

초음파 분무 열분해법에 의한 BaTiO_3 미분말의 제조

조형진 · 이종훈 · 박순자

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 8월 9일 접수)

Preparation of BaTiO_3 Fine Powders by Spray Pyrolysis Using Ultrasonic Atomization Technique

Hyoung-Jin Cho, Jong-Heun Lee and Soon-Ja Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received August 9, 1991)

요 약

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 TiCl_4 의 1:1 수용액으로부터 초음파 분무 열분해법에 의해 평균입경이 0.3 μm 에서 0.9 μm 에 이르는 구형의 미세한 BaTiO_3 분말을 제조하였다. 반응온도와 수송기체의 유량 및 원료 용액의 농도에 따른 분말입자의 상과 입경 및 형상의 변화를 XRD, SEM, TEM으로 관찰하였다. 모든 조건에서 제조된 BaTiO_3 입자는 내부에 중공을 포함한 다공성의 구형입자로서, 약 0.05 μm 의 미세한 일차입자로 구성되어 있었다. 분말입자의 입경의 농도의존성으로부터 BaTiO_3 입자는 액적으로부터의 염의 석출 및 열분해 반응을 통해 생성되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Spherical fine BaTiO_3 powders with an average diameter of 0.3 μm to 0.9 μm are prepared at 1000°C by the ultrasonic spray pyrolysis of solutions containing $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and TiCl_4 . Experimental variables are adjusted to produce BaTiO_3 powders and its effect on the phase, the size and the morphology of the particles are investigated by XRD, SEM, TEM. Each particle consists of small primary particles and has a hollow around its center. The dependence of particle diameters on the concentrations of source solutions indicates that metal salt precursors are dried to precipitate solid particles and decompose to form BaTiO_3 phase without gas phase reactions.

1. 서 론

BaTiO_3 는 대표적인 페로브스카이트 화합물로서 압전 소자, 세라믹 콘덴서, PTC thermister 등의 재료로 널리 사용되고 있으며, 보통 $\text{BaCO}_3(s)$ 과 $\text{TiO}_2(s)$ 를 혼합한 후 1100°C에서 하소 공정을 거쳐 BaTiO_3 상을 얻는 전식법에 의한 분말이 공업적으로 사용된다. 그러나 전식법으로 제조된 분말은 입경이 보통 1 μm 이상이며 소결공정을 거칠 경우 소결체의 grain 경은 약 5 μm 정도가 되어 적층 유전체에서 요구하는 10~30 μm 의 얇은 층을 제조하기 힘들게 된다. 또한 BaTiO_3 의 PTCR 효과를 응용한 소자에서도 입계 면적이 극대화될수록 즉 입자가 미세할수록 PTCR 효과가 증가하는 것으로 보고되고 있으므로^{1,2)} 전자 요업체의 특성 향상을 위해서도 미세

하고 입도분포가 좁은 분말이 요구되고 있다.

초음파 분무 열분해법은 이런 요구를 충족시켜 줄 수 있는 분말제조방법으로서 최근 많이 연구되고 있으며 보통 원료 용액의 초음파 분무, 건조에 위한 고상의 석출, 고상 입자의 화학반응의 단계를 거쳐 분말을 제조하는 공정을 지칭한다. 이 방법의 장점으로는 용액으로부터 발생한 액적 각각이 반응용기(container) 역할을 하므로 원하는 조성비로 제조된 원료 용액으로부터 복잡한 조성의 고순도 화합물을 용이하게 얻을 수 있다는 점이 손꼽히며 다음으로는 액적의 크기 및 원료 용액의 농도를 적절히 조절하여 미세한 분말을 재현성있게 얻을 수 있다는 점을 들 수 있다³⁾.

본 실현에서는 그간의 연구자들이 금속 alkoxide를 원료물질로 사용한 것^{4,5)}과는 달리 공업적으로 얻기 쉬운

금속염의 수용액으로부터 구형의 BaTiO_3 미분말을 제조하였고 실험변수로 채택한 반응온도, 수송가스의 유량 및 원료 용액의 농도가 분말 입자의 상, 크기, 형상(morphology)에 미치는 영향을 관찰·분석하였다. 또한 이런 실험결과를 근거로 액적으로부터의 입자생성기구를 제안하였다.

2. 실험방법

초음파 분무 열분해법에 의한 BaTiO_3 분말의 제조에 있어서 출발원료가 갖추어야 할 조건으로 정해진 온도에서 열분해 반응이 충분히 일어나야 하며 적당한 용매에 녹는 가용성의 물질이어야 한다는 점을 들 수 있다.

Ba의 출발원료는 592°C 이상의 온도에서 열분해가 일어나며 상온에서 물 100 ml에 8.7g의 용해도를 가지고 있는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (KANTO Chem. Co., Inc. FW=261.35, GR grade)를 선택하여 사용하였다.

Ti의 출발원료로는 TiO_2 의 박막 및 분말의 원료로 많이 사용되는 TiCl_4 의 수용액을 사용하였다. TiCl_4 (KANTO Chem. Co., Inc. FW=189.71, GR grade, mp -24.1°C bp 136.4°C)는 상온에서 액체 상태로 존재하며 습기와 반응하여 쉽게 가수분해반응을 일으키므로 0°C로 유지된 용기내에서 TiCl_4 에 중류수를 적하하면서 교반하여⁶⁾ 3.4 M의 용액으로 제조하여 사용하였다.

이상으로부터 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(s)$ 와 $\text{TiCl}_4(aq.)$ 를 1:1의 물비로 물에 녹이면서 β -titanic acid; TiO(OH)_2 의 난용성 침전이 생기지 않도록 $\text{HCl}(1)$ 를 가하여 $\text{pH}=0.3\sim 0.7$ 로 유지한 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ti}^{4+}] = 0.0032\sim 0.19 \text{ M}$ 의 수용액을 BaTiO_3 분말 제조의 출발원료 용액으로 사용하였다. 이 농도 범위에서 반응온도, 수송기체의 유량을 각각 800~1000°C, 0.4 l/min-3.2 l/min로 변화시키면서 생성된 분말의 특성을 XRD(Rigaku Co.), SEM(JEOL Co.), TEM(JEOL Co.)으로 관찰하였다.

공진주파수 1.67 MHz의 초음파 진동자에 의해 발생한 원료 용액의 액적은 수송기체인 질소에 의해 운반되어 열반응기(내경 30 mm×길이 700 mm)내로 도입되며 제조된 분말은 중류수로 채워진 분말 포집 장치에서 수거되었다. 포집된 분말을 중류수로 수세하고 180°C에서 12시간 건조한 후에 특성분석이 행해졌으며, 실험장치의 개략도는 다른 논문에 나타나 있다⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도

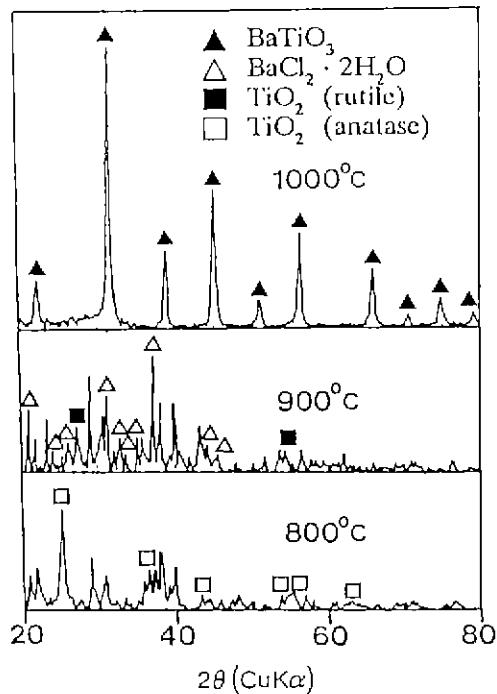


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of powders prepared at various temperatures (flow rate: 1.0 l/min $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ti}^{4+}] = 0.19 \text{ M}$).

Fig. 1은 반응온도를 800, 900, 1000°C로 달리하여 제조한 분말들의 X선 회절도이다. 800°C와 900°C에서 제조된 분말은 Ba와 Ti의 화합물이 분리된 채로 존재함을 알 수 있다. 특히 900°C에서의 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 상은 보통 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 에 진한 염산을 가하면 치환반응에 의해 BaCl_2 가 생성되므로 용액 중의 Cl^- 기와 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 견조 과정에서 국부적으로 반응하여 생겼다고 판단된다.

원료물질 중 $\text{TiCl}_4(aq.)$ 의 경우 상온에서도 TiO(OH)_2 의 난용성 침전이 생성되고 800°C에서 이미 TiO_2 가 생성되므로 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 열분해 반응이 BaTiO_3 상의 생성을 결정짓는다고 볼 수 있다. 평형상태에서는 상온에서 592°C 이상이면 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 열분해 반응이 일어나지만 본 실험조건에서는 원료물질이 로내의 최고온부에 머무르는 시간이 수초에 불과하므로 반응온도 1000°C에서 비로소 BaTiO_3 가 합성되는 것으로 판단된다. 실제로 열분해 과정 중에 예상되는 원료물질의 온도상승에 따른 물리·화학적 반응을 IR 분석(Jasco IR Spectroscopic)을 통해 알아보았다.

Fig. 2은 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{TiCl}_4(aq.)$ 를 포함한 원료 용액을 50°C에서 72시간 전조시킨 후 분쇄하여 얻은 분말을 400,

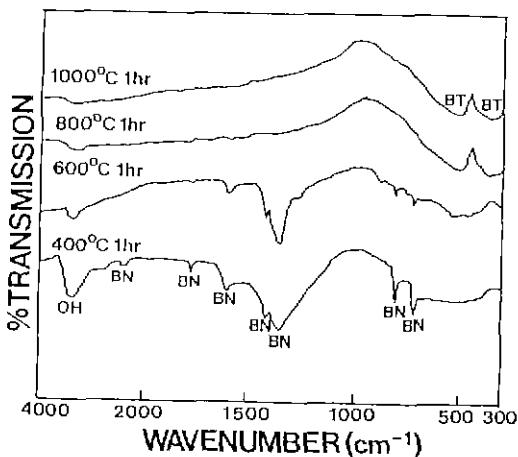


Fig. 2. Infrared spectra of BaTiO₃ precursors following heat treatment at various temperatures (OH: H₂O, BN: Ba(NO₃)₂, BT: BaTiO₃).

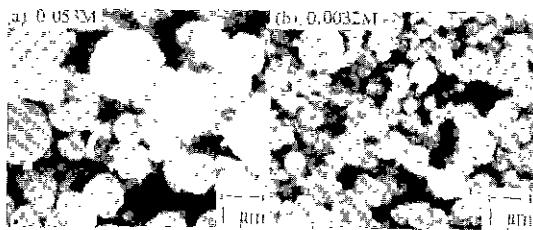


Fig. 3. Scanning electron micrographs of BaTiO₃ powders prepared at various concentrations of source solutions (temperature: 1000°C, flow rate: 0.8 l/min).

600, 800, 1000°C에서 각각 1시간씩 열처리하여 얻은 분말의 온도에 따른 IR spectrum이다.

열처리 과정 중 TiCl₄(aq.)에서 용매의 증발이 일어나기 전에 β -titanic acid(TiO(OH)₂)과 판단되는 난용성 침전($K_{sp}=1 \times 10^{-29}$)이 생성된 후 건조과정에서 gel상이 형성되는 것을 관찰하였다. 따라서 IR spectrum은 용액이 충분히 전조된 후에 Ba(NO₃)₂가 석출되고 열분해하는 양상을 보여주고 있다.

Fig. 2에서 800°C부터 현저히 나타나는 510~530 cm⁻¹ 및 360~380 cm⁻¹에서의 적외선 흡수는 각각 BaTiO₃ 격자에서의 TiO₆ octahedra vibration 및 Ti-O bending에 의한 것이다⁸⁾. 그러므로 본 실험과 같이 액적이 반응대에 머무르는 시간이 수초에 불과한 경우 반응온도 1000°C가 BaTiO₃ 분말의 제조에 필요한 최소의 온도임이 알 수 있다.

질소가스로 운반되는 액적이 0°C로 유지된 ice bath

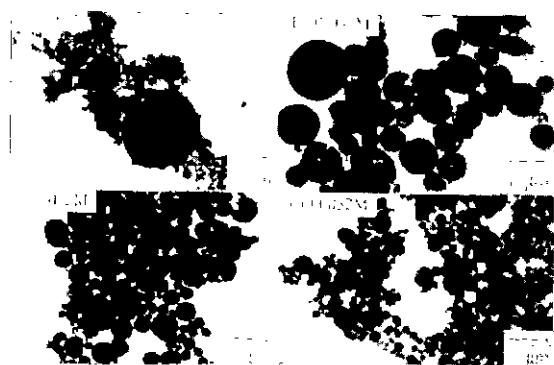


Fig. 4. Transmission electron micrographs of BaTiO₃ powders prepared at various concentrations of source solutions (temperature: 1000°C, flow rate: 0.8 l/min).

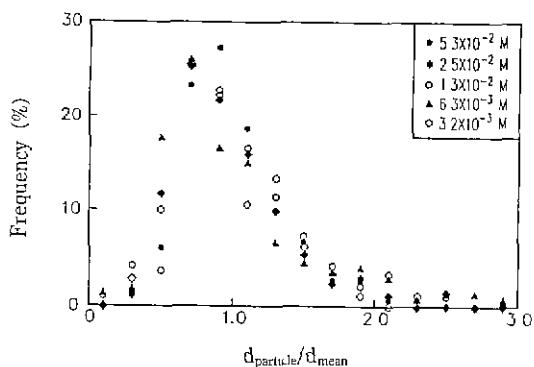
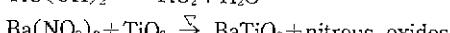
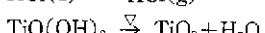
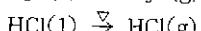
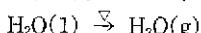
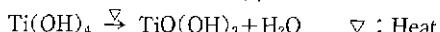
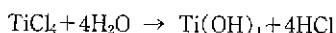


Fig. 5. Normalized particle size distribution of BaTiO₃ powders prepared at 1000°C, 0.8 l/min.

로부터 반응대를 통과할 때까지 예상되는 화학반응은 다음과 같다.



3.2. 원료 용액의 농도

Fig. 3은 1000°C에서 원료 용액의 농도([Ba²⁺] = [Ti⁴⁺])를 변화시키면서 제조한 분말의 SEM 사진이다. 사진으로부터 구형의 이차입자는 일차입자로 구성된 다공성의 표면 형상을 지니고 있으며 원료 용액의 농도가 감소 할수록 입자의 입경이 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 TEM 사진은 원료 용액의 농도가 0.053 M

이하에서 입자가 구형을 유지하고 있으나 각 입자의 내부가 치밀하지 못함을 보여준다.

이상으로부터 원료 용액의 농도는 입자의 크기에 영향을 주리라 기대할 수 있는데 원료 용액의 농도에 따른 분말의 입경의 변화는 TEM 사진으로부터 400개 이상의 입자의 입경을 측정하여 관찰하였다.

Fig. 5는 원료 용액의 농도를 약 1/2씩 감소시키면서 제조한 BaTiO₃ 분말 입자의 입경의 정규화 분포도이다. 주어진 농도 영역 $3.2 \times 10^{-3} \sim 5.3 \times 10^{-2}$ M에서 정규화된 분포는 평균입경 근처에 다수의 입자가 존재하며 거대 입자의 생성이 억제된 양상을 보여주고 있다. Éknadiosyants⁹⁾는 초음파 분무기의 진동수를 변화시켜 발생시킨 액적의 크기의 정규 분포도를 제시한 바 있다. 이때 액적의 상대적 크기는 여러 진동수에서 공히 0.3~3.0에 이르는 범위내에서 변화하였다. 이런 결과는 본 실험에서 구한 입자의 정규 분포도와 거의 일치하였다. 따라서 한 개의 액적에서 한 개의 이차입자가 생성됨을 확인할 수 있고 고농도에서 평균입경의 수십분의 일의 크기를 갖는 미립자의 생성이 크게 일어나지 않는 점으로 보아 유기 금속 화합물을 원료로 분무 열분해법에 의해 산화물 분말을 제조할 때 나타나는 승화에 의한 입자생성기구¹⁰⁾는 없다고 판단된다.

원료 용액의 농도에 따른 입자의 크기를 이론적으로 구하기 위하여 Lang의 식¹¹⁾을 도입하면 액적의 크기는 다음 식으로부터 계산된다.

$$d_{\text{droplet}} = 0.34 \left[\frac{8\pi \gamma}{\rho f^2} \right]^{1/3} \quad (3)$$

γ : Surface tension of solution(dyn/cm)

ρ : Density of solution(g/cm³)

f : Frequency of ultrasonic oscillator(Hz)

본 실험의 농도범위에서 원료 용액내에서 용질이 전체 표면 장력 및 용액의 밀도에 미치는 영향은 매우 작으므로 액적의 크기는 상수로 정해지고 이 크기의 액적 1개로부터 1개의 구형의 치밀한 BaTiO₃ 이차입자가 얻어진다면 생성입자의 크기는 다음 식⁷⁾으로 주어진다.

$$d_{\text{particle}} = \left[\frac{M_{\text{particle}} C_{\text{sol}}}{M_{\text{salt}} \rho_{\text{particle}}} \right]^{1/3} d_{\text{droplet}} = K C^{1/3} \quad (4)$$

M_{particle} : Molar weight of BaTiO₃ = 233.21

C_{sol} : Concentration of source solution(g/cm³)

M_{salt} : Average molar weight of metal salts = 225.53

ρ_{particle} : Theoretical density of BaTiO₃(g/cm³) = 6.02

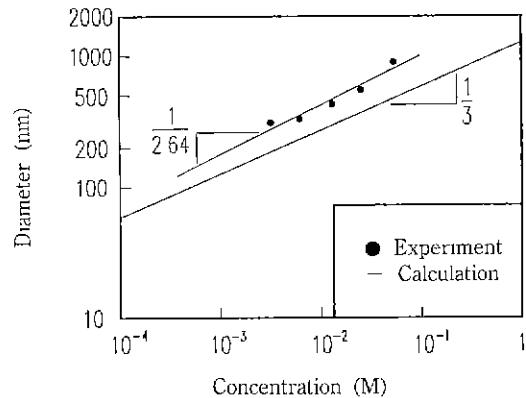


Fig. 6. Mean diameter of BaTiO₃ powders prepared at 1000°C, 0.8 l/min.

(4)식에 주어진 값들을 대입하고 단위를 변환하여 양변에 log를 취하면 다음의 관계식이 얻어진다.

$$\log[d_{\text{particle}}/\text{nm}] = 1/3 \log[C_{\text{solution}}/\text{M}] + 3.1 \quad (5)$$

(5)식으로부터 구한 값과 실험으로부터 구한 값을 Fig. 6에 나타내었다. 실험치는 계산치에 비해 1.4~1.9배 큰 값을 나타내었으며 실험치로부터 계산식에 근사하는 기울기 1/2.64인 직선이 얻어졌다. 실험치가 계산치보다 크게 나온 것은 Fig. 4에서 보듯이 분말 입자가 내부에 중공을 가지기 때문이다. 금속염 특히 질산염을 출발원료로 분무 열분해법으로 분말을 제조할 때 이런 중공의 구조는 대부분의 경우 피할 수 없는 것으로 보고되고 있다^[2-11]. 실험치가 이론적으로 예상했던 바와 같은 농도의존성을 보이는 것으로부터 역시 원료 용액의 액적 하나로부터 분말 입자 하나가 생성된다는 가정이 유효함을 알 수 있고 승화에 의한 미립자의 생성기구는 매제할 수 있으므로 액적의 건조과정과 고상에서의 열분해 반응 과정에서 입자의 크기가 결정된다고 할 수 있다.

결국 본 실험에서 사용한 원료 용액의 농도를 변수로 이차입자의 입경을 재현성있게 제어할 수 있다는 결과를 얻었다.

3.3. 수송기체의 유량

Fig. 7는 1000°C에서 수송기체인 질소가스의 유량이 1.6 l/min, 3.2 l/min일 때 제조된 분말 입자의 TEM 사진이다. Fig. 4의 (b)와 Fig. 7에서부터 0.8, 1.6 l/min에서 합성된 분말은 입자 형상과 입경이 거의 동일하였고 유량이 3.2 l/min인 조건에서 합성된 분말입자의 형상은 매우 불규칙적이었으며 미세한 입자가 다수 관찰됨을 알

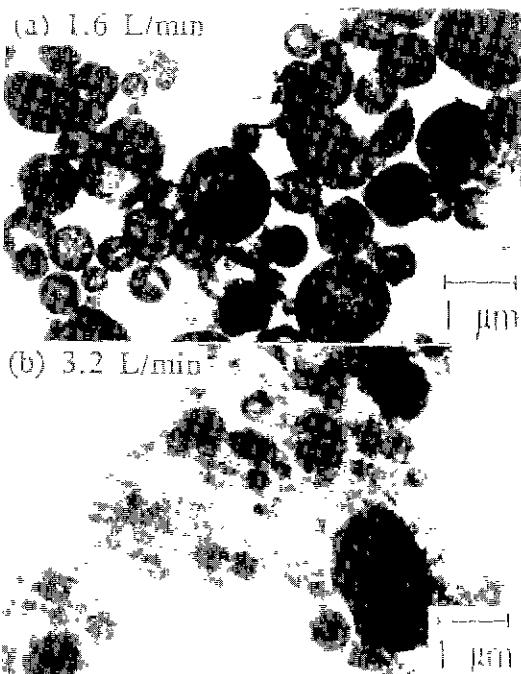


Fig. 7. Transmission electron micrographs of powders prepared at various flow rates of carrier gas (temperature: 1000°C. $[Ba^{2+}] = [Ti^{4+}] = 0.053 M$).

수 있다. 이는 유량의 증가에 비례하여 원료물질의 송온속도가 증가하기 때문에 일어나는 현상이다. 즉 액적 외부로부터 급격히 생성되는 고성의 표면이 충분히 열분해되기 전에 내부로부터 용매의 증발 및 분해가스의 분출에 의해 구형의 형상이 파괴되는 것으로 판단된다.

Fig. 8의 X-선 회절도는 원료 용액으로부터 발생한 액적이 여러 단계의 화학반응을 거쳐 BaTiO₃ 분말이 생성될 수 있으려면 수송가스의 유량은 최대 1.0 l/min 보다는 작아야 함을 보여준다. 앞서 1000°C 미만의 온도에서 BaCl₂·2H₂O와 TiO₂의 상이 확인되었듯이 유량이 1.0 l/min을 넘어서면 역시 BaTiO₃의 단일상이 얻어지지 않고 BaCl₂·2H₂O와 rutile 등의 화합물이 얻어졌으므로 BaTiO₃의 생성에 필요한 열에너지의 공급은 온도 및 유량의 두 변수에 의해 결정된다고 판단된다.

3.4. 입자생성기구

금속염의 용액을 출발원료로 분무 열분해법에 의해 세라믹 분말을 제조할 때 속이 빈(hollow) 입자가 얻어지는 예는 많이 보고되고 있으나 이의 생성기구에 관해서는 연구가 부족한 실정이다.

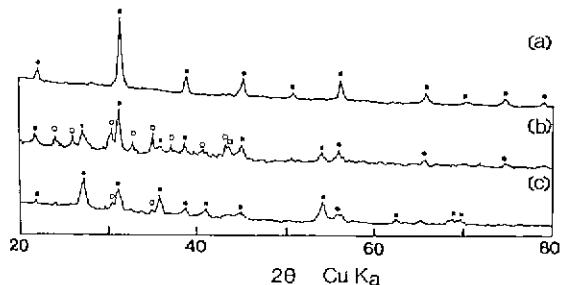


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of powders prepared at various flow rates of carrier gas (temperature: 1000°C. $[Ba^{2+}] = [Ti^{4+}] = 0.19 M$).
(a) 1.0 l/min (b) 1.6 l/min (c) 3.2 l/min
● BaTiO₃, ○ BaCl₂·2H₂O, ■ Rutile

금속염을 원료로 분무 열분해법으로 제조한 분말입자의 형상은 우선적으로 건조과정에서 결정된다. 즉 용매가 액적의 외부로부터 증발하면 용질의 과포화도가 표면으로부터 국부적으로 진행되어 건조 표면층이 형성되고 표면층의 물리적 특성 및 건조온도에 따라 건조입자의 형상이 이루어지는 것이다.

용매의 증발이 일어나는 온도까지 건조과정 이외의 화학반응이 관여되지 않는다면 분무 건조시에는 표면으로부터의 가열 효과에 의해 속이 빈(hollow) 입자가 생기기 쉬운데 가능한 생성기구를 다음과 같이 나열할 수 있다¹⁵⁾.

(1) 액적 외부에 투과성이 낮은 탄성 막(low permeability elastic film)이 형성되면 외부의 증발속도는 감소하고 온도가 상승한다. 이후 내부의 용매의 증발에 의해 입자의 팽창(ballooning)이 일어나는 경우.

(2) 가용성 염에 있어서 액적 표면에서의 증발속도가 용질이 액적 내부로 확산해 들어가는 속도보다 빠른 경우.

(3) 불용성 slurry의 건조시 용매가 모세관 작용에 의해 액적 표면으로 이동하면서 입자들을 운반한 후 증발하는 경우.

(4) slurry에 공기(air)가 포함되어 있을 때.

실제로 금속염을 원료로 사용하였을 때 대부분의 경우 중공의 입자(hollow particle)가 얻어지는데 황산염(sulfate)과¹⁶⁾ 질산염(nitrate)으로부터^{12-11,17)} 형성된 분말들이 그 대표적인 예이다. 반면, 염화물(chloride)로부터 합성된 분말들^{17,18)}은 치밀한 구형의 입자 형상을 지니고 있는 경우도 일부 있었는데, 연구자들은 이런 차이를 열분해 과정, 건조과정, 용액내에서의 염의 수화과정 등에 각각 주목하여 설명하고 있다.

Zhang 등^{17,19)}은 전조과정에서의 액적의 온도상승과 용질의 용해도와의 상관관계에서 중공의 생성원인을 찾았다. 이들의 보고에 따르면 온도에 따라 용해도의 증가가 거의 없는 물질을 액적의 크기가 충분히 줄어들기 전에 과포화도가 증가하여 외부로부터 고상이 석출되어 중공이 형성되므로 용해도가 온도에 따라 증가하는 염을 사용하고 출발 용액의 최초의 농도를 작게 하는 것이 치밀한 입자를 얻기 위한 필요조건이라는 것이다.

Odier 등¹⁴⁾은 염화물과 질산염으로부터 표면이 평활하고 중공이 없는 ZrO_2 분말을 얻었고 이런 분말을 얻을 수 있는 이유를 이들 원료 염의 수용액내에서의 수화상태로 설명하였다. 즉 이들 염은 짙은 수용액내에서 각각 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})^+]_n$ 의 상태로 존재하며 따라서 전조시 금속염의 형태로 석출되는 것이 아니라 zirconia gel의 network를 이룬다는 것이다. gel로부터의 용매의 증발은 모세관 현상에 따라 용이하게 일어나므로 내부의 용매가 증발하고 분해가스가 빠져나가면 중공이 없는 입자가 생성되는 것이다. 이런 설명은 TiCl_4 가 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 와 반응하여 중간상인 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 의 gel상을 거치는 것과 관련하여 치밀한 TiO_2 분말을 얻은 Visca 등¹⁶⁾의 실험결과에도 적용될 수 있다.

Fig. 9는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{TiCl}_4(aq)$ 의 원료 용액으로부터 제조된 BaTiO_3 의 분말 입자의 TEM 사진으로 중공을 가진 입자를 자세히 보여준다. 본 연구자들은 본 연구와 동일한 방법을 사용하고 TiCl_4 수용액으로부터 TiO_2 구형입자의 제조를 행했는데 이 입자는 중공이 없는 치밀한 구조를 가지거나 중공이 있다하더라도 그 크기가 입자의 크기에 비해 매우 작음을 관찰하였다²⁰⁾. 그러므로 본 연구에서의 중공은 원료물질 중 주로 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 작용에 기인한다고 판단된다.

Fig. 3의 SEM 사진에서 관찰되는 입자표면의 기공(pore) 및 깨어진 입자(fragment)는 다음의 과정으로 설명된다.

① 액적의 전조과정 중에 Titanium hydroxide gel의 pore channel을 따라 용매가 증발하면서 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 석출된다.

② 석출된 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 는 내부로부터 발생된 기체의 흐름을 방해하게 된다.

③ 결국 열분해 반응 중에 증가된 기체압에 의해 입자내부의 기체가 밖으로 빠져 나오면서 고상의 입자표면을 파괴한다.

실제로 110°C에서 6시간 전조된 Titanium hydroxide gel은 물의 흡착량으로부터 구한 비표면적이 $325 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 600°C에서 6시간 전조된 gel은 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 전조

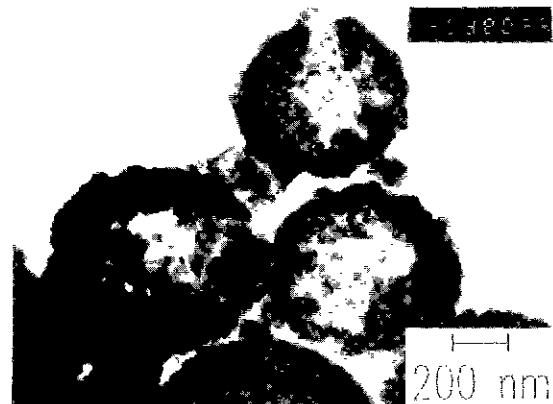


Fig. 9. BaTiO_3 spherical powders which show hollow structures (preparation temperature: 1000°C, flow rate of carrier gas: 0.8 l/min, concentration of source solution: 0.053 M).

초기의 gel은 microporous한 특성을 지니고 있다고 보고되어 있다²⁰⁾. 반면 일반적으로 질산염은 투과성이 낮은 전조 표면을 형성한다고 알려져 있다²¹⁾.

그러므로 TiO_2 의 경우 중공이 없거나 있다하더라도 그 크기가 작은 것은 Odier의 설명과 같이 gel로부터의 용매의 증발이나 반응가스의 분출이 모세관을 따라 용이하게 일어나기 때문이라고 볼 수 있으며, 이와 비교하여 BaTiO_3 의 경우 중공이 크게 생기는 이유로서 ② 반응이 역할을 하는 것을 볼 수 있다. 즉 석출된 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 내부로부터의 용매의 증발과 반응 기체의 분출을 방해하여 입자의 수축이 어려워지는 것으로 이해된다. 그러나 이와 함께 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 낮은 용해도도 중요한 원인 중의 하나로 고려되어야 할 것이다. 왜냐하면 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 석출시기가 빠를수록 입자의 수축이 어려울 것이기 때문이다.

이상의 논의 및 앞서의 실험결과로부터 가능성있는 입자생성기구를 제안하면 다음과 같다. 온도가 상승함에 따라 (1)에서 (5)의 과정이 일어난다.

(1) $\text{TiCl}_4(aq)$ 내의 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel의 neetwork로부터 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 투과성 막(permeable film)이 형성된다.

(2) 액적 내부의 Ba-rich solution으로부터 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 pore channel을 따라 용매가 증발한다.

(3) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(s)$ 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 혼합상의 캠질(mixed phase crust)이 형성된다.

(4) $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 로부터 TiO_2 가 생성된다.

(5) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 TiO_2 가 열분해 반응하여 BaTiO_3 가 생성된다.

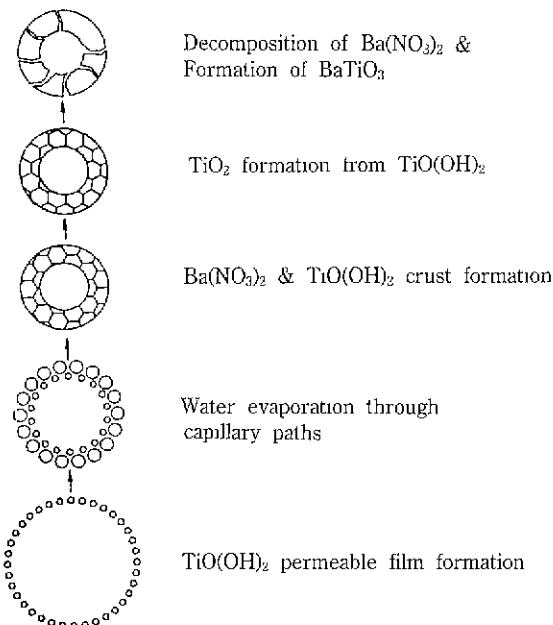


Fig. 10. Formation mechanism of hollow spherical BaTiO_3 particles.

Fig. 10은 이러한 입자생성기구 모델을 도시한 것이다. 입자 내부의 중공(hollow)은 전조과정인 (3)의 단계 까지 형성되며 입자표면의 기공(pore)은 (3)~(5)의 단계에서 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 TiO_2 의 접촉부분에서 nitrous oxide 기체 등의 발생에 의해 유도된다고 생각된다.

4. 결 론

Ba 와 Ti 의 몰비가 1:1이 되도록 제조한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 TiCl_4 의 수용액을 출발원료로 초음파 분무 열분해법에 의해 1000°C에서 BaTiO_3 분말을 제조하였고 반응온도와 수송기체의 유량 및 원료 용액의 농도를 실험변수로 선택하여 다음의 결과를 얻었다.

(1) 반응온도가 높을수록 수송기체의 유량이 작을수록 BaTiO_3 상의 구형입자가 제조되었다.

(2) 원료 용액의 농도가 0.0032에서 0.053 M로 증가함에 따라 BaTiO_3 입자의 입경은 0.31에서 0.90 μm 로 증가하였다. 평균입경과 입도분포의 농도의존성으로부터 분말입자는 승화가 개재되지 않는 염의 석출 및 열분해 경로를 따라 생성되었음을 알았다.

제조된 BaTiO_3 입자는 입방정상으로서 내부에 중공을 포함한 다공성의 구형입자였으며 약 0.05 μm 의 미세한 일차입자로 구성되어 있었다. 중공의 생성은 원료염 중

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 석출 및 열분해에 의한 현상으로 판단된다. 이상으로부터 원료 용액의 액적에서 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 상의 생성, 용매의 증발, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 의 석출 및 열분해의 순으로 반응이 진행되어 BaTiO_3 입자가 생성되는 것으로 입자 생성 모델을 제안하였다. 이에 따라 중공은 전조과정에서 기공은 열분해 과정에서의 기체 분출에 의해 유도된다고 설명하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 89' 목적기초 연구비에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **64**(11), 639-644 (1981).
- M. Kuwabara, "Influence of Stoichiometry on the PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), C170-C171 (1981).
- H. Anderson, T.T. Kodas and D.M. Smith, "Vapor Phase Processing of Powders: Plasma Synthesis and Aerosol Decomposition," *J Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** (5), 996-1000 (1989).
- O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Microstructure of SrTiO_3 Spherical Fine Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokaishi*, **94**(8), 813-817 (1986).
- 김덕준, "초음파 분무 열분해법에 의한 TiO_2 및 BaTiO_3 분말의 제조," 서울대 석사학위 논문 (1989).
- K. Kudaka, K. Izumi and K. Sasaki, "Preparation of Stoichiometric Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(11), 1236 (1982).
- 이종흔, 조형진, 박준자, "초음파 분무 열분해법에 의한 구형 TiO_2 미분말의 합성," 한국요업학회지, accepted.
- K.S. Mazdiyasni, R.T. Dolloff and J.S. Smith II, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(10), 523-526 (1969).
- O.K. Ékndiosyants, "Aerosol Production," p.48 in *Physical Principles of Ultrasonic Technology Vol. 2*, Edited by L.D. Rozenberg, Plenum Press, New York, 1973.
- T.Q. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Spherical fine ZnO Particles by the Spray Pyrolysis Method Using Ultrasonic Atomization Techniques," *J. Mat. Sci.*, **21**, 3698-3702 (1986).
- R.J. Lang, "Ultrasonic Atomization of Liquid," *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**(11), 6-8 (1962).

12. D.W. Sproson, G.L. Messing and T.J. Gardner, "Powder Synthesis for Electronic Ceramics by Evaporative Decomposition of Solutions," *Ceram. Int.*, **12**, 3-7 (1986).
13. S. Kanzaki, K. Hirao, N. Otsuka, K. Saito, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Characterization of Spray Pyrolyzed Spinel Powders," *Yogyo-Kyokaishi*, **91**(2), 81-86 (1983).
14. P. Odier, B. Dubois, C. Clinard, H. Stroumbos and Ph. Monod, "Processing of Ceramic Powders by the Spray Pyrolysis Method, Influence of the Precursors. Examples of Zirconia and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ "; pp. 75-89 in *Ceramic Transactions*, Vol. 12, *Ceramic Powder Science III*, Edited by G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH (1990).
15. S.J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 617-624 (1989).
16. J.G.M. DeLau, "Preparation of Ceramic Powders From Sulfate Solutions By Spray Drying and Roasting," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(6), 572-574 (1970).
17. S.C. Zhang, G.L. Messing and M. Borden, "Synthesis of Solid, Spherical Zirconia Particles by Spray Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 61-67 (1990).
18. M. Visca and E. Matijevic, "Preparation of Uniform Colloidal Dispersions by Chemical Reactions in Aerosols I. Spherical Particles of Titanium Dioxide," *J. Colloid Interface Sci.*, **68**(2), 308-319 (1979).
19. S.C. Zhang and G.L. Messing, "Solid Particle Formation During Spray Pyrolysis," pp. 49-57 in *Ceramic Transactions*, Vol. 12, *Ceramic Powder Science III*, Edited by G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH (1990).
20. T.M. El-Akkad, "Surface Areas, Pore Structures, and Heats of Immersion of Titania Gel in Correlation to Thermal Treatment," *J. Coll. Interface Sci.*, **76**(1), 67-73 (1980).
21. D.W. Sproson and G.L. Messing, "Ceramic Powder Synthesis by Thermal Reaction of Atomized Solutions"; pp. 99-108 in *Advances in Ceramics*, Vol. 21, *Ceramic Powder Science*, Edited by G.L. Messing, K. S. Mazdiyasni, J.M. McCauley and R.A. Haber, American Ceramic Society, Westerville, OH (1986).