

## 수열합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 분말합성

남성찬, 박정훈, 김종기, 박상도

한국에너지기술연구원 에너지환경연구부

### Study of Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Powder using Hydrothermal methods

Sung Chan Nam, Jung Hoon Park, Jong-Gi Kim, Sangdo Park

*Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER), Yoosung P.O Box 107, Taejon 305-333, Korea*

#### 요 약

BaTiO<sub>3</sub> 분말을 barium hydroxide, meta titan acid를 이용하여 광화제 첨가 없이 열수 처리에 의한 탈수(dehydration) 및 재결정화(recrystallization) 과정으로 수열합성법에 의해 제조하였다. Autoclave 반응기를 이용한 실험의 경우, BaTiO<sub>3</sub> 분말을 생성하기 위한 최적 온도 및 반응시간은 각각 180℃, 4시간으로 확인되었으며, 이 때 생성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 크기는 0.1~0.2 $\mu$ m로 입도분포가 양호하였다. 그리고, 광화제의 영향을 살펴보면 광화제를 사용하지 않았을 경우가 1.0M KOH를 첨가하였을 때보다 결정성이 우수하게 나타났다. 이와 같은 결과로부터 수열합성조건에서 Ba와 Ti의 출발물질이 [-OH]기를 가지고 있는 경우, 원료의 용해도를 증가시키고 출발물질의 수산화(hydroxide)의 생성이 용이하여 광화제의 첨가 없이도 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성할 수 있음에 따라 공정 단순화를 통해 에너지 절감 효과를 가져올 수 있었다.

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 세라믹 콘덴서와 PTCR 등의 재료로 사용되는데, 최근에는 적층세라믹콘덴서(MLCC, Multilayer Ceramic Capacitor) 소형화, 고성능화를 목적으로 BaTiO<sub>3</sub> 초미립자 제조에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. BaTiO<sub>3</sub>는 1940년대에 미국, 일본, 소련 등에서 거의 동시에 고유전율재료로 발견된 후 미국의 Hippel 등에 의해 강유전체임이 확인되었고, 압전체, 강유전체로서의 연구가 진행되어 이미 공업화된 공정이 이미 가동중에 있다. 기존 공정에 사용되고 있는 분말은 대부분 고상법을 이용하여 제조되는데, 이러한 방법으로 제조된 분말들은 입자의 입경이 크고, 입도분포가 넓으며, 입자의 형상이 불규칙할 뿐만 아니라, 소결시 활성도 낮아 매우 높은 소결온도가 요구되므로 비경제적이다[1,2]. 따라서, 액상법을 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 분말제조공정이 도입되었다. 수열합성법은 고온 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법으로 사용되는 반응장치가 비교적 간단하며, 손쉬운 1단계 공정만으로 균일한 입도분포를 갖는 고순도 결정성 산화물을 합성할 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히, 수열합성법은 반응온도

(100~300℃), 반응압력(50atm이상), 용질의 농도, 기타 첨가제의 농도등의 변수를 이용하여 결정화 반응의 제어가 가능할 뿐만 아니라 하소 및 소결과정이 필요한 고상법에 비해 비교적 낮은 온도에서 좁은 입도분포를 갖는 미세분말을 얻을 수 있다. 더구나, 원료물질의 선택에 따라 광화제(Mineralizer)를 넣는 대신에 [OH] 이온이 증가하는 효과를 기대할 수 있어 광화제로 인한 물성의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 기존 상용화 공정과 비교해서 공정 단순화를 통해 에너지 절감효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다[3-5].

본 연구에서는 수열합성법에 의해 BaTiO<sub>3</sub>계 결정을 제조함에 있어 그 입자 생성메커니즘을 규명하고 입도분포의 균일성을 갖는 BaTiO<sub>3</sub>계 분말합성을 위한 최적의 공정을 확립함으로써 고유전성질을 갖는 반도체 세라믹스 제조용 BaTiO<sub>3</sub>계 미세분말을 제조하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 및 방법

### 2-1. 시약의 제조 및 생성물 분석

BaTiO<sub>3</sub> 미세분말을 수열합성법을 이용하여 제조하기 위해 반응성이 우수하고 장치의 부식성도 비교적 작은 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 0.5M 수용액 100ml와 TiO·xH<sub>2</sub>O(수산화티타늄) 0.5M 수용액 100ml를 섞어 출발물질로 사용하였다. 여기서, TiO·xH<sub>2</sub>O는 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)제조공정에서 부산물로 얻어지는데 건조, 분쇄된 TiO<sub>2</sub> 품위 50~54%의 원료 광석 Ilmenite를 85~95%의 황산(광석의 1.5~2.0배 사용)과 혼합하여, 연속 반응을 시킨 후 이것에 증류수를 첨가하여 황산티타늄용액(Titanyl)을 제조한다. 그 용액을 원심분리기로 황산티타늄 용액중에 많이 함유되어 있는 황산 제1철(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)을 분리제거하고 액을 더 청정화 시킨 후 농축된 황산티타늄을 가열 가수분해하여 TiO·xH<sub>2</sub>O를 얻는다. 반응중에 생성된 BaCO<sub>3</sub>와 BaSO<sub>4</sub>와 같은 불순물은 아세트산에 용해됨으로 산처리로 제거하였고, 생성된 합성분말의 응집현상을 막기 위해 동결 건조기를 이용하였다. 또한, Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O의 경우도 수산화티타늄과 마찬가지로 황산법을 이용하여 추출된 중간 물질인 Ba(SH)OH을 위와 같은 방법으로 정제를 통해 얻어진 물질을 출발물질로 사용하였다.

수열합성된 분말의 입자크기 분포와 평균입자크기를 측정하기 위해 PSA(Malvern, Master Sizer X)를 이용하였고, 수열합성된 분말의 결정상태를 조사하기 위해 X-선회절기(Monochromator Cu K<sub>α</sub> radiation, 40kV, 30mA, MXP3, MAC Science)를 사용하여 5°/min의 scanning speed로 2θ=20-60° 범위에서 측정하였다. 그리고, 합성분말의 입자크기와 형상을 관찰하기 위해서 SEM(Philips, XL-30)를 이용하였다.

### 2-2. 실험방법

출발물질은 상온에서 교반한 혼합물로 준비하였으며 분당 2℃의 속도로 승온하였다. 수열반응을 위해 1,000ml 용량의 고압반응기(autoclave)를 사용하였고, 반응기 부식으로 인한 부반응을 방지하기 위해 테프론 라이너를 부착했다. 반응온도는 50~180℃로 반응시간을 1시간부터 8시간까지 변화시키면서 결정화도를 관찰하였다. 반응생성물을 여과하고 아세트산, 에탄올 그리고 증류수로 충분히 세척한 후 초음파 세척하여 알칼리 성분과 불순물을 제거, 건조하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

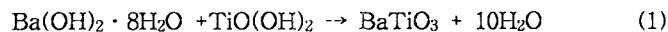
본 연구에서는 autoclave 반응기를 이용하여 광화제를 첨가하지 않은 원료수용액을 아입계 영역으로 승온시켜 탈수반응을 거쳐 최종 생성된 결정의 조성 및 입자 형태에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 구체적인 실험은 autoclave를 이용하여 반응온도와 시간을 변화시켰을 때, 생성물의 성분 및 형상 변화를 조사하여 최적 생성 조건을 도출하고자 하였다.

반응온도에 대한 영향을 평가하기 위해  $Ba(OH)_2$ 와  $TiO \cdot xH_2O$ 를 출발 물질로 하여  $Ba/Ti=1$ (각각 0.5M), 반응시간은 4시간으로 고정하고 반응온도를 50℃에서 180℃까지 변화시키면서 실험을 수행하였다. 그리고, 수열합성된 분말의 결정상태는 X-선회절기를 이용하여 측정하였으며, Fig. 1에서 보시는 바와 같이  $BaTiO_3$ [JCPDS No. ; 05-0626]의 특성피크를 확인할 수 있었다. 그리고, Fig 2에서 보시는 바와 같이 SEM 측정 결과 모두 구형의 입자형상을 가지며 입자의 분포가 균일함을 볼 수 있다.

다음은 반응시간에 대한 영향을 평가하기 위해  $Ba/Ti=1$ (각각 0.5M), 반응온도를 180℃로 고정시키고 반응시간을 1시간에서 8시간까지 변화시키면서 실험을 하였다. 수열합성된 분말의 입자크기 분포와 평균입자크기를 조사하기 위해 PSA를 이용하였으며, 수열합성된 분말의 결정상태를 조사하기 위해 X-선회절기로 측정하였다. Fig. 3의 반응온도에 따른 X-선 회절기의 측정결과에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 볼 수 있었다. 그리고, Fig. 4의 PSA분석에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 0.3~0.6 $\mu m$ 인 미세한 분말을 형성되었으나, Fig. 2의 SEM 사진에서는 0.1~0.2 $\mu m$  정도를 보이고 있다. PSA 분석 시 입자의 크기가 SEM 사진의 입자 크기보다 큰 이유는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 입자들이 응집(agglomerate)되어 있기 때문으로 판단된다. 따라서, PSA 측정 시 응집체들을 충분히 분쇄한 후 분석할 필요가 있다.

광화제를 첨가하지 않았을 때의 입자형성 반응을 관찰하기 위해  $Ba/Ti=1$ (각각 0.5M), 반응시간을 4시간 그리고 반응온도를 180℃로 고정시키고, 광화제(KOH) 1.0M을 첨가한 것과 무광화제로 실험을 수행하였을 때 생성된  $BaTiO_3$  분말을 비교하였다.

Fig. 5의 X-선 회절기 분석결과를 보면, 무광화제의 경우가 1.0M KOH(광화제)의 경우보다 결정성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 이러한 이유로 기존 연구는 광화제를 사용할 경우 광화제의 양이 증가함에 따라 용해도가 증가하여 상대과포화도가 증가하고 이로 인해 핵생성과 결정성장이 촉진되어 보다 안정한 분말이 생성되지만, Ba와 Ti의 출발물질인  $Ba(OH)_2$ 와  $TiO \cdot xH_2O$ 의 경우 [-OH]가 붙어 있기 때문에 즉 이미 가수분해반응이 종결된 상태이므로 광화제를 사용하지 않고도 아래 식(1)과 같이  $BaTiO_3$  분말이 합성된다고 판단된다.



이것은 공정 scale-up을 생각할 때 광화제에 의한 가수분해공정을 줄일 수 있기 때문에 경제적인 잇점이 많다고 생각된다.

수열합성법은 균일한 핵 생성과 과포화도의 증가 현상을 기초로 하고 있음에 따라, 생성되는 입자는 크기 분포가 균일한 극미세 분말을 형성하게 된다.

#### 4. 결 론

Autoclave를 이용하여 수열합성법에 의해 광화제를 사용하지 않고  $BaTiO_3$  분말을 합성하였으며, 그 연구결과는 다음과 같다.

첫 번째로 Ba, Ti의 출발물질이 기존 수열합성법에서 사용한 것과 다르다는 것이다. 본

연구( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 을 사용할 경우)에서는 그 자체가  $[-\text{OH}]$ 기를 가지고 있기 때문에 출발물질사이의  $[-\text{OH}]$ 기의 생성을 촉진하는 역할을 하는  $\text{KOH}$ 와 같은 광화제가 없어도  $\text{BaTiO}_3$  분말을 생성할 수 있었다. 두 번째로는 본 연구에서는 광화제( $\text{KOH}$ )를 첨가하였을 때 선행연구와는 반대로 결정성이 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 광화제가 용액의 용해도를 증가시키는 역할보다는 출발물질사이의  $[-\text{OH}]$ 기 생성을 촉진하는 역할에 영향을 더 미치기 때문에 이미  $[-\text{OH}]$ 기가 존재하는  $\text{TiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 다른 부반응을 일으킨다고 유추할 수 있다. 이와 같은 결과로부터  $\text{Ba}$ 와  $\text{Ti}$ 의 출발물질이  $[-\text{OH}]$ 기를 가지고 있는 경우, 용액의 용해도를 증가시키고 출발물질사이의  $[-\text{OH}]$ 기의 생성을 촉진하는 광화제의 첨가 없이도  $\text{BaTiO}_3$  분말을 합성할 수 있다.

#### 참고문헌

1. 최재영; 박사학위논문, 한국과학기술원(1998).
2. M. Klee; J. Mat. Sci. Let., 8, 985(1989).
3. N. J. Ali, and S. J. Milne; Ceramic transactions vol. I, ceramic powder science II. A, Am. Ceram. Soc., Inc. Westerville, Ohio., 85(1988).
4. 신호순, 이병교; 요업기술, 10[2], 173(1995).
5. Yoshiyuki Nagase, Masahiro Yamagata; and Ryuichi Fukuzato, Kobelco Technology Review, 22, Apr., (1999).

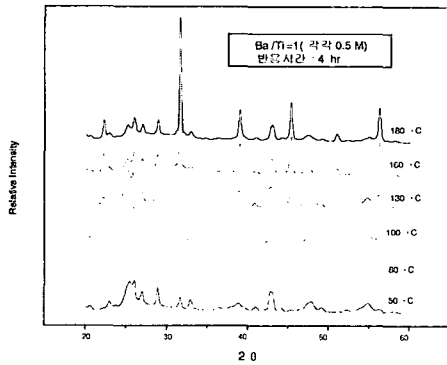


Fig. 1 XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powders at various reaction temperature

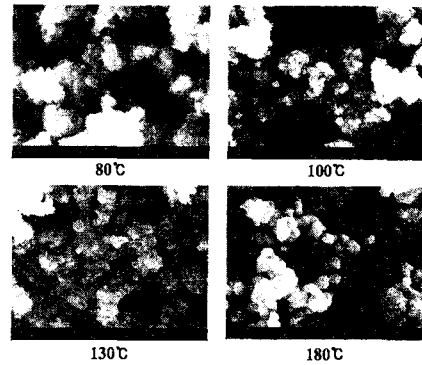


Fig. 2 SEM microphotographs of BaTiO<sub>3</sub> obtained with temperature at 4hr

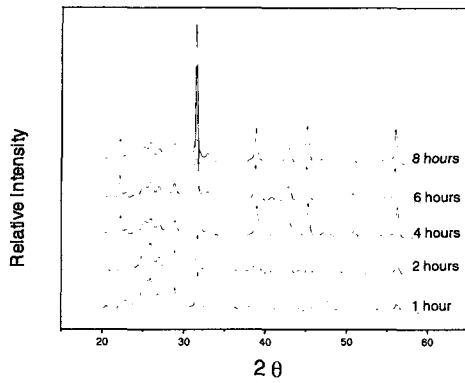


Fig. 3 XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powders at various reaction times(180°C, 4hr)

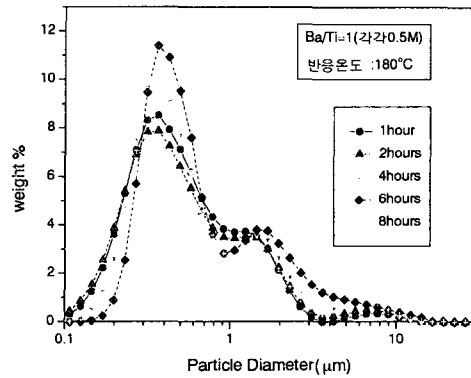


Fig. 4 Particle size distribution of BaTiO<sub>3</sub> powders with various reaction times

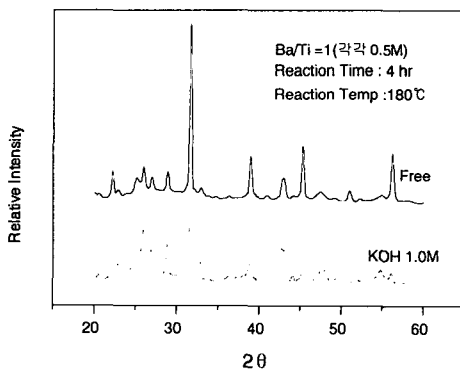


Fig. 5 XRD patterns of products at 0M and 1.0M of KOH concentration