

Spray를 이용한 침전법에 따른 BaTiO₃ 제조와 특성
Preparation and characteristics of BaTiO₃ by sprayed precipitation

이상균*, 최광진*, 우경자*, 구희정*, 조영상*, 구기갑*
 한국과학기술연구원 청정기술연구센터*, 서강대학교 화학공학과*

1. 서론

최근에 전기회로 및 소자 등의 재료로 각광받고 있는 BaTiO₃는 여러 가지 Ti 전구체를 높은 온도에서 고상-고상 반응하여 제조해 왔다. 그러나 고비용, 저수율 등의 문제로 많은 연구자들이 다른 합성법을 모색해 왔다. 이에 Sol-Gel, Alkoxide법 등등이 있는데, 복잡한 실험장치나 반응을 진행시킬 높은 열원 등이 문제가 되어 상업화시키는 데에 장애 요소가 많다. 따라서 본 실험에서는 열처리에 의한 고순도의 분말을 얻는 것이 아닌 용매에 의한 분자구조의 재조정에 따른 초미분의 합성 방법인 Sol-precipitation 공정을 이용하여 저비용으로 Sol-gel 공정에서와 유사한 균일도에, 50nm 이하의 분자크기를 보이는 분말을 제조하고자 한다. 또한 일반적인 Sol-Precipitation에 의해 만들어진 분말보다 더 초미립자의 분말을 제조하기 위하여 Spray를 사용하여 Ti-Ba혼합 Sol을 NaOH 용액에 분사하여 침전시키는 실험을 수행하였다.

2. 실험

Titanyl-acylate 형태의 전구체를 만들기 위해서 티타늄 이소프로폭사이드에 과량의 아세트산 (Ac:Ti=5-10)을 첨가하였다. 이 방법으로 티타늄 전구체가 마리 가수분해 되는 것을 방지할 수 있었다. 연속적으로 교반하면서 증류수를 가하면 초기에 흰색의 침전을 보이던 것이 수화된 티타닐 아실레이트가 용해되므로 투명한 용액이 된다. 여기에 티타늄과 1:1 몰비의 바륨을 첨가하여 투명한 혼합 Sol을 얻는다. 이것을 약 80-110°C의 온도인 NaOH 용액에 교반시키며 첨가하고 이 상태로 약 1-2hr정도 유지시키면 결정질의 BaTiO₃가 생성된다. 사용하는 용액이 대기 중의 산소와 반응하고 대기 중의 CO₂가 NaOH 용액에 녹으면 전혀 다른 형태의 결정질이 합성될 수 있으므로 이를 방지하기 위하여 실험장치 내에 비활성 기체를 유입시켰다. 수 시간 후 반응기 내에는 결정질과 반응에 참여하지 않은 NaOH 용액이 남게 된다. 이 남아 있는 NaOH를 제거하기 위하여 원심분리기로 3-4회 세척하였고 이렇게 얻어진 분말을 70-110°C의 온도로 건조하였다.

본 실험과정 중에는 별다른 열처리를 하지 않으므로 유기물이 잔류할 수 있다. 이의 확인은 IR(Nicolet, Magna-IR 750)로 하였고, 대략적인 잔류량 및 합성된 시료의 열안정도를 TGA (TA Instrument, SDT 2960)로 측정하였다. 또한 결정도 및 분말의 입도는 각각 XRD(Shimadzu, XRD-6000), SEM(Hitachi, S-4200)을 이용하여 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

강알칼리 조건에서는 수화된 Titanyl-acylate 형태의 전구체가 안정한 형태의 티타늄의 조합을 만들며 이것이 Ba²⁺와 반응하여 BaTiO₃를 합성하는 것으로 예상된다. 이에 따른 최적의 조건을 제시하기 위하여 본 실험에서는 다양한 조건에서 실험을 수행, 분석하였다. IR결과에 따르면 수산화기 및 탄소의 성분이 검출되는데, 성분분석 결과 이 양은 미량인 것으로 나타났고 또한 TGA로 1300°C 정도로 승온시켜 보아도 약 3%내의 무게감소를 보이며, 이중에서 수분 외의 감소는 극소량이었다. XRD를 이용하여 각각의 결정도를 측정한 결과에 따르면 초기에 빠른 가수분해를 제어하기 위해서 첨가된 Acetic acid의 양은 mol비로 Ti 조성의 7배가 최적의 조건인 것으로 규명됐다. 또한 반응온도, Ti-Ba 혼합Sol의 농도 등은 각각 120°C, 0.04M 이상의 조건이 되어도 결정도, 입도, 입자크기 등의 변화가 없어 본 실험 범위 내에서는 각각의 적정 조건인 것으로 판단된다. Spray를 사용하면 약 10-20nm정도의 미세한 입자들이 영여있는 형태의 분말이 합성되고 이 입자들은 쉽게 분산되는 것으로 확인됐다.