

**BaTiO<sub>3</sub> 수열합성법에서 공정변수의 영향**

김용현, 이윤우, 이창하\*, 허수형\*

한국과학기술연구원, 초임계유체연구실, 연세대학교\*, (주)트로바스\*

**Influence of process variables in synthesis of fine BaTiO<sub>3</sub> Powder by Hydrothermal reaction method**

Yong-Hyun Kim, Youn-Woo Lee, Chang-Ha Lee\*, Soo-Hyung Hur\*

Supercritical Fluids Research Lab. Korea Institute of Science and Technology

Dept. of Chem. Eng., Yonsei university\*

TROBAS Co., Ltd\*

**서론**

BaTiO<sub>3</sub>는 Perovskite 구조를 가지는 화합물로서 압전소자, 세라믹 콘덴서, PTC thermister 등의 재료로 널리 알려져 있다[1-4]. 특히 전자산업 분야에서는 아주 적은 양의 불순물일 지라도 그 화학조성과 공정변수에 따라 전혀 다른 특성을 보여준다. 그래서 불순물을 적게 하고 원료분말을 제어하기 위해서 여러 가지 합성법이 개발되어 왔다. 지금까지 알려진 합성방법으로는 고상반응법, 수열합성법, sol-gel processing[5], oxalate 경로를 이용하는 합성법, microwave 가열법, micro-emulsion process, 폴리머 전구체를 이용한 제조법 등이 있다. 고상반응법은 BaCO<sub>3</sub>분말과 TiO<sub>2</sub>분말을 혼합한 후 900~1200 °C에서 반응한 후 습식 분쇄, 여과, 건조를 하여 제조한다. 이 방법은 비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 입자 크기가 크며 형상의 불 균일할 뿐 아니라 grain이 이상 성장 (5~10 $\mu$ m)하는 단점이 있다. 따라서 고상반응법으로 제조한 입자는 1350 °C 이상에서 소성을 해야만 실제에서 사용되는 유전율 상수를 갖는 유전체 세라믹으로 된다. 반응마다 품질의 변화로 인한 후속 공정의 불확실성에 있다. 고상법에서 가장 어려운 점은 회분식으로 운전되기 때문에 고순도의 미세입자를 제조할 수 있는 방법으로는 알콕사이드 가수분해법이 이용되지만 원료의 가격이 비싸서 경제성이 있는 공정을 얻기가 매우 어렵다. sol-gel법은 저온에서 용액 내의 화학 반응에 의하여 무기 망상 구조를 합성하는 공정으로 생성 입자의 순도, 입자의 크기, 모양 및 입자의 응집현상 등의 조절이 가능하지만 복잡한 공정으로 인하여 상업화에 해결해야 할 문제가 많다. 본 실험에서는 이런 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로 세라믹 분말제조, 단결정 합성 등에 많이 사용되는 수열합성법을 이용하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 여러 가지 공정변수를 통하여 제조하고자 하였다. 수열합성법은 제조공정이 간단하며, 비교적 저온에서 고순도, 극미립자이고, 입도 분포가 좁은 결정성 좋은 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 하소공정이 필요 없어서 입자성장 및 경제적 손실을 막을 수 있고 대량 생산이 가능하며 공업적으로도 응용이 가능하다. 이 방법에 의해 여러 가지 다양한 무기산화물을 합성할 수 있으며, 현재 세계적으로도 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 낮은 온도, 압력에서 TiCl<sub>4</sub>와 BaCl<sub>2</sub>를 원료로 하여 회분식 반응기에서 BaTiO<sub>3</sub>를 합성하였으며 반응온도, Aging time, Ba/Ti의 mole ratio변수에 따른 입자크기의 변화를 연구할 계획이다.

### 본론

수열합성법을 이용한  $\text{BaTiO}_3$  미세분말을 제조하기 위하여 고순도  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (YAKURI PURE CHEMICALS CO., Ltd., 98.5% [10326-27-9])와  $\text{TiCl}_4$  (Sigma-Aldrich, 99.9%, [7550-45-0]) 를 출발물질로 사용하였으며 이때  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  증류수에 녹인 후 insoluble matter로 여과한 후 사용하였다. particle생성에 있어 광화제 역할을 위해  $\text{NaOH}$  (Sigma-Aldrich, 97+%, [1310-73-2])를 사용하였다. 합성반응 시스템은 Fig. 1에 나타낸 것처럼 크게 원료공급부, 반응부, 세정 및 건조부로 나누어진다. 반응기 (500ml)는 회분식 또는 CSTR로 운전될 수 있도록 고안되었으며 반응의 효율을 높이기 위하여 교반기를 설치하였다. 이때 테프론으로 된 radial type의 임펠러를 사용하였다.

반응기의 온도를 제어하기 위하여 재킷부분에 열 교환 매질 (ethylene glycol solution)을 순환시켰으며 이를 위해 circulator (HAKKE K12)를 사용하였다. 원료를 정량적으로 주입하기 위해서 다이아프램식 펌프 (Pulsafeeder, USA)를 설치하였으며 원료인  $\text{BaCl}_2$ 와  $\text{TiCl}_4$  와  $\text{NaOH}$ 를 반응기에서 가깝게 주입되도록 하였다.

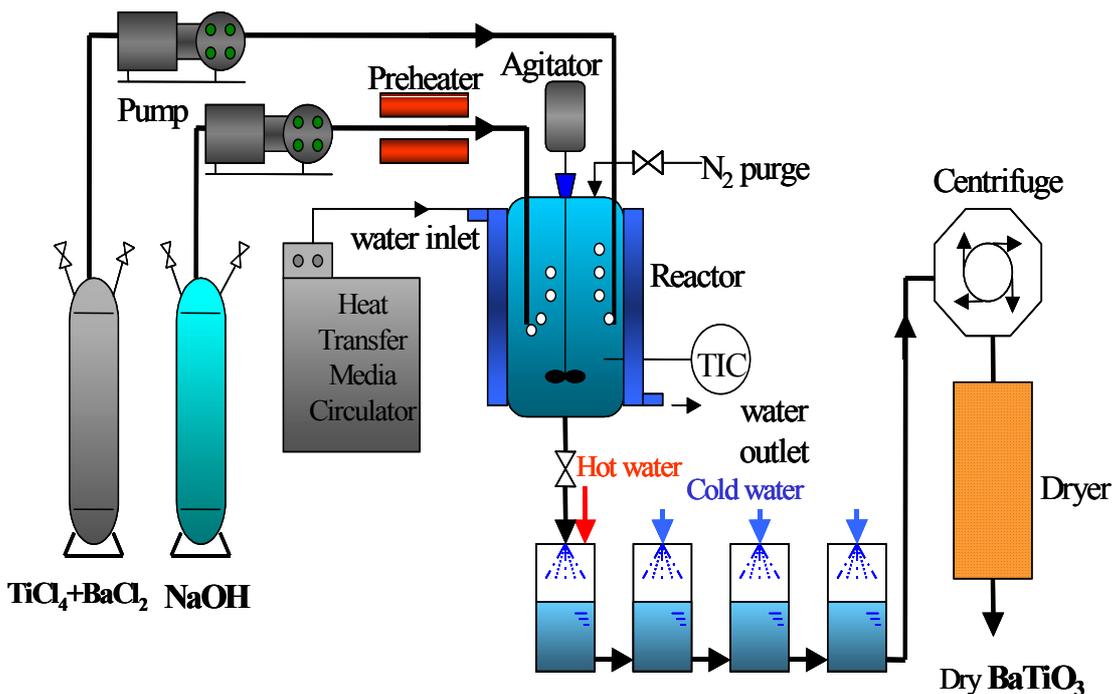


Fig. 1 Apparatus for  $\text{BaTiO}_3$  synthesis process

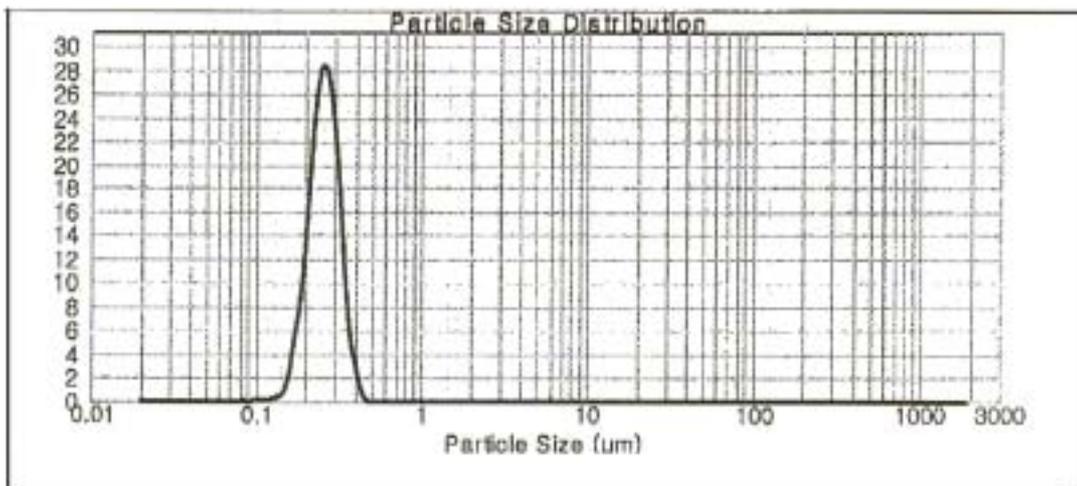
반응온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하고 이를 온도 기록장치 (YOKOGAWA, Japan)로 기록하였으며 온도 제어를 위하여 적분 비례제어기를 사용하였다. 반응물은

SUS316L로 제작된 저장조 (150mm $\phi$ ×500mmH)에 보관하였으며 수분과 공기의 접촉을 최대한 차단하였다. 그리고 반응도중 공기의 유입을 방지하기 위해 N<sub>2</sub>를 흘려보냈다. 반응기에서 얻어진 BaTiO<sub>3</sub>는 온수로 1회 세척 후 다시 상온수로 2회 세척을 하였으며 원심분리기 (한성기계 HE-10)로 탈수 한 후 80 °C의 건조기 (Blue M electric oven, Model CV-510A-3, USA)에서 10 hr 동안 건조하였다. 건조된 분말은 입도분석기 (MASTERSIZER 2000, Malvern Instruments Ltd) XRD와 SEM, BET으로 입자의 구조와 크기를 분석하였고, Ba/Ti molar ratio 분석은 XRF를 사용하여 분석하였다.

### 결론

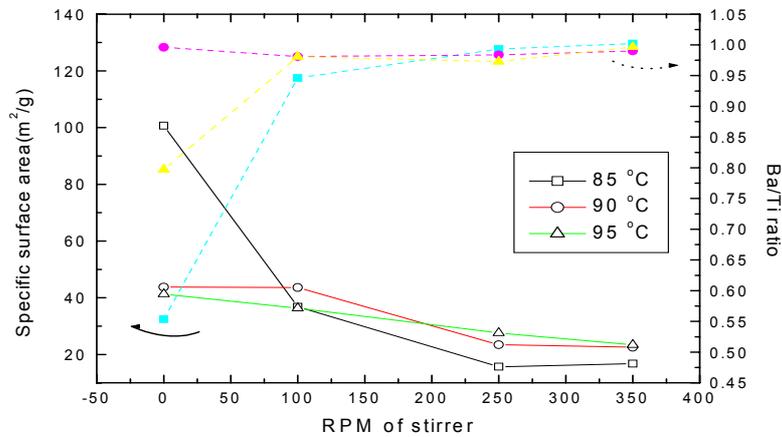
Fig. 1에 나타낸 합성장치로 반응온도 85~95 °C, 교반속도 0~350 rpm, 반응시간 8 min Ba/Ti molar ratio=1.3, 그리고 aging time을 0~10 min으로 하여 합성된 분말을 BET와 PSA (Particle Size Analyser)을 분석하였다.

Fig. 2의 PSA 분석결과에서 보인 것처럼 대부분의 입자는 0.20~0.30  $\mu$ m 사이에 분포되어 매우 좁은 입경분포를 가지고 있었으며 평균 입자경 d(0.5)는 0.256 $\mu$ m이었다.



**Fig. 2 Typical Particle Size Distribution of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powders at 85°C for 8min**

Fig. 3은 교반속도 변화에서 생성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 비표면적과 Ba/Ti molar ratio를 나타낸 것으로 교반속도가 높을수록 비표면적은 감소하는 경향을 보였고, Ba/Ti molar ratio 역시 교반속도가 높을수록 Ba/Ti=1에 가까운 비율을 보였다.



**Fig. 3 Effect of stirring speed of the impeller at the reactor on the specific surface area and [Ba/Ti] ratio of BaTiO<sub>3</sub> powder**

수열합성법을 이용하여 200~250 nm의 구형의 입방정 BaTiO<sub>3</sub> 결정분말을 합성하였으며 입자형성과정을 예측하기 위해 반응온도, 교반속도, 등의 공정변수가 입자의 크기의 특성에 미치는 영향을 아래와 같이 확인할 수 있었다.

- 1) 교반속도가 증가할수록 합성된 BaTiO<sub>3</sub>의 비표면적이 감소하였다.
- 2) 반응온도가 낮은 85 °C에서는 교반속도의 영향이 매우 크며, 비표면적이 낮고 Ba/Ti molar ratio를 1로 합성하기 위해서는 최소한 250 rpm 이상이 요구되는 것을 확인하였다.
- 2) 교반속도가 250 rpm 이상인 경우에는 본 연구에서 수행한 범위의 반응온도와는 관계 없이 Ba/Ti molar ratio가 1 근처로 합성되었다.
- 3) BaTiO<sub>3</sub> 합성과정에서 입자들은 Ti의 비정형 수산화물을 경유하여 합성되는 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. Y. Hikichi and S. Suzuki, "Preparation of Cubic Perovskites A(B<sub>2/5</sub>W<sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub> (A=Ba or Sr, B=Na or Li)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-99 (1971).
2. J. A. Alonso and I. Rasines, "On the Influence of the Non-bonded Pair of Pb(II) in the Novel Ordered Perovskite Pb[Sc<sub>0.50</sub>(Ti<sub>0.25</sub>Te<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub>]," *J. Phys Chem Solids*, **49**, 385(1988).
3. J. V. Biggers and G.G. Garopee, "Hydrogen Reaction of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", *Ceram. Bull.*, **53**(12) 853(1974)
4. K.H. Yoon, H.B. Lee, H.T. Song and S.O. Yoon, "Electical Property of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics ( I )", *Yonsei Engineering Report*, **12**(2) 219(1980)
5. L.L. Hench and D.R. Ulrich, "Ultrastructure Process of Ceramics, Glasses and Composite", John Wiley & Son, 152-60(1984).