

수열합성법에 의한 BaTiO₃ 제조 - 농도변화에 따른 결정성 평가

남선찬, 최정묵, 박정훈, 김종기, 박상도
김홍국*

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
*(주)바티오테크

Study of Preparation of BaTiO₃ Powder using Hydrothermal methods - Estimation of Crystallization with Concentrations

Sung Chan Nam, Jeong-Mook Choi, Jung Hoon Park, Jong-Gi Kim, Sangdo Park
*Hong Kuk Kim

Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research(KIER),
Yeosung P.O Box 107, Taejeon 305-333, Korea

요 약

BaTiO₃ 분말을 Ba(OH)₂·8H₂O와 아나타제형의 TiO₂·xH₂O를 이용하여 광화제 첨가 없이 열수처리에 의한 탈수(dehydration) 및 재결정화(recrystallization) 과정을 통한 수열합성법에 의해 제조하였다. Autoclave 반응기를 이용한 실험의 경우, BaTiO₃ 분말을 생성하기 위한 최적 반응온도 및 시간은 각각 210°C, 4시간으로 확인되었으며, 이 때 생성된 BaTiO₃ 분말의 크기는 0.1~0.2μm로 입도분포가 양호하였다. 그리고, 바륨과 티타늄의 농도비가 증가함에 따라 결정화도(tetragonality)가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 반응하지 않고 남아 있는 바륨의 영향으로 생각되며, 이는 반응물의 pH와도 관련이 있다. 또한, 반응온도 및 시간도 결정화도에 커다란 영향을 미치는 변수로 주로 반응온도 및 시간이 증가함에 따라 결정화도도 함께 증가하는 추세를 나타내고 있다.

1. 서 론

BaTiO₃는 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 세라믹 콘덴서와 PTCR 등의 재료로 사용되는데, 최근에는 적층세라믹콘덴서(MLCC, Multilayer Ceramic Capacitor) 소형화, 고성능화를 목적으로 BaTiO₃ 초미립자 제조에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. BaTiO₃는 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 BaTiO₃ 분말제조공정이 도입되었다. 수열합성법은 고온 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법으로 사용되는 반응장치가 비

교적 간단하며, 손쉬운 1단계 공정만으로 균일한 입도분포를 갖는 고순도 결정성 산화물을 합성할 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히, 수열합성법은 반응온도(100~200℃), 반응압력(10atm이하), 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 $BaTiO_3$ 계 결정을 제조함에 있어 그 입자 생성메커니즘을 규명하고 입도분포의 균일성을 갖는 $BaTiO_3$ 계 분말합성을 위한 최적의 공정을 확립함으로써 고유전성질을 갖는 반도체 세라믹스 제조용 $BaTiO_3$ 계 미세분말을 제조하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 및 방법

출발원료 물질로는 반응성이 우수하고 장치의 부식성이 비교적 작은 공업용 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (United Int. INC.)와 Ilmenite 광물로부터 황산법으로 티타늄을 추출하는 과정에서 생성된 $TiO_2 \cdot xH_2O$ (수산화티타늄)를 이용하였다. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 의 경우, $TiO_2 \cdot xH_2O$ 와의 균질반응을 유도하기 위해 반응기의 온도를 80℃에서 30분동안 유지시키면서 충분히 용해시킨 후, $TiO_2 \cdot xH_2O$ 분말을 투입하여 반응을 진행시켰다.

수열반응을 위해 500ml 용량의 반응기(autoclave)를 사용하였고, 반응기 부식으로 인한 부반응을 방지하기 위해 내부를 니켈코팅 하였으며, 반응기내의 온도는 분당 4℃의 속도로 승온하였다. 바륨과 티타늄의 몰비는 0.8에서 1.4 까지 변화시켰으며, Ba, Ti 농도는 각각 0.5M로 고정하였다. 반응온도는 120~210℃로 반응시간을 1시간부터 4시간까지 변화시키면서 입자의 조성 및 결정화도를 관찰하였다. 반응생성물은 여과한 후 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 $BaTiO_3$ 분말을 얻었다. 건조 후 얻어진 초기(primary) 분말을 가열로에서 1,120℃에서 동일하게 하소하여 분말을 얻었다.

수열합성된 분말과 하소분말의 입자크기 분포와 평균 입자크기를 측정하기 위해 PSA(Malvern Instruments Ltd.)를 이용하였고, 입자의 결정상태 및 조성을 분석하기 위해 X-선 회절기(DMAX2200, Regaku)를 사용하여 5°/min의 scanning speed로 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 그리고, 합성분말의 입자크기와 형상을 관찰하기 위해서 FE-SEM(LEO 1530FE)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 autoclave 반응기를 이용하여 광화제를 첨가하지 않은 원료수용액을 아임계 영역으로 승온시켜 탈수반응을 거쳐 최종 생성된 결정의 조성 및 입자 형태에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 구체적인 실험은 autoclave를 이용하여 원료의 농도변화와 반응온도 및 시간을 변화시켰을 때, 생성물의 성분 및 형상변화를 조사하여 최적 생성조건을 도출하고자 하였으며, 광화제(Mineralizer)를 넣지 않고 반응하였을 때의 입자특성에 대하여 고찰하였다.

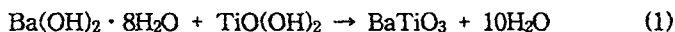
반응농도에 대한 영향을 평가하기 위해 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 를 출발 물질로 하

여 반응시간을 4시간으로 반응온도를 180°C로 고정시키고, Ba/Ti 몰비를 0.8에서 1.4(각각 0.5M)로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 수열합성된 분말의 결정상태는 XRD를 이용하여 측정하였으며, Fig. 1에서 보시는 바와 같이 BaTiO₃[JCPDS No. ; 05-0626]의 단일 특성피크를 확인할 수 있었다. 그리고, Fig. 2에서 보는 바와 같이 결정화도 측정 결과 Ba/Ti 몰비가 증가함에 따라 결정화도가 증가함을 볼 수 있다. BaTiO₃는 Ba²⁺와 O²⁻로 이루어진 fcc형의 조밀 구조 중 octahedral site의 1/4을 Ti가 차지하고 있는 경우이다. 하지만 Ba²⁺의 이온반경이 1.60Å으로 이온반경이 1.40Å인 산소보다 크므로 distortion이 생기고 이로 인해 tetragonal structure를 갖게 된다. 이러한 사실은 이온반경이 1.44Å으로 산소와 유사한 이온반경을 갖고 있는 Sr²⁺의 경우 SrTiO₃가 cubic structure를 갖는 것을 볼 때 잘 알 수 있다. 즉, Ba/Ti 비가 증가할수록 결정내의 Ba²⁺의 양은 많아지고 이로 인해 tetragonality(c/a)는 증가하므로 Ba/Ti 몰비를 인지하는 주요인자임을 알 수 있다.

다음은 반응온도에 대한 영향을 평가하기 위해 Ba/Ti 몰비를 1(각각 0.5M)로, 반응시간을 4시간으로 고정하고, 반응온도를 120°C에서 210°C로 변화시키면서 실험을 수행하였다.

수열합성된 분말의 결정상태 및 조성을 분석하기 위해 XRD로 측정하였으며, 반응온도변화에 따른 XRD 측정결과, Fig. 3과 같이 단일상의 피크만 나타났으며, Fig. 4에서 보시는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 결정화도도 향상됨을 볼 수 있었다. 이러한 이유로 반응온도가 높은 분말의 tetragonality(c/a)가 반응온도가 낮은 분말의 tetragonality 보다 큰 것은 그 만큼 Ba²⁺가 결정내의 자기 위치를 찾아간 결과로 결정화도가 커졌다는 것을 의미한다. 즉 tetragonality(c/a)가 분말의 결정화도를 인지하는 경우에도 매우 유용한 수단임을 알 수 있다. Fig. 5는 반응온도를 210°C로 반응시간을 4시간, Ba/Ti 몰비를 1로 고정된 후 수세조건에 따른 XRD 패턴을 보여주고 있다. Fig. 1과 Fig. 3의 XRD pattern에서도 마찬가지로 primary 입자에서는 나타나지 않던 2θ=45°부근(K-factor)에서 split이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 소결(1,120°C) 후 입자의 tetragonality가 증가되는 것을 알 수 있었다. 그리고, Fig. 6의 FE-SEM 측정 결과 모두 구상(spheroidal)의 입자형상을 가지며 입자의 분포가 균일하게 성장한 것을 볼 수 있다.

기존 연구들은 광화제를 사용할 경우 광화제의 양이 증가함에 따라 용해도가 증가하여 상대과포화도가 증가하고 이로 인해 핵생성과 결정성장이 촉진되어 보다 안정한 분말이 생성되지만, 바륨과 티타늄의 출발물질인 Ba(OH)₂·8H₂O와 TiO₂·xH₂O의 경우 [-OH]가 붙어 있기 때문에 즉 이미 가수분해반응이 종결된 상태이므로 광화제를 사용하지 않고도 아래 식 (1)과 같이 BaTiO₃ 분말이 합성된다고 판단된다.



이것은 공정 scale-up을 고려할 때 광화제에 의한 가수분해공정을 줄일 수 있기 때문에 경제적인 잇점이 많다고 생각된다. 또한, 수열합성법은 균일한 핵 생성과 과포화도의 증가 현상을 기초로 하고 있음에 따라, 생성되는 입자는 크기 분포가 균일한 미세 분말을 형성하게 된다.

4. 결 론

Autoclave를 이용하여 수열합성법에 의해 광화제를 사용하지 않고 BaTiO₃ 분말을 합성하였으며, 그 연구결과는 다음과 같다.

첫 번째로 본 연구(Ba(OH)₂, TiO₂·xH₂O을 사용할 경우)에서는 원료자체가 [-OH]기를

가지고 있기 때문에 출발물질사이의 [-OH]기의 생성을 촉진하는 역할을 하는 KOH와 같은 광화제가 없이도 BaTiO₃ 분말을 생성할 수 있었다. 두 번째로는 본 연구에서는 TiO₂ · xH₂O은 아나타제형의 분말로 반응성이 우수하여 균일한 입도분포를 갖는 BaTiO₃ 분말을 제조할 수 있었다.

합성된 BaTiO₃ 분말은 하소 후 모두 정방정(tetragonal) 결정이 형성됨을 확인할 수 있었으며, 입자의 형태는 구상으로 하소 전에는 100~200nm, 하소 후에는 300~400nm의 입자 크기를 갖고 균일한 분포를 형성하였다. 또한, 반응농도와 반응온도 및 시간의 증가에 따라 결정화도도 함께 향상됨을 확인하였다.

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).

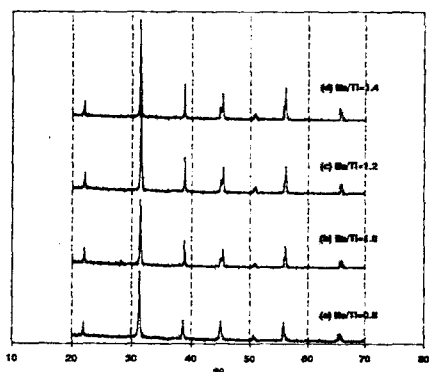


Fig. 1 XRD patterns of BaTiO_3 powders at various reaction concentrations

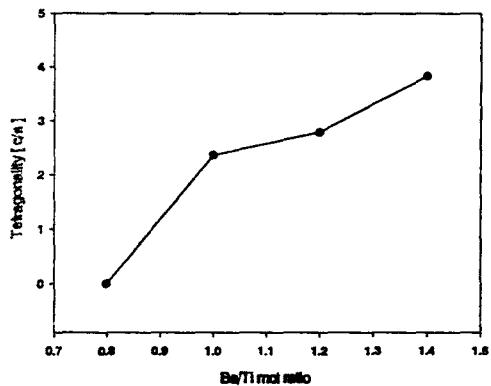


Fig. 2 Tetragonality of calcined BaTiO_3 at various reaction concentrations

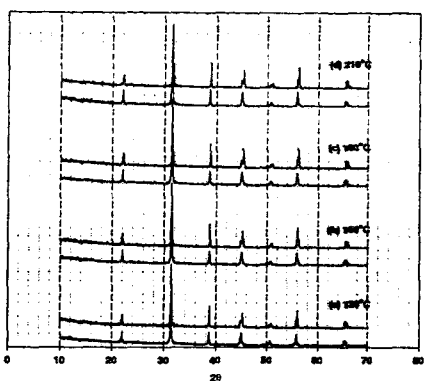


Fig. 3 XRD patterns of BaTiO_3 powders at various reaction temperatures

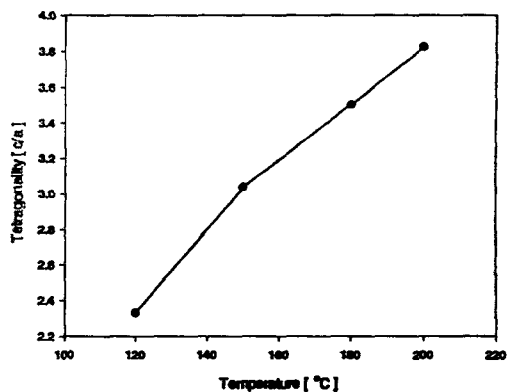


Fig. 4 Tetragonality of calcined BaTiO_3 at various reaction temperatures

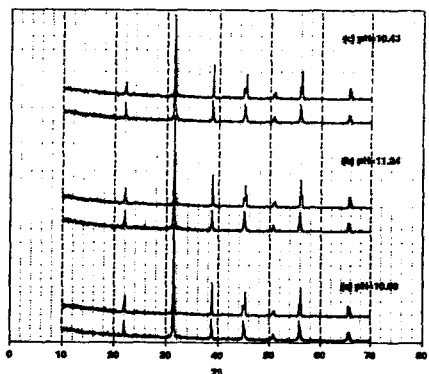


Fig. 5 XRD patterns of BaTiO_3 powders at 210°C, 4hr, Ba/Ti=1

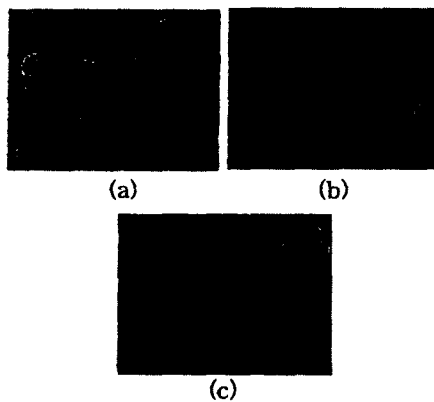


Fig. 6 SEM microphotographs of BaTiO_3 obtained at 210°C, 4hr, Ba/Ti=1