

초음파 분무 열분해법에 의한 (Zr, Sn)TiO₄ 구형 미분말의 합성

조서용 · 이종훈* · 김명철** · 박순자

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

*삼성종합기술원 에너지환경연구소

**군산대학교 재료공학과

(1993년 12월 9일 접수)

Preparation of Spherical (Zr, Sn)TiO₄ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Seo-Yong Cho, Jong-Heun Lee*, Myung Chul Kim** and Soon Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Energy/Environment Lab., Samsung Advanced Institute of Technology

**Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University

(Received December 9, 1993)

요 약

초음파 분무 열분해법을 이용하여 금속 염화물의 수용액으로부터 구형의 (Zr, Sn)TiO₄ 미분말을 합성하였다. 원료용액의 농도와 반응온도의 변화에 따른 분말의 특성 변화를 조사하였다. 반응로의 온도가 700°C 이상일 때 단일상의 (Zr, Sn)TiO₄ 분말을 얻을 수 있었으며 합성된 분말은 0.1~2.0 μm 범위의 입경과 좁은 입도 분포를 나타내었다. 합성한 분말은 고상법에 의해 제조된 분말에 비해 좋은 소결특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Fine, spherical (Zr, Sn)TiO₄ powders were prepared from the aqueous solution of metal chlorides by ultrasonic spray pyrolysis. Single phase (Zr, Sn)TiO₄ powders could be obtained above 700°C (=temperature of the reactor) and all powders exhibited sizes in the range of 0.1 to 2.0 μm and a narrow size distribution. The sintering properties of the prepared powders were better than those of the powders from solid-state reaction.

I. 서 론

최근 전자산업의 발달에 따라 고주파 영역에서 사용되는 공진기(resonator)의 수요가 점차 증가되고 있다. 기존의 공진기는 주로 금속재료를 사용해 왔으나 부품의 소형화가 어렵고 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이를 대체하기 위해 세라믹 유전 공진기가 연구되고 있는데 유전 공진기에 사용되는 재료는 높은 유전상수와 낮은 유전손실(=높은 Q값)을 가지며 공진 주파수의 온도계수가 작아야 한다. 이러한 유전 공진자 재료로는 Ba(Zn, Nb)O₃-Ba(Zn, Ta)O₃, Ba(Zr, Zn, Ta)O₃, (Zr, Sn)TiO₄, BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ 등이 연구되고 있다¹⁾. 여러 유전

재료 중 (Zr, Sn)TiO₄는 비교적 높은 유전상수와 Q값($\epsilon_r=38$, $Q \times f \cong 55000$)을 가지며 공진 주파수의 온도계수가 작은 물질로 이동통신용 장비 등에 많이 이용되고 있다. 기존의 (Zr, Sn)TiO₄ 유전 공진기는 주로 ZrO₂, TiO₂, SnO₂ 분말의 고상반응을 통해 제조되는데 이러한 고상법의 경우 하소온도가 1100°C 이상이어야 하고 조성의 불균일성이 비교적 크다는 단점이 있으며 소결조제 없이는 1600°C에서 상대밀도 90% 이상의 치밀한 소결체를 얻기 힘들다²⁾. 그러므로 여러 연구자들은 ZnO, La₂O₃, NiO, Nd₂O₃ 등의³⁻⁵⁾ 소결조제를 사용하여 (Zr, Sn)TiO₄를 소결하였는데 이 때 첨가된 소결조제에 의해 (Zr, Sn)TiO₄ 자체의 유전특성이 열화되기 쉬운 것으로 알려져

있다²⁾, 따라서 소결조건 없이 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 분말의 제조가 요구되고 있다. 초음파 분무 열분해법은 원료용액을 초음파 진동자를 이용하여 무화시켜 미세한 액적으로 만든 후 이를 고온의 반응로에서 열분해시켜 미분말을 얻는 방법으로 구형의 형상(morphology)을 얻을 수 있고 원료용액의 농도를 조절하여 분말의 크기를 쉽게 조절할 수 있으며 별도의 하소과정이 필요없다는 장점을 가지고 있다⁶⁾. 또한 조성의 불균일성이 작으며 액적 자체가 반응용기 역할을 하기 때문에 조성의 불균일성이 존재하더라도 분말 1개에 국한된다⁷⁾. 그리고 고상법에 비해 분말의 반응성이 좋기 때문에 소결온도를 낮출 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 장점 때문에 여러 연구자들은 분무 열분해법으로 정확한 조성을 갖는 다성분계 분말, 특히 초전도체 분말을 많이 합성하였다⁸⁾, 하지만 아직까지 분무 열분해법을 이용하여 (Zr, Sn)TiO₄ 분말을 제조하였다고 보고된 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법을 사용하여 구형의 (Zr, Sn)TiO₄ 미분말을 제조하였으며 여러 실험변수가 분말에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 제조한 분말을 소결하여 소결특성을 알아보았다.

2. 실험방법

분무 열분해법의 출발원료로 사용되는 물질에는 염화물, 황화물, 질산염, 초산염, 금속 알콕사이드 등이 있다. 본 실험에서는 염화물을 사용하였는데 이는 염화물이 값이 저렴하고 용매로 사용한 증류수에 대한 용해도가 크며 비교적 치밀한 구조의 분말을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있기 때문이다⁹⁾.

TiCl₄(GR grade, Wako Pure Chemical Industries, Japan), ZrOCl₂·8H₂O(GR grade, Wako Pure Chemical Industries, Japan), SnCl₄·xH₂O(GR grade, Junsei Chemical Co., Japan)를 Zr : Sn : Ti=0.8 : 0.2 : 1(molar ratio)이 되도록 증류수에 녹여 원료용액을 제조하였다. 이 원료용액을 초음파 진동자(공진 주파수=1.67 MHz)로 무화시켜 미세한 액적으로 만든 후, 고순도 질소를 사용하여 고온의 반응로로 이송시켜 열분해를 일으켜 산화물 분말을 제조하였다. 만들어진 분말을 증류수를 이용한 분말포집 장치에 포집하여 건조시킨 후 특성에 대해 알아보았다. 분말의 형상은 SEM(Scanning Electron Microscope ; JEOL, JSM-840A)으로 관찰하였고 상(phase)은 XRD(X-ray Diffractometer ; Rigaku, D/MAXIIA)로 조사하였다. 원료용액의 농도는 0.2 M~0.004 M로 바꾸어 가며 실험하였고 수송가스의 유량은 0.8 l/min으로 고

정하였다. 그리고 반응로의 온도를 500~900°C로 변화시키면서 분말의 상(phase) 변화를 관찰하였다. 또한 원료용액의 열분해 과정 및 제조한 분말의 열분해 특성을 DTA/TG(MAC Science Co., TG-DTA2000)를 이용하여 알아보았다.

Ti의 원료용액으로 사용한 TiCl₄는 상온에서 액체상태로 존재하며 습기와 반응하여 쉽게 가수분해 반응을 일으키므로 ice bath내에서 TiCl₄에 증류수를 떨어뜨려 가수분해 반응을 일으켜서 안정화시켰다. 안정화된 TiCl₄의 농도는 정량분석을 통해 구하였다. 한편, TiCl₄는 온도가 올라가면 농도에 관계없이 β-titanic acid[TiO(OH)₂]의 침전이 생성되고, 초음파 진동자에 의해 생성된 액적의 크기는 온도의 영향을 받기 때문에 진동자 주위에 ice bath를 설치하여 용액의 온도를 일정하게 유지하였다. 실험에 사용한 실험장치는 다른 논문에서 나와있다¹⁰⁾.

제조한 분말의 소결특성을 알아보기 위해 1/2 inch mold를 이용하여 20 kg/cm²으로 일방향 가압성형한 후, 이를 120 kg/cm²에서 약 2분 동안 등수압 성형하여 1600°C에서 3시간 동안 소결하였다(승온속도=10°C/min).

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 및 DTA 결과

Fig. 1에 500~900°C에서 제조된 Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄(이하 ZST) 미분말의 XRD(Rigaku, D/MAXIIA, Japan) 결과를 나타내었다. 그림에서 500°C에서 합성한 분말은 증류물 알 수 없는 비정질로 이루어져 있으며 700°C 이상에서 합성한 분말은 ZST상이 형성됨을 알 수 있다. 한편, 600°C에서 만든 분말을 조사한 결과 그림에 나타나 있지는 않지만 ZST상으로 보이는 피크와 다른 화합물의 피크가 섞여 있었다. 이로부터 본 실험조건에서는 600~700°C 사이에서 ZST의 결정화가 완전히 이루어짐을 알 수 있다. 고상법의 하소온도보다 낮은 온도에서 ZST상이 형성되었는데 이는 각 양이온들이 액적 내에 sub-micron scale로 골고루 분포되어 반응하기 때문이다.

원료용액의 열분해 과정을 자세히 알아보기 위해 원료용액을 건조시켜 얻은 분말을 질소 분위기에서 승온속도 10°C/min로 DTA 및 TG 분석(MAC Science Co., TG-DTA2000, Japan)을 하였으며 Fig. 2는 그 결과이다. TG 곡선에서 600°C 이상에서 중량감소가 거의 없음을 볼 수 있고 따라서 분해반응이 600°C 부근에서 완료된다고 판단된다. DTA 곡선에서 180°C 부근의 흡열피크는 물의 탈착에 의한 것으로 보이며 600°C 부근의 발열피

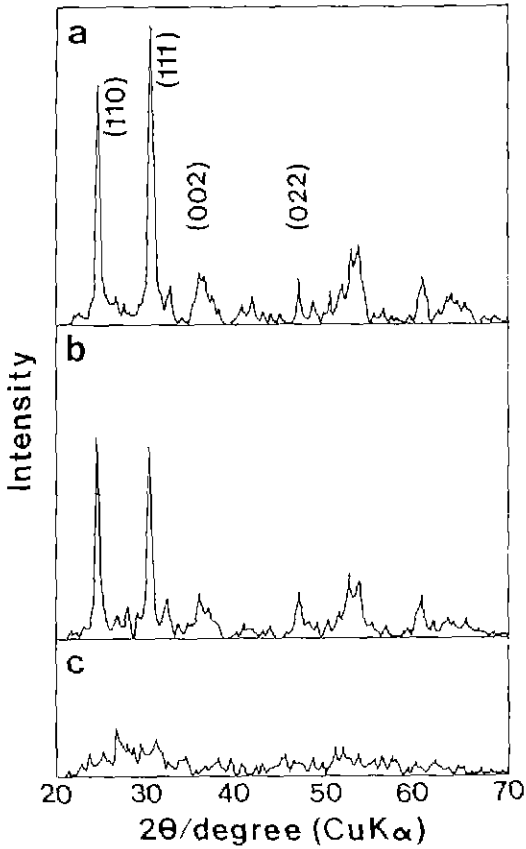


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the ZST powders prepared from 0.2 M solution at various temperatures (a) 900°C (b) 700°C (c) 500°C

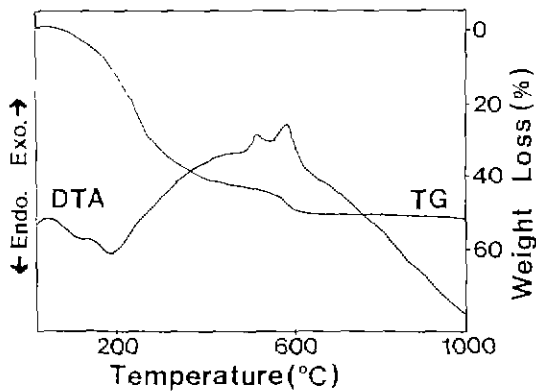


Fig. 2. DTA/TG curves of the precursor solution in N₂ at the heating rate of 10°C/min.

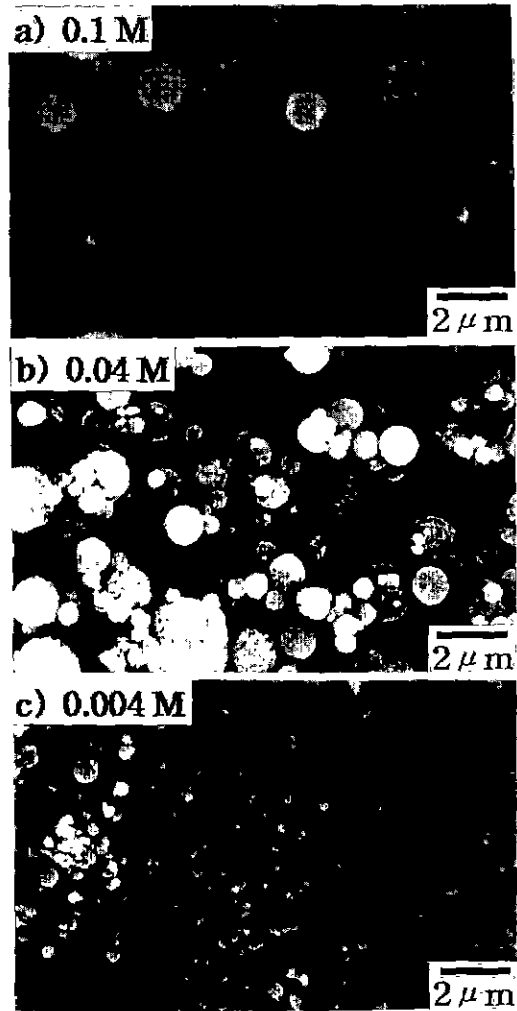


Fig. 3. SEM micrographs of the ZST powders prepared at 900°C from various solution concentrations.

크들은 각각 중간생성물(intermediate)의 분해와 ZST상의 결정화에 의한 것으로 판단된다. XRD로부터의 결정화 온도와 DTA로부터의 결정화 온도가 약간의 차이를 나타내는데 이는 반응속도론적 효과(kinetic effect)로 설명될 수 있다. 즉, 분무 열분해법에서는 원료용액의 액적이 로의 열반응대(hot zone)를 극히 짧은 시간 동안(본 실험에서는 약 10초)에 통과하기 때문에 결정화에 필요한 충분한 열을 공급받기 어려우므로 DTA 상의 온도보다 더 높은 온도에서 결정화가 일어난 것으로 판단된다.

3.2. 분말의 형상

Fig. 3은 여러 가지 농도의 원료용액으로부터 반응로

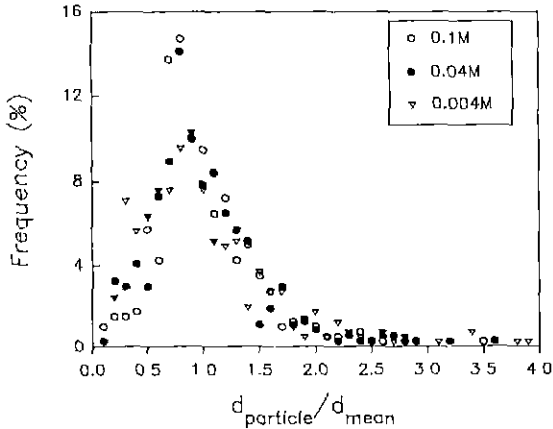


Fig. 4. Size distribution of the ZST powders prepared at 900°C from various concentrations.

온도 900°C 에서 합성한 ZST 미분말의 SEM(JEOL, JEM 200-CX, Japan) 사진이다. 사진에서 원료용액의 농도가 작아질수록 분말의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며 이로부터 원료용액의 농도를 조절하면 분말 크기의 조절이 가능함을 확인할 수 있었다. 하나의 액적에서 하나의 이차 구형 분말이 이론밀도로 생성된다는 가정하에 아래식¹¹⁾을 사용하여 합성분말의 평균입경을 구할 수 있으며 식에서 원료용액의 농도가 작아지면 분말의 입경이 작아짐을 알 수 있다.

$$d_{oxide} = \left(\frac{CW}{1000D} \right)^{1/3} d_{droplet} \quad (1)$$

C=concentration of source solution

W=molar weight of oxide(g/mol)

D= theoretical density of oxide(g/cm³)

d_{droplet}=mean size of atomized liquid droplets

위 식에서 액적의 평균크기는 Lang식¹²⁾으로부터 구할 수 있으며 본 실험에서 사용한 진동자의 경우 계산된 액적의 평균크기는 약 2.8 μm이다.

$$d_{droplet} = 0.34 \left(\frac{8\pi r}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

f=resonant frequency of transducer

ρ=density of source solution

γ=surface tension of source solution

Fig. 4는 TEM(JEOL, JSM-840A, Japan) 사진에서 각 농도별로 약 400개의 분말의 크기를 직접 측정하여 얻은

Table 1. Mean Diameters of the Prepared Powders

diameter concentration	measured value (μm)	calculated value (μm)
0.1 M	0.9±0.4	0.5
0.04 M	0.5±0.2	0.4
0.004 M	0.2±0.1	0.2

입도분포도이다. X축은 분말의 입경을 각 농도에서의 평균입경으로 나눈 값이며 y축은 빈도이다. 그림에서 좁은 입도분포를 가지고 있음을 알 수 있으며, 농도가 변하여도 분포의 양상이 크게 변하지 않는다는 사실로부터 분말의 형성기구가 농도의 변화와 관계없이 동일하다는 것을 짐작할 수 있다. Table 1에 각 농도에서의 평균입경의 측정값 및 식 (1)를 사용하여 얻은 계산값을 나타내었다. 표에서 계산값과 측정값이 차이가 나는데 이는 만들어진 분말의 밀도가 이론밀도보다 작다는, 즉 분말 내부에 기공이 존재함을 의미한다. 또한 농도가 작아질수록 계산값과 측정값의 차이가 줄어드는데 이는 농도가 작으면 액적 표면에 침전층이 생기기 전에 충분한 용매의 증발이 이루어질 수 있으므로 내부구조가 치밀한 분말이 생성⁹⁾되기 때문으로 판단된다.

3.3. 합성온도에 따른 분말특성의 변화

합성온도가 분말의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응로의 온도를 500~900°C 로 변화시켜 분말을 제조하였으며 Fig.5는 이들 분말의 SEM 사진이다. 500°C 에서 제조한 분말은 분말포집장치의 증류수에 모두 녹아버렸으며 이는 액적의 열분해가 분말의 모양을 갖출 만큼 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 700°C 에서 분말이 형성되었으나 구형의 모양을 갖지 못하였고 이보다 높은 온도에서는 구형의 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

분무 열분해법과 관련된 논문들을 살펴보면 많은 경우 XRD 결과에서 원하는 상이 형성되는 온도를 반응온도로 사용함을 볼 수 있다. 하지만 액적이 반응로에서 열분해될 때 액적 외부로부터 열을 받기 때문에, 반응로의 온도가 충분히 높지 않은 경우에는 액적의 열분해가 덜 이루어져서 설사 원하는 상이 액적 외부에서 형성되더라도 액적 내부에는 미반응물이 남아있을 가능성이 크다. 이를 알아보기 위해 반응로의 온도만 800°C, 900°C 로 변화시키고 나머지 조건은 같게 제조한 분말을 DTA 및 TG 분석하였다(3.1의 XRD 결과로부터 두 경우 모두 ZST상이 합성되었음을 알 수 있다.). Fig.6은 분석결과

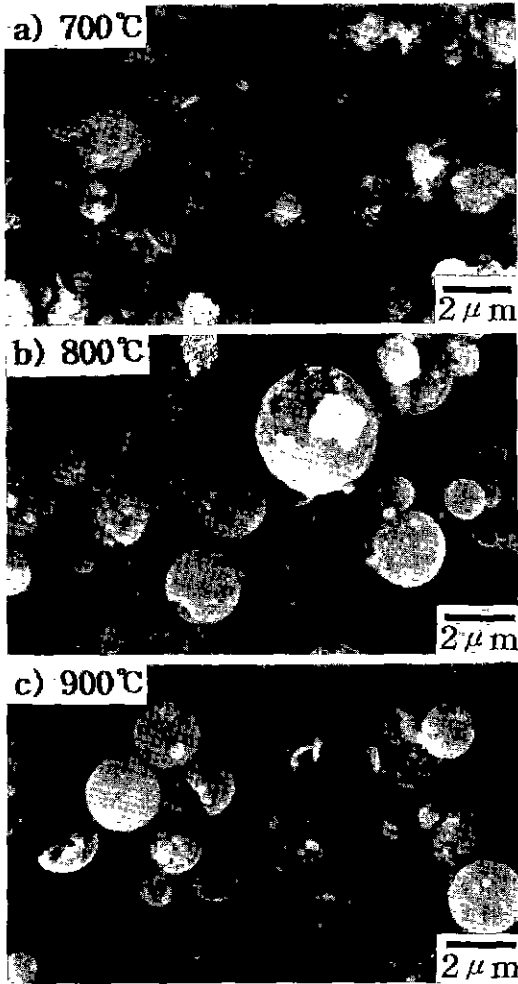


Fig. 5. SEM micrographs of the ZST powders prepared from 0.2 M solution at various temperatures.

이때 TG 곡선으로부터 800°C 에서 제조한 분말이 900°C 에서 제조한 분말에 비해 더 높은 온도에서 TG 곡선의 감소가 끝남을 알 수 있다. 900°C 에서 제조한 분말은 150°C 부근에서 중량감소가 끝났으며 이는 물의 증발에 의한 것으로 판단된다. 반면에 800°C 에서 제조한 분말은 300°C 부근에서 중량감소가 끝났는데 이 온도는 물의 증발로 보기에 너무 높다. 그러므로 이는 미반응물의 분해에 의한 것으로 판단되며, 따라서 800°C 에서 합성한 분말은 약간의 미반응물이 포함되어 있다고 판단된다. 앞의 건조용액의 TG 결과에서는 600°C 부근에서 분해반응이 끝났음에도 불구하고 800°C 에서 제조한 분말에 미반응물이 남아있는 이유는 액적이 로의 열반응대에 머무르는 시간이 짧기 때문에 분해에 필요한 열을 충분히 공급받지

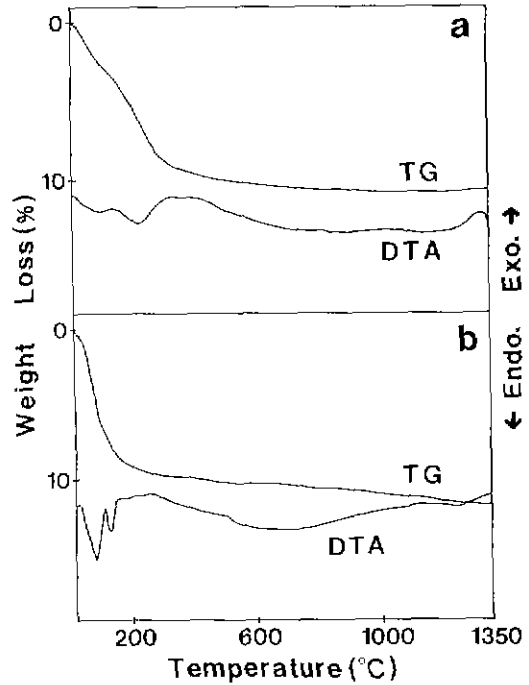


Fig. 6. DTA/TG curves of the prepared powders in N₂ at the heating rate of 10°C/min; (a) 800°C (b) 900°C.

못하였기 때문에 판단된다. 그러므로 분말의 특성 평가는 900°C 에서 합성한 분말을 사용하였다.

3.4. 분말의 소결특성

원료용액 농도 0.1 M, 900°C 에서 합성한 ZST 분말을 성형하여 1600°C 에서 3시간 동안 소결하여 소결체를 제조하였다. 비교를 위해 일반적인 고상법, 즉 ZrO₂, TiO₂, SnO₂ 분말을 혼합한 후 1150°C 에서 하소하여 얻은 분말을 성형하여 소결하였다. 그 결과 소결조제 없이 고상법의 경우에는 90%, 분무 열분해법의 경우에는 이보다 높은 상대밀도 95%의 비교적 치밀한 소결체를 얻었다.

고상법의 경우보다 높은 밀도를 가진 소결체를 얻을 수 있었는데 이는 고상법으로 분말을 제조할 때 분말의 활성면적(active surface)이 감소하기 때문으로 생각된다. 즉, 고상반응은 고온에서 서로 다른 산화물 분말간의 접촉면을 통해 양이온들이 산소격자 내로 상호 확산함으로써 일어나는데, 이 반응은 항상 소결과정을 동반한다. 이러한 소결과정 중에 양이온들과 산소이온이 확산하면서 분말의 활성면적이 감소하게 된다²⁾. 이를 방지하기 위해서는 최소온도를 낮추어야 하지만 이 경우에는

불충분한 확산으로 인해 분말 조성의 불균일성이 유발되고 미반응된 분말이 불순물의 역할을 하게 된다. 따라서 조성의 균일성과 분말의 반응성 모두를 고려하여 반응온도와 시간을 조절해야 하는데 일반적으로 확산이 충분히 일어나서 원하는 상이 형성되는 온도에서 하소를 하므로 분말의 반응성은 상대적으로 감소하게 된다.

이와는 달리 분무 열분해법에 의해 제조된 분말의 경우 반응온도가 고상법의 하소온도에 비해 상당히 낮고 또한 분말의 크기가 미세하기 때문에 반응성이 훨씬 좋을 것으로 생각되며 이로 인해 좋은 소결특성을 나타내었다고 판단된다.

4. 결 론

1) 금속 염화물 수용액으로부터 초음파 분무 열분해법을 사용하여 구형의 $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ 미분말을 고상법의 하소온도보다 훨씬 낮은 온도에서 합성할 수 있었다.

2) 제조된 분말은 좁은 입도분포를 갖고 있으며 원료 용액의 농도를 조절하여 분말의 크기를 조절할 수 있었다.

3) 반응로의 온도가 900°C 보다 낮은 경우에는 ZST상이 형성되더라도 미반응물이 남아있는 것으로 판단되며 이는 액적이로의 열반응대에 머무르는 시간이 짧기 때문에 충분한 열을 공급받지 못하였기 때문이다.

4) 제조된 분말로 소결조제 없이 1600°C 에서 상대밀도 95%의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 이는 제조된 분말의 반응성이 크기 때문으로 판단된다.

REFERENCES

1. K. Wakino, T. Nishikawa, Y. Ishikawa and H. Tamura, "Dielectric Resonator Materials and Their Application

for Mobile Communication Systems," *Br. Ceram. Trans. J.*, **89**, 39-43 (1990).

2. S. Hirano, T. Hayashi and A. Hattari, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320-1324 (1991).
3. K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-81 (1984).
4. F. Azough and R. Freer, "The Microstructures and Low Frequency Dielectric Properties of Some Zirconium Titanium Stannate(ZTS) Ceramics," *Proc. Br. Ceram.*, **42**, 225-33 (1989).
5. Y.C. Heiao, L. Wu and C.C. Wei, "Microwave Dielectric Properties of (Zr, Sn)TiO₄ Ceramic," *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1687-1692 (1988).
6. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Solid Particle Formation During Spray Pyrolysis," *Ceramic Transaction*, Vol. 12: Ceramic Powder Science III eds., G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 49-57 (1990).
7. J.H. Lee and S.J. Park, "Preparation of Spherical TiO₂/SnO₂ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Its Spinodal Decomposition," *J. Mater. Sci.; Materials in Electronics* (in press).
8. T.T. Kodas, "Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.*, **28**(6), 794-806 (1989).
9. D.W. Sproson and G.L. Messing, "Ceramic Powder Synthesis by Thermal Reaction of Atomized Solutions," *Advances in Ceramics*, Vol. 21: Ceramic Powder Science, 99-108 (1987).
10. 이종훈, 조형진, 박순자, "초음파 분무 열분해법에 의한 구형 TiO₂ 미분말의 합성," *요업학회지*, **28**(10), 831-837 (1991)