

## Oxalate법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>분체제조에서 시효시 첨가제의 영향

노준형 · 신효순 · 이대희 · 이석기\* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

\*경북대학교 고분자공학과

(1996년 12월 30일 접수)

### Effects of Aging Additives in Preparation of Barium Titanate by Oxalate Process

Joon-Hyung Roh, Hyo-Soon Shin, Dae-Hee Lee, Suk-Kee Lee\* and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Kyungpook Nat. Univ.

\*Dept. of Polymer Sci., Kyungpook Nat. Univ.

(Received December 30, 1996)

#### 요 약

시효시 시효용액내의 첨가물의 종류에 따른 입자의 성장 거동을 관찰하였다. 첨가제로 glycerine, chloroform 및 NaCl을 첨가형 BT-oxalate침전물의 크기와 형상에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. BT-oxalate 침전물은 시효시 첨가되는 불순물에 의해 입도 분포의 변화가 나타남을 확인할 수 있었다. 유기물인 glycerine, chloroform 및 금속염인 NaCl첨가시에 첨가량이 적을 때는 불균일한 분포를 가진 입자 성장이 일어나지만 첨가량이 1 mol%이상으로 많아지면 0.4 μm 정도의 균일한 형상과 크기의 침전물이 얻어진다.

#### ABSTRACT

Particle growth of BT-oxalate was investigated in aging with various additives such as glycerine, chloroform and NaCl. Their effects on size and morphology of particle was examined. It can be known that particle size distributions of BT-oxalate precipitate varied with amounts of these additives. With small amounts of these additives, particle growth of nonuniform distribution was occurred, but above 1 mole percent of those additives, uniform size distributions of about 0.4 μm could be obtain. There was little difference among the effects by the kinds of additives. From the decomposition of uniform BT-oxalate, BaTiO<sub>3</sub> powders of about 0.3 μm could be obtained.

**Key words :** BT-oxalate, Aging, Additives

#### 1. 서 론

최근들어 세라믹스의 제조과정 중 초기 공정인 분체 합성에 많은 관심이 집중되고 있어서 분체의 특성을 제어하기 위한 많은 연구가 보고되고 있다.<sup>1-2)</sup> 세라믹스 분체의 특성은 분체의 크기와 형상, 분체의 입도 분포, 분체의 순도, 분체의 조성, 분체의 응집 등에 관한 평가를 통하여 이루어져야 한다.<sup>3-6)</sup>

Oxalate법은 액상에서의 분체 제조방법으로 널리 알려져 있다. 과거 Clabaugh,<sup>6)</sup> Fang 등<sup>7)</sup>이 oxalate법으로 BaTiO<sub>3</sub>분체를 제조하기 위한 많은 연구들이 수행되어 왔으며 Gallagher 등<sup>8)</sup>은 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>분체제조에서 반응

물의 차이에 따른 Ba와 Sr의 비율 변화를 실험적으로 보여주었으며, Rhine 등<sup>9)</sup>은 다양한 조성에 대한 침전법 실험결과를 보고 하였다. 이 방법은 침전법의 일종이며 침전시 금속이온과 oxalic acid간의 화학반응에 의해 침전이 일어난다.<sup>10)</sup> Oxalate법은 공정이 비교적 간단하고, 균일한 액상 내에서 혼합이 이루어지므로 원자나 분자 단위의 혼합이 가능하다. 그러므로 고순도 미분체의 제조가 가능하며 균일한 형상의 분체를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있으나<sup>11)</sup> 공정 제어 요소가 복잡하고 열처리 과정을 거쳐야하기 때문에 강응집체가 형성되는 등의 단점이 있는 것이 알려져 있다. Oxalate법에 관한 연구는 매우 활발하게 진행되었는데 주로 분체 제조방

법에 대한 연구가 주류를 이루었다.<sup>12)</sup> 그러나 각 분체제조 공정을 세분하여 분체의 크기 및 형상을 제어하고 분체의 특성을 평가하는 연구는 미흡한 실정에 있다.

Oxalate법에 의한 분체 제조에 관한 최근 연구는 침전물인 barium titanyl oxalate(BT-oxalate)의 크기와 형상이 열분해후 BaTiO<sub>3</sub>분체의 크기와 형상을 지배하고 BT-oxalate는 물에서 시효시 성장하며 이때 입도분포는 불균일함을 보였다.<sup>13)</sup> 또한 3차 증류수를 이용한 시효실험에서 균일한 입자성장이 일어남을 관찰하고 시효시 입자의 불균일한 성장은 액상에 존재하는 불순물의 영향으로 제안되었다.<sup>14)</sup>

따라서 본 연구에서는 시효시 시효용액내에 첨가물이 입자의 성장속도의 변화를 일으키기 때문에 불균일한 입도분포를 나타낼 수 있다는 가정으로부터 첨가물의 종류에 따른 입자의 성장거동을 관찰하기 위하여 oxalate법으로 균일한 BT-oxalate침전물을 얻은 다음 이들 침전물의 시효시 첨가제로 glycerine, chloroform 및 NaCl을 첨가하여 BT-oxalate침전물의 크기와 형상에 미치는 영향을 관찰하고 이를 열분해하여 미세하고 균일한 BaTiO<sub>3</sub>합성조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

본실험에서는 출발물질로 TiCl<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 사용하였다. TiCl<sub>4</sub>는 TiCl<sub>3</sub>의 가수분해를 방지하기 위해서 N<sub>2</sub>분위기에서 증류수를 4°C이하로 유지시킨후 물에 녹인다. 녹인후 600°C에서 3시간동안 열분해한 후 용액내에서 정확한 Ti<sup>4+</sup>이온의 양을 정량화하여 사용한다. BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O는 물에 쉽게 용해되기 때문에 Ti-용액제조후에 Ba:Ti의 비가 1:1이 되도록 조성비를 결정하여 혼합했다. H<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 메탄올에 용해시켜 oxalic acid용액을 제조한다. 제조된 oxalic acid용액은 Ba-Ti혼합용액에 포함된 금속이온의 당량과 비교하여 50%과량으로 고정하였다. Ba-Ti혼합용액은 oxalic acid용액 내로 이류관 노즐을 이용한 분무방식을 선택하여 적하하였다. 이때 Ba-Ti혼합용액의 농도는 0.5M로 하였으며 oxalic acid용액의 농도도 역시 0.5M로 고정하였다. 적하후에 3차 증류수에서 시효를 행하였다. 시효시에 넣어주는 첨가제는 BT-oxalate침전물에 대하여 0.001, 0.008, 1, 10 mol%로 변화시키면서 첨가하였다. 첨가물로는 유기물인 glycerine과 무기염인 NaCl, 그리고 유기물과 무기염의 중간적인 성격을 띠는 chloroform을 선택하였다. 그리고 시효시간은 3시간으로 하였으며 시효온도는 25°C로 고정하였다. 시효한 BT-oxalate는 80°C에서 건조한 후 850°C에서 열분해하여 BaTiO<sub>3</sub> 분체를 얻었다.

입자의 크기와 형상을 관찰하기 위해서 전자주사현미경(JEOL, JSM-5400)이 사용되었으며, 입도 분석기(SHIMADZU, SA-CP3)로 입도 분포를 관찰하였다. 상생성 여부와 반응을 관찰하기 위해서 X선 회절장치(MacScience Co., Ltd)와 열분석기(Rigaku, SN #44041)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

박지훈<sup>13)</sup> 등은 oxalate법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>분체제조에서 침전물 BT-oxalate를 물에서 시효할 경우 시효 시간에 따른 침전물의 입자크기와 형상을 관찰하였다. 그 결과는 Fig. 1에 보여준다. 그림에서 시효하지 않은 침전물 BT-oxalate는 약 0.2 μm의 균일한 크기와 구형의 형상을 나타내었고 30분간 시효한 b)의 경우 입자들이 성장함을 관찰할 수 있다. 그리고 그림 b), c), d)에서 모두 비정상적인 구형의 큰 입자들이 관찰되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 그림 d)에서는 균일한 입자들도 시효 시간이 증가함에 따라 점차 증가하여 약 0.4 μm에 도달한 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과를 바탕으로 BT-oxalate는 물에서 시효시 성장한다는 것을 주장하였다.

한편, 신호순<sup>14)</sup> 등은 oxalate법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>분체제조에서 3차증류수를 이용하여 시효시간과 시효온도의 변화에 따른 BT-oxalate의 형상과 크기를 관찰하고 25°C 3시간 시효시 약 0.4 μm의 균일한 침전물을 얻을 수 있으며 이를 열분해하여 0.3 μm의 균일한 BaTiO<sub>3</sub>분체를 얻었음을 보고하였다. 그리고 Fig. 1의 비정상적인 입자의 성장은 시효시 시효용매로 사용한 물로 포함된 불순물의 영향으로 추정하였다.

Fig. 2는 시효시 유기물인 glycerine이 BT-oxalate의 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 glycerine의 농도를 0.001, 0.008, 1, 10 mol%로 변화시키면서 3차증류수에서 3시간 동안 시효한 분체의 SEM사진이다. 그림 a)에서는 작은 입자와 큰 입자들이 동시에 존재함을 볼 수 있다. 3차 증류수에서 시효시 균일하게 성장한다는 기존의 결과에 대하여 glycerine이 미량 첨가됨에 따라서 입도분포의 불균일을 가져온다는 것을 보여주고 있다. 그리고 그림 b)에서도 입도분포의 불균일이 나타나고 있음을 볼 수 있으나 c)와 d)에서는 균일한 입도분포를 가진 침전물을 얻을 수 있었다. 즉 시효용매 내에 유기물의 미량 첨가는 입자성장속도의 변화를 가져오고 첨가량이 많아지면서 다시 균일한 성장속도로 성장한다고 생각할 수 있다. 이것은 첨가한 유기물이 침전물 입자표면에 부분적으로 흡착됨으로서 부분적인 성장의 불균일을 가져오고 흡착량이 많아짐에 따라 침전물표면에 전체적으로 흡착함으로써 다시 균일한 성장을 할 것으로 생각된다.

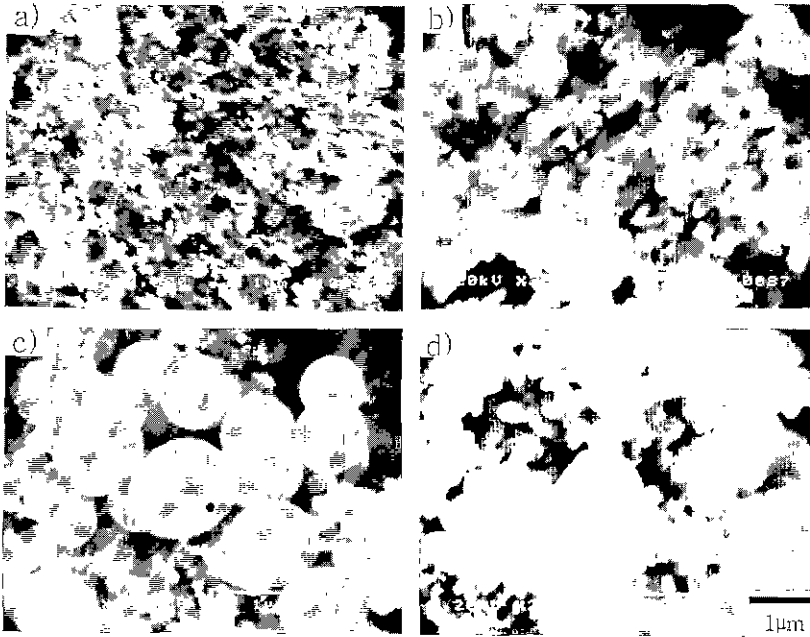


Fig. 1. SEM photographs of BT-oxalates with variation of time. a) 0 minute b) 30 minutes c) 60 minutes and d) 90 minutes.

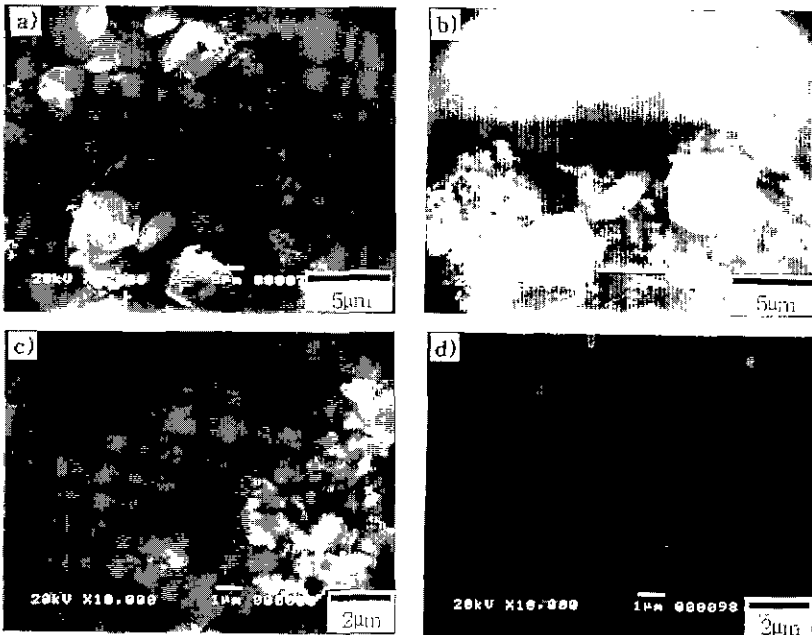


Fig. 2. SEM photographs of BT-oxalates with various amounts of glycerine addition. a) 0.001 mol% b) 0.008 mol% c) 1 mol% d) 10 mol%

Fig. 3은 BT-oxalate시효시 glycerine을 첨가하여 얻어진 침전물에 대한 입도분석결과이다. 0.001 mol%, 0.008

mol%인 경우에는 SEM사진에서 보듯이 불균일한 입자 크기를 갖기 때문에 입도분포가 넓게 나타나고 있으나 1

mol%, 10 mol%인 경우에는 0.3 μm 정도의 입자크기를 갖는 좁은 입도분포를 나타내고 있다. Fig. 2의 SEM사진의 결과와 잘 일치하고 있다. 이것으로 첨가된 glycerine이 침전물 표면에 흡착되어짐으로서 입자크기가 제어되는 것으로 볼 수 있다. 1 mol%와 10 mol%에서 입자크기가 큰 영역에서 나타나는 분포는 입자들의 응집에 의해 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 4는 chloroform의 첨가량을 변화시키면서 3차층 류수에서 시효한 BT-oxalate분체의 SEM사진이다. a)는 0.001 mol%를 첨가한 것으로 glycerine을 첨가하였을 때

와 마찬가지로 불균일한 입도분포가 나타나고 있음을 관찰할 수 있다. 그리고 그림 b)의 경우는 전체적으로 큰 입자들만 존재하는 즉, 비정상적인 성장에 의한 입자들만이 관찰되었다. 첨가량이 1 mol%인 c)에서는 균일한 작은 입자들이 나타나고 있지만 불균일입자들도 일부 남아있음이 관찰되었다. 그리고 d)의 10 mol%의 경우 균일한 입자들만이 존재하는 것을 확인하였다. 따라서 chloroform의 경우는 균일한 입자들을 얻기 위하여 glycerine보다 많은 양의 첨가제가 필요함을 알 수 있다.

Fig. 5는 chloroform의 첨가량을 변화시키면서 시효

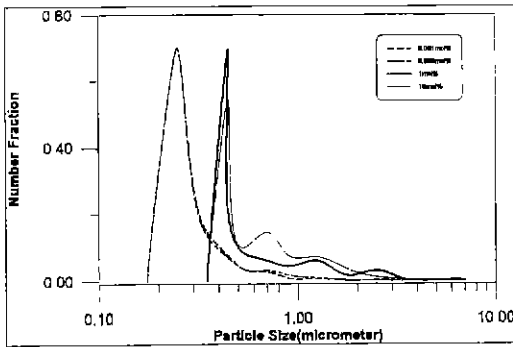


Fig. 3. Particle size distribution of BT-oxalates with amounts of glycerine addition

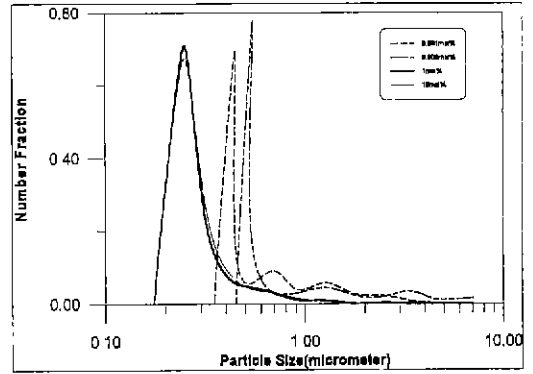


Fig. 5. Particle size distribution of BT-oxalates with amounts of glycerine addition

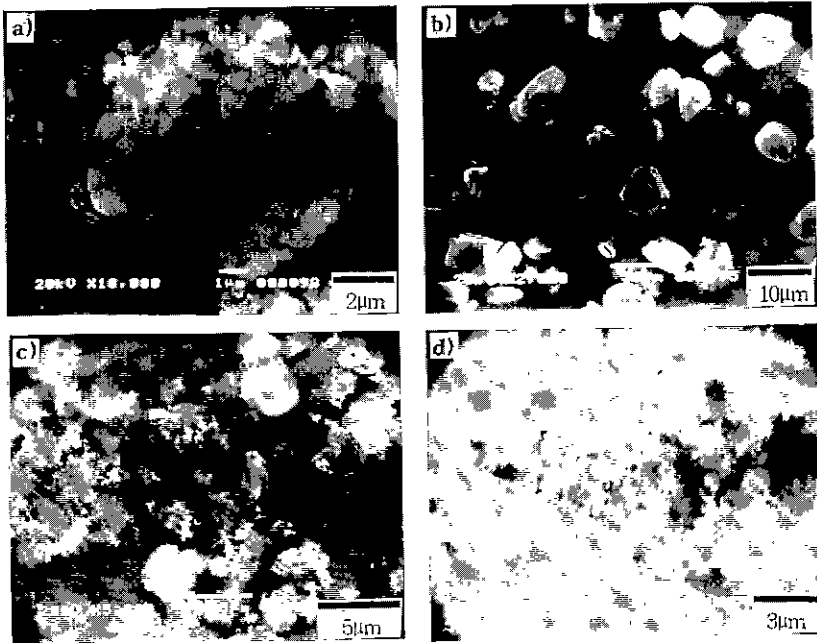


Fig. 4. SEM photograph of BT-oxalates with various amounts of chloroform addition. a) 0.001 mol% b) 0.008 mol% c) 1 mol% d) 10 mol%

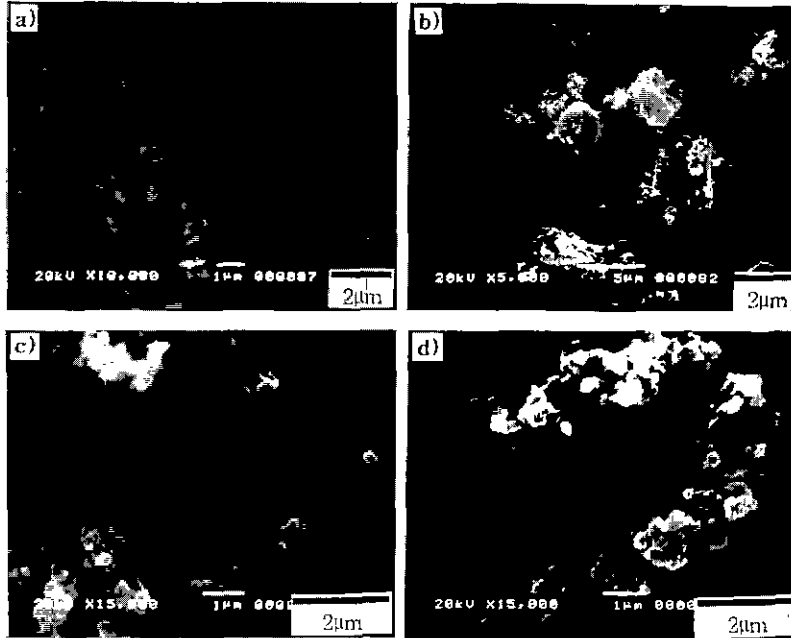


Fig. 6. SEM photograph of BT-oxalates with various amounts of NaCl addition. a) 0.001 mol% b) 0.008 mol% c) 1 mol% d) 10 mol%

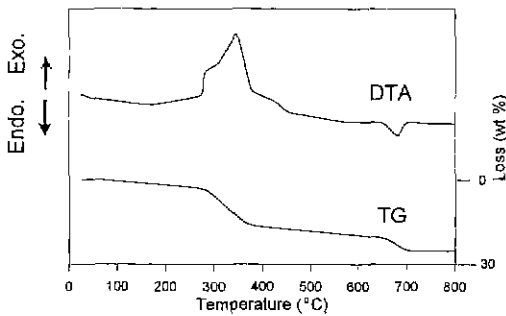


Fig. 7. TG/DTA pattern of BT-oxalates

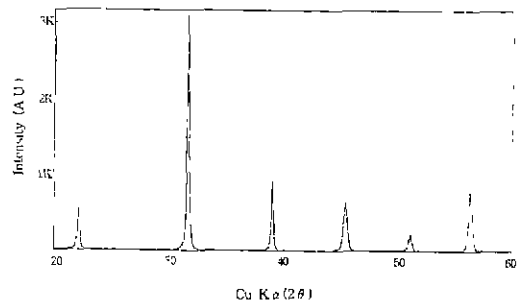


Fig. 8. XRD pattern of BaTiO<sub>3</sub> powders decomposed at 850°C for 2 hours.

한 BT-oxalate 침전물의 입도분석 결과이다. 0.001 mol%에서는 SEM사진에서처럼 작은 입자와 큰 입자가 함께 존재하는 입도분포를 나타내고 있지만, 0.008 mol%를 첨가한 침전물에 대한 입도분석결과는 앞의 SEM사진에서 볼 수 있듯이 크게 성장한 입자가 많은 것을 볼 수 있다. 그리고 1 mol%와 10 mol%의 경우 큰 입자는 거의 존재하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 위의 결과는 glycerine의 경우와 같은 결과를 나타낸다고 생각되어진다.

Fig. 6은 금속염인 NaCl의 첨가량을 변화시키면서 시효한 BT-oxalate 침전물의 SEM사진이다. 0.001 mol%의 NaCl을 첨가한 a)에서는 glycerine 및 chloroform과

같은 유기물과 마찬가지로 불균일한 형상과 크기의 침전물이 얻어졌다. b)에서는 0.008 mol% chloroform과 같이 불균일하게 완전히 커진 입자들이 관찰되었다. 그리고 c)와 d)에서는 glycerine의 경우와 같이 균일한 크기, 형상의 분체가 합성되었다.

Fig. 7은 BaTiO<sub>3</sub> 제조시 침전물 BT-oxalate의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 glycerine, chloroform, NaCl 등의 첨가제를 첨가하였을 때에는 열분석결과에는 변화가 나타나지 않았다. Glycerine, chloroform, NaCl의 경우 300~400°C 부근에서 유기물인 oxalic기가 열분해되면서 함께 열분해 되고 700°C 부근의 흡열 피크는 Rhine 등<sup>9)</sup>의 보고에 의하여 600°C 하소의

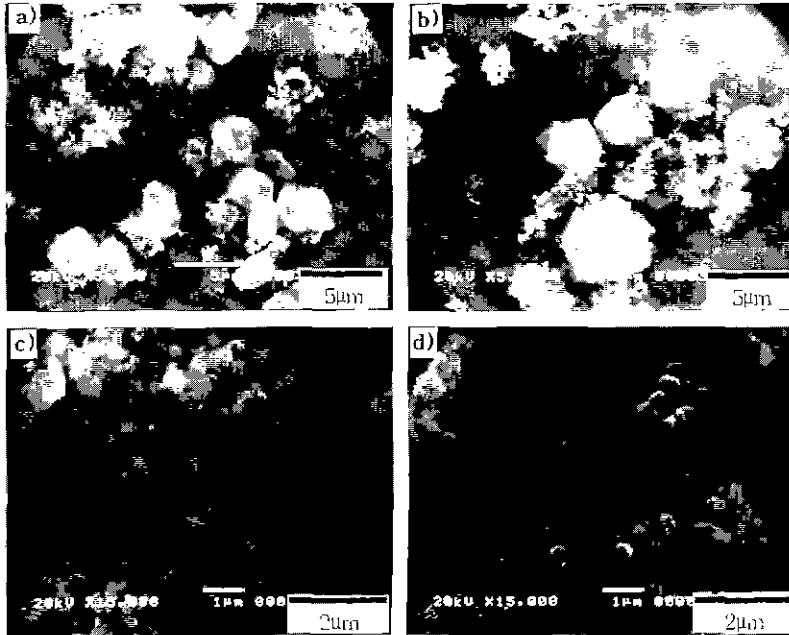


Fig. 9. SEM photograph of BT-oxalates with various amounts of glycerine addition. a) 0.001 mol% b) 0.008 mol% c) 1 mol% d) 10 mol%

경우 분해 반응은 반응시간에 관계가 없으나 침전물의 결정화에 따라 비정질인 경우는 미반응물이 하소반응후에도 존재함을 보고하였는데 이와 같은 잔여의 유기물이 휘발하기 때문에 나타나는 것으로 보여지지만 XRD 분석결과  $BaTiO_3$  특성피크는  $600^\circ C$  부근에서 이미 나타나게 된다. 안정적인 페로브스카이트 단일상을 얻기 위해 앞으로 열분해는  $850^\circ C$ 에서 행하였다. 따라서 열분해 후  $BaTiO_3$  분체의 XRD 분석결과는 Fig. 8에 보여진다. 그림에서  $850^\circ C$ 에서 열분해를 하였을 때  $BaTiO_3$  단일상 특성피크만이 관찰되었다.

Fig. 9는 Fig. 2에서 관찰한 glycerine을 첨가후 시효한 BT-oxalate 침전물을  $850^\circ C$ 에서 2시간 열분해한  $BaTiO_3$  분체의 SEM 사진이다. 그림에서 분체의 형상은 침전물의 상태가 그대로 유지되고 있음을 확인할 수 있었고, 1 mol%와 10 mol% 첨가한 c), d)의 경우 약  $0.3 \mu m$  정도의 균일한 크기를 가진 미분체를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

시효시 첨가되는 불순물에 의해 입도분포의 변화가 나타남을 확인할 수 있었다. 유기물인 glycerine, chloroform 및 금속염인 NaCl 첨가 실험에서 첨가량이 적을 때는 불균일한 분포를 가진 입자성장이 일어나지만

첨가량이 1 mol% 이상으로 많아지면  $0.4 \mu m$  정도의 균일한 형상과 크기의 침전물이 얻어진다. 그리고 이들 침전물을  $850^\circ C$ 에서 두 시간 열분해하여 약  $0.3 \mu m$ 의 균일한  $BaTiO_3$  분체를 합성할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 경북대학교 연구공모과제에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. B. Fegley, jr., P. White and H. K. Bown, "Processing and Characterization of  $ZrO_2$  and Y-Doped  $ZrO_2$  Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(8) 115-20 (1985)
2. H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo, T. Hotta and J. Tsubaki, "Influence of powder Properties and Green Microstructure on the Sintering Behavior of  $Si_3N_4$ ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3) 285-90 (1993).
3. B. Frisch, "Characterization of Powder and Processings Based on Geometric Fundamentals," *Ceramic Powder Processing Science*, Edited by H. Hausner, G. L. Messing and S. Hirano, pp. 385-414 (1989).
4. H. Nagae, A. Ito and M. Toriyama, "Effect of Particle Size Distribution of Raw Powder on the Uniformity of Alumina Body Formed by Centrifugal Casting", *J*

- Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(7) 946-49 (1992).
5. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-Stablized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1) 19-22 (1981).
  6. W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist, "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Titanate of High Purity," *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **56**(5), 289-291 (1956).
  7. T. T. Fang and H. B. Lin, "Factors Affecting the Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10) 1899-906 (1989).
  8. P. K. Gallagher, F. Schrey and F. V. Dimarcello, "Preparation of Semiconducting Titanates by Chemical Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 356-365 (1963).
  9. W. E. Rhine, K. Saegusa, R. B. Hallock and M. J. Cima, "Control of Ceramic Powder Composition by Precipitation Techniques," *Ceramic Transaction* **12**, 107-118.
  10. C. F. Zukoski, M. K. Chow, G. H. Bogush and J. L. Look, "Precipitation of Uniform Particles · The Role of Aggregation," *Better Ceramics Through Chemistry IV*, Edited By B. J. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, PP. 131-40 (1990).
  11. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C199-201 (1982).
  12. A. G. Evans, "Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10) 497-501 (1982).
  13. Z. H. Park, H. S. Shin, B. K. Lee and S. H. Cho, "Particle Growth in Oxalate Process I" *J. Kor. Ceram.*, **2**(2) 63-69 (1996)
  14. H. S. Shm, Z. H. Park, C. H. Kim and B. K. Lee, "Particle Growth in Oxalate Process II; Control of Barium Titanyl Oxalate Particle Size," *Kor. J. Ceram.*, **2**(2) 70-75 (1996)