



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032498  
(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 25/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01G 25/02 (2013.01)  
C01P 2004/39 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0111590

(22) 출원일자 2018년09월18일

심사청구일자 2018년09월18일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

배동식

경상남도 창원시 의창구 원이대로579번길 13, 11  
0동 2004호(용호동, 용지아이파크)

손정훈

경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호(  
율하동, 율상마을모아미래도6단지)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김정수

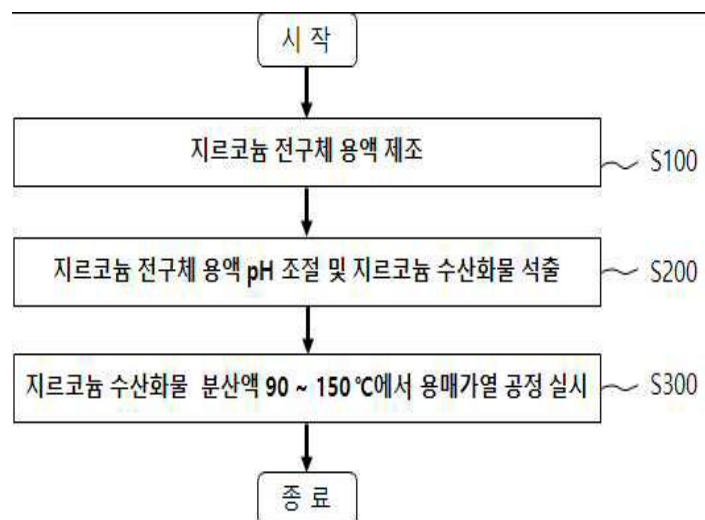
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 용매가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 지르코늄 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 지르코늄 전구체 용액에 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하고 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)을 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 상기 지르코늄 수산화물을 수거해 용매에 분산시킨 후 90 내지 150 °C의 온도에서 용매열 반응시켜 부분 안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)를 형성시키는 단계;를 포함하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 따르면, 아세테이트(acetate) 계열의 전구체 등의 지르코늄 전구체 용액을 이용하는 용매가열 공정을 통해, 종래기술과 달리 분산제 및 안정화제 첨가 및 고온에서의 열처리과정 없이도 상온에서 정방정상의 높은 결정상을 지니며 다양한 입도 분포의 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

(72) 발명자

**최연빈**

경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82,  
101동 208호(삼계현대아파트)

**정연길**

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호  
(상남동, 대동아파트)

**박혜영**

경상남도 창원시 성산구 대정로40번길 7, 102동  
1404호(가음동, 창원더샵센트럴파크)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20181110100310

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 (주)성일터빈

연구사업명 에너지기술개발사업-실증형과제

연구과제명 발전용 F급 가스터빈 고온부품 재생정비 기술개발 및 실증

기 여 율 1/2

주관기관 (주)성일터빈

연구기간 2018.05.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415151917

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 연구개발고급인력지원

연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2017.04.01 ~ 2017.12.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) 지르코늄 전구체 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 지르코늄 전구체 용액에 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하고 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)을 침전시키는 단계; 및

(c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 상기 지르코늄 수산화물을 수거해 용매에 분산시킨 후 90 내지 150 °C의 온도에서 용매열 반응시켜 부분 안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)를 형성시키는 단계;

를 포함하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체는, 아세테이트계(acetate based) 전구체, 알콕시드계(alkoxide based) 전구체, 할로겐화물계(halide based) 전구체, 옥시할로겐화물계(oxyhalide based) 전구체 또는 나이트레이트계(nitrate based) 전구체인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 아세테이트계 전구체는 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate) 또는 지르코늄 아세테이트 수산화물(zirconium acetate hydroxide)인 것을 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체 용액의 농도는 0.04 내지 0.2 mol/L인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 상기 염기성 물질은 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH), 수산화칼륨(KOH) 또는 수산화나트륨(NaOH)인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 용매는 물과 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 용매열 반응을 2 내지 12 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

(d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 부분 안정화 지르코니아를 하소하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 (d)에서 부분 안정화 지르코니아를 500 ℃에서 1 시간 동안 하소하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 부분 안정화 지르코니아.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 지르코니아 나노분말 제조방법에 대한 것으로서, 보다 상세하게는 용매열 가열공정을 통한 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ) 나노분말을 제조하는 방법에 대한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 순수 지르코니아(zirconia)는 상온 및 상압의 조건에서 단사정(monoclinic crystal)의 결정구조를 가지고, 1150 ℃ 이상의 온도에서는 정방정(tetragonal crystal), 2370℃ 이상의 온도에서는 입방정(cubic crystal)의 구조를 갖는 등 상전이를 거치는데, 합성공정 상 고온에서의 소성 및 서냉시 입방정 또는 정방정상에서 열적 변화에 따른 구조의 부피팽창에 의해 단사정상으로 상변태된 지르코니아가 주로 합성된다. 그리고 이러한 변태에 따른 부피팽창 및 축소로 인해 변태 시 파괴의 주요원인이 된다.

[0003] 따라서, 이를 방지하기 위해 순수한 지르코니아에 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화이트륨( $Y_2O_3$ ), 산화세륨( $CeO_2$ ) 등의 안정화제를 첨가하여 상전이 온도를 상온 이하로 낮추어 고온에서 상온으로 급냉시킴으로써 상전이의 발생을 억제한 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia)나 부분안정화 지르코니아(Partially-Stabilized Zirconia, PSZ)를 합성하는 것이 일반적인 방법이다.

[0004] 상기 부분 안정화 지르코니아는 안정상인 단사정상에 정방정상이 상온에서 혼재되어 있는 지르코니아를 말하며 이러한 결정상에 의해 외력이 작용하였을 때 정방정상의 결정상이 단사정상으로 부피 팽창을 하여 파괴의 진행을 저지하면서 파괴 인성 증진 효과가 발생한다. 이러한 특징으로 인해 부분안정화 지르코니아는 높은 파괴 인성 및 고 강도의 물리적 특성을 가진다.

[0005] 이러한 고강도, 고인성의 특징으로 인해 부분 안정화 지르코니아는 주로 임플란트 등 치과 재료에 많이 적용되고 또는 고온구조재료로써 매우 낮은 열전도도를 가져 차단 코팅재료, 제트 기관의 코팅, 내연기관의 코팅에 이용되어 더 높은 온도에서 기관의 작동 및 열 효율을 높일 수 있어 수요가 많은 상황이다.

[0006] 하지만 이러한 부분 안정화 지르코니아의 합성공정은 안정화제 및 분산제의 첨가와 고온에서의 열처리를 수행하기 위해서는 고가의 설비가 필요하므로 제조 및 에너지 비용이 증대된다는 문제점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2010-0108957호 (공개일: (2010.10.08.)  
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2003-0065004호 (공개일: 2003.08.06.)  
(특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2016-0108660호 (공개일: 2016.08.25.)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 용매열 가열공정을 기반으로 분산제 및 안정화제의 첨가와 고온에서의 열처리 없이 기존에 비해 경제적이고 간단한 공정을 통해 상온에서 정방정상의 결정상이 높은 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) 지르코늄 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 지르코늄 전구체 용액에 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하고 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)을 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 상기 지르코늄 수산화물을 수거해 용매에 분산시킨 후 90 내지 150 °C의 온도에서 용매열 반응시켜 부분 안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)를 형성시키는 단계;를 포함하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0010] 또한, 상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체는, 아세테이트계(acetate based) 전구체, 알콕시드계(alkoxide based) 전구체, 할로겐화물계(halide based) 전구체, 옥시할로겐화물계(oxyhalide based) 전구체 또는 나이트레이트계(nitrate based) 전구체인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0011] 또한, 상기 아세테이트계 전구체는 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate) 또는 지르코늄 아세테이트 수산화물(zirconium acetate hydroxide)인 것을 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0012] 또한, 상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체 용액의 농도는 0.04 내지 0.2 mol/L인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0013] 또한, 상기 단계 (b)에서 상기 염기성 물질은 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH), 수산화칼륨(KOH) 또는 수산화나트륨(NaOH)인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0014] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 용매는 물과 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0015] 또한, 상기 용매열 반응은 2 내지 12 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0016] 또한, (d) 상기 단계 (c)에서 얻어진 부분 안정화 지르코니아를 하소하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0017] 또한, 상기 단계 (d)에서 부분 안정화 지르코니아를 500 °C에서 1 시간 동안 하소하는 것을 특징으로 하는 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법을 제안한다.

[0018] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 의해 제조된 부분 안정화 지르코니아를 제안한다.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 아세테이트(acetate) 계열의 전구체 등의 지르코늄 전구체 용액을 이용하는 용매가열 공정을 통해, 종래기술과 달리 분산제 및 안정화제 첨가 및 고온에서의 열처리과정 없이도 상온에서 정방정상의 높은 결정상을 지니며 다양한 입도 분포의 부분안정화 지르코니아 나노분말을 제조할 수 있다.

[0020] 보다 구체적으로, 본 발명에 따라 부분 안정화 지르코니아를 제조할 경우, 액상 화학공정 중 수열 및 용매열 합성법을 이용하여 저온 및 고압 분위기에서 초임계 합성 및 핵생성 제어를 통해 나노 크기의 지르코니아를 합성하게 되며, 이와 같이 합성되는 지르코니아 나노 입자의 입계장력이 증가하여 안정상인 단사정상으로의 성장을 억제하고 구형의 정방정상 입자를 유지함으로써, 결과적으로 분산제 및 안정화제의 첨가 없이 저온에서의 반응을 통해 상온에서 정방정상의 결정상을 지니는 부분 안정화 지르코니아를 제조할 수 있는 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법의 공정 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내 4에서 용매열 가열공정을 이용해 부분 안정화 지르코니아를 제조하는 각 단계를 나타낸 공정 흐름도이다.
- 도 3은 각각 본원 실시예 1 내지 4에서 제조된 부분 안정화 지르코니아 나노분말에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과이다.
- 도 4는 각각 본원 실시예 1 내지 4에서 제조된 부분 안정화 지르코니아 나노분말의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

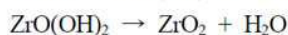
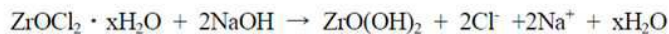
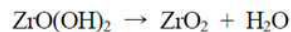
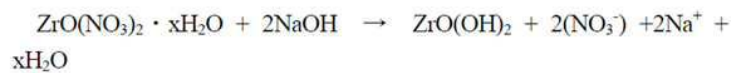
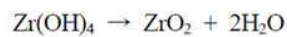
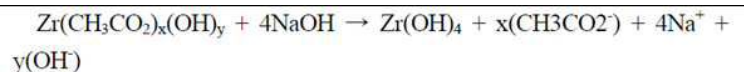
- [0022] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0023] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.
- [0026] 본 발명은, 종래기술과 비교해 부분 안정화 지르코니아의 합성을 위한 고온에서의 소성 과정이 불필요하며, 그에 따라 고온 소성 후 냉각에 따른 상변태에 의한 부피 팽창 및 축소를 방지하기 위한 안정화제 및 분산제의 첨가가 필요 없어, 보다 경제적이고 간단한 공정을 통해 상온에서 정방정상의 높은 결정상을 지니며 다양한 입도 분포의 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 제조할 수 있는 신규한 방법에 대한 것이다.
- [0027] 구체적으로, 도 1에 도시한 바와 같이 본 발명에 따른 용매열 가열공정을 이용한 부분 안정화 지르코니아의 제조방법은, (a) 지르코늄 전구체 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 지르코늄 전구체 용액에 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하고 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)을 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 상기 지르코늄 수산화물을 수거해 용매에 분산시킨 후 90 내지 150 °C의 온도에서 용매열 반응시켜 부분 안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0028] 상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체는, 아세테이트계(acetate based) 전구체, 알콕시드계(alkoxide based) 전구체, 할로젠화물계(halide based) 전구체, 옥시할로젠화물계(oxyhalide based) 전구체 또는 나이트레이트계(nitrate based) 전구체인 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 아세테이트계(acetate based) 지르코늄 전구체로는 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate), 지르코늄 아세테이트 수산화물(zirconium acetate hydroxide)을 예로 들 수 있고, 알콕시드계(alkoxide based) 지르코늄 전구체로는 지르코늄 이소부톡사이드(zirconium iso-butoxide) 등을 사용할 수 있으며, 할로젠화물계(halide based) 지르코늄 전구체로는 지르코늄 클로라이드(zirconium chloride) 등을 사용할 수 있고, 옥시할로젠화물계(oxyhalide based) 지르코늄 전구체로는 ZOC(zirconium oxychloride) 등을 사용할 수 있고, 나이트레이트계(nitrate based) 지르코늄 전구체로는 지르코늄 나이트레이트(zirconium nitrate)를 대표적인 예로 들 수 있다.
- [0030] 한편, 상기 단계 (a)에서 상기 지르코늄 전구체 용액의 농도는 0.04 내지 0.2 mol/L인 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 단계 (b)에서는 지르코늄 전구체 용액의 pH를 바람직하게는 4 내지 8로 조절함과 동시에 지르코늄 전구체 용액으로부터 지르코늄 수산화물(zirconium hydroxide)을 침전시킨다.
- [0032] 상기 단계 (b)에서 지르코늄 전구체 용액 pH 조절 및 지르코늄 수산화물 침전을 위해 첨가되는 염기성 물질로는 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 일례로 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH), 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 등이

사용될 수 있다.

[0033] 한편, 상기 단계 (b)에서 석출되는 지르코늄 수산화물은 지르코늄 전구체의 종류에 따라 다른 화학구조를 가진다.

[0034] 즉, 아래 반응식에서 확인할 수 있는 바와 같이 아세테이트 계열 전구체 용액으로부터는 아세테이트 계열의 경우 지르코늄 수산화물의 화학식이  $Zr(OH)_4$ 이고 나이트레이트(nitrate) 계열이나 클로라이드(chloride) 계열의 경우  $ZrO(OH)_2$ 로 서로 화학식이 다르며 이는 이후 가수분해나 응축반응시 형성되는 입자의 결정구조에 큰 영향을 미친다.

[0035]  $ZrO(OH)_2$ 의 경우 2D의  $[Zr(OH)_2 \times 4H_2O]^{8+}$  분자구조로 변환이 가능하고 이러한 이방성 분자구조는 쉽게 이방성의 막대상을 가지는 단사정상의 지르코니아 구조로 합성이 용이한 반면,  $Zr(OH)_4$ 의 구조는 변화되지 않고 쉽게 사방으로 결합이 가능하기 때문에 정방정상 또는 입방정상의 지르코니아 합성이 용이하기 때문이다.



[0036]

[0037] 따라서, 아세테이트(acetate) 계열의 지르코늄 전구체를 출발물질로 사용할 경우에는 본 발명에 따라 최종적으로 얻어지는 지르코니아 나노분말이 높은 정방정상의 결정상을 지녀 보다 우수한 물성을 나타낸다.

[0038]

[0039] 다음으로, 상기 단계 (c)에서는 전 단계에서 얻어진 지르코늄 수산화물 분산액을 대상으로 종래의 고온 소성을 필요로 하는 합성법에 비해 현저히 낮은 90 내지 150 °C의 온도에서 2 내지 12 시간 동안 용매열 반응을 진행해 부분 안정화 지르코니아를 합성한다.

[0040] 상기 단계 (c)에서 이루어지는 용매열 반응의 반응온도가 90 °C 미만인 경우에는 용매열 반응이 일어나기 어려운 문제가 있으며, 150 °C를 초과하는 경우에는 과도한 열로 인해 용매열 반응속도가 급격히 증가하여 입자의 안정성이 저하되는 문제가 있다.

[0041] 또한, 상기 용매열 반응의 반응 시간이 2 시간 미만인 경우에는 충분한 반응이 일어나지 않아 입자형성이 어려운 문제가 있으며, 12 시간을 초과하는 경우에는 입자의 크기가 과도하게 커지고 입자의 안정성도 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0042] 상기 단계 (c)에서 용매가열 공정에 앞서 지르코늄 수산화물을 분산시키기 위한 용매는 물, 알코올 또는 물과 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있으며, 이때, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜 등의 공지의 알코올 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합한 것을 사용할 수 있다.

[0043] 상기와 같이 용매열 반응을 통해 부분 안정화 지르코니아를 합성한 후에는 필요에 따라 부분 안정화 지르코니아를 하소하는 단계 (d)를 더 실시해 부분 안정화 지르코니아에 잔류한 불순물을 제거함과 동시에 결정성을 향상시킬 수 있다.

[0044] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0045] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0046] <실시예 1>

[0047] 지르코니아 전구체로서 지르코늄 아세테이트 수산화물(zirconium acetate hydroxide) 0.04몰을 물 50ml와 혼합하여 30분 이상 충분히 교반을 실시하였고, 촉매제인 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH)를 이용하여 pH를 4 내지 8로 제어하고 지르코늄 수산화물을 침전시켰다. 그 후 세척을 1회하여 고액으로 분리 후 물, 에탄올 또는 물/에탄올 혼합액(에탄올 30, 50 또는 70 부피%)에 지르코늄 침전물을 재분산하여 균일한 분산을 위해 충분히 교반을 실시하였다. 그 후 오토클레이브(Autoclave)에 넣고 반응온도 90 ~ 150℃, 반응시간 2 ~ 12시간동안 반응시킨 후 반응물을 물과 에탄올을 이용하여 각각 세척을 5회 실시하여 건조기에서 24 시간 동안 건조를 실시하였다. 그 후 간단히 500℃에서 1시간동안 하소를 실시한 후 분말을 회수하였다.

[0048] <실시예 2>

[0049] 지르코니아 전구체로서 지르코늄 아세테이트(zirconium acetate)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 통해 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 얻었다.

[0050] <실시예 3>

[0051] 지르코니아 전구체로서 지르코늄 나이트레이트(zirconium nitrate)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 통해 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 얻었다.

[0052] <실시예 4>

[0053] 지르코니아 전구체로서 ZOC(zirconium oxychloride)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 공정을 통해 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 얻었다.

[0054] 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 부분 안정화 지르코니아 나노분말의 XRD 결과(도 3) 및 아래 표 1에 기재된 분석 결과에 따르면, 전구체의 종류에 관계없이 정방정 지르코니아가 생성된 것으로 나타나긴 했지만, 아세테이트계 전구체를 이용해 제조한 지르코니아 나노분말(실시예 1 및 실시예 2)이 실시예 3 및 4에 비해 정방정상의 비율이 현저히 높은 것으로 확인되었다.

[0055] [표 1] 실시예 1 내지 4 각각에서 제조된 PSZ 나노분말의 상분율 및 결정크기

| Condition          |                    | Acetate hydroxide | Acetate | Nitrate | ZOC   |
|--------------------|--------------------|-------------------|---------|---------|-------|
| Phase contents (%) | t-ZrO <sub>2</sub> | 77                | 100     | 8       | 22    |
|                    | m-ZrO <sub>2</sub> | 23                | 0       | 91      | 78    |
| Crystal size(nm)   | t-ZrO <sub>2</sub> | 9.70              | 21.90   | 9.30    | 10.92 |
|                    | m-ZrO <sub>2</sub> | 8.91              | ·       | 8.67    | 9.38  |

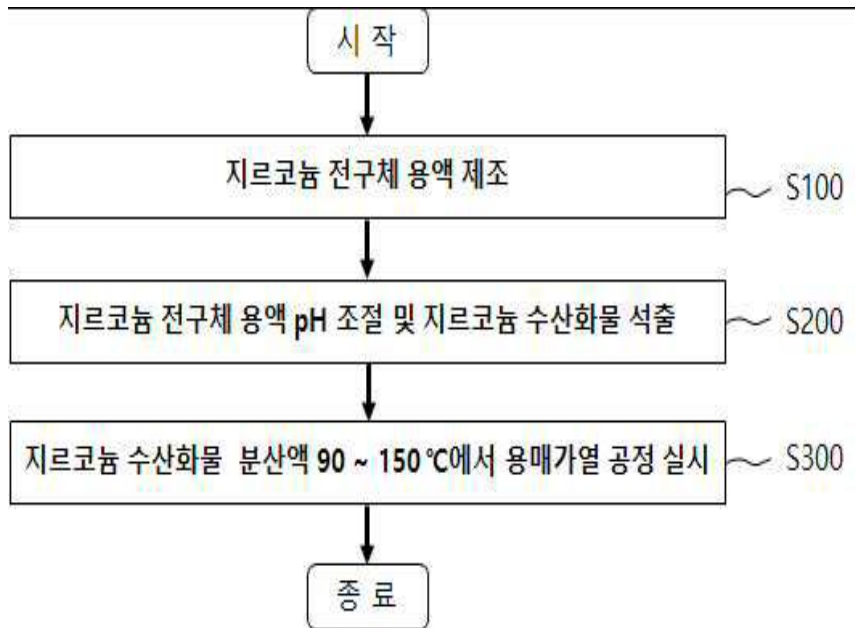
[0056]

[0057] 전술한 본 발명에 따른 부분 안정화 지르코니아 나노분말 제조방법을 사용함으로써 각 전구체의 종류, 용매의 비율, 반응온도, 반응시간을 제어하여 저온에서의 용매가열공정 및 하소공정을 통해 분산제 및 안정화제 첨가, 고온에서의 열처리과정 없이 상온에서 정방정상의 높은 결정상을 지니며 다양한 입도 분포의 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 제조하는 것이 가능해졌다.

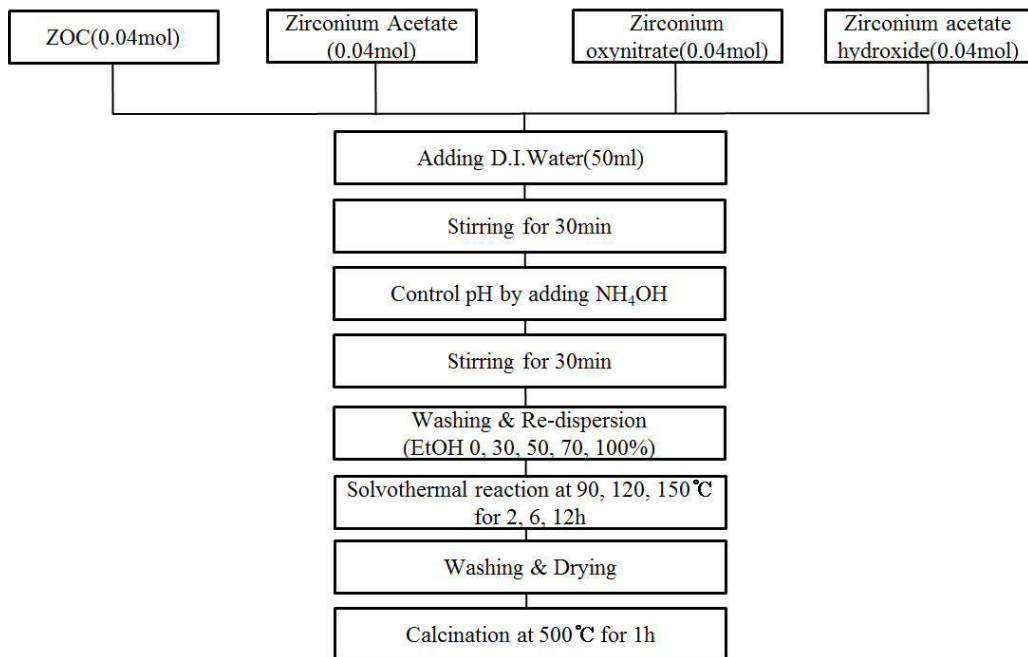
[0058] 특히, 실시예 1 및 2와 같이 아세테이트(acetate) 계열의 지르코늄 전구체를 이용하여 물 대비 알코올이 부피비로 0~100% 혼합된 용매를 사용하여 150℃이하의 저온에서 용매가열공정을 통해 2 ~ 12시간 반응 후 500℃에서 1시간 하소를 실시할 경우 별다른 분산제 및 안정화제 첨가와 고온에서 열처리 없이 상온에서 높은 정방정상의 결정상을 가지는 부분 안정화 지르코니아 나노분말을 제조할 수 있었다.

도면

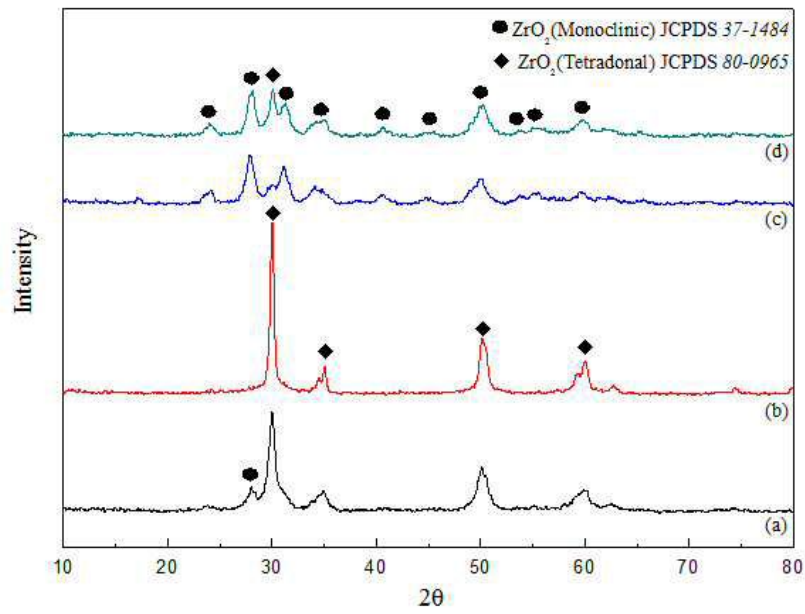
도면1



도면2



도면3



도면4

