

수열합성법에 의한 BaTiO₃ 나노입자 제조

김용현, 허수형, 이창하¹, 이윤우*
 한국과학기술연구원, 초임계유체연구실, 연세대학교¹
 (ywlee@kist.re.kr*)

Synthesis of BaTiO₃ Nano Particles by Hydrothermal processe

Yong-Hyun Kim, Soo-Hyung Hur, Chang-Ha Lee¹, Youn-Woo Lee*
 Supercritical Fluids Research Lab. Korea Institute of Science and Technology
 Dept. of Chem. Eng., Yonsei University¹
 (ywlee@kist.re.kr*)

서론

BaTiO₃는 Perovskite 구조를 가지는 화합물로서 압전소자, 세라믹 콘덴서, PTC thermister 등의 재료로 널리 알려져 있다[1~3]. 특히 전자산업 분야에서는 아주 적은 양의 불순물일 지라도 그 화학조성과 공정변수에 따라 전혀 다른 특성을 보여준다. 따라서 불순물이 적고 우수한 특성을 지닌 분말을 얻기 위하여 여러 가지 합성법이 개발되어 왔다. 지금까지 알려진 합성공정으로는 고상반응법, 수열합성법, sol-gel processing[4], oxalate 경로를 이용하는 합성법, microwave 가열법, micro-emulsion process, 폴리머 전구체를 이용한 제조법 등이 있다. 고상반응법은 BaCO₃분말과 TiO₂분말을 혼합한 후 900~1200 °C에서 반응한 후 습식분쇄, 여과, 건조를 하여 제조한다. 이 방법은 비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 입자 크기가 크며 형상의 불균일할 뿐 아니라 grain이 이상 성장 (5~10 μ m)하는 단점이 있다. 따라서 고상반응법으로 제조한 입자는 1350 °C 이상에서 소성을 해야만 실제에서 사용되는 유전을 상수를 갖는 유전체 세라믹으로 된다. 고상법에서 가장 어려운 점은 회분식으로 운전되기 때문에 반응마다 품질의 변화로 인한 후속 공정의 불확실성에 있다. 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. 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 실험에서는 이런 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로 세라믹 분말제조, 단결정 합성 등에 많이 사용되는 수열합성법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 제조하고자 하였다. 낮은 온도, 압력에서 TiCl₄와 BaCl₂를 원료로 하여 회분식 반응기에서 BaTiO₃를 합성하였으며 반응온도, 광화제의 농도 따른 결정성과 입자크기의 변화를 연구하였다.

본론

수열합성법을 이용한 BaTiO₃ 미세분말을 제조하기 위하여 고순도 BaCl₂ · 2H₂O (YAKURI PURE CHEMICALS CO., Ltd., 98.5% [10326-27-9])와 TiCl₄ (Sigma-Aldrich, 99.9%, [7550-45-0])를 출발물질로 사용하였으며 이때 BaCl₂ · 2H₂O는 증류수에 녹인 후 침전된 insoluble matter를 여과한 후 사용하였다. particle생성에 있어 광화제(mineralliger) 역할을

위해 KOH (Sigma-Aldrich, 97%)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 불소고분자로 된 radial type 임펠러를 장착한 교반기를 설치하였다. 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 BaCl₂와 TiCl₄ 와 KOH를 반응기에서 가깝게 주입되도록 하였다.

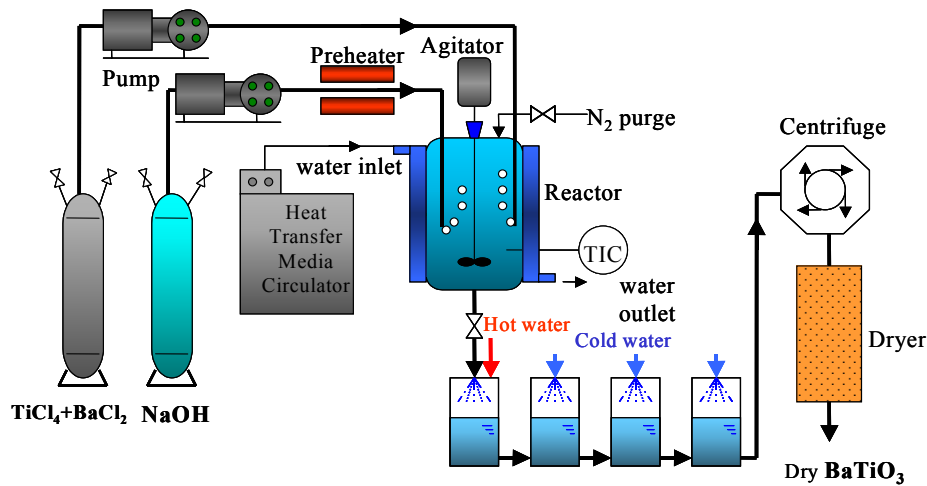


Fig. 1 Apparatus for BaTiO₃ synthesis process

반응온도를 측정하기 위하여 열전대를 설치하고 이를 온도 기록장치 (YOKOGAWA, Japan)로 기록하였으며 온도 제어를 위하여 적분 비례제어기를 사용하였다. 반응물은 SUS316L로 제작된 저장조 (150mm ϕ \times 500mmH)에 보관하였으며 수분과 공기의 접촉을 최대한 차단하였다. 그리고 반응도중 공기의 유입을 방지하기 위해 N₂를 흘려보냈다. 반응기에서 얻어진 BaTiO₃는 온수로 1회 세척 후 다시 상온수로 2회 세척을 하였으며 원심분리기 (한성기계 HE-10)로 탈수 한 후 80 $^{\circ}$ C의 건조기 (Blue M electric oven, Model CV-510A-3, USA)에서 10 hr 동안 건조하였다. 건조된 분말은 입도분석기 XRD [RINT/DMAX-2500(RIGAKU/JAPAN)]와 SEM 으로 입자의 구조와 크기를 분석하였다.

결론

Fig. 1에 나타낸 합성장치로 반응온도 85 $^{\circ}$ C, 교반속도 250 rpm, 반응시간 8min, Ba/Ti molar ratio=1.3, 그리고 aging time을 3 min으로 하여 합성된 분말을 XRD로 분석 하였다.

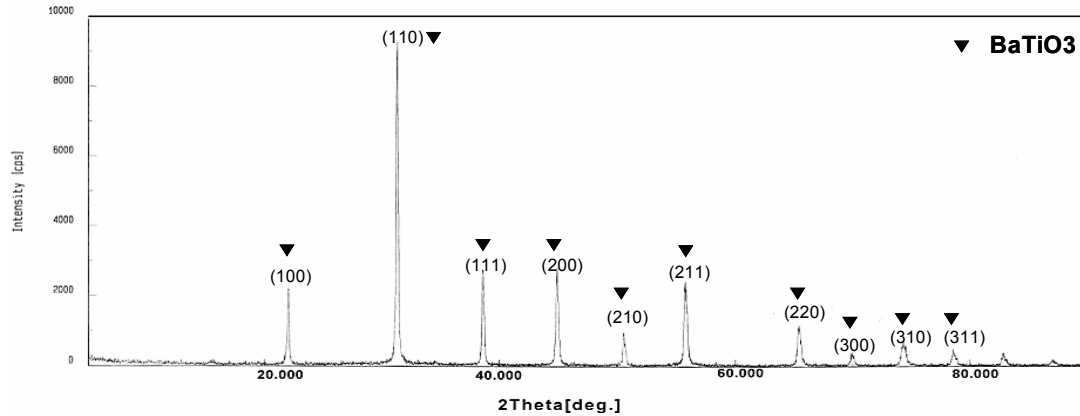


Fig. 2 XRD Pattern of hydrothermally synthesized particles at 85°C for 8min

Fig.2에서는 85°C, 8min에 합성된 BaTiO₃입자의 XRD를 나타내었다. XRD패턴으로부터 비교적 낮은 온도인 85°C에서 Cubic 상의 BaTiO₃가 합성되었다는 것을 알 수 있었다. 수열 합성 시의 결정의 생성원리는 혼합물 용액인 KOH 용액과의 반응으로 침전할 때 분자구조의 재배열이 일어나 BaTiO₃가 제조되는 것으로 해석할 수 있다.

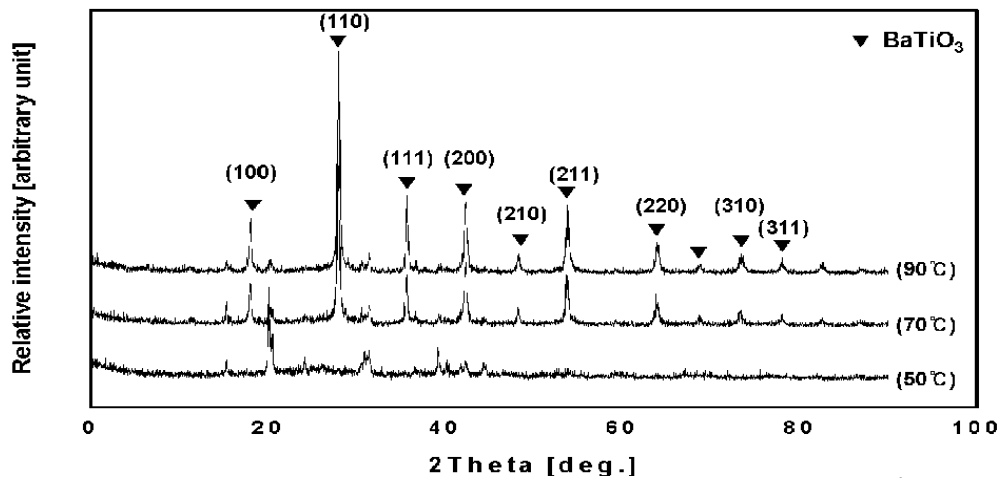


Fig. 3 XRD Patterns of BaTiO₃ particles synthesized at 85°C for 8min with various reaction temperature: 50°C, 70°C, 90°C

Fig. 3에서는 반응온도의 증가에 따른 결정도의 변화를 XRD로 확인한 것이다. 결과에 따르면 온도변화에 따라서 비정질의 slurry에서부터 구형의 결정 입자들이 생성되는 것으로 판단된다. 결정구조가 잘 갖추어진 BaTiO₃ 얻기 위해서는 85°C 이상의 반응온도가 요구되는 것을 확인하였다.

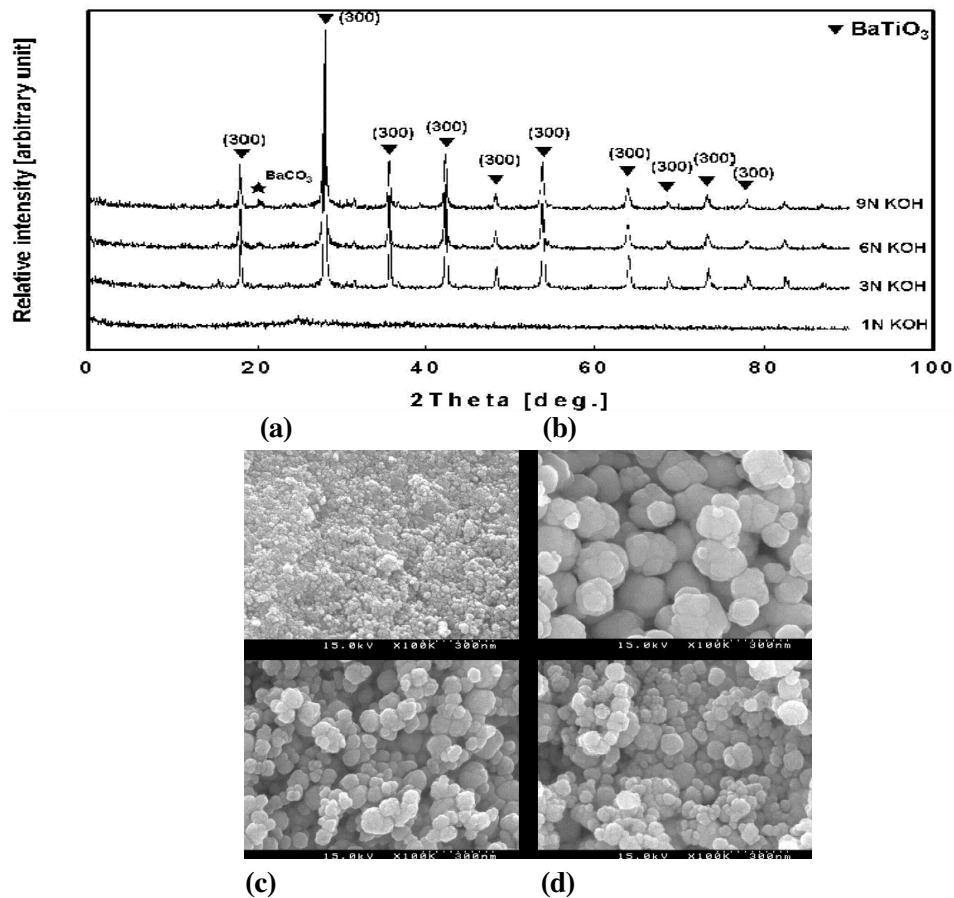


Fig. 4 SEM and XRD patterns of BaTiO₃ powders synthesized particles with various KOH concentrations: (a)1N (b)3N (c)6N (d)9N

KOH 용액의 농도가 1N 정도로 낮은 경우에는 비정질의 중간체가 침전되거나 농도가 높은 경우에는 직접적으로 결정질의 분말을 얻을 수 있다. 수열 반응에서 BaTiO₃ 결정형성을 위한 핵 생성 단계와 입자의 크기 형성에서 OH⁻이온의 영향이 큼을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 현상은 수열 합성 용액의 pH를 높이면 [KOH]의 농도가 증가하는 것이고 이는 BaCl₂ 와 TiCl₄ 를 빠르게 Ba(OH)₂ 와 Ti(OH)₄ 로 반응시키고 BaTiO₃ 가 생성되는 총괄반응도 빠르게 진행되기 때문에 핵생성 속도가 증가하는 것으로 기인한다. 이는 따라서 상대과포화도가 증가하게 되므로 BaTiO₃ 핵이 생성될 수 있는 조건이 되고 결정으로 성장할 수 있는 최소 크기인 임계입경이 작아지게 되고 BaTiO₃의 결정핵이 다량으로 생성된다. 또한 용액 전반에 균일하게 발생하는 반응열이 또한 BaTiO₃ 결정핵으로의 성장을 가속시키게 된다.

참고문헌

1. Y. Hikichi and S. Suzuki, "Preparation of Cubic Perovskites A(B_{2/5}W_{3/5})O₃ (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_{0.50}(Ti_{0.25}Te_{0.25})O₃]," *J. Phys Chem Solids*, **49**, 385(1988).
3. J. V. Biggers and G.G. Garopee, "Hydrogen Reaction of BaTiO₃ Ceramics", *Ceram. Bull.*, **53**(12) 853(1974)
4. L.L. Hench and D.R. Ulrich, "Ultrastructure Process of Ceramics, Glasses and Composite", John Wiley & Son, 152-60(1984).