

수용액법에 의한 인산 지르코늄 나노입자의 합성

정영근 · 최현규

요업기술원 나노세라믹센터

Fabrication of Zirconium Phosphate Nanoparticles through Solution Technique

Young-Keun Jeong and Hyun-Kyu Choi

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received 24 September 2002 ; Accepted form 10 October 2002)

Abstract The α -zirconium phosphate particles as fine as 20 nm were fabricated through solution technique using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and H_3PO_4 as precursors. Stability of α -Zirconium phosphate could be ensured by adding excess phosphoric acid to a stoichiometric composition instead of using reflux route that resulted in coarsening of particles due to an inevitably long aging. The excess phosphorous incorporated in the crystal could be successfully eliminated afterwards through careful washing. Moreover, heavily agglomerated particles are observed before washing, but fairly dispersed state is found out after washing treatment. Thus, it is found that dispersed state as well as phase stability is ensured through proper washing treatment.

Keywords : Zirconium phosphate, Nanoparticles, Reflux, Dispersion, Stirring rate

1. 서 론

인산염 화합물은 여러 기술 분야에 응용 잠재력을 가지고 있지만 공정상의 문제로 실용화에 많은 어려움을 가지고 있다.¹⁾ 그중 인산지르코늄($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$)은 약 40년 전부터 촉매, 멤브레인, 이온전도체, molecular sieves 등으로 응용 가능성에 대해 많은 연구가 이루어졌다. 인산지르코늄의 가장 중요한 특성 중 하나는 무기물 이온 교환체로²⁻³⁾ 이용될 수 있어 여러 금속 이온의 교환을 통해 다양한 물성을 부여할 수 있다는 점이다.⁴⁻⁵⁾ 특히 Ag, Au, Pt, Cu, Zn 등의 전이 금속계 이온들은 항균효과를 가진 것으로 확인된 바 있는데⁶⁻⁷⁾ 이런 전이 금속계 이온을 교환할 경우, 이런 무기계 항균제들은 기존의 화학물질 항균제와 달리 내성의 우려가 낮아 항생제의 남용을 방지하는 효과가 있다. 특히 우수한 항균력을 가지고 있는 Ag 함유 항균제가 관심을 끌고 있는데, 수산화 아파타이트(hydroxyapatite)등의 무기물 이온 교환체에 비해 인산지르코늄은 많은 양의 은 이온을

교환할 수 있어 큰 관심을 모으고 있다.⁸⁻⁹⁾

인산 지르코늄합성에 대한 기존의 연구 대부분은 P/Zr을 일정 비로 혼합하여 젤 형태의 인산지르코늄을 만들고 이것을 인산에 리플렉스(reflux)시키는 방법으로 제조하였다. 이때 얻어진 인산 지르코늄 분말의 크기는 대략 0.1~10 μm 의 크기를 보이며 제조시간 또한 150시간에서 많게는 14일 이상도 걸린다.¹⁰⁻¹¹⁾ 일반적으로 인산지르코늄은 그 화학식에서 P/Zr=2 이지 만 단지 원료 용액에서 P와 Zr의 혼합 몰비를 2로 해서는 결정질의 인산지르코늄을 얻지 못하는 것으로 알려져 있다. 이런 비정질 상의 인산지르코늄은 재차 인산 용액에서 장시간 숙성하여야만 결정화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 공정은 여러 가지 단점을 안고 있는데, 첫째 수율이 낮고, 둘째 분말합성을 위한 전체 공정에 많은 시간이 요구되며, 셋째 장시간의 숙성으로 입성장을 피할 수 없어 μm 단위의 입자가 얻어지는 점이다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 수용액 침전법으로 결정 인산지르코늄을 제조함에 있어서 P/Zr의 몰비 및 교반속도, 세척공정을 변수로

하여 숙성과정이 필요없는 나노 크기의 결정질 인산 지르코늄 합성을 위한 새로운 방법을 시도하였다.

2. 실험 방법

수용액법으로 인산지르코늄의 합성을 위해 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 H_3PO_4 를 출발물질로 하여 수용액 침전법으로 분말을 합성하였다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 빠른 이온화를 돕기 위하여 강산인 염산을 사용하였다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 2 M HCl에 혼합하여 상온에서 용해시킨 후 여기에 1.3 M H_3PO_4 수용액을 천천히 혼합하였다. 이때 Zr에 대한 P의 몰비를 2.0~4.0이 되게 측량하여 혼합하였다. 혼합 시에는 교반 속도를 0~1000 rpm 범위에서 조절하였으며 혼합된 용액은 상온에서 약 한시간 동안 교반한 후, 침전물을 여과하여 얻었다. 이때 잔류하는 Cl 이온 및 불순물을 제거하기 위하여 0.3 M H_3PO_4 로 세척을 하고, 건조시킨 후 유발을 이용하여 분쇄하였다.

또한 비교를 위하여 기존의 리플렉스(reflux) 방법으로 인산지르코늄을 합성하였다.¹⁰⁾ 이 때 P와 Zr의 몰비는 2.0이 되게 혼합하였고, 생성된 젤 형태의 인산지르코늄 침전물은 12 M H_3PO_4 에 48~72시간동안 리플렉스를 하였다. 반응이 끝난 침전물은 원심분리를 한 후 세척, 건조, 분쇄하여 최종 분말을 얻는다. 얻어진 분말들은 상 분석을 위하여 X-선 회절(XRD) 분석을 실시하였고, 투과전자현미경(TEM) 및 주사전자현미경(SE-SEM)을 이용하여 결정입자의 크기 및 형상을 관찰하였다. 또한 분말의 열적 거동을 알아보기 위하여 열처리 후 상 분석 및 시차 열중량(TG-DTA) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

인산지르코늄 합성을 위한 가장 중요한 변수는 Zr에 대한 P의 몰 비이다. P/Zr의 몰 비가 합성 상을 좌우하게 되는데, 2.0이상이 되면 $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 를 얻을 수 있고 2.0 이하가 되면 비정질 상의 인산지르코늄 얻게 된다.^{3,5,10)} 수용액 침전법을 이용한 인산지르코늄의 합성에 있어서도 역시 P/Zr의 몰 비가 중요시되는데 그림 1은 P/Zr 몰 비에 따라 수용액 침전법으로 합성된 α -인산지르코늄의 XRD 결과이다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 H_3PO_4 에서 P/Zr의 비율이

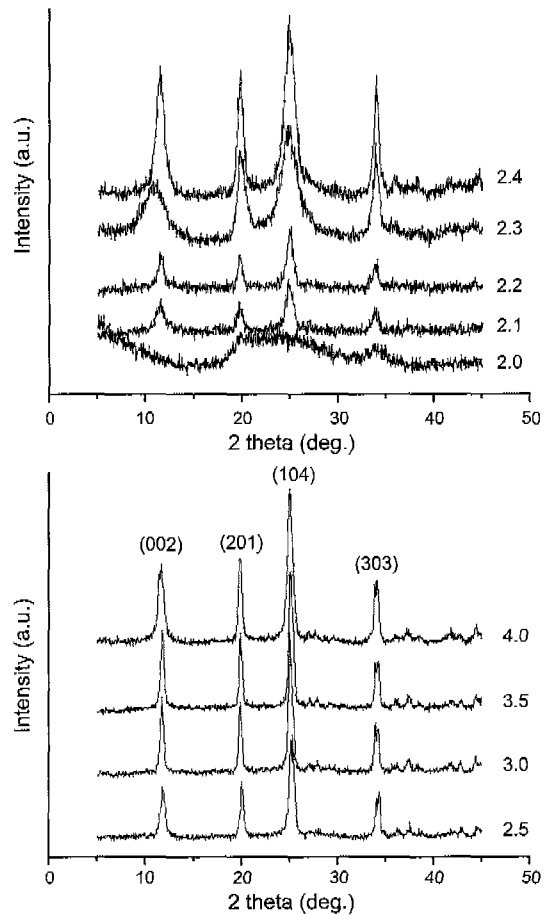


Fig. 1. XRD patterns of zirconium phosphate with various P/Zr molar ratios.

2.0일 경우 비정질 인산지르코늄이 얻어졌는데, 그 이유는 두 화합물을 수용액으로 만들 경우 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 가 염산에 의하여 완전히 해리되지 않았기 때문으로 파악된다.

비정질 인산지르코늄은 고농도 인산용액에서 고온 고압으로 숙성하여 결정 상으로 전환하는 방법이 있으나 이는 공정상의 어려움과 입자의 조대화를 낳게 된다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 P/Zr의 비율을 증가시켜 결정상의 인산지르코늄을 얻고자 시도하였다. 그 결과 그림 1의 XRD 결과에 나타난 바와 같이 결정이 잘 발달된 인산지르코늄을 얻을 수 있었다. 그러나 수율 측면이나 합성 후 남게 되는 잔류 원소들의 세척의 번거로움으로 인해 무조건 P/Zr의 비율을 높이기보다는 약 3.5 내외의 영역이 바람직할 것으로

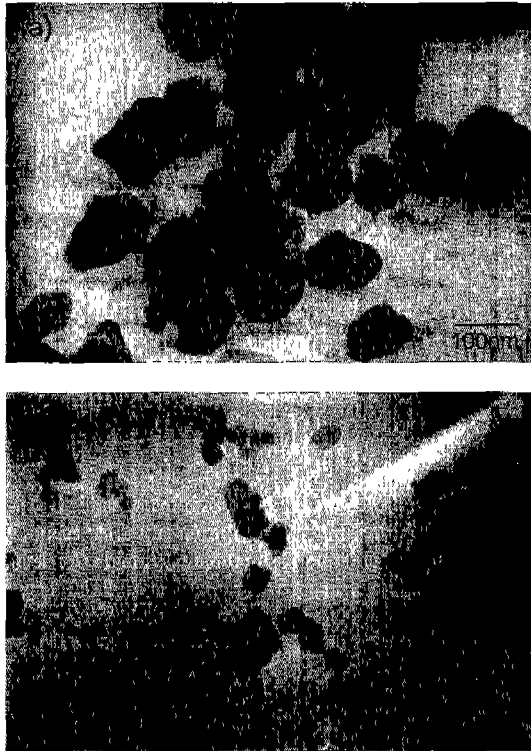


Fig. 2. TEM micrographs of zirconium phosphate particles precipitated under stirring rates(P/Zr=3.5) of (a) 500 and (b) 1000 rpm.

판단된다.

본 연구에서는 합성입자의 미립화를 도모하기 위하여 두 수용액의 혼합시 교반 속도를 변화시켜 수용액 침전법으로 합성을 하였다. 그림 2에는 교반 속도를 500 rpm과 1000 rpm으로 변경하여 합성한 인산지르코늄 입자의 TEM 결과를 나타내었다. 교반 속도를 1000 rpm으로 증가시키면 그림 2(b)에 나타난 바와 같이 입자의 크기가 약 20~30 nm 수준으로 감소한 결정 인산 지르코늄이 합성되었다. 이는 그림 3에 나타난 기존의 리플렉스 방법에 의하여 합성된 인산지르코늄에 비하여 매우 미세한 나노크기의 입자를 얻을 수 있었다.

이와 같은 교반 속도의 변화에 따른 입자 크기의 변화는 핵 생성 빈도 및 성장의 변화에서 기인하는 것으로 판단된다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 가 용해되어 있는 염산 용액에 인산이 적하되면 하얀 젤 형태의 석출물이 형성된다. 이때 인산 주위의 지르코늄 이온이 소모되어 결핍층이 생성되므로 Zr의 농도가 극부적으



Fig. 3. TEM micrographs of zirconium phosphate particles synthesized by reflux method (72 hours reflux).

로 낮은 부분에는 인산이 다시 적하되어도 당량비의 불일치로 석출이 진행될 수 없다. 한편 이와 같은 지르코늄 이온의 극저점 결핍은 교반 속도가 증가하면 효과적으로 해소될 것이다. 이렇게 반응 초기에 빠른 교반 하에서는 인산이 적하되는 즉시 반응을 일으킬 수 있어 핵 생성의 빈도가 높을 것으로 여겨진다.

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 H_3PO_4 수용액은 혼합과 동시에 급격한 용해도 감소를 보여 큰 석출구동력을 갖게 된다. 석출은 핵 생성과 성장(Nucleation & Growth)의 과정으로 진행되는데, 석출구동력은 활발한 핵생성 또는 활발한 성장의 두 가지 극단적 형태로 해소될 수 있다. 분말 합성의 관점으로는 분말의 핵 생성의 빈도가 높으면 미세한 분말이 생성되는 반면, 핵 생성 빈도는 낮고 성장이 활발하면 조대한 분말이 생성된다. 교반 속도의 증가는 석출물의 핵 생성을 위한 구동력으로 작용하는데 교반 속도가 클 때 이온들간의 접촉빈도가 높아 핵 생성의 확률이 증가하고 핵 생성에 필요한 에너지를 상대적으로 높여 주므로 미세한 입자를 얻을 수 있다. 즉 높은 교반 속도에서는 합성 초기 단시간내에 용액의 균질화를 유도하고 또한 균일 핵 생성을 통한 입자의 미립화가 이루어지는 것으로 판단된다.

그림 4는 수용액 침전법과 리플렉스 방법으로 합성된 인산지르코늄의 열분석 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 일반적인 결정 인산지르코늄은 약 100~200°C까지 결정수인 H_2O 의 분해가 일어나며 150~250°C에서 흡열반응을 일으키는데, 이때 α -인산지르코늄($d_{002}=7.6\text{\AA}$)에서 ζ -인산지르코늄(7.41\AA) 상으로 변화하는 것으로 알려져 있다. ζ -인산지르코

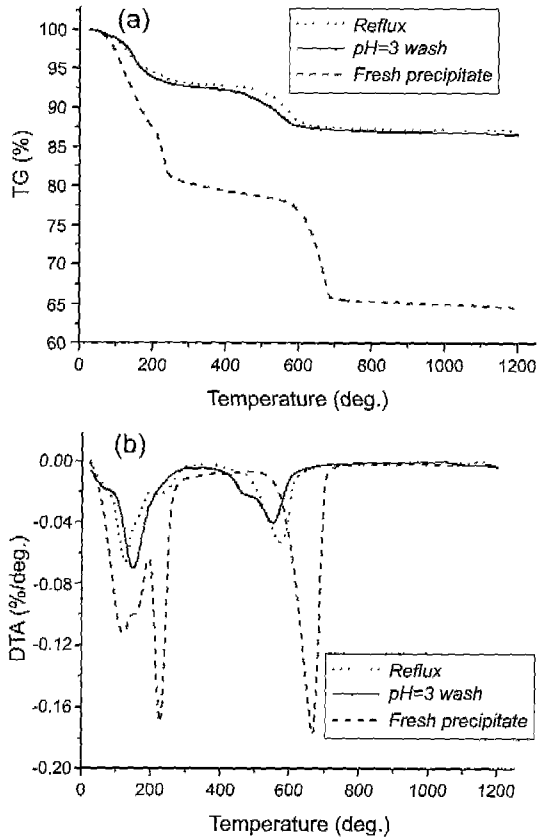


Fig. 4. TG (a) and DTG (b) curves of zirconium phosphate powders.

높은 anhydrous phase로 결정수가 줄어든 상태이며 이로 인해 층상구조를 이루는 α -인산지르코늄의 (002)의 면간 거리가 7.41Å으로 감소한다. 약 450~600°C영역에서 보이는 무게 감소는 450°C에서부터 monohydrogen phosphate에서 pyrophosphate 형태로의 상변화를 일으키는 과정으로 이때부터 $Zr(HPO_4)_2$ 상은 ZrP_2O_7 상으로 변화한다. 즉 600°C 이상에서는 ZrP_2O_7 가 안정상으로 인산지르코늄 특유의 층상구조는 완전히 사라지게 된다.

수용액 침전법으로 합성된 인산지르코늄 분말의 경우 세척전과 pH가 3이 되기까지 세척한 후의 열분석 결과에서 차이를 보여준다(그림 4). 세척하기 전의 분말의 경우 TG 분석 그래프를 보면 약 100°C와 200°C 부근에서 무게감소를 보이게 되는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 monohydrogen phosphate에서 pyrophosphate로의 상변화이다. 이는 그림 5(a)의

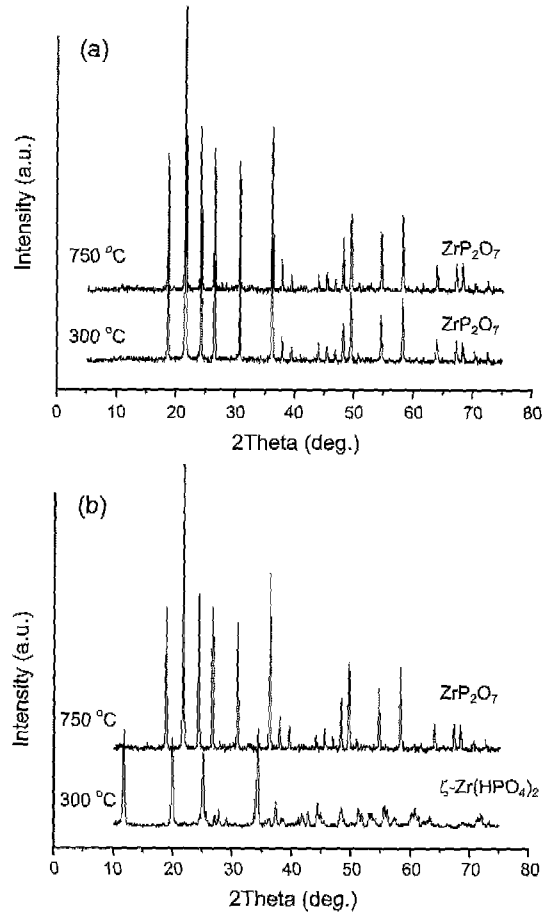


Fig. 5. XRD patterns of zirconium phosphate(P/Zr=3.5) with heat treatment temperature; (a) fresh precipitate and (b) washing till pH=3.

XRD 결과에서 보듯이 300°C의 열처리로도 ZrP_2O_7 상으로 전이하였다. 또한 600°C부터 상당한 무게감소를 보이는데 이는 분해온도가 550~600°C인 H_3PO_4 에 의한 무게감소에 기인하는 것으로 판단된다.

반면에 pH 3까지 세척한 분말은 앞서 리플렉스 방법으로 합성된 분말과 똑같은 열적 거동을 보이게 되는데 이는 세척과정을 통해 분말 내에 혼재되어 있는 H_3PO_4 가 성공적으로 제거되었기 때문으로 추측할 수 있다. 이렇게 제조한 분말은 그림 5(b)에서 보듯이 300°C로 열처리하였을 경우 α -인산지르코늄에서 결정수가 사라진 ζ -인산지르코늄이 형성되었다. 따라서 이러한 공정은 미세하면서도 결정성인 우수한 인산지르코늄을 합성할 수 있음을 의미한다.

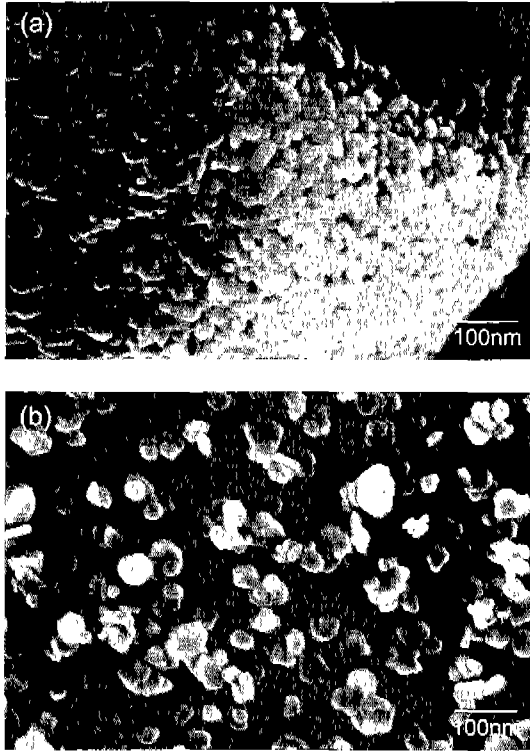


Fig. 6. SEM micrographs of zirconium phosphate particles (P/Zr=3.5); (a) fresh precipitate and (b) washing till pH=3.

그림 6은 수용액 침전법으로 합성된 인산지르코늄 분말을 pH 3까지의 세척 전후의 입자형상을 SEM으로 관찰한 모습이다. 그림 6(a)에서 보듯이 세척하기 전의 입자는 인산에 의해 입자들이 심하게 응집되어 있는 형상을 보이는 반면 그림 6(b)의 세척이 끝난 경우는 입자가 크게 분산되어있다. 이런 인산에 의한 결정 인산지르코늄의 응집은 나노입자의 이용에 제한을 주기 때문에 세척공정을 통한 잔류 인산의 제거가 반드시 필요하다하겠다.

4. 결 론

출발원료로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 H_3PO_4 를 이용한 수용액 침전법으로 기존의 리플렉스 방법으로는 합성

할 수 없었던 수십 나노 크기를 가지는 인산지르코늄 나노입자를 제조 할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 리플렉스 방법에 비하여 합성공정이 간단하며, 합성시간도 대폭 단축시킬 수 있는 새로운 나노입자 합성 방법을 제안하였다. 수용액 침전법으로 합성 시 결정성의 중요한 변수로는 Zr에 대한 P의 몰비였으며, 합성 후 얻어진 분말의 세척공정 또한 인산지르코늄이 안정한 결정상을 유지하는데 중요한 변수로 작용하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대 신기술개발 사업 (No. N11-A08-1402-07-1-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. B. I. Lee, W. D. Samuel, L. Wang and G. J. Exarhos: *J. Mater. Res.*, **11** (1996) 1.
2. A. Clearfield and J. Stynes: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 117.
3. S. Alberti and E. J. Torraca: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30** (1968) 317.
4. C. E. Harland: *Ion Exchange, Theory and Practice*, Royal Society Chem., (1993).
5. A. Clearfield: *Inorganic Ion Exchange Material*, CRC Press, Inc., (1982).
6. T. N. Kim, Q. L. Feng, J. O. Kim, J. Wu, H. Wang, G. C. Chen and F. Z. Cui: *J. Mater. Sci. - Mater. in Med.* **9** (1998) 129.
7. D. Laurin and J. Stupar: *USP4677143* (1987).
8. U. Costantio and F. Marmottini: *Solvent Extra & Ion Exchange*, **8** (1990) 713.
9. A. La Ginestra and C. Ferragina: *Mat. Res. Bull.*, **14** (1979) 1099.
10. S. E. Horsley and D. V. Nowell: *Appl. Chem. Biotechnol.*, **23** (1973) 215.
11. A. I. Bortun and A. Clearfield: *Solvent Extra & Ion Exchange*, **15** (1997) 305.
12. M. A. Subramaian and A. Clearfield: *Mat. Res. Bull.*, **19** (1984) 1135.