

## 초음파 분무열분해를 이용한 $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$ 분말의 합성

박양수 · 심수만

홍익대학교 재료공학부  
(1998년 8월 11일 접수)

### Synthesis of $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$ Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Yang-Soo Park and Soo-Man Sim

School of Materials Science & Eng., Hong-Ik University

(Received August 11, 1998)

#### 요 약

Sr 탄산염, Zr 및 Y 질산염이 용해된 구연산 수용액을 초음파 분무열분해하여 용액의 물성과 열분해 온도에 따른  $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$  분말의 입자 형성저울을 조사하였다. 농도가 0.01M에서 0.1M로 높이면 액적과 입자의 평균크기는 증가하고 크기 분포도 넓어지는 경향이 나타났다. 구연산 반응기는 액적을 젤화시켜 금속이온의 불균일한 침전을 억제하고 열분해 시 생성되는 기체의 확산을 용이하게 함으로써 증공 입자가 없는 구형 입자의 합성이 가능하였다. 열분해 온도가 낮으면 젤화가 느려 입자 형태는 구형을 유지하지 못하고 불완전한 열분해로 인하여 비정질 입자가 형성되었다. 반면에 열분해 온도가 높으면 젤화와 열분해가 급격히 일어나서 증공 입자와 깨진 입자들이 형성되었다. 두 열분해부의 온도 500°와 1000°C에서 합성한 입자는 perovskite 상과 미량의  $SrCO_3$ 가 존재하였으나, 1000°C에서 하소하여 평균크기가 0.63  $\mu\text{m}$ 이며 이론밀도에 가까운 겉보기 밀도를 지닌 단일상의 입자로 되었다.

#### ABSTRACT

$SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$  powder was synthesized by ultrasonic spray pyrolysis using a solution that Sr carbonate and Zr and Y nitrates were dissolved in a citric acid solution. The processes of particle formation were investigated with respect to solution properties and pyrolysis temperatures. With changing the solution concentration from 0.1M to 0.01M, there was a tendency that average sizes of droplets and particles were decreased and their size distributions were narrowed. Citrate functional groups converted the droplets into gel particles, which prevented an inhomogeneous precipitation of the metal ions and facilitated the diffusion of gases during thermal decomposition. As a result, the powder having spherical particles without hollow particles could be prepared. Low pyrolysis temperature led to amorphous particles due to incomplete pyrolysis and made the particles difficult to maintain spherical shape due to retarded gelation of the droplets. Whereas, higher pyrolysis temperature produced hollow and broken particles because the droplets underwent rapid gelation and decomposition. The particles obtained at two pyrolysis temperatures, 500° and 1000°C, consisted of a perovskite phase and a very small amount of  $SrCO_3$ . However, after calcination at 1000°C, the particles contained a single perovskite phase having an average particle size of 0.63  $\mu\text{m}$  and an apparent density near to the theoretical density.

**Key words :** Ultrasonic spray pyrolysis, Citrate gel, Powder synthesis, Proton conduction,  $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$

#### 1. 서 론

Perovskite 구조의 cerate와 zirconate 산화물( $ABO_3$ ; A=Ba, Sr, B=Ce, Zr)은 고온( $\leq \sim 800^\circ\text{C}$ )의 수증기 분위기에서 높은 프로톤 전도도를 나타내는 물질로서 수

소 및 수소를 함유하는 화합물의 가스센서, 고체 산화물 연료전지, 수소 가스의 생산 및 분리 등 그 응용분야가 매우 다양하다.<sup>1,2)</sup> 이들 산화물은 B 자리의 이온에 원자가 낮은 희토류 이온이 치환되면 전기적 중성을 유지하기 위해 산소 공공이 생성되며 산소 공공은 수증기와

반응하여 프로톤( $H^+$ )이 생성되며, 프로톤 전도는 결정 격자 내에 있는 프로톤이 산소와 산소 사이로 이동하면서 일어나는 것으로 알려져 있다. 이 중에서 zirconate 산화물은 cerate 산화물보다 프로톤 전도도는 낮지만 기계적 성질이 우수하고 열역학적으로 안정하여 실용화에 많은 관심을 받고 있다.<sup>3)</sup>

Sr zirconate 산화물은 다른 프로톤 전도성 산화물과 마찬가지로 탄산염과 산화물을 혼합하고 고온에서 장시간 하소와 소결을 하는 고상반응법으로 제조되고 있다. 고상반응이 매우 느리기 때문에 단일상의 분말을 얻기 위해 1400°C 이상의 온도에서 하소하며 심지어 분쇄와 하소를 반복하기도 한다.<sup>4)</sup> 또한 고온의 하소에서 분쇄가 어려운 응집입자가 생기고 입자 크기도 증가하여 분말 성형체는 치밀화가 잘 되지 않는다. 이 결과, 1650°C 이상의 고온에서 장시간 소결하여도 밀도는 ~87% 정도로 보고되고 있다.<sup>4)</sup> 프로톤 전도는 불균일한 조성, 이차상, 기공, 입계상, 결정립 크기 등의 미세구조에 영향을 받으므로 전도특성을 보다 명확히 규명하고 이를 실용화하기 위해서는 조성이 균일하고 치밀한 미세구조를 지니며 사용온도와 분위기에 안정한 산화물의 개발이 중요하다. 이를 위해서는 먼저 소결성이 우수한 미립의 분말이 요구되며 분말은 조성이 균일하고 분쇄가 어려운 응집입자가 없어야 한다.

초음파 분무열분해는 초음파 진동자로 용액을 미세한 액적으로 반응관에 분무시키고 반응관 내에서 액적들의 증발, 침전, 건조, 열분해 등이 연속적으로 일어나게 하여 미립의 분말을 합성하는 공정이다. 초음파에 의해 생성되는 액적의 크기는 진동주파수, 용액의 밀도와 표면장력 등으로 조절될 수 있다. 또한 액적의 이동속도가 비교적 느려 반응관에서의 체류시간이 길어지므로 열분해 과정을 제어할 수 있어 치밀한 구형입자를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이 합성법을 사용하여 Y-TZP,<sup>5,7)</sup>  $TiO_2$ ,<sup>8)</sup>  $BaTiO_3$ ,<sup>9,10)</sup>  $SrTiO_3$ ,<sup>9,11)</sup> 초전도체<sup>5,12)</sup> 등의 많은 분말이 제조되고 있다.

다성분의 분말을 합성하기 위해 용해도가 서로 다른 금속염들을 사용할 경우, 건조과정에서 일부 금속염이 먼저 파괴되어 침전하면 분해된 최종 생성물에 이차상이 잔류하게 된다.<sup>9,13)</sup> 그러나 구연산 수용액을 금속염과 함께 분무열분해에 사용하여 금속염의 불균일한 침전을 방지할 수 있다. 액적 내의 용매가 증발하면서 구연산 반응기(-COOH, -OH)는 금속이온들과 결합하고 점도가 점차 증가하여 구연산젤이 형성된다. 이 때 모든 금속이온은 침전되지 않고 젤 입자에 고정되어 있으므로 용액 내 금속이온의 균일한 혼합이 열분해 과정에서 유지될 수 있어 정량적 조성을 지닌 다성분 분말의 합성이 용이하다. Tuttle과 Voigt<sup>13)</sup>는 구연산 용액을 초

음파로 분무하고 동결건조하여  $SrTiO_3$  분말의 합성을 시도하였으며, Coutures 등<sup>10)</sup>은 Ba-Ti 구연산 염을 제조하고 이 염을 용해시켜 만든 수용액을 초음파 분무열분해하여  $BaTiO_3$  분말을 합성하였으나 입자형성과 열분해에 대한 체계적인 연구는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 구연산 수용액을 사용하여 초음파 분무열분해로 Y이 도핑된  $SrZrO_3(Sr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975})$  분말을 합성하고, 용액의 물성이 액적의 크기에 미치는 영향과 열분해 온도에 따른 입자의 형성 거동을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 용액의 제조 및 초음파 분무열분해

$SrCO_3$ (first grade, Shinyo Pure Chemical Co.), Zr 질산염( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , 98%, Aldrich), Y 질산염( $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 99.9%, Aldrich)을 2M의 구연산( $C_6H_8O_7$ , 99.5%, Aldrich) 수용액에 금속이온과 구연산의 몰비가 각각 1:5, 1:3, 1:1이 되도록 용해시켜 Sr, Zr, Y의 농도가 각각 0.184M, 0.371M, 2M인 용액을 만들었다. 이 용액을 최종 조성,  $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{2.975}$ 에 맞추도록 혼합한 후 초순수를 첨가하여 Sr 농도를 기준으로 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 M인 용액을 만들어 분무열분해에 사용하였다.

초음파 분무열분해를 위하여 먼저 용액을 미세한 유량 조절이 가능한 peristaltic pump로 폴리에틸렌 분무용기에 공급하고 용액의 높이가 일정하게 유지되도록 하였다. 이 용기의 하단부에 진동주파수가 1.67 MHz인 진동자를 부착하여 용액을 분무시키고, 이와 동시에 분무용기에 유속 3 l/min의 공기를 주입하여 모든 액적들이 층류 흐름이 되도록 하면서 상부에 연결되어 있는 내경 5 cm, 길이 100 cm의 석영 유리 반응관 내부로 이송시켰다. 열분해 온도는 반응관 주위에 부착된 두 개의 전기로에 의해 400°C에서 1000°C까지 변화시키고  $\pm 3^\circ C$  이내로 자동 조절되도록 하였다. 분말은 필터(pore size 1.2  $\mu m$ , GF/C, Whatman)를 사용하여 포집하고 120°C에서 10시간 이상 진공 건조시킨 후 진공 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2. 용액의 물성 및 분말의 특성 분석

용액의 밀도는 micropipette을 사용하여 부피와 질량을 20번 이상 반복 측정하여 측정하였으며, 표면장력은 표면장력 측정장치(Surface Tension Apparatus, Fisher)를 사용하여 용액의 모세관 오름높이를 측정한 후 아래 식으로부터 표면장력( $\gamma$ , dyne/cm)을 계산하였다:

$$\gamma = \frac{\rho \cdot h \cdot \Delta \rho \cdot g}{2} \quad (1)$$

여기서  $r$ 은 모세관 반경(cm),  $h$ 는 모세관 오름높이(cm),  $\Delta\rho$ 는 용액과 공기의 밀도차( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $g$ 는 중력가속도( $980 \text{ cm}/\text{sec}^2$ )이다. 초순수 및 순도 99.9%인 에탄올의 측정값과 문헌<sup>11)</sup>에 나타난 표면장력을 비교하여 용액의 표면장력을 보정함으로써 측정오차를 최대한 줄였다.

액적의 형태는 분무된 액적들을 내경 1 cm의 비닐 튜브로 액적들이 서로 합체되지 않도록 유도하여 튜브 끝에서 10cm 거리에 위치한 Si wafer의 표면에 부착시킨

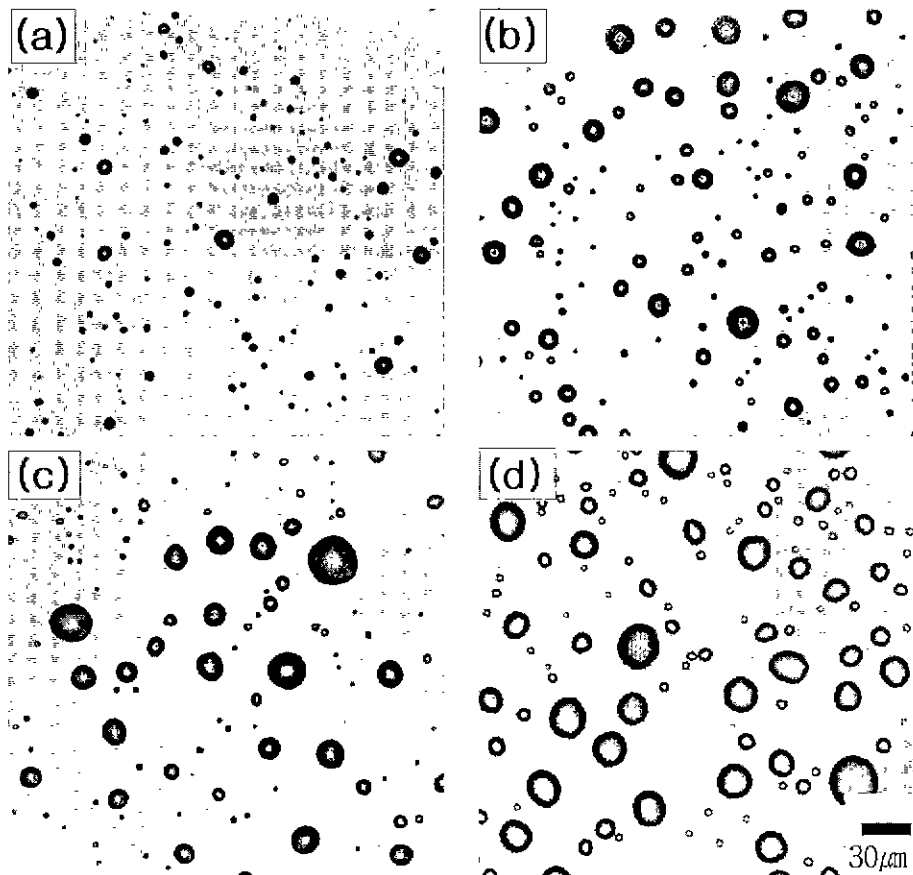
후 즉시 광학현미경으로 관찰하였다. 현미경 사진으로부터 500개 이상의 액적을 표본추출하고 digitizing pad를 사용하여 액적의 크기를 측정하였다.

입자들의 열분해 거동을 조사하기 위하여 열분해부 I, II의 온도를 400°C로 고정시켜 합성한 입자들을 시차열/열중량 분석장치(TG-DTA 2000, MAC Science)를 사용하여 5°C/min의 승온속도로 1000°C까지 가열하여 TG/DTA 결과를 동시에 얻었다. 입자에 존재하는 결정상은

**Table 1.** Physical Properties of Solutions and Sizes of Droplets and Particles

Solution concentration (Sr mol/l)	Density <sup>‡</sup> ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Surface tension <sup>‡</sup> (dyne/cm)	Calculated droplet size ( $\mu\text{m}$ )	Measured droplet size ( $\mu\text{m}$ )	Measured particle size* ( $\mu\text{m}$ )
0.01	0.99	73.06	2.97	3.58(2.32) <sup>‡</sup>	0.52(0.27)
0.025	1.00	74.76	2.98	4.53(3.95)	0.59(0.28)
0.05	1.02	79.22	3.02	4.90(5.25)	0.67(0.34)
0.10	1.06	85.61	3.06	5.99(5.74)	1.13(0.44)

<sup>‡</sup>Measured at 30°C. \*Obtained at 500°C (pyrolysis zone I) and 1000°C (pyrolysis zone II). <sup>‡</sup>Standard deviation



**Fig. 1.** Optical micrographs of ultrasonically generated droplets with the solutions of: (a) 0.01M, (b) 0.025M, (c) 0.05M and (d) 0.1M.

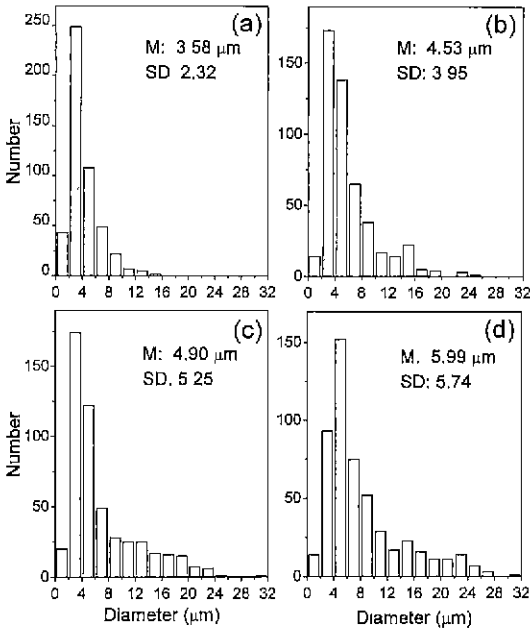


Fig. 2. Size distributions of ultrasonically generated droplets with the solutions of: (a) 0.01M, (b) 0.025M, (c) 0.05M and (d) 0.1M.

X-선 분말회절장치(M03XHF, MAC Science)를 사용하여 조사하였으며, 입자의 형상은 주사전자현미경(SEM, JSM-5410, JEOL)으로 관찰하였다. 입자 크기와 분포는 SEM 사진으로부터 500개 이상의 입자를 표본추출하고 액적의 크기 측정과 같은 방법으로 측정하였다. 분말의 겉보기 밀도는 He gas pycnometer(AccuPyc 1330, Micromeritics)를 사용하여 측정하고, 분말의 조성은 ICP spectrometer로 분석하였으며, 이 결과 분말의 조성은  $\text{SrZr}_{0.96}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ 로 원하는 조성과 일치하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용액의 물성에 따른 액적의 크기와 분포

Table 1은 농도에 따른 용액의 밀도와 표면장력을 측정된 결과이며, 이 결과를 이용하여 아래 식으로부터 계산한 액적의 크기를 실제로 측정된 액적의 크기와 함께 나타내었다.<sup>15)</sup>

$$d = 0.34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

여기서,  $d$ 는 액적 크기의 평균값(cm),  $\gamma$ 는 용액의 표면장력(dyne/cm),  $\rho$ 는 용액의 밀도( $\text{g/cm}^3$ ),  $f$ 는 초음파 진동주파수(Hz)이다.

용액의 농도가 0.01M에서 0.1M로 변할 때 밀도는 거의 변하지 않았고 표면장력은 20% 정도 증가하였으나, 식 (2)에서와 같이 표면장력이 액적의 크기에 미치는 영향은 진동주파수보다 작기 때문에 계산된 액적의 크기는 3% 정도만 증가하였다. 실제 관찰한 액적의 크기는 농도에 따른 변화가 현저하여 Fig. 1의 광학현미경 사진과 Fig. 2의 액적 크기 분포에 잘 나타나 있다. 용액의 농도가 증가할수록 액적이 커짐과 동시에 액적의 크기 분포도 넓어지는 경향이 뚜렷하였다. 특히, Fig. 1(a)와 (d)는 각각 0.01M, 0.1M에 대한 것으로 액적의 크기가 매우 대조적이다. 농도 0.01M에서 액적의 크기는  $3.6 \mu\text{m}$ 이며 크기 분포도 좁은 것에 비해, 0.1M의 경우에는 액적의 크기는  $6 \mu\text{m}$ 으로 크기 분포도 넓어져서  $1 \mu\text{m}$  이하에서부터  $\sim 30 \mu\text{m}$ 까지 분포되어 있었다. 그러나 현미경 사진으로부터 측정된 액적의 크기는 계산된 액적의 크기와 일치하지 않았다. 이는 Fig. 1의 큰 액적에서와 같이 Si wafer에 흡착된 액적은 적심(wetting)에 의해 약간 퍼진 타원체 형태로서 구형의 액적보다 더 크게 측정되었고, 또한 액적들이 서로 합체하여 커질 수도 있기 때문이었다.

Fig. 3은 열분해부 I, II의 온도를 각각  $500^\circ\text{C}$ 와  $1000^\circ\text{C}$ 로 고정시킨 후 용액의 농도를 달리하여 합성한 입자의 SEM 사진이며, Fig. 4에 입자의 크기 분포를 나타내었다. 사진에서 깨진 입자는 SEM 관찰을 위해 초음파 분쇄기로 분산시킬 때 생긴 것이다. 입자의 크기와 분포는 액적에서와 같이 용액의 농도에 의존하였다. 용액의 농도가 낮기 때문에 입자는 액적에 비해 훨씬 작았으며 크기 분포도 좁게 나타났다. Table 1에서와 같이 농도가 0.01M에서 0.05M로 높아지면서 대부분이  $1 \mu\text{m}$  미만인 입자들의 평균크기와 분포는 약간 증가하지만 0.1M의 용액에서는 입자의 평균크기가  $1.13 \mu\text{m}$ 으로 크게 증가함과 동시에 그 분포도 넓어졌다. Messing 등<sup>16)</sup>에 의하면 열분해된 최종 입자의 크기는 용액의 농도의 1/3 지수 값에 비례한다고 하였으나 본 실험에서는 농도에 따른 입자의 크기 변화는 용액의 농도의 1/5~1/3 지수 값에 의존함을 나타내었다.

#### 3.2. 열분해 온도에 따른 입자 및 상 형성 거동

Fig. 5는 0.05M 용액을 사용하여 열분해부 I의 온도를 입자 형성이 가능한 최저온도인  $400^\circ\text{C}$ 로 하고 열분해부 II의 온도를 400, 600, 800,  $1000^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 얻은 입자의 SEM 사진이며 Table 2에 입자들의 특성을 나타내었다. 열분해로 II의 온도  $400^\circ\text{C}$ 에서 얻어진 입자는 평균크기가  $1.24 \mu\text{m}$ 이며 구형이 아닌 입자들과 응집 입자들도 함께 관찰되었다. 이는 두 열분해로의 온도가 너무 낮으므로 건조, 젤화 및 열분해가 완료되지 않고 점도가 낮은 젤입자들이 반응관을 통과할 때 서로 합체

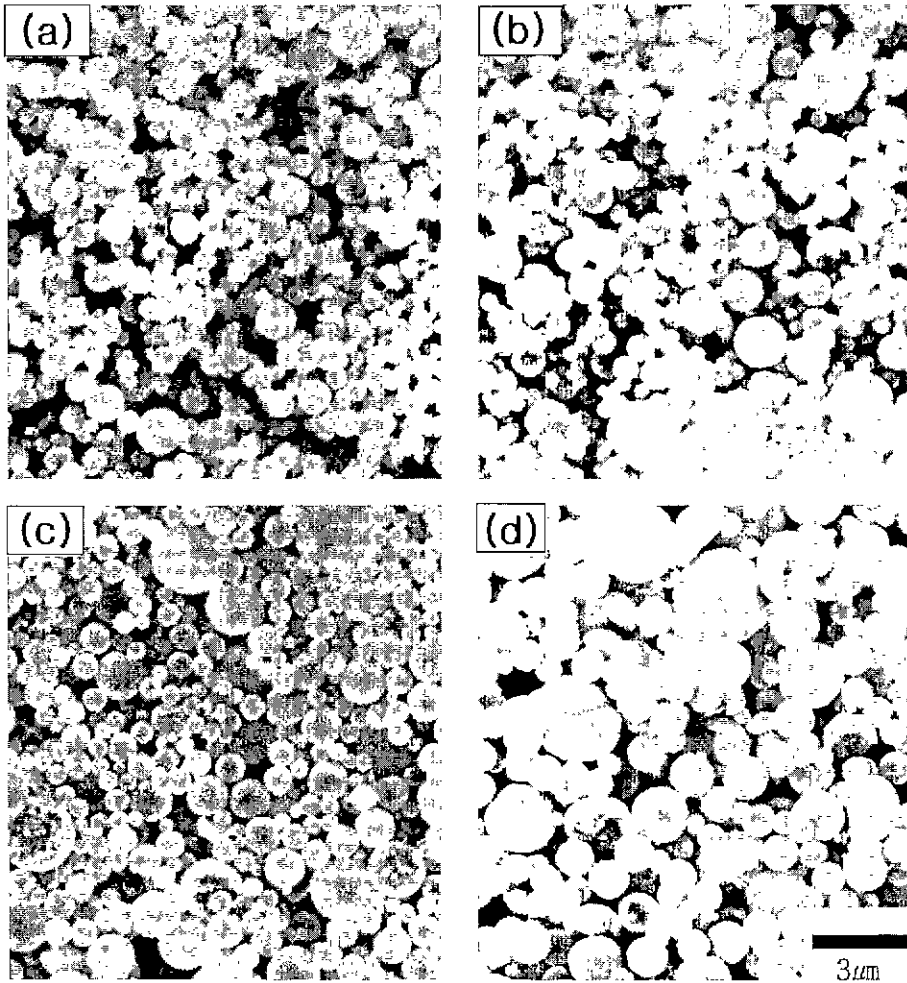


Fig. 3. SEM micrographs of particles obtained from the solutions of: (a) 0.01M, (b) 0.025M, (c) 0.05M and (d) 0.1M (pyrolysis zone I and II: 500°C and 1000°C).

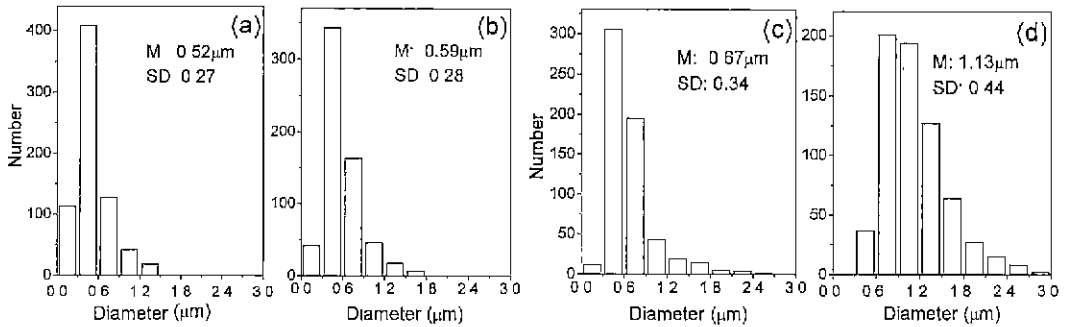


Fig. 4. Size distributions of particles obtained from the solutions of: (a) 0.01M, (b) 0.025M, (c) 0.05M and (d) 0.1M (pyrolysis zone I and II: 500°C and 1000°C).

되어 응집된 것으로 보인다. 열분해 온도가 400°C에서 600°C로 증가하면 젤입자들은 분해되면서 수축하여 크

기가 36%나 감소하였으며 크기 분포도 현저히 좁아졌다. 열분해 온도 1000°C에서는 입자의 평균크기는 0.71

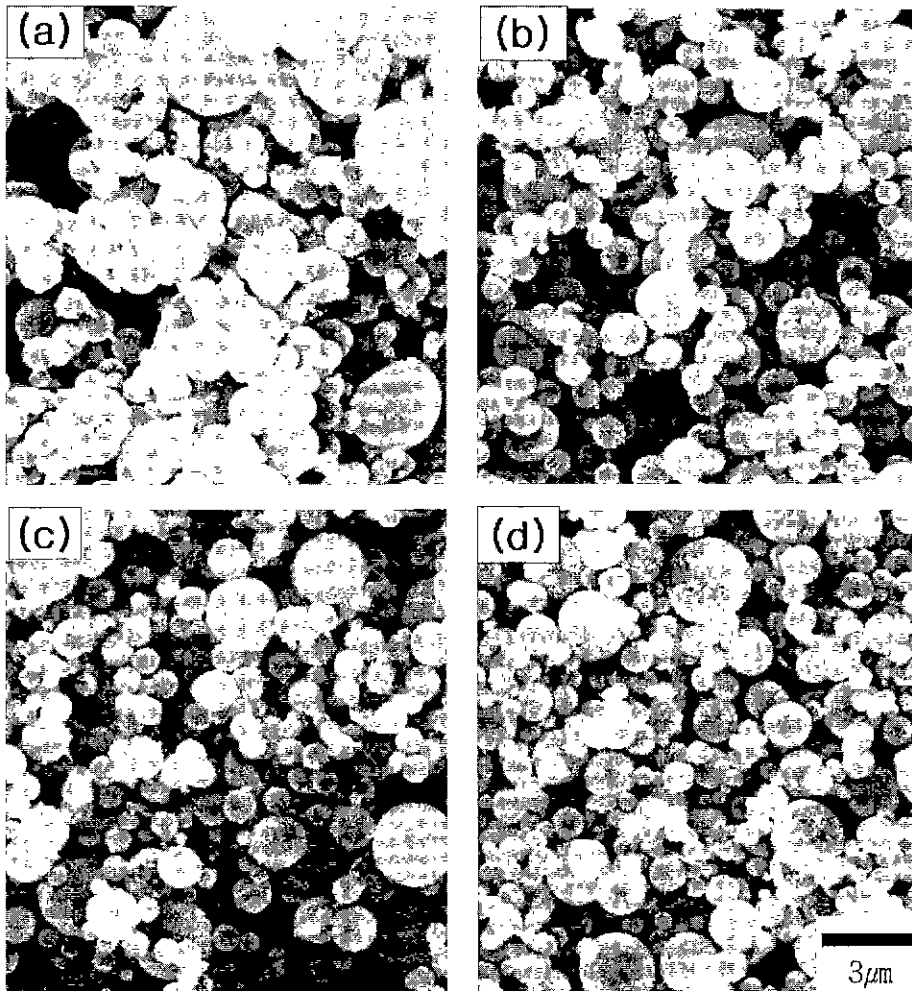


Fig. 5. SEM micrographs of particles obtained at various pyrolysis zone II temperatures: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C (0.05M solution, pyrolysis zone I: 400°C).

μm으로 더욱 작아지고 크기 분포도 좁아졌으며 대부분의 입자들은 구형으로 나타났다.

입자의 열분해 거동은 입자들이 반응관에서 체류하는 시간(<~10s)이 짧기 때문에 Fig. 5의 입자들을 상분석

한 결과와 열분해부 I, II의 온도를 모두 400°C로 하여 얻은 입자들을 열분석한 결과로부터 고찰하였다. 또한 용액을 건조시켜 만든 겔을 2시간 하소하여 상분석한 결과도 함께 비교하였다(Table 2). Fig. 6의 XRD pat-

Table 2. Characteristics of Particles Obtained at Various Pyrolysis Zone II Temperatures\*

Pyrolysis temperature(°C)	Mean particle size(μm)	He pycnometric density(g/cm <sup>3</sup> )	
		Spray pyrolysis	Citrate gel
400	1.24 (0.56) <sup>#</sup>	2.07 (Amorphous)	2.09 (Amorphous)
600	0.79 (0.34)	2.11 (Amorphous)	3.04 (Amorphous + ((SC)))
800	0.76 (0.31)	3.69 (SZ + SC) <sup>§</sup>	4.90 (SZ + (SC))
1000	0.71 (0.29)	4.40 (SZ + ((SC)))	5.20 (SZ)

\*Obtained with 0.05M solution and fixed pyrolysis zone I temperature at 400°C.

<sup>#</sup>Standard deviation. <sup>§</sup>SZ: Perovskite, SC: SrCO<sub>3</sub>, ( ): small amount and (( ): minor amount.

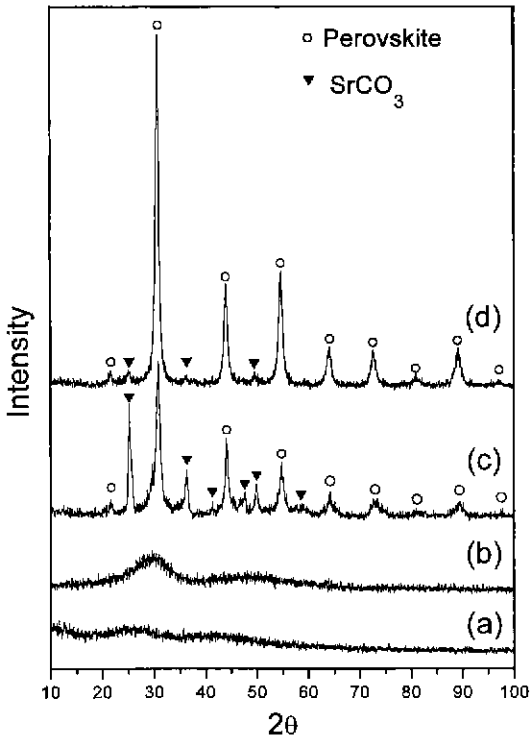


Fig. 6. XRD patterns of particles obtained at various pyrolysis zone II temperatures: (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C (0.05M solution, pyrolysis zone I: 400°C).

tern에서와 같이 분무된 입자들은 400°C에서 비정질의 젤입자로 나타났으며, 600°C에서는 대부분 비정질이지만 perovskite 상에 해당하는 주 회절 peak의 폭이 넓고 약하게 나타나 열분해가 되면서 고상반응이 시작되었음을 알 수 있었다. 열분해 온도 800°C에서 젤은 완전히 분해되어 perovskite 상이 증가함과 동시에  $\text{SrCO}_3$  상이 뚜렷이 나타났으며 1000°C에서는 잘 발달된 perovskite 상 외에 미분해된  $\text{SrCO}_3$ 가 미량으로 여전히 남아 있었다.  $\text{SrCO}_3$ 는 구연산젤의 열분해 시에 생성되는 탄소에 의해 항상 나타나며 온도가 증가함에 따라 점차  $\text{SrO}$ 로 분해된다. 한편, 구연산 용액을 분무열분해하여  $\text{BaTiO}_3$  분말을 합성하는 과정에서도  $\text{BaCO}_3$ 가 나타난다고 보고된 바가 있다.<sup>10)</sup>

분무열분해된 입자들과는 달리 용액을 건조시켜 얻은 분말의 XRD pattern은 분무열분해로 온도보다 ~100°C 낮은 온도에서의 XRD pattern과 거의 동일하였고 1000°C에서는 perovskite 상만이 존재하였다. Fig. 7의 열분석 결과에 의하면 젤입자는 400°C에서 1차 분해가 이미 일어났기 때문에 110~220°C에서 일어나는 구연산젤의 1차 분해반응에 의한 흡열 peak가 나타나지 않고

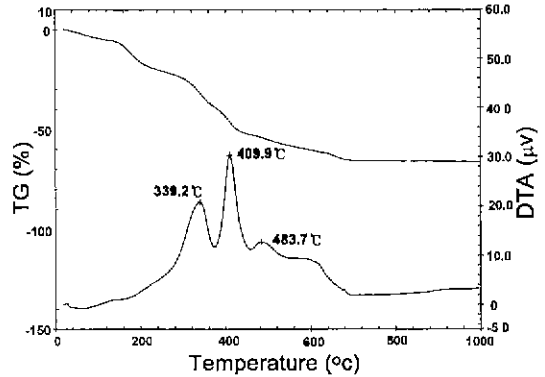


Fig. 7. TG/DTA curves of gel particles obtained at 400°C for pyrolysis zone I and II.

중간 생성물의 분해와 산화에 기인하는 두 개의 강한 발열 peak와 한 개의 약한 발열 peak만이 300~500°C에서 일어났다. 열분해되면서 일어나던 중량감소가 ~700°C 이상에서는 일어나지 않으므로 열분해에서 생성된  $\text{SrCO}_3$ 가 분해되고 다른 산화물과의 고상반응에 의하여 perovskite 상을 형성함을 알 수 있었다. 상분석 및 열분석 결과로부터 분무된 입자의 열분해 반응은 ~100°C 낮은 온도에서 하소된 구연산 젤의 분해 반응과 일치하는 것으로 나타났다.

분무열분해된 입자의 겉보기 밀도는 Table 2에서와 같이 600°C에서 비정질 입자들이 800°C에서 결정화함에 따라 2.11 g/cm<sup>3</sup>에서 3.69 g/cm<sup>3</sup>으로 크게 증가하였고 용액을 건조시켜 만든 구연산 젤의 경우에서도 perovskite 상이 발달함에 따라 증가하였다. 분무열분해로 1000°C에서 얻은 분말의 밀도는 이론밀도(5.40 g/cm<sup>3</sup>)의 81.5%로서 구연산 젤을 같은 온도에서 하소한 분말의 밀도인 96.3%보다 훨씬 낮았다. 따라서 분무열분해된 입자는 열분해 시간이 짧기 때문에 치밀화가 되지 않아 18.5%의 폐기공을 지닌 다공질 입자임을 알 수 있었다.

Fig. 8과 Table 3은 0.05M 용액을 사용하여 열분해부 II의 온도를 1000°C로 고정하고 열분해부 I의 온도를 450~600°C 범위에서 변화시키며 합성한 입자들의 SEM 사진과 입자의 특성을 각각 나타낸 것이다. 입자의 형태와 크기 변화는 Fig. 8에 잘 나타나 있다. Fig. 8의 (a), (b)와 (c)에서와 같이 열분해부 I의 온도가 450°C에서 550°C로 변함에 따라 입자는 구형으로 평균 크기는 0.64 µm에서 0.69 µm으로 약간 증가하였고 크기 분포도 비슷하였다. 그러나, Fig. 8(d)에서와 같이 600°C에서는 입자의 평균크기가 0.77 µm로 다른 온도에서의 입자들에 비해 크게 증가하였고 입도분포도 약간 넓어졌다. 또한 평균크기보다 훨씬 큰 입자들뿐만 아니라 구형이 아닌 입자들과 입자 파편들이 많이 관찰되

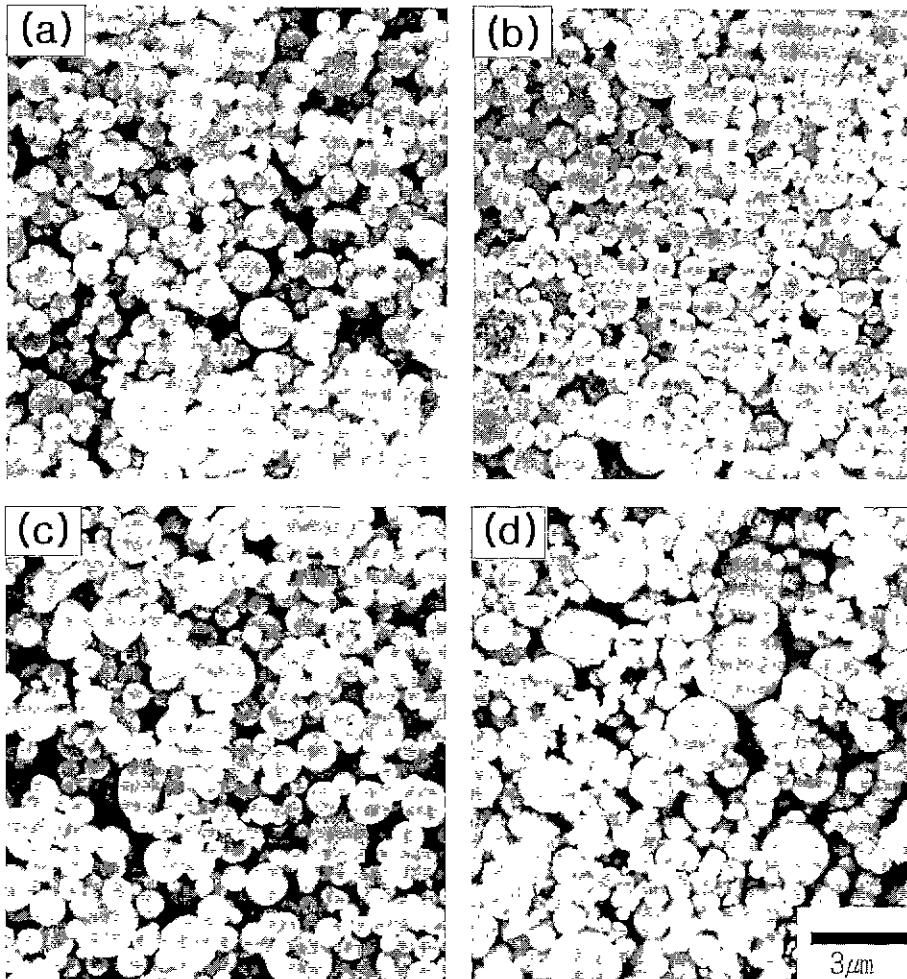


Fig. 8. SEM micrographs of particles obtained at various pyrolysis zone I temperatures: (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C and (d) 600°C (0.05M solution, pyrolysis zone II: 1000°C).

Table 3. Characteristics of Particles Obtained at Various Pyrolysis Zone I Temperatures\*

Pyrolysis temperature(°C)	Mean particle size (μm)	Phase present <sup>b</sup>
450	0.64 (0.30) <sup>*</sup>	SZ+((SC))
500	0.67 (0.31)	SZ+((SC))
550	0.69 (0.31)	SZ+((SC))
600	0.77 (0.36)	SZ+(SC)

\*Obtained with 0.05M solution and fixed pyrolysis zone II temperature at 1000°C. <sup>\*</sup>Standard deviation. <sup>b</sup>SZ: Perovskite, SC: SrCO<sub>3</sub>, ( ): small amount and (( )): minor amount.

있고 다른 조건에서는 보이지 않았던 중공입자도 나타났다. 이러한 입자들은 열분해로의 온도 구배 즉 열분해

로 I의 온도가 너무 높아서 젤화와 열분해가 급격히 진행됨으로써 입자가 파괴되거나 중공입자가 형성되기 때문이었다. 액적의 온도가 급증하면 표면 층에서의 젤화와 분해반응이 내부보다 먼저 일어난다. 이 때 생성되는 기체가 표면 층의 기공을 통해 빠져나가게 되면 입자의 모양은 구형을 유지하게 되지만 내부는 비어 있는 중공입자가 되며 입자도 크게 나타난다. 또한 입자 표면이 기체가 확산해 나오는 데 용이한 다공질이더라도 열분해부 II의 온도인 1000°C에 이르게 되면 표면 층이 치밀해질 수 있으므로 내부에 갇힌 기체의 압력이 높아지고 약한 표면 층에서부터 파괴가 일어나서 입자 파편들이 형성될 수 있다. 한편, Table 3에서와 같이 450~550°C에서 나타난 SrCO<sub>3</sub>와 perovskite 상은 회절 peak 강도가 모두 비슷하였으나 600°C에서는 SrCO<sub>3</sub> peak의 강도



가 더 증가한 것으로 보아 열분해로 I의 온도가 너무 높으면 SrCO<sub>3</sub>의 분해가 잘 되지 않음을 알 수 있다.

열분해에 적합한 열분해부 I, II의 온도인 500°C와 1000°C에서 합성한 입자는 Fig. 3에서와 같이 농도에 관계없이 모두 완전한 구형을 이루고 있었다. 금속염만을 사용하여 합성한 분말에서 흔히 나타나는 깨진 입자나 껍질 박편형태의 입자들은 보이지 않았다.<sup>5,16)</sup> 이는 액적의 용매가 증발된 후 구연산 반응기에 의해 젤화가 일어나면서 입자 전체에 젤 망목구조가 형성되었기 때문이다. 금속염 수용액을 사용하면 액적 표면에서 과포화가 먼저 일어나 치밀한 금속염 층이 생겨 내부의 물질이 확산하는데 장애가 된다. 입자 내부가 일정한 압력에 도달하면 용매는 표면 층의 일부로 확산되어 나가면서 증공 입자가 되거나 폭발하여 깨진 입자가 형성된다. 또한 표면 침전 층의 기공이 작고 증발속도가 빠르면 모세관력에 의해 입자가 파열되기도 한다.<sup>16)</sup>

Dubois 등<sup>6)</sup>은 금속염 수용액으로부터 분무된 액적이 급격히 온도를 받아 용매가 너무 빨리 증발되지 않도록

액적의 온도를 점진적으로 400°C까지 변화시켜서 약간의 기공을 갖는 비정질 분말을 합성한 후 다시 하소하여 깨진 입자가 없는 구형의 Y-TZP 입자를 얻었다. Odi-er 등<sup>5)</sup>도 액적 표면에서 금속염이 침전되지 않고 수화된 젤이 액적 전체에서 망목구조를 이루어 용매가 망목의 기공을 통해 용이하게 제거될 수 있기 때문에 치밀한 구형의 Y-TZP 입자를 합성할 수 있다고 하였다. 유기산이 포함된 금속 알콕사이드 용액은 분무된 액적에서 젤화 또는 중합과정이 일어나 3차원의 망목을 형성하고 다공질의 입자로 되기 때문에 금속염보다 비교적 치밀한 입자를 얻기 쉽다.<sup>7,8,17)</sup> 특히, 구연산 젤은 금속염 층에 비해 훨씬 느슨한 망목구조이므로 확산이 쉽게 일어나 입자 수축이 균일하게 일어나게 되어 구의 형태가 쉽게 유지될 수 있다.

열분해부 I, II의 온도를 각각 500°C, 1000°C로 하고 0.05M 용액으로 합성한 입자들을 1000°C에서 3시간 하소한 결과, 하소 전과 후의 입자 크기 분포는 큰 변화가 없었으나 크기가 0.67 μm에서 0.63 μm로 감소하였고 겉보기 밀도도 4.40 g/cm<sup>3</sup>에서 5.39 g/cm<sup>3</sup>으로 이론밀도의 99.8%까지 크게 증가하였다. 따라서 입자들은 하

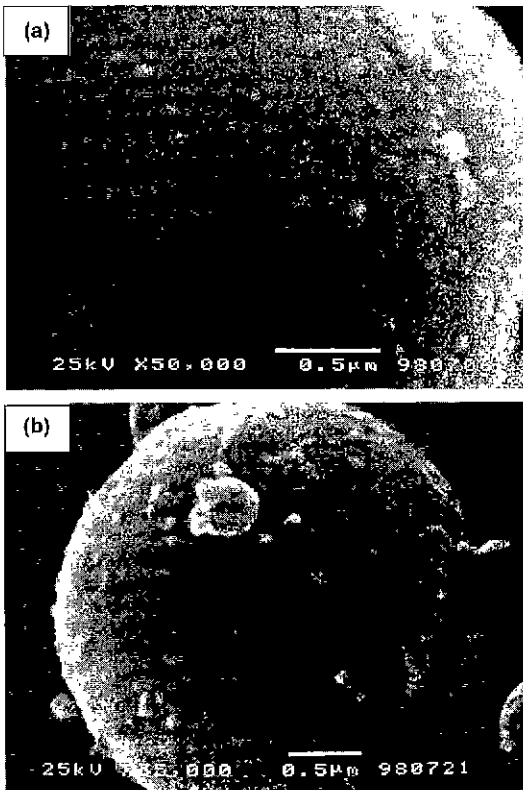


Fig. 9. SEM micrographs of particles obtained at 500°C and 1000°C for pyrolysis zone I and II: (a) as-prepared and (b) after calcination at 1000°C for 3 h (0.05M solution).

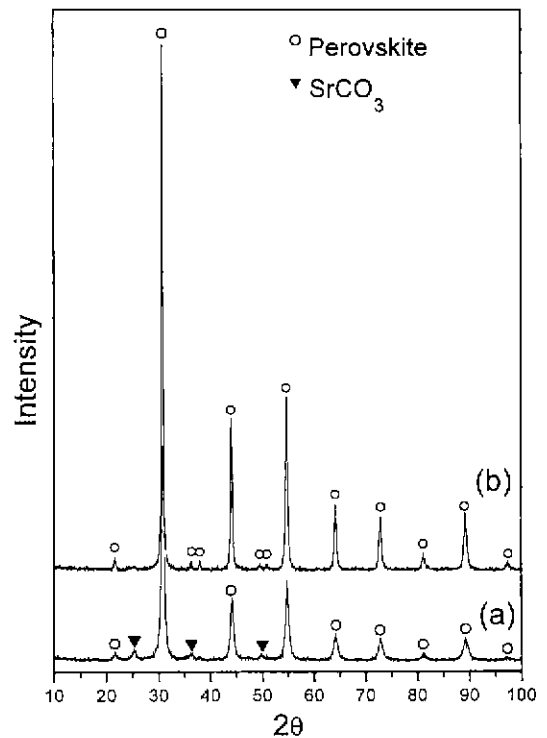


Fig. 10. XRD patterns of particles obtained at 500°C and 1000°C for pyrolysis zone I and II: (a) as-prepared and (b) after calcination at 1000°C for 3 h (0.05M solution).

소 중에 폐기공이 거의 소멸되면서 소결수축이 약간 일어난 것을 알 수 있었다. 분무열분해된 입자들은 저온에서 소결된 세라믹 성형체와 같이 입자를 이루는 미세한 결정자인 일차입자들과 기공으로 된 미세구조를 지닌다.<sup>10)</sup> Fig. 9의 (a)와 (b)는 각각 하소 전후의 입자 표면으로서 하소 전에는 크기가  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 보다 작은 일차입자와 같은 결정립이 일부 나타났으며 하소 후에는 이 결정립들이 약간 성장하여 관찰이 비교적 용이하였지만 입자 표면에 있는 기공의 관찰은 불가능하였다. 하소 전과 후의 입자는 치밀화가 내부보다 표면에서 먼저 일어났기 때문에 표면 층은 치밀한 반면 내부는 일차입자들이 응집되어 neck를 형성하고 있는 다공질의 미세구조를 지니고 있었다. Fig. 10은 하소 전후의 입자들에 대한 XRD pattern으로서 하소 후에는  $\text{SrCO}_3$ 가 사라지고 perovskite 상만이 나타났으며 perovskite 상의 peak 강도가 크게 증가한 것으로 보아 결정상이 성장하였음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

초음파 분무열분해를 이용하여 Sr 탄산염, Zr 및 Y 질산염이 용해된 구연산 용액으로부터  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  분말을 합성하고, 용액의 물성이 액적의 크기에 미치는 영향과 열분해 온도에 따른 입자의 형성거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

용액의 농도가 0.01M에서 0.1M로 증가함에 따라 액적과 입자의 평균크기가 증가하였으며, 이와 동시에 크기 분포도 넓어지는 경향이 나타났다. 구연산 반응기는 열분해로를 통과하는 액적을 구연산 젤로 변화시켜서 금속이온의 불균일한 침전을 억제하고 열분해 시에 생성되는 기체의 확산을 용이하게 함으로써 중공입자나 깨진 입자가 없는 구형 입자로 된 분말의 합성을 가능하게 하였다.

열분해부 I의 온도를  $400^\circ\text{C}$ 로 하고 열분해부 II의 온도를  $400^\circ$ 에서  $1000^\circ\text{C}$ 까지 변화시킬 때, 열분해부 II의 온도( $\leq 600^\circ\text{C}$ )가 낮으면 액적의 젤화가 느려져 입자의 형태도 구형을 유지하지 못하였고 불완전한 열분해로 인하여 비정질 입자가 형성되었다. 열분해로 II의 온도를  $1000^\circ\text{C}$ 로 하고 열분해로 I의 온도를  $450^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 까지 변화시킬 때, 열분해로 I의 온도( $\geq 600^\circ\text{C}$ )가 높으면 액적의 젤화와 열분해가 급격히 일어남으로써 중공입자와 깨진 입자들이 형성되었다.

열분해의 최적온도인  $500^\circ\text{C}$ 와  $1000^\circ\text{C}$ 에서 합성한 입자들에는 perovskite 상 외에 미량의  $\text{SrCO}_3$ 가 존재하였으나, 이 입자를  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소하여 평균크기가  $0.63 \mu\text{m}$ 이며 이론밀도에 가까운 겉보기 밀도를 지닌

단일상의 입자를 얻을 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. H. Iwahara, "Technological Challenges in the Application of Proton Conducting Ceramics," *Solid State Ionics*, **77**, 289-298 (1995).
2. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **97**, 1-15 (1997).
3. T. Schober, F. Krug and W. Schilling, "Criteria for the Application of High Temperature Proton Conductors in SOFCs," *Solid State Ionics*, **97**, 369-373 (1997).
4. A. A. Ferreira, J. A. Labrincha and J. R. Farade, "Transport Properties of  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Zr}, \text{Y}, \text{Ti})\text{O}_3$  Compositions with Improved Sinterability," *Solid State Ionics*, **77**, 210-214 (1995).
5. P. Odier, B. Dubois, C. Clinard, H. Stroumbos and Ph. Monod, "Processing of Ceramic Powder by the Spray Pyrolysis Method: Influence of the Precursor. Examples of Zirconia and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ," pp. 75-89 in *Ceramic Powder Science III*, Ed. by G. L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH, 1990.
6. B. Dubois, D. Ruffer and P. Odier, "Preparation of Fine, Spherical Ytria-Stabilized Zirconia by Spray-Pyrolysis Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 713-715 (1989).
7. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Homogeneous  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized Powder by Spray Pyrolysis Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1394-1404 (1986).
8. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation and Formation Mechanism of  $\text{TiO}_2$  Fine Particles by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide," *Yogyo Kyokaishi*, **93**(7), 382-386 (1985).
9. K. Nonaka, S. Hayashi, T. Yano, K. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  Powders by Spray Pyrolysis," pp. 45-50 in *Ceramic Powder Science IV*, Ed. by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH, 1991.
10. J. P. Coutures, P. Odier and C. Proust, "Barium Titanate Formation by Organic Resins Formed with Mixed Citrate," *J. Mater. Sci.*, **27**, 1849-56 (1992).
11. B. A. Tuttle and J. A. Voigt, "Powder Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$ , Boundary Layer Capacitor Materials," pp. 62-69 in *Ceramic Powder Science II*, Vol. 1, Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr., and H. Hausner, The American Ceramic Society Inc., Westerville, OH, 1988.

12. T. T. Kodas, E. M. Engler, V. Y. Lee, R. Jacowitz, T. H. Barum, K. Roche and S. S. Parkinson, "Aerosol Flow Reactor Production of Fine  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Powder: Fabrication of Superconducting Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **52**(19), 1622-24 (1988).
13. Y. Senzaki, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas and J. W. Hussler, "Preparation of Metal Ruthenates by Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11) 2977-83 (1995).
14. R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, F-31-F-32, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
15. R. J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquids," *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**(1), 6-8 (1962).
16. G. L. Messing, S.-C. Zhang and G. V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2707-26 (1993).
17. K. Nogami, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Effect of Starting Solution on Microstructure of Spherical  $\text{SiO}_2$  Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Yogyo Kyokaishi*, **95**(7), 682-685 (1987).
18. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse  $\text{TiO}_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199-C201 (1982).