

나노 티탄산 바륨의 수계 성형을 위한 슬러리 특성연구

김상우 · 신용욱 · 이해원 · 손용배
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(1999년 3월 10일 접수)

Investigation of Slurry Properties for Aqueous Casting of Nano-Size Barium Titanate

Sang Woo Kim, Yong Wook Shin, Hae Weon Lee and Yong Bai Son
Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received March 10, 1999)

초 록

BaTiO₃ 분말의 수계성형을 위한 슬러리를 개발하기 위하여 BaTiO₃ 분말 수용액에 대한 분산 및 화학적 안정성을 연구하였다. 분말/물/PAA의 삼성분 시스템에서 분말에 대한 PAA의 화학적 흡착은 약산성 혹은 중성영역에서 잘 일어나지만 강산성영역에서는 일어나지 않았다. 수용액에서 Ba²⁺이온의 용출량은 강산성영역인 pH 2에서 크게 증가하였으며, PAA 첨가량이 일정량 이상으로 증가할 수록 Ba 용출량이 증가하였다. Ba 용출의 방지 및 슬러리의 안정성은 pH, 표면개질제 첨가량, 그리고 분말부피 등의 슬러리 조건의 제어를 통하여 최적화함으로써 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Stability and chemical durability for aqueous casting of BaTiO₃ slurry with polyacrylic acid(PAA) were studied. PAA was well chemisorbed on surface of BaTiO₃ powder at neutral pH but did not chemically adsorbed at low pH. The amount of Ba dissolution in aqueous BaTiO₃ slurry was abruptly increased at strong acid, pH 2 and also at high amount of PAA. Protection of Ba dissolution and stability of slurry could be obtained through the optimization of slurry conditions such as pH, amount of surfactant, and solid content.

Key words : Aqueous, BaTiO₃, PAA, Ba dissolution, PH

1. 서 론

환경오염에 따른 지구 온난화등 지구오염을 막기 위하여 세라믹 성형공정에서도 사용용매를 유계보다 오염도가 낮은 수계를 사용하는 추세로 바뀌어져 가고 있다. 초박 테이프 성형에서도 일부 세라믹 분말에 대하여 수계나 유계·수계의 혼합용매를 사용하여 테이프를 제조하고 있거나 연구중에 있다.¹⁻¹²⁾ MLCC(Multi Layer Chip) 용으로 사용되는 유전체 분말은 유전특성과 소결특성의 향상을 위하여 단일성분이 아니라 복합성분의 조성을 사용하고 있다. 유전체 분말의 구성성분 중에는 BaO, B₂O₃ 등 물에 용해되는 성분이 포함되어 있어 조성변화로 인한 유전특성변화 뿐만 아니라 수화 등의 반응을 일으켜 수계 테이프 성형을 어렵게 하고 있다. 특히 초박 테이프 성형을 위하여 나노 분말을 사용할 경우 분말의 비표면적이 크기 때문에 물에 대한 용해성이 더욱 증가하여 유전특성에 영향을 줄 수 있다. 비수계 테이프 성

형에서도 일괄등 혼합용매에 포함되어 있는 수분이나 공기중의 수분으로 인하여 원료분말이 용해하거나 수화 반응하여 테이프 성형에 사용되는 유기 결합제와 반응하거나 응집을 일으킬 수 있다.³⁾ 따라서 MLCC 유전체 분말에 대한 수계 혼합 테이프 성형을 위해서는 결합제 시스템을 구성하고 있는 구성성분, 물 그리고 분말과의 상호작용을 연구하는 것이 필요하다.

수계 결합제 시스템의 많은 개선과 진보에도 불구하고 수계 테이프 성형은 아직 제한적으로 상용화되고 있다. 수계 테이프 성형에서는 분말-용매-표면개질제-결합제의 슬러리 구성성분간의 화학적 작용이 고려되어야한다. 아크릴 에멀전의 경우 분말-용매-표면개질제를 혼합한 슬러리에 첨가하여도 제타전위를 변화시키지 않고 pH에 대하여 안정하기 때문에³⁾ 분말-용매간, 용매-표면개질제간, 표면개질제와 분말간의 화학적 작용이 매우 중요하다.^{13,14)} 특히 BaTiO₃ 분말은 물에서 해리될 수 있기 때문에 입자표면의 특성에 변화^{14,15)}를 줄 뿐아니라 조성변화로

BaTiO₃의 유전특성에도 영향을 줄 수 있다. 또한 유전특성을 향상시키기 위하여 사용되는 첨가제가 물에 용해되거나 해리되는 경우 용해된 무기물이 결합제, 표면개질제 등과 반응하여 착화물이나 덩어리를 만들어 테이프 결합을 약화시키거나 유전특성을 크게 감소시킬 수 있다. 상기한 문제점에도 불구하고 BaTiO₃ 분말의 수계 성형에서 이를 방지하기 위한 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 수계 성형을 위한 BaTiO₃ 분말-용매 표면개질제간의 상호작용을 알아보고, 물에 대한 BaTiO₃ 분말의 용출특성과 용출을 방지하기 위한 슬러리 특성에 대한 연구를 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 제타전위 측정

슬러리 제조를 위하여 사용된 원료는 분말로 나노 BaTiO₃ powder(Cabot사, BT-8, 60 nm, USA)와 표면개질제로 PAA(Polyacrylic Acid 65 wt% 수용액, Aldrich)를 사용하였다. BaTiO₃ 분말에 분산안정성을 알기 위하여 증류수에 분말을 넣고 pH를 2에서 10까지 변화하여 30~50 ppm이 되도록 희석한 용액을 초음파로 5분간 처리한 후 Zetameter를 사용하여 제타전위를 측정하였다.

2.2. 슬러리 제조 및 특성평가

표면개질제의 흡착량과 용해된 Ba 양을 측정하기 위한 슬러리는 먼저 증류수와 PAA를 분말에 대하여 0-1% 범위 내에서 조정하여 첨가하고, 슬러리에 BaTiO₃ 분말 부피를 5 및 10%가 되도록 분말양을 조절하여 혼합하였다. 혼합한 후 pH가 2-11이 되도록 HNO₃와 NH₄OH를 첨가하여 pH를 조절하고 12시간 동안 불밀하였다. 불밀이 끝난 슬러리는 점도계(Rotovisco RT-10, Haake사, 독일)를 사용하여 점도를 측정하였다.

상기방법으로 제조한 BaTiO₃ 슬러리에 대하여 등온흡착곡선과 수용액 중의 Ba²⁺ 이온의 용출특성을 알아보기 위하여 원심분리기(RC5C, Sorvall Instruments)를 이용하여 약 20,000 G에서 1시간 동안 원심분리하여 얻은 여액과 BaTiO₃ 침강물을 분리한 뒤 여액을 취하였다. 분리한 여액을 ICP로 여액 속에 용해되어있는 Ba의 양을 정량분석하였으며, 여액에 용해되어 있는 고분자의 추출물로부터 BaTiO₃ 분말에 대한 PAA의 흡착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수용액에서 BaTiO₃ 분말의 안정화

수용액에서 BaTiO₃ 분말에 분산안정성을 부여하기 위

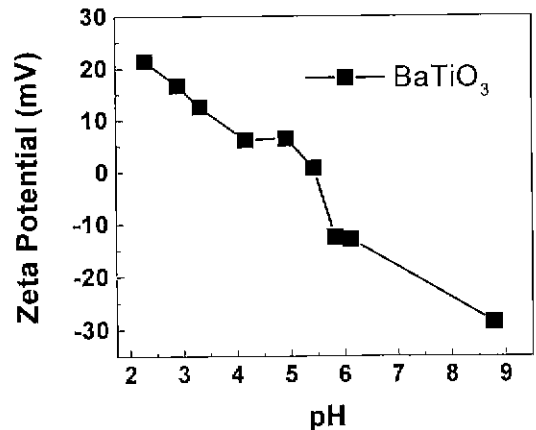


Fig. 1. Zeta potential as a function of pH for BaTiO₃ powder.

하여 먼저 정전안정화를 하였다. Fig. 1은 수용액에서 pH에 따른 나노 BaTiO₃ 분말의 제타전위 변화를 보인 것이다. BaTiO₃ 분말의 등전점은 pH가 5.5일 때였다. 화학양론적인 조성을 가진 순수한 BaTiO₃ 분말은 등전점 pH가 8일 때로 알려져 있으나 Ba/Ti 조성비에 따라 등전점이 달라진다. Ba 과잉영역에서 등전점은 8-8.5까지의 범위로 변화하는 값을 갖는다. BaTiO₃ 분말이 약간의 Ba 과잉조성에 해당함에도 불구하고 등전점이 5.5를 나타내는 것은 BaTiO₃ 분말표면의 Ba 이온이 수용액 중에 용출되었을 가능성을 시사해 주고 있다. pH 9 이상의 염기성 영역에서 제타전위가 30 mV의 높은 값을 가지지만 pH 2.3의 강산성 영역에서 제타전위 값이 약 20 mV의 낮은 값을 나타내고 있어 pH에 따라 Ba²⁺ 이온의 용출정도가 달라질 수 있음을 보여준다. pH가 높은 영역에서 제타전위가 -값을 가지는 것은 염기성영역에서 시간이 짧을 때 Ba²⁺ 이온의 용출량이 많지 않음을 예상할 수 있다. 또한 pH가 높을 때 보다 pH가 낮은 산성영역에서 제타전위가 낮은 값을 갖기 때문에 정전안정화에 의해 나노 BaTiO₃ 분말의 분산특성을 향상하기 어려울 수 있다.

BaTiO₃ 분말의 분산특성을 개선하기 위하여 전해질 고분자인 PAA를 사용하여 정전 및 입체안정화를 유도하였다. Fig. 2는 분말부피가 10%일 때 pH를 따로 변화시키지 않고 PAA의 첨가량만 변화하였을 때 흡착량의 변화를 보인 것이다. 포화흡착량은 PAA 첨가량이 0.5 무게%일 때 약 3.0 mg/g이었다. Fig 3은 PAA함량을 0~1 무게%까지 변화하였을 때 전단속도에 따른 점도변화를 보인 그림이다. PAA가 포화흡착되는 0.3 무게%까지 계속적인 점도감소를 보이며 0.5%까지 점도변화가 없다가 1%로 증가하면 오히려 점도가 증가하여, 0.3~0.5%에서 포화흡착되었음을 알 수 있다. PAA 첨가량이

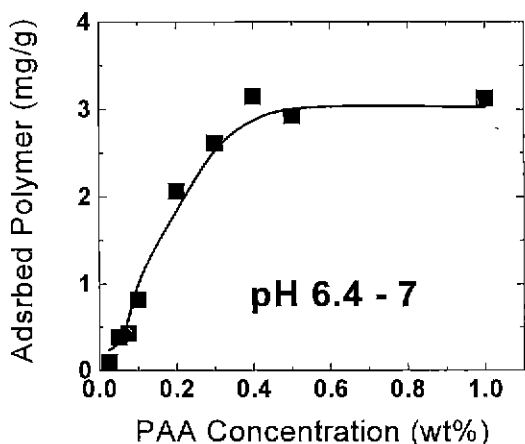


Fig. 2. Amount of adsorbed polymer as a function of PAA concentration in 10 vol% BaTiO₃ aqueous slurry at neutral pH.

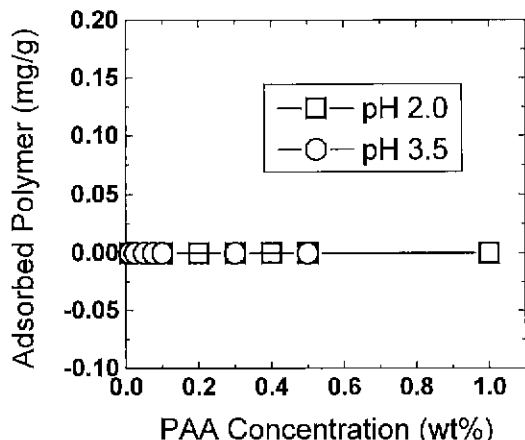


Fig. 4. Amount of adsorbed polymer as a function of PAA concentration in 10 vol% BaTiO₃ aqueous slurry at neutral pH.

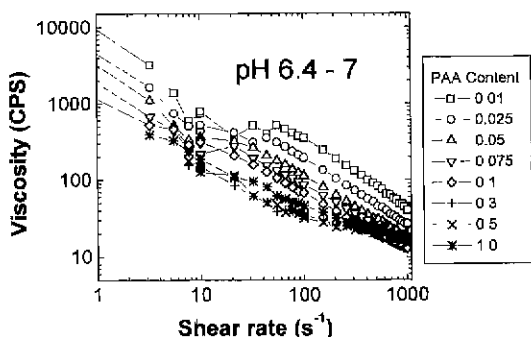


Fig. 3. Viscosity as a function of PAA concentration in 10 vol% BaTiO₃ aqueous slurry at neutral pH

0.1 무게% 이하로 낮을 때는 전단속도에 따라 점도가 감소하는 shear thinning을 보이나 점도가 가장 낮은 0.3~0.5 무게%에서 전단속도가 600 s⁻¹ 이상에서 점도가 더 이상 감소를 보이지 않는다. 높은 전단속도에서 shear thickening이 일어나기 시작하는 것은 강한 전단에 의하여 분말과 표면계질제의 분리가 일어나기 때문이다. 이 같은 분리현상은 분말과 표면계질제와의 화학적 친화력과 관계된다.

Fig. 4 및 5는 PAA의 입체안정화와 더불어 정전안정화 함을 통해 분말의 분산성을 높이기 위하여 pH를 산성영역인 2 및 3.5로 하여 각각 등온흡착곡선과 점도변화를 보인 것이다. Fig. 4의 PAA 함량에 따른 화학적 흡착량은 pH 2 및 3.5에서 모두 0이었다. Chen 등^[3]에 의하면 BaTiO₃ 분말에 대한 PAA의 흡착은 pH가 낮은 강산성영역에서 가장 큰 것으로 보고하고 있다. 이같은 경향과는 달리 Fig. 4에서 pH 2 및 3.5의 강산성에서

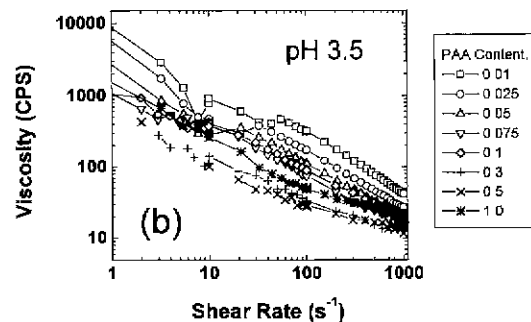
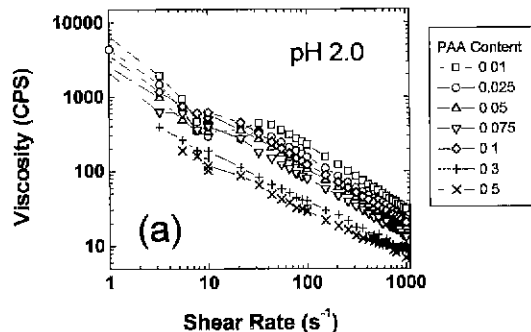


Fig. 5. Viscosity as a function of shear rate with PAA concentration in 10 vol% BaTiO₃ aqueous slurry at (a) pH 2.0 and (b) pH 3.5.

PAA의 흡착량이 모두 0의 값을 갖는 것은 Ba²⁺ 이온의 해리 가능성을 보여준다.

Fig. 5는 pH 2 및 3.5에서 PAA 함량을 변화하였을 때 전단속도에 따른 점도변화를 보인 것이다. pH 2 및 3.5에서 점도는 PAA 함량에 따라 점도가 감소하며, 두 조건 모두 0.3~0.5 무게%에서 가장 낮은 점도를 보인다.

두 조건 모두 전단응력이 600 s^{-1} 이상에서 PAA 첨가량이 0.1 무게% 이하로 낮을 때는 전단속도에 따라 점도가 감소하는 shear thinning을 보이나, 점도가 가장 낮은 0.3~0.5 무게%에서 전단속도가 600 s^{-1} 이상에서 점도가 더 이상 감소를 보이지 않는다. pH 2 및 3에서 BaTiO_3 분말에 대한 PAA 흡착량이 없음에도 불구하고 Fig. 5가 Fig. 3의 중성 pH의 경우와 같이 PAA 함량이 증가함에 따라 점도가 감소하는 특성을 보이는 것은 강산성영역에서 분말표면에 PAA가 흡착되지 않는 것이 아니라 Ba 해리로 인해 분말과의 결합력이 약해짐에 기인한 가능성을 보여준다.

Fig. 6 및 7은 pH를 10.8로 일정하게 조절하여 PAA의 등온흡착특성과 점도변화를 살펴본 것이다. Fig. 6의 PAA 함량에 따른 흡착량은 PAA가 0.5%에서 포화흡착

되며, 이 때 포화흡착량은 약 2.3 mg/g 이다. pH 6.4~7의 중성영역인 Fig 4에서 보다 포화흡착량이 작은 것은 PAA 흡착이 pH에 따라 달리짐을 보여준다. Fig. 7의 점도변화는 PAA 함량이 0.15 %까지 증가하면 점도가 감소하며, 그 이상에서는 점도감소가 없다. pH 10.8에서도 0.15%까지는 전단속도가 1100 s^{-1} 까지 증가하여도 점도 감소를 보이나, PAA가 더욱 증가하면 600 s^{-1} 이상에서 점도가 더 이상 감소하지 않는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8은 분말함량 10 부피%에서 pH에 따른 분말의 비표면적당 PAA의 포화흡착량을 보인 것이다. 포화흡착량은 약산성영역에서 가장 크고 강산성영역에서는 흡착되지 않고 있어 PAA의 흡착량은 pH에 크게 의존함을 볼 수 있다. Fig. 9는 포화흡착이 일어나는 PAA 첨가량

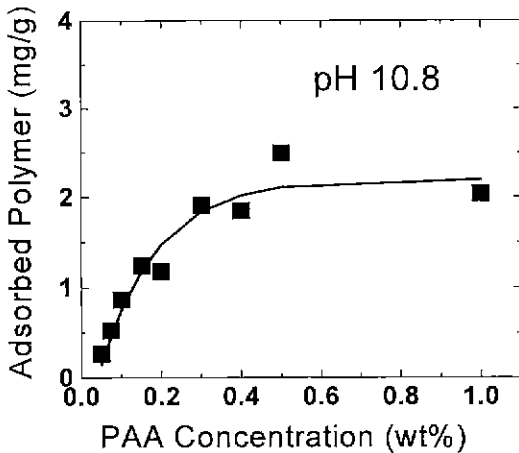


Fig. 6. Amount of adsorbed polymer as a function of PAA concentration in 10 vol% BaTiO_3 aqueous slurry at pH 10.8.

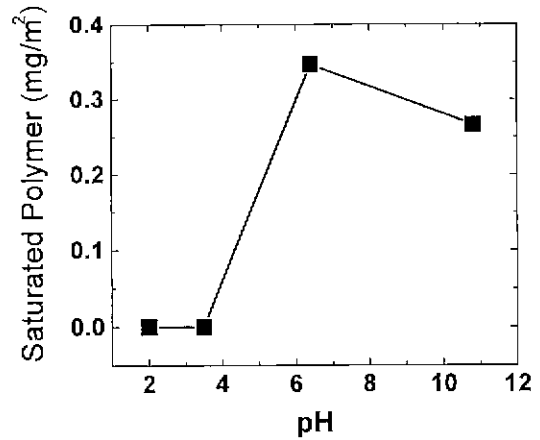


Fig. 8. Equilibrium concentration of PAA per surface area as a function of pH in 10 vol% BaTiO_3 aqueous slurry.

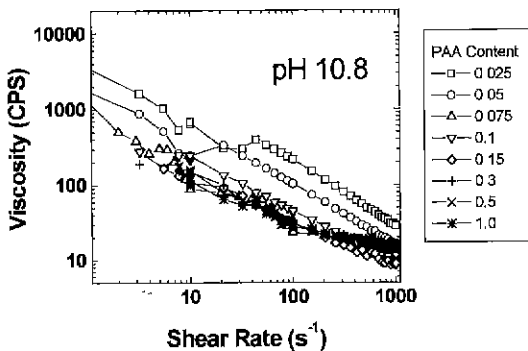


Fig. 7. Viscosity as a function of shear rate with PAA concentration in 10 vol% BaTiO_3 aqueous slurry at pH 10.8.

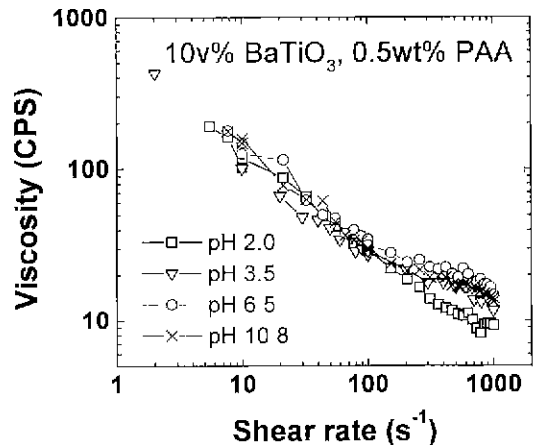


Fig. 9. Viscosity as a function of shear rate with pH in 10 vol% BaTiO_3 aqueous slurry added 0.5 wt% PAA.

0.5%에서 pH를 변화하였을 때 전단속도에 따른 점도변화를 보인 것이다. 점도는 pH에 따라 거의 변화가 없이 같은 값을 가지며 전단속도에 따른 점도특성도 거의 유사한 경향을 보이고 있어, 무기전해질의 첨가에 의한 점전안정화 효과는 거의 없다. 강산성의 슬러리에서도 점도가 매우 낮은 값을 보인 것은 PAA가 분말에 흡착이 되어 분산안정화가 일어났음을 보여준다. 그럼에도 불구하고 등온흡착결과에서 강산성 영역에서 분말에 대한 PAA의 흡착량이 없는 것은 PAA가 강산성에서 분말과 화학적 친화성이 없거나 분말의 해리가 일어났을 가능성을 나타낸다. Chen 등¹⁹⁾이 보고한 바와 같이 PAA의 흡착이 강산성에서 오히려 잘 일어나므로, 전자의 가능성보다는 분말성분의 해리에 의한 가능성이 높다.

3.2. pH 및 PAA 함량이 Ba²⁺ 이온의 용출에 미치는 영향

Fig. 10은 분말부피 5% 수용액 슬러리에서 pH를 변화하였을 때 PAA 함량에 따른 Ba 이온의 용출량을 보인 것이다. pH 6.4~7 및 10.8일 때 Ba 용출량은 거의 같지만 pH가 2일 때는 Ba 용출량이 크게 증가한다. 또한 pH의 모든 조건에서 PAA가 증가하면 Ba 용출량이 증가함을 보인다.

Fig. 11은 분말부피 10% 수용액 슬러리에서 pH를 변화하였을 때 PAA 함량에 따른 Ba²⁺ 이온의 용출량을 보인 것이다. pH 2에서 Ba 용출이 가장 크며 pH 3.5로 증가하면 Ba 용출이 크게 감소하며 pH 10.8에서 Ba 용출이 가장 적다. pH 2에서 PAA가 0.01%에서 0.025%로 증가되면 Ba 용출이 감소되며 0.05%부터는 증가한다. pH 3.5에서는 PAA가 0.05%에서 Ba 용출이 가장 적었으며, pH 6.5~7 및 10.8에서는 PAA가 실험범위인

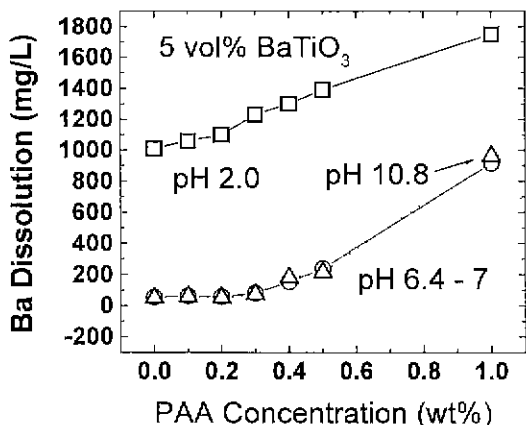


Fig. 10. Ba dissolution as a function of PAA concentration with pH in 5 vol% BaTiO₃ aqueous slurry.

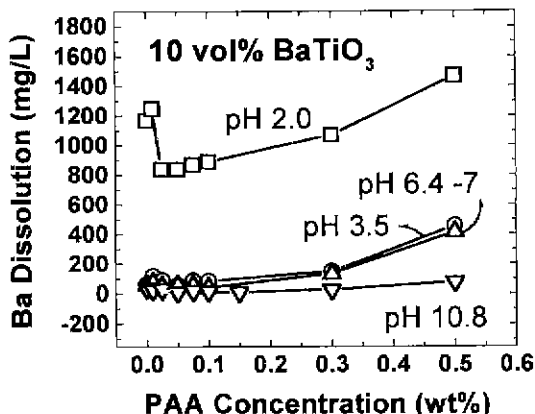


Fig. 11. Ba dissolution as a function of PAA concentration with pH in 10 vol% BaTiO₃ aqueous slurry

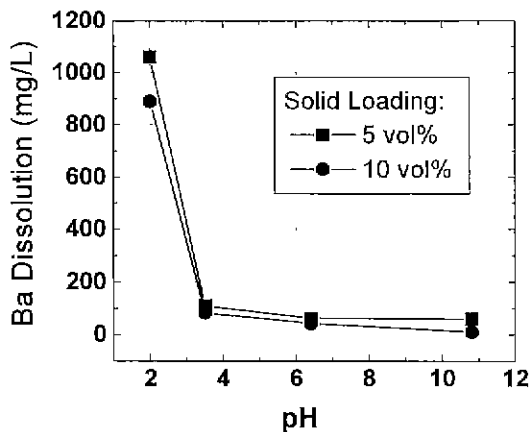


Fig. 12. Ba dissolution as a function of pH with solid loading in 0.1 wt% concentration of PAA.

0.1~0.15%에서 Ba 용출이 가장 적었다. 특히 pH가 10.8일 때 Ba 해리량이 11.2 mg/L로 가장 적었다. 이것은 PAA 첨가량이 작을 때는 Ba 용출이 억제되지만 일정량 이상으로 PAA가 증가하는 경우에는 오히려 Ba 용출을 촉진시킴을 보여주고 있다. pH가 10.8일 때 PAA가 0.3% 이상 첨가되면 Ba 용출량이 크게 증가하는 것은 PAA가 오히려 Ba²⁺ 이온의 용출을 촉진시킴을 의미한다.

Fig. 12는 PAA 첨가량이 0.1%이고 분말부피가 각각 5% 및 10%인 수계 슬러리에서 pH에 따른 Ba 용출량 변화를 보인 것이다. 가장 작은 Ba 용출량을 보이는 PAA 첨가량이 0.1%인 슬러리에서 pH에 따른 Ba 용출량은 분말함량이 높음에 따라 감소함을 보여준다. pH가 낮은 강산에서 분말함량이 높아지면 Ba 용출량이 감소하지만 여전히 높은 값을 보이고 있다. 결과적으로 등온

흡착실험에서 강산성에서 PAA 흡착량이 없는 것은 Ba 용출이 매우 크기 때문에 원심분리후에 PAA가 분말표면에 결합되어 있지 못하고 여액으로 모두 방출됨에 따른 것임을 알 수 있다.

결 론

BaTiO₃ 분말의 수계성형을 위한 슬러리를 개발하기 위하여 분말-용매-표면개질제의 삼성분 시스템에 대하여 BaTiO₃ 분말의 수용액에 대한 분산 및 화학적 안정성을 평가하였다. 표면개질제인 PAA의 분말에 대한 화학적 흡착은 산성영역에서 보다 약산성 혹은 중성영역에서 가장 활발히 일어났다. 수용액에서 Ba²⁺ 이온의 용출은 강산성인 영역에서 크게 일어났으며, pH가 증가할수록 적게 일어나 염기성영역에서 가장 적게 일어났다. PAA 첨가량이 포화흡착량 보다 크게 증가할수록 Ba 용출량이 증가하였다. Ba 용출을 막기 위한 슬러리 용액의 최적조건은 pH가 10.8이고 PAA가 0.15%일 때이었다. Ba 용출을 막기 위하여 pH, PAA, 분말함량 등의 슬러리 제조조건을 최적화함으로 제어할 수 있었다.

REFERENCES

1. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology, Part II-Binders and Plasticizers," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(11), 1647-157 (1992).
2. A. Kristofferson and E. Calstrom "Tape Casting of Alumina in Water with an Acrylic Latex Binder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 289-229 (1997).
3. C. Pagnoux, T. Chartier, M. F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira and J. F. Baumard, "Aqueous Suspensions for Tape-casting Based on Acrylic Binders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 241-247 (1997).
4. P. Nahass, W. E. Rhine, R. L. Pober and H. K. Bowen, "A Comparison of Aqueous and Non-Aqueous Slurries for Tape-Casting, and Dimensional Stability in Green Tapes"; pp. 355-64 in *Ceramic Transactions, Vol. 15, Materials and Processes for Microelectronic Systems*, Edited by K. M. Nair, R. Pohanka and R. C. Buchanan, American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
5. R. E. Becker and W. R. Cannon, "Source of Water and Its Effect on Tape Casting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1312-1317 (1990).
6. N. R. Gurak, P. L. Josty and R. J. Thompson, "Properties and Uses of Synthetic Emulsion Polymers as Binders in Advanced Ceramics Processing," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(10), 1495-1497 (1987).
7. X. Tang S. A. Ibbitson and A. T. Donato, "Acrylic Emulsion Binder for Tape Casting"; pp. 157-164 in *Ceramic Transactions, Vol. 62, Science, Technology, and Commercialization of Powder Synthesis and Shape Forming Processes*, Edited by J. J. Kingsley, Christopher H. Schilling, James H. Adair, American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1995.
8. B.-H. Ryu, M. Takahashi and S. Suzuki, "Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 643-648 (1993).
9. K. Nagata, "Effect of Functionalities of Binders on Rheological Behavior of Alumina Suspensions and Properties of Green Sheets," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(8), 845-849 (1993).
10. J. E. Schuetz, I. A. Khoury, R. Chiara, "Water-Based Binder for Tape Casting," *Ceram. Industry*, 42-44 (1987).
11. N. Ushifusa and M. J. Cima, "Aqueous Processing of Mullite-Containing Green Sheets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2443-2447 (1991).
12. C. W. Nies and G. L. Messing, "Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 301-304 (1984).
13. Z. C. Chen, T. A. Ring and J. Lemaitre, "Stabilization and Processing of Aqueous BaTiO₃ Suspension with Polyacrylic Acid," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3201-3208 (1992).
14. J. Cesarano III and I. A. Aksay, "Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1062-1067 (1988).
15. Z.-C. Chen, T. A. Ring and J. Lemaitre, "Stabilization of Aqueous BaTiO₃ Suspension with Polyacrylic Acid"; pp. 257-60 in *Ceramic Transactions, Vol. IV, Ceramic Powder Science III*, Edited by Gary L. Messing, Shin-ichi Hirano, Hans Hausner, American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1993.