

수크로스 함유 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의한 미세 Ba-Nd-Ti-O 분말 합성

고유나 · 정대수 · 구혜영 · 강윤찬[†]
건국대학교 화학공학과

Synthesis of Fine Ba-Nd-Ti-O Powders by Spray Pyrolysis from Spray Solution with Sucrose

You Na Ko, Dae Soo Jung, Hye Young Koo and Yun Chan Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(2009년 12월 31일 접수 : 2010년 2월 26일 최종수정 : 2010년 3월 8일 채택)

Abstract Nano-sized BaNd₂Ti₅O₁₄ powders were prepared by the spray pyrolysis process. Sucrose used as the organic additive enabled the formation of nano-sized BaNd₂Ti₅O₁₄ powders. The powders prepared from the spray solution without sucrose had a spherical shape, dense structure and micron size before and after calcination. However, the precursor powders prepared from the spray solution with sucrose had a large size, and hollow and porous morphology. The precursor powders had an amorphous crystal structure because of the short residence time of the powders inside the hot wall reactor. The complete decomposition of sucrose did not occur inside the hot wall reactor. Therefore, the precursor powders obtained from the spray solution with sucrose of 0.5 M had a carbon content of 39.2wt.%. The powders obtained from the spray solution with sucrose of 0.5 M had a slightly aggregated structure of nano-sized primary powders of BaNd₂Ti₅O₁₄ crystalline phase after calcination at 1000°C. The calcined powders turned into nano-sized BaNd₂Ti₅O₁₄ powders after milling. The mean size of the BaNd₂Ti₅O₁₄ powders was 125 nm.

Key words spray pyrolysis, dielectric materials, nano powder.

1. 서 론

BaNd₂Ti₅O₁₄ (BNT) 분말은 높은 유전상수와 저 유전손실 특성 때문에 마이크로파 유전체로서 잘 알려져 있다.¹⁻⁴⁾ BNT 분말은 주로 소결체 형태로 사용이 되는데 소결 온도가 1300°C 이상으로 높은 문제점을 가지고 있다. 이러한 높은 소결 온도의 문제점을 해결하기 위해 저온 소성이 가능한 유리 분말들이 많이 적용되었다.⁵⁻⁹⁾ BNT 분말의 소결 온도를 낮추는 또 하나의 방법은 분말의 평균 입도를 줄이는 것이다. 일반적으로 세라믹 분말들은 입도가 감소할수록 소결 온도가 낮아지기 때문에 나노 분말 소재에 대한 연구가 활발하다.

산화물 계열의 유전체 나노 분말 합성에 있어서는 액상 공정이 많이 활용된다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 최근에는 결정성이 우수하면서도 비 응집성의 나노 유전체 분말들을 합성하기 위해 기상 공정이 활발히 연구되고 있다.^{16,17)} 미세한 액

적을 활용하는 분무열분해 공정은 기상 공정으로서 최근에 나노 분말 합성에 많이 연구되고 있다. 분무열분해 공정에서 일반적으로 활용되는 초음파 액적 발생장치는 수 마이크로 크기의 액적들을 발생시키기 때문에 하나의 액적으로부터 세라믹 분말이 합성되는 공정에 의해서는 나노 크기의 BNT 분말 합성에 어려움이 따른다.¹⁸⁾ 따라서 분무열분해 공정하에서 분무용액에 유기물을 첨가하는 방법에 의해 나노 세라믹 분말들을 합성하는 연구가 이루어졌다.^{16,19)}

본 연구에서는 수크로스를 함유하는 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 탄소 성분들을 함유하는 다공성의 전구체 분말들을 합성하였다. 이들 전구체 분말들을 고온에서 소성하여 나노 BNT 분말들을 합성하고, 소성 온도에 따른 분말들의 형태 및 결정 구조 등의 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

초음파분무열분해 공정에 의해 BaNd₂Ti₅O₁₄ 조성을 가

[†]Corresponding author
E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr (Y. C. Kang)

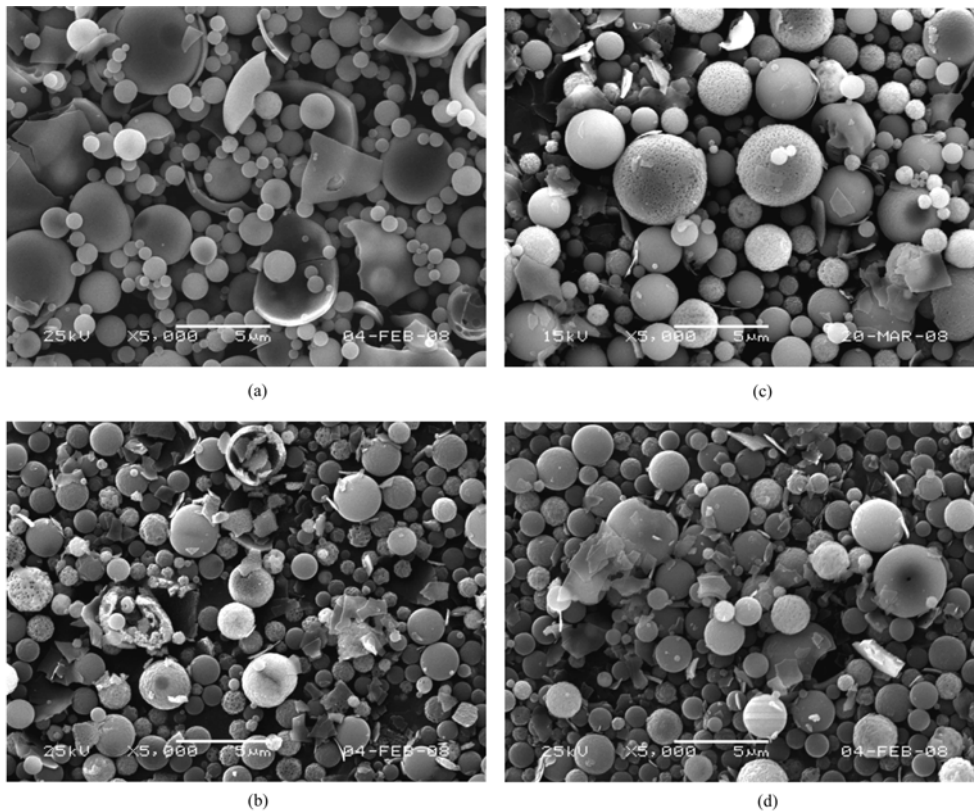


Fig. 1. SEM images of the precursor powders obtained from spray solutions with various concentrations of sucrose (a) 0.1 M Sucrose, (b) 0.3 M Sucrose, (c) 0.5 M Sucrose and (d) 0.7 M Sucrose.

지는 전구체 분말들을 합성하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 공기를 사용하였으며, 유량은 40 Lmin^{-1} 으로 고정시켰다. 반응부는 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900°C 로 고정시켰다. 분말들의 고온 반응기내에서의 체류시간은 0.4초였다. 분무 용액은 증류수에 BNT를 구성하는 성분들인 바륨, 네오디뮴 및 티타늄의 원료로서 바륨 탄산염, 네오디뮴 질산염, 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (TTIP)을 용해시켜 제조하였다. 금속 성분들의 총 농도는 0.2 M로 일정하게 유지시켰다. 유기 첨가물로 사용된 수크로스의 분무용액 내의 농도는 0.1에서 0.7 M까지 변화시켰다. 소량의 질산을 첨가하여 수화된 티타늄 화합물을 해교시켜 안정한 분무 용액을 제조하였다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 반응기 온도 600 에서 1200°C 사이에서 4시간 동안 후열처리 과정을 거쳤다.

분말들의 결정 구조 및 형태는 X선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-RB) 및 주사전자현미경 (SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였다. 전구체 분말들의 분해 특성은 열중량분석기/시차주사열량계 (TG-DSC, Netzsch, STA409C)를 이용하여 40 에서 1000°C 온도범위에서 분당 10°C 의 승온 속도로 측정하였다. 또한 에너지 분산 X선 분광기 (EDS) 를 통해 BNT 분말들의 조성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에 의해 분무용액에 첨가된 수크로스의 농도 변화에 따라 합성된 전구체 분말들의 전자현미경 사진이 Fig. 1에 나타나있다. 분무열분해 공정에 의해 유기물이 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 BNT 전구체 분말들은 구형의 형태를 가지면서 치밀한 내부 구조를 가졌다.¹⁸⁾ 분무열분해 공정에 의해 합성되는 분말들의 형태 특성은 분말의 조성에 많은 영향을 받는다. 일반적으로 산화물을 구성하는 질산염 성분들의 수용액으로부터 합성된 분말들은 운반기체 유량이 큰 제조 조건에서 액적의 건조 단계에서부터 속이 빈 형태를 가지게 된다. 반면에 금속 알콕사이드를 원료로 사용하여 수화

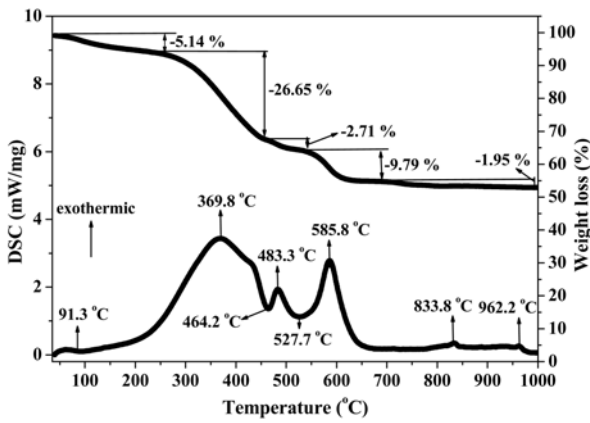


Fig. 2. TG/DSC curves of the precursor powders prepared by spray pyrolysis.

와 산을 이용한 해교 단계를 거쳐 얻어진 분무용액을 사용하여 합성되는 티타네이트, 알루미늄네이트 및 실리케이트계 분말들은 매우 치밀한 내부 구조를 가지는 특성을 가진다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 BNT 전구체 분말들도 매우 치밀한 내부 구조를 가진다. 반면에 수크로스를 첨가한 분무용액으로부터 합성된 BNT 전구체 분말들은 Fig. 1의 전자현미경 사진들에서 나타난 것과 같이 속이 빈 형태를 가지고 있다. 탄소를 12개 함유하는 분자량이 큰 수크로스가 분해되면서 다량의 가

스들이 방출되고 이러한 가스들에 의해 전구체 분말들이 합성 단계에서 팽창하게 된다. Fig. 1(c) 에 나타난 전자현미경 사진에서 분말들의 표면에 분해된 가스들의 분출에 의한 기공들이 관찰되고, 깨어진 분말들의 형태로부터 수크로스가 전구체 분말의 형태에 미치는 영향을 알 수 있다.

Fig. 2 는 분무용액에 첨가된 수크로스의 농도가 0.5 M 일 때 합성된 전구체 분말들의 TG/DSC 그래프들을 나타낸다. TG 그래프에서 전구체 분말들은 흡착된 물의 증발에 의해 200°C 이내에서 5.1%의 무게 감소를 보인다. 온도가 200에서 700°C 사이에서는 단계별로 총 39.2%의 무게 감소를 보이는데, 이것은 전구체 분말 내부에 미분해로 남아있는 수크로스 및 탄소 성분들이 분해되면서 발생하는 무게 감소이다. DSC 커브에서 200에서 700°C 사이에서 보여주는 강한 발열피크들은 미분해 수크로스 및 탄소 성분들의 분해에 의한 것임을 나타낸다. 분무열분해 공정에서 분말들의 반응기내 체류시간은 0.4초로 매우 짧다. 따라서 수크로스가 이산화탄소와 물로의 완전한 분해가 일어나지 않고, 탄소 성분으로 전구체 분말 내부에 존재하게 된다. DSC 커브에서 838 및 962°C에서 보여주는 약한 발열피크들은 분말들의 결정화가 일어나기 때문에 나타나는 피크들이다.

분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 순수

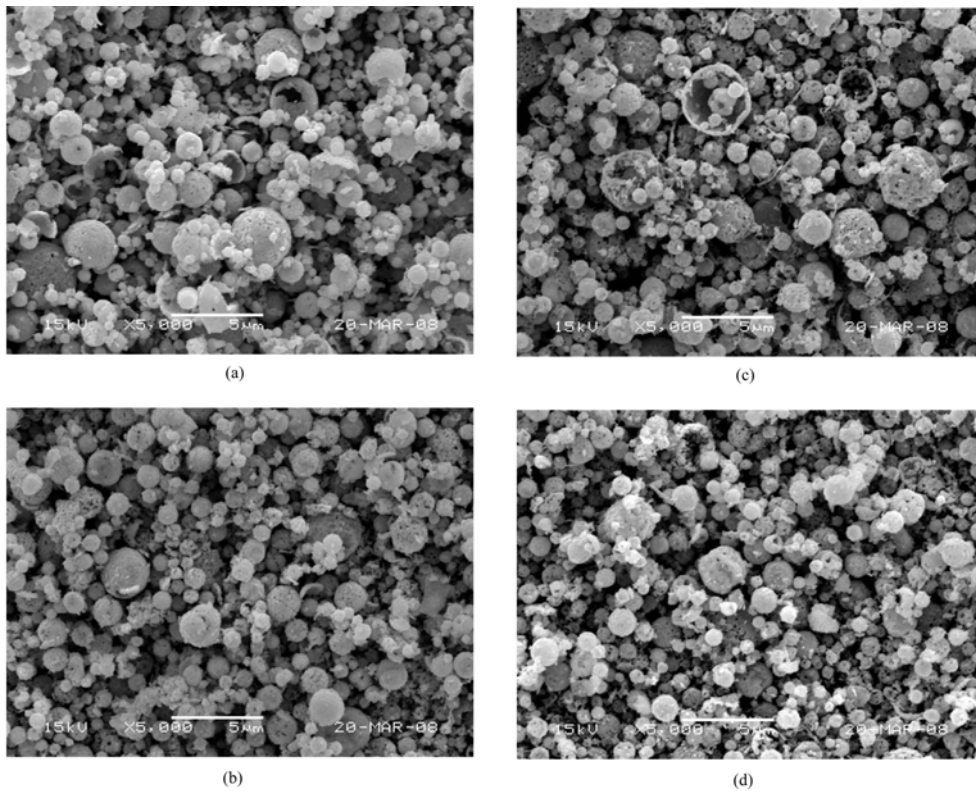


Fig. 3. SEM images of the BNT powders calcined at 1000°C (a) 0.1 M Sucrose, (b) 0.3 M Sucrose, (c) 0.5 M Sucrose and (d) 0.7 M Sucrose.

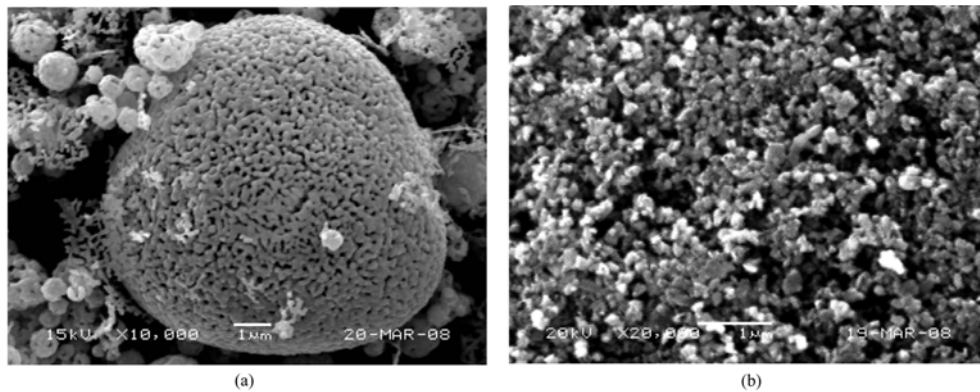


Fig. 4. SEM images of the BNT powders before (a) and after (b) milling process.

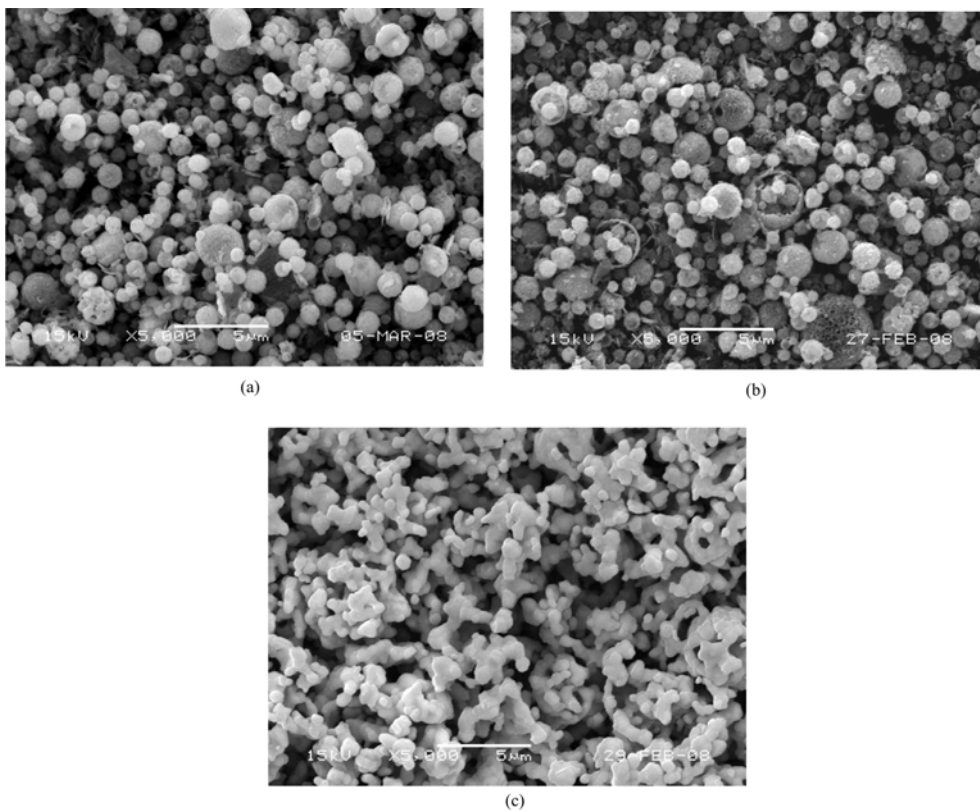


Fig. 5. SEM images of the BNT powders calcined at various temperatures (a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1200°C.

한 BNT 상을 얻기 위해 공기 분위기의 박스형 전기로에서 1000°C에서 4시간 후열처리 하였다. Fig. 3은 분무용액에 첨가된 수크로스의 양에 따라 후 열처리 후에 얻어진 분말들의 전자현미경 사진들을 나타낸다. 수크로스의 첨가량에 무관하게 후열처리 후에도 전구체 분말들의 구형의 형상을 유지되었다. 반면에 전구체 분말 내부에 존재했던 탄소 성분들이 연소에 의해 제거되고, 결정 성장에 의한 일차 입자들의 크기 증가로 인해 구형 형상을 유지하는 분말들의 다공성은 증가하였다. 분쇄에 의한 나노 크기의 BNT 분말 합성에 있어서 수크로스의

첨가 농도가 0.5 M일 때 합성된 분말들이 분쇄 특성이 가장 우수하였다. Fig. 4는 분무용액에 첨가된 수크로스의 농도가 0.5 M일 때 후열처리 후에 얻어진 분말들의 분쇄 전과 후의 고배율 전자현미경 사진들이다. 분쇄 전의 분말들은 구형의 형상을 유지하는 반면에 수백 나노미터 크기의 일차 입자들이 약하게 응집되어 있는 속이 빈 구조를 가지고 있다. 따라서 밀링기를 활용한 간단한 분쇄 과정에 의해서도 구형의 형상이 사라지고 수백 나노미터 크기의 분말들로 전환되었다. 분쇄 과정을 거친 BNT 분말들의 평균 크기는 125 nm였다.

Fig. 5 및 6은 분무용액에 첨가된 수크로스의 농도가 0.5 M 일 때 소성 온도에 따라 합성된 분말들의 전자현미경 사진들 및 XRD 패턴들을 나타낸다. Fig. 3 과 5에서 소성 온도가 1000°C 이하에서는 소성 과정 후에도 분말들이 구형의 형상을 유지하고 있다. 반면에 소성온도 1200°C 에서 얻어진 분말들은 구형 형상이 사라지고, 마이크로 크기의 일차 입자들이 응집된 형태를 가지고 있다. 분말들의 XRD 패턴 분석에서 600°C의 소성 온도에서 얻어진 분말들은 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들과 같이 무정형의 특성을 나타냈다. 800°C의 소성 온도에서 얻어진 분말들은 $Nd_2Ti_3O_{8.7}$ 의 결정 구조를 가졌다. 반면에 소성온도 1000°C 에서 얻어진 분말들은 순수한 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 결정 구조를 가졌다. 분무열분해 공정에서는 액적의 건조 및 분해 단계에서 바륨, 네오디뮴 및 티타늄 성분들이 균일하게 혼합이 이루어진다. 따라서 일반적인 고상법에 의해서는 1200°C 이상에서 순수한 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 결정 구조를 가지는 분말들이 합성이 되는 반면에 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 1000°C의 낮은 소성 온도에서도 순수할 결정 구조를 가졌다. Fig. 7은 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 분말들의 EDS 스펙트럼을 나타내며, 스펙트럼으로부터 구한 분말들의 조성은 Table 1에 나타내었다. 1000°C 에서 소성 과정을

Table 1. Composition of the BNT powders calcined at 1000°C.

Element	Atomic (%)	Theoretical ratio
Ba	11.73	10
Nd	24.71	20
Ti	63.56	50
Ba/Nd/Ti	0.95 / 2 / 5.14	1 / 2 / 5

거친 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 분말들은 분무용액에 첨가된 바륨, 네오디뮴 및 티타늄 성분들의 비율이 잘 유지되었다.

4. 결 론

분무용액에 첨가되는 수크로스가 분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말 및 소성 과정을 거쳐 얻어지는 $BaNd_2Ti_5O_{14}$ 분말들의 형태 및 결정 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 수크로스는 분해 시에 다량의 가스를 방출하고 분무열분해 공정의 짧은 체류시간으로 인해 미분해에 의해 전구체 내부에 탄소 형태로 잔류하게 된다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 속이 빈 다공성 구조를 가진다. 이러한 전구체 분말들은 고온의 소성 단계에서 나노 크기의 일차 입자들이 약하게 응집된 형태의 BNT 분말로 전환이 일어나기 때문에 간단한 분쇄 과정을 거쳐 나노 BNT 분말들이 합성되었다.

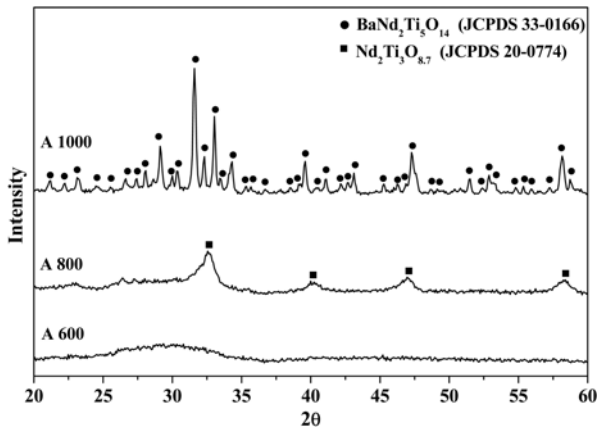


Fig. 6. XRD patterns of the BNT powders calcined at various temperatures.

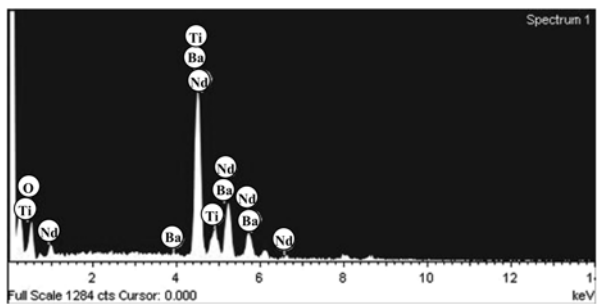


Fig. 7. EDS spectrum of the BNT powders calcined 1000°C.

참 고 문 헌

1. A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu and G. Stoica, *Mater. Sci. Eng. B*, **109**, 183 (2004).
2. R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, M. T. Sebastian and P. Mohanan, *Ferroelect.*, **211**, 1 (1998).
3. C. H. Lu and Y. H. Huang, *Mater. Sci. Eng. B*, **98**, 33 (2003).
4. Y. P. Fu, C. W. Liu, C. H. Lin and C. K. Hsieh, *Ceram. Int.*, **31**, 667 (2005).
5. B. H. Jung, S. J. Hwang and H. S. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 3187 (2005).
6. D. E. Kim, S. M. Lee, H. T. Kim and H. S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44**, 110 (2007).
7. H. Zheng, I. M. Reaney, D. Muir, T. Price and D. M. Iddles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4479 (2007).
8. O. Dernovsek, A. Naeini, G. Preu, W. Wersing, M. Eberstein and W. A. Schiller, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1693 (2001).
9. I. S. Cho, D. W. Kim, J. R. Kim and K. S. Hong, *Ceram. Int.*, **30**, 1181 (2004).
10. Y. Xu, X. M. Chen and Y. J. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 83**, 2893 (2000).
11. S. W. Kwon and D. H. Yoon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 247 (2007).
 12. V. Vinothini, V. P. Singh and M. Balasubramanian, *Ceram. Int.*, **32**, 99 (2006).
 13. L. Guo, H. Luo, J. Gao, L. Guo and J. Yang, *Mater. Lett.*, **60**, 3011 (2006).
 14. H. Xu and L. Gao, *Mater. Lett.*, **58**, 1582 (2004).
 15. Z. Peng and Y. Chen, *Microelectron. Eng.*, **66**, 102 (2003).
 16. K. K. Lee, Y. C. Kang, K. Y. Jung and J. H. Kim, *J. Alloys Compd.*, **395**, 280 (2005).
 17. Y. Itoh, I. W. Lenggoro, S. E. Pratsinis and K. Okuyama, *J. Mater. Res.*, **17**, 3222 (2002).
 18. Y. N. Ko, D. S. Jung, J. M. Han, H. Y. Koo, M. J. Lee and Y. C. Kang, *Ceram. Int.*, **36**, 63 (2010).
 19. D. Y. Kim, S. H. Ju, H. Y. Koo, S. K. Hong and Y. C. Kang, *J. Alloys Compd.*, **417**, 254 (2006).