

초음파 분무 열분해법에 의한 SrTiO_3 미분말 합성시 그 형성 과정에 관하여

허화범, 이동주, 신건철
강원대학교 재료공학과, 춘천시, 200-701

The Formation Mechanism in Synthesizing of SrTiO_3 Fine Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis

H. B. Heo, D. J. Lee and K. C. Shin
Department of Materials Engineering, Kangweon National University
Chuncheon Kangweon-do, 200-701, KOREA

요 약

SrTiO_3 미분말은 초음파 분무 열분해법으로 chloride와 nitrate 수용액을 출발용액으로 사용하여 농도를 0.05M과 0.1M로 하였으며 각 농도에 따른 유속의 변화를 0.5cm/sec와 1.5cm/sec로 변화시켜 합성하였다. 분말의 형성 과정은 0.05M, 0.05cm/sec 조건에서 단계별 분말을 합성하여 주로 morphorlogy 측면에서 고찰하였다.

출발용액이 chloride 수용액인 경우 SrTiO_3 미분말을 합성할 수 없었으며 nitrate 수용액인 경우 모든 조건에서 (110)면을 주 peak로 하는 cubic의 순수한 구형의 SrTiO_3 미분말을 얻을 수 있었다. 평균입자의 크기는 유속이 증가함에 따라 0.49 μm 에서 0.67 μm 로 증가하였으며 농도가 증가함에 따라 0.49 μm 에서 0.55 μm 로 증가하였다. 출발액적의 크기는 14.3 μm 이었으며 단계별 입자의 형태는 1, 2단계에서 용매의 증발에 의해 매우 porous하였으며 불규칙하였고, 3, 4, 5단계를 지나는 동안 점차 둥근 형태로 형성되었다.

ABSTRACT

Fine SrTiO_3 powders were synthesized from the chloride and the nitrate aqueous solution by spray pyrolysis method using ultrasonic vibrator. The concentration of mother solution was prepared 0.05M and 0.1M. The carrier gas flow rate was 0.5cm/sec and 1.5cm/sec, respectively. The formation processing was investigated in the 0.05M and 0.05cm/sec.

The SrTiO_3 powders could not be synthesized from chloride aqueous solution. The prepared powders from nitrate aqueous solution was SrTiO_3 with cubic structure and nearly sphere particle for all samples. Mean particle size was increased from 0.49 μm to 0.67 μm by changing the carrier gas flow rate

from 0.5cm/sec to 1.5cm/sec. Also, mean particle size increased from $0.49\mu\text{m}$ to $0.55\mu\text{m}$ by changing the concentration of mother solution from 0.05M to 0.1M. Atomizing droplet size was $14.3\mu\text{m}$. The shape of particles was very porous by evaporation of solvent at the initial step. But through the each step upwards, shape of particles was formed themselves into a nearly roundish.

1. 서 론

perovskite 구조를 갖는 물질의 주요 물성은 유전성, 강유전성, 압전성, 초전성, 반도체성, 자성 및 광기능성 등을 들 수 있다[1]. SrTiO_3 역시 perovskite 구조를 갖는 물질로서 위와 동일한 성질을 갖고 있으므로 위의 성질을 이용한 많은 재료로 응용되고 있다. 특히, 강유전성을 이용한 Boundary Layer Capacitor 재료로 그 연구가[2] 매우 활발하게 진행되고 있다.

이러한 SrTiO_3 의 제조 방법은 주로 고상법[3]과 액상법[4,5]이 사용되었으며 그외에 분무열분해법이 전보[8]에 기재된 장점으로 인하여 자주 사용되어져 왔다. 분무 열분해법에 의한 SrTiO_3 제조는 Masanori Kato 등이 발표한 연구논문[6]이 있는데 본 연구와는 출발물질이 다른 금속 알콕사이드를 사용하였다. 형성 과정에 대한 연구는 G. L. Messing 등이 발표한 연구논문[7]이 있는데 형성 단계별 입자의 형태를 직접 관찰한 것이 아니고 최종 합성된 분말의 형태를 관찰하여 형성 단계를 모식적으로 고찰한 것이었다.

따라서, 본 연구에서는 분무된 출발용액의 액적으로부터 미분말이 합성되기까지의 그 형성 과정 각 단계를 직접 현미경에 의한 morphology 관찰로서 고찰코저 한다. 액적 크기의 측정은 새로운 방법을 시도하여 보았고, 출발용액의 종류, 농도 변화 그리고 Carrier gas 유속 변화에 따른 영향도 검토하였다.

2. 실험 방법

출발용액은 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (國產化學株式會社의 GR級)와 TiCl_4 (純正化學株式會社의 Chemical

Pure)수용액을 0.05M과 0.1M의 등몰비로 혼합한 chloride aqueous 수용액을 제조하였다. 이때, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 증류수에 잘 용해되므로 문제가 없으나 TiCl_4 는 물과 반응하여 강한 발열반응을 일으키므로 반응조의 온도를 0°C 로 유지시키며 H_2O 를 천천히 적하하여 침전물이 없는 맑은 수용액을 제조하였다. 제조된 TiCl_4 수용액의 농도 보정은 수용액의 일부를 취한 후 NH_4OH 를 침전제로 하여 pH를 8~9로 맞추어 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel을 침전시켰다. 침전된 gel를 700°C 에서 3시간 하소하여 얻어진 TiO_2 를 정량함으로서 농도를 보정하였다.

nitrate 혼합 수용액은 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (純正化學株式會社 1級)를 증류수에 용해시켜 각각 0.1M과 0.05M의 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 제조하여 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과 1:1의 등몰비로 혼합하여 제조하였다. 이때, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 제조는 TiCl_4 수용액을 먼저 제조한 후 NH_4OH 를 침전제로 사용하여 pH 8~9에서 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ gel화 하였으며 얻어진 gel을 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 수세한 후 질산(純正化學株式會社의 GR級)에 용해하여 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 제조하였다. 이때, Cl^- 이온의 검출은 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하였다. 또한 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 수용액의 농도 보정은 TiCl_4 수용액의 농도 보정과 동일한 방법으로 행하여 0.1M과 0.05M의 수용액을 각각 제조하였다.

Fig. 1은 본 실험의 흐름도로서 출발용액은 초음파 분무기에 의해 분무되고 분무된 액적은 운송 gas인 N_2 gas에 의해 Quartz Tube 내부로 공급되며 Furnace I 과 Furnace II를 통과하는 동안 건조 및 열분해되어 최종의 SrTiO_3 미분말을 얻었다. 이때, 농도의 영향을 관찰하기 위하여 출발용액의 농도를 0.05M과 0.1M로 변

초음파 분무 열분해법에 의한 SrTiO₃ 미분말 합성시 그 형성 과정에 관하여

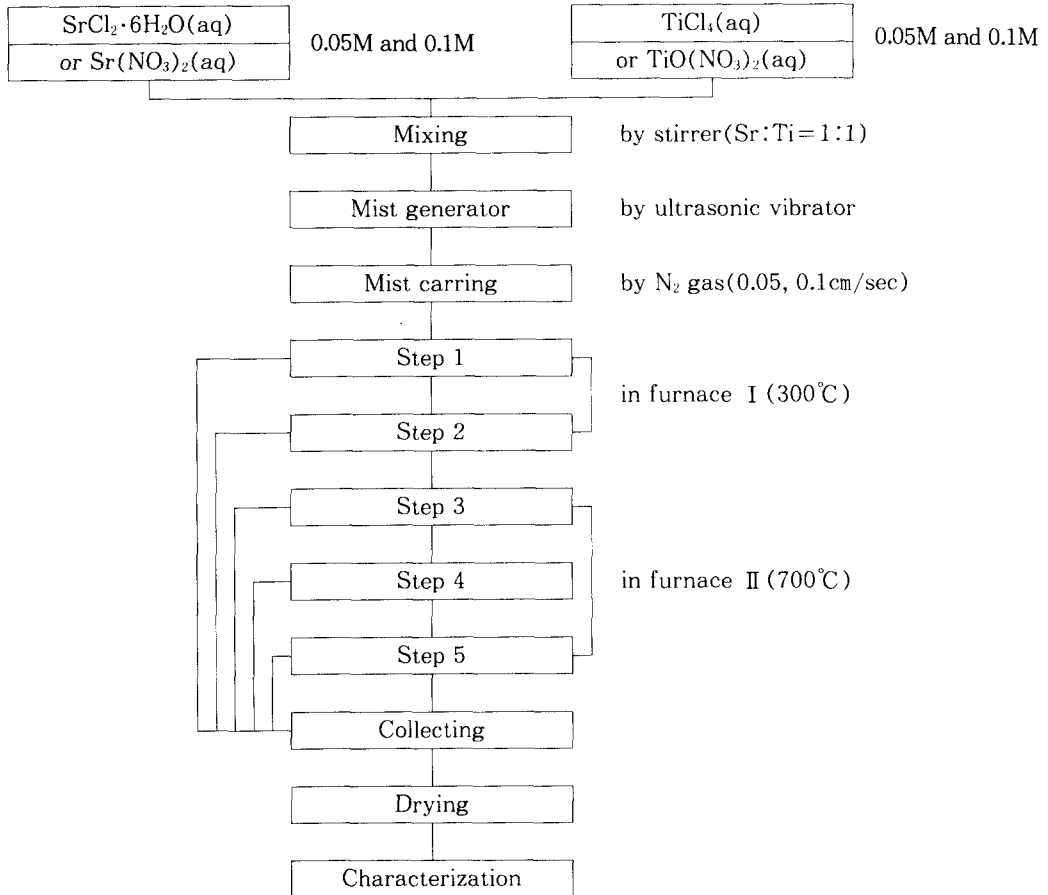


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure for SrTiO₃ powders.

화시켰으며 유속의 영향을 관찰하기 위하여 유속을 0.5cm/sec와 1.5cm/sec로 변화시켰다.

형성 과정을 관찰하기 위하여 분무 액적의 크기는 두 액적이 합쳐지더라도 구분이 확실한 slide glass를 MgO로 coating한 후 초음파 분무기로 용액을 분무시켜 액적의 흔적을 관찰하였다. 또한, 단계별 분말 합성은 관 내부로 냉각수가 흘러 냉각시키고 냉각된 Copper Tube의 외벽에 각 단계별 분말을 포집하기 위한 장치인 Fig. 2의 장치를 이용하여 포집하였다. 이때 각 단계의 높이는 열분해 장치관 하부로부터

각각 Step 1:10cm, Step 2:20cm, Step 3:45cm, Step 4:60cm, Step 5:75cm이었다. 분무 열분해 장치는 전보[8-9]에 있는 바와 동일하다.

먼저 출발물질의 열적 특성을 관찰하기 위하여 출발용액을 Dry Oven에 건조하여 TG-DTA (Rigaku社 PTC-10)로 조사하였다. 농도 및 유속의 변화에 따라 합성된 분말의 특성 조사는 XRD(X-ray Diffractometer, 네덜란드, Philips社, PW-1710)에 의해 결정상, crystallite size 및 미분해물질의 존재 유무를 관찰하였으며 SEM(Scanning Electron Microscope, 독일, Jeol

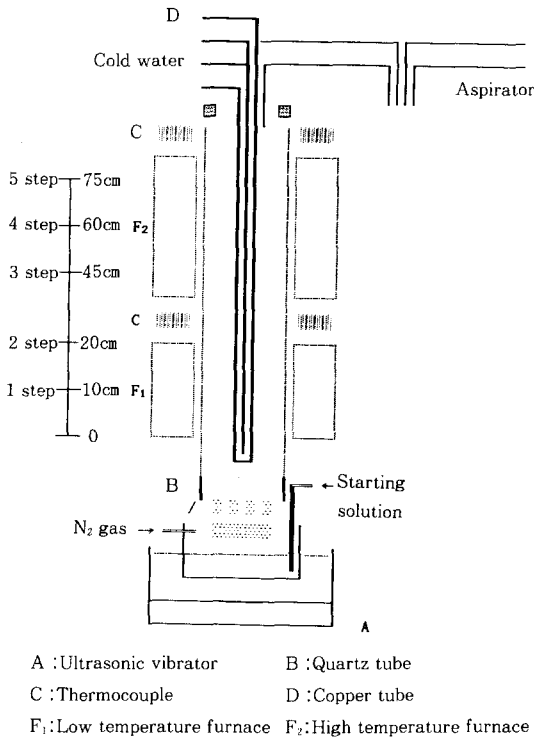


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for the formation procedure.

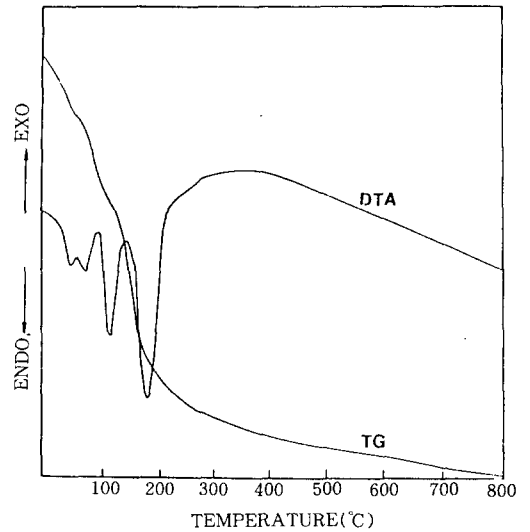
社, 35CF)으로 합성된 분말과 단계별 분말의 morphology를 관찰하였고 출발액적의 크기와 평균 입자 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

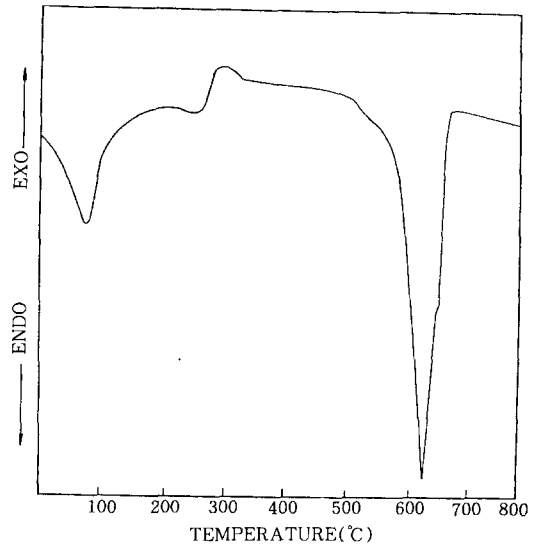
3.1. 최종 분말의 합성

Fig. 3은 1:1의 등몰비로 혼합한 수용액을 Dry Oven에 건조하여 출발 물질의 열적 특성을 관찰한 것이다. Chloride인 경우, 100°C 근방의 흡열 peak는 흡착수의 탈수에 의한 것으로 사료되며 중량감소는 약 15% 정도이었다. 또한, 130°C~230°C의 흡열 peak는 TiCl₄의 비등점이 136.4°C이므로 TiCl₄기화와 SrCl₂·6H₂O에서 결정수의 탈수에 기인된 것으로 사료된다. 이때, 약 20%의 중량 감소가 발생하였다.

그 이상의 온도에서는 특별한 변화가 없었으며 계속적인 중량감소가 발생하여 총 46%의 중량감소가 발생하는데 이는 출발물질이 SrTiO₃로 합성이 이루어지질 못하고 계속적인 기화가 발생하는데 기인되는 것으로 사료된다. 본 합성 실험에서 역시 SrTiO₃분말을 합성할 수 없



(a)



(b)

Fig. 3. TG-DTA curves of starting material.
 (a) Chloride (b) Nitrate

었으며 본 실험에서 합성한[8-9] ZnO나 PbTiO₃ 합성시 chloride 수용액을 사용하였을 경우 분말을 합성할 수 없는 결과와 유사한데 그 이유는 출발물질의 결정내에 산소 이온이 존재하지 않기 때문에 출발 물질이 열분해시 산화반응이 발생하지 않고 그대로 기화되어 운송 gas와 함께 방출되는 것으로 사료된다.

반면 nitrate 수용액을 출발 용액으로 사용했을 경우, 100°C 부근의 흡열 peak는 흡착수의 탈수에 기인된 것이고 300°C 부근의 발열 peak는 염의 결정화에 기인된 것으로 사료된다. T. J. Gardner 등이 발표[10]한 질산염의 분해는 흡열 반응 단계를 통하여 산화물 분말을 생성한다고 보고된바 있는데 600°C 부근의 흡열 peak는 염의 분해 및 산화반응에 기인된 것으로 사료된다. 따라서, 열분해 온도를 700°C 이상이어야 완전히 합성된 분말을 얻을 수 있을 것으로 사료되어 본 실험의 열분해 온도를 700°C로 정하였다. 농도의 변화 및 flow rate의 변화에 관계없이 모두 미세한 분말을 얻을 수 있었다. 이는 chloride 수용액과는 달리 열분해시 산소 공급이 결정내의 산소 이온으로 충분히 이루어져 산화반응이 완전하게 발생하였기 때문으로 사료된다. 따라서, 초음파 분무 열분해를 이용하여 산화물 분말을 합성할 경우 결정내에 산소 이온을 포함하는 물질을

이용하여야 최종의 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

최종 얻어진 분말의 결정상 및 미분해 물질의 존재 유무를 X-ray 회절 분말법을 이용하여 관찰하였으며 그 결과 Fig. 4와 같았다. 모든 조건에서 미분해 물질이 존재하지 않았으며 (110)면을 주 peak로 하는 cubic의 SrTiO₃ peak만 존재하였다. 이는 모든 조건에서 열분해 및 산화 반응이 충분히 이루어지는 것으로 사료된다. 또한, X-ray line broadening[11]에 의한 crystallite size는 Table 1과 같았다.

Table 1. Crystallite size of synthesized SrTiO₃ powders

Starting Sol. Con. (mol/l)	Flow rate (cm/sec)	Crystallite Size (nm)
0.1	1.5	10.6
	0.5	10.6
0.05	1.5	9.5
	0.5	10.0

농도가 높을수록 crystallite size가 증가하는데 이는 농도가 높음으로서 핵이 형성된 후 지속적인 성장이 이루어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 최종 분말의 morphology를 SEM (Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 것이다. 그 결과 대부분 구형의 미분말을 얻었으며 그 이유는 전보[8-9]에 기재된 바와 같이 대부분 hallow pattern이 나타나며 이는 출발 물질을 nitrate계 금속염[12]을 사용했을 경우 발생한다. 그 이유는 전보[8-9]에 이미 고찰한 바 있다. X-ray line broadening에 의한 crystallite size에서 보여주는 바와 같이 수 nm의 1차 입자들의 응집에 의한 2차입자의 형성으로 porous한 입자가 생성되는 것으로 사료된다. 응집의 발생은 건조 과정 중 완전히 고화가 끝나기 전에 표면부만 건조된 상태에서 입자 상호간의 충돌이나 혹은 완전히 고화된 salt 입자가 열분해되기 전에 낮은 melting point(Sr(NO₃)₂의 m.p:570°C)를 갖기 때문에 표면의 일부

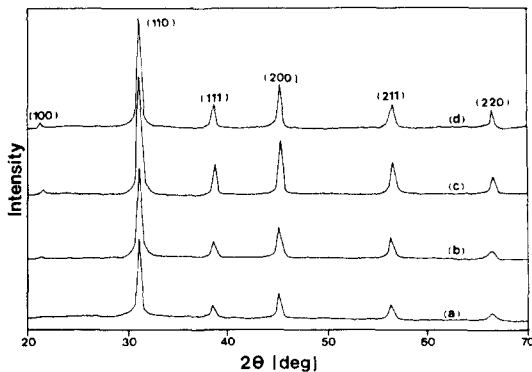
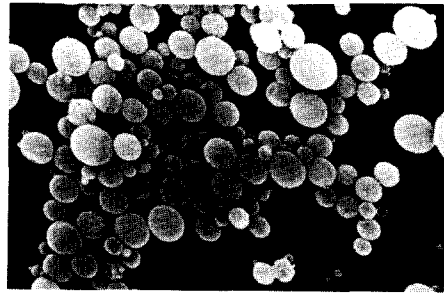
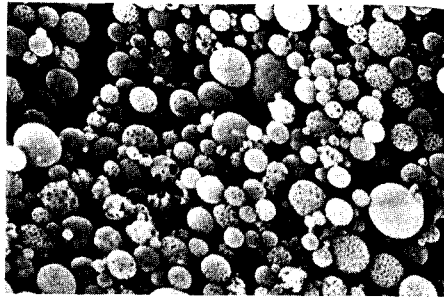


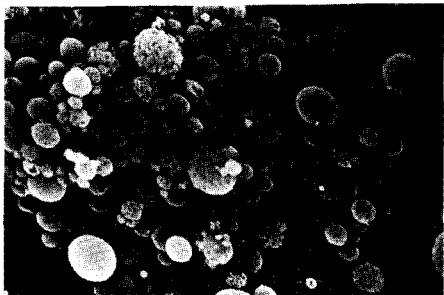
Fig. 4. XRD pattern of as-prepared SrTiO₃ powders.
 (a) 0.1M, 1.5cm/sec (b) 0.1M, 0.5cm/sec
 (c) 0.05M, 1.5cm/sec (d) 0.05M, 0.5cm/sec



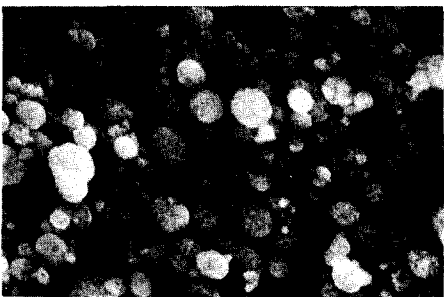
(a) × 10,000



(b) × 10,000



(c) × 10,000



(d) × 10,000

Fig. 5. SEM photographs of as- prepared SrTiO₃ powders.

- (a) 0.1M, 1.5cm/sec (b) 0.1M, 0.5cm/sec
 (c) 0.05M, 1.5cm/sec (d) 0.05M, 0.5cm/sec

가 용융되고 반응관 내의 turbulent flow에 따라 입자간의 상호 충돌로 응집이 발생하는 것으로 사료된다. 따라서, 농도의 변화나 운송 gas 유속의 변화에 관계없이 합성된 분말의 morphology는 대부분 구형이고 porous하였다.

Table 2는 유속의 변화와 농도의 변화에 따른 평균입자크기의 변화를 나타내었다.

Table 2. Mean particle size of synthesized SrTiO₃ powders

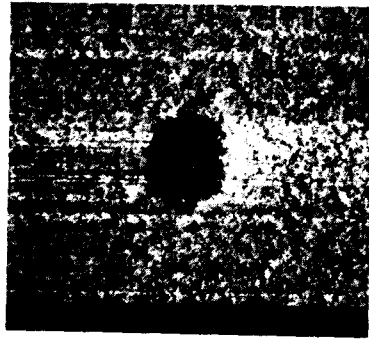
Starting Sol. Con.(mol/1)	Flow rate (cm/sec)	Mean Particle Size(μm)
0.1	1.5	0.67
	0.5	0.55
0.05	1.5	0.67
	0.5	0.49

유속이 비교적 느린 0.5cm/sec의 경우 유속이 빠른 1.5cm/sec의 경우보다 작은 입자를 얻을 수 있으며 농도가 낮을수록 입자가 작아지는데 이는 전보[8-9]에 게재된 이유와 같다고 사료된다.

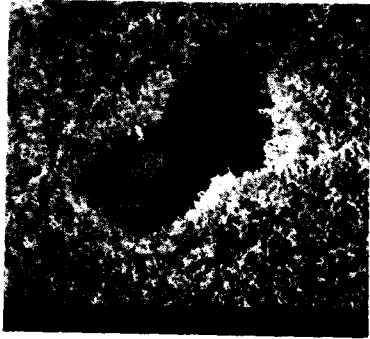
3.2. 분말의 형성 과정

분무 액적의 크기를 측정하기 위하여 MgO로 coating한 slide glass위에 액적의 흔적을 받아 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 6과 같았으며 평균 액적의 크기는 14.3μm이었다. Fig. 7은 glass위에 직접 액적을 받은 경우 발생하는 현상으로 (a)에서 처럼 one droplet인 경우는 상관없이 (b)에서 처럼 contacted droplet인 경우 하나의 액적으로 합쳐져 정확한 액적 측정이 불가능하다. 반면 MgO로 박막을 만든 slide glass인 경우는 Fig. 6의 (b)에서 보여주는 바와 같이 contacted droplet인 경우에도 확실한 구분이 되기 때문에 보다 정확한 액적의 측정이 가능하였다.

분말의 형성 과정은 단계별 분말을 포집하여 morphology를 SEM으로 관찰하였으며 그 결과 Fig. 8과 같았다. 건조 초기 단계인 1단계에서



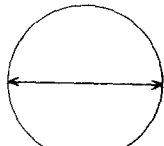
(a)



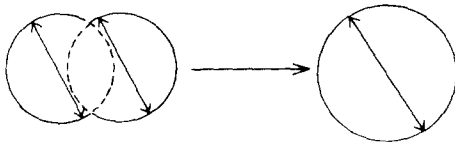
(b)

Fig. 6. SEM photographs of atomized droplet on coated MgO powder.

(a) one droplet (b) contacted droplet



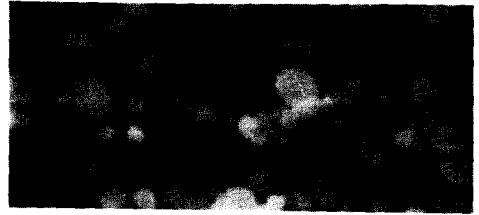
(a)



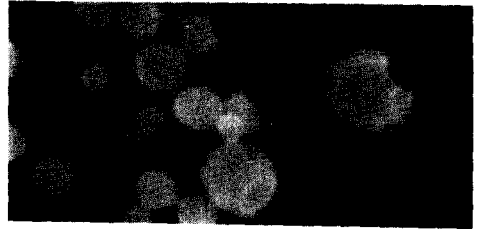
(b)

Fig. 7. Schematic sketch for droplet size measurement on slide glass.

(a) one droplet (b) contacted droplet



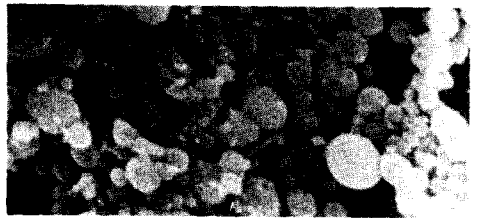
(e) × 10,000



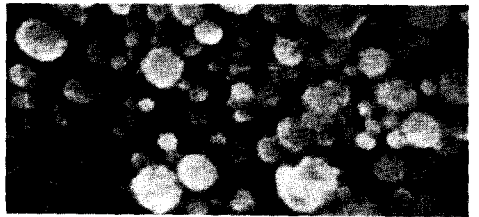
(d) × 10,000



(c) × 10,000



(b) × 10,000



(a) × 10,000

Fig. 8. SEM photographs of collected powder in each step.

(a) 1 step (b) 2 step (c) 3 step
(d) 4 step (e) 5 step

모든 액적들은 건조가 진행되는 과정중 solvent인 물의 증발로 입자내에 수많은 hole이 발생되며 또한 완전히 고화되기 전에 입자와 입자간의 충돌로 인한 입자 표면에 분화구 모양의 형태를 갖는다. 1단계는 액적의 건조가 발생하는 초기 단계이므로 대체로 분무 당시의 형태를 유지하며 응집이 발생되었고 입자 크기는 건조전의 액전간의 충돌로 출발 당시의 이론 액적 크기[13]보다 큰 상태에서 건조되거나 충돌 없이 미세한 크기로 건조된 입자 등의 불규칙한 형태를 가졌다. 건조의 최종 단계인 2단계에서는 보다 많은 수증기의 증발과 gas의 휘발로 인한 입자 내에 hallow pattern이 존재하여 스폰지 형태의 입자들이 존재하고 입자 표면이 분화구 모양을 한 1단계에서의 모양을 그대로 유지하였다. 또한 완전한 건조 단계이므로 액적이 완전히 고화된 상태에서 gas 등의 휘발이 발생함으로 많은 깨짐 현상이 발생하였다. 열분해 초기 단계인 3단계에서 입자들의 열분해 과정중 입자의 표면에 부착된 많은 불순물이 휘발하여 표면이 점차 매끄러운 형태를 유지하며 분화구 모양을 한 입자에는 작은 입자들이 응집되기도 하여 점차 입자들이 구형을 유지하려는 경향을 나타내었다. 그러나 완전한 열분해가 아직 발생하지 못하여 비교적 입자들이 크고 불규칙 하였다. 열분해 중간 단계인 4단계에서는 입자들의 hallow pattern이 점차 줄어들고 분화구 모양의 불규칙한 형태는 점차 구형으로 변화되었다. 이는 열분해 온도 보다 염의 melting point(570°C)가 낮아 입자가 melt되면서 입자가 점차 구형으로 변환되는 것으로 사료된다. 열분해의 최종 단계인 5단계에서는 4단계의 입자들 보다 크기가 작아지고 입자의 모양도 보다 완전한 구형으로 진행되었다. 이는 melt된 입자가 입자내의 hole 등을 치밀하게 채우고 입자들의 자유에너지 감소를 위하여 구형으로 변화하는 것으로 사료된다.

상기 결과로 부터 추정한 출발 액적으로부터 최종의 분말을 얻기까지의 모식도를 Fig. 9에

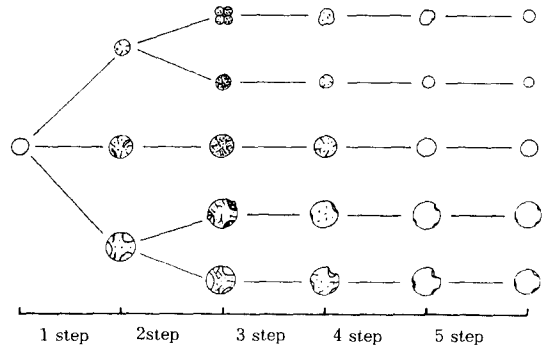


Fig. 9. Schematic diagram for formation procedure of SrTiO₃ particles.

나타내었다. 이중 출발 액적이 액적 하나의 상태로 열분해되는 경로와 출발 액적이 상호 충돌로 큰 액적의 상태로 열분해되는 경로가 있는데 이 경우 출발 액적이 상대적으로 크기 때문에 하나의 액적에서 생성된 입자보다 크며 건조 단계에서도 보다 많은 gas 등의 휘발로 인하여 작은 입자에 비해 hallow pattern 현상이 많이 나타나며 작은 입자들의 충돌로 분화구의 형태를 형성하게 된다. 또한 단일 액적이 그대로 유지되며 열분해된 입자들은 큰 입자들 보다 상대적으로 gas 등의 휘발이 적기 때문에 hallow pattern도 상대적으로 감소하였다.

4. 결 론

위의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 출발 용액이 chloride 수용액인 경우 SrTiO₃ 미분말을 합성할 수 없는 반면, nitrate 수용액인 경우 모두 (110)면을 주 peak로 하는 cubic의 SrTiO₃의 미분말을 얻을 수 있었다.
2. 얻어진 모든 미분말은 농도나 유속에 관계없이 대부분 구형이며 hallow pattern이 발생하여 porous하였다.
3. 유속이 0.5cm/sec이고 농도가 0.05mol/1일

때 가장 미세한 분말을 얻었다.

4. 출발 액적의 크기는 MgO로 coating된 slide glass를 사용하여 기존의 방법보다 정확히 측정할 수 있었으며 그 크기는 14.3 μ m이었다.
5. 입자의 형성 과정은 건조 단계에서 입자의 형태가 결정되고 건조단계에서 형성된 hallow pattern이나 입자 표면의 불순물들은 열분해 과정에서 점차 제거되어 보다 완전한 구형의 형태로 되며 미세해 진다.

감사의 글

본 논문은 1991년 교육부 신소재분야 연구비 지원에 의해 연구되어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 파인 세라믹스 신소재, 무기재료 연구소 편, 기전연구사, p. 44
- [2] Masayuki Fujimoto and W. David Kingery, "Microstructures of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors during and after Processing and Resultant Electrical Properties", J. Am. Ceram. Soc. 68 (4), pp. 169-173, 1985
- [3] C. K. Lee and B. H. Lee, "Synthesis of SrTiO₃ from the Mixtures of SrCO₃ and TiO₂", J. Kor. Ceram. Soc. 20(1), pp. 43-47, 1983
- [4] C. K. Lee and B. H. Lee, "Preparation of High Purity SrTiO₃ by Coprecipitation and Strontium Titanyl Oxalates", J. Kor. Ceram. Soc. 20(2), pp. 107-113, 1983
- [5] M. I. DIAZ-GUEMES, T. GONZALEZ CARRENO, C. J. SERNA and J. M. PALACIOS, "Mechanism of Formation of MTiO₃ (M=Sr or Ba) by the Gel Method", J. Mater. Sci. 24, pp. 1011-1014, 1989
- [6] Osamu SAKURAI, Nobuyasu MIZUTANI and Masanori KATO, "Microstructure of SrTiO₃ Spherical Fine Particle Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide", 窯業學會誌 94(8), pp. 117-121, 1986
- [7] D. W. Sproson and G. L. Messing, "Ceramic Powder Synthesis by Thermal Reaction of Atomizing Solution.", Advances in Ceramics, Vol. 21 pp. 99-108, 1987
- [8] 이서영, 김영도, 신건철, "초음파 분무 열분해법에 의해 질산 아연 용액으로부터 구형의 ZnO 미분말 제조", 한국결정성장학회지, Vol. 1, No. 2, pp. 46-58, 1991
- [9] 이서영, 이동주, 신건철, "초음파 분무 열분해법에 의한 구형의 PbTiO₃ 미립자 제조", 한국결정성장학회지, Vol. 1, No. 1, pp. 107-116, 1991
- [10] D. W. Sproson, G. L. Messing and T. J. Gardner, "Powder Synthesis for Electronic Ceramics by Evaporative Decomposition of Solutions" Ceramurgia Int. 12(1), pp. 3-7, 1986
- [11] B. D. Cullity, Element of X-ray diffraction, Addison Wesley, 2nd, pp. 98-102, 1984
- [12] D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, Jr., "Evaporation from drops Containing Dissolved Solides," J. Am. Inst. Chem. Eng., 6(1), pp. 9-23, 1960
- [13] R. T. Rang, J. Acoustical Soc. Am. 34(6), 1962