

PVA 흡착에 의한 안정한 콜로이드 지르코니아 졸의 합성

이종국*, 문기동, 김 환

서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Synthesis of stable colloidal zirconia sol by adsorption of polyvinyl alcohol

Jong-Kook Lee*, Gi-Dong Moon and Hwan Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Dept. of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

요 약 PVA를 첨가하여 제조한 colloidal ZrO_2 졸에 있어서 입자의 분산성 및 입성장에 미치는 PVA의 영향을 고찰하였다. 적정량의 PVA를 첨가하여 제조된 colloidal 졸은 균일한 흡착층의 형성으로 입자간의 응집이 효과적으로 억제된 분산이 양호한 안정된 졸이었으며 이러한 분산성은 PVA가 ZrO_2 일차입자 표면에 흡착층이 형성되어 입성장을 억제하기 때문이었다. ZrO_2 입자의 핵생성은 수화반응 초기에 대부분 일어났으며, 숙성시간에 따라 판상의 단사정상 입자가 성장하였는데 PVA의 첨가량이 증가할수록 입성장 속도와 반응수율이 감소하였다. PVA 첨가에 의해 잘 분산된 현탁액으로부터 제조된 충전체는 입자가 고르게 배열되고 응집체간에 형성된 기공이 균일하였다.

Abstract A stable suspension with a colloidal ZrO_2 particle was prepared by an adsorption of PVA and investigated to the effects of PVA on the dispersion and particle growth within suspension. With a suspension added the optimum concentration of PVA (about 500 ppm in this study), it was shown the property of a stable sol due to the formation of adsorbed PVA layer on surface and the reduction of an agglomeration among the particles. Most of nucleation in colloidal ZrO_2 were occurred in the early stage of hydrolysis reaction and the plate-like monoclinic ZrO_2 particle were grown with an aging time. The rate of particle growth and yield for a reaction were decreased with an addition

of PVA. The compact prepared from well-dispersed suspension by an addition of PVA was contained the homogeneous particle arrangement and pore distribution.

1. 서 론

단사정 ZrO_2 는 산성이 강한 zirconyl염 용액을 적당한 염기로 중화적정하여 얻은 겔을 수열합성하거나[1-4] 가수분해에 의하여 제조되는데[5], 수열합성에 의한 방법은 염기의 첨가시 precursor molecule의 급격한 중합반응으로 비정질의 겔을 형성하기 때문에 결정화에 높은 온도가 필요하고 안정한 콜로이드를 합성할 수 없다는 단점이 있는 반면에, 후자의 방법은 광화제의 첨가없이도 약 $0.1 \mu m$ 정도의 판상입자를 제조할 수 있으며, 이 경우 느린 중합반응에 의한 molecule 간의 결정학적 배열로 인하여 탈수가 많이 진행된 결정형 수화물을 얻을 수 있는 장점이 있다.

한편 저온소결을 통하여 입자크기가 작은 소결체를 얻기 위해서는 잘 제어된 분말합성이 요구되는데 이러한 분말합성을 위하여는 우선적으로 입자간의 응집이 적은 안정한 현탁액의 제조가 필요하다. 보다 균질하게 분산된 현탁액(suspension)을 제조하는 대표적인 방법으로는 응집에 대한 장벽을 제공하는 정전기적 방법과[6] 고분자를 흡착시키는 방법이[7] 주로 사용되고 있다. 이 중 정전기적 방법은 합성시 염의 농도가 크거나 합성된 현탁액을 오래 방치하면 입자표면의 정전기적 상태가 변하여 안정한 분산을 이룰 수 없을 뿐만 아니라 다성분 산화물계의 경우에는 정전기적 반발력을 동시에 제공할 수 있는 pH 영역을 찾기가 쉽지 않다는 단점이 있다. 이에 비하여 후자의 경우는 흡착특성이 잘 조절될 경우 효과적인 분산을 이룰 수

있어 slip casting이나 injection molding 등에 사용되는 슬러리의 제조시 이용되고 있다.

본 연구에서는 값 싼 원료인 zirconyl chloride 용액으로부터 간단한 강제수화(forced hydrolysis)를 이용하여 안정한 현탁액을 얻기가 어려운 높은 농도(0.1 M)에서 단사정 ZrO_2 분말 합성시, Polyvinyl Alcohol(PVA)을 첨가해 ZrO_2 표면에 PVA 흡착층을 형성시킴으로써 응집이 억제된 안정한 ZrO_2 졸을 제조하고자 하였으며, 궁극적으로는 균질하고도 높은 충전도를 갖는 성형체를 제조하여 저온 소결에 의한 ZrO_2 의 치밀화를 유도하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용 원료

본 실험에서는 출발원료로서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (C.P., Junsei Chemical Co.)와 PVA(C.P., Osaka Hayashi Pure Chemical)를 사용하였다.

2.2. 혼합용액 제조

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 증류수에 녹여 Zirconium의 농도가 0.1 m인 용액을 만든다음, 증류수에 희석된 PVA 용액을 섞어 혼합용액을 제조하였다. 첨가한 PVA의 양은 전체 혼합용액의 부피에 대한 질량으로 표시하여 각각 0, 100, 500, 1000 ppm으로 조절하였다.

2.3. ZrO₂ colloidal 졸의 합성 및 특성

밀봉된 혼합용액을 96°C에서 72시간부터 144시간까지 숙성시켜 colloidal ZrO₂ 졸을 제조하였다. 합성한 현탁액에 대하여 PVA의 첨가에 따른 결정성, 분산성, 핵생성 및 입성장 양상을 비교 고찰하였다. 투과 전자현미경(JEOL 2000FX)을 이용하여 합성한 입자의 형상을 관찰하였으며 합성한 현탁액을 상온으로 냉각시킨 후 초음파 분산시켜 균일한 상태로 만든 다음, 유리판 위에서 건조시켜 광학현미경으로 입자의 분산성 및 응집상태를 관찰하였다. 또한 동일한 현탁액 10 ml를 메스실린더에 채워 밀봉한 후 90일 동안 그대로 가라앉혀 최종 침강높이(settling height)를 측정하여 상대적인 값으로 충전도를 비교하였다.

첨가한 PVA가 핵생성에 미친 영향을 알아보기 위해 합성시간을 1~144시간으로 달리하여 현탁액을 제조한 후 원심분리하여 침강체와 여액을 분리시켰으며, 숙성시간에 따른 여액의 pH를 측정을 통하여 수화반응 및 핵생성에 미치는 PVA의 영향을 고찰하였다. 또한 침강체를 하소한 후 무게를 측정하여 침강체의 무게분율(sediment weight ratio)을 계산하였다.

2.4. 분말의 XRD 및 SEM 분석

96시간 동안 합성한 현탁액으로부터 원심분리한 침강체(sediment)를 70°C에서 건조하였다. 건조하여 얻은 충전체를 분쇄하여 X-선 회절분석(Rigaku D/MAX II)을 행하였다. colloidal 졸로부터 원심분리된 충전체의 미세구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경(Philips XL-20)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA 첨가에 따른 colloidal 입자의 분산성

투명한 혼합용액은 숙성이 진행됨에 따라 붉은 색을 띠다가 우유색의 콜로이드로 변화하였다. 이러한 혼탁도(turbidity)의 변화속도는 PVA의 첨가량이 증가함에 따라 느리게 나타났으나 합성시간이 길어질수록 점차 그 차이가 적어졌으며, 144시간 동안 숙성한 현탁액의 경우 육안으로 거의 동일하였다.

PVA의 첨가량에 따라 suspension 속에 있는 입자들의 분포상태가 변화하였다. Fig. 1은 96°C에서 96시간 동안 합성한 현탁액을 건조시켜 광학현미경으로 관찰한 결과이다. PVA를 첨가하지 않은 경우, Fig. 1의 (a)에서 보듯이 입자들이 응집을 이루고 있으며, 100 ppm의 PVA를 첨가한 경우(Fig. 1의 (b))에는 비교적 잘 분산되어 있으나 명암차로부터 알 수 있듯이 불균일한 분포를 나타내고 있으며 일부는 고립된 응집체로 존재하였다. 500 ppm을 첨가한 경우 Fig. 1의 (c)에서 보듯이, 입자들은 응집체가 없는 매우 균일한 분포를 나타냈으며 반면에 1000 ppm의 PVA를 첨가한 경우(Fig. 1의 (d)) 응집체들과 PVA의 응집으로 생긴 덩어리들의 상분리(phase separation)가 관찰되었다.

이러한 분산성의 차이는 투과전자현미경을 이용하여 현탁액내 입자의 형상을 관찰한 Fig. 2에서도 잘 나타나고 있다. PVA를 첨가하지 않은 현탁액의 경우 Fig. 1의 (a)에서 보듯이 입자들은 약 500 nm 정도의 응집체(agglomeration)를 형성하고 있는데, 이러한 응집은 금속염의 농도가 클 경우 counterion의 농도도 함께 증가하여 전기이중층의 두께가 급격히 줄어들고 반발효과가 억제되기 때문에 생성되는 것으로 알려져 있

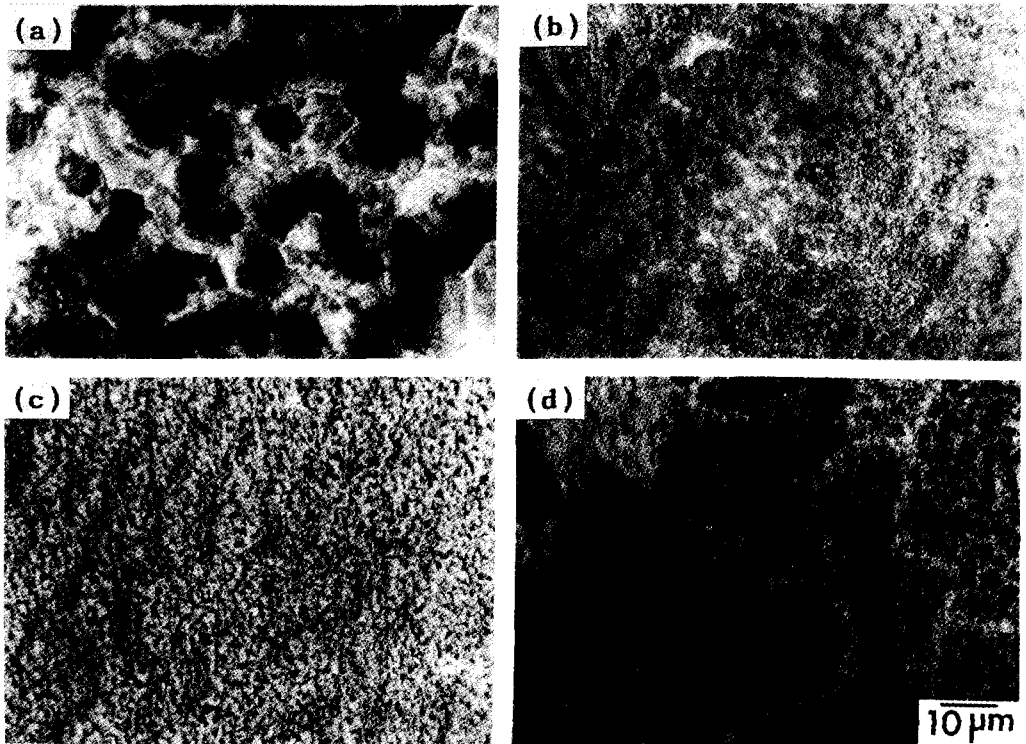


Fig. 1. Optical micrographs of powder dried from the suspensions aged at 96°C for 96 h, which was added the PVA of a concentration with (a) 0 ppm, (b) 100 ppm, (c) 500 ppm and (d) 1000 ppm.

다[8]. 본 실험의 경우에 제조된 zirconium의 농도가 0.1 M로 비교적 높기 때문에 입자간의 충돌기회가 많고, 충돌시 전기이중층에 의한 반발력보다는 입자간의 인력이 강하게 작용하여 교반이나 초음파분산에 의해서도 분리되지 않는 응집체가 형성된 것으로 생각된다.

100 ppm의 PVA를 첨가한 Fig. 2 (b)의 경우, 입자간에 비교적 양호한 분산을 보이고 있으나 몇 개의 입자들 사이에는 중첩된 형상을 보이고 있다. 이것은 PVA의 첨가량이 부족하여 흡착이 포화상태에 이르지 못하고 한 입자표면의 PVA가 다른 입자의 빈 흡착자리에 달라붙는 '연결에 의한 응집

(bridging flocculation)'이 일어났기 때문이라 여겨진다[6]. 500 ppm의 PVA를 첨가한 경우 Fig. 2의 (c)에서 보듯이, 분산상태가 매우 양호하여 인접해 있는 입자들 간에도 그 경계가 뚜렷이 분리되어 있었다. 따라서 500 ppm을 첨가한 ZrO_2 졸의 경우, 유리되어 있는 PVA의 응집체가 보이지 않으면서 (Fig. 1의 (c)) 입자간의 분산이 양호한 것으로 미루어 흡착층이 균일하게 형성된 안정한 졸인 것으로 사료되었다.

반면에 1000 ppm의 PVA를 첨가한 경우는 Fig. 2의 (d)에서와 같이 입자들이 무리(flocculation)지어 있으며, 사진의 상단에 보여지듯이 PVA의 응집체라 여겨지는 덩어리

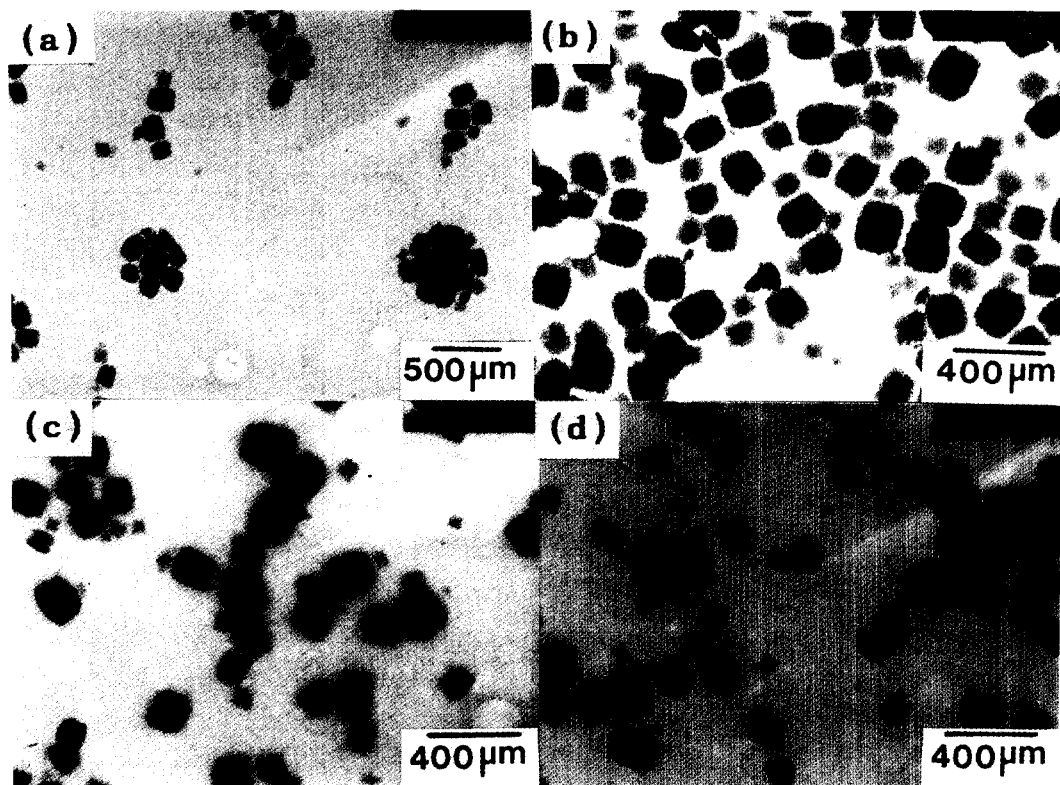


Fig. 2. Transmission electron micrographs of suspensions aged at 96 °C for 96 h, which was added the PVA of a concentration with (a) 0 ppm, (b) 100 ppm, (c) 500 ppm and (d) 1000 ppm.

들이 관찰되었다. 이러한 응집은 적정량 이상의 PVA를 첨가할 경우, 분산된 입자들 사이에 존재하던 비흡착 PVA가 전체 계의 에너지를 낮추기 위해 빠져나가면서 입자간에 약한 인력을 제공하기 때문에 생기게 된다 [9,10]. 현탁액 내 입자간 응집도의 차이는 입자의 침강속도에 영향을 끼치게 되는데 특히 입자간의 침적에 의하여 형성된 침강높이는 현탁액의 분산상태와 입자크기, 입자밀도 등에 의존하게 된다[6]. PVA 첨가량에 따른 혼합용액을 96시간 동안 합성한 현탁액 10 ml를 90일간 침적시켜 측정한 침강높이를 침강높이가 가장 큰 50 ppm PVA첨가 용액을 1로 기준으로 하여 Table 1에 나타

내었다. 50 ppm을 첨가한 경우를 제외하고는 PVA를 첨가하지 않은 경우에 비하여 첨가한 현탁액에서 침강높이가 낮았으며 분산이 가장 균질한 500 ppm PVA를 첨가한 현탁액에서 가장 낮은 높이를 나타내었다. 일반적으로 분산이 양호한 현탁액일수록 응집이 적어 독립적으로 존재하는 이차입자들이 많으며 이에따라 입자들의 침강속도는 작아지게 된다. 입자의 침강속도가 작을 경우 입자가 potential이 높은 부위에 침강될 확률은 커지게 되며 이에따라 침강체 내에서 입자들의 조밀한 배열이 가능해 침강높이는 작아지게 된다[11,12].

Table 1
Settling height of suspensions with PVA concentration

PVA concentration	0 ppm	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
Sediment relative height	0.95	1.00	0.83	0.74	0.90

3.2. PVA 첨가가 입자의 핵생성 및 입성장에 미치는 영향

혼합용액에 첨가된 PVA가 colloid 입자의 핵생성과 숙성시 입성장에 미치는 영향을 고찰하였다. Fig. 3은 PVA를 첨가하지 않은 용액과 PVA를 1000 ppm 첨가한 용액으로부터 각각 48, 96, 144시간 동안 합성한 현탁액의 입자형상 및 크기를 투과 전자현미경으로 관찰한 결과이다. PVA를 첨가하지 않은 경우에는 Fig. 3의 (a)에서 보듯이 48시간 숙성에 의하여 약 80~100 nm 크기의 판상입자들이 생성되었으며 숙성시간이 증가함에 따라 Fig. 3의 (c)와 (e)에서 보듯이 입자가 서서히 성장하여 144시간 숙성시킨 경우 약 100~150 nm의 입자크기를 나타내었다.

반면에 1000 ppm의 PVA를 첨가한 용액에서는 48시간 숙성시킬 경우 Fig. 3의 (b)에서 보듯이, 30~60 nm의 크기를 갖는 길쭉한 입자가 생성되었으며 숙성시간이 증가함에 따라 입자크기가 증가하여 144시간 숙성할 경우 PVA를 첨가하지 않은 경우와 입자크기가 비슷하였다. PVA를 첨가한 현탁액에서 입성장 속도는 PVA의 첨가량이 증가할수록 감소하였는데, 이러한 현상은 첨가된 PVA가 용액으로부터 수화 및 중합반응에 의하여 colloid 입자가 생성될 때 핵생성

을 억제하거나 물질이동에 의한 입자의 성장을 방해하기 때문인 것으로 판단되었다. 용액으로부터 제조된 colloidal ZrO_2 입자는 PVA 첨가에 관계없이 직사각형에 유사한 입자형상을 나타내었다.

합성시간에 따른 현탁액의 pH를 측정된 결과(Fig. 4), PVA의 첨가와는 관계없이 반응초기 3시간 이내에서 급격히 pH가 감소가 관찰되었으며 그 이후에는 서서히 감소하였다. 이것으로 미루어 대부분의 수화반응에 의한 colloidal ZrO_2 입자의 생성은 반응 초기에 일어나는 것을 알 수 있으며 그 이후에는 ZrO_2 입자의 핵생성이 그다지 많이 일어나지 않는 것으로 판단되었다[13].

Fig. 5는 PVA의 첨가량 및 숙성시간에 따른 무게분율의 변화를 나타낸 결과로서 무게분율은 PVA의 첨가량이 적고 숙성시간이 길수록 증가하였다. 72시간 숙성된 현탁액에서 얻은 무게분율을 보면 모든 경우에서 55% 이하의 무게분율을 나타내고 있다. 따라서 대부분의 핵생성이 반응 초기에 일어난 사실과 연관시켜 보면 Fig. 5에서 얻어진 무게분율의 변화는 핵생성에 의한 영향보다는 PVA 첨가에 따른 입성장 속도의 차이에 의하여 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 PVA를 첨가하지 않은 경우가 첨가한 경우보다 무게분율이 높게 얻어지고 PVA 첨가량이 증가할수록 무게분율이 점차 감소

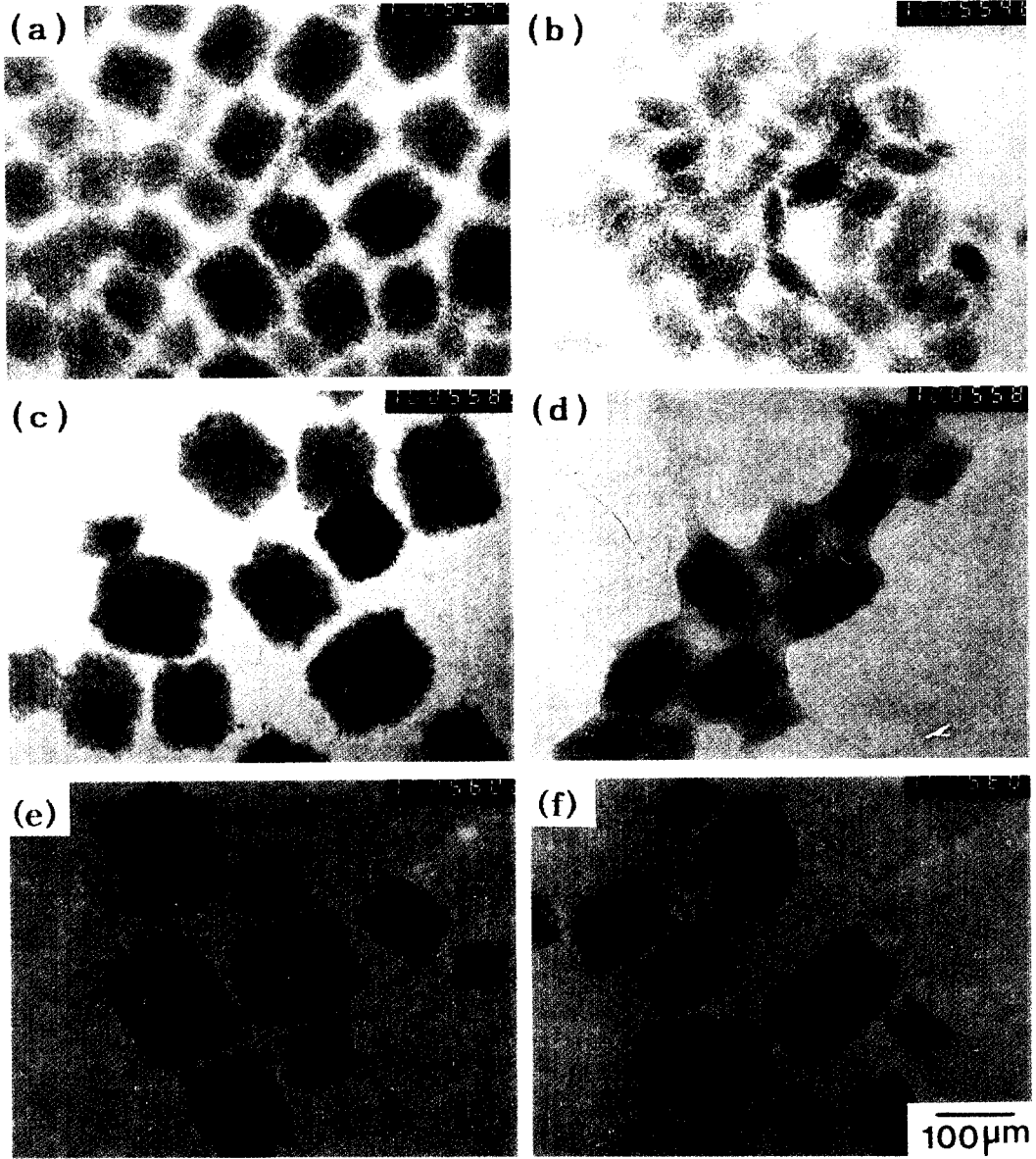


Fig. 3. Morphological development of particles in suspension with variation of aging time at 96 °C : (a) and (b) 48 h, (c) and (d) 96 h, and (e) and (f) 144 h. The suspension of (a), (c) and (e) were not contained PVA, and (b), (d) and (f) were contained 1000 ppm PVA.

하는 Fig. 5의 결과는 PVA 첨가에 의해 ZrO₂ 입자에 형성된 흡착층이 입성장을 억제 하기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 이리

한 사실은 앞서 보았던 Fig. 3의 결과에서도 확인될 수 있다. 따라서 PVA는 일차 입자들의 표면에 흡착되어 입자간의 급격한 응집을

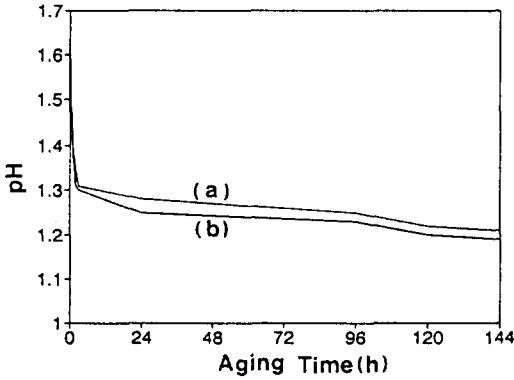


Fig. 4. Change of pH with an aging time in suspensions of (a) without PVA and (b) with an addition of 1000 ppm PVA.

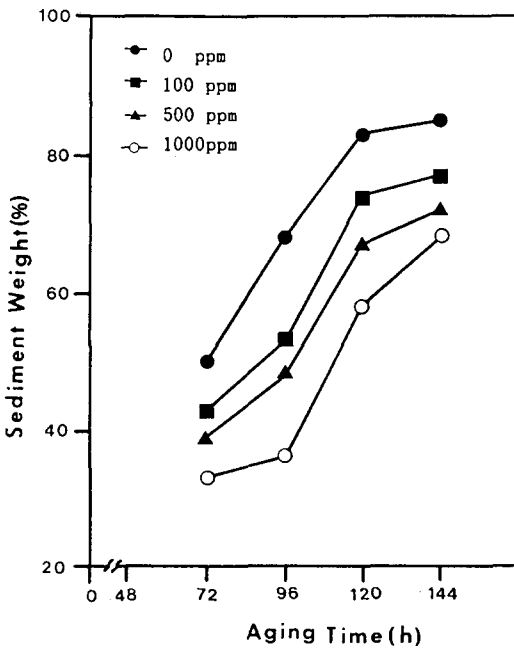


Fig. 5. Change of sediment weight with aging time and PVA concentration.

억제함으로써 이차입자로의 성장을 둔화시켜 현탁액의 분산을 높이는 것으로 사료되었다.

3.3. 분말의 특성

본 실험에서 합성한 분말의 결정화도를 알아보기 위해 110°C에서 충분히 건조시킨 후 1000°C까지 하소하여 무게변화를 측정된 결과, PVA의 첨가에 관계없이 7~8% 정도의 중량감소가 나타났다. 따라서 합성된 현탁액들의 결정화 상태는 모두 동일한 것으로 판단되었다. Fig. 6은 PVA를 첨가하지 않은 현탁액에서 얻어진 분말의 XRD 분석도로 전형적인 단사정 ZrO₂의 회절피크를 보이고 있다.

Fig. 7은 96시간 동안 합성한 현탁액을 원심분리하여 제조한 충전체(powder compact)를 각각 70°C에서 건조하여 주사 전자현미경으로 관찰한 사진으로, PVA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 7의 (a)) 200~500 nm에 이르는 응집체들과 이것들 사이의 커다란 기공으로 이루어진 불균질 충전상태를 보이고 있다.

반면에 PVA를 100 ppm, 500 ppm 첨가한 경우 충전의 균일성이 향상되어 응집체간의 기공크기가 점차 줄어들었으며(Fig. 7의 (b)와 (c)), 1000 ppm의 PVA를 첨가한 경우 국부적인 충전상태는 매우 양호하나 그 경계 부분은 입자가 쌓이지 않은 채 커다란 결함

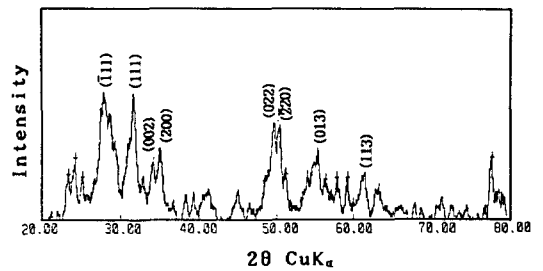


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of ZrO₂ powder aged at 96°C for 96 h without an addition of PVA.

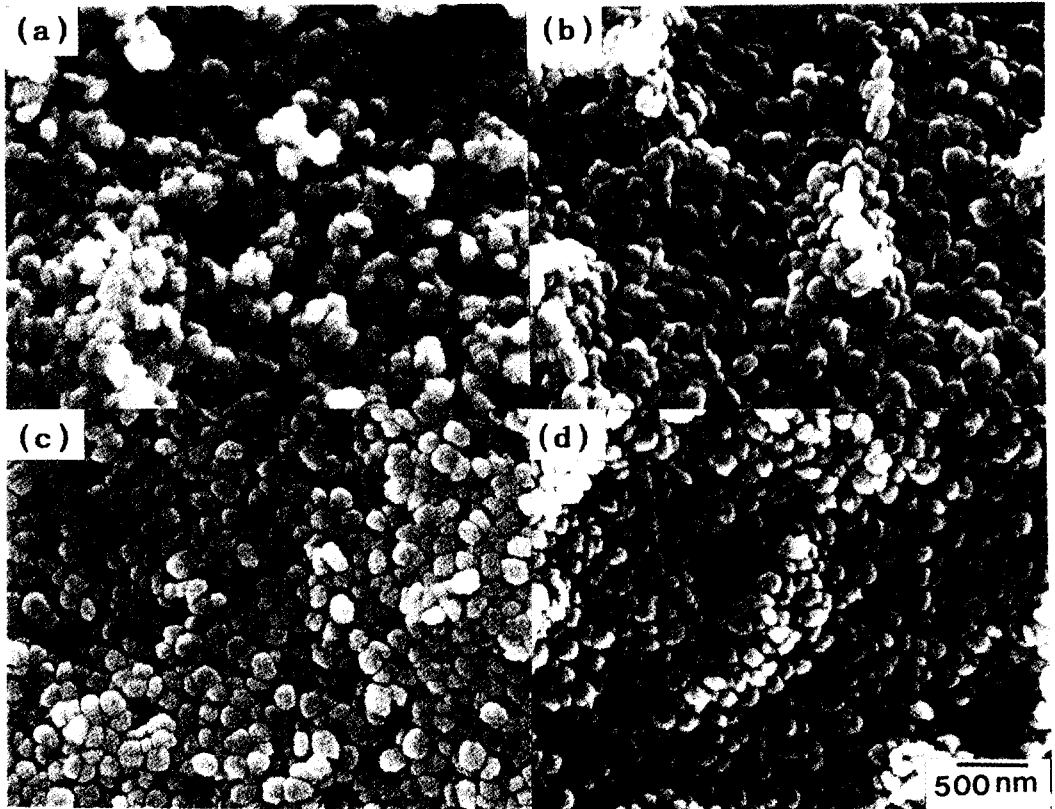


Fig. 7. Scanning electron micrographs for a particle arrangement in dried powder at 70°C prepared from the suspension aged at 96°C for 96 h with an addition of (a) 0 ppm PVA, (b) 100 ppm PVA, (c) 500 ppm PVA and (d) 1000 ppm PVA.

을 형성하고 있었다. 양호한 분산특성을 가진 현탁액으로부터 제조된 분말은 균일충진성으로 인하여 낮은 소결온도에서도 치밀한 소결체가 제조되었다[14].

4. 결 론

PVA를 첨가하여 제조한 colloidal ZrO_2 졸에 있어서 입자의 분산성 및 입성장에 미치는 PVA의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 적정량의 PVA(본 실험

의 경우 500 ppm)를 첨가하여 제조된 colloidal 졸은 균일한 흡착층의 형성으로 입자간의 응집이 효과적으로 억제되어 분산이 양호한 안정된 졸이었으며 이러한 분산성은 PVA가 ZrO_2 일차입자 표면에 흡착층을 형성하여 입성장이 억제되기 때문이었다. 가수분해에 의한 ZrO_2 의 핵생성은 수화반응 초기에 대부분 일어났으며 숙성시간에 따라 판상의 단사정상 입자가 성장하였는데 PVA의 첨가량이 증가할수록 입성장 속도 및 반응수율이 감소하였다. PVA 첨가에 의해 잘 분산된 현탁액으로부터 제조된 충전체는 입자가

고르게 배열되고 응집체간에 형성된 기공이 균질하였다.

참 고 문 헌

- [1] E. Tani et al., J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) C-181.
- [2] H. Nishizawa et al., J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 343.
- [3] R. Srinivasan et al., J. Mater. Res. 3 (1988) 787.
- [4] A. Bleier and R. M. Cannon, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986) 71.
- [5] Y. Murase et al., Yogyo-Kyokai-Shi 84 (1976) 478.
- [6] J. Cesarano and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 250.
- [7] M.M.R. Boutz et al., Better Ceramics Through Chemistry V (Ed. M.J. Hampden-Smith et al., San Francisco, Cal, 1992) p.303.
- [8] C.S. Hirtzel, Colloid Phenomena, Noyes Pub. (1985) p. 88.
- [9] P.R. Sperry et al., J. Colloid Interface Sci. 82 (1981) 62-76.
- [10] D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions (Academic Press, New York, 1983) p. 58.
- [11] S. Sumita et al., J. Am. Ceram. Soc. 74(1991) 2189.
- [12] J.H. Jean and T.A. Ring, Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986) 1574.
- [13] J.R. Fryer et al., J. Colloid Interface Sci. 34 (1970) 238.
- [14] G.D. Moon et al., Korean. J. Mater.