

BaTiO₃ 입자 표면에 요소를 이용한 MgO 코팅에 관한 연구김재남, 변태석, 최광진*¹인제대학교 화학공학과, ¹인제대학교 제약공학과

(chegchoi@inje.ac.kr*)

Preparation of BaTiO₃ particles coated with MgO by urea reactionJae Nam Kim, Tae Seok Byun and Gwang Jin Choi*¹

School of Chemical Engineering, University of Inje

¹School of Pharmaceutical Engineering, University of Inje

(chegchoi@inje.ac.kr*)

서론

MgO 는 주로 촉매로 반응에 사용되거나 열처리를 할 때 첨가제로 많이 사용되고 있다. 그 예로는 mulite 와 같은 높은 melting point 를 가지는 물질에 MgO 를 첨가함으로써 입 성장을 증가 시키고 그로 인해 밀도를 증가 시킨다는 연구 결과가 보고 된바 있다. [1] 또한 BaTiO₃ 분말에 MgO 의 첨가량에 따른 효과에 대한 연구 결과가 보고가 된 바 있다. 이 보고에 의하면 MgO 의 양이 증가할수록 curie point 가 저온으로 이동 하고 일정량의 MgO 를 첨가해줌으로써 유전 상수가 증가한다고 한다. [2]

하지만 현재 MLCC 제조 시 첨가제를 ball-mill 과 같은 방법으로 첨가하고 있으며 이러한 방법으로 첨가제를 첨가하여 제조되어지는 MLCC 는 초소형화 초고용량화 시키는데 한계가 있다.

본 연구에서는 MgO 를 BaTiO₃ 입자에 Core-shell 구조로 코팅 시킴으로써 MLCC 내부에 세라믹 층을 더욱 많이 적층 시키고 이로 인하여 capacitor 의 용량을 증가 시킬 수 있을 것이라 예상되어 연구를 행하였다.

지금까지 Core-shell 구조를 가지는 코팅 연구가 많이 진행 되어 그 결과가 다수 보고 되었으며 그에 관한 review 논문도 나올 정도로 매력 있는 연구이다.[3]

본 연구에서는 우선적으로 요소를 이용하여 MgO 분말을 생성하는 연구를 선행 하였으며 이는 지금까지 보고 된 MgO 합성법을 토대로 연구를 진행 하였다.[4,5] 이러한 연구를 통해 MgO 가 생성되는 최적 조건을 확립하고 일본 Sakai 사의 BaTiO₃ 분말을 이용하여 Core-shell 구조로 코팅 하는 연구를 행하였다.

본론**실험방법**

요소는 물과 반응 하였을 때에 자발적으로 OH⁻ 와 CO₃²⁻이온으로 분해 된다. 본 연구에서는 요소를 이용하여 수계전구체를 생성시키고자 한다. 선행연구에서 요소의

농도가 너무 높을 경우 CO_3^{2-} 이온이 침전반응에 모두 참여하지 못하고 HCO_3^- , H_2CO_3 및 이산화탄소로 소비되며 이러한 경우용액 내 OH^- 이온이 증가하게 되어 pH가 증가한다는 사실을 인지하여 본 연구에서는 요소를 이용하되 그 농도를 2M로 국한시켜 실험을 진행하였다.[6]

MgO 분말을 합성하기 위해 출발 원료로서 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97% Shinyo)과 요소(Urea 99% Acros)를 사용하였다. 우선 질산마그네슘을 탈이온수에 요소와 함께 정량적으로 녹인 용액을 제조하였다. 위의 용액을 Oil bath를 사용하여 일정 온도($90^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$)를 설정하여 6 ~ 24시간 교반하면서 반응을 행하였다. 반응이 끝난 생성물을 원심분리기를 이용하여 (6000rpm , 15min) 분리한 후 탈이온수를 사용하여 세척을 행하였다. 이러한 과정을 3회 반복하여 분리, 세척한 생성물을 100°C 에서 4시간 건조를 행하고, 건조가 끝난 분말을 600°C 에서 4시간 하소를 행하였다. Core가 되는 BaTiO_3 분말은 실험의 재현성을 위해 일본의 Sakai사에서 제조한 분말(600nm)을 사용하였다. 플라스크에 BaTiO_3 분말 9.7g과 물 200mL에 넣고 자석교반기를 사용하여 교반시킨 후 입자의 분산을 위해 초음파를 이용하여 30분 동안 분산시켰다. 충분히 분산시킨 용액에 MgO 분말 합성실험에서와 같이 질산마그네슘을 요소와 함께 혼합하여 충분히 용해시킨 후 Oil bath를 사용하여 90°C 에서 24시간 반응을 행하였다. 반응이 끝난 생성물은 이전 MgO 분말 합성실험에서와 같은 조건으로 분리, 세척, 건조, 하소를 행하였다. 분말의 열적 특성을 TGA를 이용하여 분석하였고, 반응이 끝난 후 하소 전 □ 후 분말은 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 또한 MgO 입자와 코팅한 BaTiO_3 입자의 표면을 관찰하기 위하여 SEM과 TEM 분석을 하였으며 표면전위 값을 측정하여 코팅여부를 확인하였다. 마지막으로 XRF와 ICP 분석을 통하여 MgO가 코팅된 분말의 조성을 분석하였다.

결과 및 토론

코팅 실험 시 반응 조건을 결정하기 위하여 우선적으로 MgO 분말 합성실험을 행하였다. 반응 시작 후 약 3시간 후에 침전 핵이 생성되었다. 반응이 끝난 생성물을 분리, 세척과정을 거친 후 건조, 하소를 하기 위하여 생성물의 온도에 대한 특성을 TGA 분석을 이용하여 관찰하였다. Fig.1에서 알 수 있듯이 약 200°C 에서 1차 무게 감소가 나타나고, 400°C 에서 2차 무게 감소가 나타난 후 550°C 부터 무게의 변화가 없었다. 이러한 결과는 Fig.2의 XRD 분석과 함께 설명될 수 있다. Fig.2(b)는 하소전의 XRD peak이며 이것은 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 임을 확인하였다. (JCPD card no. 70-0361)

550°C 까지 무게 감소가 일어나는 이유는 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에서 물의 기화와 탄소, 수소의 분해에 의한 것으로 판단된다. 그러므로 최종적인 하소 온도는 600°C 로 결정하였고 반응이 끝난 분말을 하소한 결과 Fig.2(a)와 같은 peak를 얻을 수 있었다. 하소한 물질은 MgO임을 확인하였다. (JCPD card no. 71-1176)

잘 분산된 BaTiO_3 분말에 질산마그네슘과 요소를 첨가한 후 90°C 에서 반응시키면 요소의 자발적 분해에 의하여 생성되는 OH^- 이온과 CO_3^{2-} 이온이 용액 내 Mg^{2+} 와 반응하여 수화물 및 탄화물의 침전핵을 생성하고 표면적이 큰 BaTiO_3 입자의 표면에 흡착하게 된다. **Fig.3** 은 BaTiO_3 particle(a) 및 coated-particle 의 하소 후(b)의 SEM image 이다. Image 를 서로 비교해 보면 확실히 BaTiO_3 입자 표면에 다른 물질이 코팅되어있음을 확인 할 수 있다. 또한 TEM 을 이용하여 표면층의 형태를 관찰 하였다. **Fig.3(c)**에서 보는 바와 같이 BaTiO_3 입자의 표면에 완전한 Core-shell 구조는 아니지만 MgO 가 코팅 되어 있음을 알 수 있다. 코팅 된 입자의 성분 분석을 위하여 ICP 와 XRF 분석을 이용하여 정량적인 분석을 행하였다. **Table 1** 은 ICP(a)와 XRF(b)분석을 통하여 얻은 성분 분석 결과 이다. Mg 가 약 0.521wt%로 나타났으며 이러한 결과 값은 본 실험에서 목적으로 하는 함량에 거의 일치한다. Ba 과 Ti 의 경우도 두 성분간의 조성이 pure BaTiO_3 입자의 조성과 일치하고 있음을 확인 할 수 있다.

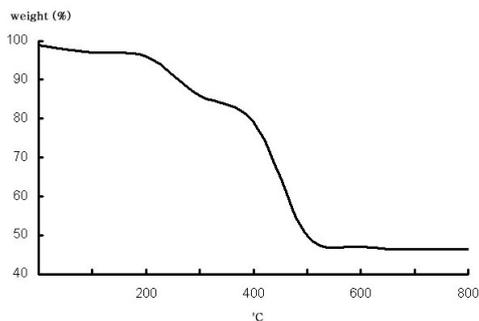


Figure 1. TGA curve of $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ powders

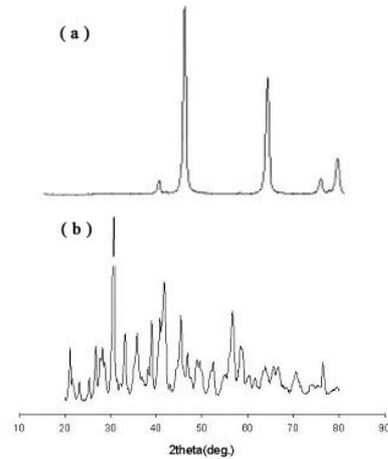


Figure 2. X-ray diffraction patterns of (a)the precipitates and (b)the calcined powders

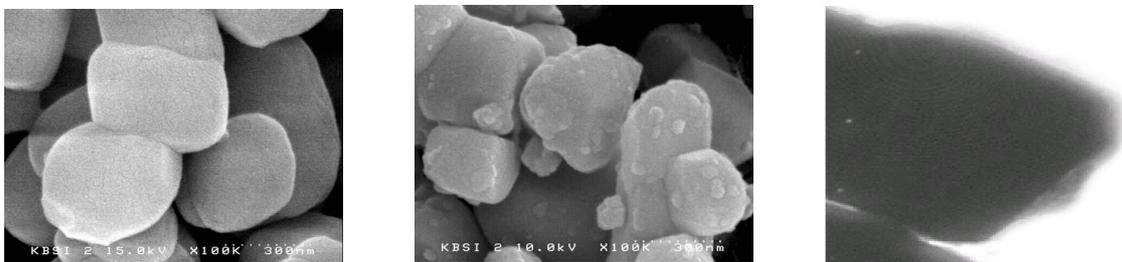


Figure 3. SEM photographs of (a) pure BaTiO_3 particles (b) coated particles, TEM photographs of (c) coated particles

Coated powder	Elemental analysis (wt%)		
	Ba	Ti	Mg
	51.70	20.50	0.521

(a)

Coated powder	Elemental analysis (wt%)		
	Ba	Ti	Mg
	70.9919	28.1487	0.7150

(b)

Table 1. (a) ICP analysis data of coated particles, (b) XRF analysis data of coated particles

결론

본 연구에서는 요소가 일정온도에서 자발 분해 되는 mechanism 을 이해하고 질산마그네슘을 이용하여 MgO 분말을 합성할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 Core-shell 구조의 BaTiO₃ 분말을 제조 할 수 있었으며 BaTiO₃ 에 대한 MgO 의 함량은 질산마그네슘의 첨가량과 반응온도, 반응시간을 조절함으로써 본 연구의 목적과 일치하는 결과 값을 얻을 수 있었다. 이렇게 코팅된 BaTiO₃ 분말은 차세대 MLCC 의 고용량화 및 고집적화의 확립의 가능성을 부여 할 수 있을 것이며, 기존의 유기용매를 사용하지 않고 수계 paste 를 사용함으로써 환경적인 문제를 고려할 때 여러 가지 이점을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. V. Viswabaskaran and F. D. Gnanam, "Effect of MgO, Y₂O₃ and boehmite additives on the sintering behavior of mullite formed from kaolinite-reactive alumina", *J. Mater. Pro. Tech*, 142, 275-281 (2003)
2. K. H. Yun, J. H. Yoo and C. Y. Park, "Dielectric and electrostrictive properties as a function of induced plarization of ceramics in the Pb(Zn, Mg, Nb)O₃-BaTiO₃-PbTiO₃ system", 56-59 (1990)
3. F. Caruso, "Nanoengineering of particle surfaces", *Adv. Mater.* 13, 1(2001)
4. A. Bhargava, J. A. Alarco, Ian D. R. Mackinnon, David Page and A. Ilyushechkin, "Synthesis and characterisation of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈", *Materials Letters*, 34, 133-142 (1998)
5. K. Chhor, J. F. Bocquet and C. Pommier, "Synthesis of submicron magnesium oxide powders", *Mater. Chem and Phys*, 40, 63-68 (1995)
6. S. W. Lee and J. R Yoon, "The effect of rare-earth additives on dielectric properties of X7R MLCC composition", *J. Kor. Ins. Elec and Elec. Mater.Engineers*, 16, 1080-1085 (2003)