

Effects of mineralizer and concentration on the morphology of the CaTiO_3 powders prepared by hydrothermal method

Hang Chul Jung, Dong Seok Seo* and Jong Kook Lee†

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Chosun University, Gwang-ju 501-759, Korea

*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received November 19, 2002)

(Accepted November 25, 2002)

Abstract The CaTiO_3 powder with perovskite structure was synthesized by mixing anatase TiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powders as starting materials, and KOH or NaOH as mineralizer, followed by hydrothermal method. The change of crystal structure, particle shape and size of the synthesized CaTiO_3 powder was investigated with kind and concentration of mineralizer. It was found that the spherical particles of $0.7 \mu\text{m}$ were obtained when using 1 N KOH and the hexahedrons particles of $3 \mu\text{m}$ were obtained for the case of using 10 N KOH. With increasing KOH concentration, the particle shape was changed from sphere to hexahedrons and its size also increased. When using 1 N NaOH, the powder was consisted of $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ particle in size, whereas hexahedrons of $1\sim 4 \mu\text{m}$ and whiskers more than $10 \mu\text{m}$ in size was obtained for the 10 N NaOH solution. With increasing NaOH concentration, the particle shape was varied from hexahedrons to whiskers, showing the similar result with the KOH case. It was confirmed from EDS analysis that Na element, which was detected in hexahedrons was not contained in the whiskers.

Key words CaTiO_3 , KOH, NaOH, Perovskite, Mineralizer, Hydrothermal method

수열법에 의한 CaTiO_3 분말 합성 시 광화제와 농도가 입자형상에 미치는 영향

정항철, 서동석*, 이종국†

조선대학교 금속·재료공학부, 광주, 501-759

*서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

(2002년 11월 19일 접수)

(2002년 11월 25일 심사완료)

요약 아나타제형 TiO_2 분말과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분말을 출발물질로 하여 광화제로 KOH 및 NaOH를 각각 첨가한 후, 오토클레이브 내에서 수열반응시켜 perovskite 구조를 갖는 CaTiO_3 분말을 제조하였다. CaTiO_3 분말 합성 시 광화제의 종류 및 농도에 따른 결정상 변화와 입자 형상 및 크기를 고찰한 결과, 광화제로 1 N KOH 용액을 사용한 경우, 약 $0.7 \mu\text{m}$ 크기의 구형입자가 합성되었고, 10 N KOH 용액을 사용한 경우, $3 \mu\text{m}$ 정도의 육면체형 입자로 합성되었다. 광화제인 KOH 농도가 증가함에 따라 구형입자로부터 육면체형 입자로 형상이 변화되었으며, 입자의 크기도 증가하였다. 1 N NaOH 용액을 광화제로 사용한 경우에는 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 정도의 구형입자가 합성되었고, 10 N NaOH 용액을 사용한 경우에는 $1\sim 4 \mu\text{m}$ 정도의 육면체 형상을 갖는 입자와 $10 \mu\text{m}$ 이상인 휘스커형 입자가 혼합된 형상으로 합성되었다. KOH 광화제와 마찬가지로 NaOH 광화제의 농도가 증가함에 따라 육면체 및 휘스커 형상을 갖는 입자로 변화하였으며, 입자의 크기도 아울러 증가하였다. 성분 분석 결과 휘스커 형상의 입자의 경우에는 육면체형 입자에서 관찰된 sodium 성분이 검출되지 않았다.

1. 서론

Calcium titanium oxide(CaTiO_3)는 화학적으로 매우 안정하며, 유전상수와 전기 전도성이 높다는 특성을 지

니고 있어서 초전도체, PCT 서미스터, 고주파 대용량 적층 세라믹 콘덴서 그리고 Field Emission Displays(전계 방출형 디스플레이)의 적색발광 형광체 등에 응용되고 있다[1-4].

CaTiO_3 의 물성은 제조공정의 여러 가지 인자 즉, 치밀화, 입성장, 입계편석, 이온의 종류와 농도 등의 입자의 표면특성에 의하여 크게 영향을 받으며, 입자의 표면활성은 분말의 합성법에 따라 좌우되는 것으로 알려져 있

†Corresponding author

Tel: +82-62-230-7202

Fax: +82-62-232-2474

E-mail: jklee@mail.chosun.ac.kr

다[5]. 이에 따라 분말 특성의 제어를 통한 입자 크기의 미세화, 균일한 입도 분포에 따른 높은 소결밀도를 얻기 위한 연구가 주로 이루어져 왔다[6].

일반적으로 CaTiO_3 분말의 합성에는 크게 고상법과 액상법이 있으나, 고상법의 경우, 생산성은 좋지만 균질한 혼합 상태를 이루기 어렵고 고온에서 하소과정을 거치므로 입경의 제어가 거의 불가능하며 불순물이 유입될 수 있다는 문제점이 있다[7]. 반면 액상법은 고온도화, 조성의 균질화, 입자의 미세화 및 입도분포의 균일화를 이룰 수 있다는 장점이 있다[8]. 액상법 중 수열합성법은 온도와 압력을 동시에 가하므로 저온에서도 양질의 결정물을 얻을 수 있고, 응집을 최소화 할 수 있으며, 광화제의 종류에 따라 입자의 크기, 모양의 제어가 용이하고 반응성과 경제성면에서 우수하다는 장점이 있다[9-11]. 그리고 분쇄공정이 필요치 않아 표면에서의 결합이 적어 우수한 표면특성을 갖는 분말을 제조할 수 있다.

고상법으로 제조된 입방정상 CaTiO_3 가 전기적 특성을 갖기 위해서는 일차 분말을 다시 고온에서 열처리하여 정방정상으로 상전이를 유도해야 하나[7], 수열합성법은 분말 제조 시 반응 조건에 따라 내부에 존재하는 OH의 함량을 조절함으로써 정방정상을 바로 얻을 수 있으므로 2차적인 열처리 공정을 줄일 수 있다[12]. 수열합성법에서 광화제는 용질의 용해도를 증가시키고 과포화 용액의 생성을 향상시키며, 용액 중에 용해되어 있는 이온으로부터 핵생성과 결정 성장의 유도를 촉진시키는 역할을 한다. 일반적으로 용액의 과포화도가 증가할수록 핵생성에 필요한 에너지는 감소하는데 광화제의 농도가 증가할수록 용질을 포화시키기 용이하기 때문에 저온에서도 분말합성이 가능하다[13]. 이에 따라 과포화 용액을 만들기 위해서 온도에 따른 용해도의 변화를 이용하거나 광화제의 첨가에 따른 용질의 용해도를 변화시켜 분말을 합성하는 연구가 주로 이루어져 왔다[9].

본 실험에서는 아나타제형 TiO_2 분말과 Ca(OH)_2 분말을 혼합한 후, 광화제와 함께 넣은 다음, 수열법을 통하여 CaTiO_3 분말을 합성하였고 합성된 분말에 있어서 광화제로 사용한 KOH 및 NaOH 용액의 농도와 반응조성의 제어에 따른 입자의 형상변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 중화 침전법을 통해 제조된 아나타제형 TiO_2 분말과 Ca(OH)_2 분말(Junsei Chemical Co. Guaranteed Reagent)을 사용하였다. 광화제로는 NaOH(Junsei Chemical Co.)와 KOH(Showa Chemical Co.)를 선택했으며, 각 광화제마다 농도를 1, 5, 10 N로 제조하여 사용하였다. 아나타제형 TiO_2 분말과 Ca(OH)_2 분말을 1:1

의 비율로 혼합한 후, KOH 및 NaOH 등 광화제와 함께 autoclave의 반응용기에 넣고 수열법을 통하여 CaTiO_3 분말을 합성하였다. 수열합성은 200°C 의 온도로 4시간 동안 행하였으며, 압력은 200°C 온도에서의 포화증기압으로 유지하였다. 광화제를 사용하여 분말을 제조할 경우, 분말에 남아있는 알칼리 이온이 CaTiO_3 의 전기적 특성을 저하시키는 원인이 되므로[14] 반응 후 분말을 회수한 다음, 증류수로 pH가 7 이하가 될 때 까지 세척 및 원심분리를 반복 수행하여 분말 내에 남아있는 K 및 Na 성분을 완전히 제거하였다. 수열합성 시 광화제의 농도와 종류에 따른 분말의 결정상 변화를 X선 회절(x-ray diffraction)을 이용하여 분석하였고, 입자의 크기, 형상 등의 미세구조 변화를 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 관찰하였으며, 분말의 성분분석은 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy)를 통하여 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. KOH 광화제의 농도가 입자형상에 미치는 영향

아나타제형 TiO_2 분말과 Ca(OH)_2 분말을 각각 1, 5, 10 N KOH 용액에서 수열합성한 분말의 상분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분말의 결정상은 KOH 용액의 농도와는 관계없이 정방정상의 perovskite 구조였으며, 입방정상의 피크는 보이지 않았다.

Fig. 2에는 KOH 용액의 농도에 따른 각 분말의 입자형상을 나타내었다. 1 N KOH 용액에서 합성한 경우[Fig. 2(a)], 약 $0.7 \mu\text{m}$ 크기의 구형입자들이 존재하였고, 5 N KOH 용액에서 합성한 경우[Fig. 2(b)], $1\sim 2 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 육면체입자들로 이루어져 있었으며, 10 N KOH 용액에서 반응시킨 경우[Fig. 2(c)], $3 \mu\text{m}$ 정도의

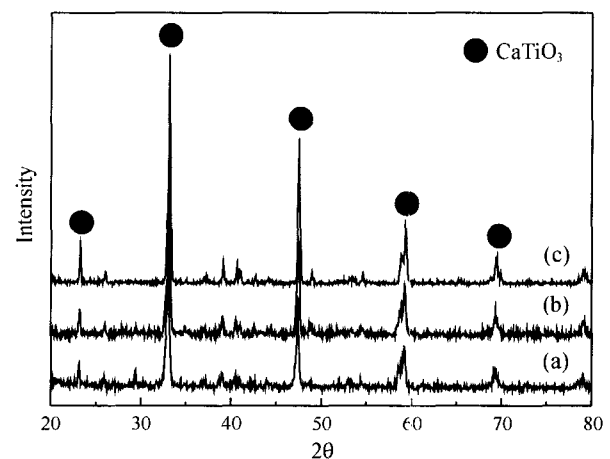


Fig. 1. XRD patterns of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N KOH solution at 200°C for 4 h.

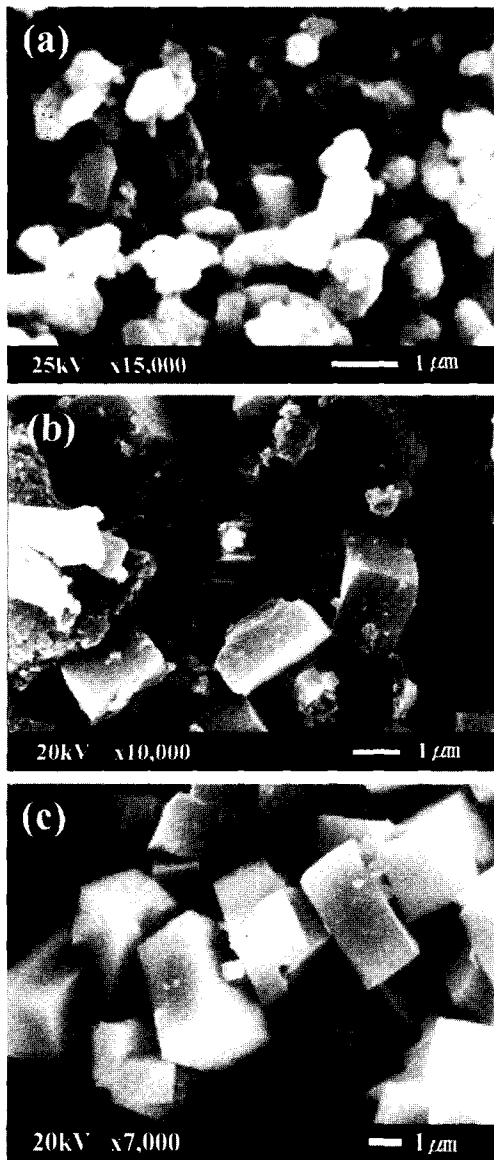


Fig. 2. SEM micrographs of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N KOH solution.

크기를 갖는 육면체입자로 합성되었다. KOH 용액의 농도가 증가함에 따라 구형입자에서 육면체형상을 갖는 입자로 변화하였으며, 입자의 크기도 증가하였다. 수열반응을 통한 결정화과정에서 광화제로 사용한 KOH 용액의 농도가 증가하면 상대 과포화도가 증가하여 분자들의 이동도와 물질의 확산 속도가 증가하며, 이로 인해 핵생성속도와 결정의 성장 속도가 증가하게 된다[15]. 그러나 광화제의 농도가 증가할 경우, TiO_2 입자의 표면에 CaTiO_3 의 핵생성이 억제되고 물질 이동에 따른 결정의 성장속도가 핵 생성속도보다 빨라져 본 실험에서는 입자크기가 증가하고 육면체상의 결정성장이 나타난 것으로 판단된다. 일반적으로 결정성장속도가 핵생성속도보다 상대적으로 빠를 경우, reaction site의 감소에 따라 성장하는 결정의

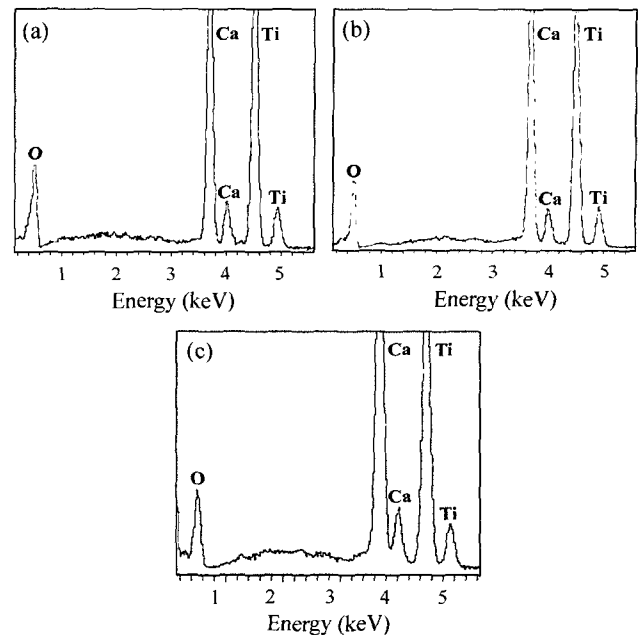


Fig. 3. EDS patterns of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N KOH solution.

크기분포가 증가하기 때문에 KOH 용액의 농도가 높은 조건에서 수열합성한 분말의 경우 대부분 넓은 입도분포를 갖는 것으로 판단된다[16, 17].

Fig. 3은 KOH 용액을 이용하여 수열합성한 CaTiO_3 분말의 EDS 성분분석 결과이다. 성분분석결과를 보면 Ca와 Ti의 피크만 관찰되었는데 이는 KOH 용액을 사용하여 수열합성한 후, 회수한 분말은 세척공정을 거치면서 CaTiO_3 분말 내에 잔류하는 K^+ 이온성분이 완전히 제거되었기 때문인 것으로 보인다.

KOH 용액을 이용하여 수열합성한 CaTiO_3 분말의 Ca/Ti 비는 광화제의 농도와 상관없이 약 0.97로 출발물질의 Ca/Ti 비인 1에 근접하였다. 수열법으로 제조한 CaTiO_3 분말을 세척하는 과정에서 일부의 calcium 이온이 빠져나간 것으로 보고 되었는데[12], 이러한 결과는 액상법을 이용한 ATiO_3 (A = Ca, Sr, Ba) 분말 제조에서 주로 볼 수 있는 현상이다[18].

3.2. NaOH 광화제의 농도가 입자형상에 미치는 영향

아나타제형 TiO_2 분말과 Ca(OH)_2 분말을 각각 1, 5, 10 N NaOH 용액에서 수열합성한 분말의 성분분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 광화제로 KOH 용액을 사용한 경우[Fig. 1]와 마찬가지로 NaOH 용액의 농도와는 관계없이 perovskite형 구조를 갖는 정방정상의 CaTiO_3 가 합성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NaOH 용액의 농도에 따른 각 분말의 입자형상을 나타내었다. Fig. 5(a)는 1 N NaOH 용액에서 수

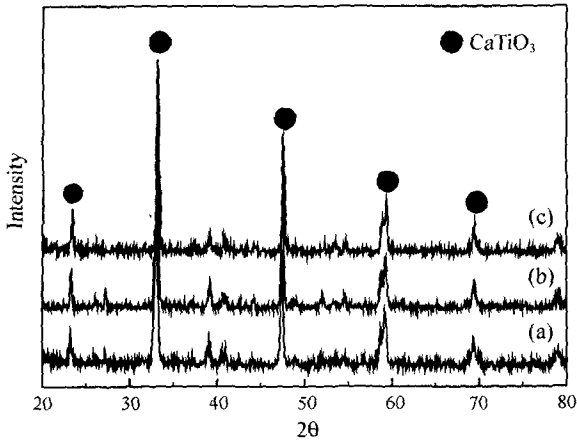


Fig. 4. XRD patterns of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N NaOH solution.

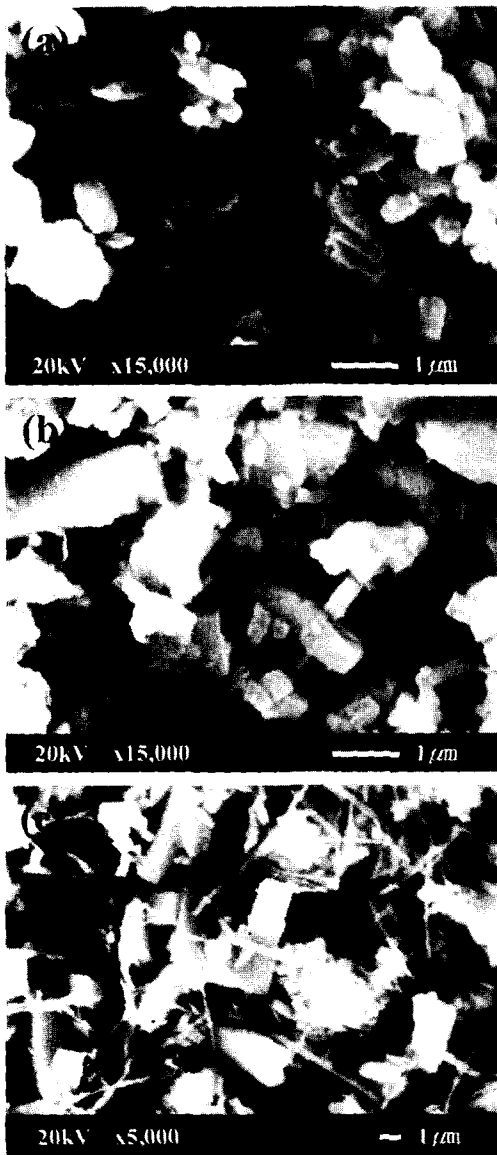


Fig. 5. SEM micrographs of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N NaOH solution.

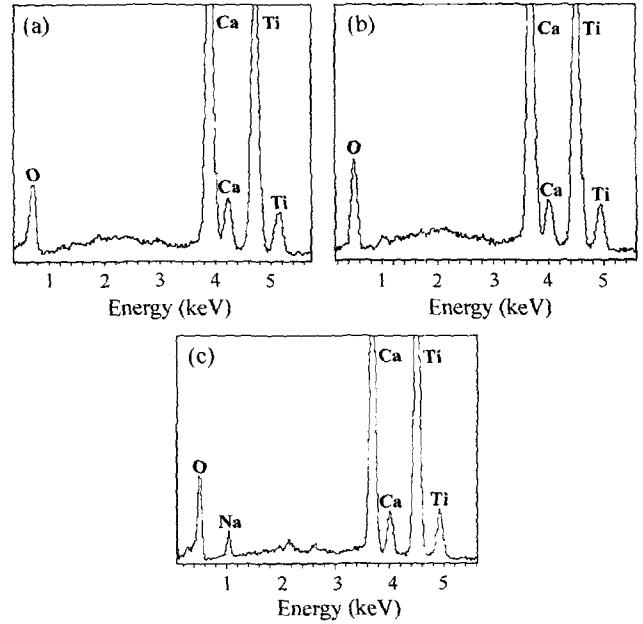


Fig. 6. EDS patterns of CaTiO_3 powders prepared in (a) 1 N, (b) 5 N and (c) 10 N NaOH solution.

열합성한 경우로서, 0.5~1 μm 정도의 구형입자들만 존재 하였으며, 5 N NaOH 용액을 사용했을 경우[Fig. 5(b)], 0.7~1.5 μm 정도의 다소 입도분포가 넓은 육면체형상의 입자가 합성되었다. Fig. 5(c)는 10 N NaOH 용액에서 수열합성한 경우의 입자형상으로서, 1~4 μm 정도의 육면체 형상을 갖는 입자와 10 μm 이상인 휘스커 형상을 갖는 입자들이 서로 혼합된 형상으로 합성되었다.

Fig. 6은 NaOH 용액을 이용하여 수열합성한 CaTiO_3 분말의 EDS 성분분석 결과이다. 광화제인 NaOH 용액의 농도가 1 및 5 N 경우[Fig. 6(a), (b)], CaTiO_3 분말에서는 순수한 CaTiO_3 만 합성되었고 Na 등의 불순물은 관찰되지 않았다. 그러나 광화제로 10 N NaOH 수용액을 사용한 경우[Fig. 6(c)]에서는 미량의 sodium 이온이 존재하였는데 sodium 성분이 미량이어서 X선 회절을 이용한 분석 결과[Fig. 4(c)]에서는 검출되지 않은 것으로 사료된다.

1 N, 5 N NaOH 용액을 사용하여 수열합성한 CaTiO_3 분말의 Ca/Ti 비는 평균 0.9로 Ca/Ti 비가 1에 근접하였지만, KOH 용액을 광화제로 사용한 결과에 비하여 비화학양론성이 증가하였다. 10 N NaOH 용액을 사용한 경우에는 Ca/Ti 비가 0.7로서 1 N, 5 N인 경우와 비교하여 Ti에 대한 Ca의 양이 상대적으로 많이 감소하였다.

Fig. 7은 10 N NaOH 용액을 사용하여 수열합성한 경우[Fig. 4(c)], 입자 형상에 따른 EDS 성분분석 결과를 나타낸 그림이다. 분말 내에는 육면체 형상을 갖는 입자와 휘스커형상의 입자가 공존하는데, 육면체형상을 갖는 입자의 경우, 3~4 μm 크기의 다소 큰 입자와 1 μm 이

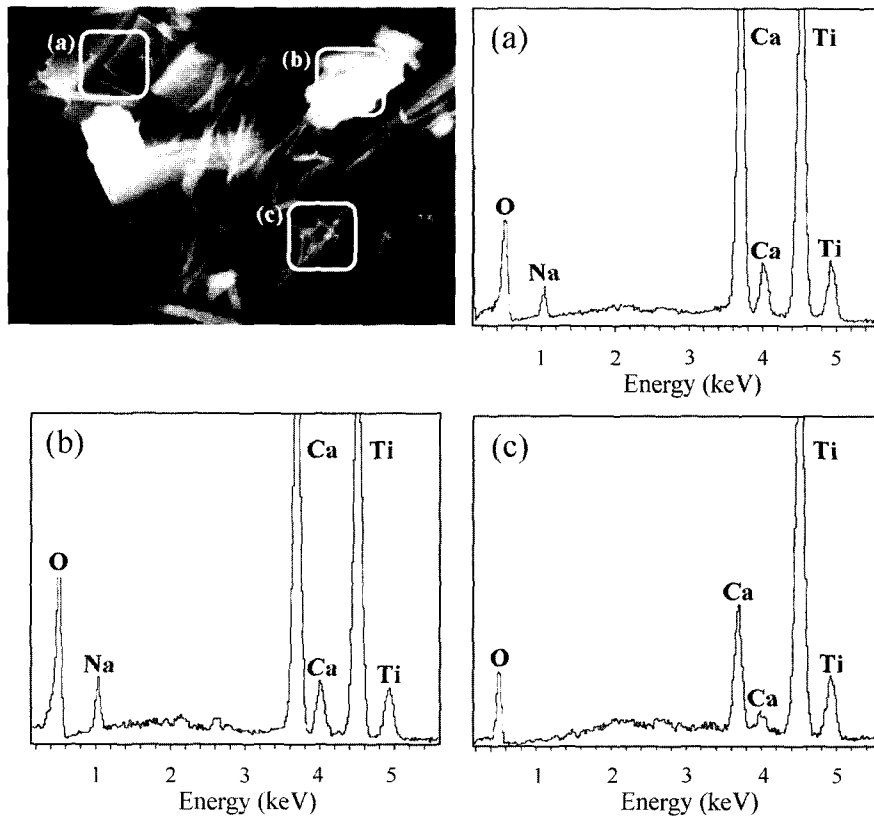


Fig. 7. EDS patterns at (a) hexahedrons, (b) fine hexahedrons and (c) whiskers of the powder prepared in 10 N NaOH solution.

하의 미세한 입자로 이루어져 있었다. 각각의 입자에 대해 성분분석을 행하였고 입자형상에 따른 Ca/Ti의 비를 조사한 결과, 3~4 μm 크기에 육면체형상을 갖는 입자의 경우[Fig. 7(a)], 입자는 10 N KOH 용액을 사용하여 합성한 분말의 경우와 유사하였으며, 성분 분석 결과 광화제 첨가로 인해 미량의 sodium 성분이 검출되었다. Ca/Ti의 비는 0.82로서 전체 면을 분석한 경우[Fig. 6(c)]와 비교하여 Ca의 함량이 더 높았다. 1 μm 이하의 미세한 육면체형 입자의 경우[Fig. 7(b)]에는 [Fig. 7(a)]와 마찬가지로 미량의 sodium 성분이 검출되었고 Ca/Ti의 비는 0.79로 나타났으며, 입자의 성분과 Ca/Ti의 비에 있어 [Fig. 7(a)]과 유사한 경향을 보였다. 10 μm 이상인 휘스커 형상을 갖는 입자의 경우[Fig. 7(c)], 육면체형상을 갖는 입자들과는 달리 sodium 성분이 존재하지 않았으며, Ca/Ti의 비는 0.25로서 육면체형 입자와 비교하여 titanium에 대한 calcium의 함량이 급격히 감소했음을 알 수 있었다.

4. 결 론

아나타제형 TiO_2 분말과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분말을 출발물질로 하여 KOH 및 NaOH 용액을 각각 첨가한 후, 오토클레이브에서 200°C의 온도로 4시간 동안 수열반응한 결과,

다음과 같은 결론을 얻었다.

광화제로 KOH 용액을 사용하여 수열합성한 경우, KOH 용액의 농도가 증가함에 따라 화합물의 상대 과포화도와 결정성장속도가 증가하여 0.7 μm 정도의 구형입자에서 3 μm 정도의 크기를 갖는 육면체 형상을 갖는 입자로 합성되었다. 이 경우의 CaTiO_3 분말은 광화제 첨가로 인해 잔류하는 potassium 성분은 세척과정을 통해 제거 되었으며, Ca/Ti의 비는 1에 근접하였다.

광화제로 NaOH 용액을 사용하여 수열합성한 경우, NaOH 용액의 농도가 증가함에 따라 0.5~1 μm 정도의 구형입자에서 1~4 μm 정도의 육면체형 입자와 10 μm 이상인 휘스커형 입자들이 혼합된 형상으로 합성되었다. 광화제로 10 N NaOH 용액을 사용하여 수열합성한 경우, 육각형입자에서는 광화제 첨가로 인한 sodium 성분이 검출되었으나 휘스커형상을 갖는 입자에서는 sodium 성분을 볼 수 없었다. Ca/Ti의 비에 있어 육각형입자의 경우는 1에 근접하였으나, 휘스커형 입자의 경우에는 비화학양론조성이 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에

의하여 이루어진 것임(02-PJ3-PG3-31402-0011).

참 고 문 헌

- [1] M.L.F. Phillips *et al.*, SID 96 Digest (1996) 121.
- [2] S.L. Dole, "Technique for Preparing Highly-sinterable Oxide Powder", Mater. Sci. Eng. 32 (1978) 277.
- [3] U. Balachandran, B. Odekirk and N.G. Eror, "Electrical Conductivity in Calcium Titanate", J. Solid State Chem. 41 (1982) 185.
- [4] Z.Z. Yang, H. Yamada and G.R. Miller, "Synthesis and Characterization of High-purity CaTiO_3 ", Am. Ceram. Soc. Bull. 64(12) (1985) 1550.
- [5] W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate", J. Mater. Sci. 6 (1971) 1214.
- [6] S.S. Woo, Y.S. Ahn, M.H. Han and K.S. No, "Dependence of Physical and Electrical Properties of CaTiO_3 on Sintering Temperature and Composition", J. Korean Ceram. Soc. 32(10) (1995) 1111.
- [7] G. Mi, F. Saito, S. Suzuki and Y. Waseda, "Formation of CaTiO_3 by Grinding from Mixture of CaO or Ca(OH)_2 with Anatase or Rutile at Room Temperature", Powder Technology 97 (1998) 178.
- [8] H.K. Sung, C.W. Won and H.S. Kim, "Preparation of Ultra Fine BaTiO_3 Powder by Coprecipitation Method", J. Korean Inst. Met. & Mater, 30(1) (1992) 7.
- [9] Dawson, W.J., "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", Am. Ceram. Soc. Bull. 67(10) (1988) 1673.
- [10] Hirano, S., "Hydrothermal Processing of Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull. 66(9) (1987) 1342.
- [11] M.M. Lencka, A. Anderko and R.E. Riman, "Hydrothermal Precipitation of Lead-Zirconate-Titanate Solid-Solutions Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis", Am. Ceram. Soc. 78(10) (1995) 2609.
- [12] H.S. Kim, G.J. Choi, S.K. Lee, Y.D. Kim, S.J. Sim, K.J. Woo, K.L. Kim and Y.S. Cho, "Fabrication of Mono-dispersed Ultrafine BaTiO_3 Powder Using Microwave", J. Korean Ceram Soc. 36(4) (1999) 343.
- [13] S.T. Jung, K.J. Lee and K.W. Seo, "Studies on Hydrothermal Synthetic Conditions for Preparation of PZT Powders", J. Korean Crystal Growth 6(2) (1996) 254.
- [14] J.K. Choi and P.C. Kim, "Hydrothermal Synthesis of BaTiO_3 Fine Particle", J. Korean Crystal Growth 8(1) (1998) 49.
- [15] K.J. Lee, S.T. Jung and K.W. Seo, "Preparation of PSZT Powders Using the Optimum Hydrothermal Synthesis", J. Korean Crystal Growth 7(2) (1997) 292.
- [16] J.K. Choi, W.I. Hwang and P.C. Kim, "Hydrothermal Synthesis of $(\text{Li,Al})\text{MnO}_2$: Co Compound", J. Korean Crystal Growth 11(4) (2001) 154.
- [17] J.H. Lee, P.C. Kim, J.K. Choi and T.O. Kim, "Synthesis of CaTiO_3 : Pr^{3+} Phosphor Powder Hydrothermal Method", J. Korean Crystal Growth 10(1) (2000) 62.
- [18] Y.H. Han, "Defect Chemistry in Simple ATiO_3 Perovskite Ceramic", Korean J. Mater. Research 2(4) (1992) 248.