

Modified Oxalate Process에 의한 (Ba,Pb)TiO₃ 분말합성 및 특성에 관한 연구

최병현 · 이미재 · 박선민 · Y. Torii*

요업기술원

*일본 나고야 공업기술연구소

(1996년 2월 27일 접수)

A Study on the Synthesis and Properties of (Ba,Pb)TiO₃ Powder by Modified Oxalate Process

Byung-Hyun Choi, Mi-Jae Lee, Sun-Min Park and Yasuyoshi Torii

Institute of Ceramic Tech.

*Nat. Industrial Research Institute of Nagoya, Japan

(Received February 27, 1996)

요 약

(Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃를 제조함에 있어 저온합성으로 PbO의 휘발 방지, Cl이온의 제거, 재현성 있는 Pb치환 및 균일분산을 위하여 본 연구에서는 초산염, 초산바륨 및 수산티탄 암모늄을 출발원료로 사용하여 modified oxalate process로 동시에 공침시켜 합성하였다. 이때 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃를 합성하기 위한 합성인자 효과와 합성된 분말의 특성에 대해 조사하였다. Ba 대신 Pb로 치환이 재현성 있게 가능하였고, Pb양이 증가할수록 perovskite형 구조로의 합성온도는 낮아졌으며, 미세한 입자(비표면적 : 7.2 m²/g)를 얻을 수 있었다. 900°C에서 3시간 하소한 경우 X-선회절 pattern상에서 BaTiO₃ 분말은 cubic 형태였고, Pb양이 증가할수록 뚜렷한 tetragonal split 현상이 나타났다. 합성조건으로는 합성온도 5°C, pH는 9, 용매는 ethyl alcohol이 최적이었다.

ABSTRACT

In this study (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ was synthesized by modified oxalate process, in order to prevent vaporization of PbO through low temperature synthesis, eliminate Cl ion, reproducibly substitute Pb for Ba and uniformly distribute ion. (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ was synthesized by coprecipitation of lead acetate, barium acetate and ammonium titanyl oxalate have been used as starting materials. The substitution of Pb for Ba was reproducibly possible, synthetic temperature of perovskite structure becomes lowered as the Pb concentration increases, and fine particles (specific surface area : 7.2 cm²/g) were obtained. BaTiO₃ powders calcined at 900°C for 3 hours were cubic form in XRD analysis and as Pb content was increases, evident split of tetragonal peaks could be observed. The optimum conditions to synthesize (Ba,Pb)TiO₃ powder are the followings: synthesis temperature (5°C), pH (9) and solvent (ethyl alcohol).

Key words: Modified oxalate process, Coprecipitation, (Ba,Pb)TiO₃, Cubic form tetragonal split

1. 서 론

BaTiO₃와 PbTiO₃는 가장 대표적인 강유전체 세라믹으로서 BaTiO₃에 La, Sb, Nb등의 dopant를 첨가하면 n형 반도체가 되어 저항값이 positive 현상으로 나타나게 되며, PbTiO₃는 ZrO₂등을 첨가하면 결정왜곡이 크게 되기 때문에 전자재료 부품으로 광범위하게 사용되고 있다¹⁾.

BaTiO₃의 Ba²⁺ 이온 대신 Pb²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ 이온을 단독 또는 복합 치환하면 큐리온도(T_C)가 변화되어 무접점온도 스위치나 정온 발열체등의 전자제어기에 응용되는 데, 그중에서도 특히 고온에서 자기발열에 의해 큰 열 에너지 밀도를 갖는 고온용 PTC 히터는 Ba 대신 Pb를 다량으로 치환하여 T_C를 가능한한 높게 하여야 한다^{2,3)}. T_C가 높게 되면 열량이 증대되고 소형화가 가능하다.

그러나 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를 제조하기 위하여 BaTiO_3 에 PbO 를 첨가하는 기존의 방법으로는 PbO 휘발에 의한 조성의 불균질화, 입계의 산화상태 변화 및 PbO 의 편석등을 일으키게 되어 PTC 효과가 감소되어 실용화에 문제점이 있다⁴⁾. 또한 분말의 균질성, 고순도 및 초미립화를 위해 일반적으로 사용되고 있는 습식방법으로 질산염을 이용한 수산화물과 수산염공침법, 열분해법은 수세여과가 곤란하거나 Cl 이온의 제거가 어렵고⁵⁾, 금속 알콕사이드법이나 수열합성법은 원료나 제조환경이 매우 높은 단점이 있다⁶⁾. 위와같은 문제점을 해결하고자 榎本隆光등은⁷⁾ Ba-Ti oxalate와 Pb-Ti oxalate를 각각 합성하여, 하소 및 소성함으로써 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를 제조하였으나 첨가된 원소의 균일분산과 Ba 대신 Pb 로 재현성 있는 치환은 어려웠다

따라서 본 연구에서는 Cl 이온의 제거에 문제점이 없고, PbO 휘발을 억제할 수 있어 재현성있는 분말의 합성이 가능하고, Ba 를 Pb 로 완전치환 할 수 있으며, 원소의 균일분산과 저온합성이 가능한 modified oxalate process로 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를 합성하였다. 합성을 위한 출발원료는 수용성인 수산티탄암모늄, 초산염 및 초산바륨을 사용하여 기존의 oxalate법에 의한 분말합성법과는 달리 NH_4^+ 이온과의 교환반응에 의해 수산티탄염으로 공침시켜 분말을 합성하였고, 합성시 여러 합성인자에 따른 영향과 하소시 결정상의 변화과정을 고찰하였다. 또한 합성분말에 대한 미세구조, 비표면적 및 ICP 분석을 행하여 입자크기 상태와 합성 후 화학조성을 통한 정량적인 합성여부를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 분말합성

Modified oxalate process로 $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ 분말을 합성하기 위한 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

출발원료로는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수산티탄암모늄 $[(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 초산바륨, 초산염으로 99.8% 이상의 순도를 갖는 특급시약을 사용하였다.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 합성은 x 를 0~1까지 변화시켜 칭량한 후, 증류수로 용해하여 수용액 상태로 만든 다음, 혼합하였다. 혼합된 수용액에 암모니아수를 drop by drop 첨가하여 먼저 pH를 2로 한 다음 5시간 교반하고 다시 pH를 9로 하여 5시간 교반하여 공침시켰으며 이때 반응온도는 5°C 였다. 공침이 끝난 시료는 여과하여 70°C 에서 건조시켰다.

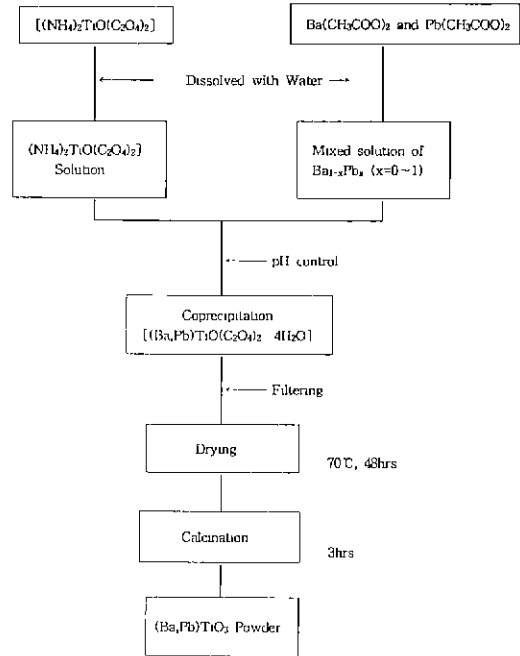


Fig. 1. Modified oxalate process for preparing $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ powder.

2.2. 분말특성 측정

건조된 분말의 하소온도 및 상생성 과정을 조사하고자 시차열분석장치(TAS-100, Rigaku사, 일본)로 열분석을 행하였는데, 이때 표준시료는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였으며, 결정상을 확인하기 위하여 X-선회절분석장치(Geiger flex, Rigaku사, 일본)를 이용하였는데, 이때 target은 Cu , filter는 Ni 였다. 입자크기 및 형태를 확인하기 위하여 주사전자현미경(PS-130S, Akashi사, 일본)을 이용하여 관찰을 행하였고, 입자의 비표면적은 비표면적 측정기(Digisorb 2600, Micromeritics사, 미국)를 사용하여 350°C 에서 5시간 degassing 한 후 N_2 가스로 흡착하면서 측정하였다. 또한 합성된 최종생성물에 대한 조성을 검토하기 위하여 ICP 장치(PSX, Baird 사제, 미국)로 분석을 행하였는데, Ba 는 493.4 nm , Pb 는 220.4 nm 및 Ti 는 334.9 nm 의 이온선을 이용하여 금속 성분비로 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정상 생성과정

침전된 생성물의 복염형성 여부 및 결정상 생성과정을

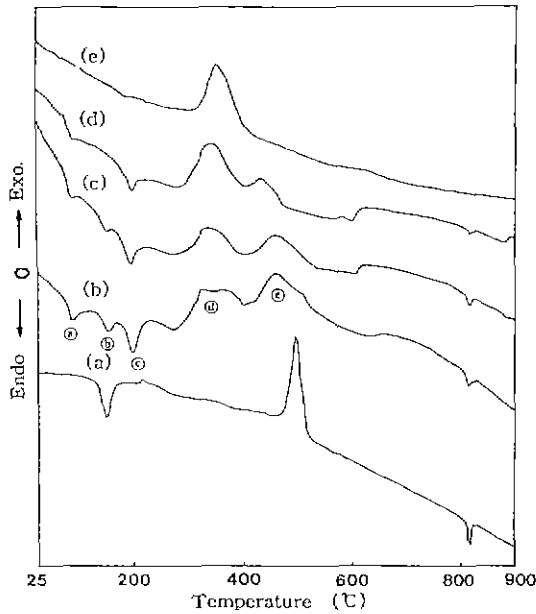


Fig. 2. DTA curves of the Ba_{1-x}Pb_xTiO₃ precipitate synthesized by modified oxalate process. (a) x=0, (b) x=0.3, (c) x=0.5, (d) x=0.7 and (e) x=1.0

규명하고 또한 하소온도를 결정하기 위해 열분석기로 열분해 거동을 분석하여 Fig 2에 나타내었다 BaTiO₃ 합성분말인 (a)에서 보면 100~200°C와 800~850°C 부근에서 흡열 peak가, 450~550°C에서 발열 peak가 나타났다. K. Ilzumi등⁸⁾과 P. K. Gallagher등^{9,10)}이 보고한 바와같이 100~200°C의 peak는 BaTiO(C₂O₄)·4H₂O에서 BaTiO(C₂O₄)로 탈수되는 과정이며, 450~550°C의 peak는 여러가지 열적반응 단계를 거치는데 먼저 무수물인 Ba-Ti oxalate가 분해되어 무정형의 BaCO₃와 TiO₂로 분해되고 다시 결정형의 BaCO₃와 무정형의 TiO₂로 전이되는 발열 peak라고 생각되며, 발열 peak를 나타내는 이 온도 영역에서 일부 BaCO₃가 분해되어 BaTiO₃ 결정상을 일부 생성하나 흡열 peak는 나타나지 않았다⁸⁾. 800~850°C의 흡열 peak는 미반응의 BaCO₃와 무정형의 TiO₂가 반응 BaTiO₃ 결정을 생성시키는 peak임을 알 수 있다. 한편 Ba-Ti oxalate 수화물로부터 BaTiO₃가 합성될 때까지 (25~900°C) TG 감량은 약 50%로 나타났다.

Fig. 3의 X-선 회절분석 결과를 보면 건조분말의 경우 Ba-Ti oxalate 수화물이 생성되었고, 400°C에서 3시간 하소한 경우는 orthorhombic 구조를 갖는 BaCO₃ 결정상이 나타났다. 그런데 Ba-Ti oxalate가 분해되는 DTA

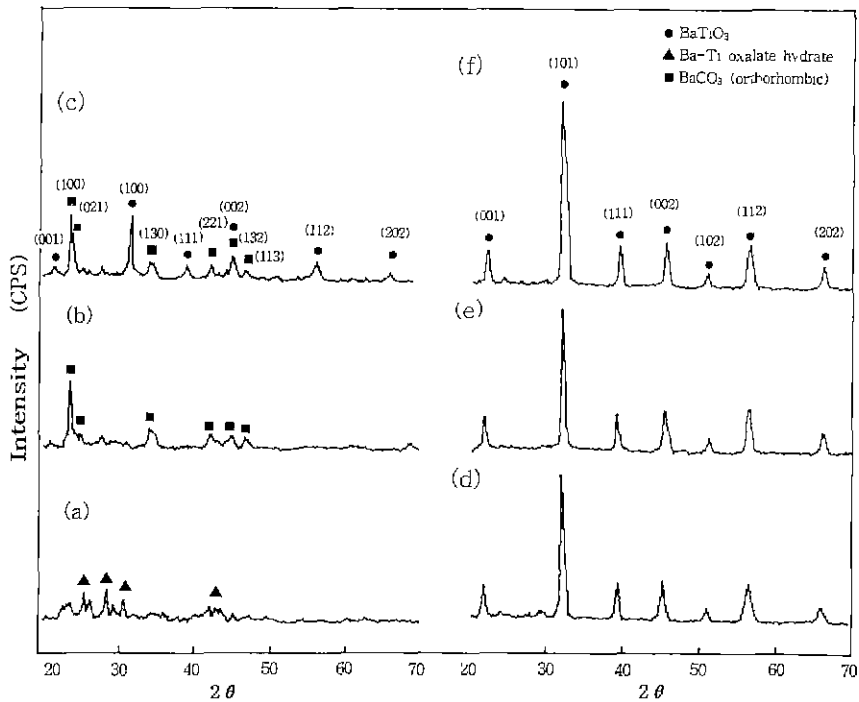
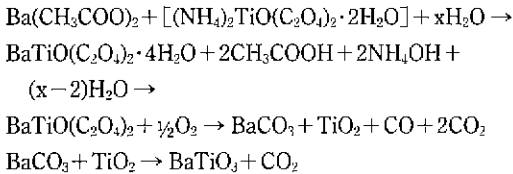


Fig. 3. XRD patterns of the (a) dry powder and BaTiO₃ powder calcined at (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1100°C. (Holding time: 3 hrs)

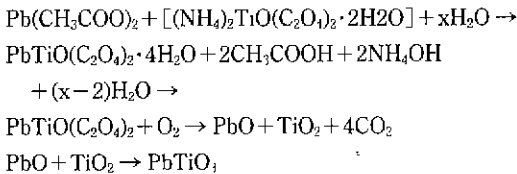
발열 peak 온도인 450~550°C와의 차이가 나는 것은 하소시 승온속도(300°C/hr.)와 하소 최고 온도유지 시간(3 hrs)에 의한 차이로 생각된다. 600°C에서 3시간 하소한 경우는 orthorhombic 구조인 BaCO₃가 완전히 분해되지 않고 잔류하고 있었으며, 부분적으로 비정질인 TiO₂와 orthorhombic BaCO₃가 분해되면서 반응하여 XRD 상으로 tetragonal 구조의 BaTiO₃ 결정상이 나타났으며, 800°C 이상이 되면 거의 BaTiO₃ 결정상만이 존재하였다.

따라서 이 방법으로 BaTiO₃를 합성할 때 K. Ilzumi^등⁸⁾과 P. K. Gallagher^등^{9,10)}이 보고한 결과와 마찬가지로 Ba-Ti oxalate가 아래와 같은 기구에 의해 BaTiO₃로 합성됨을 알 수 있다.



PbTiO₃ 합성의 경우 Fig. 2에서 처럼 250~400°C에서 만 강한 발열 peak가 나타났는데 이는 Pb-Ti oxalate가 분해되는 peak로 사료된다.

한편 Fig. 4의 X-선 회절분석 결과를 보면 건조분말의 경우 Pb-Ti oxalate 수화물 결정상 peak를 나타냈고, 450°C에서 3시간 하소하면 α-PbO와 동시에 합성된 PbTiO₃ 결정상이 나타났다. 600°C에서 3시간 하소한 경우 미미한 정도의 α-PbO가 나타났을 뿐 거의 PbTiO₃ 결정상이었으며, 800°C 이상의 하소온도에서는 PbTiO₃ 결정상만이 나타났는데, 이는 600°C에서 나타난 α-PbO와 비정질로서 XRD상에 나타나지 않은 TiO₂가 반응하여 합성된 것이다. 따라서 Fig. 2와 Fig. 4의 결과로 부터 아래와 같은 기구로 Pb-Ti oxalate 수화물이 PbTiO₃로 합성된다고 할 수 있다. 그러나 앞의 BaTiO₃ 합성기구에서 처럼 Pb-Ti oxalate가 PbCO₃ 상태로 변화되는 과정은 관찰되지 않았다.



한편 Ba 대신 Pb양을 증가시키에 따라 BaTiO₃를 합성할 때 100~200°C에서 나타났던 수화물의 탈수 peak는 Ba 대신 Pb를 0.3 mole 치환한 (b)의 경우 3개의 흡열 peak가 나타났는데, ④의 peak는 부착수의 탈수이고,

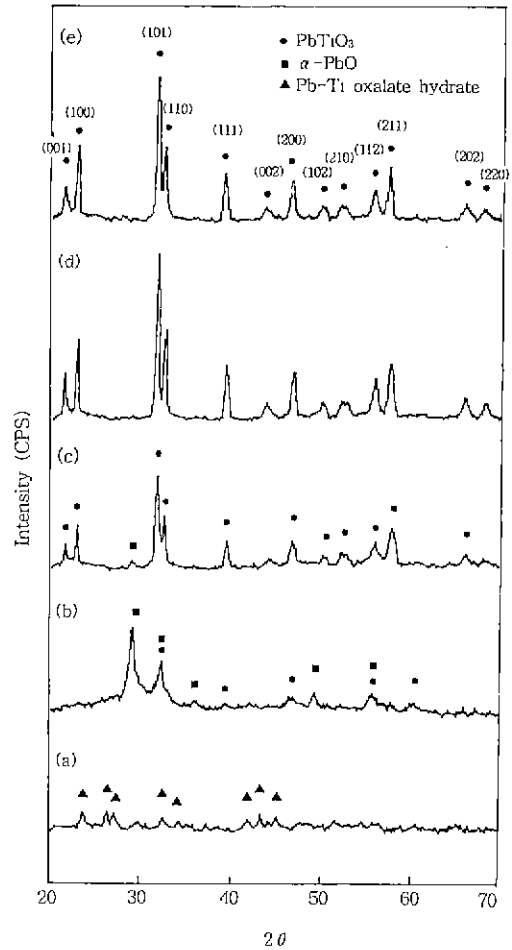


Fig. 4. XRD patterns of the (a) dry powder and BaTiO₃ powder calcined at (b) 450°C, (c) 600°C, (d) 800°C and (e) 1100°C. (Holding time: 3 hrs.)

⑤의 peak는 Pb oxalate 수화물의 탈수이고 ③의 peak는 Ba oxalate 수화물의 탈수에 의한 peak라 생각되는데, 그 이유는 Pb양이 증가함에 따라 ③ peak의 세기가 점차 감소하고, 또한 Pb양이 증가함에 따라 ④, ⑤ 및 ③ 위치에 나타났던 peak의 세기는 점점 약해져 Ba 대신 Pb가 완전히 치환된 (e)에서는 180°C 부근에서 약한 흡열 peak가 존재하였다.

한편, BaTiO₃를 합성(Fig. 2의 (a))할 때에 나타났던 450~550°C 발열 peak는 Pb양이 0.3 mole 일 때((b) 곡선) 두개의 발열상태 즉 300~400°C와 420~500°C 부근에서 나타났는데, Ba가 Pb로 완전히 치환된 (e)로 보아 전자의 peak는 Pb-oxalate가 분해하는 peak이고, 후자는 Ba-oxalate가 분해하는 peak임을 알 수 있다. 따라서 (b),

(c), (d) 및 (e) 곡선의 peak를 나타내는 궤적으로 보아 Pb양이 증가함에 따라 Pb-oxalate가 분해되는 peak의 강도는 점점 강하게 나타났으며 Ba-oxalate양이 감소하여 Pb가 1 mole인 경우는 Ba-oxalate의 발열 peak는 완전히 사라졌다. 따라서 Ba-Pb oxalate 분해를 나타내는 온도는 약 150°C 정도 낮은 쪽으로 이동하였다. 또한 810~820°C 부근의 흡열 peak는 BaTiO₃에서는 뚜렷하게 나타났으나 Pb가 증가함에 따라 점차 감소하여 x=1인 PbTiO₃인 경우에 흡열 peak가 완전히 사라졌다.

따라서 BaTiO₃, PbTiO₃ 및 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃를 합성하여 소결소자를 제조하기 위한 분말의 하소온도는 Ba 대신

Pb로 치환된 양이 많아질수록 Pb와 Ti의 합성이 Ba와 Ti의 합성 때보다 낮은 온도에서 이루어지므로, (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ 분말을 합성할 때는 Pb양에 따라 각각 다른 온도에서 하소하여야 한다.

3.2. 하소 온도에 따른 결정상 및 미세구조

Fig. 3은 Ba-Ti oxalate 건조분말을 온도별로 하소한 후 X-선회절분석한 결과이다. 600°C에서 3시간 하소한 경우 일부 BaTiO₃가 생성되었으며, 800°C 이상에서는 순수 BaTiO₃ 상만이 존재하였다. 또한 온도가 900°C로 증가할수록 BaTiO₃ peak의 강도 세기가 증가하고 또한

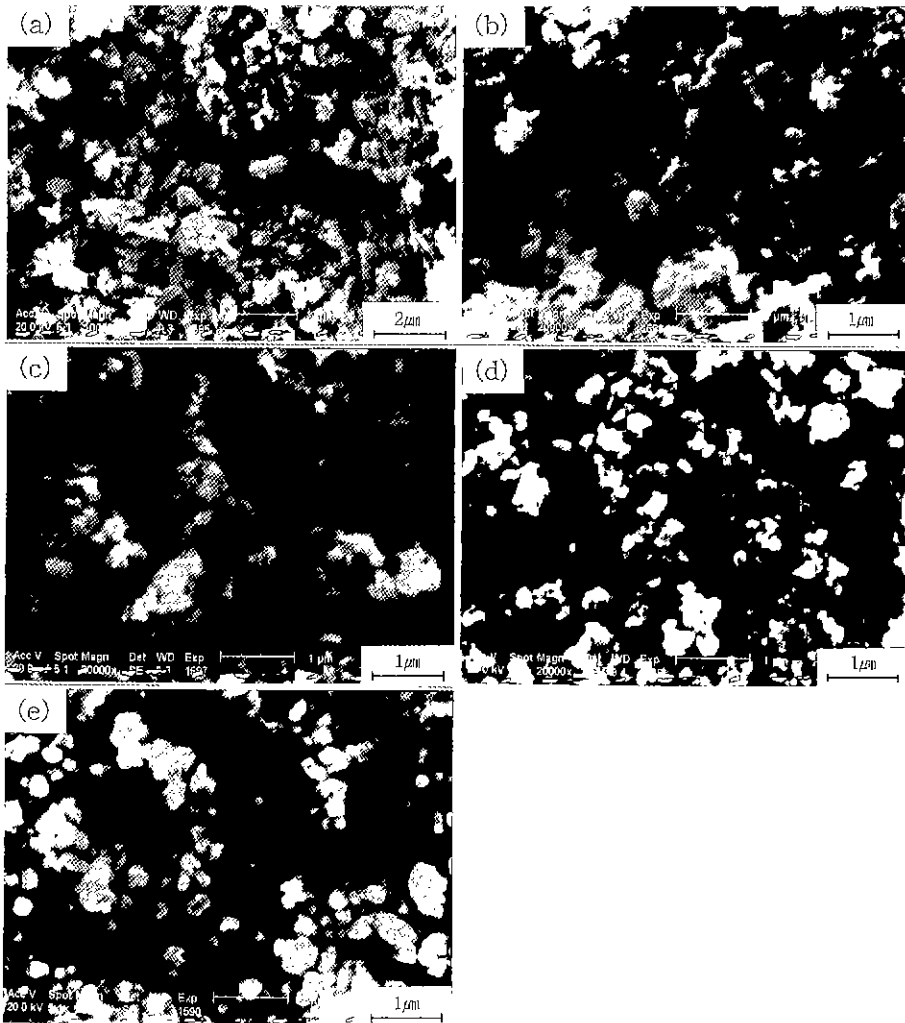


Fig. 5. SEM photographs of the BaTiO₃ powder calcined at (a) Dried powder, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 900°C and (e) 1000°C.

Table 1. Comparison of 900°C with 1100°C of XRD Pattern on the Calcined BaTiO₃ Powder. (Holding time: 3 hrs)

Designation Cal. (hkl)	Temp. (°C)	Measured d value	JCPDS d value		Peak c/s
			Tetra- gonal	Cubic	
001	900	4.1347	4.03	4.04	89
	1100	3.9488			113
101	900	2.8195	2.838	2.85	479
	1100	2.7978			659
111	900	2.3057	2.314	2.328	102
	1100	2.2842			178
002	900	2.0039	2.019	2.016	120
	1100	1.9773			141
112	900	1.6341	1.662	1.644	131
	1100	1.6149			172

peak도 sharp 해졌는데. 이는 결정화가 더욱 진행되고 있기 때문이다. 이때 BaTiO₃ 결정은 (100), (110) 및 (200) 면이 split 된 tetragonal 구조를 상온에서 가져야 하나, (001), (101), (111), (002), (112) 및 (202)면에 peak를 갖는 cubic 형태의 구조를 나타내었는데 이는 a축과 c축의 비가 1.01로 매우 작고 분체가 submicro 이하이기 때문인 것으로 사료된다¹¹⁾. 한편 900°C와 1100°C에서 3시간 하소할 경우를 비교해 보면 거의 동일한 BaTiO₃ 결정상의 X-선회절 pattern을 나타내고 있으나 Table 1에서와 같이 900°C보다 1100°C에서 하소할 경우가 세기의 강도는 크며 d값은 900°C의 경우가 tetragonal 값에 근접함을 알 수 있다. 세기의 강도가 커지는 것은 결정이 잘 발달되기 때문이며, tetragonal 값에 근접함은 XRD peak로는 cubic 형태로 나타났지만 실제 합성된 BaTiO₃ 분말은 tetragonal 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

Modified oxalate process로 합성한 Ba-Ti oxalate 분말에 있어서 하소 온도를 변화시키면서 하소한 분말을 관찰한 사진은 Fig. 5에 나타내었다. 건조분말과 400°C에서 하소할 경우는 분해물이 완전히 휘발되지 못해 불규칙한 입자형상을 나타내나, 900°C와 1000°C의 경우는 완전한 입자형상을 갖추었으며 매우 미세하였다. 또한 1000°C의 경우는 900°C보다 입자성장이 진행되어 입자 크기가 900°C보다 커지고 있음을 알 수 있다.

하소온도에 따른 X-선 회절 pattern 분석과 미세구조 관찰의 결과를 종합적으로 검토하면 이 방법으로 합성하여 BaTiO₃ 단일결정상과 미분인 분체를 얻기 위해서는

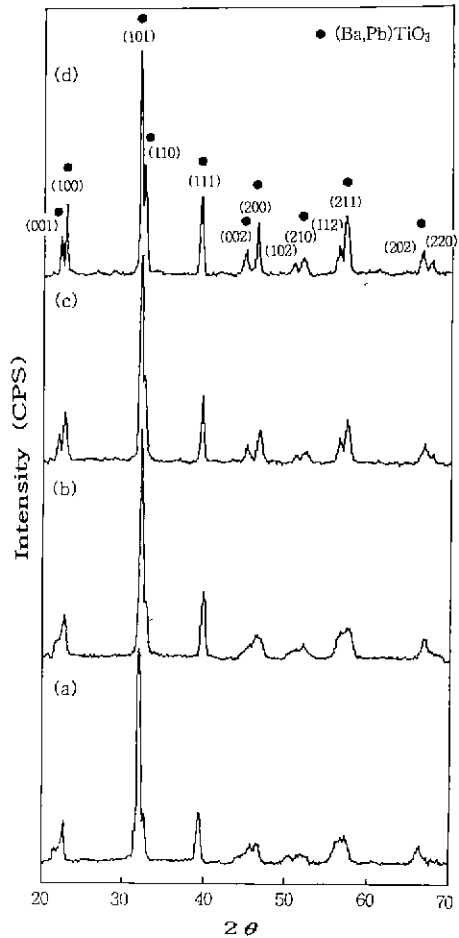


Fig. 6. XRD patterns of the Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C. (Holding time: 3 hrs.)

900~1000°C 정도에서 하소하는 것이 적합하다고 판단 된다.

Pb-Ti oxalate 건조분말을 온도별로 하소하여 X-선 회절분석을 행한 후 그 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 건조분말의 경우 Pb-Ti oxalate 수화물 결정만이 존재하였고, 450°C에서 3시간 하소할 경우 Pb-Ti oxalate가 분해되고 PbTiO₃가 합성되어지기 시작하며, 600°C에서 3시간 하소할 경우는 미미한 정도의 α-PbO가 존재할 뿐 거의 PbTiO₃로 합성되었다. 800°C가 되면 perovskite 구조(Tetragonal)인 완전한 PbTiO₃ 결정상, 즉 (001)면과 (100)면, (101)면과 (110)면, (002)면과 (200)면, (102)면과 (210)면, (112)면과 (211)면, (202)면과 (220)면의 split 현상이 완전하게 나타났다. 그러나 1100°C에서 3시간 열처리할 경우 perovskite형 PbTiO₃ 구조의 (001)면과

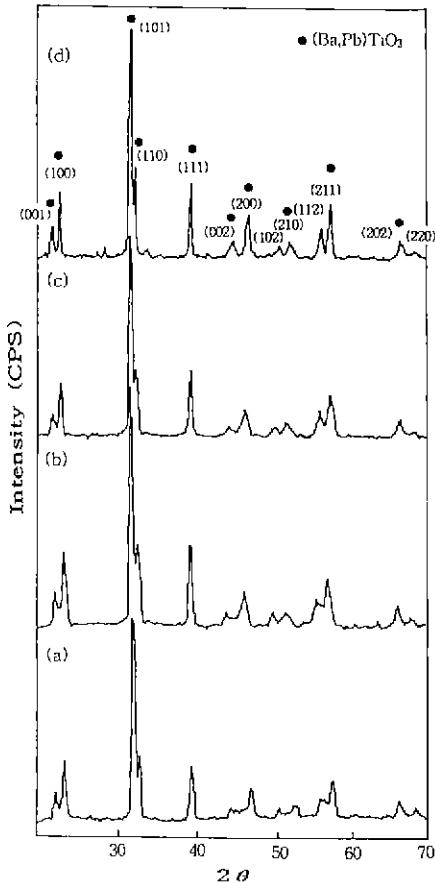


Fig. 7. XRD patterns of the Ba_{0.3}Pb_{0.7}TiO₃ powder calcined at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C. (Holding time: 3 hrs.)

(100)면, (101)면과 (110)면, (112)와 (211)면의 split 현상의 peak 높이와 골 깊이가 800°C보다 낮아지고 깊이도 깊지 않음을 알 수 있는데 이는 약간의 Pb 휘발에 의한 원인이라 사료된다.

그러므로 Pb-Ti oxalate 전조분말을 800~900°C 이상의 온도에서 하소할 때는 PbO의 휘발이 예상되기 때문에 이상적인 perovskite 구조를 갖는 PbTiO₃를 합성하기 위해서는 Fig. 4의 (d)의 경우에서처럼 뚜렷하게 split 현상이 일어나는 800°C 부근의 온도에서 열처리를 하거나 900°C에서 짧은 시간동안 열처리 하여야만 single phase의 생성이 가능할 것으로 사료된다.

(Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ 조성에서 x를 0.5와 0.7로 합성한 후 하소온도에 따른 결정상 변화를 Fig. 6과 7에 나타내었다. x=0.5나 0.7인 경우 Fig. 3에서 나타났던 BaTiO₃ peak와는 달리 tetragonal peak인 (100), (110), (200), (210), (211) 및 (220)면으로 완전히 분리된 peak를 나타내었다. x=0.5인 경우 800°C보다 1000°C에서 구조적으로 tetragonality 구조특성인 (001), (110), (002), (122) 및 (220)면 최절 peak는 강하게 나타났다. 또한 x=0.7인 경우 하소온도가 상승함에 따라 tetragonal 구조를 갖는 Ba_{0.3}Pb_{0.7}TiO₃ 결정상은 성장하는 것으로 나타났으나 tetragonal peak의 결정 split 현상이 Fig. 4의 PbTiO₃보다는 그다지 뚜렷하지 못했다. 특히 하소온도가 900°C에서 Pb가 0.5 mole, 0.7 mole일 때를 비교해 보면 0.7 mole일 때 tetragonality를 나타내는 (001), (211)면등의 split 현상이 뚜렷한데 비해 x=0.5인 경우는 tetragonal 구조를 나타내는 peak의 강도도 약하고 완전함을 나타내었는데 그 이유는 (Ba,Pb)TiO₃의 합성온도차에 의한 것이다.

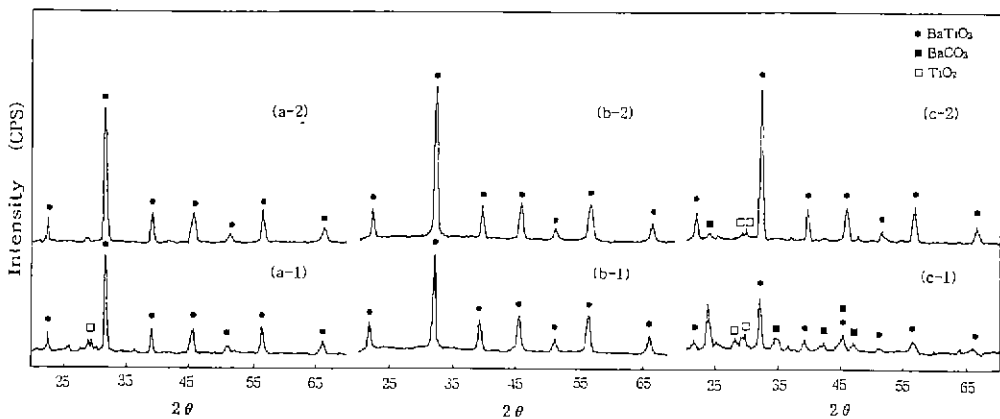


Fig. 8. XRD patterns of the BaTiO₃ powder synthesized in various solvent. (a: Pure water, b: Ethyl alcohol, c: Butanol)
(a-1), (b-1), (c-1): calcined at 900°C
(a-2), (b-2), (c-2): calcined at 1000°C

따라서 Ba 대신 Pb양이 증가하면 (Ba,Pb)TiO₃ 결정 생성을 위한 하소온도는 점점 낮아졌다.

3.3. 합성인자에 따른 결정상

3.3.1. 용매

Fig. 8은 modified oxalate process로 BaTiO₃를 합성할 때 용매로 ethyl alcohol, butanol 및 pure water를 사용했을 때 각각의 용매가 합성에 미치는 효과를 조사하고자 900°C와 1000°C에서 하소처리한 후 X-선회절분석을 행한 결과이다. Pure water를 사용한 경우는 BaTiO₃ 상 외에 약간의 TiO₂가 존재하였고, ethyl alcohol을 사

용한 경우 BaTiO₃상만이 존재하였으나, butanol의 경우 BaTiO₃ 결정상 외에 일부 BaCO₃와 TiO₂가 존재함을 알 수 있었다. Ethyl alcohol을 용매로 사용한 경우를 제외한 다른 용매의 경우 BaTiO₃ 외 다른 결정상이 존재하였다. 이는 H. Yamamura의²²⁾ 보고에 의한 것처럼 용매로 ethyl alcohol을 사용할 경우 극성이 존재하여 agglomeration이 방지되고 균일하게 분산되었기 때문이다.

따라서 Ethyl alcohol을 용매로 사용하여 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ 미분말을 합성하였다.

3.3.2. 합성온도

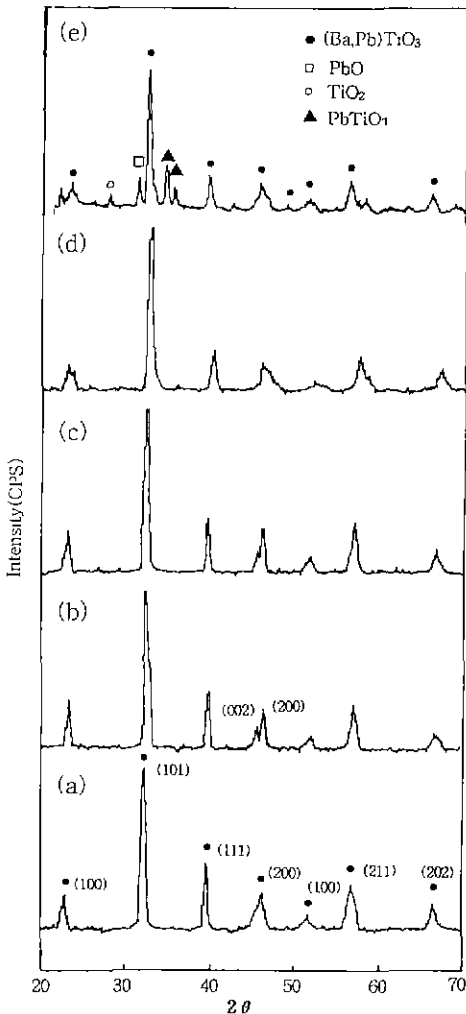


Fig. 9. XRD patterns of the Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ powders according to the reaction temperature at (a) 0°C, (b) 5°C, (c) 10°C, (d) 20°C and (e) 75°C. (Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs.)

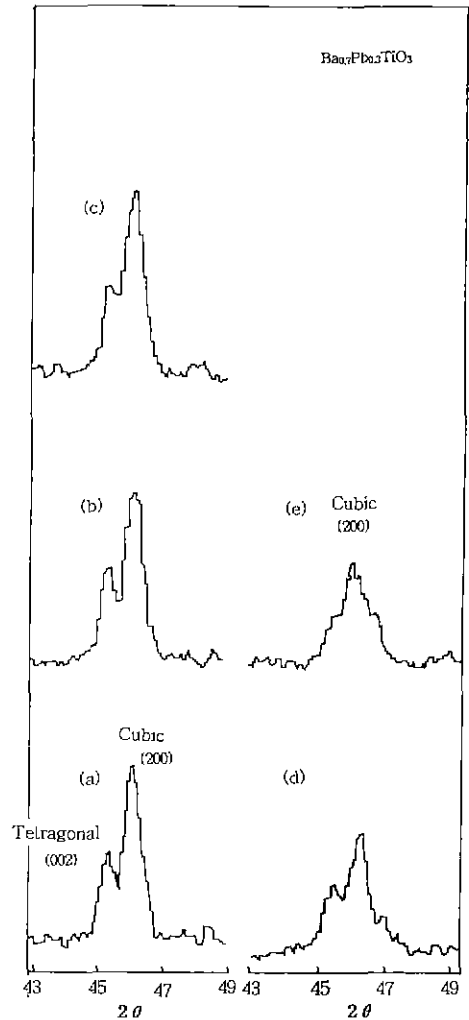


Fig. 10. Change of the (002) and (200) planes of the Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ powder synthesized in various reaction temperature. (Calcination temp. and time: 1000°C, 3 hrs.) (a) 9°C, (b) 5°C, (c) 10°C, (d) 20°C and (e) 75°C

(Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ 분말을 합성하기 위한 온도를 결정하고자 x=0.3으로 한 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃를 합성온도별로 합성한 후 900°C에서 3시간 하소한 후 X-선회절분석을 행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 합성온도가 0°C와 5°C의 경우 양호한 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ 결정을 생성하다가 10°C로 온도가 상승하면 (002)면이 감소하고 있다. 더욱이 75°C인 경우는 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ 결정외에 PbO, TiO₂, PbTiO₃ 결정이 존재하였다. 또한 tetragonal 구조를 가장 잘 나타내주는 Fig. 10에서 (200)과 (002)면을 비교해 보면 온도가 0°C와 5°C에서는 (200)면과 (002)면의 split 상태가 뚜렷하나 10°C 이상이 되면 split 현상이 점점 약해져서 75°C가 되면 cubic 형태의 (200)면만 나타났다.

Fig. 11은 합성온도에 따라 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ 분말을 합성한 후 900°C에서 3시간 하소한 미세구조인데 0°C와 5°C의 경우는 입자크기가 매우 미세하였고 10°C와 75°C인 경우는 입자가 상당히 성장하였다. 그 이유는 합성시 oxalate 입자성장과 합성후 Pb보다 Ba 부족량이 많음으로 단독으로 존재하는 PbO로 인해 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ 입자 일부가 성장 또는 소멸되어 매우 큰 입자크기를 나타내었다고 추정된다.

따라서 Fig. 9, 10, 11 및 Table 2의 결과로 보아 합성

온도로 10°C 이상의 온도에서는 원하는 조성비의 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃의 합성이 어렵다고 판단된다.

3.3.3. 합성 pH

Fig. 12는 합성온도를 5°C로 하고 ethyl alcohol을 용매로 사용했을 때 pH를 0.6~10까지 조절하면서 합성한 후 900°C에서 3시간 하소한 Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ 분말의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. pH가 0.6과 5에서는 (Ba, Pb)TiO₃ 결정외에 약간의 다른 결정성이 생성되었으나 pH가 5 이상에서 10까지는 (Ba,Pb)TiO₃상만 생성되었다. 또한 (002)면과 (200)면을 비교해 보면 pH가 0.6과 5에서는 split 현상이 뚜렷하지 못하였다. 그 이유는 Ba와 Pb 대신 치환한 Pb가 완전하게 치환되지 못하고 이온 상태로 존재하여 여과되었거나 Pb-oxalate 상태가 아닌 다른 상태로 Pb가 침전하였기 때문이다. 따라서 (Ba,Pb)TiO₃ 분말을 동시에 공침시켜 합성할 때는 pH를 어떻게 control 하는가가 중요하다고 할 수 있다.

한편 pH가 10인 경우 (002)면과 (200)면을 비교해 보면 Pb의 함량에 따라 변화되는 (002)면의 peak가 pH=9보다 낮아지고 split 상태도 뚜렷하지 못함에도, 앞서 언급한 바와 같이 pH=9가 (Ba,Pb)TiO(C₂O₄) 화합물의 침전이 잘 되고 pH=9 이상 되면 각종 oxalate 화합물이나 수

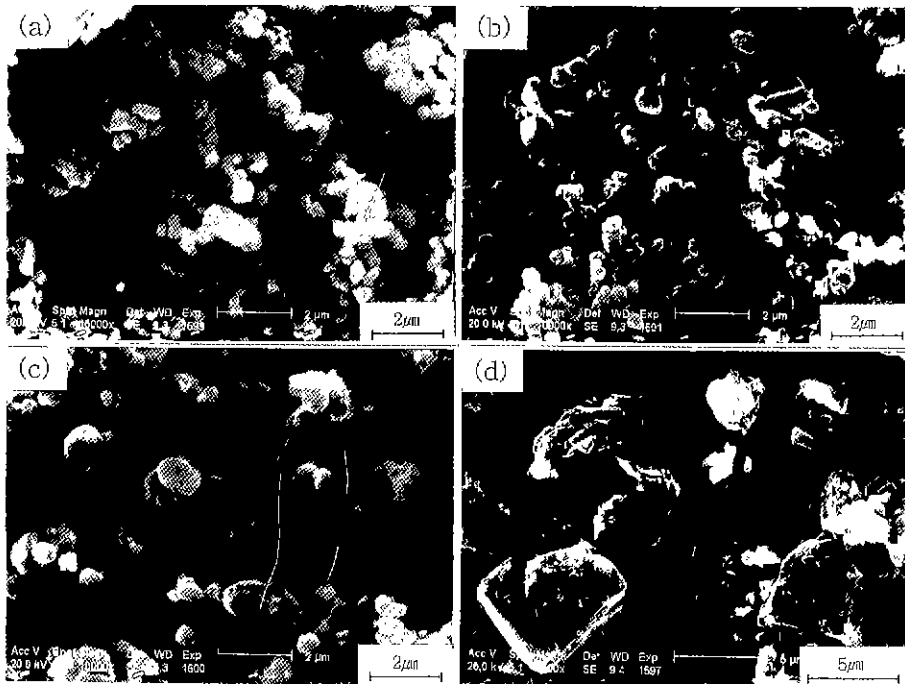


Fig. 11. SEM photographs of the Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO₃ powder in the different reaction temperatures. (Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs.)

(a) 0°C, (b) 5°C, (c) 10°C and (e) 75°C

Table 2. Chemical Analysis of Coprecipitates of the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ Synthesized with Temperature. (ICP method, pH=9)

Designation Syn. Temp. (°C) Sample	Ba:Pb:Ti	Excess or/ and deficiency (mole%)
$\text{Ba}_0.7\text{Pb}_{0.3}\text{TiO}_3$	5 0.995:0:1.000	Ba = -0.5
	0 0.294:0.287:1.000	(Ba+Pb) = -1.9 Ba = -0.6 Pb = -1.3
	5 0.696:0.296:1.000	(Ba+Pb) = -0.8 Ba = -0.4 Pb = -0.4
	10 0.680:0.292:1.000	(Ba+Pb) = -2.8 Ba = -2.0 Pb = -0.8
	20 0.672:0.297:1.000	(Ba+Pb) = -3.1 Ba = -2.8 Pb = -0.3
	70 0.665:0.338:1.000	(Ba+Pb) = +0.3 Ba = -3.5 Pb = +3.8
$\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{TiO}_3$	5 0.485:0.510:1.000	(Ba+Pb) = -0.5 Ba = -1.5 Pb = +1.0
$\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{TiO}_3$	5 0.278:0.716:1.000	(Ba+Pb) = -0.8 Ba = -2.4 Pb = +1.6
PbTiO_3	5 1.035:1.000	Pb = +3.5

화물 형태로의 침전이 일부 일어나기 때문이다.

3.4. 조성분석

Table 2는 modified oxalate process로 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를 합성한 후 x(Pb양)변화와 온도변화에 따른 ICP 분석결과이다. BaTiO_3 에서는 Ba 양이 0.5% 정도 부족하였으며, $\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$ 및 $\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{TiO}_3$ 의 경우, Ba 대신 Pb 양 치환이 증가함에 따라 Ba 부족량은 증가하여 Pb=0.7일 때 2.4% 부족하였으나 Pb는 약간 초과 되었다. 특히 PbTiO_3 의 경우는 Pb양이 3.5% 초과 되었다. 한편 $\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{TiO}_3$ 의 경우에서 합성온도에 따른 정상적인 형성여부를 보면 Ba의 부족량은 합성 온도가 증가함에 대체적으로 증가하였다. 그러나 Pb양은 합성

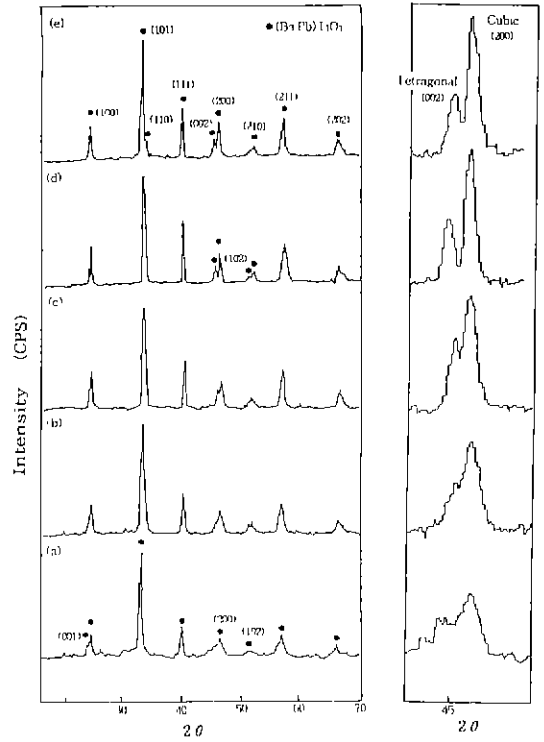


Fig. 12. XRD patterns of the $\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{TiO}_3$ powders synthesized according to the pH. (Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs.) (a) pH=0.6, (b) pH=5, (c) pH=7, (d) pH=9 and (e) pH=10

온도가 20°C일 때까지는 부족하다가 70°C가 되면 상당량 초과상태로 나타났다. 이러한 원인을 규명하고자 여과액에 염산, 황산, NaOH, NH_4OH 등으로 침전 여부를 확인한 결과 0~20°C에서는 이온은 존재하지 않았으나 70°C에서는 Ba이온의 존재가 확인되었다. 또한 앞의 3.3.의 합성 pH에 따른 침전여부를 관찰한 결과 pH 2 이하에서는 Ba와 Pb이온이 검출되었고 그 이상에서는 침전이 일어나지 않았다. 온도와 pH가 합성에 적당하지 않으면 $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로의 침전이 동시에 일어나지 않을 수도 있다. 왜냐하면 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 의 침전은 각각 pH 13~14 이상, pH 7~13 및 pH 2 이상에서, BaC_2O_4 , PbC_2O_4 및 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 의 침전은 각각 pH가 7.35~9.96, 0.56~10.24 및 0.75~10.25의 범위에서 일어나고, 또한 온도가 높으면 반응온도가 빨라지므로 $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 합성되지 못하고 Ba는 이온상태로 존재하여 여과되고 Pb는 낮은 pH에서 PbC_2O_4 로 침전되어 과량으로 존재할 수 있기 때문에 최적

Table 3. Specific Surface Area of the BaTiO₃ Powder Synthesized According to the Kind of Solvent. (pH: 9, Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs.)

Solvent	Pure water	Alcohol	Butanol
Specific surface area (m ² /g)	0.64~1.24	5.42 (7.21)	1.98 (2.61)

(): Langmuir surface area

Table 4. Specific Surface Area of the BaTiO₃ Powder Synthesized According to pH-variations in the Pure Water. (Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs.)

pH	0.6	5	7	9	10
Specific surface area (cm ² /g)	8.20	3.20 (4.27)	0.79	0.64	1.05

Table 5. Specific Surface Area of the (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ Powder Synthesized According to the Amount of Pb(x). (Solvent: Ethyl alcohol, Calcination temp. and time: 900°C, 3 hrs, pH=9)

Pb	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0
Specific surface area (cm ² /g)	7.21	7.04	2.65	2.05	1.83	0.99	0.51

온도와 pH의 선택이 매우 중요하다.

3.5. 입자특성

Table 3은 용매에 따라 합성한 BaTiO₃ 분말을 900°C에서 3시간 하소 처리하여 비표면적을 측정한 결과이다. Ethyl alcohol을 용매로 사용했을 때가 비표면적이 가장 크게 나타났는데, 그 이유는 ethyl alcohol이 침전물의 agglomeration을 방지하여 분산성 향상에 기여하기 때문이라 생각된다.

용매를 순수한 증류수로 하고 pH를 변화시켜 합성한 BaTiO₃ 분말을 900°C에서 3시간 하소처리 하여 비표면적을 측정할 결과는 Table 4에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 비표면적은 감소하다가 10이 되면 다시 증가하는 현상을 나타내었는데 이는 pH 변화가 등전점을 통과하면서 침전물이 응집에 영향을 주기 때문이라 사

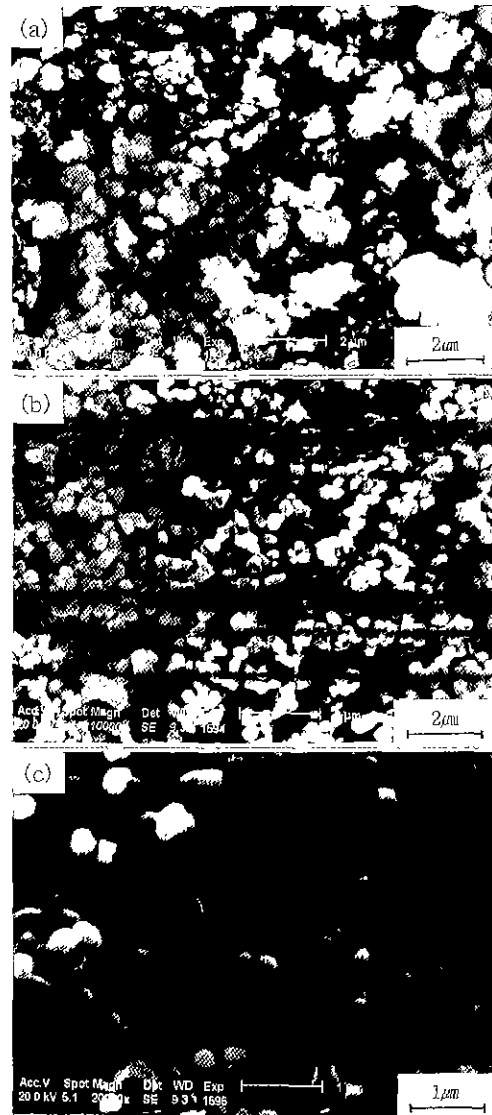


Fig. 13. SEM photographs with Pb(x) amount of the (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ powders calcined at 900°C for 3 hrs.

(a) BaTiO₃, (b) Ba_{0.5}Pb_{0.5}TiO₃ and (c) PbTiO₃

료된다.

Table 5는 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃ 분말 합성에 있어서 Pb양을 증가시키기에 따라 합성한 후 900°C에서 3시간 하소한 분말의 비표면적 측정 결과이다. Pb양이 증가함에 따라 비표면적은 감소하였는데, 특히 0.2~0.3 mole에서 급격한 감소를 나타내었다. 그 이유는 Fig. 13의 주사전자현미경사진에서 보여준 바와 같이 Pb양이 증가함에 따라

입자가 성장하였기 때문이다. 특히 1.0 mole/l 때는 입자와 입자사이 neck 부위에서 약간의 liquid가 형성되어 초기 소결이 이루어져 입자크기가 커졌기 때문이다.

4. 결 론

Modified oxalate process를 이용하여 $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ 합성 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ba 대신 Pb로 재현성 있게 치환이 가능하였고, Pb양이 증가할수록 perovskite형 구조의 합성온도는 낮아졌다.
2. 합성된 $BaTiO_3$ 분말의 X-선회절 pattern에서는 $BaTiO_3$ 분말은 cubic 구조 형태였고, Pb양이 증가함에 따라 뚜렷한 tetragonal의 split 현상을 나타냈다.
3. 합성조건으로 온도는 $5^\circ C$, pH는 9, 용매는 ethyl alcohol이 적합하였으며, 이때 입자는 미세(비표면적은 $7.2 m^2/g$)하였다.

REFERENCES

1. 岡崎清, セラミクス 誘電體工學, 第3版, 東京, 學振社, 1983.
2. M. Kuwabara and H. Nagata, "A New Phenomenon in Barium-lead Titanate Ceramics with PTC of Resistivity," *J Am Ceram Soc.*, **69**(8), 176-177 (1986).
3. D. Kolar, M. Trontelj and Z. Stadler, "Influence of Interdiffusion on Solid Solution Formation and Sintering in the System $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$," *J Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), 470-474 (1982).
4. M. Kuwabara, K. Nakao and K. Okazaki, "Instability of the Characteristics of the Positive Temperature Coefficient of Resistivity in High-Curie-Point Barium-Lead titanate Ceramics and Their Grain Structure," *J. Am Ceram. Soc.*, **71**(2), C-110-C-112 (1988).
5. Mi-Jai Lee, Sun-A Hwang and Byung-Hyun Choi, "Effect of the Calcination Conditions for the Synthesized $BaTiO_3$ Powder and the Sintered PTC Ceramics by Oxalic Acid Method," *J Kor. Ceram. Soc.*, **31**(11), 1378-1386 (1994).
6. 芦村 隆士, "高純度微粒子酸化物," *エレクトロニク・セラミクス*, **104**, 60-63 (1991).
7. 榎本隆光, "高温用 PTCヒータ," *エレクトロニク・セラミクス*, **5**, 46-49 (1988).
8. K. Itzumi, "Thermal Decomposition of Barium Titanium (IV) bis (oxalate) oxide and the Formation of Barium Titanate," *Yogyo-Kyokaiishi*, **92**(1), 14-19 (1984).
9. P.K. Gallagher and F. Schrey, "Thermal Decomposition of Some Substituted Barium titanyl Oxalates and Its Effect on the Semiconducting Properties of the Doped Materials," *J Am. Ceram Soc.*, **46**(12), 567-573 (1963).
10. P.K. Gallagher and J. Thomson, "Thermal analysis of some Barium and Strontium Titanyl Oxalates," *J. Am. Ceram Soc.*, **48**(2), 644-647 (1965).
11. W. Stanley Clabaugh, E.M. Swiggard and R. Gilchrist, "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity," *J Res. NBS*, **56**(5), 289-293 (1956).
12. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaka, Y. Moriyoshi and M. Tanada, "Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution," *Ceramics International*, **11**(1), 17-22 (1985).