

졸-겔법으로 제조한 ZrO_2 의 코발트 흡착량에 미치는 하소온도의 영향

김유환 · 김용익 · 배성렬*

한국원자력연구소

*한양대학교 화학공학과

(1995년 11월 13일 접수)

Effect of Calcination Temperature on Cobalt Adsorption Capacity of ZrO_2 Prepared by Sol-Gel Process

Yu-Hwan Kim, Yong Eak Kim and Seong-Youl Bae*

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Daejeon 305-353

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791

(Received November 13, 1995)

요 약

본 연구는 졸-겔법을 이용하여 알칼리 조건인 pH 10에서 제조한 ZrO_2 의 하소온도에 따른 분말특성과 코발트 흡착량에 미치는 하소온도의 영향에 대하여 검토하였다. 졸-겔법을 이용하여 ZrO_2 분말을 제조하고, 600, 800, 1000, 1200, 1400°C로 하소한 후, X-선 회절법, SEM, BET 방법, Fourier transform 적외선(FT-IR), 열중량 및 열시차 분석법(TG-DTA)등을 이용하여 특성을 분석하였다. 알칼리조건인 pH 10에서 제조한 ZrO_2 는 하소온도가 600°C일 때 고온수에서 코발트 흡착량이 가장 우수하였으며, 이때 600°C로 하소한 ZrO_2 의 비표면적은 24.03 m²/g이었으며 250°C의 고온수에서 코발트 흡착량은 0.16 m-eq/g이었다.

ABSTRACT

ZrO_2 gel was prepared under pH 10 alkaline condition by sol-gel process and was investigated as a function of calcination temperature and effect of calcination temperature on cobalt adsorption capacity. The ZrO_2 powder prepared by sol-gel process was calcined at 600, 800, 1000, 1200, 1400°C and analyzed by X-ray diffractometry, SEM, specific surface area by BET nitrogen adsorption, FT-IR and TG-DTA technique. It was shown that cobalt adsorption capacity of ZrO_2 prepared under pH 10 alkaline condition and then calcined at 600°C in high temperature was determined to be larger than that of ZrO_2 at various calcination temperature. The specific surface area of ZrO_2 calcined at 600°C was 24.03 m²/g and cobalt adsorption capacity at 250°C high-temperature water was 0.16 m-eq/g.

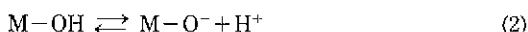
Key words: Zirconia, Monoclinic, Tetragonal, Sol-gel, Cobalt adsorption

1. 서 론

세라믹은 대부분의 경우 분말 성형체를 소성하여 제조하므로 원료 분말의 특성이 제품에 현저한 영향을 미친다. 그러므로 원료 분말의 조제는 세라믹의 제조공정에서 가장 중요한 공정 중의 하나이다¹⁾. ZrO_2 분말 제조방법으로 침전법^{2,3)}, 졸-겔법⁴⁻⁷⁾, 금속알콕사이드 가수분해법^{8,9)} 등이 있지만, 금속알콕사이드의 가수분해법에 의하여 얻어진 분말은 조성의 균일성과 반응성이 풍부하며 저온에서 원료를 용액상태로 반응시켜 제조함

으로 에너지 절감과 고균일성 그리고 고 반응성 재료를 얻을 수 있어 고체 상태의 분체 및 혼합 원료로부터 제조하는 재래식 방법 보다 많은 잇점을 가지며, 특히 저온에서 투명성 다결정체를 합성할 수 있다. 졸-겔법에 의하여 얻어진 분말의 장점은 낮은 소결온도 및 결정화 온도, 고순도의 분말 제조, 조성의 균일성 유지, 다양한 형상의 제조용이, 입도 조절 용이, 낮은 공해물질의 배출 등이며, 또한 단점으로 높은 단가의 출발 물질, 많은 공정으로 인한 시간 소비와 가격의 증가등은 졸-겔법의 단점으로 지적되고 있다. 침전법은 값싼 원료와 간단한

장치만으로도 우수한 분말을 얻을 수 있고, 또 분말 특성을 적절히 조절할 수 있으므로 공업적으로 유용한 방법이다. 한편, ZrO₂¹⁰⁾, Al₂O₃¹¹⁾ 및 TiO₂¹²⁾ 등과 같은 세라믹은 고온, 고압의 조건에서 양이온 및 음이온을 흡착하는 무기흡착소재로써 사용이 가능하며, 현존하는 폴리스타이렌등과 같은 유기고분자 물질을 대체할 수 있는 흡착소재로 개발되어 오고 있다. 이들 무기흡착소재 제조시, Amphlett¹³⁾에 의하면 산조건하에서는 (1)식과 같은 음이온교환 흡착소재로 사용되며 알칼리조건하에서는 (2)식과 같은 양이온교환흡착 소재로서 사용이 가능하다고 보고되어 있다.



또한, 고온, 고압의 조건에서 운전되는 원자력발전소에서는 가동년수가 증가함에 따라 방사성부식생성물인 ⁵¹Cr, ⁹⁶Zr, ⁵⁹Fe, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co 등이 원자로수를 따라 이동하여 방사선 준위가 점점 높아진다. 이들 방사성부식생성물들은 원자로 보수 및 검사시에 발전소 종사자에 대한 방사선 피폭을 초래하는 원인 핵종들로서 그중에서도 ⁶⁰Co은 5.3년의 긴 반감기와 1.17 내지 1.33 MeV의 높은 감마선 준위를 가지는 방사성핵종으로서 인체에 대한 방사선 피폭 저감화를 위해 우선적으로 관리되어야 하는 주요한 방사선원으로 고려되고 있다. 그러므로 ⁶⁰Co으로의 방사화가 우려되는 코발트 성분을 중심으로 한 방사성부식생성물을 제거하기 위한 고성능 고온용 무기흡착소재에 대한 연구 개발은 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 화학적 안전성, 알칼리에 대한 저항성, 내산화성이 우수하고, 비표면적이 매우 크고 많은 다공성을 가진 구형의 ZrO₂를 대표적인 알칼리조건인 pH 10에서 졸-겔법으로 제조하고, 제조한 ZrO₂을 여러 온도 단계로 하소하여 만들어진 분말시료들의 열적 변화에 따른 특성과 결정의 변태과정 그리고 기공의 크기 분포 등에 관하여 고찰하고 고온수에서 코발트 흡착량에 미치는 하소온도의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 구형 ZrO₂ 제조

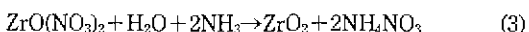
본 연구에서는 졸-겔 방법을 이용하여 실제 공정상에 직접 적용 가능한 크기의 0.5 mm 정도의 구형 ZrO₂를 제조하였다. 그 제조 순서는 다음과 같다.

2.1.1. ZrO₂ 졸의 제조

먼저 1M zirconyl nitrate (ZrO(NO₃)₂·xH₂O, 분자량: 231.23, Aldrich Chemical사 제품)용액을 제조한다. 이때 zirconyl nitrate 분말을 deionized water에 용해시킬 때 열을 가하면 쉽게 용해되었으며, 용해되지 않는 침전물은 거름종이를 이용하여 여과를 시킨다. 또한 15% 암모니아수 용액을 준비하여(암모니아수와 증류수의 비가 약 1:1) 암모니아 용액을 조제된 zirconyl nitrate 용액에 조금씩 주입하면서 교반하였다. 이때 침전물이 형성되거나 곧 용해되며 침전물이 계속 존재할 경우 암모니아 용액의 주입을 중지하고 용액을 약 80°C 정도로 가열하면 용액은 다시 맑아지게 되었다. 암모니아용액의 주입량은 zirconyl nitrate 용액의 중화시 요구되는 상당량의 약 60%에 해당하였다. 이때 필요한 15% NH₃ 수용액의 양은 1M ZrO(NO₃)₂ 용액 100 ml 대하여 약 15 ml 정도이다.

2.1.2. 겔화 반응조

200 또는 250 ml 메스실린더를 사용하여 15% 암모니아수를 약 1/3의 양만큼 채운다. separatory funnel에서 소량(약 60 ml)의 diethylether와 조제된 15% 암모니아수를 각각 넣고 흔들어 혼합시켜 diethylether에 암모니아를 포화시킨 다음 분리된 아래 부분의 암모니아 용액층을 흘려 버리고 diethylether 용액층만 15% 암모니아수가 채워진 메스 실린더에 주입하여 diethylether의 양이 암모니아 수용액과 거의 같은 높이가 되도록 한다. 그리고 diethylether 용액층을 bubbling 시키기 위하여 암모니아 가스(순도 99%)를 타이곤 튜브로 gas bubbling nozzle과 연결시킨다. 암모니아 가스는 가스 레귤레이터에 의해 100 cc/min 유량으로 조절하여 diethylether 용액층 내의 거의 밑부분에 bubbling nozzle이 위치하게 한다. 화학 양론적인 반응식은 다음 (3)식과 같다.



2.1.3. ZrO₂의 겔화 및 숙성

ZrO₂ 졸 용액은 유량 조절이 가능한 소형 정량펌프에 의해 직경이 약 0.5 mm의 테프론 튜브를 통하여 메스 실린더 상부에서 입자형태로 diethylether 용액층으로 떨어 뜨린다. 이때 펌프 유량에 의해 낙하하는 졸용액의 크기를 달리할 수 있다. 낙하하는 졸용액은 diethylether층을 지나면서 먼저 zirconium hydroxide의 구형 표면막을 형성하며 암모니아 용액층에서 침전하여 구형으로 전체가 겔화된다. 12시간 동안 암모니아수 용액에서 그대로 방치하여 숙성시킨 다음 용액 부분만 흘려 내리고 침전물을 증발접시에 옮긴다.

2.1.4. 건조 및 열처리

ZrO₂ 겔 입자들을 0.1% 암모니아수 용액으로 씻은

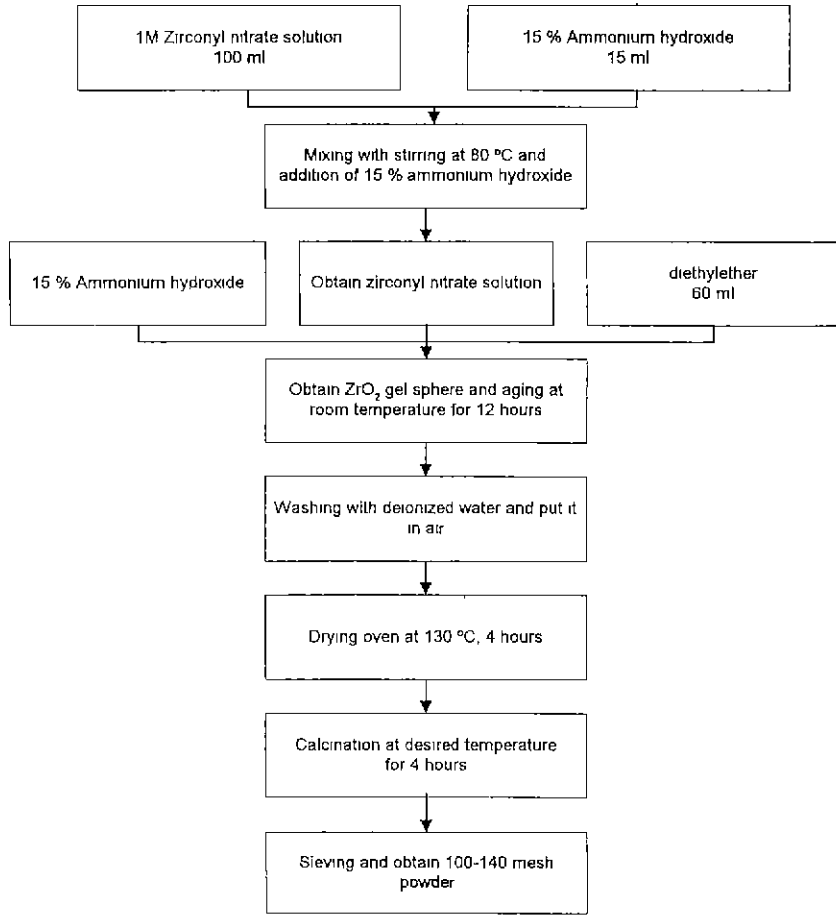


Fig. 1. Flow chart for preparing ZrO₂ by the sol-gel method.

다음 탈이온수로 재차 씻어 흘러 내리고 먼저 공기중에서 물을 완전히 건조시킨 다음, 130°C의 오븐에서 4시간 동안 가열시킨다. 상기의 제조공정 및 제조 절차를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 이를 전기로(Nabertherm HT 12/17)에서 각각 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C 및 1400°C 온도별로 승온속도 10°C/min의 조건하에서, 4시간 하소하였다. 이것을 유발에서 분쇄 후 sieve에 의한 100~140 mesh에 해당하는 입자만을 취하였다.

2.2. 특성분석

2.2.1. 열중량 분석 및 열시차 분석

제조된 ZrO₂ 분말의 열분해 특성 및 상변화 과정을 관찰하기 위하여 TA instruments SDT 2960형을 사용하여 열중량 및 열시차 분석을 행하였다. 이때 승온 속도는 10°C/min로 공기중에서 1500°C까지 관찰하였다.

2.2.2. X선 회절 분석

졸-겔법에 의하여 얻어진 분말의 하소온도에 따른 결정상을 규명하기 위하여 각 온도단계로 열처리한 시료에 대하여 20~70°의 2θ 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 이때 사용한 X선 회절장치는 Siemens Diffraktometer D5000를 사용하였으며, 분석조건은 CuKα(Ni-filter), 40 KV, 30 mA, scanning 2°/min, Tube Max. 3 KW으로 하였다. 이때 얻어진 peak중 monoclinic상과 tetragonal상의 존재비는 Garvie와 Nicholson¹⁴⁾에 의해서 보고된 polymorph method를 사용하여 식 (4)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad (4)$$

여기서, X_m : monoclinic ZrO₂의 분율

I_m(111): monoclinic ZrO₂의 (111)면의 회절강도

I_m(11 $\bar{1}$): monoclinic ZrO₂의 (11 $\bar{1}$)면의 회절강도

I_t(111): tetragonal ZrO₂의 (111)면의 회절강도

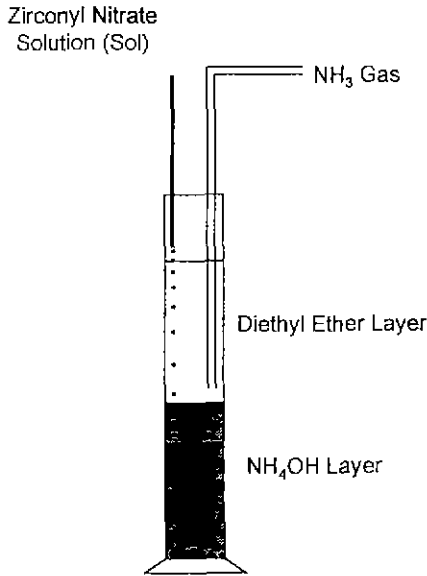


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for ZrO_2 sphere.

2.2.3. BET 비표면적 측정

액체질소 물리흡착장치(liquid nitrogen physisorption method, micromeritics ASAP 2400)를 이용하여 제조된 ZrO_2 분말의 수소 온도변화에 따른 BET 비표면적 (specific surface area)를 측정하였다. 분석시 분석시료를 200°C에서 4시간 동안 degassing시켜 충분히 수분을 제거한 후 분석장치(sampling tube)에 담는다. 그리고 computer system에 연결하여 자동으로 valve가 조절되는 manifold 내에서 흡착된 질소가스에 대한 압력변화를 연속적으로 측정하였다.

2.2.4. Fourner transform 적외선(FT-IR) 분광분석

각 온도별로 열처리한 시료들의 탈수 중합거동, 투광도 그리고 결정 전이과정을 확인하기 위하여 FT-IR 흡수 스펙트라를 측정하였다. ZrO_2 겔 및 600~1400°C로 하소된 분말시료와 KBr의 혼합비를 2 : 250으로 하여, 유발에서 혼합한 후 펠렛을 제조한 다음 측정하였다. 사용한 기기는 Nicolet 800이며, number of scan 32, resolution 4, 4000~350 cm^{-1} 파수범위에서 적외선 분광분석을 실시하였다.

2.2.5. 기공경 특성

ZrO_2 분말시료의 기공 크기와 분포, 기공율을 결정하기 위해 micromeritics사 제품의 autopore II 9220 Hg porosimeter를 이용하였으며, 시편 holder에 분말 시료를 넣은 후 압력을 0.5~25 psia까지 내린 후 다시 압력을

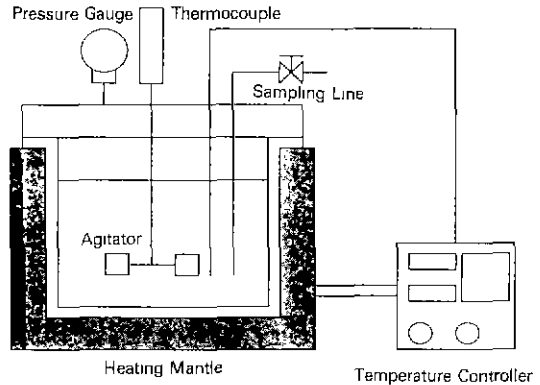


Fig. 3. Schematic diagram of high temperature apparatus.

25~60,000 psia까지 서서히 증가시키며 수은을 침투시키면서 기공율(porosity), 총기공부피(total pore volume), 평균기공경(median pore diameter)를 측정하였다.

2.2.6. 미세구조 관찰

하수온도에 따른 입자 및 결정상의 크기 변화를 파악하고 하소 후의 미세구조를 관찰하기 위하여 전자현미경(Akashi사의 ISI-DS130C)으로 관찰하였다.

2.3. 회분식 흡착실험

모의코발트용액은 cobalt(II) nitrate hexahydrate($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 탈이온수에 용해하여 Co^{2+} 이온의 농도가 5.0×10^{-5} mol/l로 하고 고온, 고압 조건에서의 ZrO_2 흡착제에 의한 코발트 흡착실험은 5.0×10^{-5} mol/l의 Co^{2+} 용액이 들어있는 교반기가 달린 회분식 압력용기(Parr 4521M)에서 수행하였다. 500 ml 모의코발트용액에 0.2 g의 ZrO_2 흡착제를 넣고 회분식 압력용기내에서 24 시간 동안 일정한 온도로 충분히 교반시킨 다음, 용액 상부의 약 10 ml 정도의 양을 취하여 3200 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리시킨다. 원심분리시험관 상부액의 농도를 측정하여 초기 모의코발트 용액 농도와의 차이로부터 흡착량을 계산하였다. 이때 Co^{2+} 이온의 농도분석은 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(I.S.A Jobin Yvon model JY50P)를 사용하여 1.0×10^{-6} 에서 1.0×10^{-4} mol/l 범위의 농도를 측정하였다. 회분식 흡착실험 장치도들 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열중량 분석 및 열시차 분석

ZrO_2 겔 분말의 열중량 분석 및 열시차 분석 결과를

Fig. 4에 도시하였다. ZrO_2 건조 겔의 열시차 분석 결과 120°C 전후에서의 흡열 peak는 건조겔의 내부에 남아있던 흡착수분 및 일부 유기물의 증발에 기인한다. 또한, 480°C에서의 급격한 발열 peak는 결정성의 tetragonal상의 ZrO_2 가 생성되기 때문으로 고려된다.

3.2. X-선 회절 분석

ZrO_2 의 하소온도에 따른 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 5와 같다. 비정질의 ZrO_2 는 480°C에서부터 tetragonal상의 ZrO_2 가 생성되기 시작한다. monoclinic상의 ZrO_2 와 tetragonal상의 ZrO_2 존재를 구별하기 위하여 28~32° 구간의 회절 peak를 비교한 결과 열처리 온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 tetragonal상의 ZrO_2 가 줄어지는 반면, monoclinic상 ZrO_2 의 생성량이 많아졌다. 이는 온도가 높아지면, tetragonal 입자가 성장하여

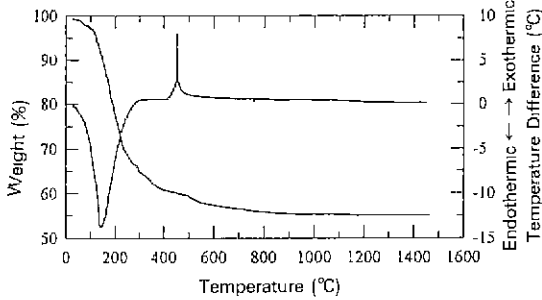


Fig. 4. DTA and TGA curves of ZrO_2 dried gel (in air, heating rate 10°C/min).

입체 입자크기를 초과하는 입자의 양이 많아지기 때문에 하소 온도가 증가함에 따라 monoclinic상의 ZrO_2 가 많이 생성된다¹⁵⁾. Fig. 5 및 Fig. 6의 결과로부터 1200°C와 1400°C의 열처리 온도에서는 monoclinic상의 ZrO_2 만 존재하였다.

3.3. Fourier transform 적외선 분광분석

건조한 ZrO_2 겔을 600°C~1400°C까지 여러단계로 열처리한 후, Fourier transform 적외선 분광분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 결과로부터 130°C에서 열처리한 ZrO_2 겔시료(I)의 경우 3000~3500 cm^{-1} 파수 범위에서의 비교적 넓은 흡수대는 O-H 결합에 의한 것이고, 1640 cm^{-1} 부근의 흡수대는 H-O-H의 bending

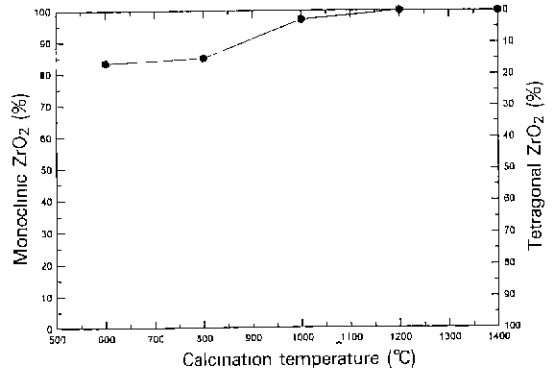


Fig. 6. Monoclinic-to-tetragonal ratio of prepared ZrO_2 powder calcined for 4 hrs vs calcination temperature.

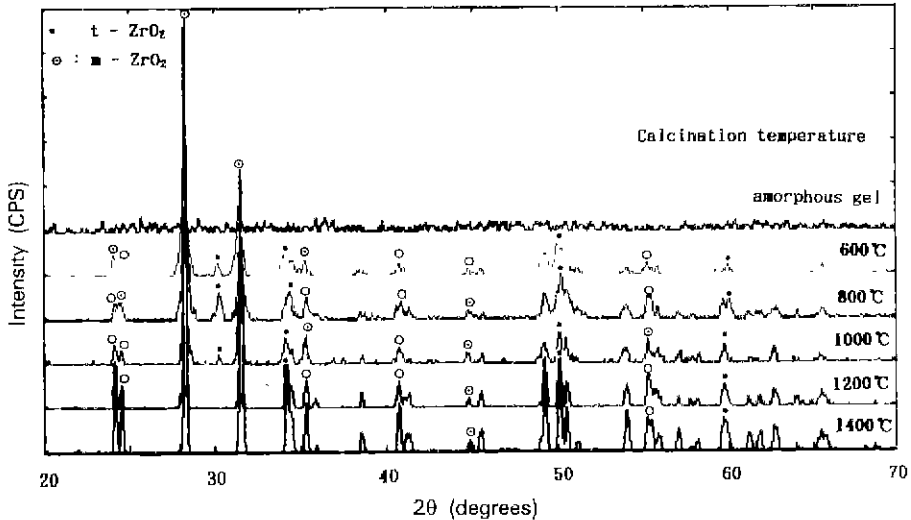


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZrO_2 powder calcined at various temperature.

mode에 의한 흡수대이며, 600°C, 800°C, 1000°C로 하소한 시료 (e), (d), (c)의 스펙트라에서는 1640 cm^{-1} 에서의 흡수대의 강도가 감소되어 1200°C로 하소한 시료 (b)에서는 없어졌다. 1390 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 및 780 cm^{-1} 파수범위의 흡수대는 NO_3 에 의한 것으로서, 하소온도가

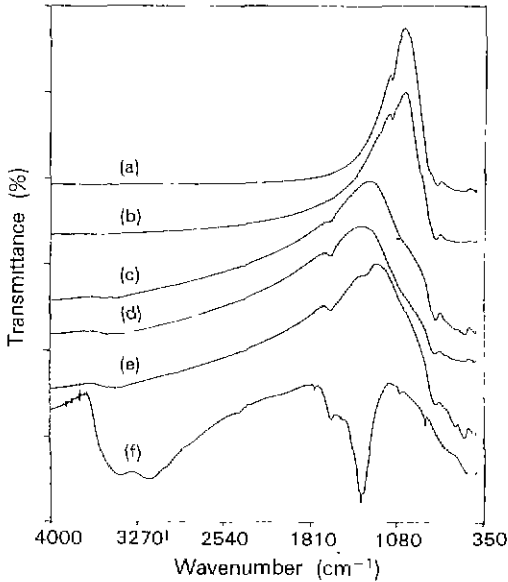


Fig. 7. FT-IR spectra of ZrO_2 powder calcined at a) 1400°C, b) 1200°C, c) 1000°C, d) 800°C, e) 600°C and f) amorphous gels.

600°C로 높아짐에 따라 소멸되었다. 또한, 1000~350 cm^{-1} 파수범위에서는 하소온도가 600~1400°C로 상승함에 따라 피크가 가파른 것은 Zr-O의 결합에 의한 것이다. 600°C로 하소한 시료 (e)의 740 cm^{-1} 파수범위의 흡수대는 Zr-O결합중 monoclinic ZrO_2 상에 의한 피크이며, 640 cm^{-1} 및 473 cm^{-1} 파수범위의 흡수대는 Zr-O결합중 tetragonal ZrO_2 상에 의한 피크¹⁶⁻¹⁸⁾이다

3.4. 기공율 및 기공변화

Fig. 8은 하소온도에 따른 ZrO_2 분말의 표면을 주사 현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 8에서 보면, 하소온도가 600°C~1400°C로 증가함에 따라 입자의 크기가 성장하고 서로 응집됨을 알 수 있으며, 특히 1400°C로 하소한 분말 시료 (F)에서는 불균일한 입자성장으로 인하여 입자간에 서로 응집되어 있음을 알 수 있다. 또한, Table 1에서 보는 바와 같이 비정질 분말시료의 경우 129.08 m^2/g 의 매우 큰 비표면적을 가지고 있었으나, 하소온도가 600°C에서 비표면적이 24.03 m^2/g , 800°C에서 19.69 m^2/g , 1000°C에서 11.03 m^2/g , 1200°C에서 1.36 m^2/g , 1400°C에서 0.53 m^2/g 로 하소온도가 증가함에 따라 비표면적은 입자의 크기 성장으로 인하여 현저히 감소하였다. Fig. 9는 하소온도 변화에 따른 증기공부피와 평균기공경을 나타낸 것이며, Fig. 10은 하소온도 변화에 따른 기공의 크기 분포를 나타낸 것이다. Fig. 9와 Fig. 10의 결과로부터 보면, 하소온도가 낮을수록 평균기공경의 크기가

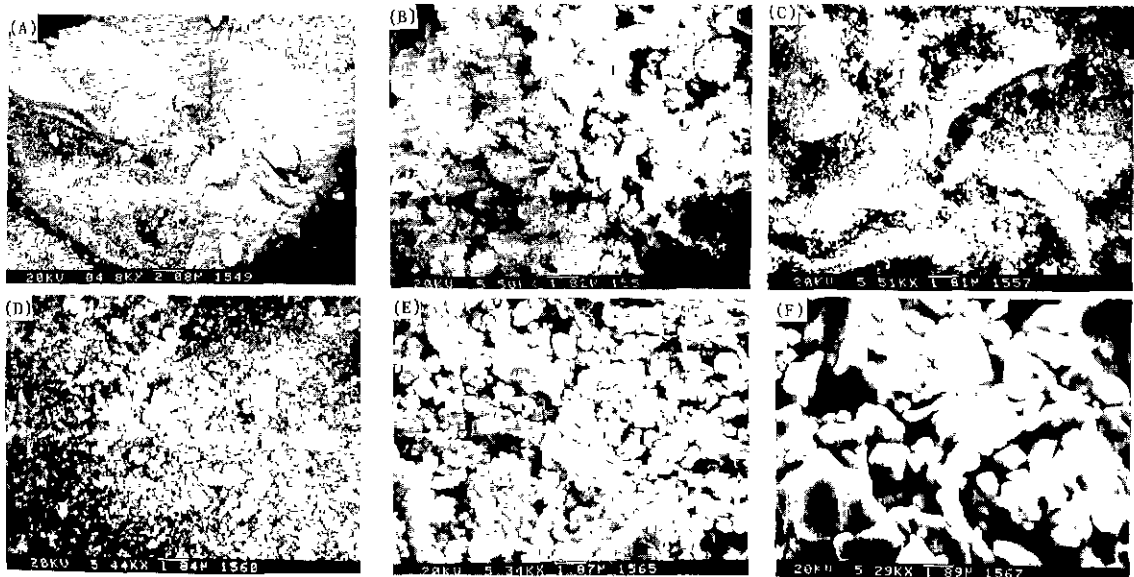


Fig. 8. Scanning electron micrographs of ZrO_2 powder calcined for 4 hrs at (A) 130°C, (B) 600°C, (C) 800°C, (D) 1000°C, (E) 1200°C and (F) 1400°C.

Table 1. Effects of Calcination Temperature on ZrO₂ Characterization.

Calcination temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Phase present ¹⁴⁾ (%)	
		Tetragonal ZrO ₂	Monoclinic ZrO ₂
130	129.08	0.0	0.0
600	24.03	16.57	83.43
800	19.69	15.05	84.95
1000	11.03	2.94	97.06
1200	1.36	0.0	100.0
1400	0.53	0.0	100.0

Table 2. Temperature Dependence of Textural Properties of ZrO₂ Powder.

Calcination temperature (°C)	Total pore volume (cm ³ /g)	Median pore diameter (μm)	Porosity (%)
600	0.659	23.32	79.5
800	0.530	32.89	75.7
1000	0.482	32.01	74.0
1200	0.320	36.62	65.3
1400	0.257	38.80	60.2

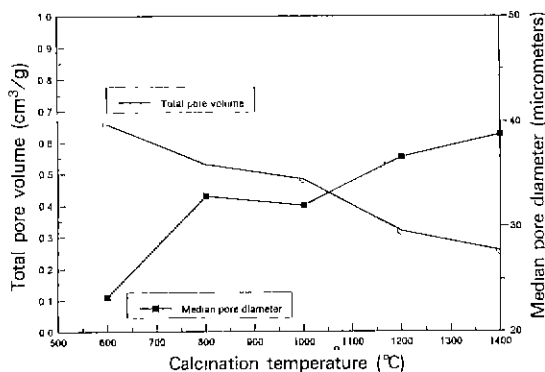


Fig. 9. Effect of calcination temperature on the total pore volume and median pore diameter.

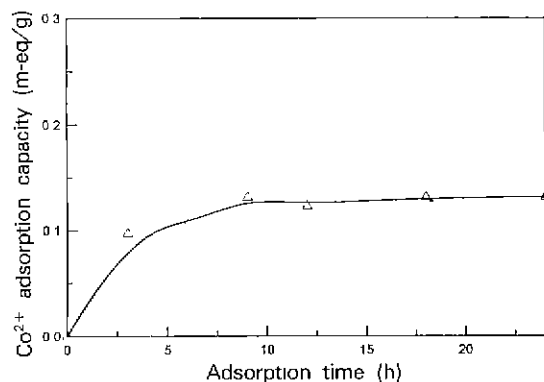


Fig. 11. Variation of Co²⁺ adsorption capacity of ZrO₂ with the adsorption time. (Calcination temperature: 1400°C/4 hrs., Initial Co²⁺ concentration: 5 × 10⁻⁵ mol/l, Adsorption temperature: 250°C.)

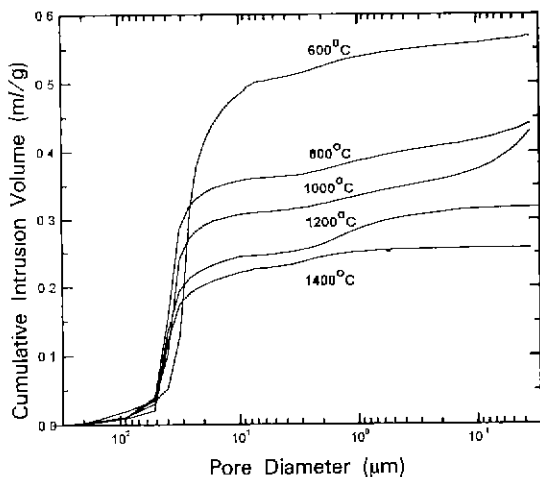


Fig. 10. Cumulative pore size distribution of ZrO₂ powder calcined at various temperature for 4 hrs.

작고 기공경 분포의 폭이 적어 미세구조의 균일한 입자를 얻을 수 있으나, 하소온도가 높을수록 평균기공경의 크기가 크고 기공경 분포의 폭이 넓게 분포되어 불균일한 입자가 생성됨을 알 수 있다. 또한, Table 2에서 보는 바와 같이 하소온도가 600°C에서는 총기공부피 0.659 cm³/g, 평균기공경 23.32 μm, 기공율 79.5%, 800°C에서 총기공 부피 0.53 cm³/g, 평균기공경 32.89 μm, 기공율 75.7%, 1000°C에서 총기공부피 0.482 cm³/g, 평균기공경 32.01 μm, 기공율 74.0%, 1200°C에서 총기공부피 0.320 cm³/g, 평균기공경 36.62 μm, 기공율 65.3%, 1400°C에서 총기공 부피 0.257 cm³/g, 평균기공경 38.80 μm, 기공율 60.2%로 하소온도가 증가함에 따라 총기공부피는 점진적으로 감소하였으며, 평균기공경은 입자의 성장으로 인하여 그 크기가 점차 증가하는 경향을 보였으며, 기공율은 입자로서 응집됨에 따라 감소하였다.

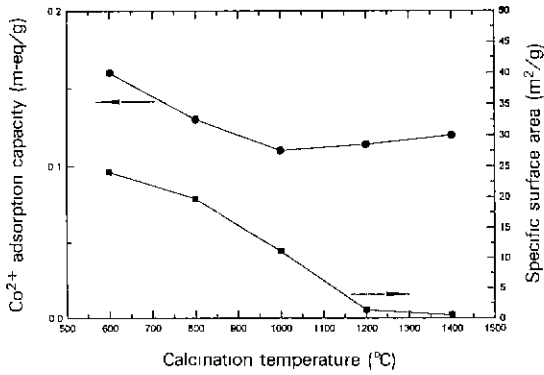


Fig. 12. Variations of specific surface area and Co²⁺ adsorption capacity of ZrO₂ with the calcination temperature. (Adsorption temperature: 250°C/24 hrs., Initial Co²⁺ concentration: 5 × 10⁻⁵ mol/l).

3.5. 코발트 흡착량에 미치는 하소온도 영향

Fig. 11는 고온수에서 흡착시간에 따른 코발트 흡착량을 나타낸 것으로, 250°C의 고온수에서는 12시간 이내에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으며, 본 실험에서는 충분한 시간 흡착평형에 도달할 수 있도록 24시간동안 일정한 온도로 유지시킨 후 코발트 흡착량을 구하였다. Fig. 12는 600°C~1400°C의 온도에서 하소한 ZrO₂의 하소온도 변화에 따른 흡착량과 비표면적의 변화를 나타낸 것으로 하소온도 600°C에서 비표면적 24.03 m²/g이고, 코발트 흡착량 0.16 m-eq/g이었으나, 하소온도가 증가함에 따라 비표면적은 평균기공경의 증가로 현저히 감소하여 하소온도 1400°C에서는 0.53 m²/g의 비표면적을 나타내었다. 그러나, 코발트 흡착량의 경우는 하소온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 하소온도 1000°C에서 0.11 m-eq/g이었으나, 하소온도가 1200°C, 1400°C로 증가함에 따라 코발트 흡착량은 거의 변화하지 않고 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한, 단위 ZrO₂당 흡착량 (m-eq Co²⁺/g)의 계산은 아래 (5)식으로 구하였다.

$$\text{Adsorbent Capacity(m-eq Co}^{2+}\text{/g)} = (C_0 - C_{\infty}) \times \frac{V}{W_s} \times 2 \times 1000 \quad (5)$$

여기서, C₀ : 코발트의 초기 농도(mol/l)
 C_∞ : 코발트의 최종 농도(mol/l)
 V : Vessel의 물부피(l)
 W_s : 흡착재의 중량(g)

4. 결 론

zirconyl nitrate을 출발물질로 하여 졸-겔법을 이용하여 구형의 ZrO₂를 알칼리 조건인 pH 10에서 제조하였으며, 하소온도에 따른 특성 결과는 다음과 같다.

1. 비정질의 질코니아는 480°C에서 tetragonal ZrO₂가 생성되고, 하소온도 600°C일 때 tetragonal상 17%, monoclinic상 83%, 하소온도 800°C일 때 tetragonal상 15%, monoclinic상 85%, 하소온도 1000°C일 때 tetragonal상 3%, monoclinic상 97%, 하소온도 1200°C 및 1400°C에서는 monoclinic상만 존재하였다.

zirconyl nitrate을 출발물질로 하여 졸-겔법으로 제조한 ZrO₂ 겔은 온도가 상승함에 따라 다음과 같은 전이 과정을 나타내었다.

amorphous → monoclinic + tetragonal → monoclinic

2. 하소온도가 낮을수록 평균기공경의 크기가 작고 기공경 분포의 폭이 적어 균일한 입자를 얻을 수 있었으며, 하소온도가 높을수록 평균기공경의 크기가 크고 기공경 분포의 폭이 넓게 분포되어 불균일한 입자를 얻을 수 있었다. 또한, 하소온도가 증가함에 따라 입자성징 및 입자간에 서로 응집됨에 따라 비표면적, 총기공부피 및 기공율은 감소하였으며, 평균기공경은 역으로 증가하였다.

3. 알칼리조건인 pH 10에서 제조한 ZrO₂는 하소온도가 600°C에서 비표면적이 24.03 m²/g, 800°C에서 19.69 m²/g, 1000°C에서 11.03 m²/g, 1200°C에서 1.36 m²/g, 1400°C에서 0.53 m²/g로 하소온도 600°C일 때 비표면적이 가장 크기 때문에 고온수에서 코발트 흡착량이 하소온도 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C에서 보다 우수하였으며, 이때 600°C로 하소한 ZrO₂의 250°C 고온수에서 코발트 흡착량은 0.16 m-eq/g이었다.

REFERENCES

1. N. Mizutani, "Ceramic Processing Firing-Introduction to powder Preparation for ceramics," *Ceramics*, **16**(5), 394 (1981).
2. A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna, and S. Polizzi, "Structural properties of ultra-fine Zirconia powders obtained by precipitation methods," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1473-1478 (1990).
3. S.H. Hyun, "Preparation of ceramic Fine Powders by the Solution Technique and Their Characteristics,"

- Private Communication (1987).
4. S. Sakka and K. Kamiya, "Preparation of Shaped Glasses through Sol-Gel method," *Mater Sci Res.*, **17**, 83-94 (1984).
 5. N. Michael, W.D. Fletcher, M.J. Bell and D.E. Croucher, "Inorganic Ion Exchange Materials for Waste Purification in CVTR," Westinghouse Electric Corporation Report CVNA-135 (1961).
 6. S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future," *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **64**(11), 1463-66 (1985).
 7. D.W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *Am Ceram. Soc., Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).
 8. B.E. Yoldas, "Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parametera that affect their morphology," *J Mater. Sci.*, **21**, 1080-1086 (1986).
 9. Y. Murase, E. Kato, and M. Hirano, "Preparation of Ultra-Fine Particles of Monoclinic ZrO₂ by Hydrolysis of ZrOC₁₂," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(2), 18-24 (1984).
 10. C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers," Elsevier Publishing, Co., Amsterdam (1964)
 11. M. Kikuchi *et al.*, "Adsorption of Ions on Titanium Oxide at Temperature up to 280°C," *Radiochem. Radioanal Letters.*, **33**(5-6), 331-336 (1978).
 12. K. Fujita *et al.*, "Cobalt Adsorption in High Temperature Water Using Titanium Oxide Supported on Alumina," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 188-190 (1980).
 13. C.B. Amphlett *et al.*, "Ion-Exchange Properties of Hydrous Zirconium Oxide," *Chem. & Ind.* 365-366 (1957).
 14. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J Am Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
 15. F.F. Lange and D.J. Green, "Effect of Inclusion Size on the Retention of Tetragonal ZrO₂: Theory and Experiments," Vol. 3. "Science and Technology of Zirconia," The Am. Ceram. Soc. Inc., 217 (1981).
 16. S.D. Ramamuthi, Z. Xu and D.A. Payne, "Nanometer-Sized ZrO₂ Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2760-2763 (1990).
 17. C.M. Phillippi and K.S. Mazdiasni, "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs," *J. Am Ceram. Soc.*, **54**(5), 254-258 (1971).
 18. K. Kamiya *et al.* "Sol-Gel-Derived Cao and CeO₂ stabilized ZrO₂ Fibers-Conversion Process of Gel to Oxide and Tensile Strength," *J Eur Ceram. Soc.*, **7**, 295-305 (1991).