(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0075361
(43) 공개일자 2020년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 25/00 (2006.01) *B01J 13/00* (2018.01)
(52) CPC특허분류
C01G 25/00 (2013.01)
B01J 13/0047 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0163946
(22) 출원일자 2018년12월18일
심사청구일자 2018년12월18일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
정연길
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동,대동아파트)
이재현
서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 5동 303호(명일동, 우성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

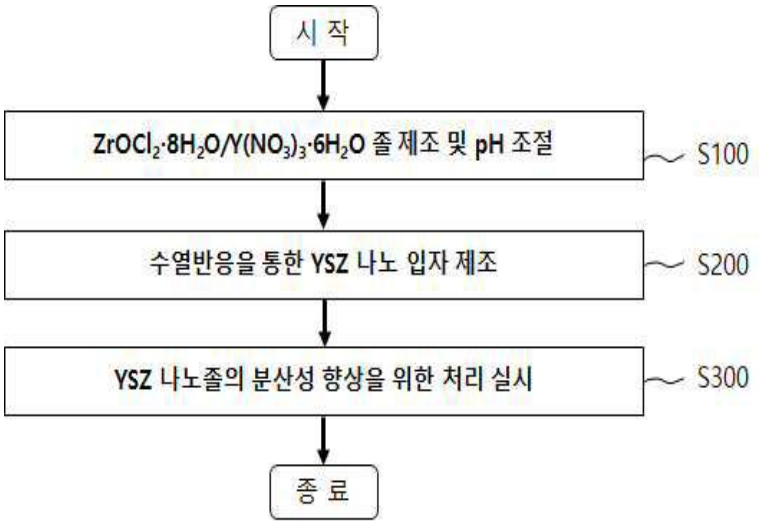
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 나노졸의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 (a) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 졸(sol) 및 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 졸을 혼합하고 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 졸을 수열반응시켜 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ) 나노 입자를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 분산성 향상을 위한 처리를 실시하는 단계;를 포함하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법에 대한 것으로서, 본 발명에 의하면, 수열반응을 통해 합성된 나노크기의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)에 각종 실란 커플링제, 산/염기, 고분자 및 계면활성제를 첨가하여 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조할 수 있으며, 그에 따라 나노 크기의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 응용에 있어서 문제점으로 지적되어온 응집문제를 해결함으로써, 열차폐 코팅소재 등으로 응용시 더욱 우수한 물성을 발휘할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2004/64 (2013.01)
(72) 발명자
손정훈
경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호(율하동, 율상마을모아미래도6단지)
최연빈
경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82, 101동 208호(삼계현대아파트)
이원준
경상남도 함안군 함안면 강지길 290-43
박혜영
경상남도 창원시 성산구 대정로40번길 7, 102동 1404호(가음동, 창원더샵센트럴파크)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415159227
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지인력양성사업
연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙
기 여 율 1/3
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711076645
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학분야(S/ERC) 후속지원
연구과제명 메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터
기 여 율 1/3
주관기관 창원대학교
연구기간 2018.09.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415159160
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 청정화력핵심기술개발(R&D)
연구과제명 발전용 F급 가스터빈 고온부품 재생정비 기술개발 및 실증
기 여 율 1/3
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2018.05.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 졸(sol) 및 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 졸을 혼합하고 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 졸을 수열반응시켜 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ) 나노 입자를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 분산성 향상을 위한 처리를 실시하는 단계;를 포함하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 염기성 물질로서 암모니아를 첨가해 pH 9로 조절하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서는 200℃에서 2 내지 8시간 동안 수열반응시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자 표면을 실란 커플링제(silane coupling agent)로 개질하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 실란 커플링제는 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate, MPS), (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란((3-Glyciduloxypropyl)trimethoxysilane, GPS) 또는 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VPS)인 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 pH를 조절하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 pH를 3 또는 10으로 조절하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸에 2-프로펜산(2-Propenoic acid) 또는 구연산(citric acid)을 첨가하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 나노 분말의 분산성을 향상시키는 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초고온·초고압 상태인 가스터빈 부품의 작동환경에서 모재를 보호하고, 에너지 효율을 높이기 위해 부품의 표면에 세라믹을 이용한 열차폐 코팅(thermal barrier coating, TBC)을 실시한다.

[0003] 현재 열차폐 코팅 소재로는 지르코니아(ZrO_2)가 대부분 사용되고 있는데, 순수 지르코니아는 온도에 따라 단사정, 정방정, 입방정으로 상이 변화하며 상변태에 따른 부피의 수축 팽창으로 인해 물성이 저하되어 이트리아(Y_2O_3)와 같은 상 안정화제를 첨가하여 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)를 사용하고 있다. 지르코니아에 이트리아를 첨가하면 지르코니아는 상온에서도 준 안정상인 정방정 형태로 존재하게 되는데, 외부응력이 가해지면 정방정상이 응력을 흡수하여 단사정으로 상변태를 하면서 에너지를 흡수한다.

[0004] 특히, 나노 크기의 이트리아 안정화 지르코니아는 화학적 안정성, 이온전도성, 열전도도, 강도, 인성, 내열성 등의 특성이 더욱 우수하여 상기 열차폐 코팅 소재 이외에도 인공치아, 산소센서, 고체 산화물 연료전지(SOFC) 등으로 응용하는 연구가 활발히 진행중에 있다.

[0005] 한편, 나노 크기의 분말의 경우 1차 혹은 2차 응집으로 인하여, 나노 분말 고유의 우수한 물성이 저하된다는 연구결과가 보고되고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 응집을 최소하 하는 분산기술에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 경우에도 입자의 크기가 작아질수록 더욱 우수한 물성들이 보고되고 있으나, 입자 크기가 미세화됨에 따라 그 응용을 통한 우수한 물성을 기대하기 위해서는 응집방지(분산)의 문제를 반드시 해결해야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2003-0065004호 (공개일: 2003.08.06)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제10-2018-0018231호 (공개일: 2018.02.21)

(특허문헌 0003) 일본 등록특허 제6238286호 (등록일: 2017.11.10)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 그 동안 나노 YSZ의 활용에 있어 큰 제약이 되어 왔던 응집 문제를 해결하는 우수한 분산성을 가지는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 나노졸을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 (a) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 졸(sol) 및 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 졸을 혼합하고 염기성 물질을 첨가해 pH를 조절하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 졸을 수열반응시켜 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ) 나노 입자를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 분산성 향상을 위한 처리를 실시하는 단계;를 포함하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다(도 1).

[0009] 또한, 상기 단계 (a)에서 상기 염기성 물질로서 암모니아를 첨가해 pH 9로 조절하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0010] 또한, 상기 단계 (b)에서는 200℃에서 2 내지 8시간 동안 수열반응시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0011] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자 표면을 실란 커플링제(silane coupling agent)로 개질하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0012] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 실란 커플링제는 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate, MPS), (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란((3-Glyciduloxypropyl)trimethoxysilane, GPS) 또는 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VPS)인 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0013] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 pH를 조절하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0014] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸의 pH를 3 또는 10으로 조절하는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0015] 또한, 상기 단계 (c)에서 상기 이트리아 안정화 지르코니아 나노 입자가 분산된 나노졸에 2-프로펜산(2-Propenoic acid) 또는 구연산(citric acid)을 첨가하고 초음파 분산시켜 분산성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸의 제조방법을 제안한다.

[0016] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 의해 제조된 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸을 제안한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 수열반응을 통해 합성된 나노크기의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)에 각종 실란 커플링제, 산/염기, 고분자 및 계면활성제를 첨가하여 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조할 수 있으며, 그에 따라 나노 크기의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)의 응용에 있어서 문제점으로 지적되어온 응집문제를 해결함으로써, 열차폐 코팅소재 등으로 응용시 더욱 우수한 물성을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 분산성이 우수한 이트리아 안정화 지르코니아 나노졸 제조방법의 공정 흐름도이다.

도 2는 본원 실시예에서 수열반응을 이용한 YSZ 나노입자 제조의 각 단계를 나타낸 공정 흐름도이다.

도 3은 본원 실시예에서 반응 시간을 달리해 수열반응을 통해 제조된 YSZ 나노입자에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과이다((a): 2시간 (b): 4시간, (c): 6시간, (d): 8시간).

도 4는 본원 실시예에서 반응 시간을 달리해 수열반응을 통해 제조된 YSZ 나노입자의 결정 크기를 쉐러식(Scherrer`s equation)으로 계산한 결과이다((a): 2시간 (b): 4시간, (c): 6시간, (d): 8시간).

도 5는 본원 실시예에서 반응 시간을 달리해 수열반응을 통해 제조된 YSZ 나노입자의 미세구조를 보여주는 장방출 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다((a): 2시간 (b): 4시간, (c): 6시간, (d): 8시간).

도 6은 본원 실시예 1에서 실란 커플링제를 이용한 YSZ 나노졸 분산성 향상 처리의 각 단계를 나타낸 공정 흐름

도이다.

도 7은 본원 실시예 1에서 YSZ 나노입자를 실란 커플링제(MPS, GPS 또는 VPS)로 표면 처리한 후 증류수에 분산시키고 초음파 처리를 90분간 실시한 샘플의 수분산 안정화 실험 결과를 보여주는 사진이다.

도 8은 본원 실시예 2에서 산 또는 염기 첨가에 의한 pH 조절을 통한 YSZ 나노졸 분산성 향상 처리의 각 단계를 나타낸 공정 흐름도이다.

도 9는 본원 실시예 2에서 YSZ 나노졸의 pH를 2 내지 5로 조절한 후 초음파 처리를 90분간 실시한 샘플의 수분산 안정화 실험 결과를 보여주는 사진이다.

도 10은 본원 실시예 3에서 각종 분산제(dispersing agent) 첨가에 의한 YSZ 나노졸 분산성 향상 처리의 각 단계를 나타낸 공정 흐름도이다.

도 11은 본원 실시예 3에서 YSZ 나노졸에 각종 분산제를 첨가하고 초음파 처리를 90분간 실시한 샘플의 수분산 안정화 실험 결과를 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 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 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 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 설시된 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.

[0022] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0023] 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.

[0024] **<실시예 1>**

[0025] 수열합성법을 이용하여 나노크기의 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)를 합성하는 방법을 도식화하여 도 2에 나타내었다. 출발 물질은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$(Zirconium(Ⅳ) chloride oxide octahydrate, 90.0%, JUNSEI), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(Yttrium(Ⅲ) nitrate hexahydrate, 99.99%, DAEJUNG), Ammonium hydroxide (NH_4OH, 25.0~28.0%, DAEJUNG)를 사용하였다.

[0026] 전구체 물질을 300rpm에서 10분간 교반을 실시한 뒤, 암모니아를 첨가하여 pH 9로 적정하였다. 이후 증류수로 3회 세척하여, 잔여 물질을 제거한 뒤, 압력반응용기(Autoclave)에 넣고 200℃에서 2~8시간 동안 반응을 진행하였다. 수열반응 이후 증류수로 3회 세척, 에탄올로 2회 세척을 한 뒤, 건조로에서 100℃, 24시간동안 건조를 실시하였다. 얻어진 YSZ 나노 입자를 유발기를 이용하여 곱게 분쇄하였다. 회수된 나노 입자의 결정성 및 입자 크기를 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffusion, MiniFlexⅡ, Rigaku) 분석을 실시하였으며, 입자의 형태와 입도 분포를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy, CZ/MIRA I LMH)을 측정하였다.

[0027] 수열합성법을 이용하여 다양한 시간조건에서 열처리를 실시한 3mol YSZ를 합성하였다. ZrO_2와 Y_2O_3의 전구체를 비율에 맞게 첨가한 뒤 입자 크기와 결정성, 그리고 형상을 제어하기 위하여 200℃에서 2시간, 4시간, 6 시간 그리고 8시간 동안 반응을 실시하였다. 도 3은 수열합성법을 통해 합성된 3mol YSZ의 결정성을 분석하기 위하여 XRD를 측정한 결과이다. 2시간 반응시간 조건에서 이차상 또는 불순물이 없는 YSZ Cubic 결정상이 나타나며 반응 시간이 증가함에 따라 YSZ의 결정성이 증가하며, ZrO_2 Monoclinic 결정상의 피크가 나타나는 분석결과를 확인

할 수 있었다. 도 4는 쉘러 공식을 이용하여 XRD의 반가폭을 이용하여 합성한 나노 입자의 결정크기를 계산한 결과이다. 반응 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 경향성을 확인할 수 있었으며, 5nm에서 7nm 크기의 입자가 합성됨을 확인할 수 있었다. 도 5는 합성된 3mol YSZ의 미세구조를 확인하기 위한 FE-SEM 분석결과이다. FE-SEM 이미지는 샘플마다 10만배, 20만배로 측정하였다. 분석결과 아주 미세하고 구형의 5~7nm 크기의 3mol YSZ가 합성된 것을 관찰할 수 있었으며 반응 시간이 증가함에 따라 입자크기 또한 증가하는 경향성을 확인할 수 있었다.

[0028] 이어서, 상기와 같이 수열합성법을 이용하여 합성된 나노크기의 YSZ를 이용하여 각종 실란 커플링제를 첨가하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조하였다. 실험에 사용한 실란 커플링제의 종류는 MPS(3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate, 98%, SIGMA- ALDRICH), GPS((3-Glyciduloxypropyl) trimethoxy- silane, 98%, SIGMA-ALDRICH), VPS(Vinyltrimethoxysilane, 98%, SIGMA-ALDRICH)를 각각 사용하였다. 용매에 실란을 첨가하여 300rpm에서 90분간 교반을 하였다. YSZ를 4g 첨가하고 300rpm에서 8시간 동안 표면개질 반응을 실시한 뒤, Methanol을 이용하여 5회 세척한 뒤 건조를 실시하였다. 건조된 YSZ 나노 입자는 물에 재분산 시킨 뒤 초음파에 의한 분산 효과를 확인하기 위해 90분간 초음파를 실시한 샘플과 하지 않은 샘플로 나누어 실험을 진행하였다. 도 6에 실란 커플링제를 첨가하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조하는 모식도를 나타내었다.

[0029] MPS(3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate)를 분산제로 사용하였을 때 용매는 Ethanol(Ethyl alcohol anhydrous, 99.9%, DAEJUNG)과 증류수를 80:20(v/v%)로 사용하였으며, CH_3COOH (Acetic acid, 99.9%, SAMCHUN)를 사용하여 pH 4.5로 조절하였다. pH 조절 이후 MPS를 주사기를 이용하여 적정량 첨가한 후, 300rpm에서 90분간 가수분해를 실시하였다. 가수분해 반응이 끝난 뒤 YSZ를 4g 첨가하고 300rpm에서 8시간동안 표면개질 반응을 실시하였다. 이후 Ethanol/증류수(80:20 v/v %)를 이용하여 3회 세척하고, 순수 Ethanol을 이용하여 2회 더 세척한 뒤 건조를 실시하였다. 건조된 YSZ 나노 입자는 물에 재 분산 시킨 뒤 초음파에 의한 분산 효과를 확인하기 위해 90분간 초음파를 실시한 샘플과 하지 않은 샘플로 나누어 실험을 진행하였다. YSZ 분산액은 각각 15ml씩 바이알(Vial) 병에 담아 시간에 따른 YSZ 나노 입자의 침전 결과를 확인하였다.

[0030] GPS((3-Glyciduloxypropyl)trimethoxysilane)를 분산제로 사용하였을 때 용매는 Methanol(Methyl alcohol, 99.5%, SAMCHUN)을 사용하였으며 촉매로써 Ammonium hydroxide (NH_4OH, 25.0~28.0%, DAEJUNG)를 2방울 가하여 반응시켰다. GPS를 적정량 첨가한 후, 가수분해반응을 300rpm에서 90분간 실시하였다. 가수분해 반응이 끝난 뒤 YSZ를 4g 첨가하고 300rpm에서 8시간동안 표면개질 반응을 실시한 뒤 Methanol을 이용하여 5회 세척한 뒤 건조를 실시하였다. 건조된 YSZ 나노 입자는 물에 재 분산 시킨 뒤 초음파에 의한 분산 효과를 확인하기 위해 90분간 초음파를 실시한 샘플과 하지 않은 샘플로 나누어 실험을 진행하였다.

[0031] VPS(Vinyltrimethoxysilane)를 분산제로 사용하였을 때 용매는 Acetone(2-Propanol, 99.5%, SAMCHUN)을 사용하였다. VPS를 용매에 적정량 첨가한 후, 가수분해반응을 300rpm에서 90분간 실시하였다. 가수분해 반응이 끝난 뒤 YSZ를 4g 첨가하고 50℃에서 3시간동안 표면개질 반응을 실시한 뒤 Acetone을 이용하여 5회 세척한 뒤 건조를 실시하였다. 건조된 YSZ 나노 입자는 물에 재분산 시킨 뒤 초음파에 의한 분산 효과를 확인하기 위해 90분간 초음파를 실시한 샘플과 하지 않은 샘플로 나누어 실험을 진행하였다.

[0032] 도 7은 수열합성법으로 합성한 지지체를 MPS, GPS, VPS 실란 커플링제로 표면처리를 실시한 뒤 증류수에 분산시키고 초음파를 90분간 실시한 샘플의 수분산 안정화 사진으로서, 초음파 실시에 따라 기존 6시간에서 4일까지 수분산 안정성이 크게 늘어난 결과를 확인할 수 있었다.

[0033] **<실시예 2>**

[0034] 도 8에 도시한 바와 같이, 상기 실시예 1에서 수열합성법을 통해 제조한 YSZ 나노입자를 분산시킨 나노졸에 산 또는 염기를 첨가하여 pH를 제어를 통해 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조하였다.

[0035] 구체적으로, YSZ 나노 분말을 증류수에 3wt%로 첨가하여 교반 한 뒤 HCl(Hydro-chloric acid, 35.0~37.0%, DAEJUNG)과 NH_4OH(Ammonium hydroxide, 25.0~28.0%, DAEJUNG)를 첨가하여 pH를 2~10까지 조절하였다. 이후 분산성을 향상시키기 위하여 90분간 초음파 처리를 하였다. 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸은 각각 15ml씩 바이알 병에 담아 시간에 따른 수분산 안정성을 확인하였다. 그 결과, pH 8과 pH 9에서는 분산과 동시에 침전이 발생하는 것을 알 수 있었다. 또한, YSZ 입자 크기가 작아질수록 물에 분산시켰을 때 Raw pH가 더 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며 분산과 동시에 침전이 발생하는 pH가 높아진다는 것을 알 수 있었다. 그리고, pH 6이하에서와 pH 10이상에서 우수한 분산성을 확인할 수 있었다.

[0036] <실시예 3>

[0037] 도 10에 도시한 바와 같이, 상기 실시예 1에서 수열합성법을 통해 제조한 YSZ 나노입자를 분산시킨 나노졸에 각종 고분자 및 계면활성제를 첨가하여 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸을 제조하였다.

[0038] 구체적으로, YSZ 나노 분말을 증류수에 3wt%로 첨가하여 교반 한 뒤 DARVAN 811D(2-Propenoic acid, 100%, Vanderbilt Minerals), Citric acid(2-hydroxypropane- 1,2,3tricarboxylic acid, 99.5%, SIGMA-ALDRICH), Lauric acid(Dodecanoid acid, 97.0%, SAMCHUM) 또는 Span #80(Sorbitan monooleate, 100%, SAMCHUN)을 1wt% 첨가한 후 분산성을 향상시키기 위하여 90분간 초음파 처리를 하였다. 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)졸은 각각 15ml씩 바이알 병에 담아 시간에 따른 수분산 안정성을 확인하였다.

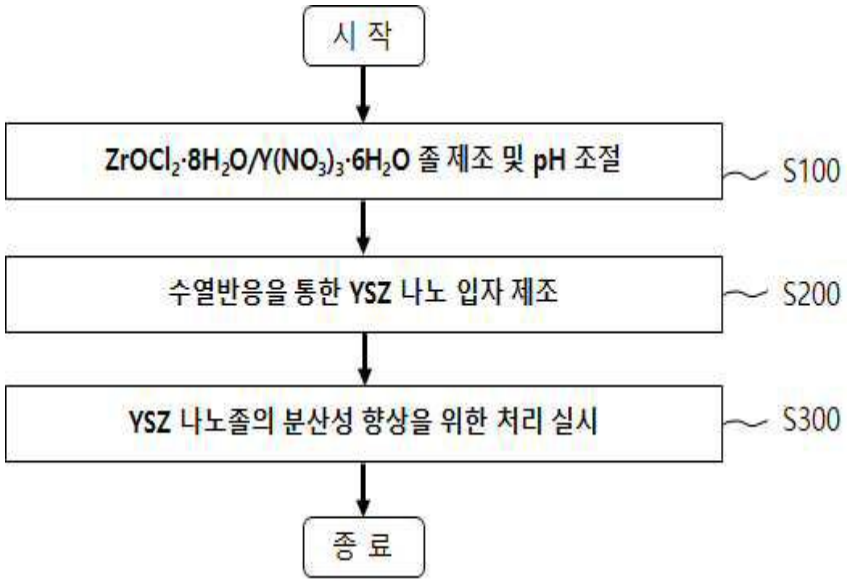
[0039] 도 11은 상기와 같이 여러 종류의 분산제와 수분산 시킨 뒤 초음파를 90분간 실시한 샘플의 수분산 안정화 사진이다. Darvan과 Citric acid에서 우수한 수분산 안정성을 확인할 수 있었으나 Span #80에서는 24시간 이후, Lauric acid에서는 바로 침전이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 상기 실시예 1 내지 3으로부터 실란 커플링제를 이용한 분산에서는 MPS가 가장 우수한 분산특성을 나타내었으며 분산제 중에서는 Darvan과 Citric acid, 그리고 pH 3과 pH 10에서 우수한 분산특성을 나타내는 것으로 확인되었다.

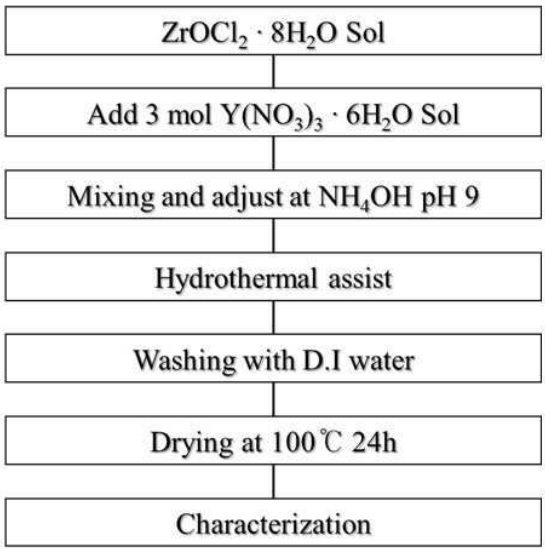
[0041] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

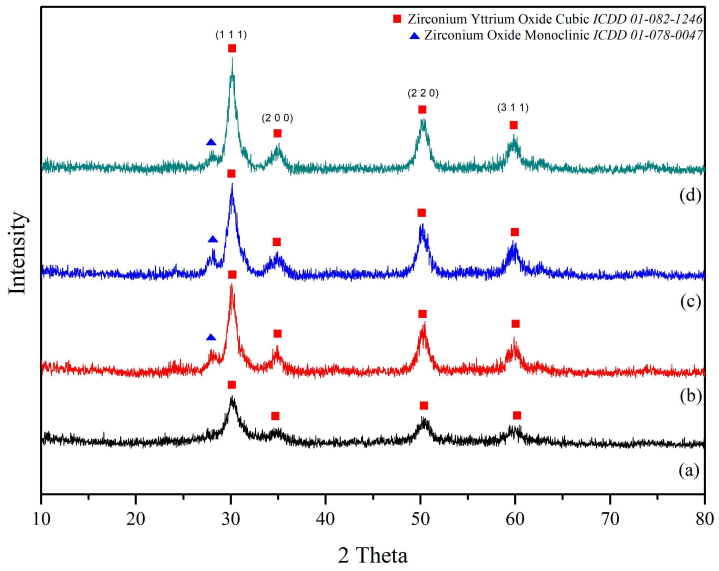
도면1



도면2

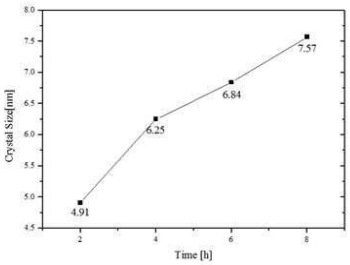


도면3

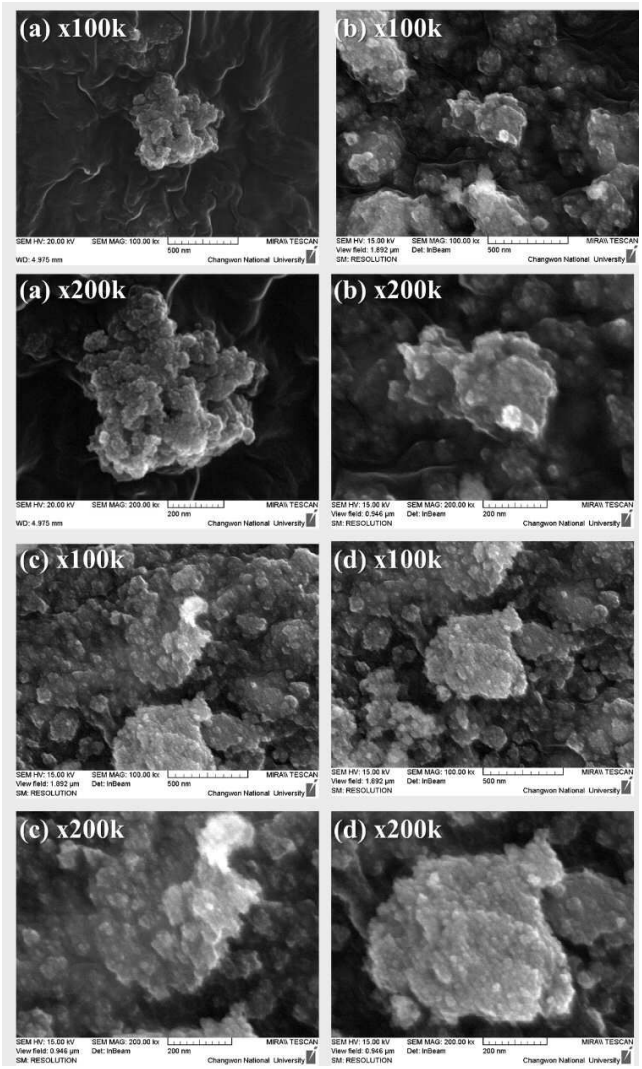


도면4

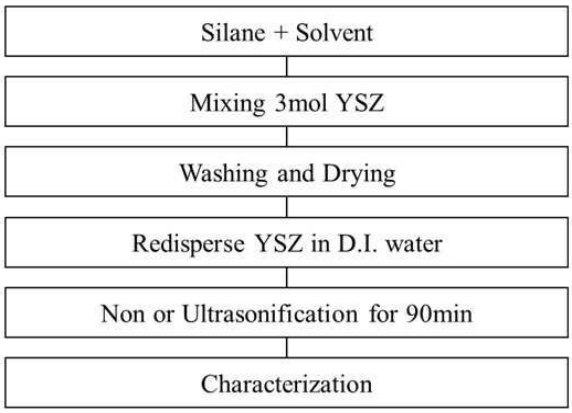
Sample	Half width (2θ)	Crystal size (nm)
(a)	1.77	4.91
(b)	1.38	6.25
(c)	1.18	6.84
(d)	1.07	7.57



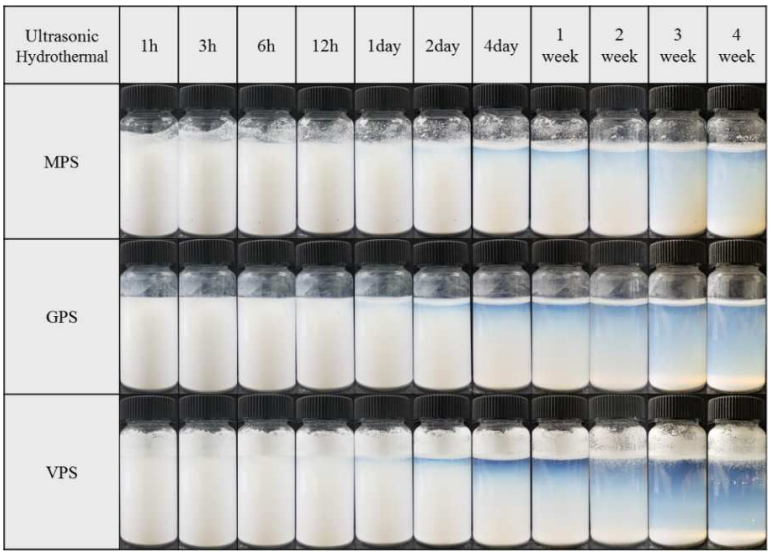
도면5


(a) x100k
(b) x100k
(a) x200k
(b) x200k
(c) x100k
(d) x100k
(c) x200k
(d) x200k

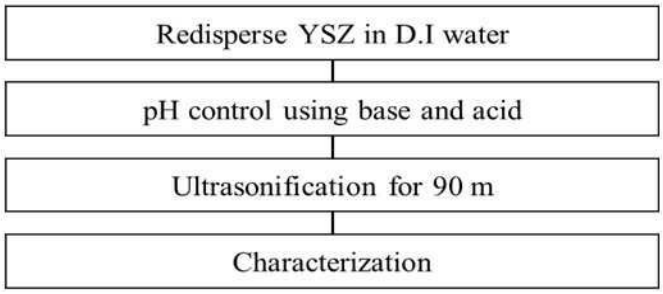
도면6


Silane + Solvent
Mixing 3mol YSZ
Washing and Drying
Redisperse YSZ in D.I. water
Non or Ultrasonification for 90min
Characterization

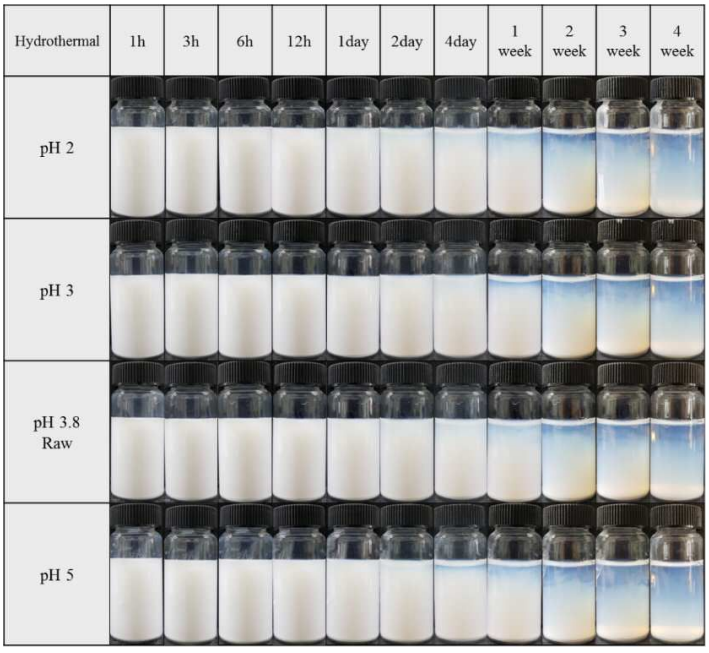
도면7


Ultrasonic Hydrothermal
1h
3h
6h
12h
1day
2day
4day
1 week
2 week
3 week
4 week
MPS
GPS
VPS

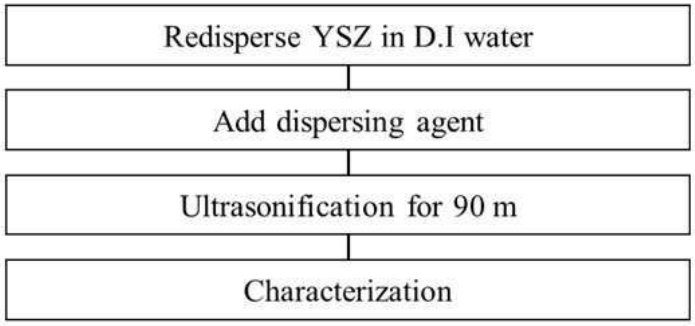
도면8


Redisperse YSZ in D.I water
pH control using base and acid
Ultrasonification for 90 m
Characterization

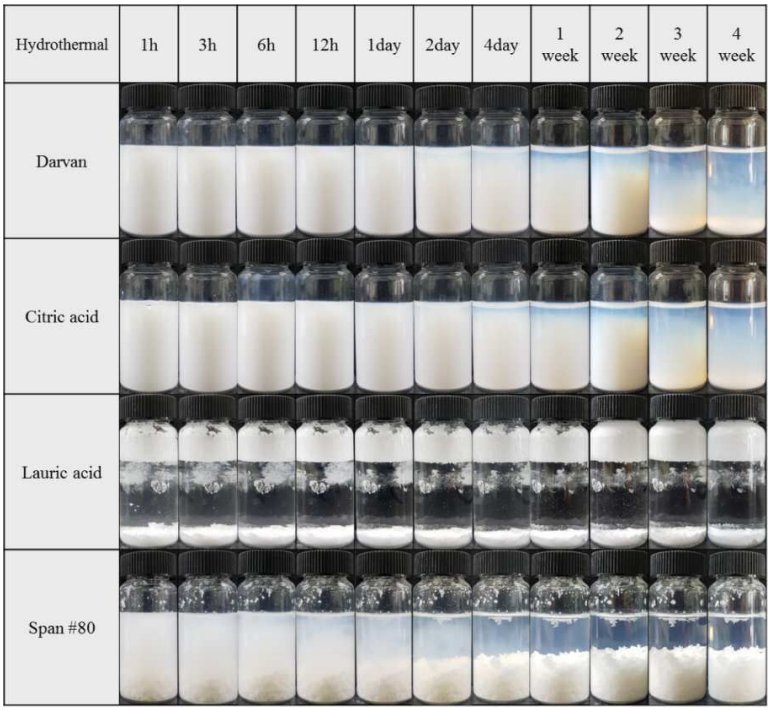
도면9


Hydrothermal
1h
3h
6h
12h
1day
2day
4day
1 week
2 week
3 week
4 week
pH 2
pH 3
pH 3.8 Raw
pH 5

도면10


Redisperse YSZ in D.I water
Add dispersing agent
Ultrasonification for 90 m
Characterization

도면11


Hydrothermal
1h
3h
6h
12h
1day
2day
4day
1 week
2 week
3 week
4 week
Darvan
Citric acid
Lauric acid
Span #80