

기액반응법을 이용한 구형 지르코니아 미분체 제조시 pH의 영향

김창현 · 이대희* · 이창섭** · 이병교*

가야대학교 공학부 세라믹공학과

*경북대학교 무기재료공학과

**계명대학교 화학과

(1997년 7월 1일 접수)

Effect of pH on the Preparation of Spherical Fine Zirconia Powders Using Gas-Liquid Phase Reaction

Chang-Hyun Kim, Dae-Hee Lee*, Chang-Seop Ri** and Byung-Kyo Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Kaya Univ.

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.

**Dept. of Chem., Keimyung Univ.

(Received July 1, 1997)

요 약

pH를 증가시켜 기-액 계면에서 과포화된 지르코늄이온의 침전을 유도하기 위하여 지르코늄 용액속으로 암모니아 가스를 불어넣으면서 침전물과 하소분체의 입자크기와 형상에 미치는 pH의 영향을 고찰하였다. 지르코늄 용액의 pH가 4.5일 때 침전물은 98.7%의 최대수율을 나타내었으며, pH가 4.5 이상에서는 수율이 일정하게 유지되었다. 침전물과 하소분체는 pH 5.5 이상에서 심하게 응집하여 큰 응집체를 형성하였으며, pH가 4.5에서 일차입자의 응집 현상이 거의 관찰되지 않는 구형의 지르코니아 미분체를 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Ammonia gas was blown into the solution of zirconium ion to induce precipitation of supersaturated zirconium ion at gas-liquid interface with increase in pH. The influence of pH on the shape and particle size of precipitate and calcined powders has been investigated. At pH 4.5 of zirconium solution, maximum yield of 98.7% was obtained. Above pH 4.5, there was no more increase of yield. Above pH 5.5, large aggregates consisting of primary particles were observed in precipitate and calcined powders. At pH 4.5, almost aggregate-free fine spherical zirconia powders were obtained.

Key words : Gas-liquid phase reaction, Interface, Precipitate, Aggregate

1. 서 론

전통적인 세라믹스 분체 합성법인 고상 반응법이 갖고 있는 여러 가지 단점들 (① 화학적 조성 제어의 한계, ② 화학적 균질성의 한계, ③ 상대적으로 굵은 입자, ④ poor packing에 따른 성형체의 많은 기공) 중에서도 가장 큰 문제점 중의 하나는 원료 성분의 혼합이 원료 분체의 입자 크기 이하로는 되지 않는 데 있다. 이에 반해 액상 반응법은 원료 성분의 혼합이 대부분 액체 상태의 용매 혹은 분산매 속에서 이온 또는 colloid 입자 형태로 이루어지므로 최초의 mixing scale이 원자나 분자 scale로 이루어지게 되어 화학적 조성의 균일성을 얻을

수 있고^{1,7)}, 입자의 크기나 형상, 입도분포 등을 제어할 수 있을 뿐만 아니라 확산 거리가 짧아져 하소나 소결 시 반응 온도를 낮추고 반응 시간을 줄일 수 있는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다.^{8,9)} 현재까지 세라믹스 분체 제조를 위해 개발된 액상 반응법으로는 sol-gel process^{10,11)}, 수열합성법, spray-roasting, 침전법¹²⁻¹⁷⁾ 등이 있으며 특히 침전법은 비교적 방법이 간단하고 비용이 저렴하며 수율이 높기 때문에 많이 연구 되어져 오고 있다.

그러나 대부분의 침전반응은 침전반응 유도과정이 적하 또는 분무된 액적의 계면에서 액상-액상 계면반응을 통해 진행되므로, 침전반응시 반응에 참여하는 금속 양이온들의 수가 많고 국부적인 반응계의 크기가 균일하지

않기 때문에 핵생성 및 핵성장 속도 제어를 통한 미세하고 균일한 침전입자의 제조에는 많은 문제가 있다.¹⁸⁾

본 연구는 암모니아수에 질소를 불어넣어 생성된 암모니아 기체를 지르코늄 용액의 액상내로 유입하여 지르코늄용액의 pH를 증가시키고, 기-액 계면을 통해 과포화된 지르코늄이온이 침전핵으로 석출되도록 하는 기액 반응법에 의하여 수산화지르코늄을 생성하고 이를 열처리한 후 지르코니아 미분체를 합성하고자 하였다. 기액반응법에서는 기상과 액상의 계면에서 침전반응이 생기므로 국부적인 반응계의 크기를 균일하게 조절할 수 있어 단분산된 구형 미분체 제조가 가능할 것으로 사료된다.

본 실험에서는 암모니아가스의 carrier gas로 사용되는 질소가스의 유량을 일정하게 두고 액상의 pH를 변화시켜 pH 변화에 따른 침전입자와 합성분체의 형상 및 크기변화를 관찰하여 기액반응법에 의한 최적의 지르코니아 미분체 합성조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 염화지르코늄(Zirconum(IV)chloride, ZrCl₄, Aldrich Chemical, 99.5%)과 암모니아수(덕산화학)를 사용하였다. 침전물 및 분체의 형상과 크기를 TEM(Transmission Electron Microscopy, 투과전자현미경, HITACHI H-7100), SEM(Scanning Electron Microscopy, 주사전자현미경, JEOL, JSM-5400) 그리고 PSA(Particle Size Analysis, 원심침강형 입도분석기, SA-CP3, SHIMADZU)로 관찰하였고, 용액의 pH는 pH meter(SUNTEX TS-1)로 측정하였다. 열분석은 TG/DTA(RIGAKU, TG8110)로, FT-IR(MATISON, GALAXY 6030E), XRD(MAC, M03XHF)로 분석하였다.

실험과정을 Fig. 1의 실험장치도 및 Fig. 2의 실험공정도도 나타내었으며 구체적인 실험과정은 다음과 같다. 0.1 M ZrCl₄ 용액내에 pH meter를 장치하였다. 질소가스를 암모니아수에 불어 넣어 암모니아 가스를 생성한 후 0.1 M의 ZrCl₄ 용액에 주입시켜 pH 2.5, 3, 4, 4.5,

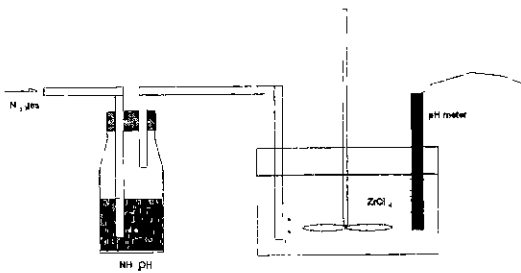


Fig. 1. Schematics of experimental apparatus.

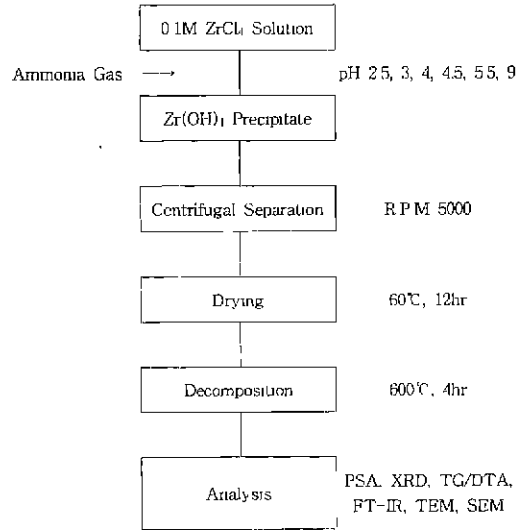


Fig 2. Flowchart of zirconia powder synthesis.

5.5, 9에서 침전물을 얻었다. 각 pH에 따라 얻어진 침전 용액을 5000 rpm으로 15분간 원심분리 시켜 침전물을 얻었다. 각 pH에 따른 침전물의 형상 및 크기를 TEM과 원심침강형 입도분석기(PSA)로 측정하였다. FT-IR과 XRD로 물성을 조사하였다. 각 pH에 따른 침전물을 60°C에서 12시간 건조시킨 후 건조된 침전물을 TG/DTA로 열분석하여 열분해 온도를 정하고 600°C에서 4시간 유기물 분해를 한 후 지르코니아 분체를 얻었다. 유기물 분해를 한 후 얻어진 지르코니아 분체를 PSA, SEM, FT-IR, XRD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 각 pH 조건에서 얻어진 침전물의 수율을 나타낸 그림이다. 수산화지르코늄의 침전영역인 pH 2 이상에서 침전반응이 시작하여 pH가 증가함에 따라 수율이 증가하다가 pH 4.5에서 최대수율인 98.7% 나타내었으며, pH 4.5 이상에서는 수율이 거의 일정하게 유지되었다.

Fig. 4는 0.1 M ZrCl₄ 용액의 pH를 변화시켜 얻어진 침전물의 형상 및 크기를 TEM(Transmission Electron Microscopy)으로 관찰한 사진이다. 낮은 pH 영역에는 미세하고 균일한 침전입자(20 nm)들이 합성되었고, pH 5.5 이상에서 얻어진 침전물에서는 미세한 일차입자가 구분 안되는 큰 응집입자들이 관찰된다. 이는 낮은 pH 영역에서 생성된 미세한 일차입자들이 pH가 증가함에 따라 미반응 지르코늄 이온들의 이질핵생성 자리로 작용하거나 입자들간의 응집 및 합체로 인하여 미

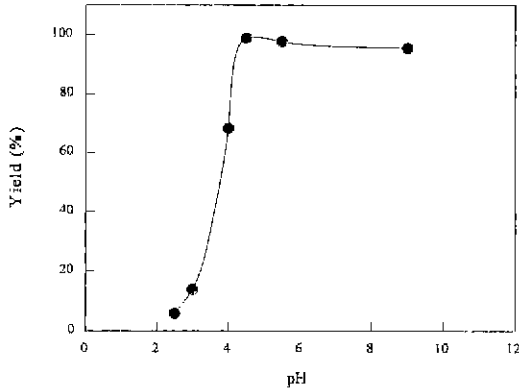


Fig. 3. Yield of the precipitate.

세한 일차입자가 구분 안되는 큰 침전입자들이 생성된 것으로 생각된다. a), b), c) 그리고 d)는 각각 pH 2.5, 3, 4, 4.5에서 얻어진 침전물 사진으로 거의 응집현상이 없는 균일한 20 nm 정도의 크기를 갖는 일차입자가 관찰되고 e)와 f)는 pH 5.5 이상에서 응집이 활발히 이루어진 상당히 큰 응집체를 관찰할 수 있다.

Fig. 5은 각 pH 조건에서 얻어진 침전물을 원심침강형 입도분석기를 사용하여 분석한 결과를 누적개수분포로 나타낸 것이다. pH 4.5 이하의 침전영역에서는 침전입자 개수의 90% 이상이 100 nm 이하의 크기를 갖고 있으며, pH 5.5와 9에서도 역시 90% 이상이 110 nm 이하의 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. pH 5.5 이상의 침전조건에서 침전입자의 크기증가는 Fig. 4의 TEM 사진 결과와 같이 일차입자들의 응집으로 생긴 응집입자의 크기로 생각된다. pH가 증가함에 따라 침전물의 mass

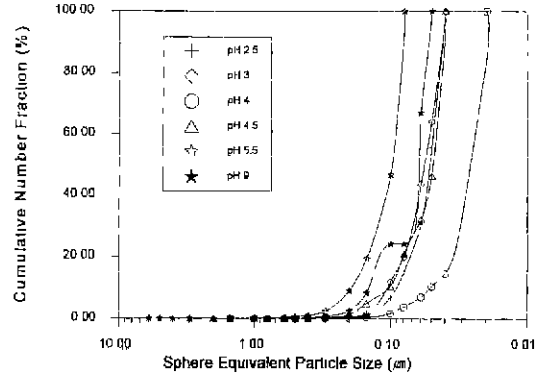


Fig. 5. Particle size distribution of the precipitate with variation of pH.

fraction 중간값(median diameter)은 80 nm, 110 nm, 140 nm, 250 nm, 760 nm 그리고 970 nm로 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 pH 4.5 조건에서 얻어진 침전물을 열분석(TG/DTA)한 결과이다. 중량감소는 26.54%가 일어났으며 중량감소의 90% 이상이 600°C 이하의 온도에서 발생함을 알 수 있다. 또한 DTA 패턴상에서 보면 295°C 부근의 폭이 넓은 흡열피크와 463°C 부근의 좁은 발열피크가 나타나고 있으며 대부분이 이 흡열 및 발열 피크가 나타나는 온도 구간에서 중량감소가 일어나고 있음을 알 수 있다. 295°C 부근의 흡열피크는 침전반응의 부산물로 얻어진 염화암모늄의 분해반응에 의한 것으로 추정되며 463°C와 540°C 부근의 발열피크는 침전물로 얻어진 수산화지르코늄과 지르코늄-염화암모늄염의 열분해 과정에서 수소이온의 산화반응에 따른 발열반응

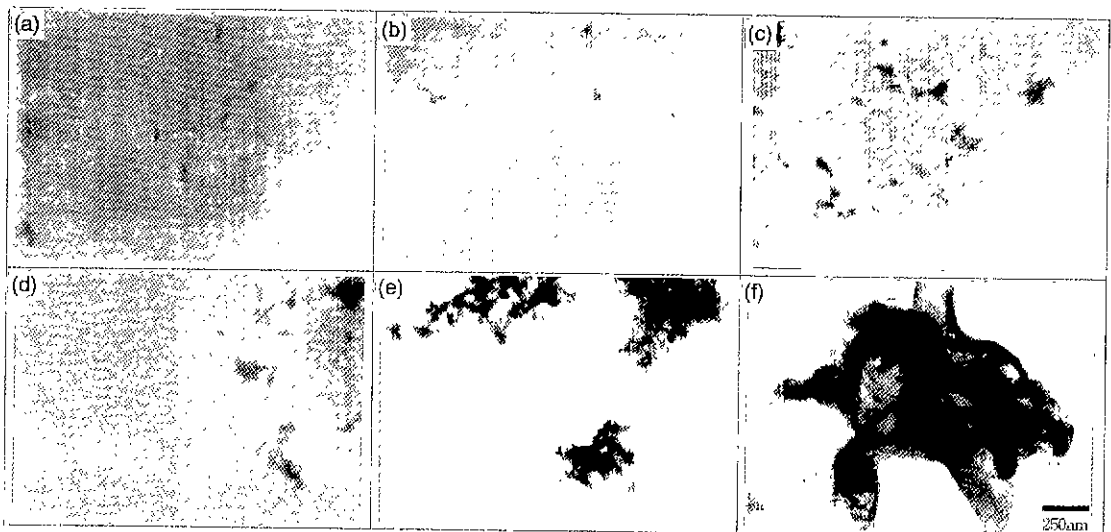


Fig. 4. TEM photographs of the precipitate with variation of pH. (a) 2.5, (b) 3, (c) 4, (d) 4.5, (e) 5.5 and (f) 9

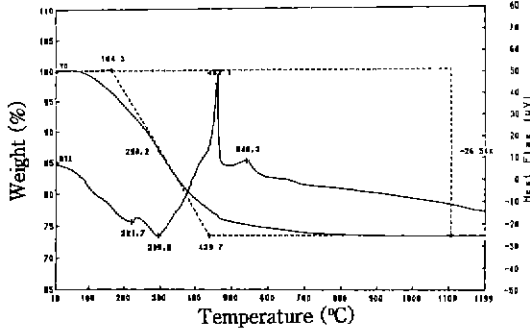


Fig. 6. TG/DTA patterns of the precipitate prepared at pH 4.5.

피크로 보여진다¹⁹⁾. 이 열분석 결과에 따라 건조 침전물의 열분해 온도를 600°C로 정하였다.

Fig. 7는 각 pH 조건에서 얻어진 침전물을 원심분리한 후 60°C에서 12시간 동안 건조한 후 FT-IR 분석을 행하여 얻어진 스펙트럼이다. 진동수 3500 cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 넓은 stretching band는 물분자의 O-H 결합의 진동에 의한 피크이고, 1400 cm⁻¹ 피크는 아민류의 N-H 결합에 의한 stretching band로 생각된다. 1600~1800 cm⁻¹ 피크는 염화암모늄 착염에 관련된 absorption band로 추정된다.

Fig. 8는 pH 4.5에서 얻어진 건조침전물을 600°C에서 4시간 열분해 한 후 FT-IR 분석을 통해 얻은 스펙트럼이다. 유기물에 의한 피크와 3500 cm⁻¹ 부근에서 물분자의 O-H 결합에 의한 stretching band가 거의 사라지고

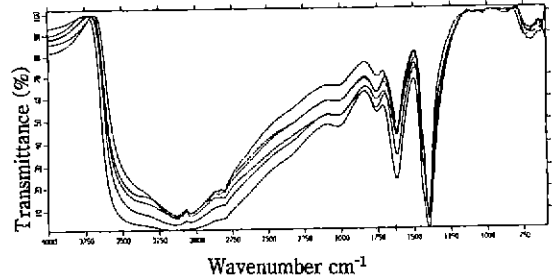


Fig. 7. FT-IR spectra of the precipitate.

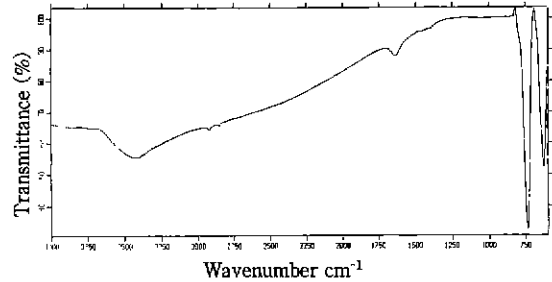


Fig. 8. FT-IR spectrum of the decomposed powders at 600°C.

500~750 cm⁻¹에서 금속 산화물에 의한 M-O stretching 피크가 강하게 나타난다¹⁹⁾. 이 결과는 건조침전물로부터 유기물이 분해되어 금속 산화물이 생성되었음을 보여주고 있다.

Fig. 9는 각 pH 조건의 건조 침전물을 600°C에서 4시

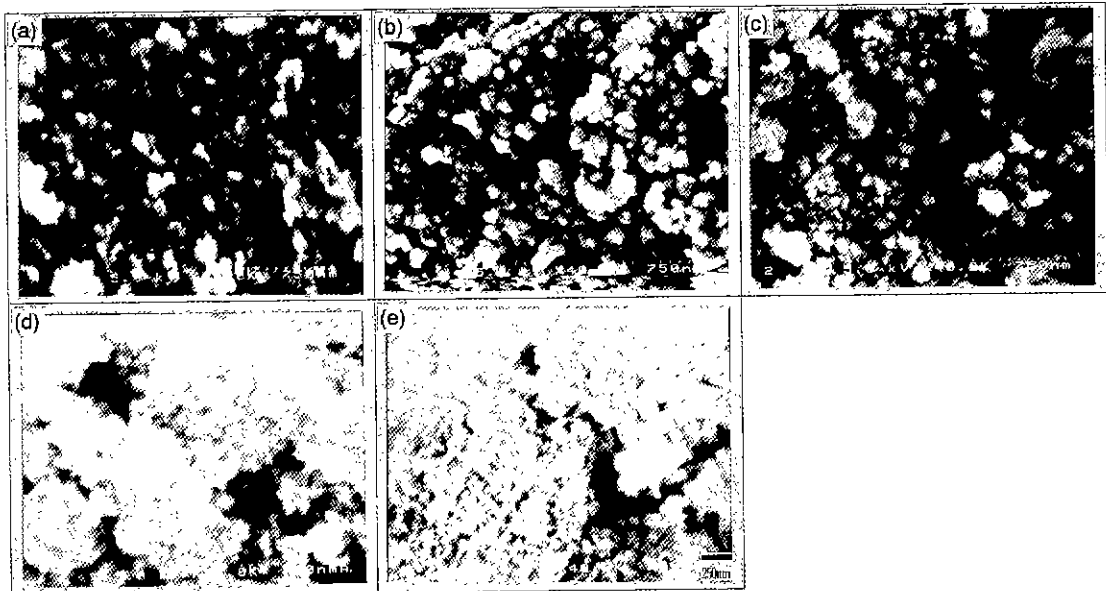


Fig. 9. SEM photographs of the decomposed powder with variation of pH. (a) 3, (b) 4, (c) 4.5, (d) 5.5 and (e) 9.

간 동안 열분해를 하고난 후 얻어진 합성분체의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. pH 조건의 변화에 따른 일차입자의 크기는 변하지 않았으며 90% 이상이 100 nm 이하의 미세한 구형의 합성분체를 관찰할 수 있다. pH 5.5 이상에서는 침전입자의 입도분석과 형상관찰에서 보여지는 경향과 같이 심한 응집이 일어났음을 관찰할 수 있다. 침전물 상태에서 이루어진 입자들간의 응집 현상이 열분해 후 얻어진 합성분체의 응집경향과도 거의 유사하므로 기액반응법으로 침전물을 합성할 때 침전이 생성되는 용액의 pH를 적절히 조절하면 침전물의 응집을 억제하고 침전입자의 형상 및 크기를 제어할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 10은 각 pH의 건조침전물을 600°C에서 열분해 후 얻어진 합성분체의 입도분석결과를 누적개수분포로 나타낸 것이다. pH 4와 4.5에서의 하소분체는 90% 이상이 100 nm 이하의 크기를 나타내며 pH 2.5, 3, 5.5, 9의 조건에서 얻어진 하소분체는 90% 이상이 110 nm 이하의 크기를 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 침전물의 누적개수분포와 유사한 경향을 나타내고 있으나, pH 2.5와 3에서 얻어진 하소분체의 크기분포가 침전물의 크기분포와 차이가 남을 알 수 있다. 이는 상대적으로 미세한 크기를 갖는 침전입자들이 열분해 과정에서의 높은 반응성으로 인해 응집체를 형성함으로써 일어난 결과로 보여진다.

Fig. 11은 기-액 반응법으로 만든 $Zr(OH)_4$ 의 열처리 온도에 따른 상생성 변화를 관찰하기 위해 측정된 XRD 패턴이다. 건조된 침전물의 경우 뚜렷한 회절피크 없이 broad하게 나타남으로서 전형적인 비정질 물질의 회절패턴을 보여주고 있으며, 300°C에서 열처리한 시료의 경우 정방정(tetragonal) ZrO_2 의 회절패턴과 회절강도가 약하게 나타나는 단사정(monoclinic) ZrO_2 (baddeleyite)의 회절패턴이 혼재하고 있다. 열처리 온

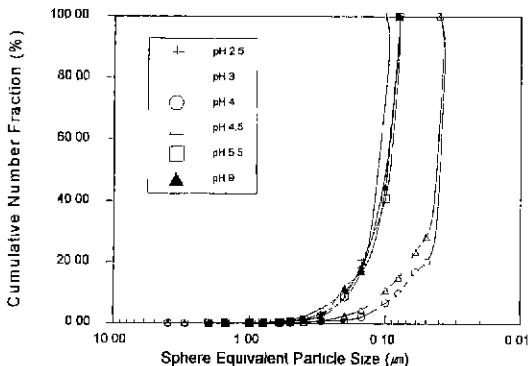


Fig. 10. Particles size distribution of decomposed powders.

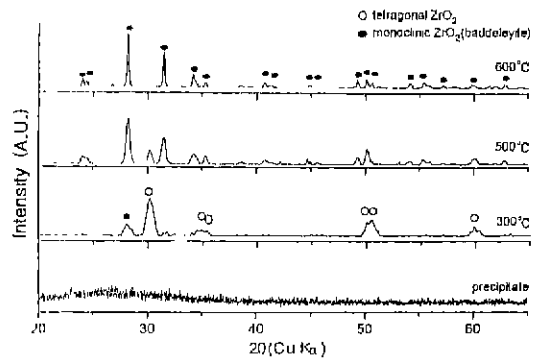


Fig. 11. XRD patterns of the precipitate and the decomposed powders

도가 증가함에 따라 정방정 ZrO_2 에 의한 회절강도는 감소하고 단사정 ZrO_2 의 회절강도는 증가하여 600°C에서 열처리한 경우에는 단사정 ZrO_2 의 단일상 회절피크를 확인할 수 있다.³⁰⁾

4. 요약 및 결론

기상의 암모니아가스와 액상의 지르코늄용액 사이의 계면을 생성하여, pH 증가에 따라 과포화된 지르코늄이온이 이 계면에서 침전핵으로 석출되도록 하는 기액반응법으로 고순도 구형 미분체 지르코니아를 합성하였다. 지르코늄 용액의 pH를 변화시키면서 침전물과 하소분체의 크기, 형상, 응집정도 등을 조절하기 위한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.1 M 염화지르코늄 용액의 pH를 2.5, 3, 4, 4.5, 5.5 그리고 9로 변화시켜 수율을 측정 한 결과 pH가 증가할수록 수율이 증가하였으며 pH 4.5 이상에서는 수율이 일정하게 유지되었다. pH 4.5에서 98.7%로 최고의 수율을 나타내었다.

2. 0.1 M 염화지르코늄 용액의 pH가 4.5 이하에서는 일차 침전입자의 크기는 TEM으로 관찰한 결과 100 nm 이하로 확인되었고 pH 5.5 이상에서는 상당히 큰 응집체를 확인할 수 있었다.

3. 입도분석기로 확인한 침전물의 입자크기의 중간값은 pH 변화가 2.5, 3, 4, 4.5, 5.5 그리고 9로 증가함에 따라 80 nm, 110 nm, 140 nm, 250 nm, 760 nm 그리고 970 nm로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 pH 변화에 따라 발생한 침전입자의 응집체 크기로 확인되었다.

4. 600°C에서 4시간 열분해 후 합성된 분체의 경우 pH 4.5에서 일차입자의 크기가 100 nm 이하의 균일한 구형 지르코니아 분체를 합성할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 한국과학재단 지정 계명대학교 제공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 이희수, "세라믹분체의 역할," *요업회보*, **14**(2), 36-43 (1989).
2. 이홍림, *엔지니어링 세라믹스*, 135-199 (1992)
3. D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 2nd Edition, pp. 374-417, Marcel Refractories, Japan, 38(6), 419-424(1986).
4. S. I. Matusuda, "Relation between Powder Characterization and Sinterability," *Refractories, Japan*, 38(6), 419-424 (1986).
5. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodispersed TiO_2 Powders," *CACS*, C199-201 (1982).
6. R. L. Coble, "Effect of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 461-466 (1973).
7. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects of Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1-2), 19-22 (1981).
8. B. C. H. Steel, *Electronic Ceramics*, 185-201 (1991)
9. P. Sainamthip and V. R. W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), c92-c95 (1988).
10. S. Kumar, G. L. Messing and W. B. White, "Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 617-24 (1993)
11. S. Kumar and G. L. Messing, "Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: II Kinetics of $BaTiO_3$ Formation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 2940-48 (1994).
12. T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, "Formation of Monodispersed Oxide Particles by Hydrolysis of Metal Alkoxide in Octanol/Acetonitrile Solutions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3) 315-20 (1993).
13. E. M. Vogel and T. J. Nelson, "Novel Synthesis and Characterization of ZnO-based Phosphors," *Displays*, 78-80 (1986).
14. A. Bos, P. D. Exter, A. J. A. Winnubst, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf and H. J. Veringa, "The Production of Fine Grained Pure Alumina and Zirconia-Alumina Composites," *Euro-Ceramics*, Edited by G. D. With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, Vol. 1, 1.94-98.
15. M. Steinmann and G. D. With, "YAG Powder Synthesis from Alkoxides," *Euro-Ceramics*, Edited by G. D. With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, Vol. 1, 1. 109-113.
16. J. Bailey and M. L. Mecaartney, "Mechanisms of Silica and Titania Colloidal Particle Formation from Metal Alkoxides," *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Edited by B. J. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, 153-58 (1990).
17. Z. Z. Yang, H. Yamada and G. R. Miller, "Synthesis and Characterization of High-Purity $CaTiO_3$," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12), 1550-54 (1985).
18. 日本窯業協會, "セラミックスの製造プロセス—粉末製造と成形," 17-47 (1985).
19. G. Rinn and H. Schmidt, "Preparation of Monodispersed Zirconia Powders from Solution," *Ceram. Trans.*, **1**, 23-30 (1988).
20. G. W. Kriechbaum, P. Kleinschmit and D. Peuckert, "Wet Chemical Synthesis of Zirconia Powders," *Ceram. Trans.*, **1**, 146-153 (1988).