

Glycothermal법에 의해 제조된 BaTiO₃ glycolate의 특성

길현식, AMAR Badrakh, 임대영*

*배재대학교

Glycothermal synthesis and characterization of BaTiO₃ glycolate

Hyun-sig Kil, AMAR Badrakh, Dae-young Lim*

*Paichai Univ.

Abstract : Barium titanate (BaTiO₃) glycolate particles were synthesized at temperature as low as 100°C through glycothermal reaction by using Ba(OH)₂·8H₂O and amorphous titanium hydrous gel as precursors and ethylene glycol as solvent. The particle size and morphology of BaTiO₃ glycolate powders can be controlled by varying the reaction conditions such as the reaction temperature and Ba:Ti molar ratio of starting precursors. After glycothermal treatment at 220°C for 24 h in 1.25:1(Ba:Ti), the average particle size of the BaTiO₃ glycolate powder was about 200-400 nm and low agglomeration. BaTiO₃ powders were formed by heat-treating the glycolate powder in air at 500-1000°C. As a result, the size of BaTiO₃ crystallites changed from around 50-300 nm. It is also demonstrated that the size and shape of BaTiO₃ particles investigated as a function of calcination temperature. The BaTiO₃ particles obtained from optimum synthesis condition were pressed, sintered and measured for the dielectric property. The BaTiO₃ ceramics sintered at 1250°C for 2 h had 98 % of theoretical density. The ceramics have an average grain size of about 1 μm and displays the high dielectric constant (~3100) and low dielectric loss (<0.1) at room temperature.

Key Words : BaTiO₃ ceramics, Glycothermal method, Glycolate

1. 서론

BaTiO₃는 유전체 재료로써 널리 알려져 있으며, 높은 유전상수를 갖기 때문에 서미스터, MLCC(Multilayer Ceramic Condenser), 전기광학 장치에 널리 이용되고 있다. 일반적으로 BaTiO₃는 BaCO₃와 TiO₂를 혼합하여 900~1100°C의 높은 온도에서 하소하는 고상반응법에 의하여 제조하였다. 고상반응법에 의해 제조된 BaTiO₃ 분말은 매우 큰 입자크기, 하소와 분쇄공정에서의 높은 불순물 혼입과 같은 단점들이 있다.

이러한 단점들을 극복하기 위하여 연구되고 있는 옥살레이트법, 균일침전법, sol-gel법 등의 습식화합법은 고순도, 초미립, 균일한 분말을 제조할 수 있다. 그러나 옥살레이트법은 800~1000°C의 열처리가 필요하며, sol-gel법에서 사용되는 금속 alkoxide는 매우 비싸다. 반면, 수열합성법은 낮은 반응온도에서 직접 결정질의 분말을 얻을 수 있고, 반응조건에 따라서 구조, 형태, 크기를 조절할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 TiCl₄를 가수분해시켜 제조한 Ti(OH)₄·xH₂O와 Ba(OH)₂·8H₂O를 출발물질로 사용하였고, 반응용매로서는 Ethylene Glycol을 사용하여 다양한 조건에서 BaTiO₃ Glycolate를 합성하고 열처리를 통해 BaTiO₃ powder를 얻었다.

본 연구의 결과로 80°C에서 220°C의 반응온도에서 24 시간동안 반응시켜 결정질의 BaTiO₃ Glycolate powder를 합성하였다. 합성된 분말의 크기는 대략적으로 200 nm에서 400 nm의 크기를 가지며, 입도분포가 좁고, 분산성이 우수하였다. 입자의 형태는 직사각형 또는 각이 없는 둥근 사각형의 형태에서 저온으로 갈수록 불규칙한 형상으로

로 제조되었으며 열처리를 통해 얻어진 BaTiO₃ powder는 열처리 온도에 따라 20~50 nm 크기로 고순도, 좁은 입도 분포, 높은 결정성 및 분산성이 우수한 균일한 구형형태의 결정으로 나타났다. 소결한 BaTiO₃ ceramic은 소결밀도 98% 이상의 이론밀도를 얻었으며 측정 주파수 1 kHz에서 비유전율(ϵ_r)은 3100~7600, 유전손실($\tan\delta$)은 0.06~0.11로 나타났다.

2. 실험

Glycol을 이용한 BaTiO₃의 합성을 위해 사용된 원료를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서는 Ba의 공급원으로는 Barium hydroxide [Ba(OH)₂·8H₂O]를, Ti의 공급원으로는 TiCl₄로부터 제조한 Titanium hydroxide [Ti(OH)₄·xH₂O]를 사용하였다. Glycothermal 반응용매로서는 Ethylene glycol을 사용하였다.

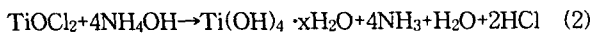
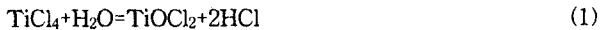
표 1. Starting materials

Raw Materials	Manufactures	Purity (%)	F.W	Density
TiCl ₄	YAKURI	-	189.73	-
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	JUNSEI	97.0	315.46	2.18
Ethylene glycol	SAMCHUN	-	62.07	-

Glycothermal process를 이용한 BaTiO₃ 분말을 제조하기 위한 Ti 공급원을 제조하기 위하여 사염화티타늄(TiCl₄)용액을 사용하였다. Ti 공급원으로 사용된 Ti(OH)₄

4·xH₂O를 제조하기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

고순도의 TiCl₄ 원액에 증류수를 얼린 얼음 또는 얼음 물을 첨가하여 노란색의 침전물을 포함한 용액을 생성시키고, 생성된 노란색의 침전물에 증류수를 다시 첨가하여 맑고 투명하며 실온에서 안정한 티타늄옥시클로라이드(TiOCl₂) 수용액을 제조하였다. 이때, 생성된 TiOCl₂ 수용액은 식 (1)과 같이 반응이 끝난 후 TiCl₄ 용액보다 물에 대해 상당히 안정하여, 반응이 끝난 후 안정화를 시키고 농도를 1.5M 이상으로 하면 실온에서 안정한 용액을 제조할 수 있다. 또한, 1.5M 이상의 농도 조건만 조절하면 짧은 시간 내에서는 많은 물을 첨가하여도 투명한 상태를 그대로 유지하게 된다. 즉, 물이 첨가되어 가수분해는 일어나지만 수산화물인 Ti(OH)₄로의 가수분해 반응은 일어나지 않는다.



Nano-size BaTiO₃를 제조하기 위하여 필요한 Ti 공급원을 정량적으로 제조하기 위하여 식 (1)에 따라 제조된 TiOCl₂ 수용액에 NH₄OH를 첨가하면서 일정온도로 승온 유지시켜 가수분해 반응을 일으켰다. 식 (2)에 따라 가수분해 반응이 종료된 후 침전된 침전체인 Ti(OH)₄·xH₂O 입자사이에서 존재할 수 있는 Cl⁻ 이온을 완전히 제거하기 위하여 충분히 세척하였다. 세척된 Ti(OH)₄·xH₂O 분말들을 filtering 하여 BaTiO₃ 분말을 제조하기 위한 Ti 공급원으로써 사용하였다.

Ti 공급원으로써 제조된 Ti(OH)₄·xH₂O와 Ba(OH)₂·8H₂O의 물비가 1.1~1.5가 되도록 칭량하여 테프론으로 라이닝 된 수열합성용 반응기에서 glycothermal 반응용매로써 사용된 Ethylene glycol과 혼합하고, autoclave를 이용하여 BaTiO₃를 합성하였고, 본 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 autoclave는 100cc의 반응기를 갖는 Parr사의 302AC T304로서 stainless steel로 제작되었다.

반응온도와 Ba/Ti 물비에 따라서 합성되는 BaTiO₃ glycolate의 형태와 크기를 관찰하였으며 열처리를 통해 얻어진 BaTiO₃ 분말의 형태와 크기도 관찰하였다.

얻어진 분말의 형태는 JEOL사의 JSM-6340F FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)에 의하여 관찰하였고, 분말의 결정상을 살펴보기 위하여 Shimadzu사의 XRD-D1w의 X-선 회절장치(X-ray Diffractometer, Target : Cu)를 사용하였고 전압 30kV, 전류 30mA 하에서 2°/min의 Scan 속도를 사용조건으로 측정하였다. 제조된 분말들의 열적 변화에 따른 무게와 열량 변화를 관찰하기 위해서 MAC사의 TG-DTA 2000(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analysis)으로 실온에서 1200℃까지 5℃/min의 승온 속도로 분석하였다. 또한 온도에 대한 polymeric resin의 분석은 MATTSON사의 FT-IR (Furrier Transmittance-Infra

Red)에 의해서 측정하였다.

본 실험에서 사용한 BaTiO₃ 분말은 Ti(OH)₄·xH₂O와 Ba(OH)₂·8H₂O를 사용하여 glycothermal 법으로 제조하였다. 이 분말을 weighing 한 후 분산제인 PAA(Poly Acrylic Acid, Aldrich), ZrO₂ ball과 deionized water를 media로 사용하여 30분~12시간 동안 ball milling 하였다. ball milling 후 60℃의 dry oven에서 24시간 동안 건조하여 분쇄한 후 100mesh로 sieving 하였다.

성형은 uniaxial mold를 사용하여 1.5ton/cm²의 압력을 주어 disc 형태의(d=12mm, t=1mm) 성형체를 제조하였다. 성형한 시편은 알루미늄 tube furnace를 이용하여 air 분위기에서 소결하였다. 소결 온도는 1200℃에서 1400℃까지 변화시켰으며 각각의 소결 온도에서 2시간동안 행한 후 로빙을 하였다. 소결 시편의 밀도는 표준규격(ASTM B-311-58)에 의하여 측정하였다. 소결체의 유전 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면을 Ag paste로 screen printing 한 후 700℃에서 30분간 전극 소결을 하였다. 유전상수(dielectric constant)와 유전손실(dielectric loss) 값은 HP 4194A Impedence Analyzer를 이용하여 200℃에서 25℃로 1℃/min의 속도로 냉각시키면서 측정주파수 1kHz에서 측정하였다.

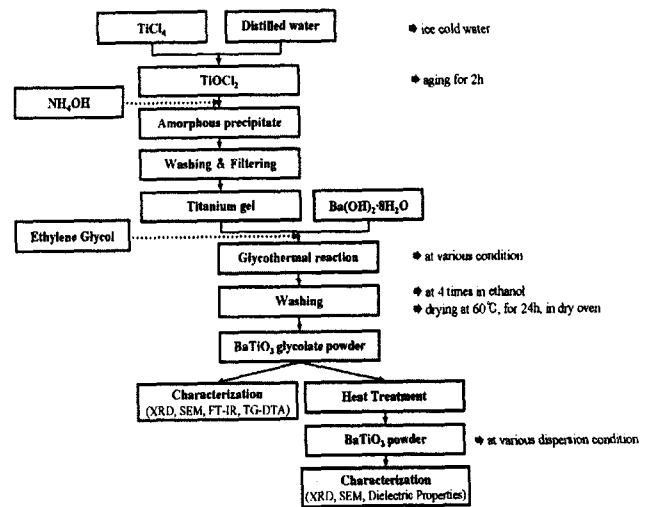


그림 1. Glycothermal법을 이용한 BaTiO₃ 합성 공정도