

솔-젤법에 의한 NASIglass의 제조

김희주 · 강은태 · 김종옥*

경상대학교 무기재료공학과

*배재대학교 무기재료공학과

(1995년 8월 2일 접수)

Preparation of NASIglass by Sol-Gel Process

Hee-Ju Kim, Eun-Tae Kang and Jong-Ock Kim*

Dept. of Inorg. Mater Eng., Gyeongsang Nat. Univ.

*Dept. of Inorg. Mater Eng., Pai Chai Univ.

(Received August 2, 1995)

요 약

출발물질로 금속알콕사이드를 사용한 솔-젤법으로 $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 와 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성의 Nasigel을 합성하였다. $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성은 피상 건조젤의 수축속도 제어에 의해 균열이 없는 투명한 피상의 건조젤로 제조할 수 있었으나, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성은 젤의 골격이 약하여 피상의 건조젤로 제조할 수 없었다. 800°C 가 넘으면 유리화가 된 젤은 결정상을 석출하였다. $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성의 경우는 NASICON 유사상, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 그리고 free Zirconia의 결정상이 석출되었으나, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성의 경우는 삼방정의 NASICON 결정상만이 석출되었다. $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성은 젤의 골격이 PO_4 사면체 그리고 $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ 사면체로 구성되어 있었으나 결정화가 되면서 $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ 사면체와 SiO_4 사면체의 골격으로 변하며, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ 조성의 젤은 PO_4 사면체와 SiO_4 사면체가 독립되어 골격을 형성하고 있었으나 결정화가 되면서 NASICON 구조의 $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ 사면체의 골격으로 변하였다. 낮은 온도에서 소결된 젤은 잔류수분을 함유하여 저온($150\sim 200^\circ\text{C}$ 까지)에서는 프로톤에 의한 이온전도를 보이며, 고온에서는 Na^+ 이온에 의한 전도만을 보였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정상의 석출이 증가하여 이온전도도가 증가하였다.

ABSTRACT

Nasigels of composition $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ have been synthesized by the sol-gel technique using metal alkoxide precursors. The monolithic dry gels of $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ with no crack have been prepared by the control of the shrinkage rate, but gels of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ were impossible to prepare without cracking. The gels treated up to 800°C led to the formation of glass but the glasses were converted to the crystalline phases at above this temperature. Crystalline phases precipitated from the $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ glass were NASICON-like phase, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, and free Zirconia. Phase that precipitated from the $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ was only rhombohedral NASICON. For $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ gels, framework of PO_4 tetrahedra and $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ tetrahedra formed at low temperature but changed to that of SiO_4 and $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ tetrahedras as it were crystallized. In the case of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ gel, framework of isolated PO_4 and SiO_4 tetrahedras formed at low temperature but changed to $\text{SiO}_4(\text{PO}_4)$ tetrahedra framework which usually formed in the NASICON crystal after crystallization at high temperature. The gels treated up to 800°C contained the residual water. The ionic conduction was attributed to the motion of proton and Na^+ ion at low (up to $150\sim 200^\circ\text{C}$) and high temperatures, respectively. As the temperature of heat treatment increased, ionic conductivity gradually increased with the extent of precipitation of crystalline phase.

Key words: Sol-Gel process, NASIglass, NASICON, Ionic conduction

1. 서 론

$\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)의 조성을 갖는 고용체 형태의 화합물인 NASICON(Na Super Ionic Conductor)은 $x=2 \pm 0.2$ 에서 β -Alumina에 필적하는 $0.1 \sim 0.2 \text{ S/cm}$ (300°C) 정도의 높은 이온 전도성을 가지며, 3차원적인 전도 기구와, 낮은 소결온도를 갖는 고체 전해질로서, Na/S 전지의 격막재료로 매우 유망한 물질이다¹⁾. 그러나 결정질 NASICON은 사용 온도인 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 사이에서 단사정 삼방정의 상전이²⁾를 일으키며 입계에 단사정 zirconia 2차상³⁾이 존재함으로써, 상전이와 관련된 전기 전도도의 변동과 팽창의 이상성에 기인된 열 충격에 의한 균열을 일으킬 가능성이 있어 전해질로서의 응용에 장애가 될 수 있다.

이러한 문제들은 결정질이 갖고 있는 입계나 상전이의 영향이 배제되며 전자 전도의 영향이 적은 유리상의 NASIGlass를 제조함으로써 해결할 수 있을 것이다.

$\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 유리는 Susman⁴⁾과 Morimoto⁵⁾의 용융법, Hoj와 Engell⁶⁾의 알콕사이드 젤로부터 유도된 분말의 용융, 그리고 Boilot⁷⁾의 솔-젤법에 의한 제조가 보고되어 있다. 용융법은 $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ 의 고온으로 인한 Na_2O 와 P_2O_5 의 휘발 때문에 바람직 하지 못하다. 반면에 솔-젤법은 동일 조성의 산화물을 혼합 용융하여 제조하는 용융법보다 반응물을 매우 낮은 온도에서 치밀하게 소결하기 때문에 고온에서 용융시 발생하는 휘발이나 결정화를 피할 수 있으며 고균질의 유리의 제조가 가능하다. 그러나 솔-젤법의 경우에 이 계의 젤이 결정화합이 없이 완전히 치밀하게 열처리될 수 있는지는 명확하게 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 금속 알콕사이드를 사용한 솔-젤법을 이용하여 $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (S1) 조성과 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (S2) 조성의 투명하고 균질한 monolithic NASIGlass를 제조할 수 있는 조건을 파악하는데 주안점을 두었다. 가수분해에 필요한 물의 양에 따른 중량 감소 및 수축 속도를 조사하여 균열이 없는 괴상의 유리를 얻을 수 있는 열처리 조건을 체계적으로 검토하고 열처리에 따른 구조적 변화를 FTIR로 조사하고자 하였다. 또한 이들 유리의 전기전도도에 관하여도 복소임피던스법을 사용하여 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제작

솔-젤법에 의한 NASIGlass의 제조는 $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$

(S1)와 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (S2) 조성을 금속 알콕사이드를 출발원료로 하여 가수분해 반응과 응축 반응을 시켜 만들었다. Sodium 메톡사이드 용액은 N_2 분위기에서 Sodium을 과량의 메탄올과 반응시켜 제조 사용하였다. Tetraethyl orthosilicate(TEOS), Zirconium Propoxide 그리고 N,N-Dimethylformamide(DMF)는 Aldrich사 제품을 사용했고, Triethyl Phosphate(TEPP)는 JANSSEN사 제품을 사용했으며 고순도 Trimethyl Phosphite(TMPP)는 Johnson Matthey사 제품을 사용했다.

실험에 사용된 조합은 Table 1과 같다. 솔을 합성하기 위해 $\text{Na}_{0.75}\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (S1) 조성의 경우, Sodium 메톡사이드 용액은 Sodium(1몰) : 메탄올(12몰) 비로 제조 하여 사용하였으며 가수분해 속도가 느린 TEOS는 TEOS(1몰) : DMF(1.5몰) : 에탄올(1.5몰) : H_2O (1몰) 비로 부분 가수분해 시켜 금속 알콕사이드들의 가수분해 속도를 근접시키고, P_2O_5 의 source인 TEPP나 TMPP는 부분 가수분해를 시키지 않았으며 가수분해속도가 빠른 Zirconium Propoxide는 가수분해 속도를 조절하기 위해 전체 용액(mixed alkoxide solution)의 1/2에 해당하는 양의 에탄올, DMF에 희석시켜 가수분해 속도를 느리게 유도하였다. 이렇게 하여 만들어진 알콕사이드 혼합용액에 가수분해의 화학양론에 필요한 총물량에 대해 1/5, 1/3, 1/2, 1씩 변화시켜 첨가하였으며, 첨가되는 물은 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올, DMF에 혼합하여 방울방울 떨어뜨려 솔을 제조하였다.

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (S2) 조성은 용액 제조시 물을 첨가하지 않아 가수분해 반응이 느리게 한 경우와 물을 첨가하여 반응이 빠르게 유도한 경우로 방법을 달리하여 제조하였다. 전자의 경우, Sodium 메톡사이드 용액에 TEOS, TEPP 혹은 TMPP, Zirconium Propoxide를 일정 시간 간격을 두어 그대로 첨가하였다. 후자의 경우, i) S1 조성의 제조방법과 같이 TEOS만 부분가수분해 시키거나, ii) TEOS와 P_2O_5 의 source를 모두 부분 가수분해시키는 두가지 방법을 사용하였다. ii)의 경우는 i)와는 혼합순서를 달리하였으며 그의 순서는 다음과 같다. TEOS와 P_2O_5 의 source는 TEOS(1몰) : 에탄올(3몰) : H_2O (1몰)비와 TMPP 혹은 TEPP(0.5몰) : 에탄올(3몰) : H_2O (1몰)비로 각각 50°C 에서 1시간 부분 가수분해 시킨후 혼합용액에 Sodium 메톡사이드를 첨가하고 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올에 희석된 Zirconium Propoxide를 혼합하여 알콕사이드 혼합용액을 만들었다. 여기에 가수분해 반응을 빠르게 하기위해 S1 조성에서와 같이 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올과 DMF 혹은 에탄올에 S1 조성에서와 같은 비율의 물을 혼합하여 첨가

Table 1. Amount of Raw Material and Chemical Composition Investigated (mol).

No.	TEOS	C ₅ H ₁₅ OP (CH ₃ O) ₃ P	Sodium metal	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	DMF	HCl	H ₂ O	Solvent
S1-1	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-2	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	1.98	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-3	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	3.29	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-4	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	4.94	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-5	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	9.88	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-6*	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-7*	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	1.98	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-8*	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	3.29	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-9*	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	4.94	C ₂ H ₅ OH, DMF
S1-10*	1	0.5	0.38	1	4.5	1.5	1.5	0	9.88	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-1	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-2	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	2.2	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-3	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-4	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	5.5	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-5	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	11	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-6*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-7*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	2.2	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-8*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-9*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	5.5	C ₂ H ₅ OH, DMF
S2-10*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	11	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-1	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-2	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	2.2	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-3	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-4	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	5.5	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-5	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	11	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-6*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	1	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-7*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	2.2	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-8*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-9*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	5.5	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-10*	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0	11	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-11	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-12	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	0	C ₂ H ₅ OH
S3-13	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	0	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH
S3-14	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH
S3-15	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	11	C ₂ H ₅ OH
S3-16	1	0.5	1.5	1	18	0	0	0	0	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-17	1	0.5	1.5	1	18	3	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH
S3-18	1	0.5	1.5	1	18	3	0	0.04	0	C ₂ H ₅ OH
S3-19	1	0.5	1.5	1	18	1.5	1.5	0.08	0	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-20	1	0.5	1.5	1	18	3	3	0	3.67	C ₂ H ₅ OH, DMF
S3-21	1	0.5	1.5	1	18	6	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH
S3-22*	1	0.5	1.5	1	18	6	0	0	11	C ₂ H ₅ OH
S3-23*	1	0.5	1.5	1	18	6	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH
S3-24*	1	0.5	1.5	1	22.5	6	0	0	3.67	C ₂ H ₅ OH
S3-25*	1	0.5	1.5	1	22.5	6	0	0	0	C ₂ H ₅ OH

*(CH₃O)₃P

하였다.

2.2. 젤의 건조 및 유리화

제조된 알콕사이드 용액을 실린더 형태의 용기에 부어 알루미늄 호일을 덮어 실온에서 숙성시켰다. 건조 과정중 균열 발생 시점과 안전한 건조 속도를 얻기 위하여 S1 조성을 가열 속도를 변화시키면서 알루미늄 호일을 덮은 경우와 덮지 않은 두 가지 경우의 무게 변화와 수축률을 측정하였다. 또한 열처리의 조건을 체계적으로 조사하고자 상온에서 약 2개월 숙성된 젤을 이용하여 ~850°C 까지 가열 조건에 따른 중량 감소 및 수축률을 측정하였다. 이로부터 얻어진 결과를 토대로 균열이 발생하지 않는 건조 속도로 건조하였으며, 유리화를 위한 열처리는 DTA, XRD 분석 결과와 가열 조건을 변화시키면서 석영유리를 통하여 균열 발생 여부를 관찰한 결과로부터 얻어진 최적의 조건으로 행하였다.

2.3. 측정 및 분석

시차열분석(DTA)은 Rigaku Thermoflex 모델을 사용하여 미 건조된 젤 분말 시편을 5°C/min의 가열 속도로 1000°C까지 가열하여 측정하였다.

X-ray diffraction(XRD)은 결정상을 동정하기 위해 상온에서 니켈을 필터로 사용하고 CuK α 선을 조사시켜 Rigaku 모델 D/max-3C를 이용하여 10°~70°까지의 범위를 측정하였다.

젤의 내부 구조 변화를 관찰하기 위하여 KBr법을 이용하여 Bruker사 IFS 66 모델의 Fourier transform infrared 분광기로 400~4000 cm⁻¹의 파수 범위에서 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 열처리 온도에 따른 젤의 기공 특성을 알아보기 위하여 MICRO MERITICS사 AUTO-PORE 9220을 이용하여 밀도, 세공경, 기공률 및 비표면적을 측정하였다.

전기적 물성은 시료의 양면에 금을 증착하여 전기적으로 차폐된 용기속에 삽입한 후 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 주파수의 함수(5 Hz-13 MHz)로 교류전기전도도를 측정하였다. 직류전기전도도는 복소임피던스의 그림으로부터 외삽하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 중합

Na_{0.75}Zr₂PSi₂O₁₂(S1) 조성의 경우 습윤젤의 표면장력을 낮추기 위해 건조제제로 DMF를 첨가함으로써 Na_{0.75}

Zr₂PSi₂O₁₂ 조성의 투명하고 균질한 솔을 얻을 수 있었다. DMF를 첨가하지 않은 경우 에탄올에 회석된 Zirconium propoxide 첨가시 솔은 우유빛을 띠었다. 또한 P₂O₅ source를 구분하여 사용했으나 그에 따른 별 다른 차이는 없었다.

Na₄Zr₂PSi₂O₁₂(S2) 조성은 물을 첨가하지 않은 느린 가수분해를 시킨 경우, 용매로 에탄올만 사용하고 대기 중의 수분으로 가수분해시켜 투명한 솔을 얻을 수 있었으나 DMF를 사용했을 때는 용액 제조시 불투명 하였다. 가수분해 반응을 빠르게 하기 위한 경우 부분 가수분해 유무에는 관계없이 제조시 투명했으나 그 이후의 물의 첨가에 따라 솔은 점차 우유빛을 나타냈다. 물을 첨가하지 않은 투명한 솔도 상온에서 젤화 되어 감에 따라 빠른 가수분해 반응을 시킨 경우와 같은 양상을 보였다.

대기 중에 오래 숙성된 젤일수록 점차 투광성을 나타내었다. 균질한 솔을 얻기 위해 부분 가수분해 시간을 달리하여 1시간이나 1일시킨 경우 외관상 별 다른 차이는 없었다. Sodium 메톡사이드 용액 제조시 메탄올 양을 달리하는데 다른 변화는 메탄올 양을 많이 한 경우 젤화시간이 약간 짧아졌을 뿐 외관상의 변화는 없었다. S2 조성의 경우 가수분해를 하지 않은 S2-12, S2-25 경우와 S2-22 시편을 제외하고는 표면에 흰색의 석출물이 생겼다. 젤의 투명도와 젤의 숙성동안의 석출물의 생성과 건조균열의 여부를 Table 2에 나타내었다. 이 석출물은 1000°C로 열처리하여 XRD 분석한 결과 Na₄Zr₂Si₃O₁₂ 결정상으로 동정되었다. 이로부터 S2 조성의 경우 금속 알콕사이드간의 가수분해속도의 조절이 어려우며, 조절이 양호하지 않으면 TEOS와 가수분해 반응이 빠른 Na와 Zr alkoxide이 중합하고 가수분해 반응이 매우 느린 P₂O₅ source인 TEPP나 TMPP가 다른 금속 alkoxide와 반응하지 못하여 인산염이 별도로 생성되는 불균질 젤이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 1로 부터 알 수 있듯이 이들 조성들은 가수분해를 위해 첨가된 물의 양이 증가함에 따라 젤화시간은 단축되었으나, P₂O₅의 source에는 관계없이 각 알콕사이드들의 가수분해시 첨가된 물량이 3.5 mol 이상 부터는 거의 일정해졌다.

3.2. 건조 및 유리화

Na_{0.75}Zr₂PSi₂O₁₂(S1) 조성을 이용하여 상온에서 숙성된 젤을 건조하는 과정에서 중량·부피 변화 속도에 의한 균열 시점을 관찰하기 위해 동일한 두시편을 한쪽은 자유 증발시키고 다른 한쪽은 증발을 억제시킨 상태에서, 승

Table 2. Appearance, Precipitation, and Crack Foramation in Gel Monoliths with Different Hydrolysis.

Sample No.	Appearance			Precipitation*	Crack formation (at 150°C)
	At gel point	After aging	150°C		
S1-1	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack
S1-2	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-3	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-4	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-5	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-6	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack
S1-7	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-8	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-9	Transparent	Transparent	Transparent	X	crack-free
S1-10	Transparent	Translucent	Translucent	X	crack-free
S2-1	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-2	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-3	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-4	Transparent	Translucent	Opaque	O	crack
S2-5	Translucent	Opaque	Opaque	O	crack
S2-6	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-7	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-8	Transparent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-9	Transparent	Translucent	Opaque	O	crack
S2-10	Translucent	Opaque	Opaque	O	crack
S2-11	Opaque	translucent	Translucent	O	crack
S2-12	Translucent	Transparent	Transparent	X	crack
S2-13	Translucent	Transparent	Transparent	O	crack
S2-14	Opaque	Translucent	Translucent	O	crack
S2-15	Very opaque	Opaque	Opaque	O	crack
S2-16	Opaque	Translucent	Opaque	O	crack
S2-17	Opaque	Translucent	Translucent	O	crack
S2-18	Opaque	Translucent	Opaque	O	crack
S2-19	Opaque	Translucent	Opaque	O	crack
S2-20	Opaque	Translucent	Opaque	O	crack
S2-21	Opaque	Translucent	Opaque	O	crack
S2-22	Translucent	Translucent	Translucent	X	crack-free
S2-23	Translucent	Transparent	Transparent	O	crack
S2-24	Translucent	Translucent	Translucent	O	crack
S2-25	Translucent	Translucent	Opaque	X	crack

*X: No Precipitation, O: Precipitation

온속도를 달리하면서 실험한 결과 건조온속도가 빠른 경우에는 느린 경우에 비해 괴상 겔에 균열을 발생시키는 크기의 응력이 발생하는 시점이 높은 온도에서 발생하고 느린 경우에는 낮은 온도에서 발생한다. 이때 대기 중에

노출시킨 경우는 수축 속도가 빨라 균열이 발생하였으나 증발을 억제시킨 경우는 균열이 발생하지 않았다. Fig. 2에서 대기 중에 노출시켜 균열이 발생한 open circle 위부분은 균열이 발생하는 영역이라 할 수 있고 증발을

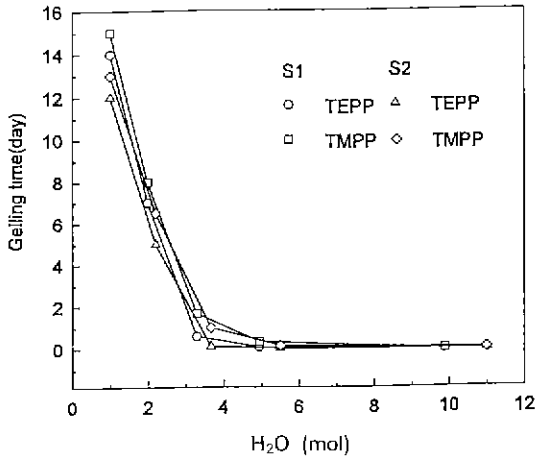


Fig. 1. Gelling times at room temperature against the water contents.

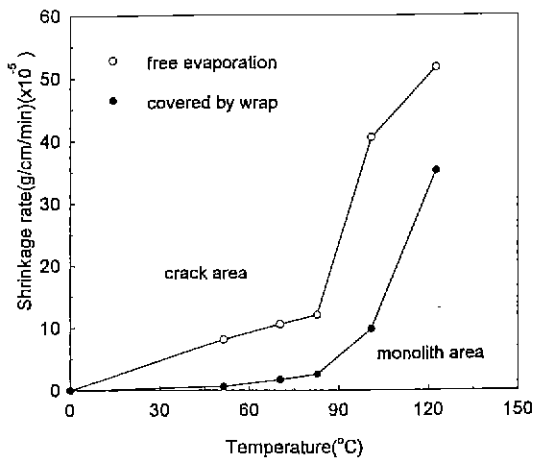


Fig. 2. Shrinkage rates vs. temperature in various drying stages for gel S1-3.

억제시켜 균열이 발생하지 않은 closed circle 아래 영역은 균열이 발생하지 않은 monolith 영역이라 간주할 수 있다. 또한 그 사이의 영역은 균열 발생이 잠재해 있는 영역이라 할 수 있다. 이 결과 150°C까지 균열 없이 투명한 건조 젤을 제조하기 위해서는 시편의 수축 속도가 monolith 영역에 속해야 함을 알 수 있었고, 이로부터 유추된 안전한 건조 속도는 ~0.1°C/min 이하임을 알 수 있었다.

열처리를 위한 가열 조건에 따른 중량 감소 및 수축율의 측정은 상온에서 숙성된 무게 감량이 30~35%인 S1 젤을 사용하여 ~150°C까지는 건조 과정 중 균열이

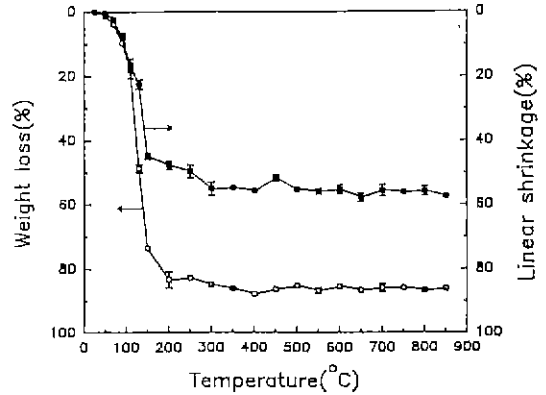


Fig. 3. Plot of weight loss (%) and linear shrinkage (%) vs. temperature for gel S1-3. (Room temperature to 150°C: heating rate 0.1°C/min. Above 150°C: heating rate 0.5°C/min.)

발생하지 않는 0.1°C/min, 그 이후 ~850°C까지는 0.5°C/min의 속도로 열처리하여 중량 감소 및 수축율을 측정하였다. Fig. 3에서와 같이 150°C 이하의 온도에서는 용매의 증발에 따라 수축도 커서 급격한 선 수축율과 중량 감소를 보이는데 150°C에서의 선 수축율은 약 45%, 중량 감소는 약 75%를 나타내었다. 건조과정 중 수축율과 중량감소가 크나, 수축율이 중량감소보다 작으므로 균열 가능성이 작음을 알 수 있다. 그 이상의 온도에서 선 수축율은 거의 평탄하게 서서히 감소하며 450°C에서 약간의 증가를 보였으며, 중량은 200°C까지 계속 감소되다가 거의 일정해짐을 관찰할 수 있었다. 그러나 온도에 따라 거의 같은 양상으로 선 수축율과 중량 감소가 변화하는 것으로 보아 이 측정을 위한 가열조건에서는 균열발생의 가능성이 작음을 알 수 있다.

반면에 S2 조성은 ~0.01°C/min의 건조 속도로 S1에 비해 10배 정도 느리게 건조하여도 건조 균열이 발생하였으며, 몇개월 실온에서 숙성시켜 골격을 강화시킨 것에서만 건조시 균열이 발생하지 않았으나, Fig. 4의 DTA 그림으로 부터 보여지듯 알칼균의 산화에 따른 피크의 유무에 관계없이 탄화물 제거 온도 영역에서 균열이 발생하였다. 이로부터 S2 조성은 S1 조성보다 골격이 약하다고 예상되며 본 실험의 방법으로는 균열이 없는 피상 유리를 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 미건조된 S1-3와 S2-22 및 S2-12젤의 DTA 그림이다. 100°C 이하에서 물리적으로 흡착된 물의 방출에 의한 흡열피크가 나타나고, S1-3 조성의 경우 300~400°C 근처에서 급속 알록사이드와 연관된 잔류 알칼균의

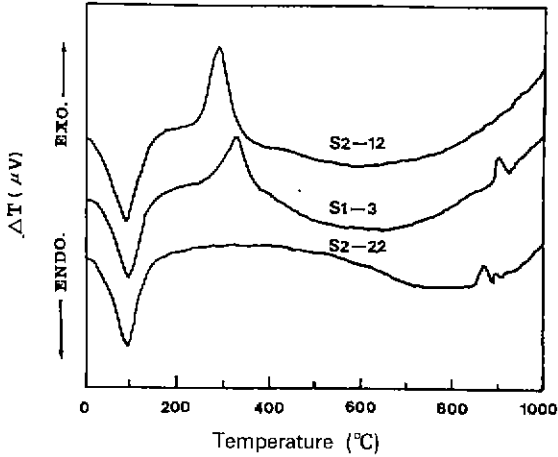


Fig. 4. The DTA curves for S1-3, S2-12 and S2-22 gels.

제거에 따른 날카로운 발열 피크⁹⁾와 850°C 근처에서 결정화에 따른 하나의 발열피크가 관찰되었다. S2 조성의 경우 가수분해에 필요한 이론량의 물이 첨가된 S2-22 조성은 알킬군의 산화에 따른 피크가 예리하지 못하고 퍼져있으며 850°C 근처에서 두개의 결정화 피크가 보여지는 반면에 물의 첨가량이 없는 S2-12 조성의 젤은 300~400°C 근처의 발열피크는 예리하게 나타나나 결정화에 의한 발열피크를 보이지 않았다.

열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과 젤이 850°C 이상 가열될 때 결정상이 관찰되었다. Fig. 5(a)에서 보여지듯 1200°C로 열처리된 S1-3 젤에는 NASICON 유사상 이외에 정방정 Zirconia와 Na₂Si₂O₅이 혼재함을 알 수 있었다. 반면에 S2-12 젤의 경우는 Fig. 5(b)에서 보여지듯 NASICON상 이외의 상은 Na₂Si₂O₅ 뿐이었다. 그러나 이론적인 가수분해에 필요한 양만큼의 물이 첨가된 S2-22 조성의 경우 Na₂Si₂O₅ 결정 피크가 나타나지 않는데 이는 솔 제조시 물이 첨가됨으로써 보다 균질한 반응이 일어남을 알 수 있다. 이때 석출된 NASICON 결정은 삼방정이었다. 이상의 실험 결과와 석영유리를 통하여 관찰된 가열속도에 따른 균열여부를 토대로 Fig. 6과 같은 경로로 열처리하였으며 열처리 과정에서 각각의 유지 시간은 잔존하는 유기물의 증발과 연소를 도모하기 위한 것이며 750°C에서는 골격 강화를 위해 10시간의 유지 시간을 두어, S1 조성의 맑고 투명한 피상의 유리를 얻을 수 있었다.

3.3. 측정 및 분석

열처리 온도에 따른 S1 시편의 기공율과 비표면적을 측정된 결과 열처리 온도가 높을수록 비표면적, Pore vo-

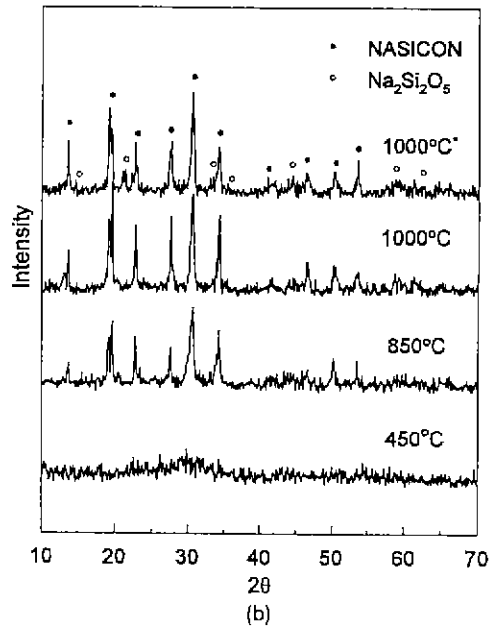
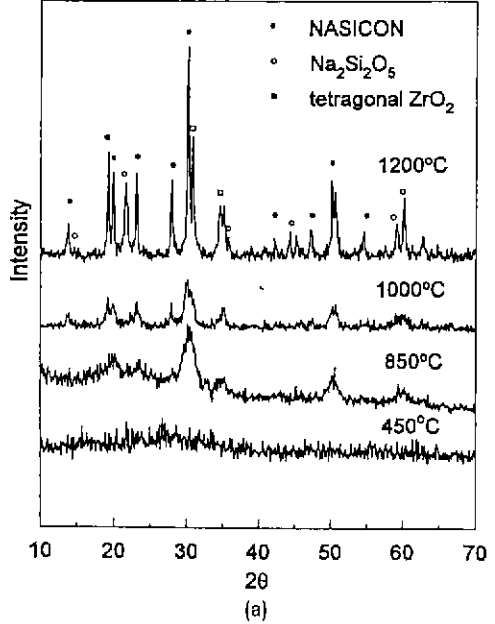


Fig. 5. (a) X-ray diffraction patterns of S1-3 gel heated at various temperatures. (b) X-ray diffraction patterns of S2-22 gel heated at various temperatures. The symbol, * represents the S2-12 sample.

lume, 기공율, 기공 크기는 감소했으며 Bulk density는 증가했다. 겔보기밀도는 450°C의 열처리에서 감소를 보이다가 다시 증가했는데 이는 유기물 방출에 의한 폐

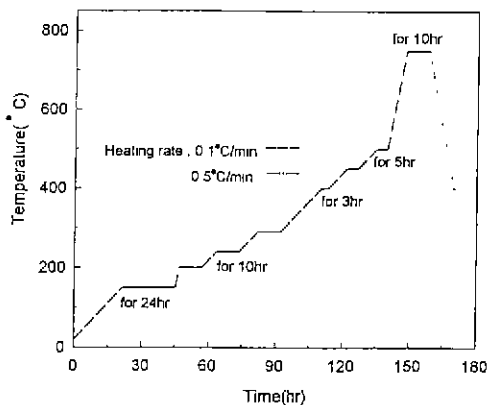


Fig. 6. Heating schedule of the sintering process for conversion of the gel into the gel-derived glass.

기공의 증가에 의해 밀도의 감소를 나타내다가 온도가 상승함에 따라 폐기공이 감소하여 밀도가 증가한 때문인

Table 3. Some Properties of S1-3 Gel Heated at Different Temperatures.

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	P.V (cm ³ /g)	PORO-SITY (%)	M.P.D (Å)	B.D (g/cm ³)	A.D (g/cm ³)
150	349	0.279	39	92	1.4	2.29
450	212	0.042	8.4	54	2.01	2.2
750	91	0.037	8.3	41	2.24	2.44

S.S.A: Specific Surface Area, P.V: Pore volume, M.P.D: Median Pore Diameter, B.D: Bulk Density, A.D: Apparent Density

것으로 생각된다(Table 3). 그러나 결정화가 일어나지 않는 온도까지의 열처리로는 완전히 기공이 제거되지 않았다.

Fig. 7(a)와 (b)는 S1, S2 조성 젤의 내부 구조 관찰하기 위한 FTIR 스펙트럼이다. 이들 스펙트럼은 조성과

Table 4. Infrared Absorption Frequencies (in cm⁻¹) for Reference Materials.

SiO ₂ glass ¹¹⁾		P ₂ O ₅ glass ¹²⁾		Na ₂ O·2SiO ₂ glass ¹³⁾		SiP ₂ O ₇ glass ¹⁴⁾		NASICON ¹⁰⁾	
IR	Assignment	IR	Assignment	IR	Assignment	IR	Assignment	IR	Assignment
1180	(Si-O) _s	1285	(P=O) _s			1331	(P=O) _s	1170	
1100	(Si-O-Si) _s			1050	(Si-O-Si) _s	1100	(P-O) _s of P-O-P and Si-O-P	1145	νPO ₄
		1150				1040	(Si-O) _s of Si-O-Si and Si-O-P	1030	
		950	(P-O-P) _s				bending of P-O-P, Si-O-P and O-P-O	1005	
950	(Si-O ⁻) _s	780		950	(Si-O ⁻) _s	794		933	νSiO ₄
800	Ring groups							900	
		650	(P=O) _b	760	(Si-O-Si) _s			750	
		475	(O-P-O) _b					630	ν ₄ (XO ₄)
550	(O-Si-O ⁻) _b			600	doubly degenerated bending	487	(O-P-O) _b	602	
				470	triply degenerated bending			572	
460	(O-Si-O) _b					453	combination of (Si-O-P) _b and (Si-O-Si) _b	540	ν ₂ (XO _i)
								505	
								408	

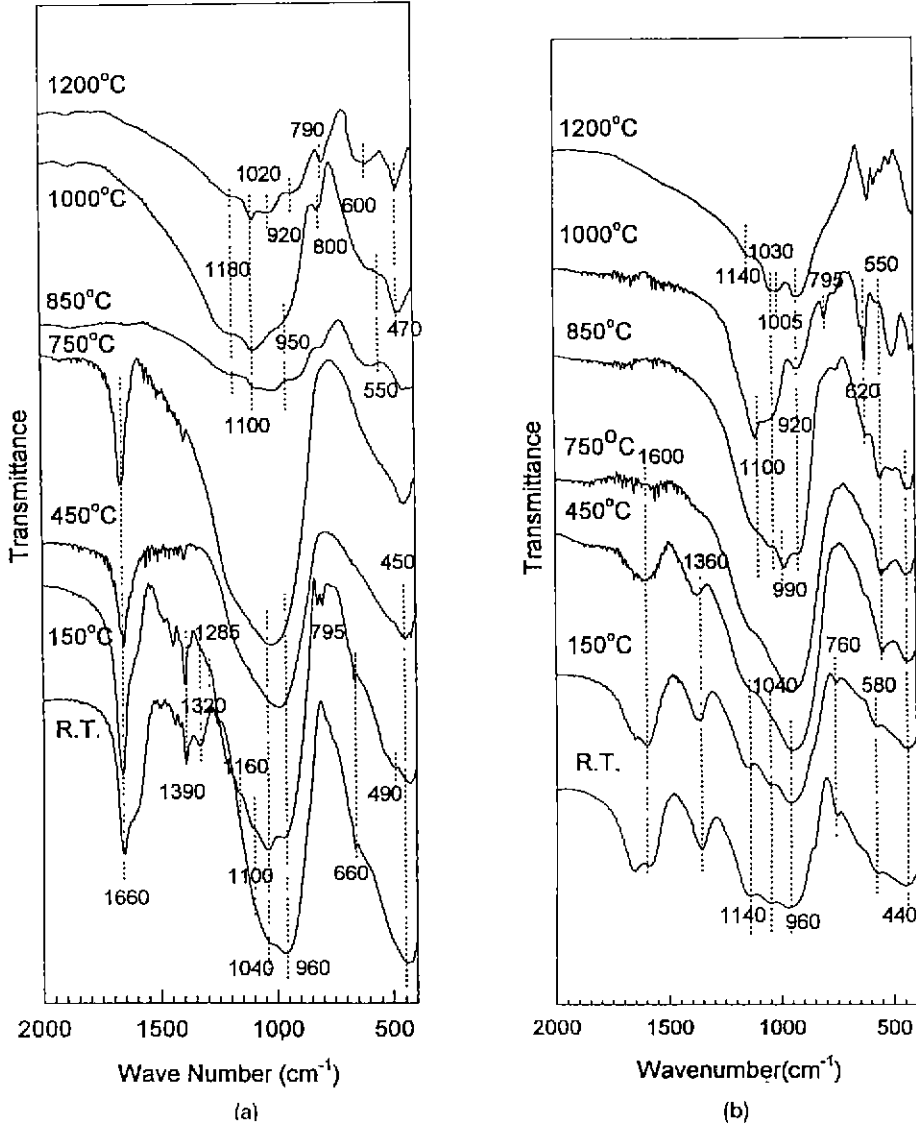


Fig. 7. (a) FTIR spectra of S1-3 gel heated up to 1200°C.
 (b) FTIR spectra of S2-22 gel heated up to 1200°C.

XRD의 결과로부터 선정된 NASICON¹⁰⁾, SiO₂¹¹⁾, P₂O₅¹²⁾, Na₂O₂·2SiO₂¹³⁾, 및 SiP₂O₇¹⁴⁾ 유리의 IR assignment를 나타낸 Table 4로 부터 다음과 같이 설명할 수 있다. 800~1200 cm⁻¹의 사면체 신축진동영역과 400~650 cm⁻¹의 사면체 굽힘진동영역의 1640 cm⁻¹ 부근은 H₂O 변형 모드, 1360 cm⁻¹ 부근은 C-H band 진동에 의한 것이다. 이들 흡수는 열처리온도가 증가함에 따라 사라지며, 특히 유기물의 제거는 450°C 부근에서 완료됨을 알 수 있다. 상온에서 숙성된 S1 젤의 900~1200 cm⁻¹ 부

근의 흡수대는 deconvolution이 가능하도록 예리하지는 않았다. 이 스펙트럼은 SiP₂O₇ 유리의 흡수, SiO₂ 그리고 P₂O₅의 흡수가 중첩되어 있는 양상으로 150°C로 건조되면서 이들 흡수피크들이 분명하게 보여진다. 이로 부터 이 젤은 고립된 SiO₄와 PO₄ 사면체 그리고 SiO₄(PO₄)의 골격으로 구성되어 있다고 예상된다. 온도가 증가함에 따라 가장 낮은 960 cm⁻¹은 높은 파수쪽으로 이동하였다. 800°C 이후의 열처리에 의해 900~1200 cm⁻¹ 부근의 넓은 흡수대는 결정화에 기인하여 흡수대가 분리되기

시작하여 비정질 SiO₂에서 보여지는 흡수대가 나타나며, 1000°C에서는 이의 흡수피크만이 보여진다. 1200°C에서는 NASICON의 흡수와 비정질 SiO₂의 흡수가 혼합되어 보여진다. 또한 600 cm⁻¹ 영역의 흡수대가 넓어지고 뚜렷해졌다. 이는 솔젤법에 의해 제조된 ZrO₂-SiO₂ 유리에서 석출되는 정방정의 Zirconia상에 의해 나타난다고 알려진 600 cm⁻¹의 흡수¹⁵⁾와 비정질 SiO₂에서의 550 cm⁻¹의 흡수가 중첩되어 나타난 것으로 생각된다. 이는 XRD로 부터 동정된 석출 결정상과 잘 일치한다. 따라서 결정화물은 대부분의 골격이 SiO₄(PO₄) 사면체와 SiO₄ 사면체의 골격으로 되어 있음을 알 수 있다.

NASICON 조성에 해당하는 S2 조성의 경우는 인산의 전형적인 특징인 1150과 950 cm⁻¹ 부근에서의 흡수피크와 Na₂O₂SiO₂ 겔에서 보여지는 1050 cm⁻¹의 Si-O-Si 신축진동을 보이는 것으로 보아 이 겔이 PO₄ 사면체와 SiO₄ 사면체로 골격을 형성하고 있음을 알 수 있다. IR 분석에 사용된 S2겔(S2-22)은 DTA의 그림에서 보여지듯 유기물의 탄화반응이 서서히 일어난 까닭에 1360 cm⁻¹ 부근의 C-H band는 750°C에서 사라졌다. 열처리온도가 증가하여 결정화가 일어나면서 900~1200 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 850°C에서 NASICON과 유사한 피크로 분리되기 시작하나 1000°C에서 1100 cm⁻¹의 비정질 SiO₂의 Si-O-Si 신축진동이 가장 강한 것으로 보아 이 온도까지로 완전히 NASICON으로 결정화가 되지 못했음을 의미한다. 반면에 1200°C에서는 전형적인 NASICON 결정의 스펙트럼을 나타내고 있다.

이로 부터 S1 조성의 건조겔은 Si-O-P의 결합이 존재하여 골격이 강하나, S2의 건조겔은 이런 결합이 존재하지 못하고 PO₄ 사면체와 SiO₄ 사면체가 고립되어 존재함으로써 S1보다 약한 골격으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 반면에 열처리가 진행됨에 따른 골격의 변화도 S1조성은 SiO₄(PO₄) 사면체와 SiO₄ 사면체의 골격으로 되어 가는데 반하여 S2 조성의 경우는 NASICON 구조의 SiO₄(PO₄) 사면체의 골격으로 되어 감을 알 수 있다.

S1겔의 경우에 상온에서의 전기전도도는 ~6.3×10⁻⁶ S/cm이었으나 750°C로 열처리된 유리의 경우에는 ~2.3×10⁻⁴ S/cm으로 β-alumina에 필적하는 전도도를 보였다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 저온영역에서는 전기전도도는 낮아지나 고온에서의 높아지고 있다. 이는 잔류 수분과 밀접한 관계가 있음을 보여준다. 전기전도도의 온도 의존성은 수분의 함유 여부에 따라 Fig. 8에서 보이듯 (a) 750°C와 (b) 800°C로 열처리한 경우 80°C까지는 증가하나 그 이상의 온도에서는 감소하고 이후

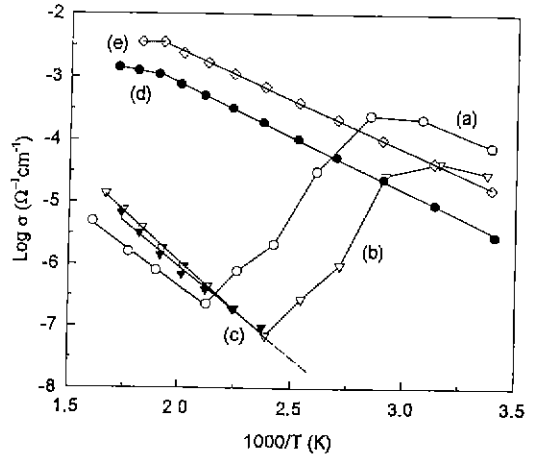


Fig. 8. Plot of log vs. 1/T for S1-3 glasses. The alphabetic symbols represent the heat-treated temperature; (a) 750°C, (b) and (c) 800°C, (d) 800°C, and (e) 1000°C. The symbol, ▼ represents the values measured on cooling for (b) sample.

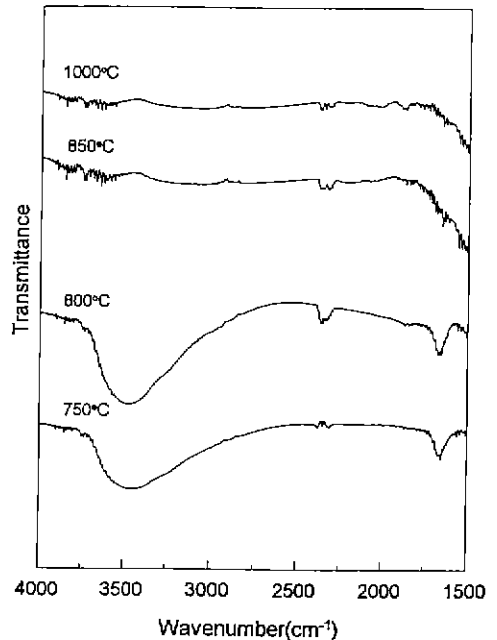


Fig. 9. FTIR spectra of samples used to measure the electrical conductivity.

150~200°C에서 다시 증가하지만 850°C로 열처리된 시편의 경우(d)와 1000°C로 열처리하여 결정화된 (e)의 경우는 이런 양상을 보이지 않고 일반적인 온도 의존성을

보인다. Fig. 9의 FTIR 스펙트럼에서 보이듯 열처리 온도가 800°C 이하의 시편에서는 3400과 1640 cm⁻¹에서의 H₂O 흡수가 나타나나 그 이상의 온도에서는 나타나지 않아 시편내 수분을 함유하지 않음을 알 수 있다. 또한 750°C와 800°C로 열처리된 시편의 경우 기공이 존재하여 저온에서의 전도도 증가 영역은 기공에 남아 있는 수분의 영향으로 프론트론에 의한 열적 활성화에 의한 것이며 전도도가 감소하는 영역은 시편 내에 함유된 수분의 휘발에 의해 이동 가능한 proton이 감소한 때문이라고 판단할 수 있다. 반면에 승온 측정하여 수분이 제거된 800°C 시편을 감온 측정할 경우 (c) 고온에서의 전도도는 승온과 감온시에 거의 일치하나 저온에서는 일치하지 않아 이 사실을 뒷받침한다. 이로부터 수분이 존재하지 않은 시편의 경우는 proton에 의한 전도 없이 Na⁺ 이온만에 의한 전도가 일어남을 알 수 있으며 수분이 존재하는 상온에서의 주된 전도는 proton에 의한 것임을 유추할 수 있다. 850°C로 열처리하여 결정화된 시편의 경우는 상온에서의 전도도는 750°C 시편의 전도도보다 낮으나 온도가 증가함에 따라 선형적으로 지속적인 증가를 보이며 다른 시편들에 비해 훨씬 높은 전도도를 나타냈다. 또한 1000°C 시편의 경우는 전도도가 850°C로 열처리된 시편보다 더 높은 전도도를 보여 결정화에 따라 전도도가 향상됨을 알 수 있었다. 이로부터 이들 계에서는 유리와 같은 개방구조보다 NASICON과 같은 tunnel 구조¹⁶⁾를 갖는 경우가 전기전도도가 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

솔-겔법을 이용한 NASIGlass의 제조에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na_{0.75}Zr₂PSi₂O₁₂(S1) 조성의 경우 알콕사이드를 출발 원료로하여 가수분해 속도를 근접시키고 건조제어제로 DMF를 첨가함으로써 투명한 솔을 제조할 수 있었다. 균열이 없는 건조 겔을 제조할 수 있는 안전한 건조승온속도는 0.1°C/min이었다. 유리상에서는 기공이 잔존했으며, 800°C 이상의 온도에서는 NASICON 유사상, Na₂Si₂O₅ 그리고 free Zirconia가 결정상으로 석출하였다.
2. Na₂Zr₂PSi₂O₁₂(S2) 조성의 경우는 겔의 골격이 약하여 괴상의 유리로 제조하기는 어려웠으나, 겔의 소결에 의해 상온에서 삼방정인 NASICON 결정상으로 제조할 수 있었다.
3. Na_{0.75}Zr₂PSi₂O₁₂(S1) 조성은 겔의 골격이 PO₄ 사면체 그리고 SiO₄(PO₄) 사면체로 구성되어 있었으나 결정화가

되면서 SiO₄(PO₄) 사면체와 SiO₄ 사면체의 골격으로 변하며, Na₃Zr₂PSi₂O₁₂(S2) 조성의 겔은 PO₄ 사면체와 SiO₄ 사면체가 독립되어 골격을 형성하고 있었으나 결정화가 되면서 NASICON 구조의 SiO₄(PO₄) 사면체의 골격으로 변함을 알 수 있었다.

4. 800°C 이하에서 열처리된 경우에는 잔존수분에 의해 저온에서 프론트론에 의한 전도도를 보이나 고온에서는 Na⁺ 이온에 의한 전도를 나타내었다. 850°C로 열처리된 시편은 거의 수분을 함유하고 있지 않아 Na⁺ 이온에 의한 전도만을 보이며 결정화에 따른 전도도의 증가를 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호 : 92-23-00-03)중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. G. Collin and J.P. Boilot, "Nasicon Materials," pp. 227-264 in *Superionic Solids and Solid Electrolytes Recent Trends*, Edited by A.L. Laskar and S. Chandra Academic Press Inc., San Diego, CA, 1989.
2. J.P. Boilot, J.P. Salanie, G. Desplanches and D. Le Potier, "Phase Transformation in Na_{1+x}Si_xZr₂P_{1-x}O₁₂," *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1469-1477 (1979).
3. R.S. Gordon, G.R. Miller, B.J. McEntire, E.D. Beck and J.R. Rasmussen, "Fabrication and Characterization of Nasicon Electrolytes," *Solid State Ionics*, **3/4**, 243-248 (1981).
4. S. Susman, C.J. Delbecq and J.A. McMillan, "Nasiglas: A new Vitreous Electrolyte," *Solid State Ionics*, **9/10**, 667-674 (1983).
5. S. Morimoto, "Ionic Conductivity of Na₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂ System Glass Ceramic," *일본요업협회지*, **97**(10), 1097-1103 (1989).
6. J.W. Hoj and J. Engell, "Super-Conducting Glass in the System Na₂O-ZrO₂-SiO₂-P₂O₅," pp. 121-126 in *Solid State Ionics International Conference on Advanced Materials-ICAM91*, Edited by M. Balkanski, T. Takahashi and H.L. Tuller, Elsevier Pub. Co., New York, 1992.
7. J.P. Boilot, Ph. Colomban and N. Blanchard, "Formation of Superionic Gels and Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization," *Solid State Ionics*, **9/10**, 639-644 (1983).
8. J.P. Boilot, Ph. Colomban and G. Collin, "NASICON:

- Amorphous to Crystalline Compounds." *Solid State Ionics*, **18/19**, 974-980 (1986).
9. C.J. Brinker and S.P. Mukherjee, "Conversion of Monolithic Gels to Glasses in a Multicomponent Silicate Glass System," *J. Mat. Sci.*, **16**, 1980-1988 (1981).
 10. Ph. Colomban, "Orientational Disorder, Glass/Crystal Transition and Superionic Conductivity in NASICON," *J. Solid State Ionics*, **21**, 97-115 (1986).
 11. M. Decottingnies, J. Phalippou and J. Zarzycki, "Synthesis of Glasses by Hot-Pressing of Gels," *J. Mat. Sci.*, **13**, 2605-2618 (1978).
 12. J. Wong, "Vibrational Spectra of Vapor-Deposited Binary Phosphosilicate Glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **20**, 83-100 (1976).
 13. J.W. Park and H. Chen, "An Infrared Study of Crystallization in Sodium-Disilicate Glasses Containing Iron Oxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 515-525 (1980).
 14. I.N. Chakraborty and R.A. Condrate, Sr, "The Vibrational Spectra of Glasses in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ System with a 1 : 1 $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ Molar Ratio," *Phy. Chem. Glasses*, **26**(3), 68-73 (1985).
 15. S.W. Lee and R.A. Condrate Sr, "The Infrared and Raman Spectra of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses Prepared by a Sol-Gel Process," *J. Mat. Sci.*, **23**, 2951-2959 (1988).
 16. H. Y-P. Hong, "Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173-182 (1976).