

수열합성법에 의한 BaTiO₃ 제조에 있어 농도의 영향

점진영, 이해정, 정기수, 김종기, 박정훈*

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

Influence on concentrations in preparation of BaTiO₃ Powder using Hydrothermal methods

Jin-Young Jung, Hae-Jeang Lee, Ki-Su Chung, Jong-Gi Kim, Jung Hoon Park*

Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER)

요 약

BaTiO₃ 분말을 Ba(OH)₂ · 8H₂O와 아나타제형의 TiO₂ · xH₂O를 이용하여 수열합성법에 의해 제조하였다. Autoclave 반응기를 이용한 본 실험의 경우, BaTiO₃ 분말을 생성하기 위해 반응온도, 용질의 농도 등과 같이 BaTiO₃ 합성에 관여하는 반응변수를 변화시켜, 각각의 실험조건이 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 수열합성법에 의해 합성된 BaTiO₃의 전화율은 온도와 농도 증가에 따라 높아지는 현상을 보였으며, 열역학적으로 계산된 최대 전화율에 접근하였다. 또한 반응온도와 농도의 증가에 의해 생성된 BaTiO₃는 균일한 입도 분포와 구형에 가까운 형상을 나타내었다. 따라서 농도를 높이는 조건이 전화율과 생산성을 모두 높일 수 있는 방법이라는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

BaTiO₃는 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 정온도 계수저항소자(PTCR)와 세라믹 콘덴서로 사용되고 있는데 최근 전자기기의 소형 경량화에 따라 칩 부품도 소형, 박형화 되고 있으며 따라서 그에 소요되는 세라믹 재료 개발이 활발히 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 가동중에 있다. 상용화된 MLCC(Multilayer ceramic capacitor)는 세라믹 콘덴서를 여러층으로 붙여놓아 그 용량을 높인 것으로 BaTiO₃의 각 층이 하나의 콘덴서 역할을 하며 따라서 각 층을 초박층화, 고적층화 하는 기술 개발이 진행되고 있다. MLCC의 초박경량화를 위해서는 각 BaTiO₃ 층을 보다 얇고 균일하게 제조할 수 있어야 하며 이를 위해서는 원료 분말의 균일한 입도분포와 구형의 형상이 요구된다. BaTiO₃ 분말을 제조하는 방법은 크게 고상법, 액상법으로 나눌 수 있는데 고상법은 기존에 사용하던 방법으로 각 원료의 산화물 혹은 탄화물을 물비로 섞은 후 소성하여 제조하는 방법이다. 이 제조법은 낮은 조업비로 분말을 합성할 수 있으나 입도분포가 넓으며 입자의 형상이 불규칙하고 불균일 혼합에 의한 2차상이 존재하는 단점이 있어 최근에는 액상제조법에 대한 연구가 진행되고 있

다[1]. 액상법의 경우 금속염 수용액에 광화제를 첨가하여 침전시키는 침전법[2]과 alkoxide를 원료로 축합에 의해 gel을 만든 후 소성을 통해 분말을 제조하는 sol-gel[3] 및 malic, citric, lactic, succinic 그리고 tartaric acid 등의 유기산을 이용하여 hydroxy 그룹에 금속을 치환하여 조성을 제어하는 유기산 합성법[4] 등이 있다. 위에서 언급한 액상법은 균일한 조성을 유지할 수 있어 2차상을 제조 단계부터 억제할 수 있는 장점이 있으나 소성 시 무게 감소에 따른 생산성 저하와 에너지 소모가 크며 유기산과 alkoxide 등 원료물질의 비용이 높은 단점이 있다. 따라서 최근에는 소성 단계에서 에너지 소모가 적고 반응 후 단지 분리 작업만으로 금속산화물을 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며 이런 방법으로 수열합성법이 대두되고 있다. 수열합성법은 고온 고압 하에서 금속염 수용액을 이용하여 분말을 합성하는 방법으로 고온 고압에 필요한 반응기를 제작해야 하기 때문에 초기 투자비는 많이 들지만 2차상을 억제할 수 있으며 분말 생산성을 높일 수 있기 때문에 양산을 위한 연구로 최근에 활발히 연구되고 있다. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 반응온도, 용질의 농도 등과 같이 BaTiO₃ 합성에 관여하는 반응변수를 변화시켜, 산업적 활용의 가치가 높은 균일한 입도분포와 99.9% 이상의 고순도의 BaTiO₃ 미세분말을 제조하고자 한다.

2. 실험 및 방법

1) 실험

수열반응을 위해 500ml 용량의 반응기(autoclave)를 사용하였다. 출발원료 물질로는 반응성이 우수한 공업용 Ba(OH)₂·8H₂O(United International INC.)와 TiO₂·xH₂O(Millennium INC.)를 이용하였다. Ba(OH)₂·8H₂O의 경우, TiO₂·xH₂O와의 균질반응을 유도하기 위해 반응기의 온도를 80℃에서 30분동안 Ba 원료를 용해시킨 후 Ti 원료를 주입한 후 반응온도로 승온하여 반응을 수행하였다. 반응기내의 온도는 분당 4℃의 속도로 승온하였으며, 교반속도는 1 rpm(round per min)의 정확도를 갖는 속도 조절기를 이용하여 300 rpm으로 고정하였다. 출발물질의 몰비는 1:1로 하였으며, 120 분의 반응시간과 150, 180℃의 반응 온도에서 몰농도를 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 M로 변화시키면서 전화율과 생성물을 분석하였다.

2) 분석

a. ICP 분석

합성 후 미반응 Ba는 이온 형태로 존재할 것으로 판단되며 이 미반응 Ba 이온을 ICP로 분석하여 전화율을 계산하였다. ICP는 Perkin-Elmer 사의 ICP-OES를 사용하였으며 반응 후 상등액을 원심분리한 후 회석없이 그대로 분석하였다.

b. XRD

각 조건에서의 수열 합성한 시료의 결정상 및 이차상을 조사하기 위하여 분말법으로 X-ray 회절 분석을 하였다. X-선 회절 장비는 Rigaku 분말 회절계 모델 D/Max 2200-Ultimplus 시스템을 사용하였으며, 30kV, 40mA의 CuKα1 광원(λ=1.54041 Å)을 이용하여 0.02 간격으로 2θ 20~70°범위에서 XRD 분석을 수행하였다.

c. 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope) 분석

각 반응조건에서 수열 합성한 시료 분말의 형태(morphology) 변화와 입경을 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 미량의 시료를 카본 tape에 도포한 후, Ion Coater로 Au Coating한 후 2만배 배율로 시료를 관찰하였다. 사용기는 LEO 사의 Model 1530이며 각 사진은 Image-Pro Plus를 이용하여 입경과 구형도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 autoclave 반응기를 이용하여 원료의 농도와 반응온도를 변화시켰을 때, 각각의 실험조건이 생성물에 어떠한 영향을 미치는지 조사하여 최적의 반응조건을 살펴보았다. Fig. 1 은 150°C의 반응온도에서 2시간 반응시킬 때 농도에 따른 합성 분말의 X-선 회절 분석을 보여주고 있다. 150, 180°C 모두 농도와 상관없이 입방정의 BaTiO₃ 결정구조를 가졌으며 각 온도에서 농도 증가에 따른 intensity의 상관관계는 크지 않지만 농도가 증가함에 따라 주피크의 높이는 약간 감소하는 경향을 보였다.

Table 1은 농도변화 실험을 통해 BaTiO₃ 합성 후 이온 형태로 존재하는 미반응 Ba를 ICP로 분석하여 BaTiO₃의 전화율을 계산하여 나타낸 것이다. Table 1에서 음영이 들어간 부분은 시뮬레이션을 통해 얻어진 열역학적 전화율을 보여준다. 실험을 통해 얻어진 BaTiO₃의 전화율과 열역학적 전화율을 비교할 때 150°C의 경우 농도를 높임에 따라 열역학적 전화율에 접근하고 있음을 알 수 있으며 180°C의 경우도 고농도로 갈수록 그 전화율이 열역학적 전화율에 가까이 가며 150°C보다 그 전화율이 높은 것을 알 수 있다. 따라서 농도를 높이는 조건이 전화율과 생산성을 모두 높일 수 있는 방법이라는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 150°C에서 농도변화에 따라 2시간 합성한 0.25 M 시료의 SEM 형상이다. SEM 형상을 보면 150°C의 경우 농도가 0.25 M인 경우와 0.5 M 이상의 시료들에 대해 입도 차이가 큰 것을 확인할 수 있었으며 0.25 M로 합성한 분말의 경우 100~110 nm의 크기에서 0.5 M 농도이상에서는 70~80 nm로 농도 증가에 따라 입도가 줄어들음을 알 수 있었다. 180°C의 시료들도 비슷한 양상을 보였으며 0.5 M 이상의 시료들이 0.25 M의 시료에 비해 그 크기가 20 nm 이상 작은 것을 알 수 있었다. 온도에 따른 영향은 농도의 영향에 비해 크지 않으며 대체로 0.5 M을 경계로 그 이상의 농도에서는 온도에 상관없이 70~80 nm의 평균 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있었다. 농도가 증가함에 따라 구형도는 농도가 증가함에 따라 개선되어 150°C에서는 0.85로, 그리고 180°C에서는 0.88까지 증가하였다. 이는 0.25 M의 0.76~0.77에 비하면 약 0.1 이상 증가한 것으로 농도가 증가하고 온도가 증가함에 따라 입자형태는 거의 구형에 가까워짐을 알 수 있다. 이상의 평균입경과 구형도를 Table 2에 정리 요약하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 autoclave 반응기를 이용하여 원료의 농도변화와 반응온도를 변화시켰을 때, 각각의 실험조건이 생성물에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였으며, 그 연구 결과는 다음과 같다. 수열합성법을 이용하여 반응된 BaTiO₃의 전화율은 동일 온도조건에서 반응물의 농도의 증가와 전화율은 서로 비례관계를 나타내었으며, 동일 농도조건에서는 반응온도가 높을수록 전화율이 증가되었다. 또한 열역학적 전화율과 비교할 때 반응물의 온도와 농도가 높아짐에 따라 보다 열역학적 전화율에 접근하고 있음을 알 수 있다. 또한 SEM 형상을 통해 농도 증가에 따라 입도분포가 줄어들었으며, 농도와 온도의 증가에 따라 입자형태는 거의 구형에 가까워졌다. 따라서 농도를 높이는 조건이 균일한 입도분포 및 전화율과 생산성을 모두 높일 수 있는 방법이라는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. N. J. Ali and S. J. Milne, Ceramic transactions vol. I, ceramic powder science II A, Am. Ceram. Soc. Inc. Westerville, Ohio., 85(1988)

2. 신효순, 이병교, 요업기술, 10[2], 173(1995)
3. Brinker, Sol-Gel Science p22
4. Yasutake Teraoka et al., Chemistry letter, 673-676(1991)

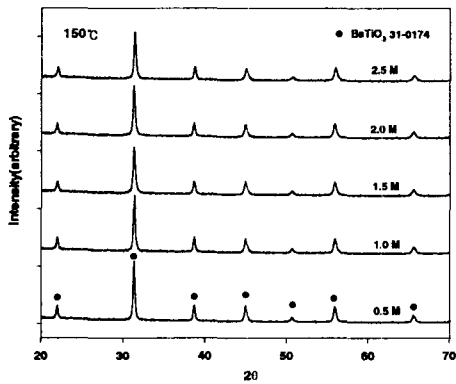


Fig. 1. XRD patterns of powder according to concentration at 150°C.



Fig. 2. FE-SEM microphotographs of BaTiO₃ at 0.25 M, 180°C.

Table 1 Extent of conversion of BaTiO₃ as a function of concentration at 150, 180°C (determined by (□) Experiment and (■) Calculate)

temperature	reactant molality					
	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
150°C	96.01	97.38	98.79	99.09	99.22	99.39
149~163°C	98.0	98.6	99.1	99.3	99.5	99.6
180°C	96.88	98.18	98.87	98.92	99.39	99.00
176~190°C	98.0	98.8	99.2	99.3	99.5	99.6

Table 2 Particle diameter and sphericity of powder according to concentrations at 150, 180°C

temperature	powder characteristics	reactant molality					
		0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
150°C	mean particle diameter	111.44	73.50	80.63	68.78	69.10	74.37
	sphericity	0.76	0.84	0.85	0.84	0.83	0.85
180°C	mean particle diameter	97.19	80.34	67.33	70.65	76.00	73.38
	sphericity	0.77	0.85	0.85	0.88	0.86	0.88