

솔-젤법에 의한 나노구조 YSZ 막의 제조

김진수*, 권병완
경희대학교 환경응용화학대학

Sol-Gel Synthesis of Nanostructured YSZ membranes

Jinsoo Kim*, Byeong Wan Kwon
College of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University

1. 서론

솔-젤 방법은 다공성 세라믹막을 제조하는데 가장 적합한 방법으로 여겨진다[1]. 메조기공의 알루미늄, 티타니아, 그리고 지르코니아 막은 솔-젤법으로 제조되는 대표적인 다공성 세라믹막이다. 이들은 세라믹 재료가 가진 독특한 특성들로 인하여 한외 여과 뿐 아니라 고온에서의 촉매 반응 및 기체 분리 등에도 응용될 수 있다. 일반적으로 지르코니아 막은 티타니아나 감마알루미나 막과 비교하여 화학적으로 더욱 안정한 것으로 알려져 있다. 그러나, 솔-젤 방법으로 제조된 지르코니아 재료는 준안정상인 tetragonal 상이며, 고온으로 열처리를 하게되면 열역학적 안정상인 monoclinic 상으로 변환된다. 이러한 상변화는 체적 변화를 초래하여 재료가 안정적이지 못하다. 따라서, 열적 안정한 지르코니아를 얻기 위해 8 mol%의 yttria를 첨가하며[2], 이러한 경우 상온에서 1000°C 이상까지 결정상이 안정하여 yttria stabilized zirconia(YSZ)이라 불린다.

YSZ 재료는 열적, 화학적, 기계적 안정성 뿐 만이 아니라 고온에서 산소 이온전도성이 좋아 고체산화물 연료전지(SOFC)의 전해질로 사용된다[3]. 일반적으로 SOFC 전해질로 사용되기 위해서는 치밀한 구조의 기공이 존재하지 않도록 제조해야 된다. SOFC의 전해질로서 YSZ 박막을 액상으로 제조하는 경우는 일반적으로 솔-젤법이 많이 이용되어 왔다. 대표적인 액상 합성법인 솔-젤법을 이용하면 고순도의 화학적 균일성을 갖는 단분산의 입자 솔(particulae sol)을 얻을 수 있지만, 이 방법에 의해 YSZ 박막을 제조하는 경우 기공이 존재하지 않는 치밀한 무공성의 박막을 제조하기 위해서는 고온에서의 열처리가 필요하다. 그러나 이러한 솔로 제조된 박막은 나노구조를 가지고 있기 치밀한 YSZ 박막을 형성하기 위한 지지체로 사용될 수 있다.

본 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 나노구조가 세밀하게 조절된 YSZ 박막을 제조해 보고자 한다.

2. 실험

우선 0.25 M의 zirconia sol은 0.25 M의 zirconium n-propoxide (ZNP, $Zr(OC_3H_7)_4$, 97%)를 500 ml의 anhydrous isopropanol에 용해시킨다. 완전히 용해된 용액을 미리 70°C로 가열된 900 ml의 증류수에 한 방울씩 주입하면 가수분해 및 축합반응에 의해 흰색 침전물이 생성된다. 흰색 침전물은 원심분리기에 의해 분리되고 증류수로 3번 세척한다. 세척된 침전물은 1 L의 증류수에 분산시킨 후 1 M의 질산을 첨가한 후 90-100°C에서 12시간 리플렉스(reflux) 시켜 안정된 zirconia sol을 얻는다[4]. YSZ 막을 제조하기 위해서는 제조된 zirconia sol에 적당량의 $Y(NO_3)_3$ 용액과 PVA 용액을 혼합하여 사용되었다. Unsupported membrane은 제조된 최종 용액을 petri-dish에 부은 후 건조시켜 제조하였고, supported membrane은 실린더 모양의 알루미늄 담체(직경: 20 mm, 두께: 2 mm, 기공크기: 200 nm, 기공도: 50%)에 덤코팅하여 제조하였다. 제조된 막들은 조절된 조건에서 건조된 후 열처리하였다.

제조된 막의 기공크기, 비표면적, 기공부피, 기공크기분포 등은 액체질소 온도에서 질소의 흡탈착을 이용하여 측정되었다. 또한, 막의 결정상은 XRD를 통해 분석되었고 막의 두께는 SEM을 통해 조사되었다.

3. 결과

균일한 막을 제조하기 위해서는 분산 안정한 콜로이드 용액을 얻는 것이 필수적이다. 제조된 zirconia sol에 $Y(NO_3)_3$ 용액과 PVA 용액을 혼합할 경우 특별한 주의가 요구된다. pH, 이온 농도 등의 변화에 의해서도 sol의 안정도에 영향을 줄 수 있고, 최종적인 막에도 영향을 미치기 때문이다.

Fig. 1은 합성된 YSZ sol의 Dynamic Light Scattering을 이용하여 측정한 입자크기 분포를 나타낸다. 입자의 평균 크기는 7.8 nm이며 표준편차는 1.5 nm로 매우 균일한 크기의 입자 분포를 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 sol을 이용하여 제조한 unsupported membrane의 기공크기 분포를 Fig. 2에 나타냈다. 450°C에서 3시간 열처리 한 후 기공크기는 3 nm에서 최대값을 보이는데 입자의 크기를 고려하면 타당하다고 볼 수 있다. 그러나, 700°C에서 30시간 열처리를 했을 경우는 결정크기가 성장하여 기공크기는 20 nm 정도로 성장하는 것을 볼 수 있다. 한편, Scherrer eq.[5]을

이용하여 계산한 결정크기가 35 nm로 나타났다.

YSZ sol을 알루미나 담체에 딥코팅하여 supported membrane을 제조하는 경우 pin-hole 등의 영향을 최소화 하기 위하여 일반적으로 코팅 횟수를 반복한다. 본 실험의 경우 3번 코팅 한 경우 2.1 micron의 두께를 얻었고, 5번 코팅 한 경우 3.5 micron의 두께를 얻었다. 그러나, 한번 코팅했을 경우의 두께는 YSZ sol의 농도, PVA 농도 등을 변화시키면 조절될 수도 있을 것이다. Fig. 3은 제조된 supported YSZ 막의 단면을 나타낸다. 다공성의 알루미나 담체 위에 균일한 YSZ 층이 딥코팅에 의해 형성되었음을 볼 수 있다.

4. 감사

이 논문은 2004년도 에너지관리공단 신재생에너지 학술진흥사업의 지원에 의한 것임.

5. 참고문헌

1. R. Bhave, *Inorganic Membranes, Synthesis, Characterization and Properties*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
2. T. L. Wen, V. Herbert, S. Vilminot, J.C. Bernier, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3787 (1991).
3. D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, **166**, 229 (2004).
4. J. Kim, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **139**, 75 (1998).
5. W. J. Dawson, *Ceram. Bull.*, **67**, 1673 (1988).

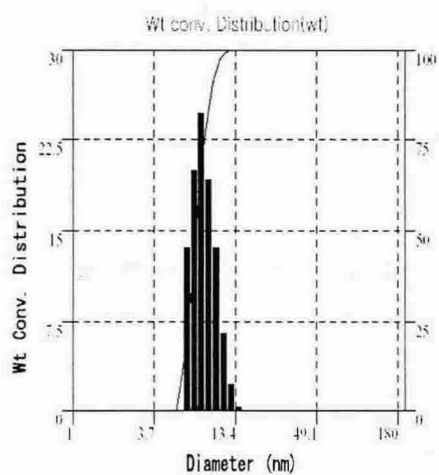


Fig. 1. Particle size distribution of YSZ sol

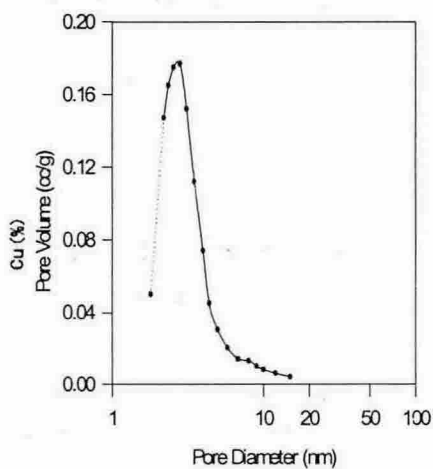


Fig. 2. Pore size distribution of Unsupported YSZ membrane



Fig. 3. SEM image of the cross-section of the supported YSZ membrane