

합침반응에 의한 BaTiO₃ 나노분말코팅 연구

김진수, 공창배, 이상진, 최광진
인제대학교 화학공학과/신소재공학부

Preparation of BaTiO₃ Powder of Nano-coating Structure via Precipitation Reaction

Jin Su Kim, Changbae Kong, Sangjin Lee, Guang J. Choi
Dept of Chemical Eng. & School of Advanced Materials Eng., Inje University

서론

BaTiO₃는 강유전체 소재로서 절대적인 위치를 차지하고 있다. 그래서 이러한 순수한 BaTiO₃는 X7R, Y5V 등과 같은 온도특성을 가진 MLCC(Multilayer Ceramic Capacitors)의 제조산업의 핵심원료로 사용된다. 그러나 BaTiO₃는 강유전성질을 가지고 있는 매력적인 소재임에도 불구하고, 상대적으로 좁은 온도범위 안에서만이 그러한 유전성질을 유지할 수 있으므로, 다양한 기능의 첨가제 혼합이 필요하다. 현재 연구되고 있는 첨가제의 역할은 매우 다양하고 복잡적이다. 이러한 첨가제들은 각각 기계적 혼합법인 Ball-mill process를 사용하고 있다. 그러나 이러한 기계적 혼합방법으로는 각 성분 입자간의 균일한 혼합에 한계가 있고 혼합 과정에서 불순물에 의한 오염때문에 새로운 공정법이 요구되고 있다. 더구나 고용량화를 위해서는 core-shell 구조의 첨가제 시스템이 바람직하다.

Cr₂O₃는 높은 열적 우수성과 내식성을 가지고 있기 때문에 이전부터 재료의 우수성을 보완할 코팅 재료로 널리 쓰여지고 있다. 기존의 Cr₂O₃는 평면에 분사에 의한 증착으로 코팅을 시켜 왔다. Cr₂O₃는 기존의 고체상에 의한 합성을 통해서만이 대량으로 제조되었을 뿐만 아니라 반응온도 또한 상대적으로 높아서, 요구되는 수계에 의한 core-shell 구조로 코팅시키는데 응용할 수 없다는 문제점이 있었다. 본 연구에서는 Cr₂O₃를 수계에서 그리고 보다 낮은 온도에서 합성하고 코팅하는 방법이 탐구되었다.

본 연구실험의 핵심은 BaTiO₃분말에 대해서 core-shell 구조로 코팅시키는 것이다. 이를 위해서는 코팅되기를 원하는 첨가제인 Cr₂O₃가 최대한 BaTiO₃분말 입자 하나하나를 각각 둘러 쌓여야만 한다. 이것은 코팅될 BaTiO₃의 우수한 분산성이 요구 된다. 이러한 분산특성을 유지하기 위해서 1시간 동안 초음파처리를 하였고, 고분자(PVP)를 이용해서 steric repulsion을 이용한 반발력 증가를 통해 BaTiO₃ 입자의 분산안정성을 유지하였다. 코팅된 입자의 특성분석을 위하여 SEM(Hitachi S-4200), XRD(Rigaku Miniflex), FT-IR(Shimadzu 8201PC)이 사용되었다.

실험방법

출발물질은 BaTiO₃ powder(일본 Sakai, 0.7 μ m), Cr₂O₃의 제조에 사용된 원료로서 Na₂CrO₄·4H₂O(FW:234.03), sulfur(순도98%, FW:32.06)를 사용하였으며, 분산제로서 PVP(Polyvinyl Pyrrolidone, FW:40,000)사용하였다. 300ml 삼각 플라스크에 코팅하려는 분말 BaTiO₃를 Na₂CrO₄·4H₂O 수용액 200ml에 혼합한 뒤 초음파로 30분간 분산시켰다. 그리고 PVP 1wt%를 넣고 5분간 교반한 뒤 다시 30분간 초음파로 분산시켰다. 그리고는 환원제로 쓰일 sulfur를 첨가하여 oilbath내에서 70 $^{\circ}$ C로 반응시켰다.

여기서 농도변화에 따른 코팅특성을 탐색해보기 위해서 수용액의 양을 200ml로 고정시키고 코팅되어질 Cr₂O₃의 양을 변화시켰다. 반응시간에 따른 변화를 관찰 하기위해 반응시간을 1시간, 3시간, 6시간으로 하여 각각 관찰하였다. 그리고 calcination 온도를 650 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 시행하였다. 아래의 Table-1은 시편명 및 각 시편의 반응조건을 표시한 것

이다.

Table-1. 반응실험 조건

sample	Weight of $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Reaction time(h)
A	1.56	1
B	0.01	1
C	0.01	3
D	0.04	1
E	0.04	6

- 위의 실험들은 샘플 순서대로 순차적으로 진행되었으며 다음 실험은 그 이전의 실험의 결과를 토대로 진행되었다.

결과 및 검토

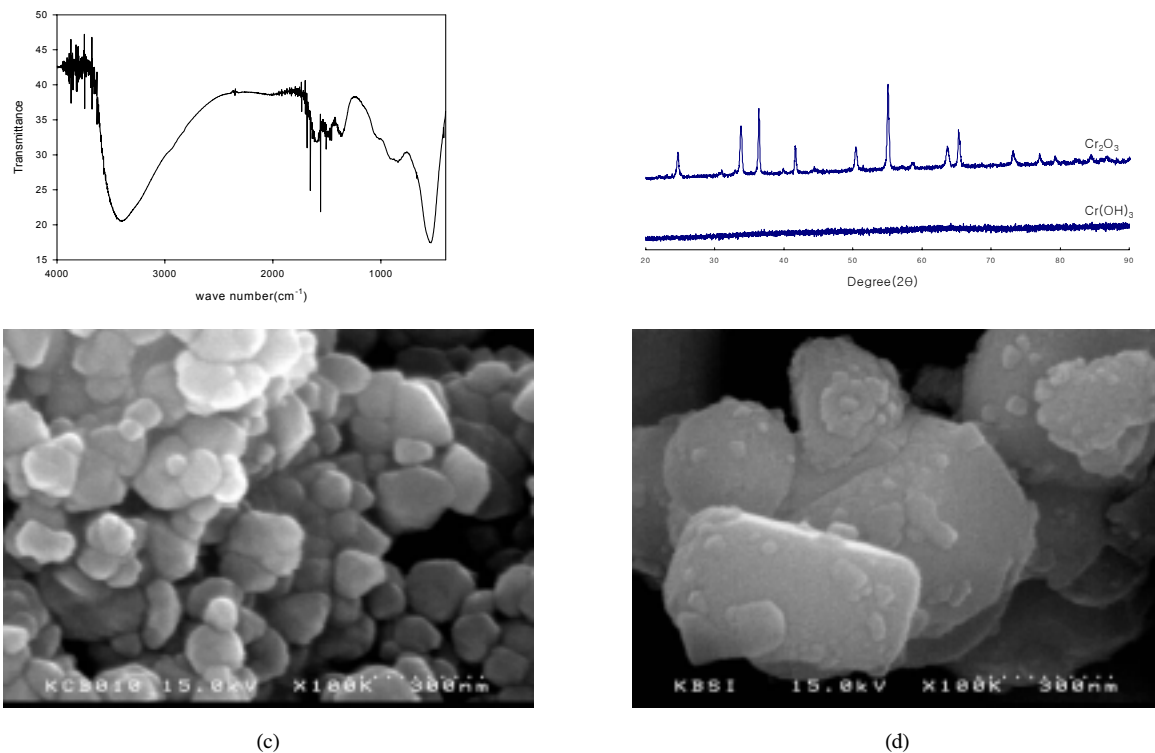


Figure 1. (a) FT-IR spectrum of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ powder, (b) XRD patterns of Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ particles, and SEM micrographs of (c) Cr_2O_3 powder and (d) sample A

Figure 1(c)는 순수하게 Cr_2O_3 만을 합성한 것으로써 기존의 고상에서 합성한 Cr_2O_3 보다 훨씬 입자크기도 고르며, 거의 구형에 가까운 모양을 가진다는 것을 알 수 있었다. Cr_2O_3 의 생성은 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 Sulfur를 혼합시켜 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 에서 반응하여 비정질 형태인 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 되었다가 650°C 에서 하소과정에서 Cr_2O_3 로 전환된다고 추정된다.

Figure 2(a)는 Cr_2O_3 의 하소를 하기전인 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 형태로 FT-IR pattern에서 OH⁻ peak의 broad한 모습을 보여준다. Figure 2(c)는 하소전의 비정질 상태와 하소후 Cr_2O_3 형태로 변화

하는 상태를 보여준다. Figure 2(d)는 Table-1의 sample A 형상으로서, 첨가제가 BaTiO₃ 입자 표면에 상당히 많이 붙어 있다는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 이 형상은 본 연구에서 원하는 core-shell 구조가 아니라 Cr₂O₃ 입자가 서로 엉겨 붙어 있는 것으로 판단된다. 이러한 현상의 원인은 코팅되는 Cr₂O₃의 양이 기준치를 넘기때문이라고 추측되어서 반응물인 Na₂CrO₄·4H₂O의 양을 크게 줄이고 합성을 시행하였다. Sample B와 C는 낮아진 반응물 농도에서 제조된 것인데 각각의 반응시간은 1시간과 3시간으로 하였다.

Figure 2(a)와 (b)는 각각 sample B와 C이며, 그 결과 덩어리로 붙어 있는 것도 보이지만, 대부분 BaTiO₃ 표면에 골고루 퍼진 모양이다. 반응시간을 1시간으로 했을 때와 비교하여 3시간 반응후에는 Cr₂O₃가 보다 더 응집된 모양이 많이 관찰되었다. 또한 전체적으로 균일한 코팅이 되기보다는 일부분의 BaTiO₃ 입자 표면에 코팅이 이루어졌다. 그래서 시간차에 의한 반응 관찰을 확실하게 하기 위해서 반응시간을 이전 2시간에서 5시간으로 차이를 두었으며, 코팅될 Cr₂O₃의 양도 조금 늘려서 반응을 시행하였다.

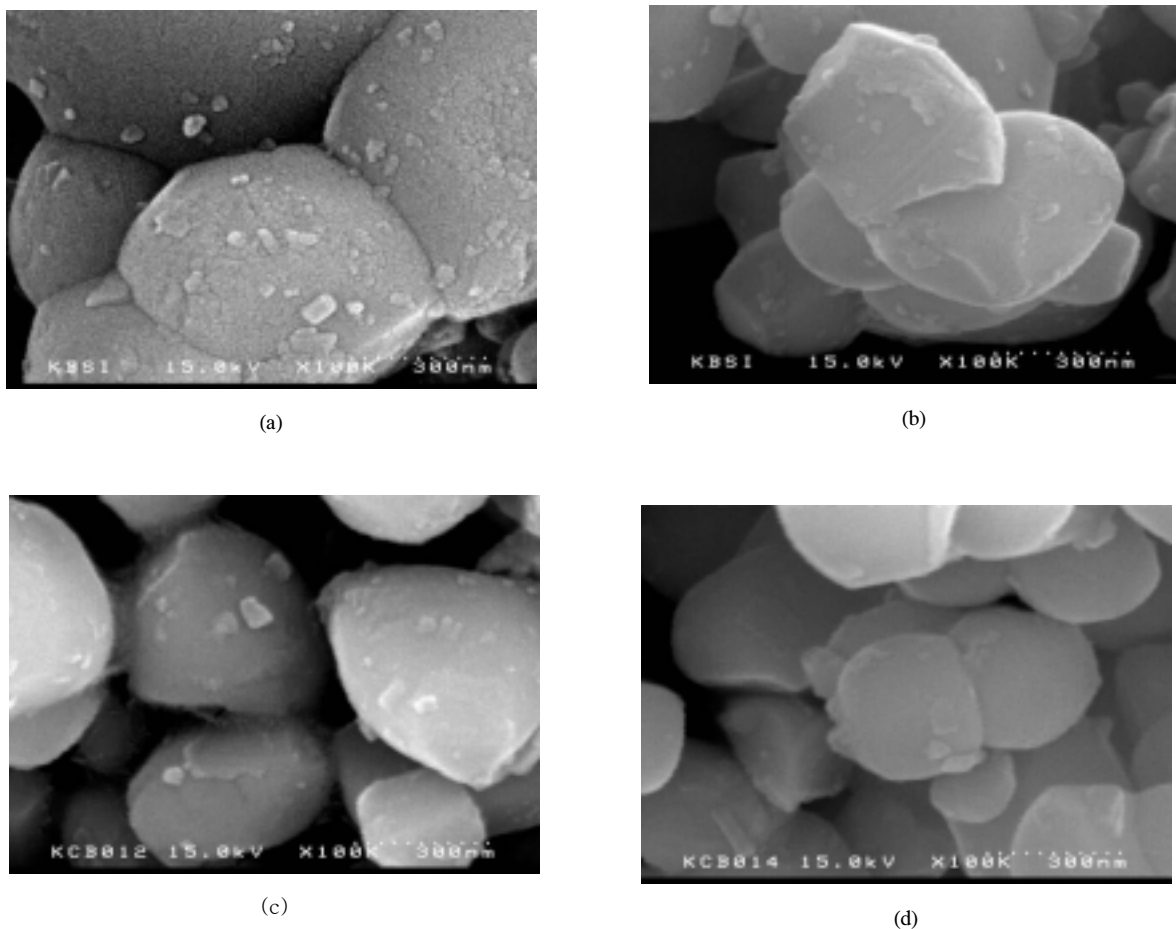


Figure 2. SEM micrographs of Cr₂O₃-coated BaTiO₃ powder; (a) sample B, (b) sample C, (c) sample D, and (d) sample E

Figure 2(c)와 (d)는 각각 sample D와 sample E이며, 반응시간에 따른 차이가 확연히 드러난다. 반응시간이 1시간일 때는 입자 전체에 고르게 Cr₂O₃가 코팅된 것을 알 수 있으며, 반응시간을 6시간으로 증가시키면 코팅구조가 아닌 코팅될 Cr₂O₃ 입자가 서로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

이처럼 Cr₂O₃의 BaTiO₃ 분말에 코팅은 반응시간과 그 농도에 따라서 그림에서 보듯이 확

연한 차이를 보인다. Cr_2O_3 는 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 에서 30분이면 완전히 합성이 이루어진다. 이렇게 짧은 시간에 BaTiO_3 분말 입자 표면에 코팅된다는 것은 매우 흥미있는 결과라고 생각된다. 이것은 BaTiO_3 입자와 Cr_2O_3 입자간의 상호 작용하는 국부적인 시스템에너지를 줄이려는 물리적인 힘에 의한 흡착과정으로 추측된다. 그러나 그러한 이유에서라도 입자하나하나에 고르게 분포되어 진다면 기존의 Ball-mill process을 통한 혼합방법 보다는 훨씬 효율 면에서도 바람직하다고 사료된다.

ICP와 AAS를 이용하여 시행된 원소분석결과에 따르면, Cr_2O_3 의 함량은 초기에 투입한 양과 큰 차이가 없으므로, 첨가제인 Cr_2O_3 는 손실이 거의 없이 BaTiO_3 분말에 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구의 결과로서 미량의 첨가제 Cr_2O_3 를 sulfur첨가반응을 통해서 BaTiO_3 분말표면에 나노수준으로 코팅시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 반응온도 및 반응시간에 따라 크게 달라지는데, $65\sim 70^\circ\text{C}$ 의 온도에서 반응시간이 길어지면, 코팅보다는 첨가제만의 응집체를 이루는 경향이 관찰되었다. 그러나 명확한 결론을 얻기 위해서는 반응물의 농도와 반응시간에 따른 많은 코팅실험이 필요하다. BaTiO_3 분말 입자에 Yittria를 코팅할 경우에는, urea를 원료로 이용하여 코팅하고자 하는 분말입자의 표면에 서서히 핵을 생성시켜 코팅 하는 것처럼 Cr_2O_3 도 유사한 반응연구가 이루어질 필요가 있다. 또한 단일 성분만이 아닌 2가지 이상의 첨가제 성분을 동시에 또는 순차적으로 코팅할 수 있는 방법이 개발되어야 할 것이다.

References

1. T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Acta mater.* **48**, 2795, (2000)
2. R. C. Plaza and J. D. G. Duran, A. Quirantes, *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 398, (1997)
3. P. Gherardi and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 57, (1985)
4. A. Garg and E. Matijevic, *Langmuir* **4**, 38 (1988)
5. S. Kratochvil and E. Matijevic, *Adv. Ceram. Mater.*, **118**, 506 (1987)
6. P. Gherardi and E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1988)
7. B. Aiken and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 645 (1998)