카본블랙을 첨가하여 제조한 다공성 BaTiO₃계 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성 변화

이기주 · 당동욱 · 조원승*
인하대학교 신소재공학부

Microstructure and PTCR Characteristics of Porous BaTiO₃-based Ceramics Prepared by Adding Carbon Black

Ki-Ju Lee, Dongxu Tang and Won-Seung Cho*

School of Materials Science and Engineering, Inha University, 253 Younghyun-Dong,
Nam-Gu, Incheon, 402-751, Korea

(Received January 3, 2011; Revised January 31, 2011; Accepted February 8, 2011)

Abstract As a pore precursor, carbon black with different content of 0 to 60 vol% were added to (Ba,Sr)TiO₃ powder. Porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics were prepared by pressureless sintering at 1350°C for 1h under air. Effects of carbon black content on the microstructure and PTCR characteristics of porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics were investigated. The porosity of porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics increased from 6.97% to 18.22% and the grain size slightly decreased from 7.51 μ m to 5.96 μ m with increasing carbon black contents. PTCR jump of the (Ba,Sr)TiO₃ ceramics prepared by adding carbon black was more than 10^5 , and slightly increased with increasing carbon black. The PTCR jump in the (Ba,Sr)TiO₃ ceramics prepared by adding 40 vol% carbon black showed an excellent value of 9.68×10^5 , which was above two times higher than that in (Ba,Sr)TiO₃ ceramics. These results correspond with Heywang model for the explanation of PTCR effect in (Ba,Sr)TiO₃ ceramics. It was considered that carbon black is an effective additive for preparing porous BaTiO₃ based ceramics. It is believed that newly prepared (Ba,Sr)TiO₃ ceramics can be used for PTC thermistor.

Keywords : Carbon black, Porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics, PTCR, Porosity, Grain size

1. 서 론

BaTiO₃ 세라믹스는 perovskite 구조(ABO₃)를 갖는 대표적인 재료이며, 높은 유전상수와 강유전성 특성으로 인해 유전체, 압전체 등으로 사용되고 있다. 순수한 BaTiO₃는 상온에서 10^{10} Ω cm 이상의 비저항을 갖는 절연체로 알려져 있으나, BaTiO₃내의 Ba사이트에 Nd³⁺, Y³⁺등의 3가의 희토류 원소나 Ti사이트에 Nb⁵⁺, Sb⁵⁺등의 5가의 원소를 0.1~0.3 mol% 도핑하여 산화성 분위기에서 소결하면, 실온부근에서 비저항이 $10^1 \sim 10^3$ Ω cm인 n형 반도체 세라믹스가 된다[1-8]. 일반적으로 대부분의 세라믹스가 온도가 증가함에 따

라 저항이 감소하는 경향을 보이지만, 반도체화된 BaTiO₃는 강유전체에서 상유전체로 전이하는 Curie 온도(T_C) 이상에서 비저항이 $10^7 \sim 10^8$ Ω cm로 급상승하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타낸다[7, 8]. PTCR thermistor는 저항-온도, 전류-전압, 전류감쇄 특성으로 인해 각종 전자부품의 전류제한 소자(퓨즈 기능 소자), 정온도 발열체, 회로 보호용 온도 스위치, 모터기동소자 등에 사용되며, 현재 많은 전자제품의 핵심부품으로 그 적용분야가 확대되어 가고 있다.

PTCR 발현기구는 1955년 Haaijman[9]에 의해 원자가 제어형 BaTiO₃에서 PTCR 특성이 발견된 이후 몇

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-860-7528; E-mail : wscho@inha.ac.kr]

가지 모델이 제시되었지만 Heywang-Jonker model[10]이 현재로서 가장 유력하게 받아들여지고 있다. Heywang-Jonker model에 의하면 입계면에 흡착한 산소가 억셉터 준위를 생성시켜 입계장벽을 형성함에 따라 PTCR특성이 발현된다고 설명되며, Kuwabara[11]는 다공성 BaTiO_3 계 세라믹스가 치밀한 BaTiO_3 계 세라믹스에 비해 우수한 PTCR 특성을 나타낸다고 보고하고 있다. 이러한 다공성 BaTiO_3 계 세라믹스의 제조법은 기공전구체 첨가법, 합성법 등이 알려져 있으나[12, 13], 기존의 다공성 BaTiO_3 계 세라믹스를 제조하기 위한 첨가제 및 출발원료가 고가이거나 제조공정이 복잡하다는 단점이 있다. 또한, 본 저자는 기공전구체로서 카본블랙(carbon black)을 첨가하여 SPS(Spark plasma sintering)를 이용하여 높은 기공률(59%)과 미세한 결정립($1\ \mu\text{m}$ 이하)을 갖는 다공성 BaTiO_3 계 세라믹스를 제조한 바 있으나[14], 소결 후 carbon black의 burn-out 처리 및 재산화열처리 등 제조공정이 복잡하였다.

따라서, 본 연구에서는 저가의 나노크기(58 nm)의 카본블랙을 기공전구체로 이용하여 비교적 간단한 공정으로 높은 기공률과 우수한 PTCR 특성을 얻을 수 있는 다공성 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 세라믹스를 제조하고 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 미세구조와 PTCR 특성 변화에 대해 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발원료로서 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (Toho Titanium Co. Ltd.)와 기공전구체로 나노크기의

Table 1. Compositions and symbols of samples

Symbol of samples	$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (vol%)	Carbon black (vol%)
BST	100	0
BST/CB10	90	10
BST/CB20	80	20
BST/CB30	70	30
BST/CB40	60	40
BST/CB50	50	50
BST/CB60	40	60

carbon black(HIBLACK 170, 58 nm, Korea Carbon Black Co. Ltd., Korea)을 이용하였다. 그림 1에는 출발원료의 SEM사진을 나타내었다. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 분말은 스프레이 드라이한 과립형태를 보이고 있고, 구형의 카본블랙은 서로 응집된 형태를 보이고 있다. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 에 각각 0~60 vol%의 카본블랙을 첨가한 20 g의 분말을 자동유발에서 1시간 동안 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하였다. 제조한 혼합분말의 조성 및 시편 기호를 표 1에 나타내었다. 제조한 각각의 혼합분말을 $300\ \mu\text{m}$ 이하로 분급하고 54 MPa의 압력하에서 일축가압하여 $15 \times 12 \times 6\ \text{mm}$ 크기의 성형체를 제조한 후 1350°C 에서 1시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 소결시의 승온속도는 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었고, 카본블랙의 burn-out을 위하여 750°C 에서 5시간 동안 유지하였으며 소결이 완료된 이후 800°C 까지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각하였으며, 이후 로냉을 실시하였다.

기공전구체인 카본블랙의 burn-out온도를 조사하기 위하여 열분석기(SDT Q600)를 이용하여 시차열분석

Fig. 1. SEM micrographs of the starting powder; (a) $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ and (b) carbon black.

(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 행하였다. 열분석은 카본블랙 분말을 100°C에서 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 분말을 장입하고, 승온속도를 10°C/min로 하여 상온에서 800°C까지 승온하면서 공기 중에서 실시하였다. 밀도측정은 Archimedes 원리를 적용한 파라핀 함침법을 이용하여 부피비중을 측정하였다. 상대밀도는 측정된 부피밀도와 (Ba,Sr)TiO₃의 이론밀도 (6.0 g/cm³)의 비로써 계산하였으며, 기공률(porosity)은 100(%)에서 계산된 상대밀도를 뺀 값으로 나타내었다. 각 시편의 기공 분포는 수은 porosimeter (pore-sizer 9320, Micromeritics)를 이용하여 압입된 수은의 부피(ml/g)와 기공크기(μm)와의 관계를 측정하였다.

PTCR 특성을 측정하기 위해 먼저 소결체의 양면을 0.2 mm 연마하였으며, 스크린 프린팅법을 이용하여 전극형성용 재료로서 페이스트(Ag-Zn, Daejoo Electronic Materials Co. Ltd.)를 도포(도포층의 두께는 10 μm)한 후 150°C에서 20분간 건조하였으며, Ag-Zn 도포층 위에 Ag 커버용 페이스트를 도포(도포층의 두께는 10 μm)한 후 150°C에서 20분간 건조한 다음, 560°C에서 10분간 공기중에서 가열하여 고온용 전극을 형성시켰다. 온도에 따른 저항변화를 상온에서 300°C까지 digital multi-meter(측정범위 10⁻⁴~10⁸ Ω)를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 시료의 단면적과 두께로부터 비저항(ρ)을 계산하였다. 복소 임피던스(complex impedance) 분석에 있어서는 임피던스 분석기(HP LF 4192A)를 이용하여 각 시편의 임계저항을 5 Hz~13 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

카본블랙의 첨가량에 따른 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 새로운 상 생성여부 및 burn-out 후 카본블랙의 잔존 여부를 알아보기 위해 X선 회절분석기(DMAX-2500, Rigaku)를 이용하여 XRD 분석(Cu Kα)을 실시하였다. 이때, 가속전압 및 전류는 40 kV, 100 mA, 주사속도는 6°/min, 0.5°/min, 주사범위(2θ)는 20~80° 및 73~77°의 조건에서 측정하였다. 격자상수의 측정 에 있어서는 Cu Kα(파장은 1.540562 Å) 피크만을 이용하였고, 각각의 회절 피크선으로부터 구한 a 및 c축의 격자상수 값을 Nelson-Riley 함수(cos²θ/sinθ + cos²θ/θ)[15]로 도식한 후 θ가 90°까지 외삽하여 구하였다. 제조한 시편내부의 기공의 형상 및 분포를 알아보기 위해 주사전자현미경(JSM-5500, Jeol)을 이용하

여 관찰하였다. 이때 시편은 대전(charging)현상을 방지하기 위하여 IB-2 ion coater(Giko Engineering)에서 이온전류를 8 mV로 하고 3분간 유지하여 Pt로 코팅한 후 사용하였다. 제조된 소결체의 입도는 1270°C에서 30분 동안 공기 중에서 열 에칭(thermal etching)한 후 선 분석법(Line intersection method)을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스를 제조하기 위하여 기공전구체로서 첨가한 카본블랙의 burn-out온도를 조사하기 위하여 카본블랙에 대한 열분석(DTA/TGA) 결과를 그림 2에 나타내었다. 상온에서 480°C까지는 중량변화가 거의 없었으나, 480°C에서 650°C 사이에서 급격한 중량감소를 나타내고 있으며, 631°C에서 강한 발열피크를 관찰할 수 있었다. 이는 주로 카본블랙이 공기 중의 산소와의 반응에 의한 것으로 생각되며 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다[16].

650°C 이후에는 더 이상의 중량감소가 이루어지지 않는 것으로 보아 카본블랙은 완전히 burn-out 되었다고 생각된다. DTA/TGA 분석 결과를 바탕으로 카본블랙의 burn-out 온도를 750°C로 정하였다.

그림 3은 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 카본블랙 첨가량에 따른 기공률 변화 및 결정립도 변화를 보

Fig. 2. DTA/TGA curves of the carbon black.

Fig. 3. Porosity and grain size of (Ba,Sr)TiO₃ ceramics as a function of carbon black content.

여주고 있다. 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 기공률은 카본블랙의 첨가량이 40 vol%까지는 약간 증가하였으며, 이후에는 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 예를 들어, BST, BST/CB40, BST/CB60시편의 기공률은 각각 6.97%, 7.99%, 18.22%이었다. BST/CB40 이후 조성에서의 급격한 기공률 증가는 그림 1에서 알 수 있듯이 나노크기의 카본블랙(58 nm)이

갖는 넓은 비표면적으로 인한 응집에 의한 것으로 생각된다. 한편, (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 결정립크기는 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 7.51 μm에서 5.96 μm로 감소하였다. 이는 카본블랙이 burn-out되면서 형성된 기공이 결정립성장과정에서 (Ba,Sr)TiO₃의 입계이동도를 감소시키기 때문으로 생각된다.

그림 4에는 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 결정립, 기공의 형상 및 분포를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. 소결체를 파단한 다음 1270°C에서 30분 동안 공기 중에서 열 에칭한 후 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 결정립크기의 변화를 조사하였다. 사진에서 보는 바와 같이, BST와 BST/CB20, BST/CB40 시편에서 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 기공률의 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있었다. 하지만, BST/CB60시편의 경우 단위면적당 기공의 수가 증가하였으며, 형성된 기공들은 주로 (Ba,Sr)TiO₃ 입자사이에 존재하였으며 크기와 형상이 다양한 기공들을 관찰할 수 있었다. 또한, 다른 조성의 시편에 비해 결정립크기가 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 기공의 형성은 (Ba,Sr)TiO₃ 입자 사이에서 카본블랙이 위치해 있다가 burn-out 과정에서 그 자리에 형

Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surfaces for the (Ba,Sr)TiO₃ ceramics. Fracture surfaces of (Ba,Sr)TiO₃ ceramics were thermally etched at 1270°C for 30 min in air; (a) BST, (b) BST/CB20, (c) BST/CB40 and (d) BST/CB60.

Fig. 5. Pore size distributions in porous (Ba,Sr)TiO₃ ceramics.

성된 기공이 소결 완료된 후에도 남아 있기 때문이다. 선 분석법[17]에 의해 측정된 결정립크기를 이용하여 계산한 단위부피당 결정립계의 면적은 BST, BST/CB40, BST/CB60시편의 경우 각각 0.35 $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$, 0.40 $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$, 0.45 $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ 이었으며, 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 입계의 면적이 증가함을 알 수 있었다.

그림 5에는 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스 내에 존재하는 기공의 크기 분포를 조사하기 위하여 수은(Hg) porosimeter를 이용하여 측정한 결과를 나타내었다. 기공분포는 BST 및 BST/CB20, BST/CB40시편에서 동일한 경향을 보였으며, 주로 sub-micron 크기의 기공들이 존재하였다. 또한, BST/CB40시편은 BST 및 BST/CB20시편 보다 0.1 및 0.2 μm 크기의 미세한 기공이 더 많이 형성됨을 알 수 있었다. 하지만, BST/CB50 및 BST/CB60 시편의 경우 BST/CB40 이하 조성에서 관찰되었던 기공들은 거의 사라지고 0.45 μm 크기의 기공이 관찰되었고, 각각 1.1~2.0 μm 및 1.3~2.6 μm 크기의 기공들이 주로 분포하였으며, 특히, BST/CB60 시편은 약 40 μm 의 조대기공 또한 확인되었다. 이는 전술한 바와 같이 혼합분말의 제조공정에서 카본블랙 입자들간의 응집이 일어난 결과라 생각된다. 카본블랙이 첨가되지 않은 BST 및 BST/CB20, BST/CB40시편의 평균 기공크기는 약 0.24 μm 이었으며, BST/CB60 시편의 경우는 약 2.17 μm 이었다.

그림 6에는 카본블랙과 (Ba,Sr)TiO₃ 입자와의 반응에 의한 새로운 생성물질 및 카본블랙의 잔존 여부를 확인하기 위하여 분석한 X-선 회절패턴 결과를

Fig. 6. XRD patterns measured at room temperature for the (Ba,Sr)TiO₃ ceramics.

나타내었다. 27.0° 및 28.9°에서 미세하게 나타난 Ba₂TiSi₂O₈(fresnoite) 피크는 (Ba,Sr)TiO₃ 분말 제조 시 소결조제로 첨가한 SiO₂와 BaO 및 TiO₂와의 반응에 의하여 생성된 것으로 판단되며[18], 모든 조성의 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스는 (Ba,Sr)TiO₃ 피크만 관찰되었다. 다른 회절피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 기공전구체로 첨가한 카본블랙과 (Ba,Sr)TiO₃과의 반응은 일어나지 않은 것으로 생각되며, 카본블랙은 완전히 burn-out되었다고 판단된다.

일반적으로 PTCR 특성을 나타내는 Perovskite 형태의 BaTiO₃계 세라믹스는 상온에서 정방정상(tetragonal phase)으로 존재하나, 입방정 및 정방정상의 결정구조가 유사하여 저각에서는 구별하기 어렵다. 따라서, 그림 6의 우측에 결정구조의 해석을 위하여 고각(73~77°)에서 측정된 결과를 나타내었다. 75° 부근에서 (103) 및 (310)면에 해당하는 두 개의 회절피크가 분리되어 나타난 것으로 보아 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스는 상온에서 정방정상임을 알 수 있었다. 본 저자들의 기존 연구결과[14]에 의하면, 동일 조성의 (Ba,Sr)TiO₃에 카본블랙을 첨가한 후 방전플라즈마 소결법으로 제조한 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹에서 submicron의 결정립으로 구성된 입방정상이 관찰되었다고 보고한 바 있으나, 본 연구결과에서는 수 μm 이상의 결정립으로 구성된 정방정상이 관찰되었다. 이러한 결과는 입방정에서 정방정으로의 상전이가 결정립 크기에 의존한다고 보고한 Li 등[19]의 연구결과와도 일치한다.

그림 7에는 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성

Fig. 7. Lattice parameters (a , c) and the tetragonality (the ratio of c/a) of tetragonal phase in $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ceramics.

Fig. 8. PTCR characteristics of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ceramics as a function of the temperature.

$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 격자상수(a , c) 및 tetragonality (c/a) 변화를 측정된 결과를 나타내었다. 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 a 및 c 축의 격자상수와 tetragonality는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 카본블랙의 원자반경($0.77\text{\AA}$)[16]이 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 내의 O^{2-} 이온 주위의 octahedral site($0.58\text{\AA}$)에 비해 크기 때문에 격자내로 쉽게 침입할 수 없기 때문에 격자상수에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

그림 8에는 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성

Table 2. Electrical resistivity of the $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ceramics prepared by adding various amounts of carbon black

Sample	$\rho_{\min}$	$\rho_{\max}$	PTCR jump ($\rho_{\max}/\rho_{\min}$)
BST	5.51×10^1	2.65×10^7	4.81×10^5
BST/CB20	7.12×10^1	4.23×10^7	5.94×10^5
BST/CB40	5.81×10^1	5.62×10^7	9.68×10^5
BST/CB50	8.99×10^1	7.92×10^7	8.81×10^5
BST/CB60	8.80×10^2	7.85×10^7	8.92×10^4

$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 온도비저항 특성을 나타내고 있다. 모든 시편은 약 80°C 의 curie온도 이상에서 비저항이 급증하는 전형적인 PTCR 거동을 나타내고 있으며, 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 최소 비저항($\rho_{\min}$) 및 최대비저항($\rho_{\max}$)이 증가하는 경향을 나타내었다. PTCR 특성은 최소비저항과 최대비저항의 비인 PTCR jump($\rho_{\max}/\rho_{\min}$)로 나타낼 수 있으며, PTCR jump는 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나, BST/CB40 이후 조성의 경우 감소하였다. 카본블랙의 첨가조성별 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 세라믹스의 최소비저항, 최대비저항, PTCR jump를 표 2에 나타내었다. 예를 들어, BST 및 BST/CB40 시편의 PTCR jump는 각각 4.81×10^5 , 9.68×10^5 이었으나, BST/CB50 및 BST/CB60 시편의 경우는 각각 8.81×10^5 , 8.92×10^4 이었다. BST/CB40 시편의 PTCR jump는 카본블랙을 첨가하지 않은 BST 시편보다 약 2배 정도 높게 나타났다. 하지만, BST/CB60 시편의 경우 최대비저항의 증가에도 불구하고 상온 비저항의 급격한 증가로 인해 PTCR jump가 감소하였으며, 이러한 상온 비저항의 증가는 앞서 언급한 기공률의 급격한 증가 및 결정립 크기 감소가 주된 원인으로 생각된다. 모든 시편은 일정구간($100\sim 150^\circ\text{C}$)에서 비저항의 변화가 직선거동을 보이며, 최대비저항을 나타내는 온도는 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 250°C 에서 237°C 로 감소하였다. 이 구간에 서의 측정온도와 비저항 변화에 대한 기울기($\log\rho/T$)를 조사한 결과, 카본블랙을 첨가한 모든 조성에서 시편의 기울기는 BST시편에 비해 높았으며, BST/CB40시편이 가장 높게 나타났다. 이러한 경향은 앞서 설명한 PTCR jump 변화와 비슷한 경향을 보였다. 이는 온도의 변화에 대한 비저항의 증가속도가 높음을 의미하며, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 내의 결정립 크기 감소에

Fig. 9. Impedance spectra of the samples measured at room temperature. The arrow F indicates the direction of the frequency increase from 5 Hz to 13 MHz. Z' and $-Z''$ denote real and imaginary parts of the impedance, respectively.

의한 입체면적 증가와 sub-micron 크기를 갖는 미세 기공의 균일한 분포로 인해 소결과정 중에 산소원자가 입계에 쉽게 흡착될 수 있는 미세구조의 영향으로 판단된다[20].

그림 9에는 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 입내저항과 입계저항을 알아보기 위하여 상온에서 실시한 복소 임피던스 측정결과를 나타내었다. 복소 임피던스 도에서 반원은 실수축(X축)과 두 점에서 교점을 형성하게 되는데, 오른쪽 교점은 소결체 전체 저항(DC저항)을, 왼쪽 교점은 입내저항을 의미하며, 입계저항은 반원의 직경에 해당한다[21]. BST/CB60 시편의 경우를 제외한 모든 조성의 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 입내저항은 큰 차이가 없었으나, 전체저항 및 입계저항은 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. BST, BST/CB40, BST/CB60 시편의 전체저항은 각각 5.55×10^1 , 5.83×10^1 , 8.81×10^2 Ωcm이었으며, 입계저항은 각각 4.97×10^1 , 5.38×10^1 , 8.30×10^2 Ωcm이었다. 이는 소결체 전체저항이 주로 입계저항에 의존하는 것임을 알 수 있으며, 카본블랙의 burn-out에 의해 형성된 기공의 영향으로 입계저항이 증가한 것으로 판단된다. 측정된 복소 임피던스 분석을 통해 카본블랙을 첨가하여 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 PTCR 특성이 입계와 관련 있는 현상으로 판단할 수 있었다. 이상과 같이, 본 연구에서 제조한 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스는 카본블랙의 전 조성범위에서

20%이하의 기공율을 갖으며, 취급시 쉽게 파괴될 정도는 아니므로 응력을 거의 받지 않는 CO가스센서 등으로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

카본블랙을 첨가하여 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스를 제조하였으며, 카본블랙의 첨가량에 따른 다공성 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조와 PTCR 특성 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 카본블랙을 기공전구체로 사용하여 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스를 성공적으로 제조할 수 있었다. 다공성 BaTiO₃ 세라믹스의 기공률 및 평균기공크기는 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 큰 변화가 없었으나, 50 vol% 이상의 카본블랙을 첨가하여 제조된 시편의 경우 급격하게 증가하였다. 결정립 크기는 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 기공전구체로 첨가된 카본블랙과 (Ba,Sr)TiO₃와의 반응에 의한 새로운 생성물은 존재하지 않았으며, 카본블랙의 첨가에 따른 정방정 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 격자상수 및 tetragonality의 변화가 없었다. 따라서, 탄소는 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스내에 고용되지 않음을 알 수 있었다.

3) 모든 조성의 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 PTCR 점프폭은 10^5 이상이었고, 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 PTCR jump는 증가하였다. 특히, 40 vol%의 카본블랙을 첨가하여 제조한 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스의 PTCR jump는 9.68×10^5 으로 카본블랙을 첨가하지 않은 경우보다 약 2배 이상 높았다. 기공전구체로 첨가한 카본블랙이 산소원자가 입계에 쉽게 흡착될 수 있는 미세구조(미세한 결정립과 균일한 기공분포)를 형성함으로써 PTCR 특성이 향상되었다고 판단되며, 본 연구에서 제조한 다공성 (Ba,Sr)TiO₃ 세라믹스는 차후 CO가스센서 등으로 응용할 수 있을 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 인하대학교의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] H. Emoto and J. Hojo: J. Ceram. Soc. Jpn., **100** (1992) 555.
- [2] H. Nagamoto, H. Kagotani and T. Okubo: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 2053.
- [3] I. C. Ho and H. L. Hsieh: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 2385.
- [4] I. C. Ho: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 829.
- [5] H. F. Cheng, T. F. Lin and C. T. Hu: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 827.
- [6] B. C. Lacourse and V. R. W. Amarakoon: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 3352.
- [7] W. Heywang: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964) 484.
- [8] W. Heywang: J. Mater. Sci., **6** (1971) 1214.
- [9] P. W. Haaijman and R. W. Dam: German Patent 929, **350** (1955).
- [10] G. H. Jonker: Solid State Electronics, **7** (1964) 895.
- [11] M. Kuwabara: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 639.
- [12] T. R. Shrout, D. Moffatt and W. Huebner: J. Mater. Sci., **26** (1991) 145.
- [13] S. M. Su, L. Y. Zhang, H. T. Sun and X. Yao: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2154.
- [14] K. J. Lee, D. Tang, K. Park and W. S. Cho: Met. Mater. Int., **16** (2010) 99.
- [15] J. B. Nelson and D. P. Riley: Proc. Phys. Soc., **57** (1945) 160.
- [16] K. Park: Mat. Sci. Eng., **B 107** (2004) 19.
- [17] B. Li, X. Wang, L. Li, H. Zhou, X. Liu, X. Han, Y. Zhang, X. Qi and X. Deng: Mat. Chem. Phys., **83** (2004) 23.
- [18] S. A. Saltykov: Stereometric Metallography (2nd edn), (1958) 446.
- [19] P. Bomlai, N. Sirikulrat and T. Tunkasiri: Mater. Lett., **59** (2005) 118.
- [20] J. G. Kim, W. P. Tai, Y. J. Kwon, K. J. Lee, W. S. Cho, N. H. Cho, C. M. Whang and Y. C. Yoo: J. Mat. Sci., **15** (2004) 807.
- [21] B. Huybrechts, K. Ishizaki and M. Takata: J. Mater. Sci. Rev., **30** (1995) 2463.