

Zirconia로부터 Zr 질화물의 합성 및 물리화학적 특성

안범수[†] · 성기천^{*}

대진대학교 이공대학 화학과 · *화학공학과
(2003년 9월 3일 접수 ; 2003년 11월 10일 채택)

Preparation of Zirconium Nitride by Nitridation of Zirconia and its Physical Characteristics

Beom-Shu Ahn[†] · Ki-Chun Sung^{*}

^{*}Dept. of Chemistry, ^{*}Dept. of Chemical Eng.,
Dae Jin University, Pocheon 487-711, Korea
[†]e-mail : bsahn@daejin.ac.kr

(Received September 3, 2003 ; Accepted November 10, 2003)

Abstract : Zirconium nitride powders were synthesized at a relatively lower temperature using methane as a reducing agent in the nitridation of zirconia. ZrO_2 powder was prepared by a sol-gel technique. The resulting sol-gel was centrifuged, and the gel was washed with deionized water. Anhydrous ammonia was used as the nitrogen source and methane was used as the reducing agent. Conversion diagrams show the equilibrium solid phase as a function of reagent concentrations for a specific temperature and gas pressure for the reagent system $NH_3-ZrO_2-CH_4$. The reagent concentration ranges within which pure ZrN is formed increase with increasing reaction temperature. Low pressure with an excess of hydrogen decreases the reaction temperature at which pure ZrN is formed. Low pressure together with the introduction of excess hydrogen into the reaction system increases Zr and N conversion efficiency and retards C deposition.

Keywords : nitridation, zirconia, phase diagram, conversion efficiency, XRD.

1. 서론

고온에서 강하고 부식에 대한 저항이 좋은 금속의 질화물과 탄화물 같은 비산화물에 대한 관심이 증대되어 왔다. 그 중에서도 zirconium nitride는 독특한 성질, 예를 들면 금속과 같은 낮은 전기 저항성, 매우 단단하며 내구성이 좋은 점, 높은 녹는점, 화학반응 및 부식에 대한 강한 저항, 낮은 온도에서의 초전도성 등 때문에

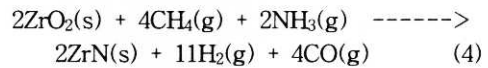
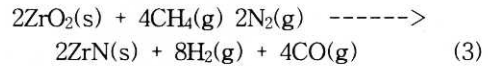
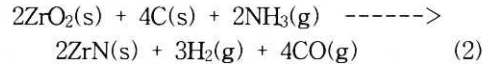
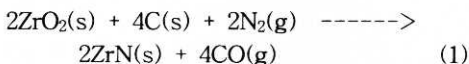
좋은 연구대상이 되어 왔다[1-3]. 이와 같은 성질은 이 물질을 이용한 응용에 많은 가능성을 열어 주고 있다. 광학적 성질을 이용하면 특정한 파장을 선택적으로 투과시키는 광학 필름을 만들 수 있고 유리에 코팅을 하면 태양 빛을 조절하는데 이용될 수도 있다[4,5]. 전자부품에서 zirconium nitride 필름은 금속 사이의 접합에서 낮은 저항으로 좋은 매개체로 작용한다[6,7]. Zirconium nitride 필름은 또한 Cryogenic 냉각

기에서 온도를 측정하는데 사용되고 있다. 또한 zirconium nitride는 Schottky diode나 MOS 트랜지스터에도 응용될 수 있다고 알려져 있다 [8-12].

Zirconium nitride의 제조는 몇가지 방법이 알려져 있다. 화학증착법(CVD)에 의해 tribiological, cosmetic 코팅이 만들어 졌다. 반도체와 같은 민감한 기질위에 적용할 때는 sputter deposition, ion plating, arc deposition, evaporation deposition 같은 물리증착법을 이용하기도 한다. Zirconium nitride 분말은 zirconium 산화물과 탄소를 잘 혼합하여 이것을 질소 분위기에서 1300°C 이상으로 가열하는 열분해 환원 방법의해 얻을 수 있다. 그러나 이 방법은 zirconium 생성물과 반응하지 않고 남아 있는 탄화물이 함께 있게 되고 이 탄화물을 제거하기 위해서 2차 반응이 필요하다. 또한 이 방법은 1300°C 이상의 높은 반응 온도를 필요로 한다. 따라서 상대적으로 낮은 온도에서 zirconium nitride 분말을 만드는 방법이 요구되어 왔다. 여기서는 메탄을 환원제로 하여 보다 낮은 온도에서 효율적으로 zirconium nitride 분말을 얻는 방법에 대해 논의하고자 한다. Zr 산화물을 ZrN 으로 변환하는데 필요한 반응조건들(반응물 농도, 온도, 압력)을 결정하고 이들 사이의 상호 상평형 그림을 알아보하고자 한다.

2. 실험

아래 반응들에 대해 자유에너지 변화를 계산하였다. 몇몇 온도에서 각 반응에 대한 자유에너지 변화를 보면 이들은 직선을 띄게 되는데 여기서 온도와 자유에너지가 변수이므로 직선의 기울기는 엔트로피와 관련이 있다는 것을 알 수 있다. 네 반응중에서 가장 유리한 반응은 (4)번인데 다른 반응에 비해 전체적인 자유에너지 변화가 다른 세 반응보다 자유에너지 변화가 제일 낮음을 알 수 있다. 열역학적 계산 결과는 Zr-C-N-H 계의 (4) 반응이 제일 유리 할것으로 예측된다.



암모니아는 비싸지 않고 쉽게 얻을 수 있어 좋은 질소 공급원이고 반응 온도를 낮추는 역할을 한다. 메탄은 쉽게 얻을 수 있는 환원 물질로 반응에 유리하다. 그림1은 반응 1-4에 대한 Gibbs 자유에너지 변화를 나타내고 있다.

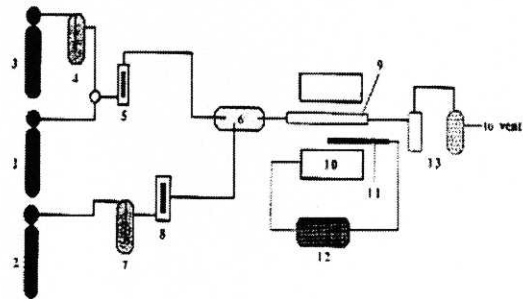


Fig. 1. Schematic diagram of the reactor system : (1) helium gas (2) ammonia gas (3) methane gas (4) sieve (5) flow meter (6) mixing chamber (7) sieve (8) flow meter (9) quartz tube (10) furnace.

ZrO₂는 졸-겔 방법을 이용하여 만들었다. zirconium nitrate 0,1 mol을 100ml의 증류수에 완전히 녹인 후, 여기에 암모니아 수용액을 조금씩 떨어 뜨렸다. 잘 저으면서 pH가 10될 때까지 계속가한 후 교반을 계속하였다. 겔 상태의 생성물을 증류수로 잘 씻고 100°C에서 15시간 건조하였다. 이것을 다시 1000K에서 12시간 소결 처리하여 ZrO₂를 얻을 수 있었다. 두 번째 질소화 반응을 위하여 질소원으로 암모니아 기체를, 환원제로 메탄 기체를 사용하였다. 암모니아 기체와 메탄 기체는 그림2에 나타난 것과 같이 먼저 chamber에서 혼합되고 이 혼합기체가 quartz tube에서 ZrO₂와 반응을 일으키도록 하였다. ZrO₂ 분말은 먼저 furnace 내의

반응기 속에서 1300K 정도의 반응 온도로 가열한 후 메탄과 암모니아의 혼합 기체를 여기로 흘려보낸다. 이들 암모니아, 메탄 기체의 흐르는 속도는 각각 300ml/min과 10ml/min으로하여 두 기체의 비율을 30:1로 하였다. 2시간 정도 반응 상태를 유지하여 반응이 모두 진행되도록 하여 원하는 ZrN이 생성되도록 하였다. 반응을 종료한 후 헬륨 기체를 흘려 보내 남아있는 미반응물을 제거하고 상온으로 냉각시켰다.

메탄도 탄소로의 변환을 억제하기 위해서는 최소로 하여야 한다. 삼각형의 꼭지점 즉 100% 메탄과 암모니아만 있는 곳에서는 고체상이 존재하지 않으며 마찬가지로 100% ZrO₂에서는 기체상이 존재하지 않는다. 100% ZrO₂와 100% 암모니아가 연결되는 선을 따라서는 두 고체상 ZrN, ZrO₂가 있다. CH₄와 ZrO₂가 연결되는 선을 따라서는 평형 상태에서 ZrC와 ZrO₂의 두상이 있다는 것을 알 수 있다.

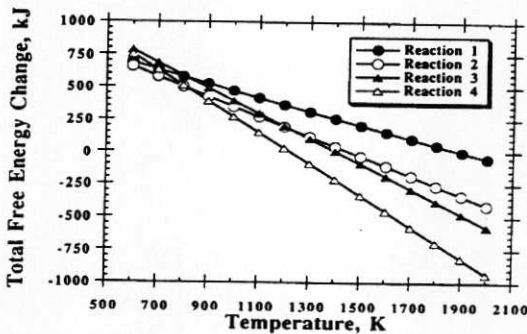


Fig. 2. Gibbs free energy change of a few reactions (1) - (4).

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 주어진 온도, 압력하에서 반응물 농도의 함수로써 ZrO₂-NH₃-CH₄계 고체상들 사이의 상평형 관계를 보여 주고 있다. 1800°K, 1기압에서 반응물과 생성물들의 상평형 관계를 보여 주고 있는데 ZrO₂/ZrN, ZrC/ZrN/ZrO₂, ZrC/ZrO₂의 영역이 상대적으로 넓다는 것을 알 수 있다. 이 영역들은 ZrO₂가 ZrN 또는 ZrC와 공존하는데 이것은 ZrO₂가 완전히 변환되지 않고 남아있다는 것을 말해준다. 이 그림에서 ZrO₂의 비율이 낮은 부분에서는 C/ZrN, C/ZrC/ZrN, C/ZrC 상들이 존재한다. 이 영역에서 ZrO₂는 완전히 ZrN이나 ZrC로 바뀌었다는 것을 알 수 있다. ZrO₂의 비율이 높은 영역에서는 탄소로의 환원은 일어나지 않고 ZrC, ZrN, ZrO₂등을 생성한다. 그림에서 1번 영역은 매우 작은 부분이지만 여기서는 ZrO₂가 모두 ZrN으로 변환되어 순수한 ZrN이 얻어졌다. 이와같은 순수한 생성물을 얻기 위해서는 암모니아의 몰비가 60%이상 되어야 하고 ZrO₂는 20% 이하,

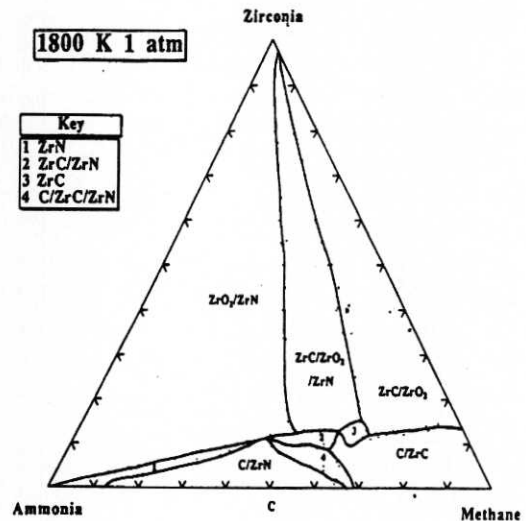


Fig. 3. Conversion diagram for ZrO₂-CH₄-NH₃ system at 1800K and 1 atm.

변환 비율은 ZrN로 변화한 반응물의 비율을 의미한다. 예를들어 NH₃이 1.0 mol 반응하여 ZrN 0.2 mol이 생성되었다면 변환율은 20%이다. 메탄에서 탄소로의 변환 비율도 같은 방법으로 나타낼 수 있는데 탄소로의 변환 비율 조사는 반응중 탄소로의 변환을 최소화 하는 조건을 찾아 원하는 생성물을 얻는데 유리한 반응조건을 확립하는데 필요하기 때문이다. ZrO₂를 질소 분위기에서 탄소를 제공 할 수 있는 화합물(탄소 원소 등)과 1600K 이상으로 반응으로 시켰을 때 Zr 질화물이 얻어 지는데 변환율에 대한 반응 조건의 영향등에서 많은 차이를 나타내고 있다[13,14]. 그리고 이 때 얻어지는 생성물은 불순물을 많이 포함하고 있다.

Fig. 4, 5는 1000 - 2000 K 사이에서 각각 Zr과 N에 대한 변환 비율을 나타내고 있다. 앞의 그림에서 보듯이 높은 암모니아 비율은 순수한

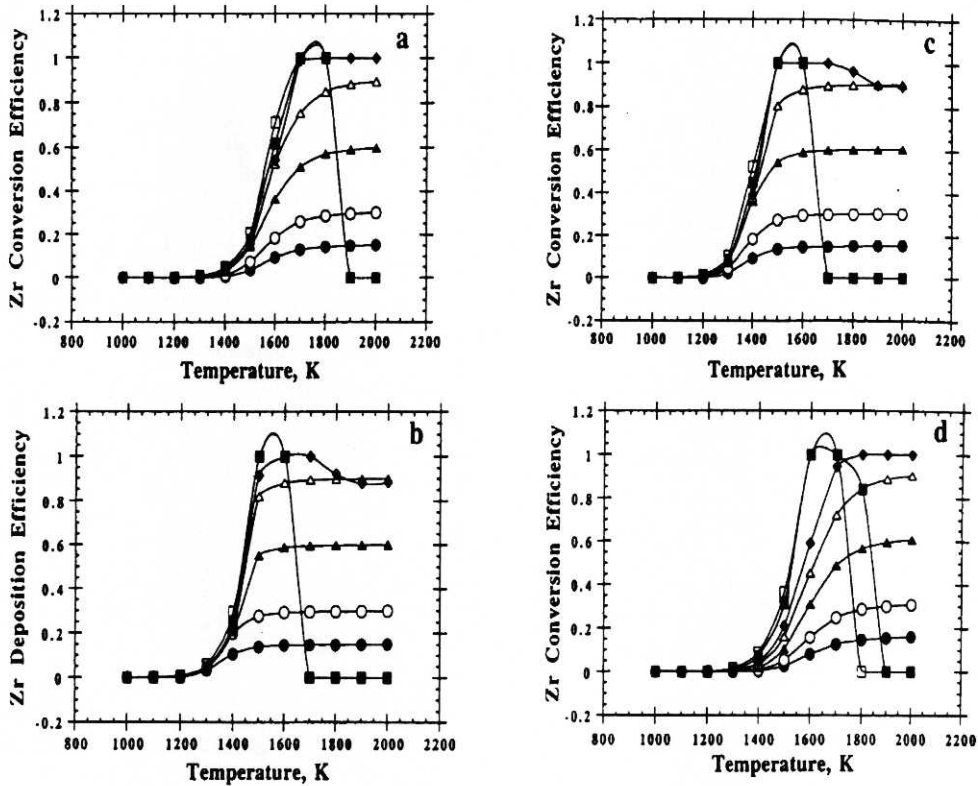


Fig. 4. Zirconium conversion efficiency as a function of temperature (a) P=1atm (b) P=0.1 atm (c) P=0.1 atm and excess hydrogen (d) P=1 atm and excess hydrogen.

ZrN 형성을 높이기 때문에 NH_3/ZrO_2 비율을 크게(16)하여 반응하였다. CH_4/ZrO_2 , 총압력, 수소압력의 영향 등을 조사하였다. Zr, N에 대한 변환 비율 그래프 모양은 유사하였으나 온도와 CH_4/ZrO_2 비율에 따라 변화 효율은 달랐다. C/Zr 비가 9보다 클 때를 제외하고는 Zr, N 변환 비율은 최대치로 증가하였다. C/Zr 비율이 9보다 작을 때에는 점차 감소하는 경향을 보여준다. 최대 변환 비율을 나타내는 온도 밖에서 C/Zr 비율이 9보다 클 때에는 변환율이 점차 영으로 감소한다. 이 때에는 ZrN 보다 ZrC가 만들어 진다. 낮은 온도에서는 NH_3/ZrO_2 비율 일정하게 하고 CH_4/ZrO_2 비를 변화시키더라도 Zr과 N으로의 변환 비율은 크게 변화가 없으나, 온도를 1400K 이상으로 하면 CH_4/ZrO_2 의 비에 따라 Zr과 N으로의 변환은 점차 증가하게 된다.

Fig. 6은 여러반응 조건에서 탄소 변환 비율

을 보여주고 있다. 전체 압력이 1기압하에서 CH_4/ZrO_2 몰비가 2일 때 탄소변환은 처음에 1500K 까지 최대치로 증가한다. C/Zr 비가 2.0 보다 작으면 이와 같은 변화는 일어나지 않는다. 1500K 이상에서 반응 온도의 증가에 따라 탄소 변화비는 감소하는 것을 보여주고 있다. 높은 반응 온도에서 탄소는 ZrC와 기체 탄소의 생성에 소모되기 때문에 코크의 형성이 줄어들기 때문으로 생각된다. 주어진 온도에서 C/Zr 비의 증가는 탄소변환을 증가하기 때문에 C/Zr 비를 4정도로 하고 온도는 1700K 정도 하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다. 이런 조건에서는 ZrN이 탄소 없이 형성 될 수 있다. 반응 전체압력의 감소는 1800k 이상에서 ZrC의 형성을 증가시킨다. 반면에 반응기에 수소를 가하면 ZrC의 형성을 감소시킨다[15,16]. 전체압력이 0.1기압 일 경우 반응 온도가 1600K 이하일 때

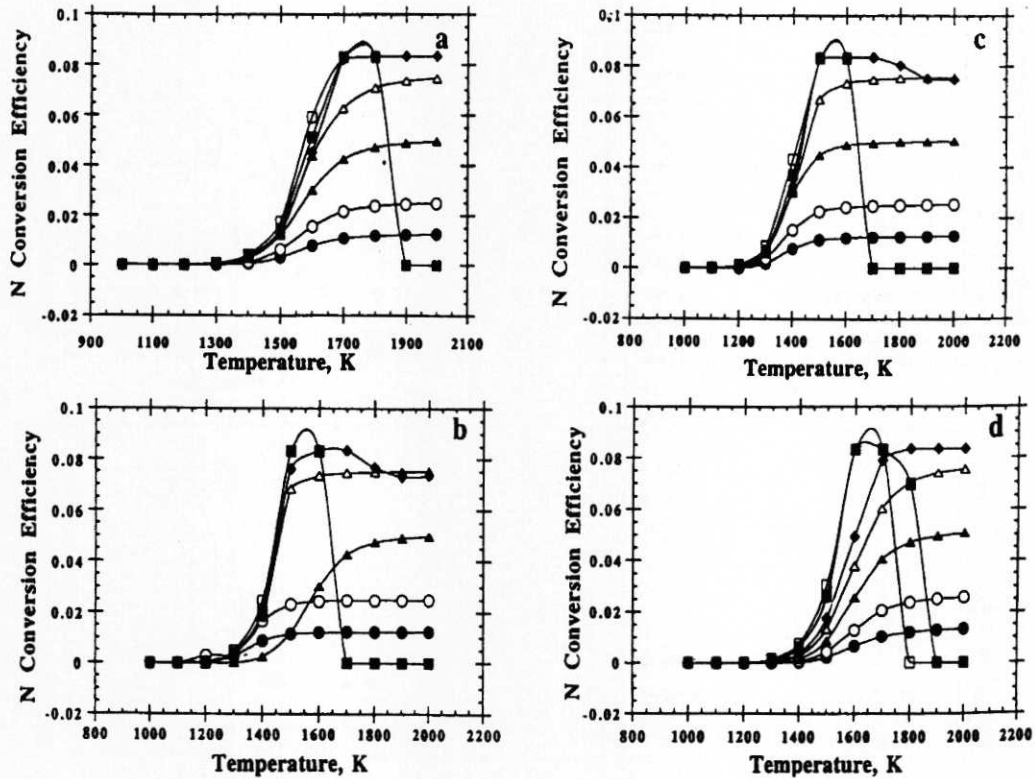


Fig. 5. Nitrogen conversion efficiency as a function of temperature (a) P=1 atm (b) P=0.1 atm (c) P=0.1 and excess hydrogen (d) P=1 atm and excess hydrogen.

Zr과 N의 변환율은 일반적으로 1 보다 크다. 다시 말해 전체압력이 1.0 기압보다 0.1기압일때가 암모니아와 Zr산화물의 ZrN으로의 변환이 더 잘 일어난다. 이는 수소기체를 가하였을 때에도 마찬가지이다. 비록 이 조건에서 변환율이 제일 높게 나왔지만 아직도 많은 Zr산화물이 미반응 상태로 남아있다. C/Zr 비가 4보다 작을 때는 변환율이 1보다 작고, 4보다 클 때는 1보다 크다. 1600K 이상에서 전체압력이 0.1 기압일 때, C/Zr 비가 4보다 클 때 변환율은 영에 가까워지는데 이는 ZrN 대신 ZrC가 형성되기 때문이다. 그러므로 1600K 이상의 고온에서 압력을 낮춘다든지 수소를 가하더라도 변환을 증가시키지 못한다.

반응 압력을 낮게하였을 때 (P = 0.1 atm) 상대적으로 낮은 온도, 낮은 C/Zr 비에서 탄소 변환이 시작된다. 탄소변환 모양은 압력이 변하였을 때 달라졌다. 외부압력이 1.0 기압이었을 때

수소같은 외부기체가 있을 경우와 없을 경우의 변화 패턴이 비슷하였다. 이것은 다른 프로세스의 반응에서도 나타난다[17]. 그러나 반응압력이 0.1 기압이었을 때 C/Zr 비가 2보다 작으면 탄소변환이 일어나지 않았다. C/Zr 비가 3보다 크고 4보다 작을 때는 반응온도가 1600K 이하에서 탄소흡착 효율은 1보다 크다. 즉 탄소로의 변환은 반응압력이 0.1 기압일 때 더 효과적으로 일어난다. 그러나 반응 온도가 1600K 이상에서는 탄소변환 비율이 영으로 감소한다. 1600K 이상에서는 탄소 변환이 일어나지 않는다. 반응 압력이 0.1 기압에서 C/Zr 비를 9보다 크게 하면 탄소흡착 효율은 약 1과 비슷해진다. 1600K 이상의 반응 온도에서 수소를 반응기에 가했을 때 탄소 흡착효율은 1 이하로 감소한다. C/Zr 비가 9 일 때는 1800K에서 탄소변환 효율이 영이 되었고, C/Zr 비가 15 일 때는 1900K에서 영으로 되었다. 반응압력이 1.0 기압에서 수

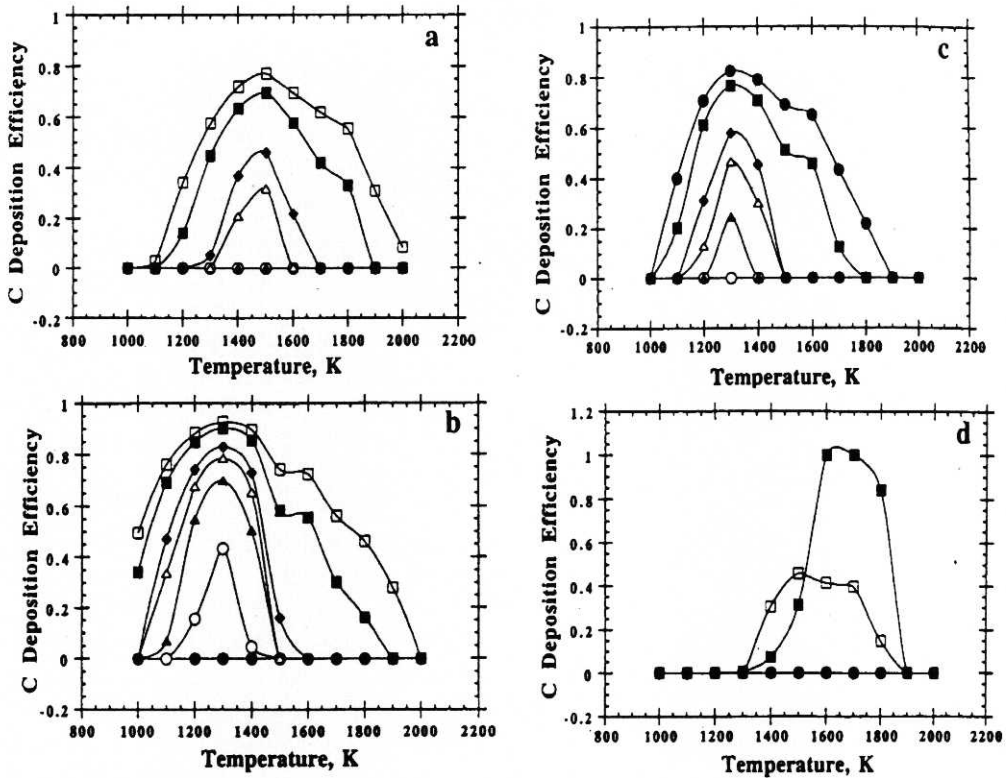


Fig. 6. Carbon deposition efficiency as a function of temperature (a) $P=1$ atm (b) $P=0.1$ atm (c) $P=0.1$ atm and excess hydrogen (d) $P=1$ atm and excess hydrogen.

소를 가했을 때 모든 C/Zr 비에서 탄소 함량은 1 이하로 나타났다. 따라서 수소를 가했을 때 Zr-C-N 계에서 탄소 변환을 감소시킨다. 전체 압력이 낮은 경우 반응 온도가 1600K 이하의 온도에서 Zr과 N 변환 비율이 1 보다 크게 나타났다. 즉 압력이 낮을 때가 높을 때($P=1.0$ atm) 보다 암모니아와 Zr 산화물이 Zr 생성물로 더 효율적으로 변환한다는 것을 말해준다. 이것은 수소를 추가로 가하더라도 같은 결과를 나타내었으나 효율의 절대값은 낮다.

온도, 압력, 반응물 농도같은 반응 조건들을 고려하여 $ZrO_2-NH_3-CH_4$ 계의 상평형 그림을 만들었다. 순수한 ZrN 상은 전체 압력이 0.5 - 1.0atm 일 때 매우 높은 온도에서 형성될 것으로 예측되었으나, zirconia의 질소화는 암모니아와 메탄을 이용하였을 경우 예상되었던 반응 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 만들어 지는 것으로 나타났다. 낮은 반응온도에서는 또한 탄소의 퇴

적도 일어나지 않았다. 낮은 압력과 수소기체의 주입은 zirconia의 Zr 질화물로의 변환을 유리하게 하고 반응온도를 떨어뜨리는 효과를 가져 왔다. Fig. 7은 졸-겔 전구체를 1000K에서 12시간 소결하여 얻은 ZrO_2 생성물과 암모니아, 메탄과의 반응(1300K에서 8시간)에서 얻어진 ZrN의 XRD를 나타낸다. 1000K 같은 낮은 온도에서는 전구체의 질소화가 일어나지 않았다. XRD 패턴을 보면 1300K에서 순수한 ZrN이 생성되었음을 알 수 있다.

Zr-N-C-H 계의 분석을 통하여 ZrO_2 를 암모니아와 메탄 기체와 반응 시켜 질소화를 통하여 순수한 ZrN을 제조 할 수 있음을 알았다. ZrO_2 의 ZrN으로의 완전한 변환은 1800K에서 이루어졌다. 낮은 반응 압력상태에서 수소 기체를 가하였을 경우 ZrN이 만들어지는 온도가 감소하였다. 또한 수소를 반응계에 넣었을 때 Zr과 N의 형성 효과를 증진시켰고 C의 형성을 억제

하였다.

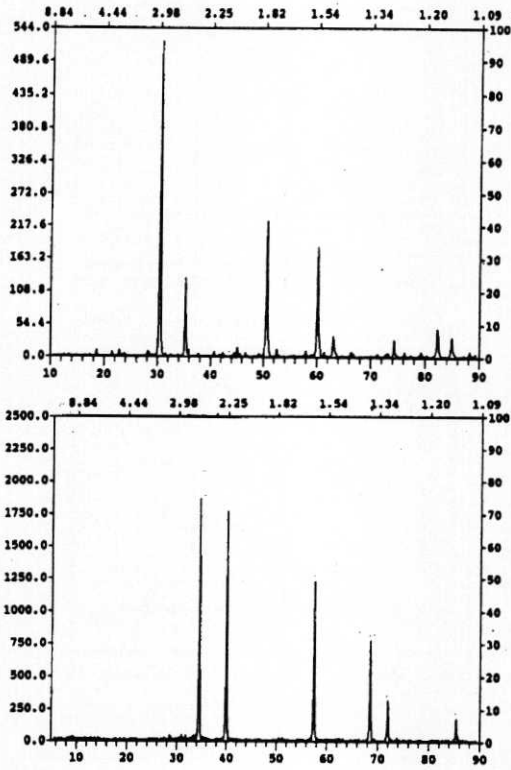


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of (a) ZrO_2 obtained by calcining precursor at 1000K for 12h and (b) ZrN obtained by reacting ZrO_2 and ammonia and methane at 1300K for 8h.

4. 결론

질소원으로 암모니아 기체를, 환원제로 메탄 기체를 이용하여 ZrO_2 의 질소화를 통하여 zirconium nitride를 합성하였다. 여러반응 조건에서 생성물로의 변환 비율을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Zr-C-N-H 계에 대한 열역학적 분석은 zirconium nitride가 ZrO_2 , 암모니아, 메탄의 열분해 반응에 의하여 생성될 수 있음을 나타내었다. ZrO_2 -암모니아-메탄의 상평형 그림을 보면 순수한 zirconium nitride를 얻기 위해서는 암모니아의 몰비가 60% 이상, ZrO_2

는 20% 이하, 그리고 메탄도 탄소로의 변환을 억제하기 위해서는 최소화해야 한다. 메탄/ ZrO_2 , 총압력, 수소압력 영향등을 조사한 결과 변환 비율 그래프 모양은 유사하였으나 온도와 메탄/ ZrO_2 비율에 따라 변환 효율은 달랐다. C/Zr 비율이 9보다 클 때에는 변환율이 점차 영으로 감소하였는데 이 때에는 ZrN 보다 ZrC 가 만들어 지기 때문이다. 낮은 온도에서는 암모니아/ ZrO_2 비를 일정하게 하고 메탄/ ZrO_2 비를 변화시키더라도 Zr과 N으로의 변환 비율은 크게 변화가 없었으나, 온도를 1400K 이상으로 하면 메탄/ ZrO_2 의 비에 따라 Zr과 N으로의 변환은 점차 증가하였다.

2. 반응 조건을 다르게 하여 탄소로의 변환을 조사하였을 때 일정 온도까지는 탄소변환이 증가하다 감소하는 경향을 보여 주는데 이는 높은 온도에서 탄소는 ZrC 생성에 일부 소모되기 때문이라고 생각한다. 순수한 ZrN 상은 전체 압력이 0.5 - 1.0atm 일 때 매우 높은 온도에서 형성될 것으로 예측되었으나, zirconia의 질소화는 암모니아와 메탄을 이용하였을 경우 예상되었던 반응 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 만들어 지는 것으로 나타났다. 낮은 반응온도에서는 또한 탄소의 퇴적도 일어나지 않았다. 수소 기체를 주입하였을 때 탄소 퇴적이 감소되었으며 전체 반응압력이 낮을 때가 높을 때보다 암모니아와 ZrO_2 이 Zr생성물로 더 효율적으로 변화하였다. 이 실험을 통하여 Zr산화물이 질소의 공급원으로 암모니아, 환원제로 메탄과 반응하여 Zr질화물로 바뀐다는 것을 알았다. 이와 같은 반응은 반응온도가 1200K 이상에서 일어난다.

참고문헌

1. R. van Meerteen and J. W. Coenen, *J. Catal.*, **46**, 13 (1977).
2. A. Frenet, L. Degols, and F. Cruce, *J. Catal.*, **56**, 236 (1978).
3. T. E. White, *Catal. Rev.*, **8**, 117 (1973).
4. R. Scholler, B. Broddack, and H. Herden, *J. Phys. Chem.*, **62**, 17 (1981).
5. M. Heni and E. Illenberger, *J. Chem. Phys.*, **83**, 6056 (1985).

6. M. Badden, F. Berny, and G. Wipff, *J. Mol. Liq.*, **90**, 1 (2001).
7. L. George, K. Viswanadaan, and S. Singh, *J. Phys. Chem.*, **101**, 2459 (1997).
8. C. M. Wai and B. Waller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4837 (2000).
9. V. Avdeev, N. Solokina, and L. Monaykina, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 837 (1996).
10. M. Centeno, P. Malet, and I. Carrizosa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3310 (2000).
11. L. Lacshmi, Z. Juo, and E. Alyea, *Langmuir*, **15**, 3521 (1999).
12. S. Vaudagan, R. Comelli, and S. Canavese, *J. Catal.*, **169**, 389 (1997).
13. R. Fix, G. Gordon, and D. Hoffman, *Chem. Mater.*, **3**, 1138 (1991).
14. A. Schlegel and H. Ling, *J. Phys. C*, **10**, 4889 (1977).
15. G. Fischman and W. Petusky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 185 (1985).
16. A. Kingon, I. Lutz, and R. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 551 (1983).
17. P. Netterfield, J. Martin, and D. Mackenez, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 972 (1990).