

기포탑반응기에서 연속공정을 이용한 BaTiO₃ 분말의 제조

현성호 · *김정환 · **허윤행

경민전문대학 소방안전관리과, *강원대학교 재료공학과, **서울보건전문대학

The Synthesis of BaTiO₃ using continuous process in a bubble column reactor

Seong-Ho Hyun · *Jeong-Hwan Kim · **Yun-Haeng Hur

Dept. of fire protection management Kyung Min Junior College

**Dept. of Material Eng. Kang Won University*

***Seoul Health Junior College Sung Nam Korea*

Abstract

The synthesis of high purity and ultra-fine BaTiO₃ by precipitation with gaseous NH₃ as precipitator was investigated to find an alternative process to solve various problems of recent wet methods.

A synthesis process for BaTiO₃ powder using NH₃ gas as a precipitator in a bubble column reactor was experimentally successful in developing the production process of piezoelectric ceramic BaTiO₃ powder. And a 2.33ml/sec is appropriate for the feed flow rate, BaTiO₃ powder produced under above the condition is spherical type, its particle size was about 0.2 μ m.

I. 서 론

최근에 전자산업이 급속도로 발전됨에 따라 ceramic capacitor의 용도가 크게 부각되었으며, 그 수요 또한 날로 급증하게 되었다. 이러한 ceramic capacitor는 유전 용량이 크고, 유전 손실이 적으며, 전극과의 부착성이 좋고 안정성이 우수해야 한다.

1940년대 초 perovskite 구조를 가진 BaTiO₃ 자기

는 상온에서 고유전율을 가지며 비저항이 10¹⁰Ω-cm 이상으로 매우 높다는 것이 밝혀진 이래 BaTiO₃ 자기는 대표적인 유전재료로서 폭넓게 이용되어 왔다⁽¹⁾. 그러나 이러한 BaTiO₃가 전자재료로 이용되기 위해서는 고순도 및 초미립이 필수조건이나, 현재 공업적으로 사용되는 BaTiO₃의 제조방법은 대부분 고상반응에 의한 것이며 이러한 방법으로 제조된 BaTiO₃는 Ba₂TiO₄등과 같은 Barium Titanate 부산물이 생성

되어 순도를 저하시킬뿐만 아니라 목적하는 BaTiO₃의 특성을 변화시키기 때문에 바람직하지 못한 공정이다. 그리하여 많은 연구자들은 이와 같은 고상반응의 문제점을 보완하기 위해 새로운 공정으로서 액상법을 연구하게 되었는데, 이는 고상법에 비해 물질의 이동이 용이하고, 각 이온이 용액중에 균일상으로 존재하기 때문에 우수한 이상분말상태를 얻을 수 있으며, 또한 입径의 제어가 용이하고, 고순도 초미립의 powder를 제조할 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 꾸준히 진행되었다. 그 결과 BaTiO₃ 분말을 제조하는 방법으로서 metal alkoxide의 가수분해에 의한 방법⁵⁾, Oxalic acid를 침전제로 이용하는 방법⁶⁾, KOH를 침전제로 사용하는 습식 합성법⁷⁾, NH₄OH를 침전제로 이용한 방법⁸⁾ 등이 개발되어 보고된 바 있다.

그러나 이러한 방법중에서 metal alkoxide를 이용하는 경우 Ti와 Ba의 precursor로서 alkoxide를 사용하여 가수 분해함으로써 고순도의 BaTiO₃ powder를 제조할 수 있으나 precursor로 사용되는 alkoxide의 가격이 매우 고가이기 때문에 경제적이지만 못한 공정이며 oxalic acid를 이용하는 경우 TiCl₄와 BaCl₂ 혼합 수용액에 oxalic acid를 첨가함으로써 BaTiO(C₂O₄)·4H₂O 복합과산화물을 얻고 이 복합 과산화물을 600°C 이상에서 열처리함으로써 화학양론적인 BaTiO₃ powder를 얻을 수 있으나 80°C의 반응온도에서 긴 반응시간(2~3시간)이 필요하다는 단점이 있다. 한편 KOH를 침전제로 사용하는 경우도 TiCl₄와 BaCl₂ 혼합 수용액을 일정한 반응온도로 조절한 KOH수용액에 첨가함으로써 하소하지 않아도 좋은 결정성을 갖는 BaTiO₃ 분말을 얻을 수 있다고 하였으나 역시 반응온도 60°C 이하에서 6시간이상의 긴 반응 시간이 필요하며 최종 BaTiO₃ 분말내에 K⁻이온의 혼입될 수 있는 문제점을 갖고 있다. 이상의 공정에 비하여 Ti와 Ba 염화물의 혼합용액에 비교적 가격이 저렴한 NH₄OH를 첨가함으로써 BaTiO₃ 분말을 합성하는 방법은 경제적인 측면에서 상업성 있는 공정이 될 수 있으나 NH₄OH의 주입 속도가 빠른 경우 용액내에 일시적이나 국부적인 농도 구배가 형성되어 혼상이 생성되므로 순도 높은 BaTiO₃를 합성하기 위해서는 조작상 매우 긴시간(12시간이상)이 요구되며 이러한 까닭에 NH₄OH의 주입 방법을 개선, 보완하기 위하여 NH₄OH를 분무하는 방법이 연구된 바 있으나 여전히 효과적이지 못하며 앞서 언급한 다른

여러 가지 방법들과 마찬가지로 현재까지 제안된 여러가지 공정들은 공히 batch system에서만 가능하고 연속 공정은 불가능하다.

따라서 본 연구에서는 NH₄OH를 이용하는 방법의 문제점을 해결하는 새로운 BaTiO₃의 제조 방법으로 NH₄OH 대신에 직접 기상의 NH₃ gas를 침전제로 이용하여 연속생산 공정의 도입을 시도해 보고자 하였으며, 그에 따른 실용화를 위해 기액반응에 매우 효과적인 화학반응기인 기포탑반응기에서 연속공정으로 초미립 고순도의 BaTiO₃ 분말을 제조하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

1. NH₃ gas에 의한 BaTiO₃의 합성

기존의 방법중에서 NH₄OH를 침전제로 이용하는 경우 NH₄OH의 가격이 저렴하기 때문에 원가 절감이라는 측면에서 매우 유용한 공정이다. 그러나 원료 용액인 TiCl₄와 BaCl₂ 혼합 수용액에 이 NH₄OH의 주입 속도가 빠른 경우 원료 용액내에 일시적이나마 국부적인 농도구배가 형성되어 이 경우에 얻어지는 침전물로부터 최종 생성물인 단상의 BaTiO₃를 얻기는 어려우며 BaTiO₃ 외에 Ba₂TiO₄와 같은 혼상이 생성된다.

그러한 까닭에 NH₄OH를 사용하는 경우 이 NH₄OH의 주입속도를 가능한 늦추는 것이 BaTiO₃의 단상을 얻을 수 있는 비결이다. 그러나 실제로 이를 위한 NH₄OH의 주입속도는 실험실에서 buret을 사용하는 경우 0.20ml/min 이상을 초과할 경우 단상의 BaTiO₃을 얻기가 어려우며 한번의 batch 반응으로 고순도 BaTiO₃ 약 12g을 얻는데 소요되는 시간이 12시간 이상 소요되므로 이러한 조건으로서는 공업적인 대량 생산은 생각키 어렵다. 그리하여 본 연구에서는 바로 이러한 점을 개선하고 공업화를 위한 연속 공정의 가능성을 타진키 위해 NH₄OH 대신 직접 NH₃ gas를 사용하는 방법을 시도하고자 하는 것이다. NH₃ gas는 H₂O에 용해하여 아래 (1)식과 같이 NH₄⁻이온과 OH⁻이온을 형성하므로 수용액내에서 화학적인 물질의 형태는 NH₄OH와 다를 바 없으므로 그 반응 기구는 NH₃를 사용하는 경우도 NH₄OH를 사용하는 경우와 다를 바 없을 것으로 사료된다.



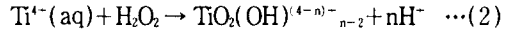
BaTiO₃는 TiCl₄-BaCl₂-NH₄OH system에서 생성되는 침전물을 하소함으로써 얻어나 결국 문제는 이 침전물이 어떠한 형태이며 어떠한 과정을 통해서 얻어지느냐 하는 것이 주요 반응 기구라고 볼 수 있다.

TiCl₄-BaCl₂-NH₄OH system에서의 진행 가능한 형태는 여러 가지가 있을 수 있으나 가장 쉽게 생각할 수 있는 것이 BaCl₂-NH₄OH system의 반응에서 생성되는 Ba(OH)₂의 침전과 TiCl₄-NH₄OH system의 반응에서 얻어지는 TiO_x(OH)_y의 두 침전의 혼합물이 얻어지며 혼합물 형태의 침전물을 하소하여 얻을 수 있는 경우로 생각할 수 있으나 이경우는 어려울 것으로 사료된다. 왜냐하면 TiCl₄로부터 얻을 수 있는 TiO_x(OH)_y 형태의 침전은 pH 3이하에서 반응이 종결되거나 이러한 pH 영역에서 Ba(OH)₂ 형태의 침전은 생성되지 않으며 BaCl₂의 경우 Ba(OH)₂ 형태의 침전을 얻기 위해서는 pH를 13.8이상까지 상승시켜야 하므로 두 침전이 생성된다고 하더라도 이 경우는 TiO_x(OH)_y와 Ba(OH)₂ 별개의 침전이 섞인 것을 하소시키는 것으로서 BaCO₃와 TiO₂의 두 물질로부터 고상 합성법에 의해 BaTiO₃를 합성하는 것과 같은 것으로 액상법으로서의 장점을 기대할 수 없을 것이다. 따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법은 두 침전이 공침되어지도록 하거나 TiCl₄-BaCl₂-NH₄OH system에서 Ba 및 Ti를 등물 함유하는 화합물 또는 복합 화합물을 제조하는 것이다.

이러한 목적을 이룰 수 있는 방법은 BaCl₂의 침전이 생성되는 pH 영역을 낮추거나 Ti 침전이 생성되는 pH영역을 상승시켜 줄 수 있는 방법을 생각할 수 있다. 이러한 점에 이용될 수 있는 방법이 TiCl₄-BaCl₂-NH₄OH system에 H₂O₂를 도입하는 방법이다. 따라서 2절에서는 먼저 TiCl₄-H₂O₂ system에 대한 기존의 연구를 검토해 보기로 하겠다.

2. H₂O₂ 에 의한 peroxotitanium ion의 생성

앞서 언급한 바와같이 Ba²⁺이온과 Ti⁴⁺이온의 침전 생성 영역이 매우 큰 차이를 보이기 때문에 BaCl₂ 수용액과 TiCl₄ 수용액의 혼합 수용액에 단순히 알칼리 용액을 첨가함으로써 Ba와 Ti를 공침시킨다는 것은 매우 어려울 것으로 사료된다. 따라서 TiCl₄ 수용액에 H₂O₂를 혼합하여 주면 (2)식과 같은 반응이 진행되며 그 반응은 pH에 따라 여러 가지 다른 형태의 이온을 형성한다고 보고된 바 있다⁹⁾.



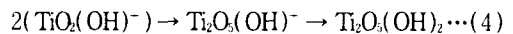
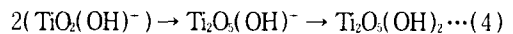
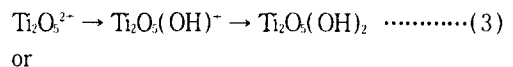
이 혼합수용액에 NaOH, NH₄OH 등의 알칼리성 용액을 주입하면 pH가 변화함에 따라 색상이 변화하며 아래와 같은 반응이 진행된다고 하였다.

2.1 pH 1.0 이하인 경우

전위측정에 의한 방법으로 (2)식중의 n값을 결정할 수 있으며 그 값이 3일 때, 색상은 orange-red color를 나타내며 이때 Ti이온이 mononuclear complex 로 존재한다고 가정하면 Ti(O₂)OH⁺ 형태의 이온으로 dinuclear라 가정하면 Ti₂O₅²⁺의 형태로 나타낼 수 있다. 그러므로 H₂O₂가 존재하지 않는 경우와 마찬가지로 저온에서 보관하면 pH 1 이하에서는 침전이 생성되지 않을 것으로 사료된다.

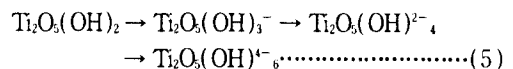
2.2 1.0 < pH <3.0인 경우

이 경우는 pH의 변화가 매우 느리게 나타나며 pH 1 이하에서 존재하는 Ti이온의 형태를 두가지로 가정하였듯이 어떠한 형태로 존재하든지간에 아래 두가지의 반응에 의해 최종 침전물의 형태는 Ti₂O₅(OH)₂가 생성된다고 하였다. 그러므로 알칼리성 용액을 주입 속도를 빠르게 할 경우 아래반응의 진행속도는 증가할 것이나 이 경우 알칼리성 용액이 용액내에서 균일하게 존재하지 않으면 침전생성 반응에 나쁜 영향을 미칠 것으로 사료된다.



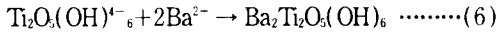
2.3 3.0 < pH < 9.0인 경우

이 경우 (3) or (4)반응에 의해 생성된 dinuclear complex인 Ti₂O₅(OH)₂ 침전이 해리하면서 생성되는 OH⁻이온에 의해 pH가 급격히 상승하며 아래와 같은 반응이 진행되어 pH 9이하에서는 Ti⁴⁺이온 자체는 침전을 생성하지 않고 Ti₂O₅(OH)₆⁴⁻ 형태의 이온으로 존재할 것이다.



따라서 TiCl₄, H₂O₂, 및 BaCl₂ 혼합수용액에 NH₃ gas를 주입함에 따라 NH₃ gas가 H₂O에 용해하여 전

체적인 용액의 pH는 상승하며 Ti^{4+} 이온은 앞서 (5) 식에 나타난 바와 같이 pH 9이하에서 $Ti_2O_3(OH)^{4-}_6$ 이온이 생성되며 이러한 이온은 용액 내에 존재하는 Ba^{2+} 이온과 아래 (6)식과 같이 반응하여 Barium titanium complex를 형성할 것이다⁹⁾.



이러한 복합산화물은 열처리를 함으로써 $BaTiO_3$ 의 분말을 얻을 수 있을 것이다.

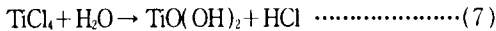
III. 실험방법

1. 원료 물질

본 실험에 사용한 원료물질은 Table 1에 나타난 바와 같다. $BaTiO_3$ 를 합성하기에 앞서 $TiCl_4$ 와 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 수용액을 아래와 같이 제조하였다.

1.1 $TiCl_4$ 수용액의 제조

$TiCl_4$ 의 경우 대기중의 수분과 반응하여 흰색 연막을 발생하며 아래와 같이 가수분해 한다.



이와같은 $TiCl_4$ 를 가수분해가 되지 않게 $TiCl_4$ 를 회석하는 두가지 방법이 이미 보고된 바 있다¹⁰⁾. 첫 번째 방법은 ice bath하에서 차가운 증류수를 교반하면서 $TiCl_4$ 를 서서히 적하하여 제조하는 것이며 두 번째는 ice bath 하의 $TiCl_4$ 에 차가운 증류수를 서서히 가하는 방법이다. 본 실험에서는 두 번째 방법을 이용하여 제조하였으며 H_2O 를 첨가함에 따라 초기에 gel 형태로 변화하고 증류수의 첨가량이 증가함에 따라 완전히 한덩어리로 응집된 후 H_2O 를 계속적으로 첨가하면 gel은 완전히 용해하여 투명한 $TiCl_4$ 수용액이 된다. 이러한 방법에 의해 제조된 $TiCl_4$ 수용액 10ml를 분취하여 5N- NH_4OH 를 충분히 가하여 $TiO(OH)_2$ 로 침전시키고 이를 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 여과·수세하고 건조한 다음 강열하여 TiO_2 의 양으로서 $TiCl_4$ 수용액의 농도를 결정하였다.

1.2 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 수용액의 제조

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 일정량 취하여 물에 용해하고 불용성분을 여과한 후 그 용액의 일부를 분취하여 1M- $(NH_4)_2CO_3$ 를 충분히 가하여 침전시키고 이를 앞서

Table 1. Feed material for the production of $BaTiO_3$ powder.

Material	Purity	Supplier	Grade
$TiCl_4$	99% 이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	98.5% 이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
H_2O_2	35% 이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
NH_4OH	28% 이상	Domestic D.P.Co.Ltd.	G.R.
$(NH_4)_2CO_3$	20%(as NH_3)	Domestic P.Chem.Co.	G.R.
NH_3 gas	99% 이상	Domestic P.Chem.Co.	
Ar gas	99% 이상	Domestic P.Chem.Co.	

와 같은 방법으로 수세·여과하고 건조·강열하여 $BaCO_3$ 의 양으로서 $BaCl_2$ 농도를 결정하였다. 이밖에 H_2O_2 는 시약 그대로 사용하였으며 물은 순수제조기(ELGASTAT, UHQ II)를 이용하여 저항 18M Ω 이상의 초순수를 사용하였다.

또한 침전제로 사용한 NH_3 gas와 회석용으로 사용된 Ar(or N_2) gas의 경우 시판용(99%이상)을 사용하였다.

2. $BaTiO_3$ 의 합성

본 실험에서 $BaTiO_3$ 를 합성하기 위한 실험 장치는

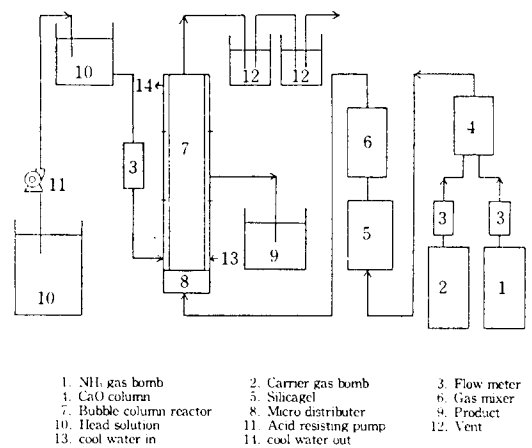


Fig. 1. Schematic flow diagram for synthesis of $BaTiO_3$ powder in a bubble column reactor

Fig. 1과 같으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 NH₃ gas와 carrier gas를 동시에 주입하면서 기포탑반응기에서 반응시켰다. 또한 Fig. 2는 기포탑반응기에서 NH₃ gas를 주입하여 bubbling시키기 위한 장치를 sketch한 것이다. 합성반응의 전체적인 공정도는 Fig.

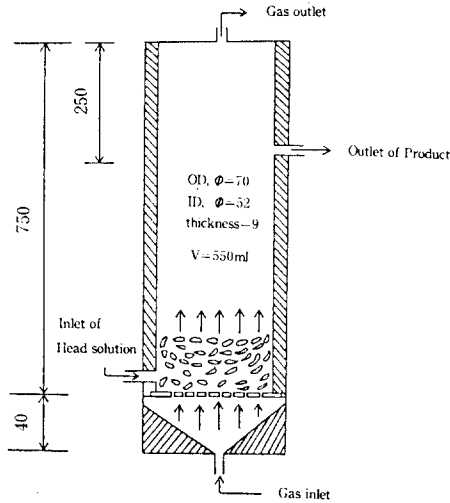


Fig. 2. Detailed sketch of the bubble column reactor in this study (dimension : mm)

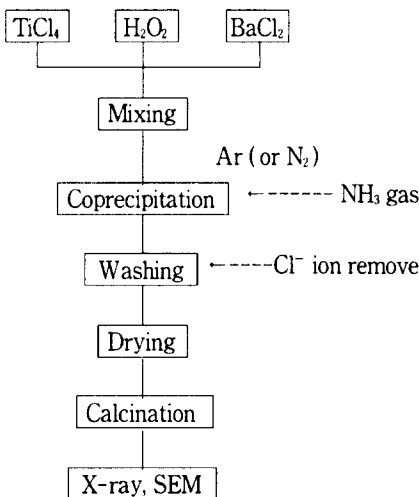


Fig. 3. Flow chart for the synthesis of BaTiO₃ with NH₃ gas as a precipitator in a bubble column reactor

3에 나타내었다.

먼저 BaTiO₃를 합성하기 위해 기포탑반응기에 TiCl₄와 BaCl₂·2H₂O 수용액을 등분되게 넣고 Titanium염화물에 대해 일정 비율의 물비에 해당하는 H₂O₂를 첨가하였다. 이 혼합액을 Ar gas 분위기 하에서 약 10분간 교반한 후 [Ar gas(2ℓ/min) + NH₃ gas]의 혼합 gas를 도입하여 복합 과산화물인 침전물을 제조한 후 침전물을 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 수세·여과하고 건조하여 수화물 형태의 무정형 BaTiO₃분말을 얻었으며 그것을 열분해함으로써 최종생성물인 BaTiO₃ powder를 제조하였다.

한편 Ar(or N₂) gas를 NH₃ gas와 동시에 주입시킨 것은 BaCl₂·2H₂O 수용액중의 Ba²⁺이온이 대기 중의 CO₂와 반응하여 BaCO₃침전이 생성되는 것을 방지하는 것과 아울러 NH₃ gas를 Ar gas와 혼합하여 원료 용액에 침적하여 주입하면 용액내에 미세한 기포가 발생하기 때문에 교반 효과를 좋게할 수 있기 때문이다.

또한 NH₃ gas가 주입되면서 pH가 상승함에 따라 침전이 생성되며 낮은 pH(3 이하)에서 생성된 침전이 pH가 더욱 증가함에 따라 H₂O₂에 의하여 해리하면서 발산시키는 열과 NH₃ gas가 산성 용액에 용해하면서 방출하는 열에 의하여 반응기 내부의 온도가 급격하게 상승하는 것을 방지하기 위하여 water bath하에서 반응을 진행하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. BaCl₂, TiCl₄ 및 TiCl₄-H₂O₂ 혼합 수용액과 NH₃ OH의 반응

앞서 이론적 고찰에서 언급한 바와 같이 Ba(OH)₂의 침전 pH영역과 Ti(OH)₂는 그 침전 pH영역이 크게 차이가 있을 것이므로 BaCl₂-TiCl₄ system에 단순히 NH₃ OH를 가하여 침전을 생성하고 하소함으로써 BaTiO₃ powder를 제조하는 데는 어려움이 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 먼저 BaCl₂, TiCl₄, TiCl₄-H₂O₂혼합수용액 및 TiCl₄-H₂O₂ 혼합 수용액에 각각 NH₄OH를 첨가할 경우 pH의 변화에 따른 침전생성 조건 및 침전 생성량의 변화를 조사하였다. Fig. 4는 이에 따라 0.37mol/l의 BaCl₂용액, 0.6mole/l의 TiCl₄용액과 TiCl₄-H₂O₂-BaCl₂용액에 각각 NH₄OH를 주입하면서 pH의 변화에 따른 침전량의 변화를 도기한 것이다. 먼저 BaCl₂ 용액

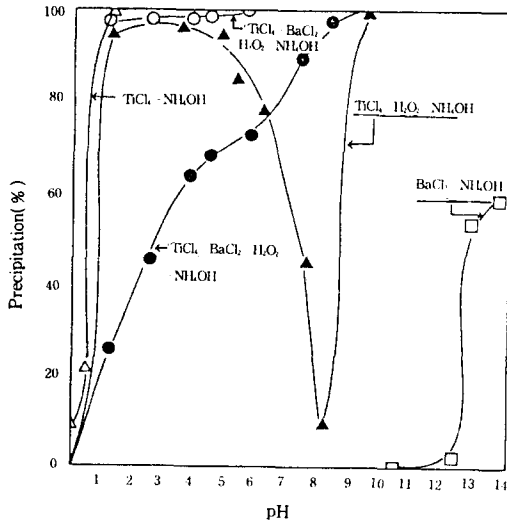


Fig. 4. pH effect on the precipitation of the Ba²⁺ and Ti⁴⁺ ion in various solutions

의 경우 낮은 pH에서는 침전이 생성되지 않으며 pH 10 근처에서 침전이 생성되기 시작하고 pH 13.8 근처에서 장시간 교반하여 주어도 약 60%밖에 침전이 생성되지 않는다. 그러나 TiCl₄ 수용액에 NH₄OH를 주입하는 경우에는 NH₄OH를 첨가함과 동시에 침전이 생성되어지며 pH가 증가함에 따라 침전량이 증가하다가 pH 3근방에서 gel화가 일어나며 TiO(OH)₂ 침전 생성반응은 종결된다. 이상의 결과로부터 앞서 2장에서 언급한 바와 같이 BaCl₂와 TiCl₄의 침전생성 영역이 매우 큰 차이를 보이기 때문에 BaCl₂-TiCl₄ system에 단순히 NH₄OH를 주입함으로써 공침반응에 의해 BaTiO₃를 제조하는 데는 상당한 어려움이 따를 것으로 사료된다.

그러나 TiCl₄-H₂O₂ system에 NH₄OH를 주입하는 경우에 NH₄OH의 첨가량에 따른 pH의 변화 및 용액내에 발생하는 화학적 현상의 변화는 TiCl₄만의 경우와는 전혀 다른 양상을 보여주었다. 이 경우 NH₄OH를 가하는 초기에는 TiCl₄ 용액만의 경우와 마찬가지로 침전이 생성되며 그에 따라 NH₄OH를 적하하여도 pH의 변화가 적었으나 pH 3 근방에서 침전이 해리되기 시작하며 이때 OH⁻ 이온이 유리되어 pH가 급격히 상승한다. pH 8.5 근방에서 다시 침전이 생성되며 pH의 변화는 급격히 둔화된다.

이는 앞서 2장에서 언급한 것과 같이 H₂O₂가 첨가되지 않은 경우에 pH 3 정도에서 침전생성이 종결되는 것에 비하여 H₂O₂를 첨가한 경우 식 (5)와 같이 Ti가 pH 3~9의 영역에서 Ti₂O₃(OH)₆⁴⁻ 이온으로 존재한다는 것과 잘 일치하는 결과이며, 침전반응은 pH 9 정도에서 종결된다.

이러한 NH₄OH의 첨가량에 따른 pH와 침전량의 변화는 NH₃ gas를 사용하는 경우에서도 유사하였으며 TiCl₄-H₂O₂ 혼합효과가 증대되어 생성된 gel 형태의 침전이 NH₄OH를 사용하는 경우보다 잘 용해함을 볼 수 있었다.

2. 침전생성물

다음은 먼저 본 연구를 수행하기에 앞서 NH₄OH를 침전제로 사용하여 BaTiO₃를 합성하는 경우 NH₄OH의 주입속도가 BaTiO₃의 합성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig.5(a)는 뷰렛을 이용하여 NH₄OH의 첨가속도를 약 0.05ml/min로 조절하여 첨가함으로써 생성된 침전물을 여과, 세척, 건조하고 600°C에서 소성하여 제조된 분말의 X-선 회절분석도이며 Fig.5(b)는 NH₄OH의 주입 속도를 약 0.2ml/min의 속도로 주입하여 생성된 침전물을 600°C에서 소성하여 제조된 분말의 X-선 회절분석도이다.

Fig.5에 나타난 바와 같이 NH₄OH의 주입 속도를 조

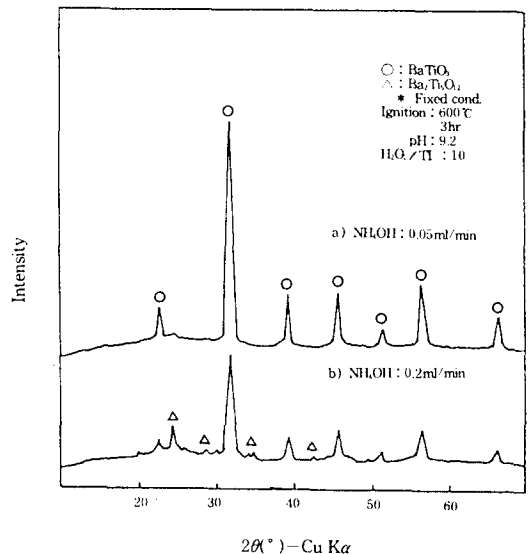


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder at various NH₄OH feed rate

절하여 매우 느리게 암모니아수를 적하한 경우에는 결정성이 좋은 BaTiO₃가 합성됨을 볼 수 있으나 NH₄OH의 주입 속도가 빠른 경우 혼상(多狀)이 생기며 이러한 이유로 인해 현재는 NH₄OH를 분무하는 방법이 이용되고 있으나 이 경우도 10시간 이상의 장시간이 요구되기 때문에 본 연구에서는 BaCl₂-TiCl₄-H₂O₂ system에 직접 기상의 NH₃ gas를 이용하여 BaTiO₃를 제조하고자 하였다.

3. 연속공정에의 적용

위의 결과에 따라 pH=9에 이르는 경우 BaTiO₃가 생성될 수 있으므로 pH=9의 조건은 BaTiO₃가 생성완료된 하나의 지시조건이 될 수 있다. 따라서 이러한 조건을 기준으로 연속공정에의 적용을 조사하고자 하였다.

Fig. 6은 기포탑반응기에서 연속공정을 위해 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow되는 반응물의 pH를 조사하고자 Ar gas flow rate 2.0 l/min, NH₃ gas flow rate 0.5 l/min의 조건하에 Feed flow rate를 1.16ml/sec, 1.33ml/sec, 1.67ml/sec, 2.33ml/sec로 변화시키며 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow되는 생성물의 pH를 조사한 것이다. Fig. 6에 도시된 바와 같이 pH 9.0

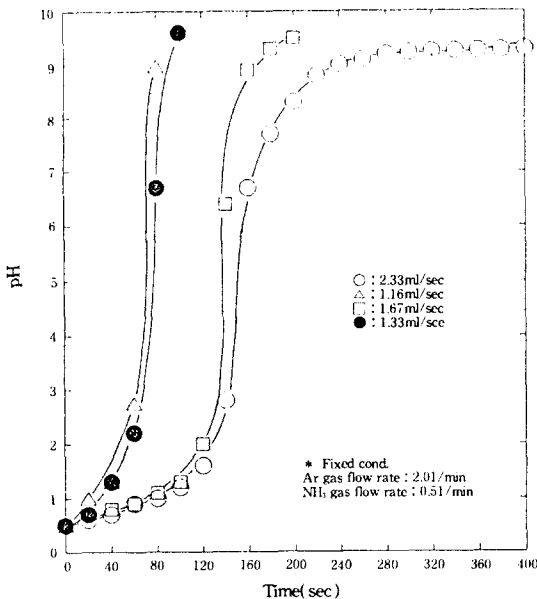
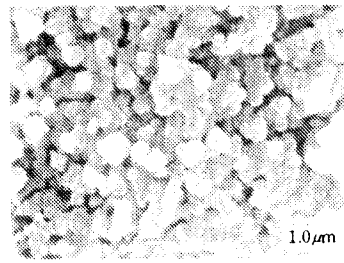


Fig. 6. Propitiation of overflow from the bubble colmun reaelor according to roaction time

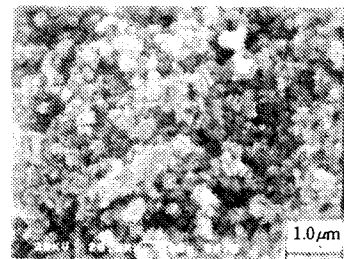
에 도달되는 시간은 Feed flow rate 2.33ml/sec 및 1.67ml/sec의 경우 약 2분 30초내지 3분이면 도달되지만, 그보다 유속이 훨씬 느린 1.33ml/sec 및 1.16ml/sec의 경우는 1분 20초면 이미 pH 9.0에 도달되어 원료분말의 합성반응은 완결됨을 볼 수 있다. Fig. 6에 도시된 바와 같이 유속이 지나치게 느린 경우 본 반응계에서는 침전제로 사용케되는 NH₃ gas가 반응계에서 과량으로 투입됨으로 인해 반응의 손실량이 많게 되어 경제적이지 못하기 때문에 Feed flow rate는 2.33ml/sec가 적절할 것으로 사료된다.

4. 전자 현미경 사진 분석

Fig. 7과 8은 이같은 연속공정의 결과 Feed flow rate=2.33ml/sec의 조건으로 pH=9에 도달한 시점에서 얻어진 Ba 및 Ti 함유 공침분말을 건조시킨 시료 및 이를 소성하여 얻어진 BaTiO₃분말들의 전자현미경 사진이며 나머지 사진은 기존공정인 NH₄OH를 사용하여 제조된 BaTiO₃의 건조 시료이며, 또 이를

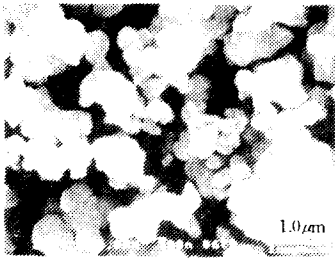


5N-NH₄OH, pH 9.2, 110°C, 20 hr Dry

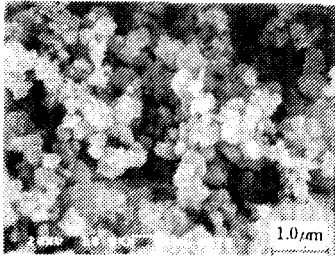


NH₃ gas flow rate : 0.5 l/min, pH 9.2, 110°C, 20 hr Dry

Fig. 7. Scanning electronic micrographs of the dried powders of synthesized BaTiO₃ by NH₄OH and gaseous NH₃



Reagent BaTiO₃(JASSEN)



5N-NH₄OH, pH 9.2, 600°C, 3 hr Ignition



0.5 l /min, pH 9.2, 600°C, 3 hr Ignition

Fig. 8. Scanning electronic micrographs of the calcined powders of synthesized BaTiO₃ by NH₄OH, gaseous NH₃ and reagent BaTiO₃.

소성하여 얻어진 분말과 시판용 시약 BaTiO₃ 로서 미세구조를 비교하기 위한 것이다.

먼저 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 두가지 공정에 의해서 제조된 건조분말의 경우 NH₃ gas를 사용하는 경우에서 훨씬 입경이 작았으며 더욱 균일한 상태임을 알 수 있었다.

그러므로 NH₃를 사용하는 경우 NH₄OH를 사용하는 경우보다 더욱 초미립의 입자를 얻을 수 있으며 이의 조절도 가능할 것이다. Fig. 8에서 볼 수 있는

바와같이 소성한 경우의 분말에서는 공히 0.2 μm 정도로 입경은 비슷하였으며 입도는 구형이었다. 또한 두가지 모두 건식 소성법에 의해 제조된 시판용 시약 BaTiO₃의 경우 보다는 입경이 매우 작았다.

V. 결 론

이상의 TiCl₄-BaCl₂-H₂O₂ system에 기포담반응기에서 직접 기상의 NH₃ gas를 침전제로 사용하는 BaTiO₃의 합성방법을 통해 BaTiO₃분말은 성공적으로 합성할 수 있었으며 이때 시료의 feed flow rate는 2.33ml/sec가 적절하며, 이로부터 제조된 BaTiO₃는 구형으로 particle size는 0.2 μm정도였으며, 이러한 사실은 기포담반응기에서 NH₃ gas를 침전제로 사용하여 연속공정으로 BaTiO₃가 충분히 제조될 수 있음을 보여주는 것이다. 따라서 이와같은 실험결과로부터 추후 이에대한 공침법공정을 체계적으로 조사하고자 한다.

참고 문헌

1. E. Wainer and A.N. Salomon, Titanium Alloy MFG. CO. ELECT. REP., 8 (1942); 9, 1943.
2. 小用建男 : 物性論 研究, 6, 1, 1947.
3. B.M. Wul and I.M. Goldman : Comptes Rendus, USSR, 46, 139, 1945.
4. A. Von Hippel et al : J. Ind. Eng. Chem, 28, 1097, 1946.
5. K.S. Mazdiyasn, R.T. Dolloff, and J.S. Smith II : J. Am. Ceram. Soc., 52, 10, 523, 1969.
6. W.S. Clabaugh et al : J. Research of the National Bureau of Standards, 56, 5, 2677, 1956.
7. Lee K.H. et al : J. Kor. Ceram. Soc., 21, 4, 323, 1984.
8. Hwang J.S. et al : J. Kor. Ceram. Soc., 21, 3, 278, 1984.
9. J. Mühlebach et al : Inorganic Chemistry, 9, 11, 2381, 1970.
10. Ketsuya Kudaka et al : Ceram. Bull., 60, 1236, 1981.