

수열합성법을 이용한 BaTiO₃ 분말 제조에 관한 연구

남성찬, 박정훈, 김종기, 박상도
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

A Study of Preparation of BaTiO₃ Powder using Hydrothermal method

Sung-Chan Nam, Jung-Hoon Park, Jong-Gi Kim, Sangdo Park

Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER),
Yoosung P.O Box 107, Taejon 305-333, Korea

서론

BaTiO₃는 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 세라믹 콘덴서와 PTCR 등의 재료로 사용되는데, 최근에는 적층세라믹콘덴서(MLCC, Multilayer Ceramic Capacitor) 소형화, 고성능화를 목적으로 BaTiO₃ 초미립자 제조에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. BaTiO₃는 1940년대에 미국, 일본, 소련 등에서 거의 동시에 고유전율재료로 발견된 후 미국의 Hippel 등에 의해 강유전체임이 확인되었고, 압전체, 강유전체로서의 연구가 진행되어 이미 공업화된 공정이 이미 가동중에 있다.

기존 공정에 사용되고 있는 분말은 대부분 고상법을 이용하여 제조되는데, 이러한 방법으로 제조된 분말들은 입자의 입경이 크고, 입도분포가 넓으며, 입자의 형상이 불규칙할 뿐만 아니라, 소결시 활성도 낮아 매우 높은 소결온도가 요구되므로 비경제적이다[1,2].

따라서, 액상법을 이용한 BaTiO₃ 분말제조공정이 도입되었다. 수열합성법은 고온 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법으로 사용되는 반응장치가 비교적 간단하며, 손쉬운 1단계 공정만으로 균일한 입도분포를 갖는 고순도 결정성 산화물을 합성할 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히, 수열합성법은 반응온도(100~200℃), 반응압력(10atm이하), 용질의 농도, 기타 첨가제의 농도등의 변수를 이용하여 결정화 반응의 제어가 가능할 뿐만 아니라 하소 및 소결과정이 필요한 고상법에 비해 비교적 낮은 온도에서 좁은 입도분포를 갖는 미세분말을 얻을 수 있다. 더구나, 원료물질의 선택에 따라 광화제(Mineralizer)를 넣는 대신에 [OH⁻] 이온이 증가하는 효과를 기대할 수 있어 광화제로 인한 물성의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 기존 상용화 공정과 비교해서 공정 단순화를 통해 에너지 절감효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다[3-5].

본 연구에서는 수열합성법에 의해 BaTiO₃계 결정을 제조함에 있어 그 입자 생성메커니즘을 규명하고 입도분포의 균일성을 갖는 BaTiO₃계 분말합성을 위한 최적의 공정을 확립함으로써 고유전성질을 갖는 반도체 세라믹스 제조용 BaTiO₃계 미세분말을 제조하는데 그 목적이 있다.

실험

출발원료 물질로는 반응성이 우수하고 장치의 부식성이 비교적 작은 공업용 Ba(OH)₂·8H₂O(United Int. INC.)와 Ilmenite 광물로부터 황산법으로 티타늄을 추출하는 과정에서 생성된 TiO₂·xH₂O(수산화티타늄)를 이용하였다. Ba(OH)₂·8H₂O의 경우, TiO₂·xH₂O와의 균질반응을 유도하기 위해 반응기의 온도를 80℃에서 30분동안 유지시키면서 충분히 용해시킨 후, TiO₂·xH₂O 분말을 투입하여 반응을 진행시켰다.

수열반응을 위해 500ml 용량의 반응기(autoclave)를 사용하였고, 반응기 부식으로 인한

부반응을 방지하기 위해 내부를 니켈코팅 하였으며, 반응기내의 온도는 분당 4°C의 속도로 승온하였다. 바륨과 티타늄의 몰비는 1로 Ba, Ti 농도는 각각 0.5M로 고정하였다. 반응온도는 120~210°C로 반응시간을 1시간부터 4시간까지 변화시키면서 입자의 조성 및 결정화도를 관찰하였다. 반응생성물은 여과한 후 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 BaTiO₃ 분말을 얻었다. 건조 후 얻어진 primary 분말을 가열로에서 1,120°C에서 동일하게 소결하여 분말을 얻었다.

수열합성된 분말과 소결분말의 입자크기 분포와 평균 입자크기를 측정하기 위해 PSA (Malvern Instruments Ltd.)를 이용하였고, 입자의 결정상태 및 조성을 분석하기 위해 X-선회절기(DMAX2200, Regaku)를 사용하여 5°/min의 scanning speed로 2θ=20-80°범위에서 측정하였다. 그리고, 합성분말의 입자크기와 형상을 관찰하기 위해서 FE-SEM(LEO 1530FE)를 이용하였다.

결론 및 토론

본 연구에서는 autoclave 반응기를 이용하여 광화제를 첨가하지 않은 원료수용액을 아임계 영역으로 승온시켜 탈수반응을 거쳐 최종 생성된 결정의 조성 및 입자 형태에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 구체적인 실험은 autoclave를 이용하여 반응온도와 시간을 변화시켰을 때, 생성물의 성분 및 형상변화를 조사하여 최적 생성조건을 도출하고자 하였으며, 광화제(Mineralizer)를 넣지 않고 반응하였을 때의 입자특성에 대하여 고찰하였다.

반응온도에 대한 영향을 평가하기 위해 Ba(OH)₂·8H₂O와 TiO₂·xH₂O를 출발 물질로 하여 Ba/Ti 몰비=1(각각 0.5M), 반응시간을 4시간으로 고정하고 반응온도를 120°C에서 210°C까지 변화시키면서 실험을 수행하였다. 그리고, 수열합성된 분말의 결정상태는 XRD를 이용하여 측정하였으며, Fig. 1에서 보시는 바와 같이 BaTiO₃[JCPDS No. ; 05-0626]의 단일 특성피크를 확인할 수 있었다. 그리고, Fig. 2에서 보는 바와 같이 FE-SEM 측정 결과 모두 구형의 입자형상을 가지며 입자의 분포가 균일함을 볼 수 있다.

다음은 반응시간에 대한 영향을 평가하기 위해 Ba/Ti 몰비=1(각각 0.5M), 반응온도를 150°C로 고정시키고 반응시간을 1시간에서 4시간까지 변화시키면서 실험을 수행하였다.

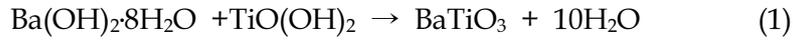
수열합성된 분말의 결정상태 및 조성을 분석하기 위해 XRD로 측정하였으며, 반응온도 변화에 따른 XRD 측정결과, Fig. 1과 같은 단일상의 피크만 나타났으며 반응시간이 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 볼 수 있었다. 또한, FE-SEM 측정 결과 입자의 형상도 마찬가지로 Fig. 2와 유사한 형태를 나타내었다.

Fig. 3는 반응온도를 150°C로 고정시키고 반응시간을 1~4시간까지 변화시키면서 얻어진 BaTiO₃ primary 입자에 대해 1,120°C에서 소결 후 XRD 측정결과이다. Fig. 1과 Fig. 3의 XRD pattern에서 보는 바와 같이 primary 입자에서는 나타나지 않던 2θ=45°(K-factor)에서 split이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 소결 후 입자의 tetragonality가 증가되는 것을 알 수 있었다. 그리고, Fig. 4의 FE-SEM 측정 결과 모두 구형의 입자형상을 가지며 입자의 분포가 균일하게 성장한 것을 볼 수 있다.

또한, 소결 후 분말의 입자크기 분포와 평균입자크기를 조사하기 위해 PSA를 이용하였으며, Fig. 5의 PSA분석에서는 평균입자의 크기가 1.0μm정도로 분포도가 양호하였으나, Fig. 4의 FE-SEM 사진에서는 0.2~0.4μm 정도를 보이고 있다. PSA 분석 시 입자의 크기가 FE-SEM 사진의 입자 크기보다 큰 이유는 FE-SEM 사진에서 알 수 있듯이 입자들이 응집(agglomerate)되어 있기 때문으로 판단된다. 따라서, PSA 측정 시 응집체들을 충분히 분쇄한 후 분석할 필요가 있다.

기존 연구들은 광화제를 사용할 경우 광화제의 양이 증가함에 따라 용해도가 증가하여 상대과포화도가 증가하고 이로 인해 핵생성과 결정성장이 촉진되어 보다 안정한 분말이 생성되지만, 바륨과 티타늄의 출발물질인 Ba(OH)₂·8H₂O와 TiO₂·xH₂O의 경우 [-OH]가 불

어 있기 때문에 즉 이미 가수분해반응이 종결된 상태이므로 광화제를 사용하지 않고도 아래 식(1)과 같이 BaTiO₃ 분말이 합성된다고 판단된다.



이것은 공정 scale-up을 고려할 때 광화제에 의한 가수분해공정을 줄일 수 있기 때문에 경제적인 잇점이 많다고 생각된다. 또한, 수열합성법은 균일한 핵 생성과 과포화도의 증가 현상을 기초로 하고 있음에 따라, 생성되는 입자는 크기 분포가 균일한 미세 분말을 형성하게 된다.

참고문헌

1. 최재영; 박사학위논문, 한국과학기술원(1998).
2. M. Klee; J. Mat. Sci. Let., 8, 985(1989).
3. N. J. Ali, and S. J. Milne; Ceramic transactions vol. I, ceramic powder science II. A, Am. Ceram. Soc., Inc. Westerville, Ohio., 85(1988).
4. 신호순, 이병교; 요업기술, 10[2], 173(1995).
5. Yoshiyuki Nagase, Masahiro Yamagata; and Ryuichi Fukuzato, Kobelco Technology Review, 22, Apr., (1999).

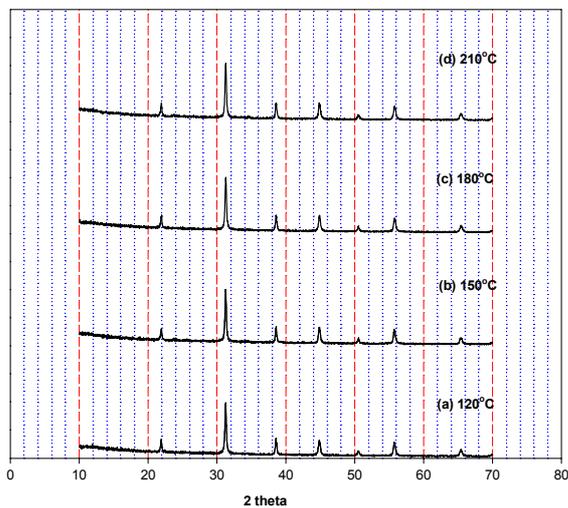


Fig. 1. XRD patterns of BaTiO₃ with the reaction temperature at 4hr

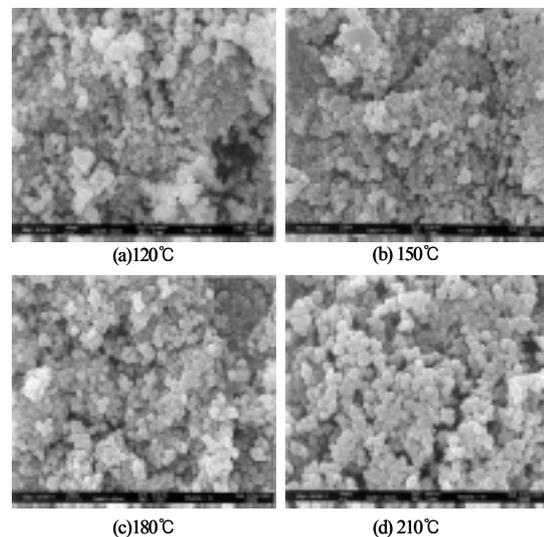


Fig. 2. FE-SEM microphotographs of BaTiO₃ with the reaction temperature at 4hr

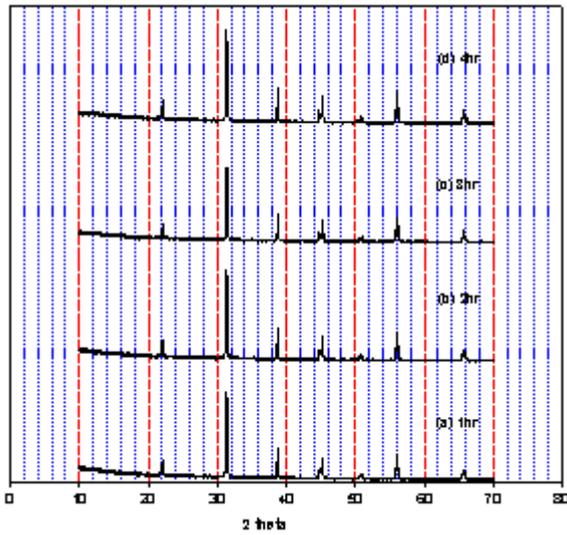


Fig. 3. XRD patterns of calcined BaTiO₃ powder

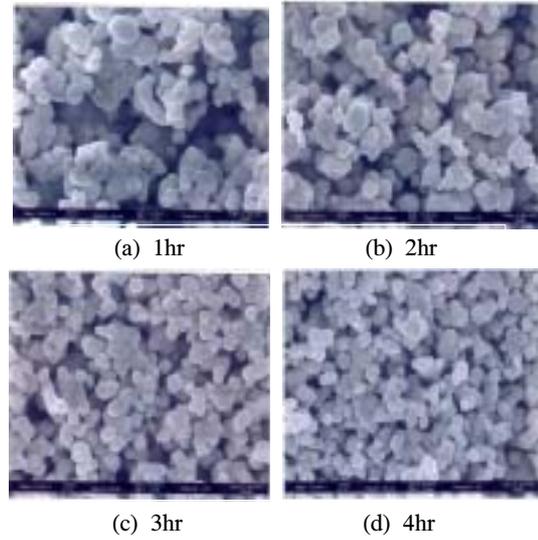


Fig. 4. FE-SEM microphotographs of BaTiO₃ with the reaction temperature at 150°C

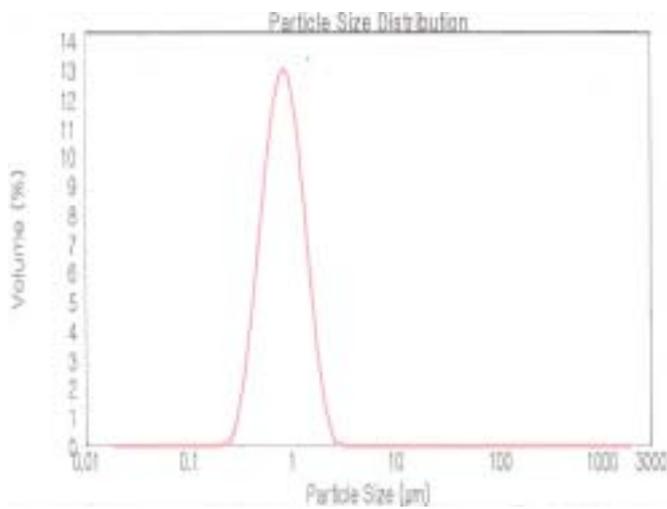


Fig. 5. Particle size distribution of calcined BaTiO₃