(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0034513
(43) 공개일자 2024년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 25/02 (2006.01) *C04B 35/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 25/02 (2013.01)
C04B 35/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0113606
(22) 출원일자 2022년09월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이희정
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 90 (상남동)
이세훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22 프리빌리지 2차 아파트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

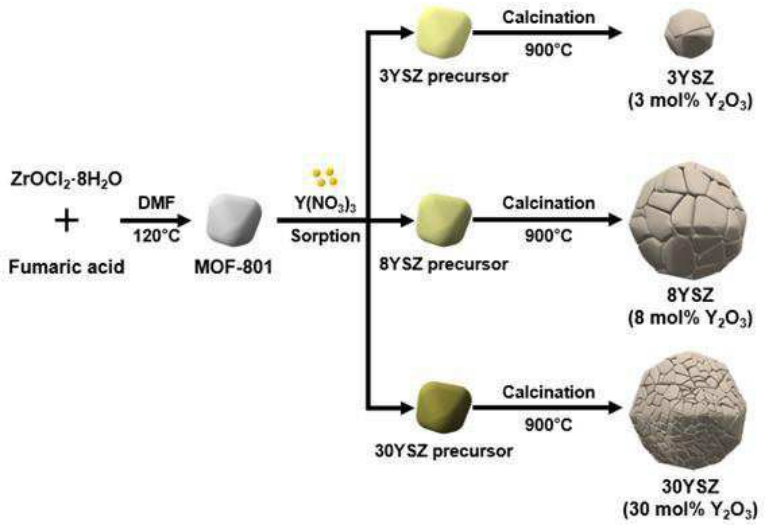
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 지르코늄계 금속 유기 복합체(Metal-Organic Framework, MOF)로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 나노스피어 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 제어된 이트리아 함량, 균일한 크기 및 모양의 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/32 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
C04B 2235/3246 (2013.01)

(72) 발명자
이상복
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495 트리비앙아파트 217동 402호
최재령
서울특별시 송파구 올림픽로 135 리센츠아파트
저우원
경상남도 창원시 성산구 동산로65번길 12(상남동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158279
과제번호	2020M3H4A308184313
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업 국가핵심소재연구단(플랫폼형)
연구과제명	초고주파 손실제어 자성소재 및 RF 필터용 복합소재 기술(1단계)(3/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

i) 지르코늄계 금속 유기 복합체(Zr-MOF)를 준비하는 단계;

ii) 상기 Zr-MOF를 열처리하여 지르코니아를 합성하는 단계;

iii) 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 단계;

iv) 이트륨 이온이 흡착된 Zr-MOF를 건조하는 단계; 및

v) 건조된 Zr-MOF를 열처리하여 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 합성하는 단계;를 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 i)는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 푸마르산을 혼합하여 용매열 합성법으로 Zr-MOF를 준비하는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 ii)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온은 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$에서 유래한 것인, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 iii)에서 회전식 증발기 또는 지르코니아 볼을 이용해 상기 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공 내부에 흡착시키는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온의 양을 증가시켜 메조기공 형성 및 나노스피어 입자의 크기를 증가시키는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 iv)는 이트륨 이온 흡착된 Zr-MOF를 70℃ 내지 130℃의 진공오븐에서 2시간 30분 내지 3시간 30분 동안 건조하는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 v)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 ii)에서 합성된 지르코니아는 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.2 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 갖는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 11

0.1 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50nm 내지 500nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 12

제11항에 있어서,

0.1 mol% 내지 5 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적 및 0.1 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 13

제12항에 있어서,

지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50nm 내지 100nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 14

제11항에 있어서,

5 mol% 내지 10 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 15

제14항에 있어서,

지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 11nm 이하이고, 표준 편차가 3.5 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수는 50개 이상을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 16

제14항에 있어서,

지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50nm 내지 500nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 17

제11항에 있어서,

20 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 18

제17항에 있어서,

지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 8nm 이하이고, 표준 편차가 2.6 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수는 60개 이상을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 19

제17항에 있어서,

지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50nm 내지 500nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 20

제11항에 있어서,

5 mol% 이상의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 11 nm 이하이고, 표준 편차가 3.5 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수가 30 이상인, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어.

청구항 21

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 소결하여 제조된 소결체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지르코늄계 금속 유기 복합체(Metal-Organic Framework, MOF)로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 나노스피어 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 제어된 이트리아 함량, 균일한 크기 및 모양을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)는 기계적, 열적, 전기적, 화학적 특성 및 생체적 안정성이 우수하여 내화, 구조 및 생체 물질 등으로 연구 및 개발이 폭넓게 이루어지고 있는 파인세라믹스이다.

[0004] 금속 산화물 분말에 다공성을 부여하면 더 큰 활성 표면과 높은 저장 부피로 인해 촉매, 센서, 에너지 저장 소

재 등과 같은 많은 응용 분야에서 성능을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 나노스피어 또한 수처리, 산소 센서, 고체 산화물 연료 전지, 열 차폐 코팅 소재 등의 응용 분야에서 적합하다고 알려져 있다.

[0005] 다공성 금속 산화물 분말을 합성하기 위해서는 주로 금속 이온과 열 또는 화학적 분해가 가능한 물질을 혼합한 후 열처리와 화학적 분해 등을 통해 합성한다. 하지만 이러한 합성법은 균일한 입자 형상 제어와 금속 원소 조성 조절이 어려우며, 다공성 금속 산화물을 합성하기 위해 템플릿 또는 계면활성제 등의 사용으로 합성 과정이 복잡해지는 경향이 있다. 이러한 문제점으로 균일한 형상 및 조성 제어를 위한 효율적 합성법이 요구되고 있다.

[0006] 본 발명의 배경 기술로 대한민국 공개특허 제2020-0075361호(2020.06.26. 공개)에 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 나노졸의 제조방법에 대해 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 제어된 이트리아 함량, 균일한 크기 및 모양을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 화학적 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing, CMP)용 고성능 연마제, 치과용 소재, 촉매 담체 등으로 활용될 수 있는, 응용 분야에 최적화된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 이트리아 함량, 크기 및 모양의 균일도를 용이하게 제어할 수 있는 메조기공이 형성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 높은 제조 수율 및 낮은 제조 비용으로 제조할 수 있는 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 일 측면에 따르면, i) 지르코늄계 금속 유기 복합체(Zr-MOF)를 준비하는 단계; ii) 상기 Zr-MOF를 열처리하여 지르코니아를 합성하는 단계; iii) 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 단계; iv) 이트륨 이온이 흡착된 Zr-MOF를 건조하는 단계; 및 v) 건조된 Zr-MOF를 열처리하여 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 합성하는 단계;를 포함하는, 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법이 제공된다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 i)는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 푸마르산을 혼합하여 용매열 합성법으로 Zr-MOF를 준비하는 것을 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 ii)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온은 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$에서 유래한 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)에서 회전식 증발기 또는 지르코니아 볼을 이용해 상기 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공 내부에 흡착시키는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온의 양을 증가시켜 메조기공 형성 및 나노스피어 입자의 크기를 증가시키는 것을 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iv)는 이트륨 이온 흡착된 Zr-MOF를 70℃ 내지 130℃의 진공오븐에서 2시간 30분 내지 3시간 30분 동안 건조하는 것을 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 v)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을

포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 ii)에서 합성된 지르코니아는 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.2 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다.

[0023] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 메조기공의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어가 제공된다.

[0025] 또 다른 측면에 따르면, 0.1 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어가 제공된다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 0.1 mol% 내지 5 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.1 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 100 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0028] 일 실시예에 따르면, 5 mol% 내지 10 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 20 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0032] 일 실시예에 따르면, 5 mol% 이상의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 11 nm 이하이고, 표준 편차가 3.5 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수가 30 이상일 수 있다.

[0034] 또 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 소결하여 제조된 소결체가 제공된다.

발명의 효과

[0036] 일 실시예에 의하면, 제어된 이트리아 함량, 균일한 크기 및 모양을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 제공할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 의하면, 화학적 기계적 연마(Chemical Mechanical Polishing, CMP)용 고성능 연마제, 치과용 소재, 촉매 담체 등으로 활용될 수 있는, 응용 분야에 최적화된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 제공할 수 있다.

[0038] 지르코니아는 온도에 따라 결정 구조가 변화하는데 상온에서는 단사정계 결정 구조를 갖는다. 이 결정 구조는 우수한 유전성, 압전성 및 이온 전도성을 갖는다. 이와 같은 특성을 통해 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 산소센서, 압전소자 및 음파탐지기 등으로 이용하기에 적합할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 의하면, 이트리아 함량, 크기 및 모양의 균일도를 용이하게 제어할 수 있는 메조기공이 형성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 높은 제조 수율 및 낮은 제조 비용으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 MOF-801 합성과 MOF-801을 사용한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 합성 모식도를 나타낸 도면이다.

도 2의 (a)는 MOF-801의 SEM 이미지를 나타내고, 도 2의 (b)는 합성된 MOF-801의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 2의 (c)는 MOF-801의 TGA 데이터를 나타내고, 도 2의 (d)는 MOF-801의 질소 가스 흡탈착 등온선과 기공 크기 분포를 나타내는 도면이다.

도 3의 (a)는 MOF-801로부터 합성된 지르코니아의 SEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (b)는 지르코니아의 TEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (c)는 단사정상 [JCPDS No. 37-1484] 지르코니아의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 3의 (d)는 지르코니아의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

도 4의 (a)는 3YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타내고, 도 4의 (b)는 8YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타내고, 도 4의 (c)는 30YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 5의 (a)는 3YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 5의 (b)는 8YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 5의 (c)는 30YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

도 6의 (a)는 3YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (a')는 3YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (b)는 8YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (b')는 8YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (c)는 30YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (c')는 30YSZ의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 7의 (a)는 3YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 7의 (b)는 8YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 7의 (c)는 30YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

도 8의 (a)는 3YSZ의 주사투과전자현미경 명시야 이미지(STEM bright image)와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타내고, 도 8의 (b)는 8YSZ의 STEM 이미지와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타내고, 도 8의 (c)는 30YSZ의 STEM 이미지와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타낸다(Zr는 초록, Y는 노랑, O는 파랑으로 표시됨).

도 9의 (a)는 이트리아 함량에 따른 각 YSZ의 EDX 스펙트라를 나타내고, 도 9의 (b)는 이트리아 함량에 따른 각 YSZ의 XPS 스펙트라를 나타낸다.

도 10의 (a)는 8YSZ의 기공 이미지를 나타내고, 도 10의 (a')는 8YSZ의 기공 분포를 나타내고, 도 10의 (b)는 30YSZ의 기공 이미지를 나타내고, 도 10의 (b')는 30YSZ의 기공 분포를 나타낸다.

도 11의 (a, b, c)는 졸-겔 합성법을 통해 합성한 YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 11의 (a', b', c')는 각 YSZ의 TEM 이미지로부터 측정한 기공 크기 분포를 나타낸다.

도 12의 정방정상[JCPDS No. 48-0224] 3YSZ (위)의 PXRD 패턴, 입방정상 [JCPDS No. 30-1468]의 8YSZ (중간)의 XRD 패턴, 30YSZ (아래) PXRD 패턴을 나타낸다.

도 13의 (a)는 3YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (a')는 3YSZ의 SAED 패턴을 나타내고, 도 13의 (b)는 8YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (b')는 8YSZ의 SAED 패턴을 나타내고, 도 13의 (c)는 30YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (c')는 30YSZ의 SAED 패턴을 나타낸다.

도 14는 YSZ 소결체의 상대밀도, 비커스 경도, 및 열전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

도 15는 YSZ 소결체의 다양한 온도에서의 열전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

도 16은 YSZ 소결체의 K 밴드 (18~26.5 GHz)에서의 복소 유전율 및 복소투자율을 측정한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0043] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0044] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0045] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0046] 본 명세서에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0047] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0048] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0049] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0051] 도 1은 MOF-801 합성과 MOF-801을 사용한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 합성 모식도를 나타낸 도면이다.

[0052] 일 측면에 따르면, i) 지르코늄계 금속 유기 복합체(Zr-MOF)를 준비하는 단계; ii) 상기 Zr-MOF를 열처리하여 지르코니아를 합성하는 단계; iii) 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 단계; iv) 이트륨 이온이 흡착된 Zr-MOF를 건조하는 단계; 및 v) 건조된 Zr-MOF를 열처리하여 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)를 합성하는 단계;를 포함하는, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법이 제공된다.

[0054] 본원에서는 금속 유기 복합체(MOFs)를 이용해 YSZ를 합성하였다. MOFs는 응용 분야에 맞추어 화학적, 물리적 특성 조절이 용이한 차세대 다공성 소재이다. 이 물질은 금속 노드(metal node)와 유기 리간드(organic ligand) 간의 배위결합으로 규칙적인 3차원 다공성 나노 구조를 형성하며 큰 비표면적과 기공 부피를 가지는 장점이 있다. 유기 리간드의 길이 조절로 기공 크기를 조절할 수 있고 화학적 설계로 특성을 부여할 수 있어서, 가스 저장 및 분리, 촉매, 센서 등 특정 응용 분야에 맞추어 맞춤형 재료 합성이 가능하다.

[0055] 본원에서는 지르코늄계 MOF-801의 기공 내부에 균일하게 분포하도록 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리를 통해 YSZ를 합성하는 새로운 방법을 제공한다.

[0056] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 i)는 푸마르산, 벤젠디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 또는 비페닐디카르복실산에서 선택되는 1종 이상의 유기 리간드를 이용하여 금속 유기 복합체(Metal-Organic Framework,

MOF)를 준비할 수 있다.

[0057] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 i)는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 푸마르산을 혼합하여 용매열 합성법으로 Zr-MOF를 준비하는 것을 포함할 수 있다. 상기 단계 i)는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 푸마르산을 혼합하여 염화지르코늄과 푸마르산을 배위결합하여 Zr-MOF를 준비하는 것이 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 나노스피어의 생산 시 기공 크기, 비표면적, 총 기공 부피를 조절하는 데 적합할 수 있다.

[0058] 본원의 일 실시예에 의한 금속 유기 복합체 MOF-801($Zr_6O_4(OH)_4(fumarate)_6$) 입자는 100nm 직경의 둥근 팔면체 $Zr_6O_4(OH)_4$ 세컨더리 빌딩 유닛(SBU)을 기반으로 하고, 각 금속 이온은 12개의 푸마르산염에 연결되어 규칙적인 3차원 프레임워크를 만들어, 매우 균일하고 분산이 잘되는 입자로 형성된다.

[0059] MOF-801은 견고한 디카르복실레이트 리간드에 의해 상호연결된 $Zr_6O_4(OH)_4$ 클러스터로 구성되어 있어, 높은 열적 및 물리적 안정성이 있고 수분 안정도도 강하다. MOF-801의 큰 비표면적은 많은 양의 이트륨 이온을 흡착하기에 충분하며 규칙적인 3차원 다공성 나노 구조로 인해 지르코늄 이온 및 이트륨 이온이 균일하게 혼합되도록 할 수 있다.

[0060] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 ii)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을 포함할 수 있다. 상기 구성에 의하면, 생산 수율을 높이고, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 생산 시 기공크기, 비표면적, 총 기공 부피를 조절하는 데 적합할 수 있다. 또한, MOFs는 열처리를 통해 금속산화물로 변환 가능하며, MOF의 모양 및 크기 조절을 통해 다양한 종류의 금속산화물을 합성할 수 있다. 이렇게 합성된 금속산화물은 가스 흡착, 촉매, 에너지 저장 소재, 센서 등에 적용될 수 있다.

[0062] 도 3의 (a)는 MOF-801로부터 합성된 지르코니아의 SEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (b)는 지르코니아의 TEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (c)는 단사정상 [JCPDS No. 37-1484] 지르코니아의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 3의 (d)는 지르코니아의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

[0063] 도 3의 (a) 및 (b)에 따르면, MOF-801의 열처리 후, 합성된 지르코니아는 단결정이며 비다공성(nonporous)이다.

[0065] 상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온은 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$에서 유래한 것일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 단계 iii)에서 열처리 이후 0.1 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 YSZ 나노스피어에 포함되도록 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 MOF-801의 기공에 흡착시킬 수 있다.

[0067] 상기 단계 iii)에서 회전식 증발기 또는 지르코니아 볼을 이용해 상기 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공 내부에 흡착시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 구성에 의하면, 이트륨 이온을 Zr-MOF의 기공 내부에 보다 효율적으로 균일하게 흡착시킬 수 있다.

[0069] 상기 단계 iii)에서 상기 이트륨 이온의 양을 증가시켜 메조기공 및 나노스피어 입자의 크기를 증가시키는 것을 포함할 수 있다.

[0070] 상기 구성과 같이, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 증가시키면 최종 생산된 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 나노스피어의 입자 크기를 비례적으로 증가시킬 수 있으나, 흡착되는 이트륨 이온의 양이 일정량 이하로 되면 오히려 YSZ의 나노스피어의 입자 크기가 감소할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 Zr-MOF 하소 후 이트리아의 함량이 5 mol% 이상이 되도록 증가시키면, 최종 생산된 YSZ의 나노스피어의 입자 크기가 비례적으로 증가하나, Zr-MOF 하소 후 이트리아의 함량이 5 mol% 미만이 되도록 하면 YSZ의 나노스피어의 입자 크기가 감소한다. 따라서, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 조절하여 YSZ의 나노스피어의 크기를 응용 분야에 따라 최적화하여 제조할 수 있다.

[0071] 또한, 상기 구성과 같이, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 증가시키면 최종 생산된 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 메조기공을 형성할 수 있고, 메조기공의 크기를 조절할 수 있다. 이에 한정되는 것은

아니나, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 Zr-MOF 하소 후 이트리아의 함량이 5 mol% 이상이 되도록 증가시키면, 최종 생산된 YSZ의 나노스피어에 메조기공 형성 및 메조기공의 균일성이 증가할 수 있으나, Zr-MOF 하소 후 이트리아의 함량이 5 mol% 미만이 되도록 하면 YSZ의 나노스피어에 메조기공이 형성되지 않고 비다공성이 입자가 형성된다. 따라서, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 조절하여 YSZ의 나노스피어의 메조기공의 형성 및 크기를 응용 분야에 따라 최적화하여 제조할 수 있다.

[0072] 이에 한정되는 것은 아니나, Zr-MOF의 기공에 흡착시키는 이트륨 이온의 양을 상기 Zr-MOF 하소 후 이트리아의 함량이 5 mol% 내지 50 mol%가 되도록 하는 것이, 메조기공의 크기 및 균일도 제어에 적합할 수 있고, 5 mol% 내지 40 mol%가 되도록 하는 것이 더 적합할 수 있고, 5 mol% 내지 30 mol%가 되도록 하는 것이 더욱 적합할 수 있다.

[0074] 상기 단계 iv)는 이트륨 이온이 흡착된 Zr-MOF를 70℃ 내지 130℃의 진공오븐에서 2시간 30분 내지 3시간 30분 동안 건조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 구성에 의하면, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 생산 시 기공크기, 비표면적, 총 기공 부피를 조절하는 데 적합할 수 있다.

[0076] 상기 단계 v)는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 30분 내지 2시간 30분 동안 열처리하는 것을 포함할 수 있다. 상기 구성에 의하면, 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 생산 시 기공크기, 비표면적, 총 기공 부피를 조절하는 데 적합할 수 있다. 합성된 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 전구체는 회전 증발 동안 수분에 의해 분해되지 않고 MOF-801의 둥근 팔면체 형태를 잘 유지하였다. 표 1에 따르면, 3YSZ는 3.0 mol%의 Y_2O_3, 8YSZ는 8.2 mol%의 Y_2O_3, 30YSZ는 29.1 mol%의 Y_2O_3로 정확한 함량 조절이 가능한 것을 확인하였다. MOF-801의 내부에 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 흡착시키지 않았던 지르코니아는 100 mol%의 ZrO_2이다. MOF-801은 열처리 이후 입자의 크기 및 모양을 유지하도록 도와주는 역할을 하였다. 상기 단계 ii)에서 합성된 지르코니아는 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.2 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다. 지르코니아는 온도에 따라 결정 구조가 변화하는데 상온에서는 단사정계 결정 구조를 갖는다. 이 결정 구조는 우수한 유전성, 압전성 및 이온 전도성을 갖는다. 이와 같은 특성을 통해 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 산소센서, 압전소자 및 음파탐지기 등으로 이용하기에 적합할 수 있다.

[0078] 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어가 제공된다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원의 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 물성에 따라 상기 CMP용 고성능 연마제 또는 치과용 소재 또는 촉매 담체로 이용하기에 적합할 수 있다.

[0080] 또 다른 측면에 따르면, 0.1 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 갖는, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어가 제공된다.

[0082] 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 0.1 mol% 내지 5 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.1 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다. 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 100 nm의 직경을 가질 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 나노스피어는 고밀도로 CMP용 고성능 연마제 또는 치과용 소재 등으로 유용하게 활용될 수 있다. 도 7의 (a)에 따르면, 합성된 3YSZ는 전형적인 비다공성의 Type II 질소 가스 흡탈착 등온선을 보인다.

[0084] 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 5 mol% 내지 10 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 10 m^2g^{-1} 내지 20 m^2g^{-1}의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다. 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 11nm 이하이고, 표준 편차가 3.5 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수는 50개 이상을 가질 수 있다. 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0085] 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 20 mol% 내지 40 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어로, 메조기공을 포함하고, 5 m^2g^{-1} 내지 15 m^2g^{-1} 의 비표면적, 및 0.01 cm^3g^{-1} 내지 0.5 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피를 가질 수 있다. 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 8nm 이하이고, 표준 편차가 2.6 이하이고, 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수는 60개 이상을 가질 수 있다. 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 50 nm 내지 500 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0087] 상술한 바와 같이, 이트륨 이온의 전구체인 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$의 양이 증가할수록 흡착 및 촉매 반응 등에 유리한 메조기공이 형성됨으로써 입자의 크기가 증가한다. 도 6 및 도 7에 따르면, 증가한 이트리아 함량에 의한 핵성장 임계 크기 및 결정 성장 감소로 인해 메조기공 물질의 Type IV 질소 가스 흡탈착 등온선을 보이며, Type H3의 히스테리시스 루프(hysteresis loop)를 가진다. 따라서, 5 mol% 이상의 이트리아가 포함된 본원의 나노스피어는 촉매 담체로 유용하게 활용될 수 있다.

[0089] 이에 한정되는 것은 아니나, 5 mol% 이상의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 내부 기공의 평균 직경이 11 nm 이하이고, 표준 편차가 3.5 이하일 수 있다. 또한, 상기 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 1개의 나노스피어 내부의 총 기공 개수(Total counts)가 30개 이상일 수 있고, 40개 이상일 수 있고, 50개 이상일 수 있고, 60개 이상일 수 있다. 상기와 같이 내부 기공이 상대적으로 작고 균일하며 다수의 기공이 형성된 나노스피어의 구성에 의하면, 촉매 담체로 활용 시 촉매 보유능이 향상될 수 있고 촉매 반응에 활용 시 반응의 균일성 내지 예측가능성이 향상될 수 있는 이점이 있다.

[0091] 또 다른 측면에 따르면, 본원에 기재된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어의 제조방법에 의해 제조된, 지르코늄계 금속 유기 복합체로부터 유래한 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 소결하여 제조된 소결체가 제공된다.

[0092] 본원의 소결체는 온도가 변화하여도 열전도도가 일정하고 낮은 열전도도를 가진다. 또한, 본원의 소결체는 유전율이 낮고 상대밀도가 높을 수 있다.

[0093] 이에 한정되는 것은 아니나, 3 mol% 이상 30 mol% 미만의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 소결하여 제조된 소결체가 상대밀도를 높이는 데 적합할 수 있고, 3 mol% 내지 20 mol%의 이트리아가 포함되도록 지르코늄계 금속 유기 복합체 기공 내부에 이트륨 이온을 흡착시킨 후 열처리하여 생성된 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어를 소결하여 제조된 소결체가 더 적합할 수 있다. 본원의 이트리아 안정화 지르코니아 나노스피어는 별도의 소결 조제의 추가 없이 지르코니아 나노스피어에 균일하게 함유되어 있는 이트리아에 의해 소결체 제작이 가능하다.

[0094] 따라서 본원의 소결체는 높은 강도, 낮은 열전도도, 및 낮은 유전율을 필요로 하는 전자제품 소재로 유용하게 이용될 수 있고, 특히 정보손실을 최소화할 필요가 있는 전자통신제품의 외장재로 유용하게 이용될 수 있다.

[0096] **[실시예]**

[0097] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0099] **실시예 1. YSZ 나노스피어 분말의 제조**

[0100] **1. 재료**

[0101] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 푸마르산, 포름산, *N,N*-디메틸포름아마이드(*N,N*-dimethylformamide, DMF), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$와 같은 MOF-801, 지르코니아, YSZ를 제조하기 위한 모든 화학물질은 상업적인 출처로부터 구매하였다.

[0103] **2. MOF-801의 합성**

[0104] 평평한 바닥 반응 플라스크(Flat bottom reaction flask)(2L)에 푸마르산(16.5g, 0.142mol)과 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$(40g, 124mol)를 700mL의 *N,N*-디메틸포름아마이드(*N,N*-dimethylformamide, DMF)에 넣고, 145mL의 포름산을 첨가하였다. 120℃의 히팅 맨틀(heating mantle)에서 16시간 동안 자기교반하며 반응시켰다. 합성된 MOF-801을 에탄올로 2회 세척 및 원심 분리하였다. 100℃의 오븐에서 3시간 동안 건조하였다.

[0106] **3. 지르코니아의 합성**

[0107] MOF-801 3g을 5℃/min으로 승온하여 900℃에서 2시간 동안 하소 후 자연 냉각하였다.

[0109] **4. YSZ 나노스피어의 합성**

[0110] MOF-801 31g과 지르코니아 볼을 둥근 바닥 플라스크(round bottomed flask)에 넣었다. 3, 8, 30 mol%의 Y_2O_3에 따라 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(3.2409g, 9.1121g, 44.9096g)를 각각 첨가하였다. 300mL의 증류수를 첨가 후 회전 및 증발하였다.

[0111] $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$이 흡착된 MOF-801을 100℃의 진공 오븐에서 3시간 동안 건조하였다. 5℃/min으로 승온하여 900℃에서 2시간 동안 하소 후 자연 냉각하였다.

[0113] **실시예 2. YSZ 소결체의 제조**

[0114] 실시예 1에 의해 제조된 3YSZ, 8YSZ, 및 30YSZ 나노스피어 각 12.6 g을 유발을 사용하여 1.4 g의 2 wt% PVA 수용액과 혼합하고, 혼합물을 일간 압축 (20 MPa, 2분)과 냉간 동방압 압축 (200 MPa, 5분)을 통해 압분체를 제조하였다. 제조된 압분체는 3℃/min으로 승온하여, 1450℃에서 3시간 동안 하소 후 자연 냉각하였다.

[0116] **실험예**

[0117] **실험예 1. 특성 분석**

[0118] 분말 X-선 회절(PXRD) 패턴은 $Cu_{k\alpha}$ 방사선 소스 (40Kv, 100mA)가 있는 X-선 회절 분석기(D/max2500, Rigaku, Japan)을 사용하여 측정하였다. 전계방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)과 투과 전자 현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)으로 샘플의 형상을 관찰하였다. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 체적 흡착 장비(BELSORP MAX, MicrotracBEL, Japan)를 사용하였다. 측정 전에 MOF-801의 경우 16시간, 지르코니아와 YSZ의 경우 3시간 동안 150℃ 및 진공 조건에서 전처리 후 측정했다. 열중량 분석(Thermo gravimetric analysis, TGA)으로 상온에서부터 900℃까지 5℃/min으로 승온하여 열에 의한 무게 손실을 측정했다. YSZ의 산화물 함량은 Wavelength Dispersive X-ray Fluorescene(XRF, S8 Tiger, BRUKER, USA)를 통해 분석했다. YSZ의

표면 원소 함량은 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Fisher Scientific, Germany)으로 분석하였다. YSZ의 밀도(BELPycno, MicrotracBEL, Japan)를 통해 이트리아 함량에 따른 변화를 분석하였다. 열전도도는 열전도도 분석기(LFA 467 HyperFlash, NETZSCH, Germany)로 분석하였다. 비커스 경도는 마이크로 비커스 경도계(HM-220C, Mitytoyo, Japan)로 측정하였다. YSZ 소결체의 복소 유전율 및 복소 투자율은 네트워크 분석기 (N5222B, Keysight, USA)와 18~26.5 GHz 대역의 K 밴드 waveguide를 활용하여 s-parameter를 측정한 후 Nicolson-Ross 모델을 통해 계산됐다.

[0120] **[결과]**

[0121] 지르코늄계 다공성 물질인 MOF-801을 메조기공 YSZ로 전환하는 방법을 도 1에 표시하였다. MOF-801의 규칙적인 구조와 큰 비표면적을 이용해 조절된 양의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 균일하게 분포하도록 흡착시켜 YSZ 전구체(precursor)를 합성하였다. 이후, 하소를 통해 균일한 이트리아(yttria) 분포와 정확한 함량의 YSZ ($(ZrO_2)_{100-X}(Y_2O_3)_X$)(X=3, 8, 30)로 전환하였으며, 이트리아의 mol%에 따라 3YSZ, 8YSZ, 30YSZ로 분류하였다. MOF-801의 사용으로 하소 이후 생성된 YSZ는 균일한 입자 크기와 모양을 가지며 이트리아의 함량 증가에 따라 미세한 결정립이 생성됐다. 3YSZ는 직경 100nm인 3YSZ 전구체에서 직경 70nm인 3YSZ로 입자 크기가 감소하는 경향을 보이며 다공도 또한 사라졌다. 하지만 8YSZ와 30YSZ는 직경 100nm였던 각 YSZ 전구체에 비해 직경이 약 2.5배 및 약 3배로 증가하며 입자 내부에 메조기공이 형성되는 경향을 보였다.

[0123] MOF-801은 알려진 합성법을 일부 수정하여 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$와 푸마르산을 혼합하여 용매열 합성법으로 제조했다. MOF-801($Zr_6O_4(OH)_4(fumarate)_6$)은 팔면체 $Zr_6O_4(OH)_4$ 세컨더리 빌딩 유닛(Secondary building unit, SBU)을 기반으로 하며 각 금속 이온은 12개의 푸마르산염(fumarate)에 연결되어 규칙적인 3차원 다공성 나노 구조를 만든다.

[0125] 도 2의 (a)는 MOF-801의 SEM 이미지를 나타내고, 도 2의 (b)는 합성된 MOF-801의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 2의 (c)는 MOF-801의 TGA 데이터를 나타내고, 도 2의 (d)는 MOF-801의 질소 가스 흡탈착 등온선과 기공 크기 분포를 나타내는 도면이다.

[0126] 도 2의 (a)의 FE-SEM 이미지에 따르면, MOF-801은 100nm 직경의 둥근 팔면체 형태로 균일한 입자 크기와 모양을 가진다. 도 2의 (b)는 MOF-801의 PXRD 패턴을 보여준다. MOF-801의 특징적인 피크를 관찰할 수 있으며, 시뮬레이션 패턴(COD 4121459)과 일치한다. 열중량분석(TGA)을 통해 MOF-801이 지르코니아로 전환될 때의 무게 손실을 이론적 계산과 비교하였다(도 2의 (c)). TGA 실험 결과는 45.38wt% 손실로 이론적 계산 (45.62wt% 손실)과 비슷하다. YSZ 전구체 합성에 필요한 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$의 양은 열처리를 통해 이트리아로 변환될 때의 이론적 무게 변화와 MOF-801의 TGA 데이터를 고려하여 계산하였다. MOF-801의 질소 가스 흡탈착 등온선(adsorption-desorption isotherm)은 전형적인 Type I으로 1078.5 $m^2 g^{-1}$의 큰 비표면적과 0.51 $cm^3 g^{-1}$의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 갖는 마이크로 기공을 가진 다공성 물질임을 나타낸다(도 2의 (d)). 비국소 밀도 함수 이론(nonlocal density function theory, NLDFT)을 통해, MOF-801의 기공 크기는 약 1.2 nm, 1.5 nm, 1.9 nm인 것으로 규명하였다. MOF-801의 큰 비표면적 및 규칙적인 기공 분포로 인해, 이후 YSZ 전구체 합성 시 MOF-801 내부에 많은 양의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 균일하게 흡착이 가능할 것으로 예상하였다.

[0128] YSZ 합성에 앞서, MOF-801의 열처리에 따른 지르코니아 합성 시 변화를 분석하였다.

[0129] 도 3의 (a)는 MOF-801로부터 합성된 지르코니아의 SEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (b)는 지르코니아의 TEM 이미지를 나타내고, 도 3의 (c)는 단사정상 [JCPDS No. 37-1484] 지르코니아의 PXRD 패턴을 나타내고, 도 3의 (d)는 지르코니아의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

[0130] 도 3의 (a), (b)의 FE-SEM 및 TEM 이미지와 같이, MOF-801로부터 합성된 지르코니아는 MOF-801의 둥근 팔면체 모양이 유지되지 않았으며, 직경 100nm 이상의 단결정 입자이다. PXRD 패턴을 통해 합성된 지르코니아는 단사정

계 상(monoclinic phase)(JCPDS card no. 37-1484)인 것으로 확인하였으며, 2Θ = 30.2° 의 피크로부터 정방정계 상(tetragonal phase)(JCPDS card no. 48-0224)이 일부 포함된 것을 확인하였다(도 3의 (c)). 합성된 지르코니아는 단결정의 결정 성장으로 인해 MOF-801 대부분의 기공이 사라져 비다공성 물질(nonporous material)의 Type II 질소 가스 흡탈착 등온선(adsorption-desorption isotherm)이며, 10.29 m^2g^{-1}의 비표면적, 0.12 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가진다(도 3의 (d)).

[0132] MOF-801의 기공 내부에 산화물 전환 후 3, 8, 30 mole%의 Y_2O_3가 포함되도록 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$가 흡착된 YSZ 전구체를 합성하였다.

[0133] 도 4의 (a)는 3YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타내고, 도 4의 (b)는 8YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타내고, 도 4의 (c)는 30YSZ 전구체의 SEM 이미지를 나타낸다.

[0134] 도 4에 나타난 바와 같이, 합성된 YSZ 전구체 MOF-801의 둥근 팔면체 모양을 잘 유지하였다.

[0136] 도 5의 (a)는 3YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 8의 (b)는 8YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 8의 (c)는 30YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타낸다.

[0137] 도 5에 나타난 바와 같이, 합성된 YSZ 전구체의 질소 가스 흡탈착 등온선을 통해 비표면적을 계산하였으며, MOF-801 내부에 이트륨 이온의 양이 증가할수록 비표면적은 감소하는 경향을 보인다. 3YSZ 전구체는 767.08 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.49 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가지고, 8YSZ 전구체는 515.07 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.37 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가지며, 30YSZ 전구체는 17.26 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.04 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가진다.

[0139] 합성된 YSZ 전구체를 5℃/min으로 승온하여 900℃에서 2시간 동안 하소했다. 표 1에 나타난 바와 같이, XRF 분석을 통해 지르코니아와 이트리아의 함량을 확인하였으며, 3YSZ는 3.0 mole%의 Y_2O_3, 8YSZ는 8.2 mole%의 Y_2O_3, 30YSZ는 29.1 mole%의 Y_2O_3로 정확한 함량 조절이 가능하였다. MOF-801의 내부에 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 흡착시키지 않았던 지르코니아는 100 mole%의 ZrO_2이다. 표 1은 YSZ 샘플의 ZrO_2와 Y_2O_3 함량에 대한 XRF 분석 결과를 나타낸다.

표 1

[0140]

Sample	ZrO_2		Y_2O_3	
	wt%	mol%	wt%	mol%
3YSZ	94.7	97.0	5.3	3.0
8YSZ	85.8	91.7	14.2	8.2
30YSZ	57.1	70.92	42.9	29.1

[0141] 도 6의 (a)는 3YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (a')는 3YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (b)는 8YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (b')는 8YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (c)는 30YSZ의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6의 (c')는 30YSZ의 TEM 이미지를 나타낸다.

[0142] 하소 이후 생성된 각 YSZ의 입자 크기와 모양의 균일성은 도 6의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다(도 6의 a는 3YSZ, 도 6의 b는 8YSZ, 도 6의 c는 30YSZ). MOF-801로 인해 900℃의 열처리 이후에도 입자 크기와 모양의 균일성이 유지됐다. 도 6의 TEM 이미지 (도 6의 a '는 3YSZ, 도 6의 b' 는 8YSZ, 도 6의 c '는 30YSZ)를 통해 YSZ 전구체 합성 시 MOF-801 기공 내부에 흡착시켰던 이트륨 이온의 양이 증가함에 따라 MOF-801의 입자 모양을 잘 유지하며 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이트리아의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것

을 확인할 수 있다. 3YSZ의 입자 크기는 100 nm인 시작물질인 MOF-801에 비해 입자크기가 약 70nm로 감소하였으며, 8YSZ와 30YSZ는 약 250 nm 및 약 300 nm로 각각 약 2.5배 및 약 3배 증가하였다.

[0144] 도 7의 (a)는 3YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선을 나타내고, 도 7의 (b)는 8YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선, 도 7의 (c)는 30YSZ의 질소 가스 흡탈착 등온선 을 나타낸다.

[0145] 도 7의 질소 가스 흡탈착 등온선을 통해 각 YSZ의 비표면적을 측정했다. 3YSZ는 비다공성 물질의 질소 가스 흡탈착 등온선을 보이며 16.08 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.20 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가진다. 하지만 8YSZ와 30YSZ는 메조기공이 형성된 다공성 물질의 질소 가스 흡탈착 등온선을 보이며, 8YSZ는 14.54 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.05 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가지고 30YSZ는 10.95 m^2g^{-1}의 비표면적과 0.05 cm^3g^{-1}의 총 기공 부피(P/P_0=0.990)를 가진다.

[0147] 도 8의 (a)는 3YSZ의 주사투과전자현미경 명시야 이미지(STEM bright image)와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타내고, 도 8의 (b)는 8YSZ의 STEM 이미지와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타내고, 도 8의 (c)는 30YSZ의 STEM 이미지와 Zr, Y, 및 O의 STEM-EDX 맵핑 이미지를 나타낸다.

[0148] 도 8의 STEM-EDX 맵핑 결과에 나타난 바와 같이, MOF-801의 규칙적인 기공 내부에 균일하게 흡착되었던 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$가 열처리를 통해 이트리아로 전환되며 고르게 분포하였다 (도 8의 a는 3YSZ, 도 8의 b는 8YSZ, 도 8의 c는 30YSZ). Zr은 녹색, Y는 황색, 그리고 O는 청색으로 표시하였다. 각 원소는 STEM 이미지를 통해 각 원소가 YSZ 입자 내부에 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있으며 이트리아의 함량이 증가함에 따라 Y를 나타내는 황색의 분포가 증가하는 것 또한 확인 가능하다.

[0150] 도 9의 (a)는 이트리아 함량에 따른 각 YSZ의 EDX 스펙트라를 나타내고, 도 9의 (b)는 이트리아 함량에 따른 각 YSZ의 XPS 스펙트라를 나타낸다.

[0151] 도 9의 (a)에 나타난 바와 같이, 도 8의 원소 함량 분석에 대한 결과는 EDX 스펙트라에서도 확인할 수 있다. YSZ 입자 내부에 이트리아의 함량이 증가할수록 Y를 나타내는 신호가 점점 더 강해진다.

[0152] YSZ의 표면 특성을 평가하기 위해 XPS 분석을 하였다. 도 9의 (b)에 나타난 바와 같이, Zr3d, Y3d 스펙트럼을 나타냄으로써 3, 8, 30 YSZ가 지르코늄 이온과 이트륨 이온을 포함하고 있는 것을 확인할 수 있다. 각 이온의 결합 에너지의 위치는 산소와 결합하였을 때의 위치에 있으므로, MOF-801의 지르코늄 이온과 MOF-801 입자 내부에 흡착시켰던 이트륨 이온이 하소 이후 금속 산화물로 잘 전환된 것을 의미한다. 또한, Y의 함량이 증가함에 따라 Y의 존재를 나타내는 스펙트럼의 세기가 강해지는 것으로 보아, 도 8의 STEM-EDX 맵핑 결과와 일치하는 경향성을 확인할 수 있다.

[0153] 각 이온 스펙트럼의 상대적인 세기를 통해 YSZ 표면의 지르코늄 이온과 이트륨 이온의 상대적인 함량을 유추해 볼 수 있다. 지르코늄 이온 스펙트럼의 세기가 약해질수록 이트륨 이온 스펙트럼의 세기가 강해지고 있어 서로 반비례적인 관계임을 확인할 수 있으며, 이 같은 결과는 표 1의 XRF 분석 결과 데이터와 일치하는 경향성을 보인다. 이는 본원에 의한 MOF-801을 사용한 YSZ 합성법이 입자 전체에 원소가 균일하게 분포하도록 하며 YSZ 전구체의 열처리 이후에도 Zr, Y, O의 소실이 없어 필요 함량 조절 또한 용이하다는 것을 의미한다.

[0155] 도 10의 (a)는 8YSZ의 기공 이미지를 나타내고, 도 10의 (a')는 8YSZ의 기공 분포를 나타내고, 도 10의 (b)는 30YSZ의 기공 이미지를 나타내고, 도 10의 (b')는 30YSZ의 기공 분포를 나타낸다.

[0156] 도 10에 나타난 바와 같이, TEM 이미지 분석을 통해 8YSZ와 30YSZ의 기공 분포를 확인한 결과, 입자 내부에 기공이 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다(도 10의 (a)는 8YSZ, 도 10의 (b)의 30YSZ). 또한, 기공 크기 분포도(도 10의 (a')는 8YSZ, 도 10의 (b')는 30YSZ)를 통해 8YSZ는 평균 10.14 nm 크기의 기공(표준 편차 3,48), 30YSZ는 평균 7.83 nm 크기의 기공(표준 편차 2.58)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한,

YSZ의 밀도 측정 결과, 3YSZ는 2.03 g/㎤, 8YSZ는 2.68 g/㎤, 30YSZ는 3.16 g/㎤였다.

[0158] 비교를 위해, 종래 졸-겔 합성법을 통해 합성된 다공성 YSZ 입자(*Materiomics*, 2019, 5.3: 350-356) 내부의 기공 분포와 크기를 본원의 상술한 방법으로 분석하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0159] 도 11의 (a, b, c)는 졸-겔 합성법을 통해 합성한 YSZ의 TEM 이미지를 나타내고, 도 11의 (a', b', c')는 각 YSZ의 TEM 이미지로부터 측정한 기공 크기 분포를 나타낸다.

[0160] 도 11의 (a)에 해당하는 YSZ는 평균 12.02 nm 크기의 기공(표준 편차 3.31), 도 11의 (b)에 해당하는 YSZ는 평균 11.13 nm 크기의 기공(표준 편차 4.05), 도 11의 (c)에 해당하는 YSZ는 평균 11.54 nm 크기의 기공(표준 편차 4.45)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0162] 상기와 같이, 본원에 의한 YSZ 입자 내부의 평균 기공 크기가 작고 표준 편차도 작은 편으로 나타났습니다. 또한, 본원에 의한 YSZ 입자의 경우, 도 10에 나타난 바와 같이 1개의 입자 내부에 총 기공 수(Total counts)가 50개 이상, 최대 약 70개가 존재하는 반면, 졸-겔 합성법을 통해 합성한 YSZ 입자 내부에는 도 11에 나타난 바와 같이 1개의 입자 내부에 총 기공 수(Total counts)가 평균 약 20개 존재하는 것으로 나타났다.

[0163] 따라서, 상술한 바와 같이 본원에 의한 YSZ 입자 내부의 기공 크기가 더 작은 평균 크기와 표준 편차로 나타나는 것과 함께 종합하여 볼 때, 본원에 의한 제조방법에 의해 다공성 YSZ의 생산성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0165] 도 12의 정방정상[JCPDS No. 48-0224] 3YSZ (위)의 PXRD 패턴, 입방정상 [JCPDS No. 30-1468]의 8YSZ (중간)의 XRD 패턴, 30YSZ (아래) PXRD 패턴을 나타낸다.

[0166] 도 12에 나타난 바와 같이, PXRD 패턴을 통해 각 YSZ의 상을 확인하였다. 3YSZ PXRD 패턴의 피크(2Θ= 30.2°, 35.1°, 50.2°, 50.5°, 59.5°, 60.0°)는 정방정계 지르코니아[JCPDS No. 48-0224]에 해당한다. 8YSZ PXRD 패턴의 피크(2Θ= 30.1°, 34.9°, 50.2°, 59.6°)와 30YSZ PXRD 패턴의 피크(2Θ= 29.7°, 34.4°, 49.5°, 58.9°)는 입방정계 지르코니아[JCPDS No. 30-1468]에 해당한다.

[0168] 도 13의 (a)는 3YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (a')는 3YSZ의 SAED 패턴을 나타내고, 도 13의 (b)는 8YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (b')는 8YSZ의 SAED 패턴을 나타내고, 도 13의 (c)는 30YSZ의 HRTEM 이미지를 나타내고, 도 13의 (c')는 30YSZ의 SAED 패턴을 나타낸다.

[0169] 도 13에 나타난 바와 같이, 각 상(phase)에 따른 YSZ의 X-선 회절 특성은 고해상도 투과전자현미경(High-resolution TEM, HRTEM) 이미지의 격자 간격(lattice spacing)과 선택적인 영역 전자 회절(Selected area electron diffraction, SAED) 패턴의 밀러 지수(miller index) 확인을 통해 뒷받침한다. 상(Phase)은 SAED 패턴에 따라 분류할 수 있으며, 3YSZ는 정방정계 지르코니아(도 13의 (a')), 8YSZ와 30YSZ는 입방정계 지르코니아(도 13의 (b'), (c'))의 결정 특성을 나타낸다. 모든 샘플은 0.30 nm의 같은 격자 간격을 가지고 있다. 3YSZ의 격자 간격은 (101) 면에 해당하며(도 13의 (a)), 나머지 2개의 샘플의 격자 간격은 (111)면을 의미한다(도 13의 (b), (c)). 이트리아의 함량이 증가할수록 SAED 패턴이 점 패턴에서 고리 패턴 형태로 변화한다. 이는 결정립 미세화에 의해 생성된 다결정 지르코니아임을 의미한다(Debye-Scherrer ring).

[0171] 도 14는 YSZ 소결체의 상대밀도, 비커스 경도, 및 열전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

[0172] 도 14에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 의해 제조된 YSZ 소결체들의 상대밀도, 비커스 경도, 및 열전도도를 측정하였다. 3YSZ 소결체와 8YSZ 소결체의 상대밀도가 각각 99.5 %이며, 30YSZ 소결체는 높은 이트리아 함량에 의해 소결성이 감소하여 52.5 %의 낮은 상대밀도를 띠었다. 비커스 경도는 3YSZ 소결체, 8YSZ 소결체, 및 30YSZ 소결체에 대해 각각 8.0 GPa, 10.8 GPa, 및 0.7 GPa로 측정되었다. 열전도도는 25 ℃에서 측정되었으며 3YSZ 소결체, 8YSZ 소결체, 및 30YSZ 소결체에 대해 각각 1.86 W/(mK), 2.63 W/(mK), 및 0.77 W/(mK)의 열전도도를 보였다.

[0174] 도 15는 YSZ 소결체의 다양한 온도에서의 열전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

[0175] 도 15에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 의해 제조된 YSZ 소결체들의 25 ℃, 50 ℃, 100 ℃, 150 ℃, 및 200 ℃에서의 열전도도를 각각 측정하였다. 3YSZ 소결체는 25 ℃ 및 200 ℃에서 각각 1.86 W/(mK) 및 1.82 W/(mK), 8YSZ 소결체는 25 ℃ 및 200 ℃에서 각각 2.63 W/(mK) 및 2.84 W/(mK), 30YSZ 소결체는 25 ℃ 및 200 ℃에서 각각 0.78 W/(mK) 및 0.93 W/(mK)의 열전도도를 띠고 있다. 따라서 각 YSZ 소결체는 온도 변화에 따라 일정하고 낮은 열전도도를 띠고 있음을 알 수 있다.

[0177] 도 16은 YSZ 소결체의 K 밴드 (18~26.5 GHz)에서의 복소 유전율 및 복소 투자율을 측정한 결과를 나타낸다.

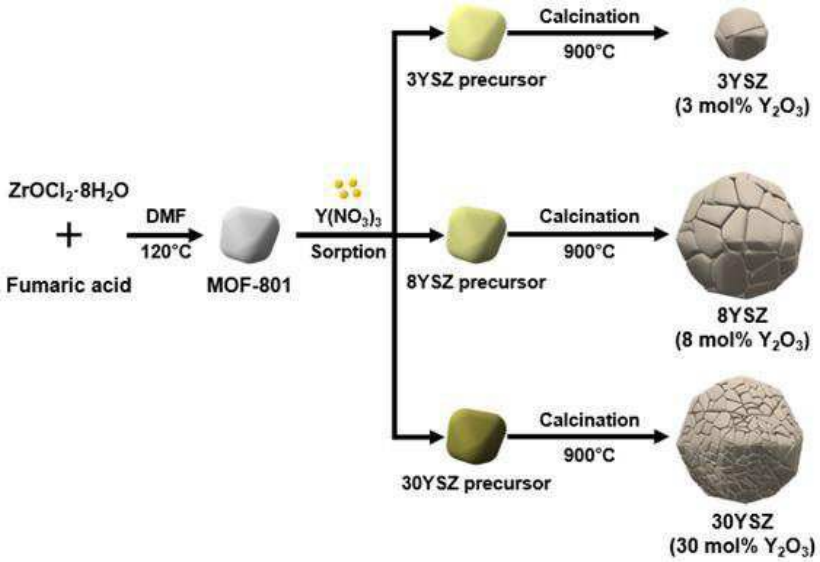
[0178] 도 16에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 의해 제조된 YSZ 소결체들의 K 밴드 (18~26.5 GHz)에서의 복소 유전율 및 복소 투자율 측정을 통해 유전 소재로의 응용 가능성에 대해 분석하였다. K밴드의 중심 주파수인 22.25 GHz에서 3YSZ 소결체 (상대밀도 99.5 %)의 복소 유전율의 실수부는 21.24, 허수부는 0.12이며, 8YSZ 소결체 (상대밀도 99.5 %)의 복소 유전율의 실수부는 22.80, 허수부는 0.16으로 Y_2O_3의 농도가 증가함에 따라 유전율이 증가하였다. 반면, 30YSZ 소결체 (상 밀도 52.5 %)의 복소 유전율의 실수부는 7.16, 허수부는 0.38으로서, 낮은 상대밀도로 인해 소결체 내부에 존재하는 기공 (void)의 부피가 크므로 낮은 유전율이 도출됐다 (공기 유전율 $\approx$ 1.00). (도 16의 a, 16의 b, 16의 c). 3YSZ 소결체, 8YSZ 소결체와 30YSZ 소결체의 복소 투자율은 18~26.5 GHz의 K밴드 대역에서 복소 투자율의 실수부와 허수부가 모두 1과 0을 나타내므로 YSZ 소결체가 비자성소재임을 확인하였다 (도 16의 a', 16의 b', 16의 c').

[0180] 상기와 같이, 본원에서는 공정 단순화를 이끌어낸 메조기공 YSZ 나노스피어 및 이의 신규 합성법을 제공한다. 지르코늄계 MOF-801에 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$를 흡착시켜 YSZ 전구체를 합성하였다. MOF-801로 인해 열처리 후 생성된 YSZ는 균일한 모양과 입자 크기를 가진다. 증가한 이트리아 함량에 의한 결정립 미세화(crystallite refinement)와 열처리 후 YSZ 입자 내부에 메조기공이 형성된다. 본원에서 제공된 신규 합성법이 다른 종류의 단일 또는 복합 금속 산화물에도 적용하기에 충분한 가치가 있다고 판단된다.

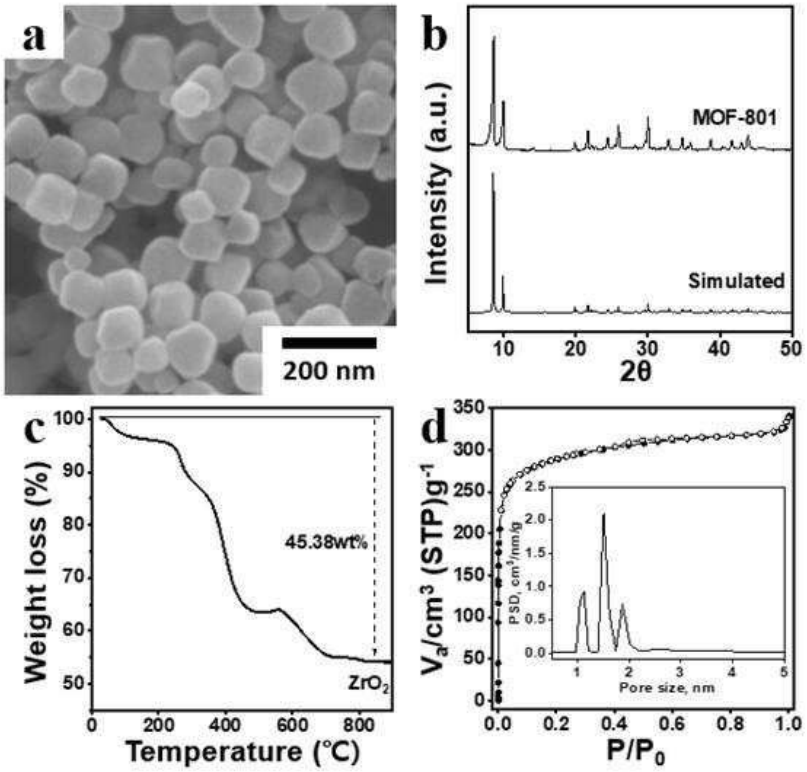
[0182] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

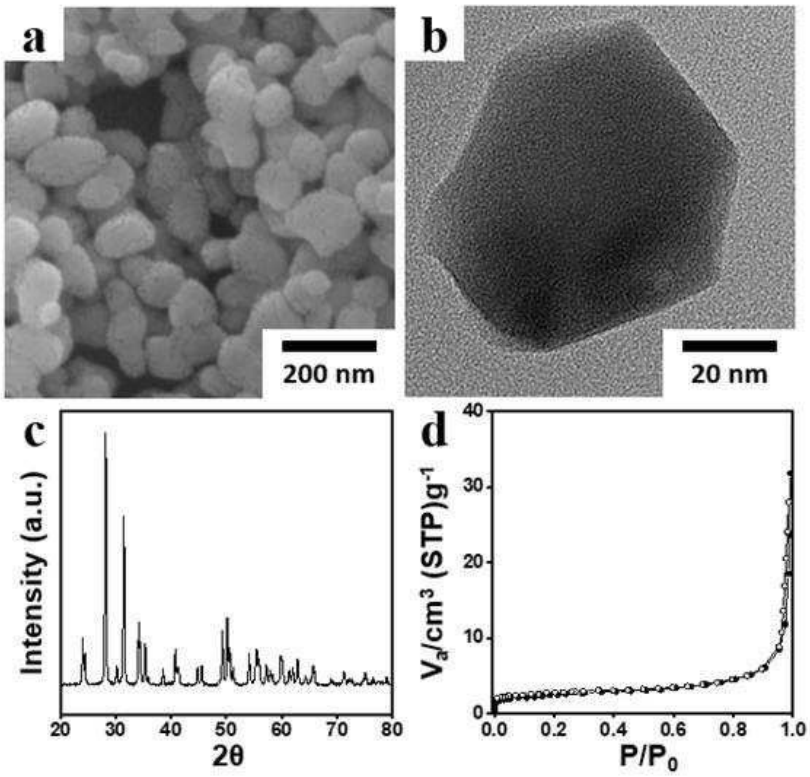
도면1


ZrOCl2·8H2O
+
Fumaric acid
DMF
120°C
MOF-801
Y(NO3)3
Sorption
3YSZ precursor
8YSZ precursor
30YSZ precursor
Calcination
900°C
3YSZ
(3 mol% Y2O3)
8YSZ
(8 mol% Y2O3)
30YSZ
(30 mol% Y2O3)

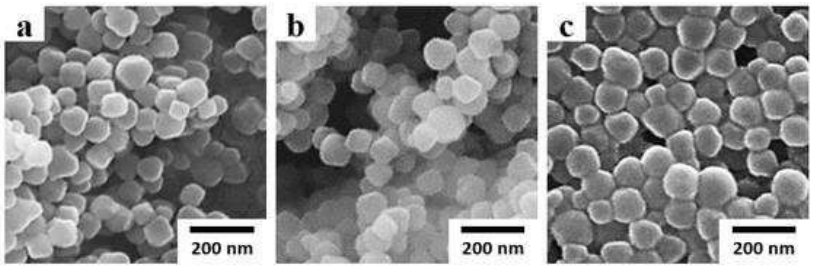
도면2


a
200 nm
b
Intensity (a.u.)
MOF-801
Simulated
10
20
30
40
50
2θ
c
Weight loss (%)
45.38wt%
ZrO2
Temperature (°C)
d
Va/cm3 (STP)g-1
PSD, cm3/nm/g
Pore size, nm
P/P0

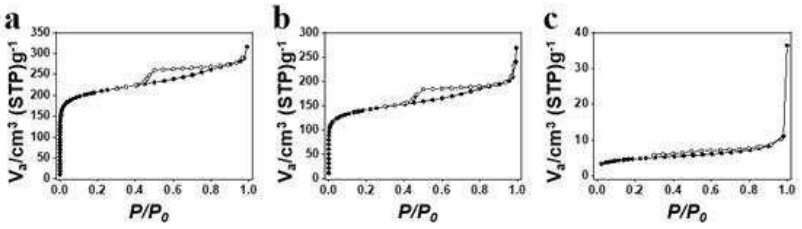
도면3


a
200 nm
b
20 nm
c
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ
d
V_a/cm^3 (STP)g^{-1}
0
10
20
30
40
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
P/P_0

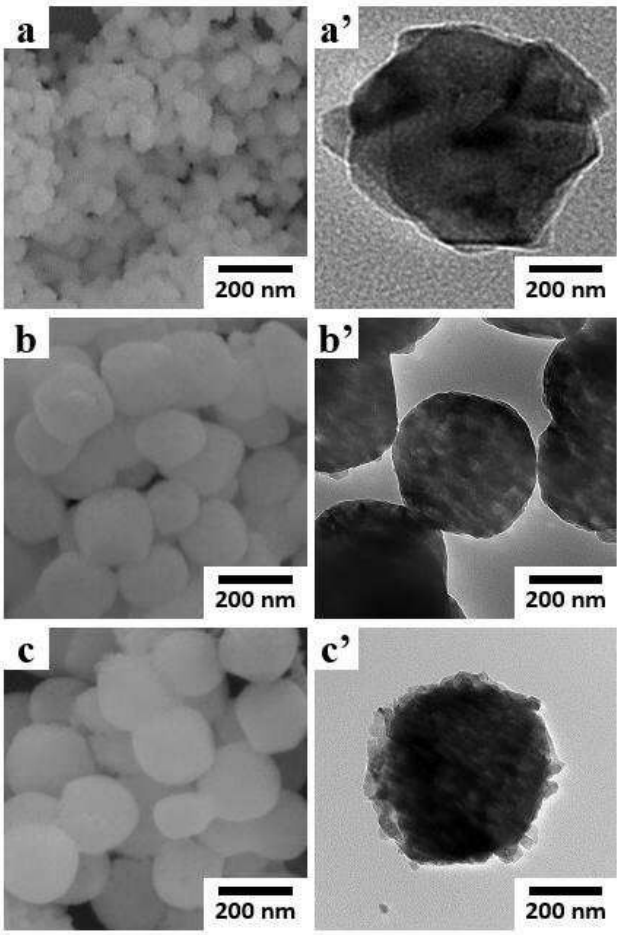
도면4


a
200 nm
b
200 nm
c
200 nm

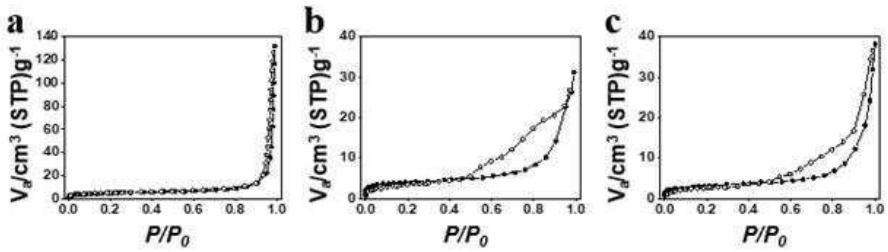
도면5


a
b
c
V_a/cm^3 (STP)g^{-1}
P/P_0

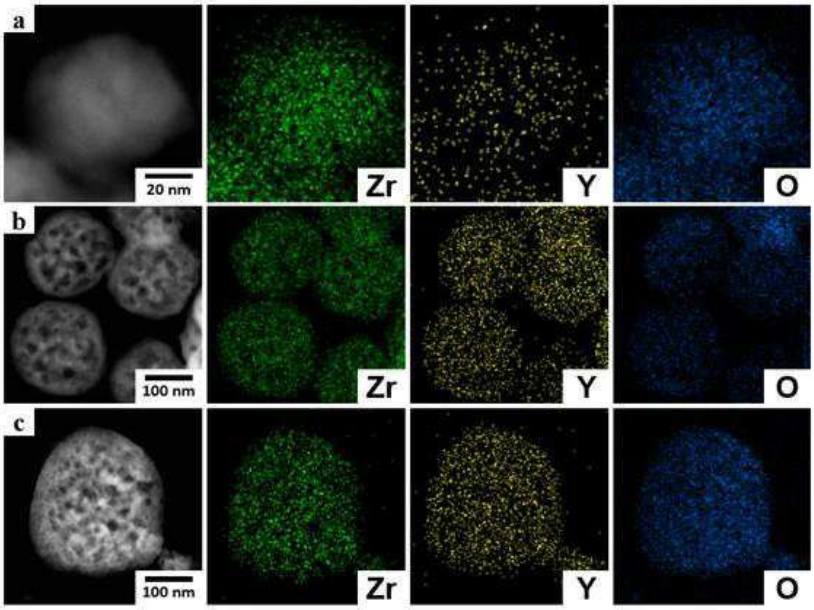
도면6


a
a'
b
b'
c
c'
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm

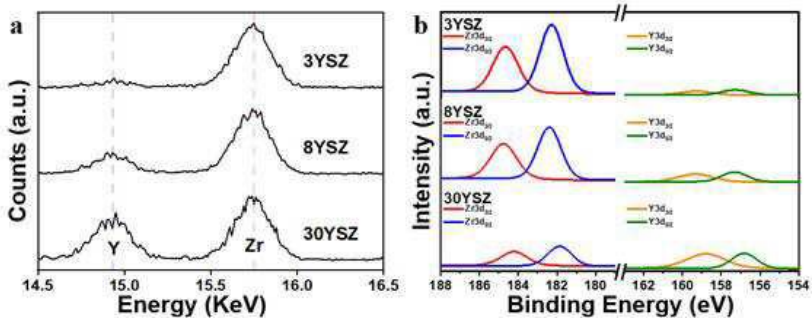
도면7


a
b
c
V_d/cm^3 (STP)g^{-1}
P/P$_0$

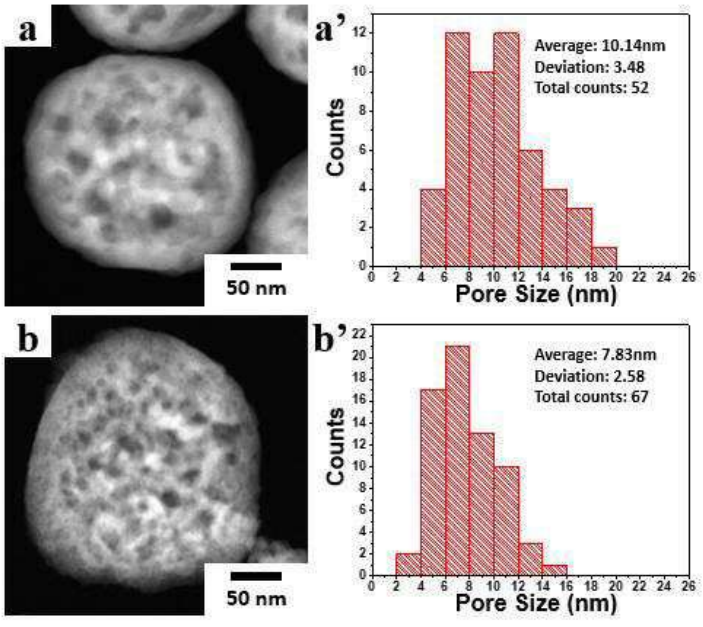
도면8


a
20 nm
Zr
Y
O
b
100 nm
Zr
Y
O
c
100 nm
Zr
Y
O

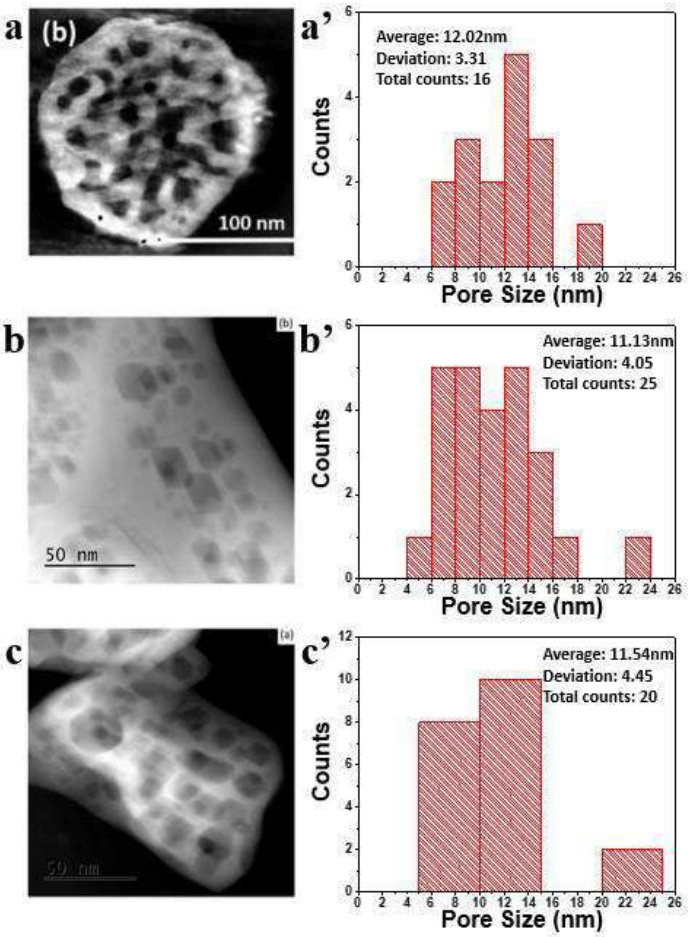
도면9


a
Counts (a.u.)
3YSZ
8YSZ
30YSZ
Y
Zr
14.5
15.0
15.5
16.0
16.5
Energy (KeV)
b
Intensity (a.u.)
3YSZ
8YSZ
30YSZ
188
186
184
182
180
162
160
158
156
154
Binding Energy (eV)

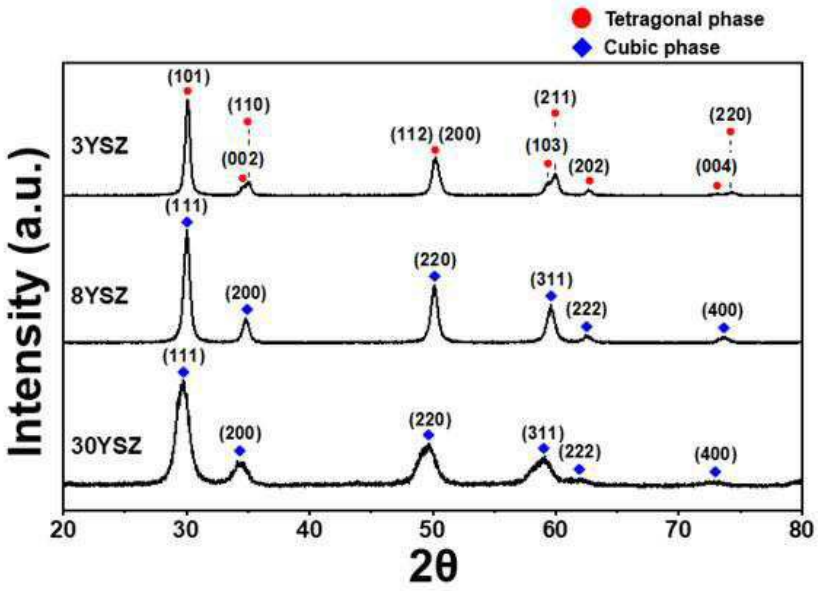
도면10


a
50 nm
a'
Average: 10.14nm
Deviation: 3.48
Total counts: 52
Counts
Pore Size (nm)
b
50 nm
b'
Average: 7.83nm
Deviation: 2.58
Total counts: 67
Counts
Pore Size (nm)

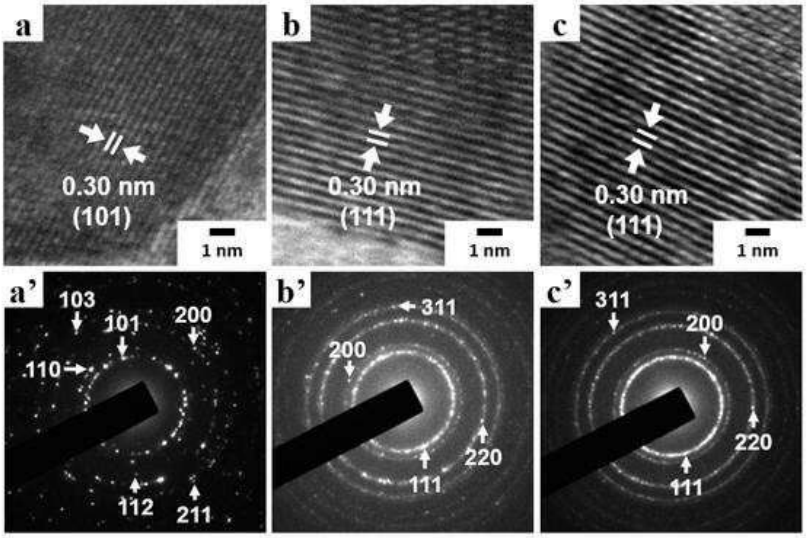
도면11


a
(b)
100 nm
a'
Average: 12.02nm
Deviation: 3.31
Total counts: 16
Counts
Pore Size (nm)
b
50 nm
b'
Average: 11.13nm
Deviation: 4.05
Total counts: 25
Counts
Pore Size (nm)
c
c'
Average: 11.54nm
Deviation: 4.45
Total counts: 20
Counts
Pore Size (nm)

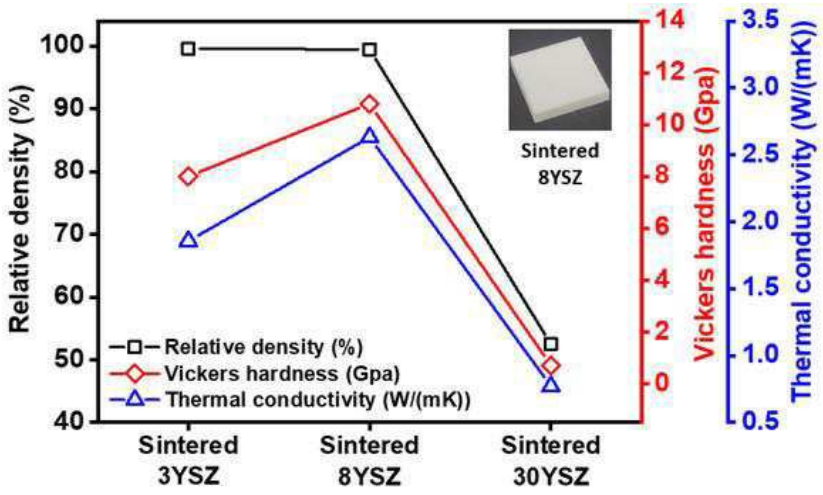
도면12


Tetragonal phase
Cubic phase
3YSZ
8YSZ
30YSZ
(101)
(110)
(002)
(112) (200)
(211)
(103)
(202)
(220)
(004)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
Intensity (a.u.)
2θ

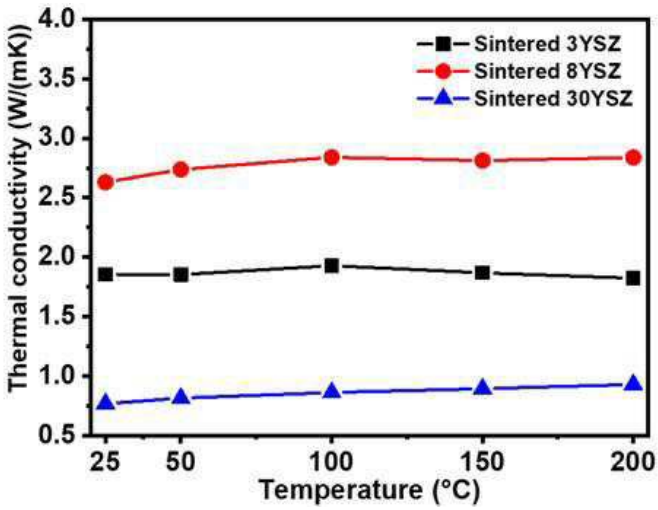
도면13



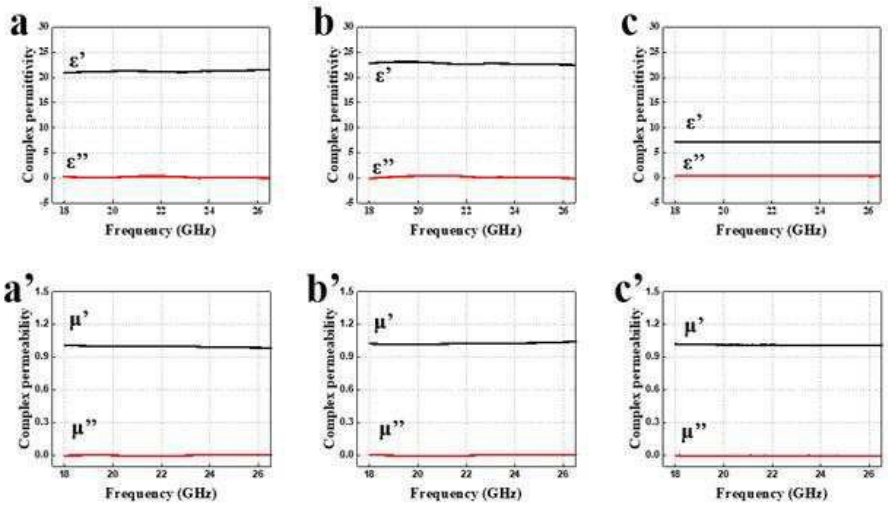
도면14



도면15



도면16


a
b
c
Complex permittivity
ε'
ε''
Frequency (GHz)
a'
b'
c'
Complex permeability
μ'
μ''
Frequency (GHz)