

## 플라즈마 제트를 이용한 티탄산바륨 미세 분말 제조

한인수, 박동화  
 인하대학교 화학공학부

## Synthesis of Fine Barium Titanate Powder using plasma jet

In-Soo Han, and Dong-Wha Park  
 Department of Chemical Engineering, Inha University

## 1. 서론

티탄산바륨은 고유전율, PTC(Positive Temperature Coefficient)반도체성, 강유전성, 압전성 등의 특성을 가지고 있다. 즉, 상온에서는 유전상수가 1500정도이며 입방정과 정방정사이의 큐리온도 부근에서는 6000-10000 정도이고, 순수한 티탄산바륨은 높은 비저항값( $\rho=10^{10}\Omega\text{cm}$ )을 갖는 절연체이지만 La,Pr,Na,Gd,Nb,Sb,Ta원소를 미량(0.1cation%) 첨가하여 Ba과 Ti의 원자위치에 각각 치환될 경우, 실온에서 1010-104 $\Omega\text{cm}$ 의 비저항값을 나타내어 반도체성 전기적 전도특성을 갖는다. 또한 강유전재료 특유의 전압-전하관계가 히스테리시스 곡선을 나타내고 힘을 가하면 전압이 발생하고 역으로 전압을 가하면 변위가 발생하는 압전성을 나타내는 최초의 압전 세라믹스로 보고되었다. 이런 고유전성을 이용하여 세라믹 컨덴서, 서미스터, 고주파 진동자 등으로 사용되고 있는데, 그밖에 화재 경보기 등의 온도검출 센서, 모터 등의 과열보호, 정온발열체, 항온조, 과전류보호, 모터의 기동용, 기기과전류보호, 타이머 등에 응용되고 있다. 또한 형광등 스타터, 어군탐지용 초음파진동자, 압전부저 등에도 응용되고 있다.

높은 순도, 단일상, 그리고 미세한 티탄산바륨 입자를 제조하는 데에는 여러 가지 공법이 알려져 있다. 지금까지 연구되어 온 합성방법으로는 불-밀이나 기계화학적 합성과 같은 고상 반응법, 수열합성법 (hydrothermal), 솔-젤 공정 (sol-gel processing) 등과 같은 액상반응법, 그리고 기상응축법 (Gas condensation with thermal evaporation), 열플라즈마합성법 (thermal plasma synthesis), 연소법 (Combustion synthesis)와 같은 기상 반응법이 있다[1].

고상 반응법은 BaCO<sub>3</sub>분말과 TiO<sub>2</sub>분말을 혼합한 후 900-1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응한 후 습식 분쇄, 여과, 건조를 하여 제조한다[2]. 이 방법은 비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 입자 크기가 크며 형상이 불균일할 뿐 아니라, grain이 불균일하게 성장(5-10 $\mu\text{m}$ )하는 단점이 있다. 따라서 고상법으로 제조한 입자는 1350 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 소성을 해야만 실제에서 사용되는 유전상수를 갖는 유전체 세라믹으로 된다. 이런 단점을 극복하기 위해 높은 에너지 밀도를 가지고있는 열플라즈마 제트를 사용하였다. 열플라즈마는 초고온이기 때문에 다양한 원료물질을 사용할 수 있고, 합성 후 처리를 할 필요가 없다. 또한 급격한 온도 구배로 인한 초 미립자를 얻을 수 있으며, 화학적 고활성이므로 반응 시간이 짧은 장점을 가지고 있다. 본 연구의 목적은 초고온의 에너지를 가지는 열플라즈마를 이용하여 단시간내에 미립자의 티탄산바륨을 합성하고, 이때 여러 변수에 대한 영향과 최적의 합성 조건을 알아 보는데 있다.

## 2. 실험방법

실험을 수행하기에 앞서 적절한 반응계의 선정을 위한 다양한 시스템에 대하여 Gibbs free energy minimization을 기초로한 화학 평형 조성을 계산하였다. 평형 조성의 계산에는 Chemsage Program[3]을 사용하여 Fig.1에 나타내었다. 각각의 원료 물질로 BaCO<sub>3</sub>분말과 TiO<sub>2</sub>분말을 사용한 시스템에서 티탄산바륨 합성은 700K에서 원료물질이 분해됨과

동시에 합성되었다. 계산 결과에 따르면 700- 2750K에서 티탄산바륨과 이산화탄소가 합성되었다. 원료물질에 대한 전환률은 100%였다.

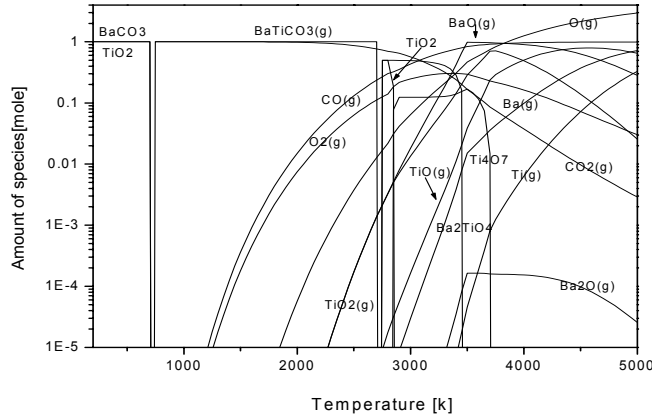


Fig 1. Chemical equilibrium composition in system of BaCO<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> = 1 : 1

티탄산바륨 합성 실험장치의 구성을 Fig 2.에 나타내었다. 실험 장치는 DC 플라즈마 토치, 원료 분말 공급기, 반응기 및 배기부로 구성되어 있다. 반응기는 수냉 스테인레스관으로 만들어 졌다. 발생가스는 아르곤가스를 사용하였다. BaCO<sub>3</sub>분말과 TiO<sub>2</sub>분말의 혼합 분말은 파우더 피더를 통하여 튜브 상부로 주입하였다. 이때 운반가스는 아르곤과 산소를 사용하였고, 주입되는 분말 속도를 조절하였다. 합성된 분말은 튜브와 챔버에서 포집 하였다. 반응기 내부의 압력은 자동 압력 조절 장치를 이용하여 조절하였다. 실험 조건은 Table 1에서 나타내었다. 제조된 티탄산바륨은 XRD, SEM, TEM, particle size analyzer 을 통해 분말의 상조성과 입자 크기를 분석하였으며, TGA, DTA분석도 행하였다.

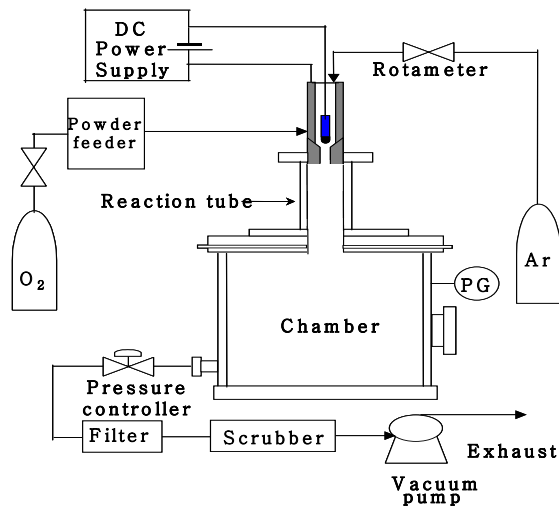


Table 1 Experimental conditions

Plasma power	8 – 10 KW
Plasma gas (Ar)	15 l/min
Carrier gas ( Ar,O <sub>2</sub> )	2 – 5 l/min
Pressure	500 – 750 torr

Fig 2. Schematic diagram of experimental apparatus

### 3. 결과 및 고찰

Fig.3는 산소 분위기에서 원료 물질의 몰비의 변화에 따른 TGA 곡선이다. 전체 반응식에 대한 이론적 무게 손실비는 84%이다. 몰비가 1:1일 경우에 이론적 무게 손실비와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이 결과는 몰비가 1:1일 때 티탄산바륨이 가장 잘 합성됨을 말해준다. Fig.4는 TGA 곡선에서 얻은 결과를 바탕으로하여 BaCO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> = 1로 혼

합된 분말에 대하여 산소 분위기에서 온도변화에 따른 티탄산바륨의 XRD 패턴이다. 온도가 상승함에 따라 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>의 피크는 점점 작아지고, 티탄산바륨의 피크가 나타남을 볼 수 있다. 약 700°C에서부터 티탄산바륨이 합성되어지며, 970°C에서 완전히 합성되어짐을 알 수 있었다. 티탄산바륨을 합성하기 위해서는 원료물질의 혼합비를 1:1로 하며, 700°C이상의 열원이 필요함을 알았다.

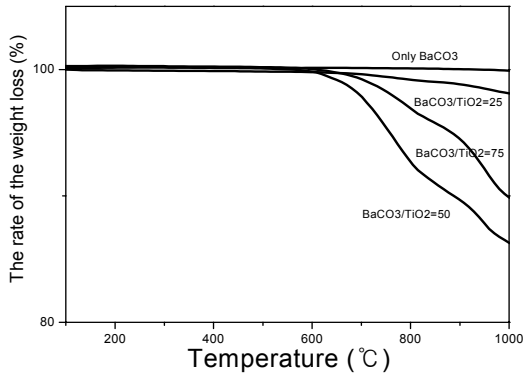


Fig.3 TGA curve for the TiC powder at the different ratios of BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Purge gas : O<sub>2</sub>, Heating rate : 20°C/min)

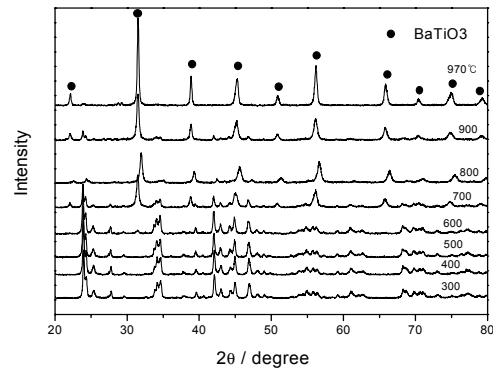


Fig.4 X-ray diffraction patterns of the powder synthesized in various temperature

열 플라즈마를 이용하여 처리시 원료 물질의 운반가스 종류에 대한 XRD패턴은 Fig. 5이다. 운반가스는 아르곤보다는 산소를 사용하는 것이 더욱 합성이 잘된다는 것을 알 수 있었다. 반응기 내부 압력에 대한 XRD패턴은 Fig. 6에서 나타내었다. 내부 압력이 낮을수록 티탄산바륨이 더욱 잘 합성되는 것을 알 수 있는데, 이는 압력이 낮을수록 플라즈마 제트의 영역이 확대되어 분말의 반응 시간을 증가시킬 뿐 아니라, 원료 분말을 제트 영역에 주입할 때 분말이 더욱 넓은 영역으로 분사되어 입자 개개에 대하여 플라즈마 제트의 영향을 많이 받아 더 합성이 잘되었음을 알 수 있었다.

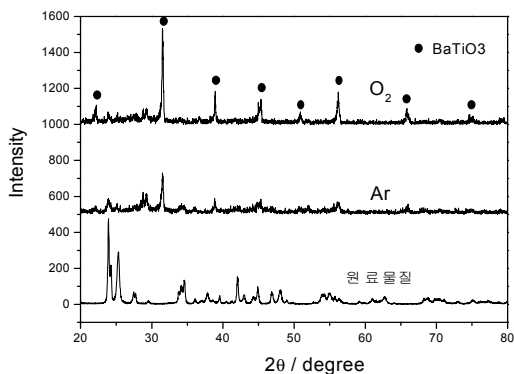


Fig 5. X-ray diffraction patterns of the powder synthesized in different carrier gas

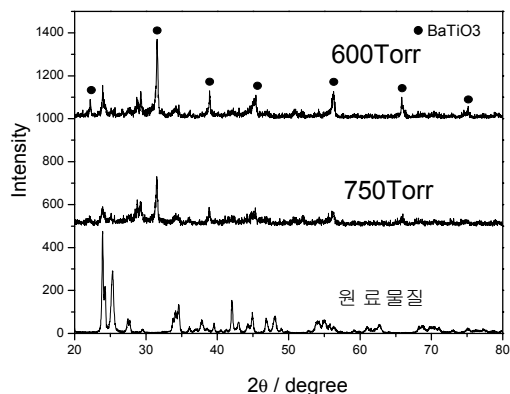


Fig 6.X-ray diffraction patterns of the powder synthesized in different pressure

Fig.7는 티탄산바륨 분말의 TEM 사진이다. 입자 개개의 크기는 대략 평균80nm 이하인 것을 알 수 있다. 또한 이차 입자의 크기는 Fig.8에서와 같이 Particle size analyzer로부터 측정할 수 있었고, 대략 240nm임을 알 수 있었다.

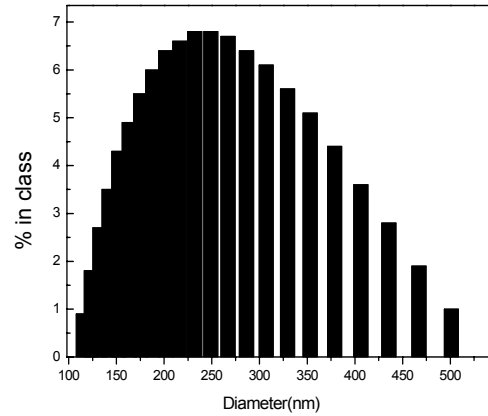
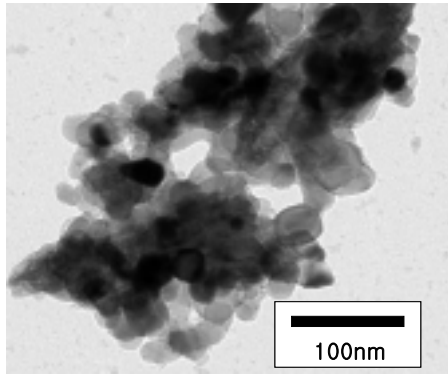


Fig 7. TEM photograph of TiC powder

Fig 8. Distribution of particle diameter

#### 4. 결론

높은 에너지 밀도를 가진 열플라즈마를 이용하여 티탄산바륨을 합성하였다. 원료 물질인  $BaCO_3$ 와  $TiO_2$ 의 몰비가 1:1일 경우 합성이 가장 잘 되었고,  $700^\circ C$ 부터 반응이 일어남을 알 수 있었다. 플라즈마 공정에서는 원료 물질을 주입시 운반가스로는 산소를 사용하고, 감압 상태일 경우에 더 좋은 티탄산바륨을 합성 할 수 있었다.

#### 4. 참고 문헌

1. Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, J.Crystal Growth, 219,269-276(2000)
2. A. K. Maurice and R. C. Buchanan, *Ferroelectrics*, 74 , 61-75(1987)
3. G. Eriksson and K. Hack, *Metal. Trans.*, 21, 1013(1990)