

용융염법에 의한 strontium barium niobate 분말 합성 및 분말의 형상 변화

윤상옥, 박상엽

강릉대학교 재료공학과, 강릉, 210-702

Powder synthesis and morphology changes of strontium barium niobate by molten salt method

Sang-Ok Yoon and Sang-Yeup Park

Department of Materials Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

요 약 NaCl-KCl 용융염을 사용하여 strontium barium niobate 분말을 합성하였으며 반응 온도, 시간 및 용융염의 첨가량 변화에 따른 반응과정 및 입자 형상 변화를 조사하였다. 반응 온도 및 반응 시간이 증가함에 따라 반응율은 증가하였으며, 분말의 형상은 덩어리 형태에서 침상형태로 변화하였다. 용융염의 첨가량 증가에 따라 반응율은 크게 증가하였으나, 분말의 형상은 침상형태에서 구상형태로 변화하였다. NaCl-KCl 용융염을 사용한 합성법에 의해 용제비가 1인 경우 1000°C에서, 용제비가 4인 경우 650°C에서 반응율 90 % 이상의 strontium barium niobate 분말 합성이 가능하였다.

Abstract Strontium barium niobate powders were prepared by NaCl-KCl molten salt, and reaction process and morphology change of strontium barium niobate were investigated as a function of reaction temperature, time, and amount of molten salt. With increasing the reaction temperature and time, the reacted fraction was increased and the morphology of powder was changed from lumpy shape into needle-like shape. With increasing the amount of molten salt, reacted fraction was increased rapidly, but the morphology of powder was changed from needle-like shape into spherical shape. Strontium barium niobate powder, over 90 % in fraction reacted, was obtained from the reaction conditions at 1000 °C for small flux ratio (=1) and at 650°C for large flux ratio (=4).

1. 서 론

세라믹스의 최종 물성은 출발 원료 분말의 특성에 크게 의존하므로 우수한 물성을 얻기 위해 최적 원료 분말 합성에 많은 연구가 이루어지고 있다. 세라믹스 원료 분말의 합성에 있어서 주된 연구 동향은 초미립 입자의 제조로 입자의 응집상태 조절이 중요하다[1, 2]. 한편, 근래 연구가 시작된 결정립 배향 세라믹스의 일반적인 제조방법으로는 hot pressing 또는 hot forging법들을 이용하고 있으나 생산성이 낮고 제품의 크기 및 형상이 제약된다는 단점을 지니고 있다[3,4]. 그러나, 결정립 배향 세라믹스의 경우는 판상 또는 침상의 분말입자를 테이프 성형법에 의해 배향한 후 소결하거나[5,6] 또는 액상을 고상 소결체에 함침(infiltration)시켜 제조가 가능하다[7]. 이러한 일반적인 소결방법을 이용할 경우 제품의 형상 및 크기 조절이 가능하므로 다양한 제품을 생산할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나, 테이프 성형법에 의해 성형한 후 소결시에는 입자 분말이 판상 또는 침상등의 이방성을 지녀야 함으로 분말의 형상 제어가 요구된다.

다양한 분말 합성법 중에서 용융염을 이용한 합성법은 이방성 입자를 지닌 복합 산화물의 분말 제조방법으로 응용된다. 용융염법은 반응 산화물 또는 탄산화합물을 염과 함께 혼합하여 염의 용융점 이상으로 가열하여 합성하는 방법으로 분말 합성시 존재하는 액상은 복합 산화물의 합성반응 촉진과 입자의 이방성을 가속화 시켜주는 역할을 한다[8-15]. 용융염법에 의해 제조된 판상형 입자로는 Bi_2WO_6 [10], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [11]와 스피넬 ferrite[12]가 있으며, 침상형 입자로는 PbNb_2O_6 [13], BaTiO_3 [14] 및 Ni-Zn ferrite[15]가 보고되고 있다.

본 연구에서는 초전 및 유전 재료로 응용되는 tungsten bronze 구조를 지닌 이방성 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (이하 SBN으로 표기함) 분말을 NaCl-KCl 용융염에서 합성하고자 하였으며, 반응온도, 시간 및 용융염의 첨가량 변화에 따른 합성반응 과정과 합성된 분말의 형상변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발 원료 분말인 순도가 99.5 %인 Aldrich사의 SrCO_3 , BaCO_3 및 Nb_2O_5 를 몰비로 0.5 : 0.5 : 1로 평량한 후 용융염인 0.5 NaCl-0.5KCl을 무게 비로 일정량 첨가하여 알루미늄 유발에서 알콜을 매체로 하여 3시간 동안 혼합 후 반응조건에 따라 하소하였다. 반응온도는 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 이며, 초기 반응온도인 650°C 에서는 반응시간을 7.5분~4시간으로 변화시켰다. 한편, 용융염의 첨가량은 혼합원료에 대한 무게비로 1/4~4배로 변화시켰다. 반응 후 혼합물은 잔류하고 있는 NaCl과 KCl을 제거하기 위해 더운 증류수로 여러번 세척하였다. 세척 작업은 AgNO_3 용액을 첨가하여 흰색 침전이 검출되지 않을 때까지 반복하였으며, 세척된 분말은 oven에서 건조하였다. 합성된 분말은 X-선 회절 분석 및 전자주사현미경을 사용하여 분말의 결정상과 형상변화를 관찰하였다.

SBN 분말의 합성온도를 확인하기 위해 TG-DTA 분석을 하였으며, 반응율(fraction reacted)은 SBN의 주된 peak인 $I_{(131)}$ 과 pyrochlore(SrNb_2O_6)의 peak인 I_{pyro} 를 이용하여 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\text{Fraction reacted} = (I_{(131)}/I_{(131)} + I_{\text{pyro}}) \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. SBN의 합성반응

Fig. 1은 고상반응법(CMO : Calcination of Mixed Oxide)으로 1000°C에서 제조된 분말과 용융염 합성법(MSS : Molten Salt Synthesis)으로 700°C~1000°C에서 합성된 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 고상반응법으로 합성된 분말은 반응 후에 다량의 pyrochlore상이 존재하여 SBN 단일상으로의 합성이 어려운 것을 알 수 있다. 그러나, 용융염으로

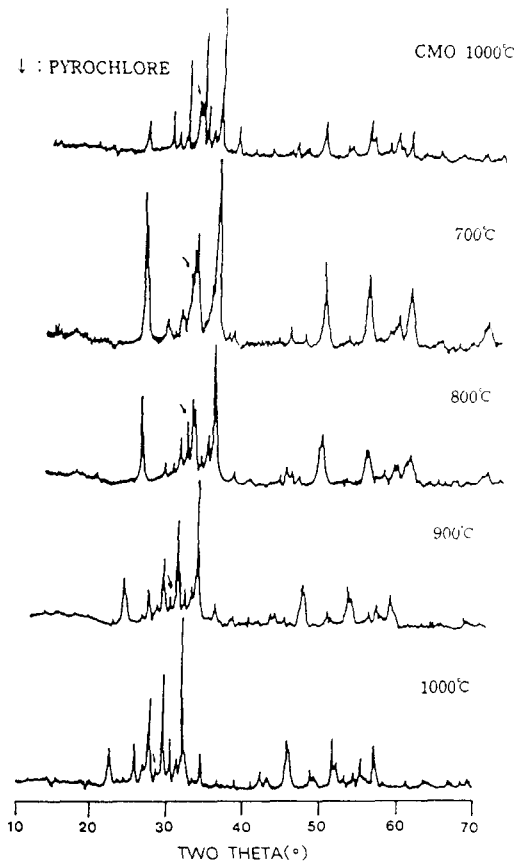


Fig. 1. XRD patterns of reacted powder by CMO method at 1000°C and by MSS method at 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C.

합성된 경우 700°C에서도 다량의 SBN이 합성되며 잔류하고 있는 pyrochlore상은 반응 온도가 상승함에 따라 점차적으로 소멸되어 1000°C에서는 거의 순수한 SBN 분말합성이 가능하였다. 이 결과는 0.5NaCl-0.5KCl 용융염의 공정온도(eutectic temperature)가 650°C임으로 700°C 이상의 온도에서는 용융염이 액상으로 존재하며, 온도상승에 따라 용융염의 flux 작용이 활발하여 SBN 분말합성이 촉진되는 것으로 판단된다[16]. Ikeda 등[17]은 Na나 K이온이 Ba나 Sr자리에 치환되는 경우 조성변화에 의해 bronze 구조가 안정화된다고 보고하였다. 그러나, 본 합성반응에서 치환 가능한 Na 또는 K이온의 양은 최대치가 0.03 wt%인 미량으로 이온치환에 의한 합성반응 보다는 염의 flux 작용에 의해 분말합성 반응이 촉진된 것으로 볼 수 있다[17]. Fig. 2는 SBN 분말합성시 반응온도에 따른 반응율을 나타낸 것으로 고상반응법에 비해 용융염 합성법에 의한 반응율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 한편, SBN 합

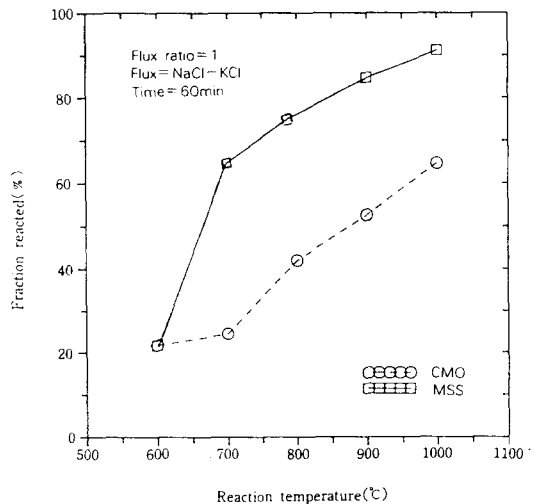


Fig. 2. Fraction reacted (%) of SBN powder as a function of reaction temperature.

성반응은 0.5NaCl·0.5KCl 용융염의 공정은 도인 650°C 이상에서 크게 촉진되었다.

Fig. 3은 용융염법에 의한 SBN의 합성반응을 TG/DTA를 사용하여 분석한 것으로 중량감소는 500°C, 625°C 및 780°C에서 관찰되었으며, 흡열 peak는 650°C에서 관찰되었다. 중량감소 peak가 나타나는 500°C, 625°C에서의 반응은 용융염 내에서 원료 분말중의 BaCO₃와 SrCO₃의 열분해로 인한 것으로 판단되며, 780°C에서의 중량 감소 peak는 NaCl과 KCl의 휘발로 인한 것으로 판단된다. 일반적으로 BaCO₃와 SrCO₃의 열분해가 발생하는 온도는 각각 811°C, 1340°C으로 매우 높으나[18], 용융염과의 합성반응에 의해 분해온도가 감소된 것으로 사료된다. 이러한 결과는 600°C부터 반응이 시작되는 X-선 회절분석 결과와 일치된다. 한편, 650°C의 흡열 peak는 0.5NaCl·0.5KCl의 용융에 따른 peak으로 SBN 합성에 따른 peak는 관찰되지 않고 있다.

이상의 결과들로부터 SBN의 합성반응을 살펴보면 분해된 BaO와 SrO가 용융염에 용

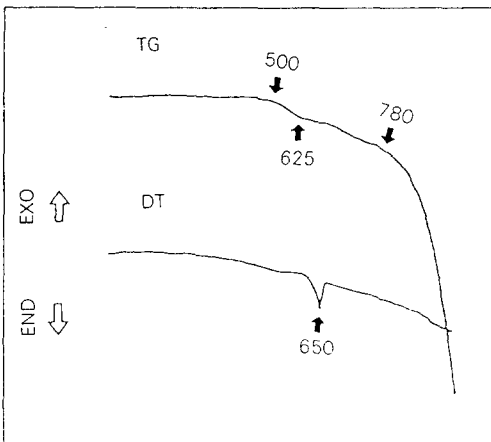
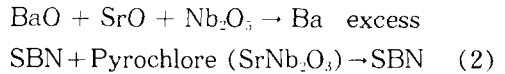


Fig. 3. TG/DTA curves for NaCl-KCl-SrCO₃-BaCO₃-Nb₂O₅ powder mixtures.

해되어 용해도가 낮은 Nb₂O₅의 입자 표면에서 다음과 같은 반응경로에 의해 SBN이 형성될 것으로 판단된다.



위와 같은 반응의 결과로 합성된 SBN 격자의 수축에 따른 X-선 회절 peak의 이동이 관찰되었으며, 이는 이온 반경이 작은 Sr 이온의 치환에 따른 결과로 판단된다.

Fig. 4는 625°C에서 1시간 반응시 용융염의 첨가량 변화에 따른 합성분말의 X-선 회절분석 결과로, 용융염의 첨가량이 증가함에 따라 합성반응은 촉진되었으며, 반응 진행에 따른 X-선 회절 peak의 이동은 SBN 격자의 수축을 나타낸다.

Fig. 5는 용융염 양의 첨가량 변화에 따른 반응율을 식(1)을 사용하여 구한 것으로 용융염의 양이 증가함에 따라 SBN의 반응은 급격히 증가되며, 용융염의 첨가량을 원료분말의 4배로 혼합 시에는 650°C에서도 90% 이상의 순수한 SBN이 합성된 것을 나타낸다. 용융염이 flux 역할을 하는 분말합성시 반응기구로는 확산제어와 계면제어로 구분할 수 있다. Chiu등[19]에 따르면 Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 합성을 확산제어로 가정하여 flux 양이 원료 분말의 1배를 넘을 경우 원료분말 간의 확산거리가 증가하여 합성반응이 감소된다고 보고하였다. 그러나, 본 실험 결과에서 용융염의 양 증가에 따라 합성반응이 촉진된다는 것은 합성반응이 확산 제어를 따르지 않는 것으로 판단된다. 이는 SBN과 같은 이방성 입자가 성장 시에는 성장속도가 계면의 형태에 의존하는 계면 반응제어를 따른 것으로 판단된다. 즉, 성장 입자 모양이 등방성을 지닐 경우에는 계면은 불

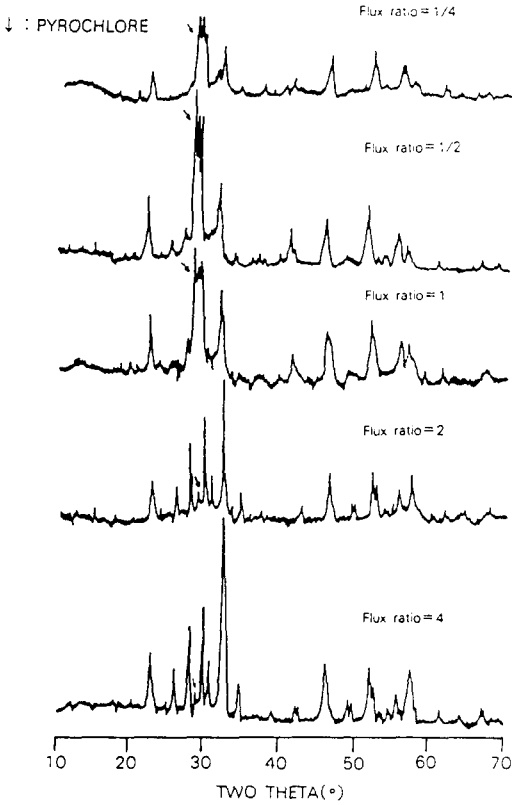


Fig. 4. XRD patterns of reacted powder by molten salt method at 650°C for various.

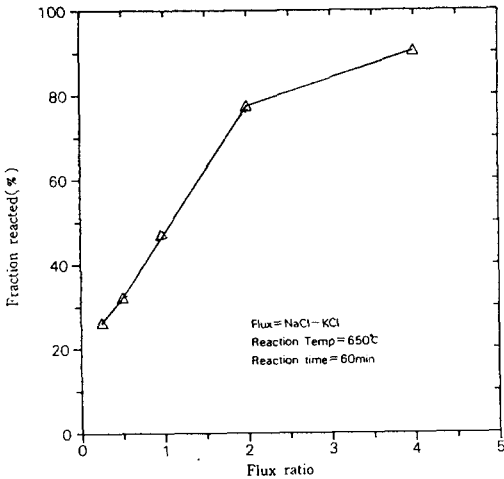


Fig. 5. Fraction reacted (%) of SBN powders as a function of flux ratio.

규칙한 계면(rough interface)을 지니지만, 성장 입자모양이 이방성을 지닐 경우에는 계면은 매끈한 계면(smooth interface)을 지니게 된다[20]. 따라서, 이방성 입자가 성장 시에는 성장속도가 빠른 면과 성장속도가 느린 면 간에 존재하는 step 수의 차이로 인해, step 수가 많은 면에서의 계면반응 속도가 빠르기 때문이다.

3.2. SBN 분말의 형상 변화

Fig. 6은 고상반응법에 의해 1000°C에서 제조된 SBN 분말과 용융염법에 의해 700°C 및 800°C에서 제조된 SBN 분말의 형상을 나타낸다. 고상 반응법에 의해 제조된 분말(Fig. 6 (a))의 경우 1-2 μm 크기의 구형으로 응집된 입자들이 보이는 반면, 용융염법으로 제조된 분말의 경우는 침상 모양의 입자들을 나타내고 있다. 또한, 용융염법으로 제조된 분말의 경우 합성온도 상승에 따라 구형의 입자 분율에 비해 침상 입자들의 분율이 증가되고 있으며, 침상 입자의 크기는 합성온도 상승에 따라 감소되는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 합성온도 상승에 따라 존재하는 flux 양이 증가하게 되어 SBN 입자의 용해-재석출이 활발해지기 때문으로 판단된다. 용융염에서의 합성온도가 상승됨에 따라 침상의 SBN 입자의 크기가 감소되는 것은 용융염의 공용온도가 650°C 이므로 공용온도에 가까운 온도에서는 flux의 분포가 불균일하지만, 합성온도가 1000°C로 충분히 높을 때는 flux의 균일한 분포로 인해 SBN 입자의 용해-재석출 속도가 균일해져 입자 성장이 부분적으로 촉진되는 것을 방지하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 용융염의 첨가량이 원료 분말의 무게 비와 같은 조건에서, 합성온도 650°C에

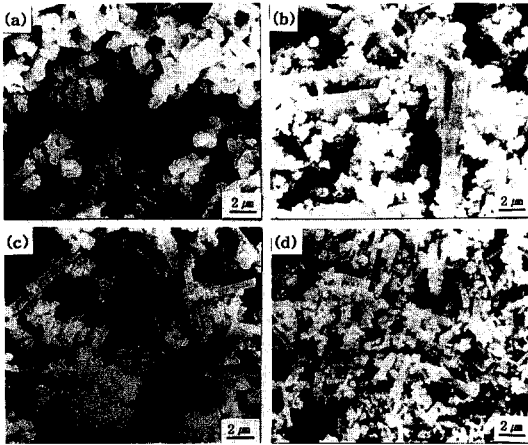


Fig. 6. SEM micrographs of SBN powders by CMO method at (a) 1000°C and by MSS method at (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 1000°C.

서 합성시간 변화에 따른 SBN 분말의 형상을 나타낸 것이다. 합성시간이 증가됨에 따라 SBN 입자는 구형에서 침상으로 변화되고 있으며, 이는 합성시간이 증가됨에 따라 생성되는 flux 양이 증가되었기 때문으로 판단된다. 한편, 합성시간 변화에 따른 합성 반응율을 X-선 회절 분석을 이용하여 측정된 결과 SBN 분말의 합성율은 소량 증가되어 합성시간은 SBN 분말의 합성율에 큰 영향을 미치지 않고 있다.

Fig. 8은 합성온도 650°C, 1시간의 합성조건에서 용융염의 첨가량을 원료분말과의 무게 비로 1/4, 1/2, 1, 및 4로 변화시의 SBN 분말의 형상 변화를 나타낸 것이다. 용융염의 첨가량이 증가됨에 따라 SBN 입자는 침상형에서 1 μm 이하의 미세한 분말 입자로 변화되고 있다. 이 결과는 용융염의 첨가량 증가에 따라 SBN 입자들간의 거리가 멀어져서 입자들간의 응집으로 인한 침상형 입자 성장이 방해된 것으로 판단되며 이에 대한

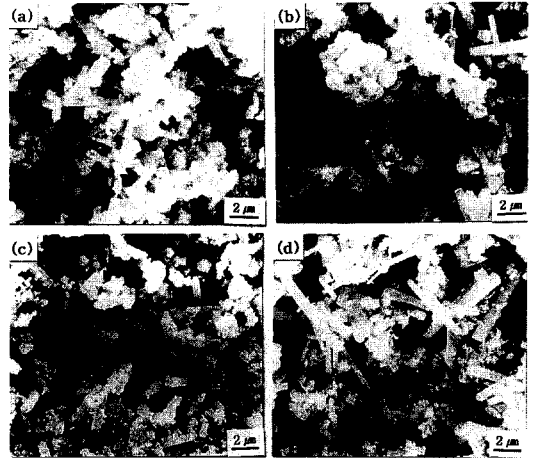


Fig. 7. SEM micrographs of SBN powders by MSS method at 650°C for (a) 7.5 min., (b) 40 min., (c) 2 hr and (d) 4 hr.

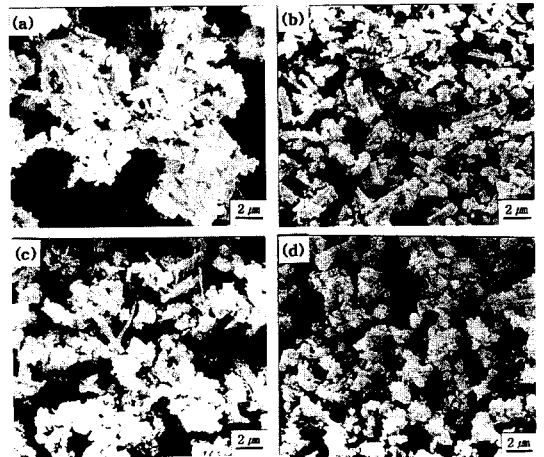


Fig. 8. SEM micrographs of SBN powders by MSS method at 650°C for various flux ratios (a) 1/4, (b) 1/2, (c) 2 and (d) 4.

정확한 원인 규명이 요구된다.

이상의 결과들로부터 SBN 분말 합성에 따른 입자의 형상 변화를 고찰하면 다음과 같다. 용융염 내에서의 SBN 입자의 크기 및 형상 변화는 핵생성 과정과 성장에 의해 지

배된다. 특히, 핵생성 과정은 반응물의 상대적 용해도에 의존하여 입자의 크기에 영향을 미칠 것으로 판단되며, 성장과정은 입자의 형상 및 크기에 주된 영향을 미칠 것으로 판단된다. 특히, SBN과 같이 단위 결정 격자의 크기가 a축과 b축이 12.5 Å이고, c축은 7.9 Å인 정방형을 지닌 경우에 있어서는 성장 조건에 따라 분말 입자의 이방성이 커질 수가 있다. 본 논문의 결과는 합성 초기 조건에서 SBN 입자의 형상을 관찰한 것으로 용융염에 대한 SBN 분말 입자의 용해도 차이가 입자의 형상 변화에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 즉, 반응온도가 낮은 경우 부분적인 용해도 차이에 의해서 준 안정상인 Ba 이온이 과잉으로 들어간 SBN과 pyrochlore 상이 형성되었다가 반응온도가 증가하면 용해도가 증가되어 균질한 침상의 SBN 입자가 형성된다고 할 수 있다.

4. 결 론

NaCl-KCl 용융염법을 이용한 SBN 분말 합성 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용융염법과 고상반응법에 의한 SBN 분말의 합성율을 비교시 용융염법의 경우 높은 반응율을 나타내었으며, 용융염의 첨가량과 원료분말의 무게비가 같은 조건에서 1000°C 합성온도에서 90 % 이상의 순수한 SBN 분말합성이 가능하였다.
- 2) 합성온도 및 합성시간 증가에 따라 SBN 분말의 형상은 구형의 응집체로부터 미세한 침상형으로 변화하였다.
- 3) 용융염의 첨가량이 증가됨에 따라 SBN 분말의 반응율은 크게 증가하였으며, 용융염의 양을 4배로 하였을 경우 비교적 낮은 합

성온도인 650°C에서도 90 % 이상의 SBN 분말 합성이 가능하였다.

- 4) 용융염의 첨가량이 증가됨에 따라 SBN 분말의 형상은 침상형에서 미세한 입자형으로 변화하였다.

참 고 문 헌

- [1] E.A. Baringer and H.K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. 65(12) (1982) C-199.
- [2] W.H. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1) (1981) 19.
- [3] H. Igarashi, K. Matsunaga, T. Taniani and K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc. Bull 67(9) (1978) 815.
- [4] T. Takenaka and K. Sakada, Jpn. J. Appl. Phys. 19(1) (1980) 31.
- [5] T. Kimura, M.H. Holmes and R.E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 65(4) (1982) 223.
- [6] H. Chazono, T. Kimura and T. Yamaguchi, Yogyo-Kyokai-Shi 93(9) (1985) 485.
- [7] S.Y. Park, K.H. Kim and S.J.L. Kang, J. Mat. Sci. Lett. 11 (1992) 315.
- [8] R.H. Arendt, J.H. Rosolowski and J.W. Szymaszek, Mat. Res. Bull. 14 (1979) 703.
- [9] K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, Mat. Res. Bull. 21 (1986) 1429.
- [10] T. Kimura and T. Yamaguchi, J. Mat. Sci. 17(7) (1982) 1863.
- [11] T. Kimura and T. Yamaguchi, Ceram. Int. 9(1) (1983) 13.
- [12] T. Kimura, T. Takahashi and T.

- Yamaguchi, J. Mat. Sci. 15(7) (1980) 1491.
- [13] T. Kimura and T. Yamaguchi and R.E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 66(10) (1983) C-195.
- [14] Y. Hayashi, T. Kimura and T. Yamaguchi, J. Mat. Sci. 21(3) (1986) 757.
- [15] Y. Hayashi, T. Kimura and T. Yamaguchi, Adv. Ceram. 15 (1985) 151.
- [16] E.M. Levin, C.R. Robbin, H.F. McMurdie and M.K. Reser, Phase Diagram for Ceramists, Am. Ceram. Soc. (Columbus, Ohio, 1964) p. 376.
- [17] T. Ikeda, K. Uno, K. Oyamada, A. Sagara, J. Kato and H. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 17(2) (1978) 341.
- [18] R.C. West et. al., handbook of Chemistry and Physics (70 ed.) CRC Press (1989) pp. B-74, B-134.
- [19] C.C. Chiu, C.C. Li and S.B. Desu, J. Am. Ceram. Soc. 74(1) (1991) 38.
- [20] F.C. Frank, Z. Phys. Chem. 77 (1972) 84.