

## Perovskite 형 세라믹스의 전구체 합성 및 소결 반응에 관한 연구

하회진, 이상경, 구상만  
한양대학교 공과대학 공업화학과

### Studies on the Synthesis of Perovskite Ceramic Precursors and their Pyrolysis

Hoi-Jin Ha, Sang-Kyng Lee, Sang-Man Koo  
Dept.of Industrial Chemistry, Hanyang Univ.

#### 서론

최근 전자, 전기 산업의 발전에 힘입어 신소재로서의 세라믹스 개발 및 응용 기술에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 신소재의 대표적인 예로 전기에너지와 기계에너지의 상호변환 및 강유전성을 갖는 압전/유전 세라믹스가 있다. 지금까지 제안된 압전세라믹스는  $ABO_3$  의 화학식을 갖는 perovskite 구조의 복합산화물로  $BaTiO_3$  의 발견 이래  $PbTiO_3, PbZrO_3, SrTiO_3, NaNbO_3, KNbO_3, KTaO_3$  등 많은 perovskite 형 화합물이 발견되어 왔다.<sup>1)</sup> 이러한 압전세라믹스를 포함한 fine ceramics 제품은 그 최종 제품에 이르기까지 여러단계의 공정을 거쳐야 하지만, 크게 분체제조, 성형, 소결의 3단계로 이루어지고 있다. 특히 분체의 특성이 이후의 공정인 성형 및 소결에 미치는 영향이 매우 크므로, 그 원천 기술인 원료분말의 제조기술이 3단계 공정중 가장 중요하다 할 수 있다. 최근들어 원료분말을 전구체를 통해 제조하는 기법이 크게 관심을 끌고 있다.<sup>2-4)</sup>

현재까지 개발된 원료제조공정은 그 방법에 따라 고상법, 액상법, 기상법으로 나눌 수 있다. 최근들어서는 고기능성의 원료분말을 제조하기 위하여 액상법이 개발되었는데, 여기에는 공침법, sol-gel 법, 화학적 합성법 등이 있다. 공침법에서는 출발물질들의 용액들(주로 수용액)을 혼합하고 여러 종류의 침전제를 가해 원료물질을 침전시키는데 원료물질 제조의 경제성 및 상업화라는 측면에서는 가장 가능성이 높은 공정이지만 침전조건을 맞추기가 까다롭고 균일상의 최종생성물을 만들기가 용이하지 않은 단점이 있다. Sol-gel 법의 경우에는 금속알콕사이드물질을 수용액이나 알코올을 용매로 가수분해 시킨 후 축중합 반응을 이용하여 원료물질을 제조하는 방법으로 다금속 복합 산화물의 경우 각 금속화합물의 가수분해 속도조절이 어렵기 때문에 공침법과 마찬가지로 균일한 조성의 최종생성물을 얻기가 용이하지 않다. 화학적 합성법은 최근에 개발된 방법으로 화학반응을 통하여 단일화합물인 원료 물질의 전구체를 합성한 후, 소결시켜 세라믹스를 제조하는 방법이다. 전구체로 단일화합물을 사용하기 때문에 원료물질의 화학적 조성을 조절하기가 용이하며 균일상의 최종생성물을 얻을 수 있기 때문에 이들에 대한 연구에 관심이 고조되고 있다. 따라서 본 연구는 화학적 합성법을 통한 단일 화합물 전구체의 제조 및 합성방법의 개발을 목적으로 하는 바 특히, 압전 및 유전 세라믹스의 원료물질의 하나인  $MTiO_3$  ( $M=Ba, Ca, Sr, Pb$ ) 계

복합산화물 전구체의 합성방법에 대해 조사하고, 결정구조를 밝히며, 이들 고온 소결반응의 생성물 및 반응 메카니즘을 규명하여 세라믹스의 특성 향상에 보탬이 되고자 한다.

## 실험

본 연구는 기존의 액상법이 안고 있는 문제를 해결하고 화학적 합성법의 새로운 공정 개발을 목적으로 유기 리간드로서 ethylene glycol 과 1,6-hexanediol 을 사용하여 화학적 합성법을 통해 그 전구체를 합성하고, 이를 소결하여 압전 및 유전체 세라믹스분말인  $MTiO_3$  계 perovskite 상 물질을 제조했다. Titanium source 로서는  $TiCl_4$  를 사용했고,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$  등을 출발물질로 사용하였다.  $MTiO_3$  계 전구체의 합성은 먼저  $TiCl_4$  와 유기리간드 source ( ethylene glycol, 1,6-hexanediol ) 를 일정당량의 비율로 (  $TiCl_4 : EG = 1:3$  ,  $TiCl_4 : Hexanediol = 1:6$  ) 혼합하여 용매인 메탄올에 녹이고 여기에  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$  가하여 ( 이때  $TiCl_4 : MCl_2 = 1:1$  )  $100^\circ C$  에서 2-3h 동안 reflux 를 시킨 후 진공펌프를 사용하여 용매를 다 날린 후 ether 로 세정한후 진공건조하여 분말을 얻었다. 실험은 질소분위기하에서 행하였고, reflux 이후의 단계에서는 공기중에서 조작을 하였다. 전구체 합성의 확인에는 적외선 분광분석기를 사용하였고, IR spectra 의 pattern 을 분석해 본 결과 전구체가 합성되었음을 알 수 있었다. 합성한  $MTiO_3$  계 화합물들의 열 분해 거동은 전구체를 대기하에서  $10^\circ C / min$  의 승온속도로 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900  $^\circ C$  로 소결시킨 후 ( retention time = 2h ) 각 시리즈의 온도별 시편에 대해 IR, TGA, X-ray diffraction 분석을 행하였다. 또한 합성된 전구체를 대기하에서  $10^\circ C / min$  의 승온 속도로 1000  $^\circ C$  ( retention time = 2h ) 에서 소결시킨 전구체에 대해 IR 과 X-ray diffraction 분석을 행하였고, 전자주사현미경으로 그 미세구조를 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

Figure 1을 보면 알 수 있듯이, parent sample (Ba 의 EG 전구체) 의 IR 에서 3430-3540, 2950-2850, 1650, 1450-1350, 1270, 1090 그리고 950-450  $cm^{-1}$  에서 폭 넓은 밴드를 보인다.  $300^\circ C$  이상의 온도 에서는 1270 과 1090  $cm^{-1}$  의 밴드가 사라지고 3430-3540, 2950-2850, 1650  $cm^{-1}$  의 밴드의 강도가 약해지며, 1570  $cm^{-1}$  에 새로운 밴드가 관측되며 950-450  $cm^{-1}$  의 밴드가 고파수로 이동했음을 알 수 있다.  $400^\circ C$  이상의 온도에서는 2950-2850, 1650, 1570  $cm^{-1}$  의 밴드가 사라지고 3430-3540  $cm^{-1}$  의 밴드로 좁아지고 약해졌다. 또한 950-450  $cm^{-1}$  가 더욱 고파수로 이동했음을 알 수 있다.  $500^\circ C$  이상의 온도가되면 1610  $cm^{-1}$  부근에 새로운 밴드가 나타나고 이것이  $800^\circ C$  까지 유지됨을 알 수 있다.  $600-800^\circ C$  이상의 온도에선 3430-3540  $cm^{-1}$  와 950-450  $cm^{-1}$  밴드가 더욱 복잡한 양상을 보이며,  $900^\circ C$  이상으로 하소하면 Ti - O 와 M - O 결합에 기인하는 700 - 400  $cm^{-1}$  의 영역에서 나타나는 두 밴드만을 발견할 수 있었다.

X-ray pattern 을 분석해 본 결과로는 Figure 2 에서 알 수 있듯이  $1000^\circ C$  까지 충분히 소결시키면 다른 상의 생성이 없이 완전한 perovskite 상만 생성됨을 알 수 있었다.  $1000^\circ C$  로 소결시킨 소결체를 전자주사현미경으로 미세구조를

관찰한 결과 Figure 3 에서 볼 수 있듯이 Sr 의 경우는 직사면체 내지 등그스름한 구상에 가까운 형상의 평균입경 0.6-0.7 $\mu\text{m}$  정도의 결정이 생성되었음을 알 수 있었다. 한편, Ba 의 경우는 등그스름한 구상 내지 다면체에 가까운 형상이며 0.8  $\mu\text{m}$  정도의 입경을 가지고 있었다. 이상의 결과는 물론 고상법에 의한 perovskite 결정보다는 입경이 작지만 다른 액상법과 비교해 보면 거의 같은 크기 내지 다소 큰 값이 된다.

이상의 결과로부터 화학적 합성법은 기존의 액상법이 지니고 있는 장점을 그대로 유지한 채 보다 순수하고 균일한 압전/유전 세라믹스 분말을 제조할 수 있는 방법으로서의 가능성을 보이게 되었으며, 본 연구에서처럼 diol 류를 유기리간드로 채용하는 경우 점액성을 띄게 되어 박막제조나 dip coating 으로의 응용도 가능하리라 여겨진다. 앞으로 물성면에서 뿐만 아니라, 입자의 형상 및 입경제어에 대한 연구가 많이 따라야 되리라 생각된다.

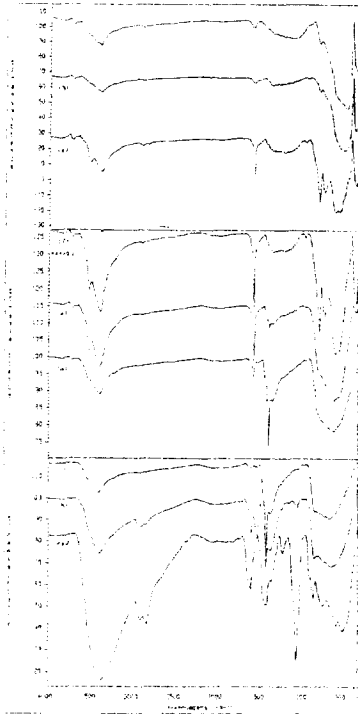


Figure 1.  
IR spectra of  $\text{BaTi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$   
at (a) RT (b) 300 $^\circ\text{C}$  (c) 400 $^\circ\text{C}$   
(d) 500 $^\circ\text{C}$  (e) 600 $^\circ\text{C}$  (f) 700 $^\circ\text{C}$   
(g) 800 $^\circ\text{C}$  (h) 900 $^\circ\text{C}$  (i) 1000 $^\circ\text{C}$

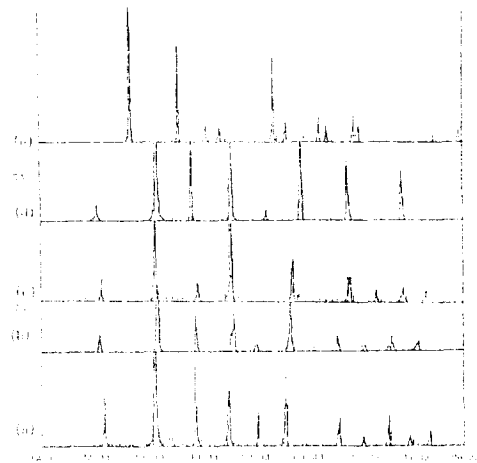


Figure 2.  
XRD patterns of  $\text{MTi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ .  
(a)  $\text{BaTiO}_3$  시판품 (b) Ba (c) Ca  
(d) Sr (e)  $\text{TiO}_2$

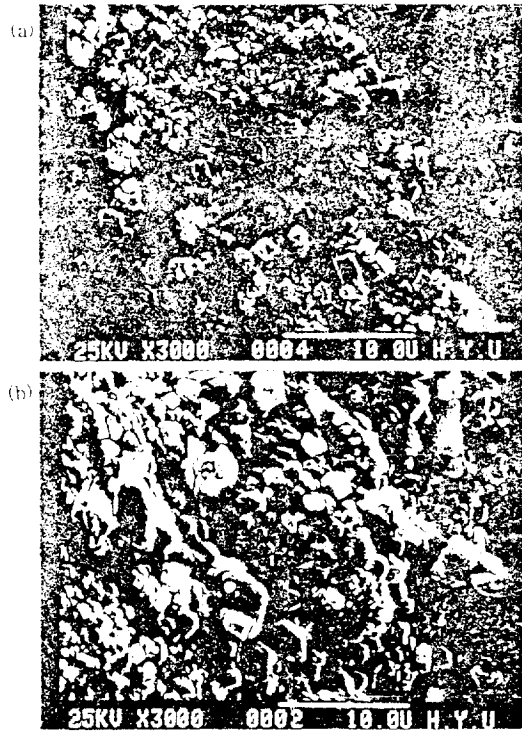


Figure 3.  
SEM of (a) SrTiO<sub>3</sub> (b) BaTiO<sub>3</sub>

### 참고 문헌

1. 田中哲郎, *エレクトロニク・セラ믹ス*, 2, 18-29 (1971).
2. Maury. F., *Adv. Mat.* 3. 542 (1991).
3. Klabunde. K. J., La. Y. X., Tan. B., *J. Chem. Mater.* 3, 30,(1991).
4. Griffiths. R. J. M., *J. Phys. iv* 1. 905, (1991).