연속식 공정을 이용한 $BaTiO_3$ 제조에 관한 연구

박정훈, 남성찬, 김종기, 박상도
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부 화석연료연구팀

A Study on preparation of $BaTiO_3$ using continuous process

Jung Hoon Park, Sung-Chan Nam, Jong-Gee Kim, Sang-Do Park
Dept. of Clean Energy Research, Korea Institute of Energy Research

서론

$BaTiO_3$는 1946년에 최초로 발견된 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 정온도 계수 저항소자(PTCR)와 세라믹 콘덴서로 사용되고 있는데 최근 전자기기의 소형 경량화에 따라 칩 부품도 소형, 박형화 되고 있으며 따라서 그에 소요되는 세라믹 재료 개발이 활발히 진행되고 있다. 이런 개발 추세에서 상용화된 MLCC(Multilayer ceramic capacitor)는 세라믹 콘덴서를 여러층으로 붙여놓아 그 용량을 높인 것으로 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 내부 전극 사이에 $BaTiO_3$ 층 들어가고 각 내부전극은 외부 전극으로 둘러싸여 하나의 칩이 형성된다. $BaTiO_3$의 각 층이 하나의 콘덴서 역할을 하며 따라서 각 층을 초박층화, 고적층화 하는 기술 개발이 진행되고 있다. MLCC의 초박 경량화를 위해서는 각 $BaTiO_3$ 층을 보다 얇고 균일하게 제조할 수 있어야 하며 이를 위해서는 원료 분말의 균일한 입도분포와 구형의 형상이 요구된다. 회분식 공정의 경우 각 batch 당 분말 특성이 달라질 수 있고 대량 생산에 적합하지 않기 때문에 본 연구에서는 대량 생산을 위한 연속식 공정 개발을 통해 구형의 균일한 입도분포를 갖는 $BaTiO_3$를 제조하고자 하였다.

$BaTiO_3$ 분말을 제조하는 방법은 크게 고상법, 액상법으로 나눌 수 있는데 고상법은 기존에 사용하던 방법으로 각 원료의 산화물 혹은 탄화물을 몰비로 섞은 후 소성하여 제조하는 방법이다. 이 제조법은 낮은 조업비로 분말을 합성할 수 있으나 입도분포가 넓으며 입자의 형상이 불규칙하고 불균일 혼합에 의한 2차상이 존재하는 단점이 있어 최근에는 액상제조법에 대한 연구가 진행되고 있다[1]. 액상법의 경우 금속염 수용액에 광화제를 첨가하여 침전시키는 침전법[2]과 alkoxide를 원료로 축합에 의해 gel을 만든후 소성을 통해 분말을 제조하는 sol-gel[3] 및 malic, citric, lactic, succinic 그리고 tartaric acid 등의 유기산을 이용하여 hydroxy 그룹에 금속을 치환하여 조성을 제어하는 유기산 합성법[4] 등이 있다. 위에서 언급한 액상법은 균일한 조성을 유지할 수 있어 2차상을 제조 단계부터 억제할 수 있는 장점이 있으나 소성 시 무게 감소에 따른 생산성 저하와 에너지 소모가 크며 유기산과 alkoxide 등 원료물질의 비용이 높은 단점이 있다. 따라서 최근에는 소성 단계에서 에너지 소모가 적고 반응 후 단지 분리작업만으로 금속산화물을 제조할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며 이런 방법으로 수열합성법이 대두되고 있다. 수열합성법은 고온 고압 하에서 금속염 수용액을 이용하여 분말을 합성하는 방법으로 고온 고압에 필요한 반응기를 제작해야 하기 때문에 초기 투자비는 많이 들지만 2차상을 억제할 수 있으며 분말 생산성을 높일 수 있기 때문에 양산을 위한 연구로 최근에 활발히 연구되고 있다. 본 연구에서는 수열합성법의 원리를 이용하여 고온 고압 하에서 반응이 진행될 수 있도록 연속식 공정을 제작하였으며 온도, 압력, 체류시간에 따른 생성물의 특성을 분석하였다.

실험

본 연구에서는 사용한 분말 제조 연속식 공정을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수

있듯이 실험장치는 원료공급부, 예열부, 반응부, 냉각부, 분리장치부 등의 5 부분으로 구분된다. 용매인 고온의 열수 및 반응물 공급부는 용매 저장용기, 고압용 slurry pump(Ti), 원료 공급 pump(Ba), 압력 gauge, check valve로 구성되어 있다. 용매는 Millipore Co.의 순수 제조장치에서 제조한 탈이온수를 사용하였으며, degasser(Jour Research, X-ActTM)로 용존산소를 제거한 후 대용량 고압 pump를 통해 용매를 예열부로 공급하였다. 용매의 역류를 방지하기 위하여 check valve(SS-58S8, 6000psig)를 사용하였고, 공급용매의 pulse 방지를 위하여 damper를 설치하였다. 예열부 온도제어는 PID 제어방식인 온도조절기(DX-9)를 이용하였고, 예열부 내부 유체의 온도측정을 위하여 K-형 열전대를 설치하였다. 반응부의 온도는 설정압력 조건에서 주입되는 상온의 반응물 및 예열수의 온도로부터 steam table을 이용한 에너지(△H) 수지를 통하여 예열수의 온도 및 유량을 조절하여 제어하였다. 반응기의 부피는 예열수와 반응물이 혼합되는 혼합점에서 냉각수가 주입되기 전까지이며, 체류시간은 유입되는 유량과 반응기의 부피 및 실험온도, 압력에서의 초임계수 밀도로부터 $\tau=V\rho/F$식으로 계산하였다. 함수 Ti 원료물질(millenium Co. G5, ignition loss 16%)은 슬러리 상태로, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$(United international Inc. 98%)는 용액상태로 반응기에 공급하였으며 예열기를 통과한 후 반응기에서 반응된 후 냉각수로 급냉하여 반응을 종결시켰다. 냉각부는 직접 냉각 방식의 1차 냉각과 2중 열교환 방식의 2차 냉각으로 구성되며 2차 냉각 후 40℃까지 온도를 낮출 수 있었다. 냉각된 생성물은 분리장치부의 line filter (SS-8TF-05, pore size 0.5㎛)에서 분리되며 line filter는 2벌이 1조로 구성되어 1조에서 시료를 채취할 때 다른 2조에서 생성물을 분리할 수 있도록 설계하였다. 생성물은 증류수로 세척한 후 전기로에서 건조하여 분석에 사용하였다.
Ti 원료물질인 함수 티타니아는 비정질 TiO_2로서 ignition loss를 측정하여 그 몰수를 역으로 환산하였으며 과량으로 공급한 Ba 중 미반응 Ba 원료물질은 물로 세척하여 제거하였다. 반응온도는 150, 180℃로, 반응압력은 50, 100, 150, 200 atm으로 변화시켰으며 반응 후 생성된 생성물은 XRD, SEM으로 분석하였다.

결과 및 토론

Fig. 3.은 약 7분 정도의 반응시간, 150℃의 반응온도에서 압력 변화에 따른 생성분말의 XRD와 SEM 형상을 보여주고 있다. Fig. 3에서 XRD 결과 150℃의 온도에서는 압력에 상관없이 $BaCO_3$가 생성되는 것을 알 수 있다. $BaCO_3$의 intensity가 $BaTiO_3$에 비해 상당히 작기 때문에 생성된 $BaCO_3$의 양은 작을 것으로 판단되며 몰비 조절에서 Ba의 양을 Ti의 양에 비해 1.5배 이상으로 높였기 때문에 공기중의 CO_2와 Ba hydroxide가 반응하여 $BaCO_3$가 생성되었을 것으로 추정된다. SEM 사진 결과에서도 구형의 $BaTiO_3$ 분말 사이에 길죽한 관 형태의 $BaCO_3$가 존재함을 확인할 수 있다. 반면에 180℃의 반응온도에서 압력 변화에 따른 생성분말의 XRD, SEM 결과(Fig. 4)에서는 압력을 증가함에 따라 $BaCO_3$의 2차상이 사라짐을 알 수 있다. 즉 50 atm에서는 $BaCO_3$의 피크가 존재하지만 100atm 이상이 되면 XRD 상의 $BaCO_3$ 피크가 사라지는 것을 알 수 있다. 또한 같은 조건의 SEM 결과에서도 길죽한 관형 형태의 $BaCO_3$는 보이지 않음을 확인 할 수 있었다.

보통의 수열합성 반응의 경우 광화제를 사용하여 산화물을 제조하지만 본 연구에서는 광화제 없이 반응을 진행시켰으며 광화제의 OH^-기를 Ba의 hydroxide에서 제공하기 위해 Ba 원료물질의 농도를 과량으로 공급하였다. 광화제를 넣을 경우 Ti 원료물질이 광화제의 OH^-기의 영향으로 우선 가수분해 된 후 형성된 $[Ti(OH)_x^{4-x}]$가 축합반응으로 $BaTiO_3$가 형성된다. 그러나 본 연구에서는 함수 TiO_2가 건조상태에서 $TiO_2 \cdot xH_2O$와 $TiO(OH)_2$의 혼합물 형태라고 추정되며 Ti 원료물질에도 OH^-가 존재하므로 바륨수산화물이 과량인 조건에서 OH^-의 영향으로 Ti가 $[Ti(OH)_x^{4-x}]$로 쉽게 전환될 수 있으리라 생각된다. 따라서 이렇게 생성된 Ti 선구물질과 Ba 원료물질과 다시 반응하여 $BaTiO_3$가 생성되었다

고 생각된다.
현재 위 메카니즘은 아직 검증단계에 있지만 광화제 없이 $BaTiO_3$을 제조할 수 있었으며 회분식 반응의 경우 Ba:Ti 몰비를 1:1로 유지하여도 $BaTiO_3$를 제조할 수 있었기 때문에 Ba 농도를 낮추어 실험할 경우 미반응 Ba에 의한 $BaCO_3$의 생성을 억제할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 압력이 높을 경우 연속식 공정의 생산성 향상의 장점보다 장치비의 과다에 따른 경제성 저하의 단점이 문제로 지적되므로 압력, 온도를 낮추는 최적 조건 도출이 필요하다고 생각된다.

참고 문헌

1. N. J. Ali and S. J. Milne, Ceramic transactions vol. I, ceramic powder science II A, Am. Ceram. Soc. Inc. Westerville, Ohio., 85(1988)
2. 신효순, 이병교, 요업기술, 10[2], 173(1995)
3. Brinker, Sol-Gel Science p22
4. Yasutake Teraoka et al., Chemistry letter, 673-676(1991)

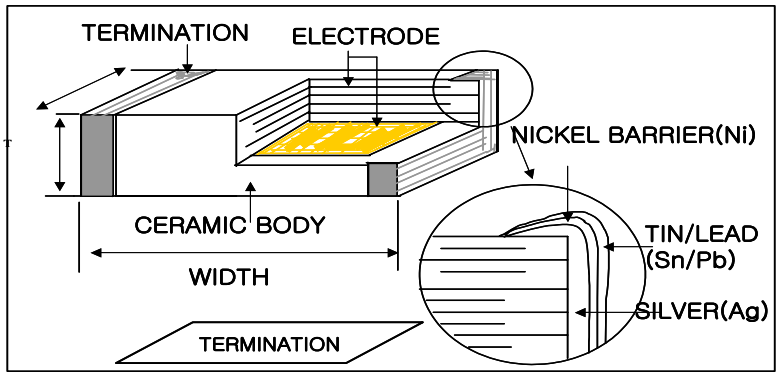

Fig. 1. Inner structure of MLCC

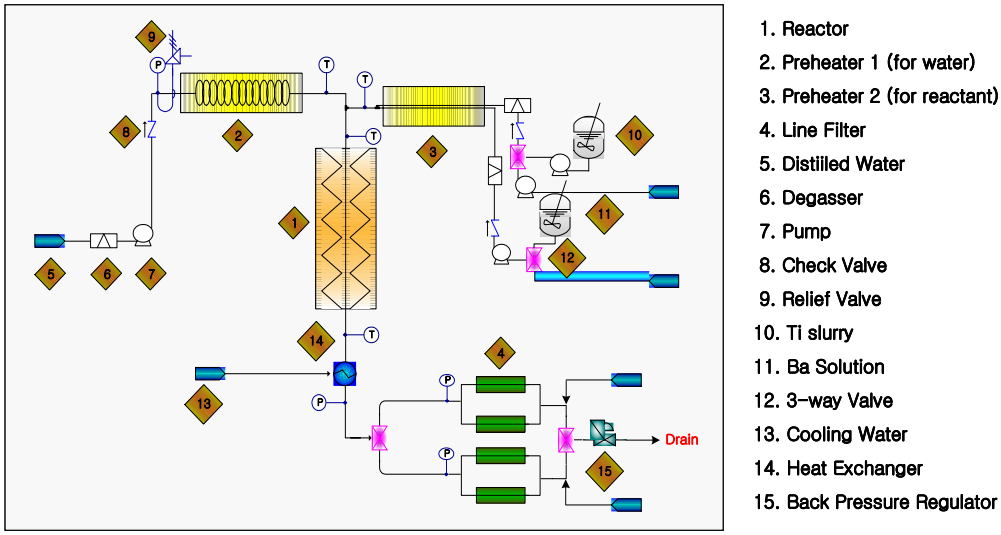

Fig. 2. The schematic diagram of continuous process for $BaTiO_3$ synthesis

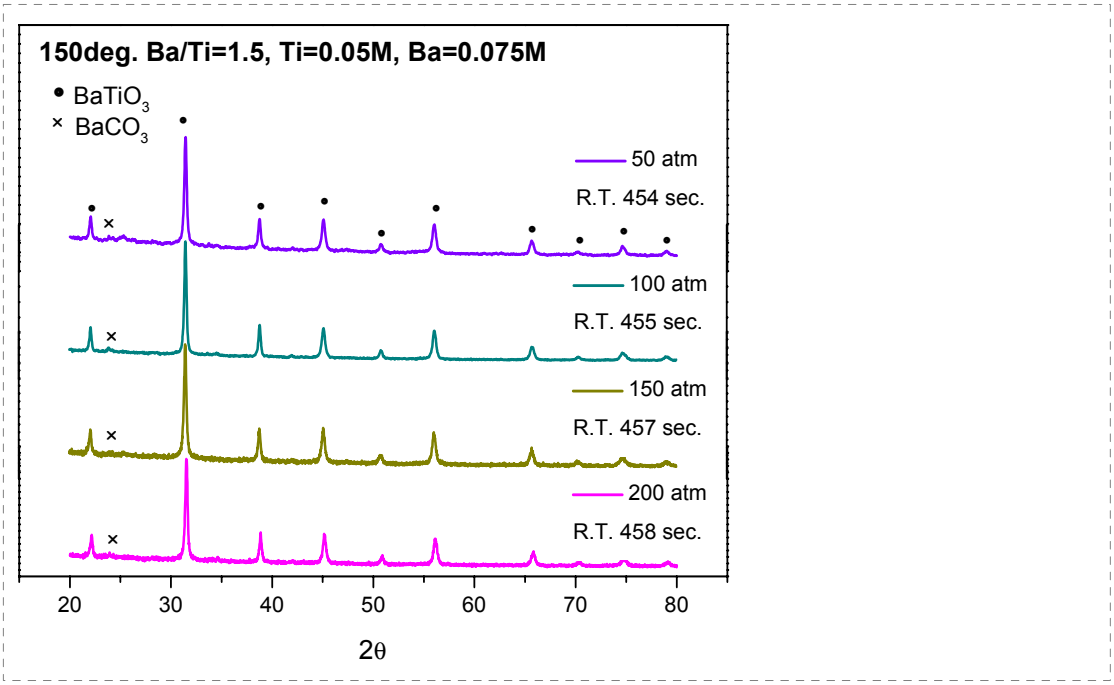

Fig. 3. XRD patterns and SEM images of powder according to pressure at 150℃

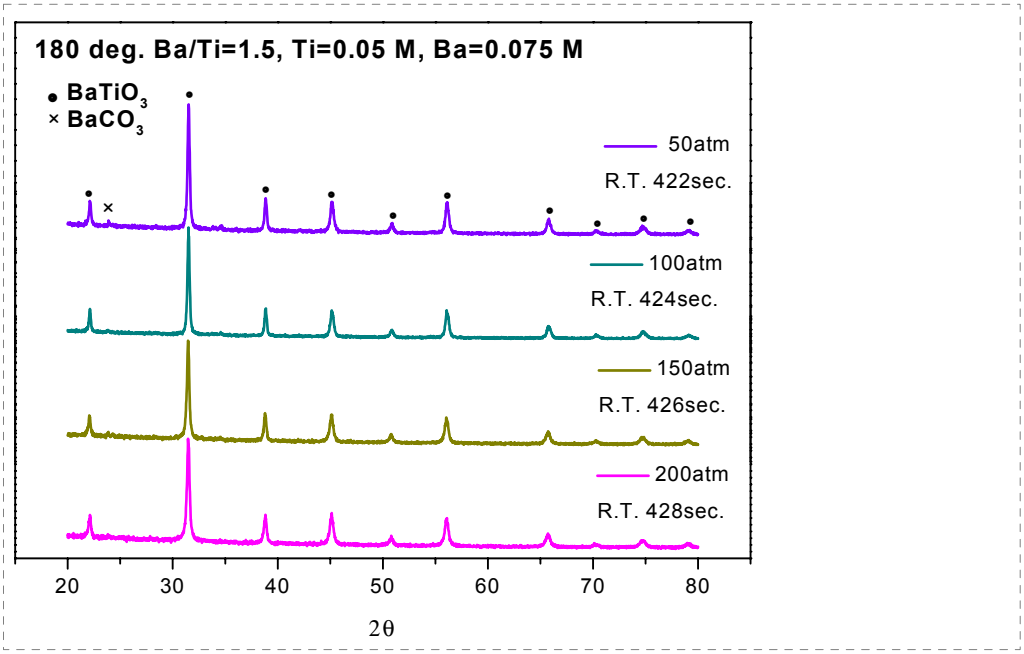

Fig4. XRD patterns and SEM images of powder according to pressure at 180℃