 영향을 조사하기 위하여 60°C로 설정된 물중탕 내에서 24시간 숙성시켰다. 가수분해후 백색 현탁액 상태로 된 것은 원심분리기(3000rpm)를 사용하여 고액분리를 행한 후 100°C의 건조기 내에서 건조하였다. 건조된 분말은 초음파 세척기 내에서 ethanol로 3회 세척한 후 다시 100°C의 건조기 내에서 건조하였다. 한편 농도비는 같으나 양을 배로 한 시료에 대하여도 같은 방법으로 시험하였다.

Table 1. Mixing Ratio of Alkoxide and H_2O (Ethanol 100ml)

Sample No.	Zr(OC_3H_7) ₄	H ₂ O
11	3.2758g	0.18 g
12	"	0.36 g
13	"	0.54 g
14	"	0.72 g
15	"	0.90 g
16	"	1.08 g
24	6.5518g	0.72 g

alkoxide와 H_2O 의 혼합비는 Table 1과 같다.

2.2. 특성평가

생성입자의 크기, 형태, 입도분포, 응집상태 등의 특성은 주사형 전자현미경(SEM)과 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 분석하였다. 시차열 분석(DTA)과 열중량 분석(TG)으로 열적 변화 특성을 분석하였으며, 이때의 승온속도는 10°C/min로 공기중에서 행하였다. 합성한 분말들을 1000°C까지 온도별로 열처리하여 각각의 온도에서 1시간 유지시킨 후 냉각한 시료에 대하여 분말 X선 회절 분석기로 결정상의 변화를 분석하였다. 또 고온에서의 결정상은 고온 X선 회절 분석기를 사용하여 분석하였으며 이때의 승온속도는 4°C/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H_2O /ethanol 농도 변화에 대한 영향

Fig.1은 가수분해 반응시간과 0.1mol/l $Zr(OC_3H_7)_4$ /ethanol에 대한 H_2O /ethanol 용액의 농도 변화에 따른 영향을 나타낸 것이다. 가수분해 반응시간은 H_2O /ethanol 용액을 $Zr(OC_3H_7)_4$ /ethanol 용액에 적하시켰을 때 백색으로 변하는 데 소요된 시간으로 하였다. H_2O /ethanol 농도가 증가함에 따라 가수분해의 유도시간이 짧아지는 것을 알 수 있었으며, 0.3mol/l 이상의 농도에서 가수분해 반응이 급격히 빨라진다는 것을 알 수 있었다.

Fig.2는 생성된 입자들의 SEM 사진이다. 0.2mol/l H_2O /ethanol 용액으로 합성한 입자들의 평균 직경은 0.3~0.4 μ m로 입자의 형태는 구형으로 입자끼리의 응집되어 있는 현상도 보이지 않고 양호한 단분산성을 나타내고 있다. 0.3, 0.4, 0.5mol/l H_2O /ethanol 용액으로 제조한

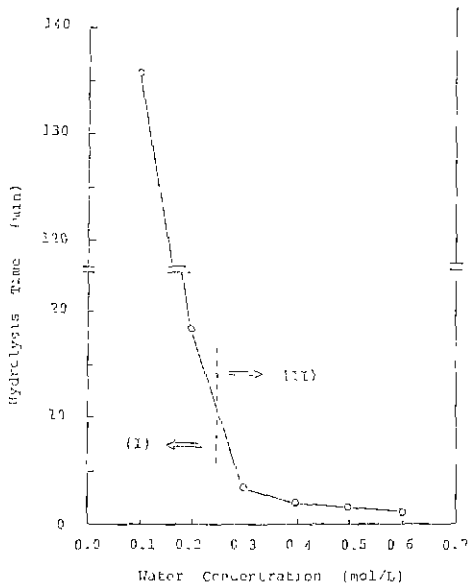


Fig.1 Hydrolysis time as a function of water concentration.

입자들은 H_2O 농도가 증가할수록 입자크기가 미세해 지면서 심하게 응집되고 있다 Fig.2의 SEM 사진 만으로 볼 때 (d)의 입자가 (b)나 (c)의 입자보다 크게 보이고 있는데 이것은 (b)나 (c)에서 보이는 입자들보다 더 작은 입자들이 강하게 응집되어 있기 때문이다 이것은 Fig.3의 TEM 사진으로 확인할 수 있었다. Fig.3은 Fig.2의 SEM 사진에서 보여주고 있는 입자들의 TEM 사진이다. No. 12의 평균 입경은 약 $0.5\mu m$ 이었고, No.13, 14, 15는 각각 0.3, 0.15-0.25, 0.1-0.15 μm 를 나타냈다. 즉 H_2O /ethanol 농도가 증가함에 따라 입자크기가 작아지고 있었다. No.15는 여러개의 입자들이 서로 응집되어 마치 하나처럼 보이고 있으며 이는 Fig.2(d)에서 하나의 입자로 보이는 것과 입자 크기가 거의 일치하는 것으로 미루어 볼 때 Fig.2(d)의 것이 (b)나 (c)보다 입자크기가 크게 보인 것은 여러 개의 입자들이 응집되어 있는 것이 하나의 입자로 보인 것이라는 것을 알 수 있다. 따라서 0.1mol/l $Zr(OC_3H_7)_4$ /ethanol 용액에 0.1-0.2mol/l H_2O /ethanol 용액을 첨가하여 가수분해 했을 때 입자의 형태가

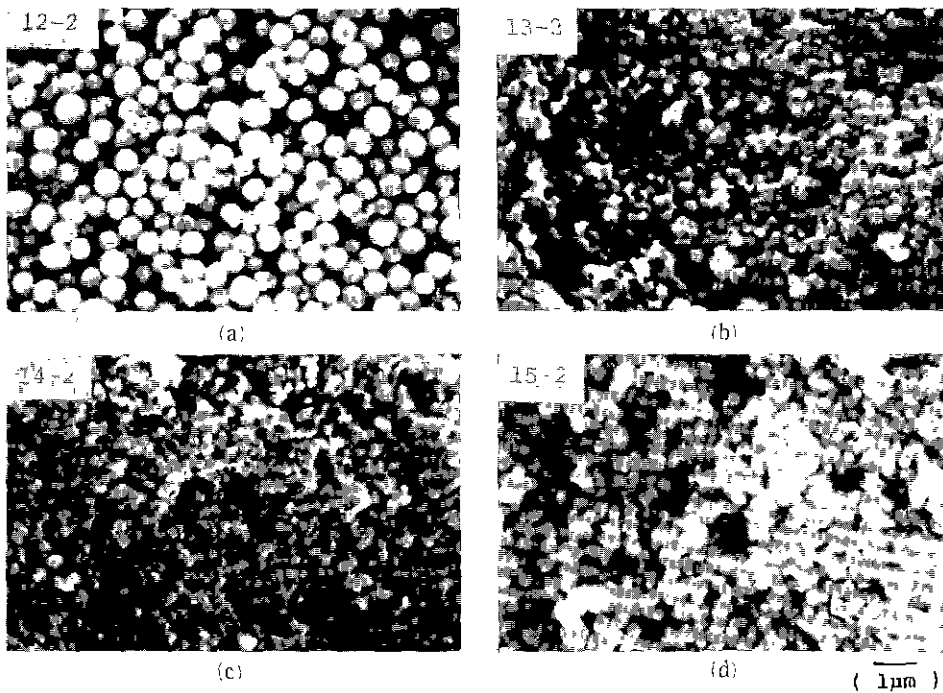


Fig.2 Scanning electron micrographs of synthesized particles

(a) $Zr(OC_3H_7)_4$: 0.1mol/l, H_2O : 0.2 mol/l, (b) $Zr(OC_3H_7)_4$: 0.1mol/l, H_2O 0.3 mol/l,
 (c) $Zr(OC_3H_7)_4$: 0.1mol/l, H_2O 0.4 mol/l, (d) $Zr(OC_3H_7)_4$: 0.1 mol/l, H_2O : 0.5mol/l.

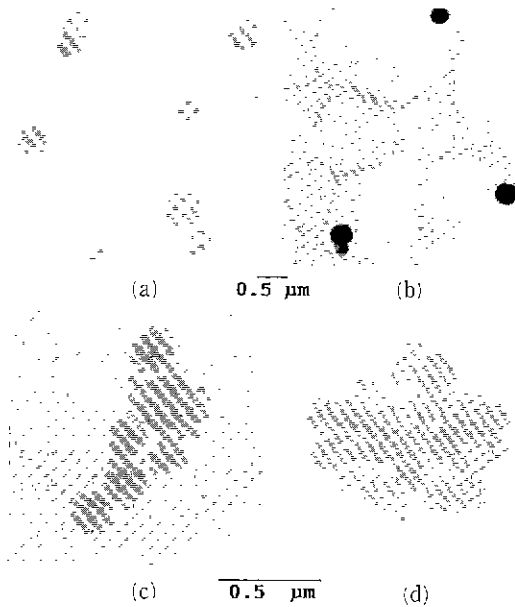


Fig. 3 Transmission electron micrographs of synthesized particles.

- (a) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.1mol/l, H₂O : 0.1mol/l.
- (b) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.1mol/l, H₂O : 0.2mol/l.
- (c) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.1mol/l, H₂O : 0.3mol/l.
- (d) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.1mol/l, H₂O : 0.5mol/l.

구형이면서 각각의 입자 크기가 0.5, 0.3μm 의 양호한 단분산 powder 를 얻을 수 있었다.

가수분해 시간과 물의 양 사이의 관계를 보면(Fig.1) 데략 두 영역으로 구분된다. 물의 양이 많은 영역(II)에서는 가수분해의 유도시간이 매우 짧고 이것은 가수분해와 polymerization 이 빠르다는 것을 뜻한다. 따라서 짧은 시간에 많은 핵이 생성되고 이러한 핵들의 밀집 성장은 particle 들을 서로 응집시킨다. 그러나 유도시간이 긴 영역(I)에서는 단분산 입자로 된다.

Alkoxide : H₂O 의 농도비는 같으나 양만을 달리한 sample No.12와 No.24의 생성입자에 대한 TEM 관찰 결과를 Fig.4 (a), (b)에 각각 나타냈다. Fig.4 (a)의 평균입경은 0.3-0.4μm 이었고, (b)는 0.5-0.7μm 이었다. 앞에서 alkoxide : H₂O 의 농도비가 생성입자의 크기, 형태, 응집상태 등에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으나, 농도비 뿐만 아니라 양에 따라서도 입자의 크기가 달라진다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 액상으로 부터 제조한 입자가 결정질일 경

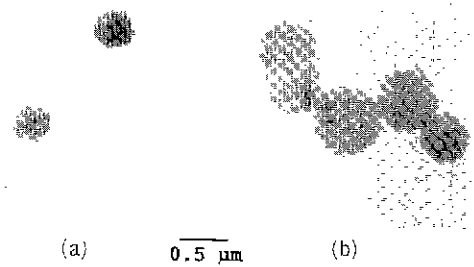
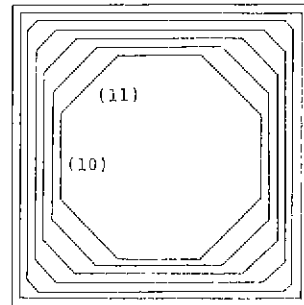


Fig.4 Transmission electron micrographs of synthesized particles.

- (a) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.1mol/l, H₂O : 0.2mol/l.
- (b) Zr(OC₃H₇)₄ : 0.2 mol/l, H₂O : 0.4mol/l.



growth rate of (11) is 2.5 times larger than that of (10).

Fig.5 Shape change when 2-dimensional grain of an octagon composed of (10) and(11) is grown¹⁵⁾

우 그 입자의 형상은 결정면의 성장속도의 크기에 따라 결정된다. 입자가 성장하면서 최종적인 입자의 형태는 성장속도가 느린면으로 구성된 외형으로 되는데 이것을 도식적으로 나타낸 것이 Fig.5¹⁵⁾이다. 그러나 본 연구에서 제조한 입자는 X선 회절에 의하면 비정질로 구형의 입자가 생성되었다.

3.2. 숙성시간의 영향

구형의 단분산 미립자를 얻은 sample No.12의 조건으로 가수분해를 행한 후 그대로 60°C에서 숙성시킨 입자에 대해 TEM 관찰 결과를 Fig.6에 나타냈다. Fig.6(a)는 30분간 숙성시킨 것으로서 평균 입자 크기가 약 0.3μm 이었고, (b)는 24시간 숙성시킨 것으로서 0.5-0.6μm로 약 2배 정도 입자가 성장한 것을 보여주고 있다. 숙성시

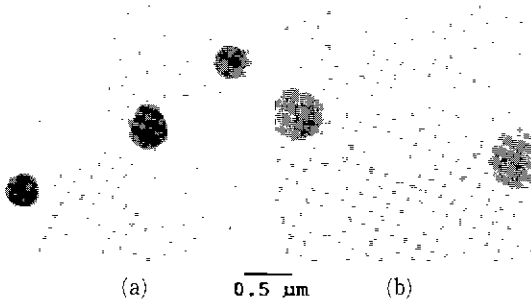


Fig. 6 Transmission electron micrographs of synthesized particles with aging time. (a) 30min, (b) 24 hrs.

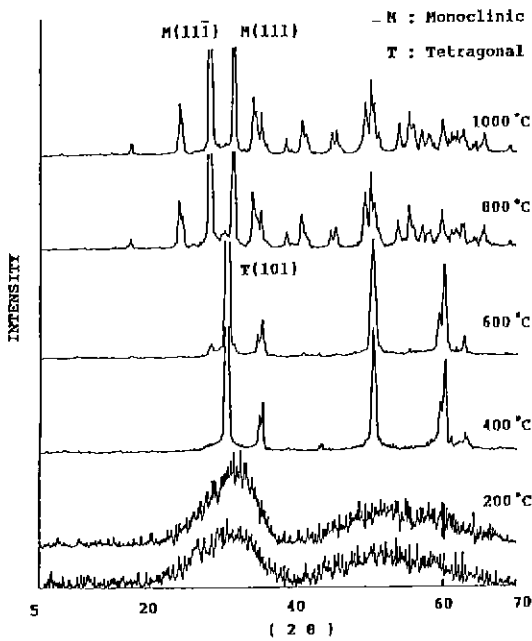


Fig. 7 XRD patterns of synthesized powders after heat treatments at various temperatures.

간에 따라 구형입자의 형태는 계속 유지되면서 크기만 커진 것을 알 수 있다. 즉 ZrO_2 입자는 새로운 입자의 생성 없이 zirconium alkoxide 와 물의 공급으로 성장한다¹⁶⁾.

3.3. 물리적 특성

Fig. 7은 합성한 분말에 대해 각각의 온도로 1시간 열처리 한후 냉각한 상태에서의 분말 X선 회절분석 결과이고, Fig. 8은 각 온도에서의 고온 X선 회절분석 결과이다. Fig. 7에서는 합성한 분말과 200°C로 열처리 한 분말 모두

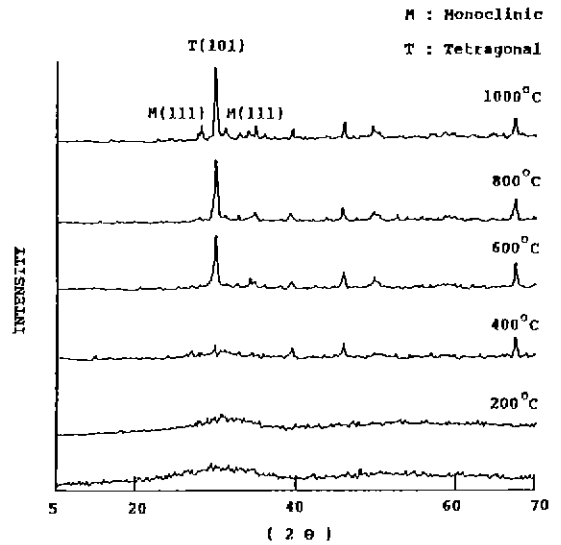
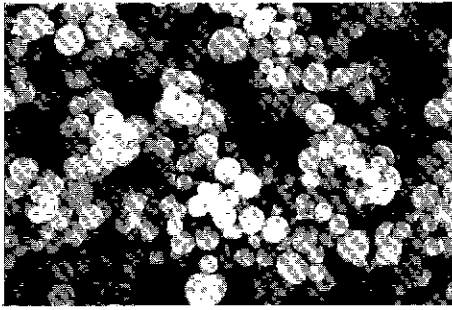
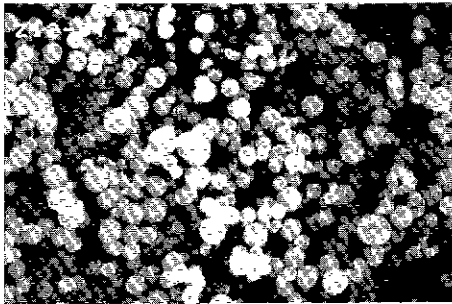


Fig. 8 High temperature XRD patterns of synthesized powders at various temperatures.

비정질상을 보이고 있으며, 400°C에서 결정화가 일어났는데 이때의 결정상은 tetragonal 이었다. 600°C로 가열 처리한 분말 역시 400°C 때와 같은 peak 를 나타내고 있다. 800°C에서는 tetragonal 상의 주 peak 인 (101)이 아주 약하게 보이다 1000°C에서는 완전히 monoclinic 상만이 얻어졌다. 고온 X선 회절에서는 200°C에서 비정질 상태를 보이다 400°C에서 tetragonal 상의 흔적이 보이다가 800°C까지는 tetragonal 상만이 보이고 있고 1000°C에서는 monoclinic 상의 주 peak 인 (111̄)과 (111)이 약하게 보이고 있다. Fig. 9는 열처리 전과 후의 분말 입자의 SEM 사진으로 (a)는 열처리 전, (b)는 (a)를 800°C로 하소한 것이다. 열처리 하였을 때 탈수와 결정화 과정을 거치면서 입자의 크기가 감소하였으나, 입자의 형태는 구형을 계속 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 합성 분말의 DT-TGA 곡선으로 100-300°C 사이의 완만한 흡열 peak 는 수분의 탈수에 의한 것이고, 430°C에서의 예리한 발열 peak 는 합성분말의 결정화에 의한 것으로, 그때 중량감소가 일어나지 않은 것과 X선 회절분석에서 tetragonal 상으로 결정화 한 것으로 확인할 수 있었다. 가수분해로 얻어진 입자는 zirconia 수화물($ZrO_2 \cdot nH_2O$)로, 100-300°C 사이의 흡열 peak 는 이 zirconia 수화물의 분해에 의한 것이며 감량은 이 분해와 미반응 alkoxide



(a)



(b)

Fig. 9 Scanning electron micrographs of powders. (a) as-prepared (b) after heat treatment at 800°C.

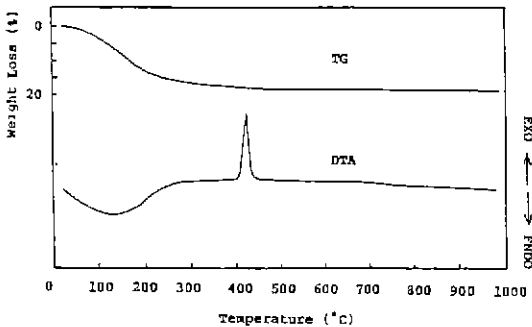


Fig. 10 TG-DTA curves of synthesized powder

등에 의한 것이다. 즉, alkoxide로부터 제조한 미립의 단분산 zirconia는 비정질 상태의 zirconia 수화물로 이를 가열하면 430°C에서 tetragonal 상으로 되고 1000°C에서부터 monoclinic 상으로 된다. 가열 처리한 분말을 냉각한 후의 분말 X선 회절 분석은 가열후 냉각에 따른 결과로 800°C 이상 소성후 냉각한 것은 monoclinic 상으로 되고

400°C와 600°C로 가열후 냉각한 것은 그대로 tetragonal 상으로 남았다.

4. 결론

$Zr(n-OC_3H_7)_4$ 를 출발원료로 하여 구형의 단분산 미립자를 제조하는 것과 생성입자의 형태, 크기, 응집상태 등에 영향을 미치는 인자들에 대해 조사 검토하였다. 이상의 실험결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 구형의 단분산 미립자는 0.1mol/l $Zr(n-OC_3H_7)_4$ /ethanol에 0.1, 0.2mol/l H_2O /ethanol 용액을 첨가하여 가수분해 했을 때 얻을 수 있었고 각각의 평균입경은 0.5, 0.3 μm 이었다.

2) H_2O /ethanol 용액의 농도가 증가할수록 입자 크기는 미세해 졌으나, 심한 응집 현상을 보이고 있었다. 즉 H_2O /ethanol 용액의 농도가 생성입자의 단분산성, 크기, 응집상태에 영향을 미치는 인자이다.

3) 숙성시간과 alkoxide 양의 변화에 따라 초기의 입자 형태인 구형은 계속 유지하면서 입자 크기만 변화하였다.

4) 하소한 분말은 탈수와 결정화 과정을 거치면서 입자 크기는 감소하였으나 입자의 형태인 구형은 계속 유지하고 있었다.

5) 합성된 입자는 비정질이었고 430°C에서 tetragonal로 결정화하고 1000°C에서 monoclinic 상으로 된다. 이것을 냉각하면 800°C 이상 소성물은 monoclinic 상으로 되고 400°C와 600°C 소성물은 tetragonal 상으로 남았다.

「감사의 글」

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H.K. Bowen, "Basic Research needs on High Temperature Ceramics for Energy Applications," *Mater. Sci. Eng.*, **44** (1) 1-56 (1980).
2. G.Y. Onoda, Jr & L.L. Hench, "Ceramic Processing before Firing," Wiley and Sons, New York, (1978).
3. S.K. Ellis, E.P. Mcnamara, Jr., "Powder Synthesis Research at CAMP," *Ceramic Bulletin*,

- 68 (5), 988 (1989).
4. Fred F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 3-15 (1989).
 5. Wu, Suxing and Brook, R.J "Sintering Additives for Zirconia Ceramics," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 200 (1983).
 6. K. Haberko, "Characteristics and Sintering behaviour of Zirconia Ultrafine Powders," *Ceremugia International*, **5** (4) 148 (1979).
 7. S. Somiya, "Preparation of Zirconia Fine Powders," *Zirconia Ceramics I*, Uchida - Rouka kuho, Tokyo, (1984).
 8. M.A. Belsa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, "Hydrous Zirconium Dioxide : Interfacial Properties, the Formation of Monodisperse Spherical Particles and Its Crystallization at High Temperature," *J. Mat. Sci.*, **20**, 4601 (1985).
 9. Y. Arai, T. Yasue, "Synthesis and Structure of Fibrous Inorganic Compounds," *Gypsum & Lime*, No.216 (1988).
 10. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micro Size Range," *J. Colloid Interface. Sci.*, **26**, 62 (1968)
 11. E.A. Barringer, H.K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodispersed TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12), C-199 (1982).
 12. B. Fegley, Jr., P. White, H.K. Bowen, "Processing and Characterization of ZrO_2 and Y-Doped ZrO_2 Powders," *Am. Ceram. Soc. Brll.*, **64** (8) 1115-1120 (1985).
 13. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particles," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (9) (1985).
 14. T. Ogihara, N. Mizutani, M. Kato, "Processing of Monodispersed ZrO_2 Powders," *Ceramic International*, **13** 35-40 (1987).
 15. 木村敏夫, 山口 喬, "セラミックス粉體の形状制御技術について", *フラインセラミックス*, (6), p.152 (1985).
 16. T. Ogihara, N. Mizutani, M. Kato, "Growth Mechanism of Monodispersed ZrO_2 Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (3) 421-426 (1989).