

## 나노세공 Zirconia의 합성 및 특성평가

우승식<sup>a, b</sup> · 김호건<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>KCC 중앙연구소, <sup>b</sup>한양대학교 응용화학과

### Synthesis and Characterization of Nanoporous Zirconia

Seung-Sik Woo<sup>a, b</sup> and Ho-Kun Kim<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>KCC central research institute, Yongin-Si 446-912, Korea

<sup>b</sup>Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received September 12, 2007; Accepted October 12, 2007)

**Abstract** Zirconia powders with nano size pores and high specific surface areas were synthesized via aqueous precipitation and hydrothermal synthetic method using  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and  $NH_4OH$  under  $pH=11$  and ambient condition. By this reaction, zirconia hydrate ( $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ ) was primarily synthesized and the obtained zirconia hydrate was heat treated hydrothermally using an autoclave at various temperatures under  $pH=11$ . X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Energy dispersive X-ray spectroscopy, FT-IR, Raman, Particle size analysis, DTA-TG, and BET techniques were used for the characterization of the powder. The synthesized zirconia showed an amorphous phase, however, the phase was transformed to the crystalline state during the hydrothermal process. The observed crystalline phase above  $160^\circ C$  was a mixed phase of monoclinic and tetragonal zirconia. By the BET analysis, it was found that the specific surface area was ranged in  $126\sim 276\text{ m}^2/\text{g}$  and the zirconia had the cylindrical shaped pores with average diameter of  $2\sim 7\text{ nm}$ .

**Keywords** : Nanoporous, Zirconia, Hydrothermal synthesis.

### 1. 서 론

최근 기능성 세라믹스의 합성 및 소자제조 기술 발전에 의하여 플라스틱과 금속재료의 상당부분이 기능성 세라믹스 재료로 대체되고 있으며, 이들은 전자, 자성 및 광학 소재 등 중요한 첨단 산업소재로 이용되고 있다. 이러한 세라믹스 재료의 하나인 zirconia( $ZrO_2$ )는 낮은 열전도도, 높은 내구성 및 내화학적 그리고 높은 용융온도( $>2700^\circ C$ )등의 뛰어난 물리화학적 특성으로 인하여 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>1-3</sup>. 최근에는 zirconia의 높은 이온전도성을 이용한 전자소재로의 응용이 활발하며 특히 연료전지의 전극재료 및 전해질재료로서 광범위하게 응용되고 있다. 또한 높은 내구성 및 내화학적성을 이용하여 금속 촉매나 생체 촉매용 담체로서 용

용이 가능하여 그 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4,5</sup>.

촉매 담체용 재료로 이용하기 위해서는 높은 비표면적( $100\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ )과 넓은 세공크기( $2\sim 50\text{ nm}$ )를 가지며 효소의 형태를 유지할 수 있는 높은 강도를 가져야 한다. 본 연구에서는 금속 및 생체 촉매 담체용으로 적합한 zirconia를 용액침전법과 수열합성법을 이용하여 합성하였으며 각각의 조건에 따른 비표면적과 세공크기의 변화를 조사하였다.

Zirconia와 같은 금속 산화물을 만드는 방법에는 금속 알콕사이드 및 금속염을 이용한 sol-gel법과 용액침전법 그리고 수열합성법이 있다. Sol-gel법은 적당한 용매 중에서 알콕사이드 또는 금속염의 가수분해 및 축합반응을 통하여 분말을 얻는 방법이다. 그러나 출발물질이 고가이고 반응 조건이 까다롭기 때문에 상업적으로 응용이 어려운 실정이다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5493; E-mail : hkkim@hanyang.ac.kr]

한편, 용액침전법은 과포화된 금속염 용액에 다른 물질을 첨가하여 용해도를 낮춤으로써 침전물을 얻는 방법이다. 마지막으로 수열합성법은 위의 방법과는 달리 밀폐된 용기를 이용하여 100°C 이상의 온도와 고압 하에서 가수분해 및 축합반응에 의해서 침전물을 얻는 방법으로 비교적 낮은 온도에서 결정질을 얻을 수 있으며 균일한 형상의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다<sup>6,7)</sup>. 본 연구에서는  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $NH_4OH$ 를 이용하여 지르코니아 수화물( $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ )을 제조하고 얻어진 지르코니아 수화물을 수열반응기를 이용하여 각각의 조건에서 수열처리하여 zirconia 분말을 제조하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 수열합성법을 이용한 Zirconia의 합성

Zirconia 분말을 합성하기 위한 출발물질로써  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (Junsei chemical Co, reagent grade)와  $NH_4OH$  (DC chemical, reagent grade)를 사용하였으며 용매로는 탈이온화 과정을 거친 2차 증류수를 사용하였다. 또한 반응 시간은 30 min, 반응 온도는 상온(25°C)으로 동일하게 유지하였다. 0.5 M  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  용액 50 mL에 7.0 M의  $NH_4OH$  용액 50 mL를 첨가하여 백색의 침전물을 얻었으며 이때 혼합 용액의 pH는 1.5~11.0 까지 변화하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 pH 11.0으로 조절된 Autoclave를 이용하여 각각 80°C, 120°C, 160°C, 200°C에서 20시간 동안 수열처리 하였다. 수열처리 후 침전물에 남아있는  $Cl^-$  이온과  $NH_4^+$  이온을 제거하기 위해 증류수로 세척과 분리를 반복한 뒤 80°C 건조기에서 24시간 동안 건조되었다. 또한, 합성된 zirconia 분말을 500°C에서 1000°C까지 열처리를 하여 그 특성을 분석하였다.

### 2.2. 특성분석 및 미세구조

#### 2.2.1. X-선 회절분석

합성된 분말의 상(phase)을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Shimadzu, XRD-6000)을 실시하였다. 이때 사용된 X선은 40 kV, 30 mA에서 발생된  $CuK\alpha$ 선을 Ni 필터로 단색화 하였고 측정 범위는 5~70° 까지였다. 결정상은 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하여 확인

하였다.

#### 2.2.2. Raman 분석

합성된 분말의 구조를 조사하기 위해, 각각의 수열 합성 조건에 따라 얻은 분말에 대하여 Raman (Renishaw, Raman Microscope system 1000) 분석을 실시하였다. Raman 측정은 excitation source로써 785 nm Diode Laser를 사용하여 CCD detector로 검출하였으며, 측정범위는 200~1200  $cm^{-1}$  범위에서 조사하였다.

#### 2.2.3. SEM/EDS 관찰

80°C에서 24시간 건조된 시료 분말의 미세구조와 입자 크기를 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, Shimazu SS-550)으로 관찰하였다. 시료를 소량 취하여 분산시킨 후, aluminium plate 위에서 건조시켜, 5분간 Au를 증착시키고 진공 처리하여 15 kV하에서 관찰하였다. 또한 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDAX) 분석을 통하여 시료분말의 성분을 분석하였다.

#### 2.2.4. BET 비표면적 및 기공율 분석

합성된 분말의 표면적 및 일차입자의 크기를 조사하기 위해, 80°C에서 24시간 건조된 분말에 대해 Surface Area & Porosimetry Analyzer(Micromeritics Instrument Inc., ASAP 2020 Analyzer)장치를 이용하여 실험하였다. 시료의 전처리에는 잔여 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 He gas를 purging 시키면서 200°C에서 3시간 동안 진행하였으며, 측정시의 carrier gas는  $N_2$ 를 사용하였다. Surface Area와 Pore Volume 및 Pore Size 등의 data를 얻기 위해 Relative Pressure(P/P0) 0.0~1.0 범위에서  $N_2$  gas의 흡착과 탈착 과정에 걸쳐 총 55 point를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 특성분석 및 미세구조

그림 1은 각각의 온도별로 수열처리한 zirconia의 XRD peak pattern을 나타내고 있다. 초기 80°C에서 수열처리한 시료는 비정질 상태의 zirconia임을 확인할 수 있으며 수열처리 온도가 증가할수록 단사정계(monoclinic)와 정방정계(tetragonal)의 zirconia 결정상

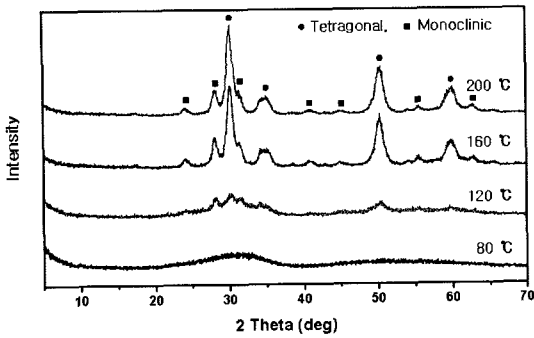


Fig. 1. XRD peak patterns of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperatures.

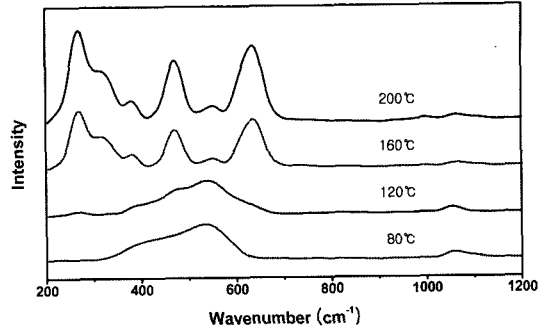


Fig. 3. Raman spectra of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperatures.

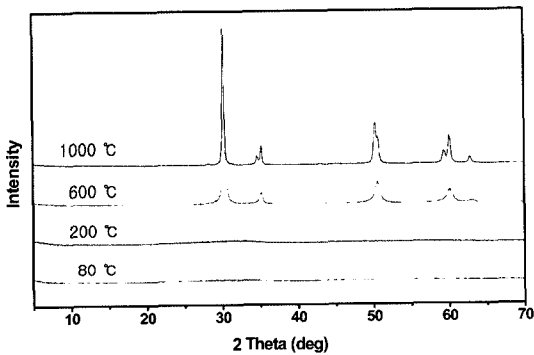
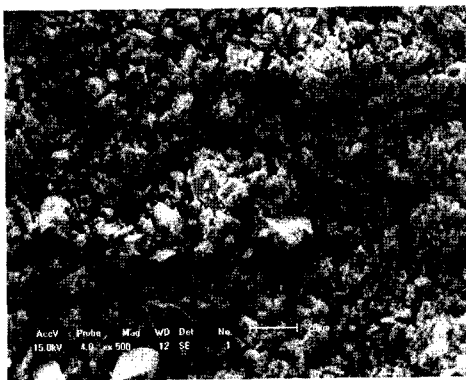


Fig. 2. Phase transition of zirconia powder obtained by aqueous precipitation method with an ambient condition. (dried at 80°C and heated at 200°C, 600°C, 1000°C for 3hr)

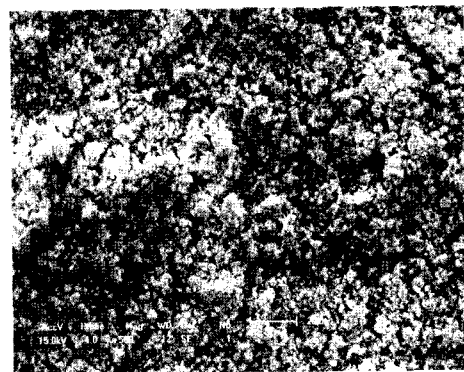
이 혼합되어 나타나기 시작하였다. 이는 고압의 수열 처리과정 동안 급격히 진행되는 Ostwald ripening<sup>8,9)</sup>으로 인해 작은 입자는 해리되어 더 큰 입자가 만들어지고 이러한 입자가 응집하여 연속적으로 결정성

장을 하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 무정형의 zirconia 내부의 지속적인 축중합 반응에 의해 물이 빠져 나오게 되어 정방정계로의 결정화가 일어날 뿐 아니라 단사정계로의 상전이까지 진행된 것으로 사료되며 그림 2에서와 같이 상압 하에서의 소결과정에서 일어나는 상전이는 달리 높은 압력에서는 비교적 낮은 온도에서 상전이현상이 나타남을 확인하였다.

그림 3은 각각의 온도에서 수열처리한 zirconia 분말의 Raman spectrum을 나타내었다. 초기 80°C와 120°C에서 수열처리한 시료들은 비정질 상태의 spectrum을 보여주며, 160°C에서부터 260 cm<sup>-1</sup>, 330 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup>, 630 cm<sup>-1</sup> 부근에서 zirconia tetragonal 상의 peak들을 확인할 수 있다<sup>10)</sup>. 또한 200°C에서 수열처리한 시료에서는 결정성의 증가에 따른 intensity의 증가를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 XRD의 분석을 통해서 수열처리의 온도가 증가

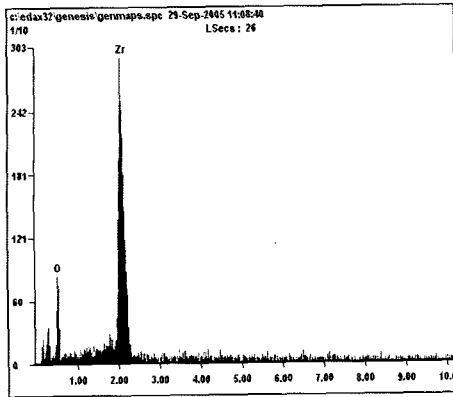


(a) 80°C



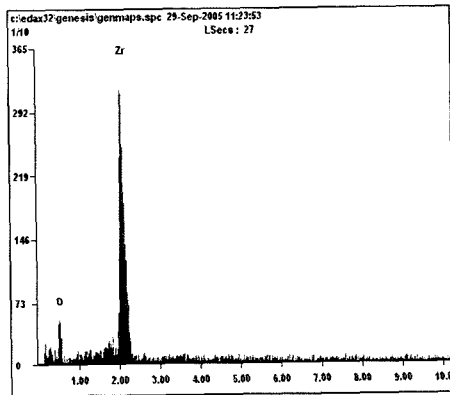
(b) 200°C

Fig. 4. SEM photographs of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperatures.



Element	Wt %	At %
O K	24.98	65.50
Zr L	75.02	34.50

(a) 80°C



Element	Wt %	At %
O K	20.04	58.83
Zr L	79.96	41.17

(b) 200°C

Fig. 5. EDX analysis of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperatures.

함에 따른 결정성의 변화와도 일치하는 결과이다.

그림 4, 5에서는 각각 80°C, 200°C에서 수열처리한 zirconia 시료에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 사진과 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)의 성분 분석 결과를 나타내었다. 우선 그림 4의 SEM 사진을 통해서 수열처리를 통하여 합성한 zirconia 분말은 큰 bulk 형태임을 확인하였으며, 수열처리의 온도가 증가할수록 입자 크기가 작아짐을 확인하였다. 이는 수열처리의 온도가 증가할수록 용기내부의 압력이 증가하여 입자들의 크기는 작아지며 반대로 결정 크기는 증가하는 수열처리의 특성과 일치함을 확인하였다<sup>7)</sup>. 또한 그림 5의 EDS 분석결과 수열처리의 온도가 증가할수록 zirconium의 함량이 증가함을 확인하

였으며, 이는 급격한 축합반응이 진행됨에 따라 물이 빠져 나오게 됨으로써 나타나는 현상으로 설명할 수 있다.

### 3.2. BET 비표면적 및 기공율 분석

각각의 온도에서 수열처리한 zirconia의 시료의 비표면적과 세공크기의 변화를 그림 6에 나타내었다. 수열처리 전의 시료와 80°C에서 수열처리한 시료를 비교하였을 때 초기에 얻어진 습윤겔은 수열처리 과정에서 축합반응과 겔화가 계속적으로 일어나 부피가 증가하고 비표면적이 증가하게 된다. 그러나 수열처리의 온도가 점차 증가함에 따라 syneresis와 coagulation<sup>11)</sup>이 급격히 진행되면서 비표면적은 감소

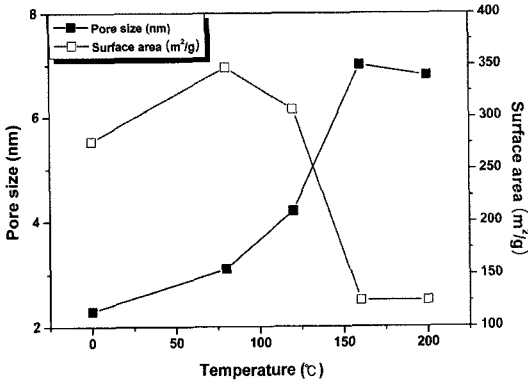


Fig. 6. Transformation of BET surface area(□) and Pore size(■) of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperatures.

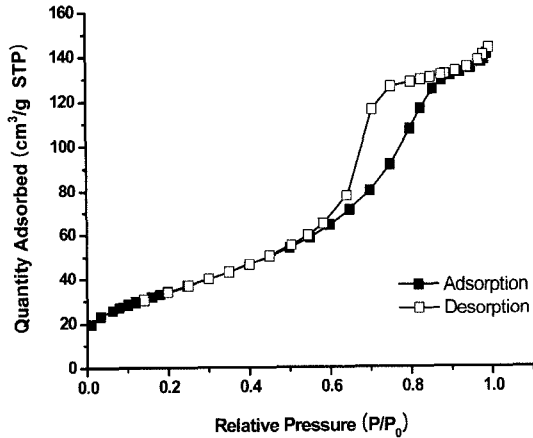


Fig. 7. BET plot of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at 200°C.

하고 세공크기는 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 수열처리 온도 160°C 이 후부터는 결정화가 진행됨을 XRD 분석결과 확인할 수 있었으며 따라서 160°C 이상의 온도에서는 비표면적과 세공크기의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

그림 7에서는 zirconia 분말의 Isothermal plot을 나타내었다. 이러한 Isotherm plot 형태로 보아 시료의 세공형태가 모두 tubular capillary(cylindrical pores)임을 보여준다<sup>12)</sup>. 또한 Meso/Macropores(2~100 nm) 영역에서는 Kelvin equation에 기초하여 Barrett, Joyner and Halenda이 계산한 BJH 측정법이 적용되며 BJH adsorption 과 desorption data를 통하여 pore volume 및 pore size에 관한 정보를 얻을 수

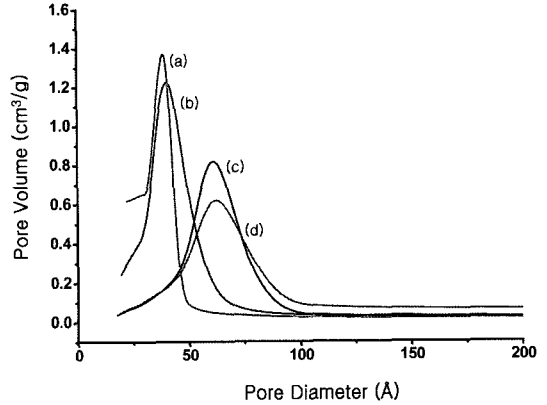


Fig. 8. BJH desorption dV/dlog(D) pore volume of zirconia powder obtained by the hydrothermal synthetic method at various temperature.

[(a) 80°C, (b) 120°C, (c) 160°C, (d) 200°C for 20hr]

Table 1. Surface property of zirconia powder with various hydrothermal synthesis temperatures for 20hr.

	Temperature (°C)	BET surface area (m²/g)	Pore Volume (ml/g)	Pore Size (nm)
1	As prepared	276.85	0.13	2.3
2	80	347.78	0.32	3.1
3	120	307.28	0.36	4.2
4	160	125.00	0.25	7.0
5	200	126.6	0.23	6.8

있다. 그림 8에서는 각각의 수열합성 온도에 따른 zirconia 시료의 BJH desorption plot을 나타내었다. 수열합성 온도가 증가함에 따라 pore diameter 영역대가 우측으로 이동함을 알 수 있으며 대체적으로 균일한 분포임을 확인할 수 있다. 각각의 수열합성 온도에 따른 surface area, pore volume 및 pore size의 수치를 표 1에 나타내었다.

이와 같이 본 연구에서 얻어진 Zirconia의 비표면적과 세공크기가 Hydrothermal 조건에 따라서 변화하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 zirconium oxychloride 수용액 중에는 tetrameric polycation인  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  양이온이 함유되어 있으며 이 때 금속이온들이 정방형을 이루면서 hydroxyl 기와 서로 연결되어 있는 형태로 zirconium 원자의 배위수를 충족시키기 위해서 각기 금속원자는 4개의 물 분자로 8배위가 되어있는 형태이다. 이러한 형태는 수열처리 시 hydroxyl 기의 축중합 반응에 의해서 3차

원적인 성장을 하게 되고 이들의 축중합 반응에 의해서 3차원적인  $[ZrO_x(OH)_{4-2x}yH_2O]_m$ 의 zirconium hydroxide를 형성한다고 보고하였다<sup>13)</sup>. 특히 높은 pH(>10) 영역에서는 polycation과 반응할 충분한 양의 OH가 존재하기 때문에 입자가 급격히 성장하여 준 안정화된 정방정계(tetragonal)의 zirconia가 형성되며 수열처리의 온도가 증가함에 따라 더욱 급격한 Ostwald ripening에 의해 정방정계에서 단사정계(monoclinic)로의 상전이가 진행될 것으로 사료된다<sup>12)</sup>.

일반적으로 생체 촉매용 담체로 사용하기 위해서는 2~50 nm의 세공크기와 100~300 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가져야 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 얻어진 Zirconia는 비표면적이 126~276 m<sup>2</sup>/g 으로서 생체 촉매용 담체로서 충분한 비표면적을 가진 것으로 판단된다. 다만 세공크기의 경우 얻어진 최대 기공크기가 7.0 nm 로서 비교적 작은 세공크기를 나타내었다.

#### 4. 결 론

Zirconium oxychloride( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )와  $NH_4OH$ 를 이용하여 pH 11에서 zirconia 수화물을 얻을 수 있었으며 이렇게 얻어진 수화물을 autoclave를 이용하여 각각의 온도에서 수열처리하여 그 물성변화를 조사하였다.

1) XRD 분석 결과, 수열처리 온도가 증가함에 따라 비정질의 zirconia 수화물은 결정성이 증가하여 160°C에서부터 단사정계와 정방정계 zirconia로 상전이가 진행되었음을 확인하였다.

2) SEM 분석을 통해 수열처리 온도가 증가하면서 입자크기는 작아지는 반면, 결정크기는 증가하였으며, EDS 성분 분석을 통해 알 수 있는 Zirconium의 함량의 증가는 결정성이 증가하고 있음을 확인할 수 있

었다.

3) BET 분석 결과 zirconia 분말은 비표면적 126~276 m<sup>2</sup>/g, pore size 2~7 nm의 범위를 나타내었으며 수열처리 온도가 증가할수록 비표면적은 125 m<sup>2</sup>/g까지 작아지는 반면 pore size는 7.0 nm 까지 증가하였다. 또한 Isotherm plot 을 통하여 이들 분말의 세공형태가 Tubular capillary(cylindrical pores) 형태임을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. J. Nawrocki, A. McCormick and P. W. Carr: J. Chromatography A., **652** (1993) 229.
2. B. Liaw and W. Weppner: J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 2478.
3. Xiang, Dong and J. A. Blackwell: J. Chromatography A., **953** (2002) 67.
4. P. D. L. Mercera and J. G. Vanommen: Applied Catalysis., **57** (1990) 127.
5. Huckel, Marion, Wirth, H.-J. Milton and T. W. Hearn: J. Biochem. Biophys. Method., **31** (1996) 165.
6. Somiya, Shigeyuki and Akiba, Tokuji: J. European Ceramic Soc., **19** (1999) 81.
7. H. J. Noh, D. S. Seo, H. Kim and J. K. Lee: Materials Letters., **57** (2003) 2425.
8. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman: Introduction to Ceramics, John Wiley, 2nd Edition, New-York (1976) p.330, 482.
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer: Sol-Gel Science "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Inc., San Diego (1990).
10. I. Dan, Enache, Borde-Richard, E., Ensuque Alain and F. Bozon-Verduraz: Applied Catalysis A., **278** (2004) 93.
11. A. C. Pierre and D. R. Uhlman: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **121** (1988) 207.
12. P. R. Piticescu, B. Malic, M. Kosec, A. Motoc and C. Monty: J. the European Ceramic Soc., **24** (2004) 1941.
13. K. T. Jung, Y. G. Shul and Alex T. Bell: J. Korean Ind. Eng. Chem., **12** (2001).