

초미립 BaTiO₃의 합성

안영필 · 김복희 · 황재석 · 유경섭*
한양대학교 무기재료공학과
*경기공업개발대학 화학공학과
(1984년 6월 19일 접수)

Preparation of Submicron Barium Titanate Powders.

Yong-Pil Ahn, Bok-Hee Kim, Jai-Suk Hwang and Kyung-Sub Ryu*
Dept. of Inorganic Material Eng., Han Yang Univ.
*Dept. of Chemical Eng., Kyung Ki Technical Open College
(Received June 19, 1984)

ABSTRACT

Barium titanate powder was made by firing the complex hydroxide which had been synthesized with chemical wet process by the medium of H₂O₂.

This experiment was done as following. A mixed solution of BaCl₂, TiCl₄ and H₂O₂ with 1:1:10 mol ratio was prepared. Ammonium hydroxide was added into the mixed solution. In the range of pH 8-10, BaTiO₃ complex hydroxide was obtained and treated at room temperature, 110°C, 200°C, 400°C and 600°C.

The results obtained from this experiment were as follows. At room temperature, BaTiO₃ complex hydroxide was amorphous. Above 100°C crystalline BaTiO₃ was obtained and particle size of BaTiO₃ was increased with elevated temperature. So the particle size of BaTiO₃ could be controlled by the firing temperature. After treating BaTiO₃ complex hydroxide at 100°C the average particle size of BaTiO₃ was 0.022 μ m.

1. 서 론

소결체의 미세구조는 소결조건에 의해서도 달라지지만, 그 보다는 소결에 앞서 사용한 각 원료의 입자크기, 형태, 입도분포등에 크게 영향을 받으므로 미세구조를 제어하기 위해서는 이들 초기 분말의 제어가 필요하다^{1),2)}.

특히, 전자요업 분야에서는 아주 적은 양의 불순물일지라도 그 화학조성에 따라 전혀 다른 특성을 보여준다³⁾. 그래서 불순물을 적게하고 원료분말을 제어하기 위해서 여러가지 원료 합성법이 개발되어 왔다⁴⁾.

BaTiO₃는 1943년 최초로 건식 합성된 이후⁵⁾, Clabaugh 와 Swiggard 등⁶⁾에 의하여 화학적 습식 방법 중 열분해법으로 합성한후 Mazdiyasi 등⁷⁾은 Metal alkoxide 법으로, 그리고 Mulder 등⁸⁾은 공침법으로

합성하였으며, 이밖에도 colloid 에 의한 BaTiO₃ 합성법이 개발되어 화학적 조성과 입자의 균일성이 어느 정도는 이루어졌지만, 저온에서는 BaTiO₃를 얻기가 어려웠고 특히 입자의 제어는 더욱 어려웠다.

따라서 본 연구는 저온에서 BaTiO₃를 합성하는 방법으로, 그 원료분말 입자의 크기 및 형태와 입도분포등을 제어하고자 하는 연구의 일환으로 우선 반응온도를 일정하게 유지시키고 pH를 조절하여 BaTiO₃ 복합 과산화물을 합성한 후 이것을 각 온도에서 열처리하여 원료 분말을 얻었다.

2. 실험 방법

2.1 사용시약 및 수용액의 준비

2.1.1 시약

본 실험에 사용한 시약은 1급 이상의 화학시약을 사

용하였으며, 그 순도 및 제조회사는 Table 1 과 같다.

Table 1. Raw Materials

Materials	Purity (%)	Supplier	Grade
TiCl ₄	99.9	Kanto Chemical Co. Inc.	E.P
BaCl ₂	99	Junsei Chemical Co. Ltd.	Special grade
NH ₄ OH	28	Shin Yo Pure Chemical Co. Ltd.	"
H ₂ O ₂	35.5	Junsei Chemical Co. Ltd.	"

2.1.2 수용액의 준비

a) BaCl₂ 수용액은 BaCl₂·2H₂O 를 증류수에 녹인 후 (NH₄)₂CO₃ 수용액을 사용하여 BaCO₃로 침전시켜서 농도를 결정하였으며, 이 수용액의 농도는 1.17mol/l 이었다.

b) TiCl₄ 수용액을 준비할 때에는 TiCl₄ 자신이 공기 중의 수분과 반응하여 연막을 형성하고, 물에 들어가면 가수분해를 일으키므로 ice bath 에서 TiCl₄ 에 냉각된 증류수를 적하하여⁹⁾ TiCl₄ 수용액을 만들었다.

이 수용액은 5N-NH₄OH 를 사용하여 TiO(OH)₂ gel 을 만들고 여과세척한 후 900°C로 소성한 TiO₂ 양으로써 농도를 결정하였으며, 이 용액의 농도는 1.47 mol/l 이었다.

c) 그밖의 시약으로서는 5N-NH₄OH 를 사용하였으며 H₂O₂는 시약 그대로를 사용하였다.

2.2 복합과산화물의 합성

본 실험에 사용한 장치는 Fig.1과 같으며, 여기서 Ti ion 이 해리에 의한 약간의 밀열반응이 온도상승의 요인이 되므로 냉각기를 통해서 나오는 냉각수를 다시 water bath 에 통과시켜 반응조의 온도를 일정하게 유지시켰고, 이때 반응조의 온도는 17±1°C 이었다.

그리고 반응체로 BaCl₂ 와 TiCl₄ 수용액을 1 : 1 의 몰비로 혼합한 수용액과 과산화수소 10mol 비를 첨가¹⁰⁾ 하여 강력 magnetic hot stirrer 로 충분히 교반시켰다.

이때 Ba ion 이 공기중의 이산화탄소와 결합하여 BaCO₃ 가 되는것을 방지하기 위하여 반응조를 질소 gas 분위기로 하였다. 이렇게 한 후 리히비히 냉각기 위에서 buret 으로 5N-NH₄OH 를 적하 하면서 용액의 색과 pH 를 관찰하고 pH 3, 5, 6, 8, 9, 10 에서 각각 sample 을 편취하여 여과 세척한 후 진공건조기로 건조시켰다.

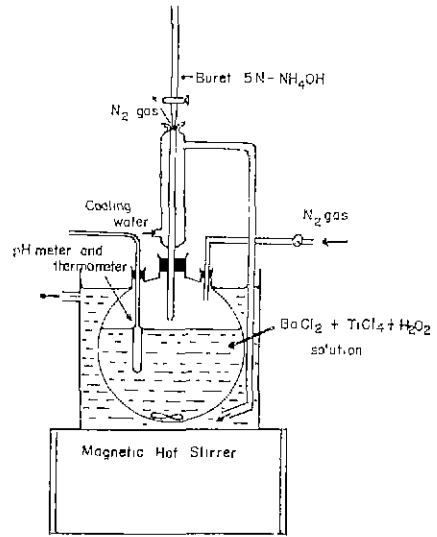


Fig. 1 Preparation of BaTiO₃ from aqueous solution.

2.3 BaTiO₃ 조제 및 평가

위에서 합성된 복합과산화물의 열간 변화들 관찰하기 위해서 DTA, TGA 를 행하였으며 각 온도별로 하소한 것의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray 회절분석과 IR 분석을 하였고, 원료분말의 형태 및 크기를 관찰하기 위하여 SEM 을, 그리고 BET 로 비표면적을 측정하여 평균입경을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti ion 에 대한 과산화수소의 영향

과산화수소가 Ti ion 에 어떻게 영향을 주는지 관찰하기 위해 TiCl₄ 수용액에 10배의 mol 에 해당하는 과산화수소를 넣고 여기에 5N-NH₄OH 를 적하 했을때

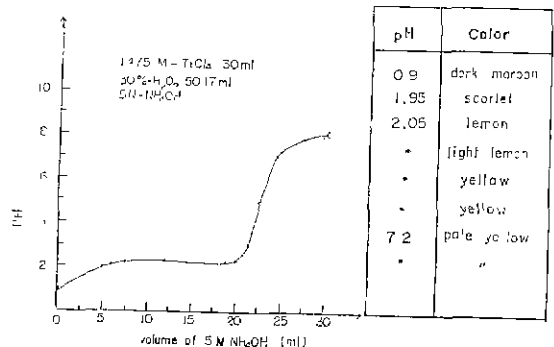


Fig. 2 Change of pH with volume of NH₄OH at room temperature and color change with pH

도니아수의 몰과 pH와의 관계는 Fig.2와 같다.

도표에서 보던 암모니아수가 직가되기 시작한 초기에는 약간의 pH변화와 함께 $TiO(OH)_2$ 의 gel이 형성되며 계속적으로 암모니아수를 적가하면 $TiO(OH)_2$ 의 gel이 계속 형성하여 pH의 변화가 없다가 암모니아수가 어느정도의 농도에 도달하면 용액이 미색으로 변하면서 pH가 급격히 증가하여 gel이 모두 전리한다. 이때 pH는 7~7.5 정도이었다.

이와같이 과산화수소를 과량 첨가하면 암모니아수에 의하여 생성한 $TiO(OH)_2$ 의 침전이 계속 적가하는 암모니아수의 증가에 따라 pH가 7~7.5 정도에서 gel이 모두 전리하여 용해하였다.

3.2 DTA, TG 분석

위에서 편취한 pH 8,9,10의 시료들을 Shimadzu사의 DTA, TG 분석기로 10°C/min씩 승온시켜 열분석한 것은 Fig. 3과 같다.

이 그림에서 보면 A), B), C) 모두 같은 Pattern이며, 50°C 부근부터 흡열반응과 더불어 중량감소가 일어나서 100°C에서 정점을 이루며, 이때부터 발열 반

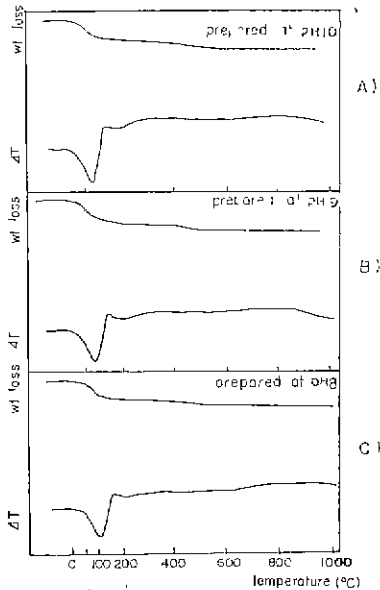


Fig. 3 DTA-TGA Curves of sample A), B) and C)

응이 시작되어 150°C 부근에서 또한 발열 정점을 관찰할 수 있었지만 그밖의 다른 온도에서는 어떤 반응도 관찰할 수 없었다.

즉 50°C 부근에서부터 일어나는 흡열 반응은 시료에 포함되어 있는 과산화수소와 수분의 증발로 인하여 중량감소를 동반하는 것이고, 150°C 부근의 발열 반응은

비정질이었던 시료가 결정화 되면서 발생하는 열이라 생각된다.

3.3 복합과산화물의 합성시 pH의 영향

복합과산화물을 얻고자 암모니아수를 적가할때 pH를 결정하기 위하여 pH별로 편취한 것 중 pH 3, 5, 6은 900°C에서 소성하여 X-ray 회절분석결과 역시 TiO_2 이고 pH 8, 9, 10은 Fig. 4에서 보는데와 같이 모두 같은 $BaTiO_3$ pattern이었으므로 본 연구에서는 앞으로 실험에서 사용할 시료를 pH 9에서 합성한 것으로 정하였다.

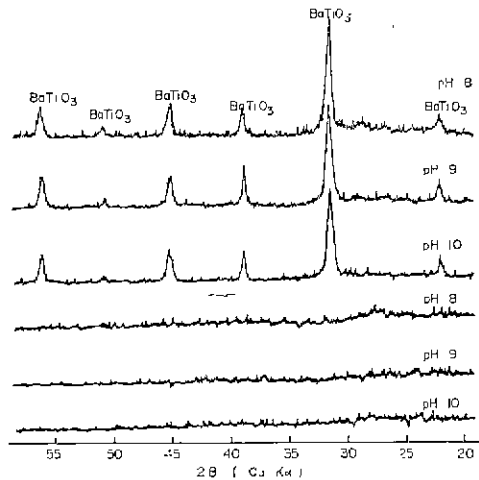


Fig. 4 XRD patterns of samples prepared at 20°C and their fired powder at 600°C with pH 8, 9, 10

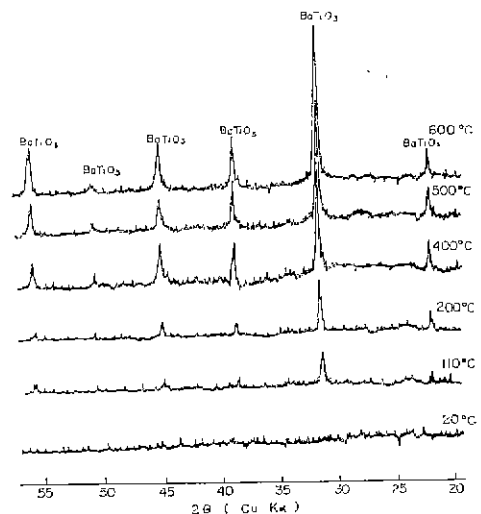


Fig. 5 XRD patterns of $BaTiO_3$ prepared at 20°C and their fired powder at different temperature

3.4 X선 회절분석

pH 9에서 얻어진 시료에 대해서, 20°C에서 진공건조 한것과 110°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C에서 각각 열처리하고 이 열처리된 시료에 대해서 X선 회절분석을 행한 결과는 Fig. 5와 같다.

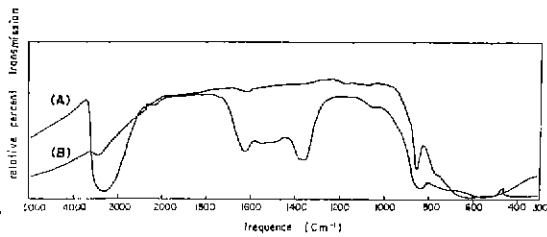
이 그림에서 20°C로 처리된 시료는 부정형임을 알 수 있고 110°C부터는 온도의 상승과 더불어 BaTiO₃ 결정이 좀더 크게 성장하고 있음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 앞의 DTA, TG 열분석 결과와도 잘 일치한다.

3.5 IR 분석

앞에서 합성한 BaTiO₃를 Shimadzu社 IR 440 Spectrometer를 사용하여 적외선 흡수 진동수를 보면 Fig. 6과 같다.

이 분석방법은 BaTiO₃ 3mg을 KBr 100mg에 충분히 혼합시켜 disk형 mould에 넣고 600 Kg/cm²의 압력으로 가압하여 성형한 후 시료 holder에 넣어 5000 cm⁻¹부터 300cm⁻¹까지 행하였으며, 그림은 tetragonal



(A) uncalcined (B) calcined at 600°C
Fig. 6 Infrared spectra of uncalcined and calcined BaTiO₃ in air.

BaTiO₃ 분말의 적외선 흡수 진동위치와 intensity가 525~575cm⁻¹와 350~390cm⁻¹의 band에서 나타남이 Spizer¹¹⁾와 Last¹²⁾등이 보고한 결과와 잘 일치한다.

여기서 525~575cm⁻¹는 perovskite형 구조에서 TiO₆ 즉 octahedra site에서 titanium이 vibration에 의한 흡수 band이고, 350~390cm⁻¹는 Ti-O bending에 의한 scattering effect band인데 이것은 BaTiO₃ 분말에서 잘 관찰되는 것이므로 앞에서 DTA, TG 분석 결과와 X선 회절분석 결과가 모두함께 잘 일치하고 있다.

3.6 입자의 형태와 입경측정

각 열처리에 의해 얻어진 BaTiO₃는 분산제 0.75% Parlodion의 amyl acetate 용액에 넣어 분산시켜 주사현미경으로 관찰하였다. (Fig. 7)

이 그림에서 a), b)는 110°C, 400°C에서 처리된 BaTiO₃ powder로 배율은 60,000배의 사진이고, c)는 600°C로 열처리된 BaTiO₃ powder로 배율이 10,000배이다.

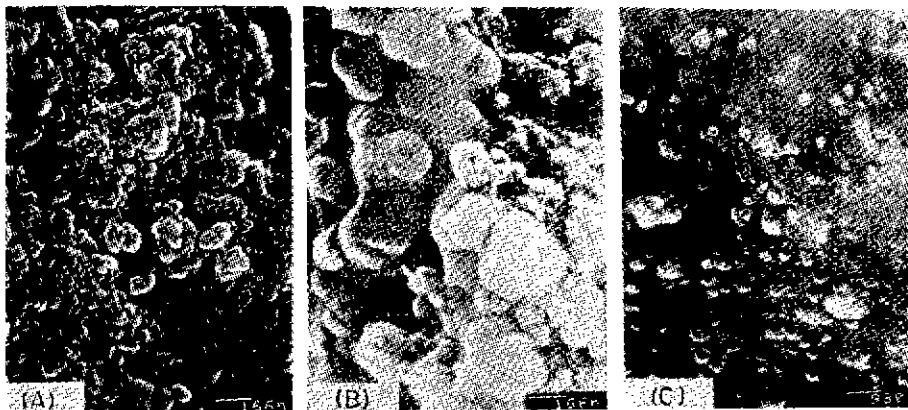
여기서 a)는 평균입경이 25~39nm가 약 90%를 차지한다. b)는 분사진으로 보아 입자가 성장해가는 중간과정이라 생각되며, 따라서 입자의 분포가 broad하다. 또 c)에서는 어느정도 입자가 성장한 것으로 그 크기가 거의 120nm임을 알 수 있다.

그리고 이들 입자의 형태는 구의 형태를 하고 있음을 또한 알 수 있었다.

이에대한 정확한 평균입경을 구하기 위하여 BET 비표면적을 구하여 보면,

$$\text{particle volume } V = \frac{4}{3} \pi r^3 \dots\dots\dots ①$$

$$\text{particle surface } S = 4\pi r^2 \dots\dots\dots ②$$



(A) fired at 110°C (B) fired at 400°C (C) fired at 600°C

Fig. 7 SEM of BaTiO₃ powder prepared at various temperature.

$$\text{total volume} \quad \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{W}{\rho} \dots\dots(3)$$

$$\text{total surface} \quad 4\pi r^2 = S_{\text{BET}} \times W \dots\dots(4)$$

(W는 sample의 weight임)

이므로 ③식과 ④식으로부터

$r = 3/S_{\text{BET}} \cdot \rho_{\infty}$ 를 얻어 반경 r을 얻을 수 있으므로 BET의 비표면적 값으로 평균입경을 계산하여 도표로 보면 Fig. 8과 같다.

여기서 BET는 Micrometric社의 Accusorb 2100 E를 사용하였으며 상온에서 평균 입경이 $0.057\mu\text{m}$ 이고, 100°C 에서는 $0.022\mu\text{m}$ 이며 이때부터 600°C 까지 올리며 측정할 결과 $0.12\mu\text{m}$ 가 되어 온도에 따른 입경의 제어가 가능하였다.

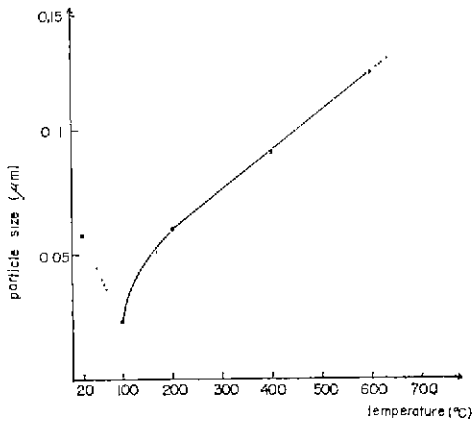


Fig. 8 Effect of various firing temperature on particle size (by BET) of BaTiO₃ (in air for 1 hr)

Fig. 8에서 20°C 에서보다 100°C 에서 평균입경이 급격히 작아지는것은 복합과산화물 상태에서 H_2O_2 가 분해되어 나갔기 때문이라 사료되며, 그 이후로는 온도의 증가에 따라 적절적으로 입경의 크기가 증가함을 볼 수 있어 입자의 크기를 제어할 수 있었다.

결과적으로, H_2O_2 에 의해서 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 의 gel 상태가 전리 됨으로써 친전 영역이 넓적하게 차이가 있던 Ba ion과 Ti ion을 상온에서 직접 복합과산화물로 합성하였다.

이것에 대한 평가로직는 그림에서 보는바와 같이 DTA, TGA 측정 결과에 의해서 열분해 및 결정화가 일어나는 것을 확인하였고, X선 회절분석 및 IR 분석에 의하여 perovskite 구조임을 확인한 결과 모두 잘 일치하고 있었다. 또 SEM과 BET에 의해 입자의 형태 및 입도분포와 비표면적등을 측정할 결과 합성된 BaTiO₃가 구형이고 입자의 크기가 100°C 에서 열처리 한것이 0.022

μm 로 거의 uniform 하였다.

4. 결 론

과산화수소를 메케체로하여 상온에서 화학적 습식방법을 이용한 결과

① pH 8, 9, 10 모두 BaTiO₃ 복합과산화물을 얻을 수 있었다.

② 이 복합과산화물을 110°C 이상의 온도에서 열처리하여 BaTiO₃ 분말을 얻었다.

③ 이들 particle의 형태는 구형이며 그 크기는 100°C 에서 $0.022\mu\text{m}$ 로 거의 uniform 하였다.

④ 이 입경은 하소온도에 따라 거의 적절적으로 변하므로 입경을 적당히 제어할 수 있었다.

References

- 1) M. Paulus, In IVE Symposium European de Metallurgie des prodres Grenoble (France), 13-16th, May 1975. Materiaux et Teachniques, 166, 1975.
- 2) M. Paulus, Materials Science Research Vol 11, pp 17-31 (1978).
- 3) 佐佐木宏 “ニレクトロセラミック用粉末の化學的合成” 세라믹스 5(11) (1970)
- 4) 田崎潤三·尾崎義治·水谷惟泰 “세라믹스의製造プロセス” 세라믹스 16(11) (1981)
- 5) 岡崎清. 세라ミック誘電體工學 p 11 學嶽社 (1978)
- 6) W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. N.B.S.*, 56, 2677 (1956).
- 7) K.S. Mazdiyasi, R.T. Dolloff, and J.S. Smith II *J. Amer. ceram. Soc.* 52, 523 (1969).
- 8) B.J. Mulder, *J. Ceram. Bull.* 49, 990 (1970).
- 9) Katsuya Kudaka and Kiyokata Iizumi “Preparation of Stoichiometric Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate” *Cceramic Bulletin* 1236 (1981).
- 10) 村田充弘 “テタン鹽の製造方法” 日本公開特許公報 49-69599 (1974)
- 11) W.G. Spizer, R.C. Miller, D.A. Kleinman, and L.E. Howarth, “Far-Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃, and TiO₂,” *Phys. Rev.*, 126 (5) 1710-21 (1962).
- 12) J.T. Last, “Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials,” *ibid.*, 105 (6) 1740-50 (1957).