

## BaTiO<sub>3</sub>분말의 수열합성 해석

오 정 강 · 서 경 원<sup>†</sup>

아주대학교 화학 · 생물공학부  
(1998년 11월 24일 접수, 1999년 5월 3일 채택)

### Interpretation of Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Powder

Jung Kang Oh and Kyung Won Seo<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering & Biotech., Ajou University, Suwon 440-749, Korea  
(Received November 24, 1998; accepted May 3, 1999)

**요 약:** 수열합성법을 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 미세분말제조시 반응시간, 출발물질농도와 교반속도 등이 입자의 결정성, 평균입径과 입도분포에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 기존의 핵생성-입자성장 모델과는 상이하게도 반응시간과 교반속도가 증가할수록 또는, 출발물질의 농도가 감소할수록 입자크기는 감소하였으며, 입도분포도 좁았다. 이로부터 BaTiO<sub>3</sub> 결정입자는 수열합성시 용해, 가수분해-축합반응, 침전, 응집, 확산, 전이 등의 복합적인 반응경로를 거치는 것으로 판단되었다.

**Abstract:** In preparing BaTiO<sub>3</sub> powder under hydrothermal conditions, effects of reaction period, feedstock concentration and mixing rate on crystallinity, mean size and size distribution of particles were studied. Experimental results showed that the particle size became smaller with its narrow distribution as the reaction period and mixing rate increased, but feedstock concentration decreased in contrast with the results based on the classical nucleation-growth model. From these results, BaTiO<sub>3</sub> particles seem to be prepared hydrothermally through a multiple reaction procedure that includes dissolution, precipitation, hydrolysis-condensation, aggregation, diffusion and transformation.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>, Hydrothermal, Multiple reaction procedure

## 1. 서 론

온도계측용소자, 무접점스위치등으로 이용되는 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>는 원료분말의 입경이 작을수록 소결체의 상온저항이 낮아진다. Kuwabara[1]는 소결체의 입자크기를 작게 하여 10<sup>7</sup>배 이상의 PTCR 효과를 얻을 수 있다고 보고하였으며, Ueoka 등[2]은 우수한 PTCR 특성을 나타내기 위해서는 BaTiO<sub>3</sub> 원료분말의 화학적, 물리적 성질이 조절되어야 한다고 보고하였다.

현재까지 BaTiO<sub>3</sub> 원료분말의 특성을 제어하기 위한 연구가 고상법[3], 액상법[4] 등의 여러 방법들과 산화물, 염, 알콕사이드등의 여러 가지 출발물질을 이용하여 다각도로 진행중이다. 반응경로에 대한 고찰은 주로 핵생성-성장모델[5], 생성-분해모델[6], 확산-계면반응모델[7], 용해-침전모델[8] 등으로 설명되고 있다. 그동안 제안된 성장기구는 단핵-층성장, 다핵-층성장, 확산-울속성장 등이며 이들은 표면에너지이론, 흡착층이론, 확산-반응이론 등 다양한 성장기구와 이론들로 설명되었다[9]. 핵생성 및 성장모델은 과포화도보다 높은 농도에서 임계핵이 형성되면 준안정상에 존재하는 과잉의 용질이 임계핵의 표면에서 성장한다는 것이다. 이와는 다르게 확산 및 계면반응모델은 반응이 유도시간, 반응초기의 빠른 결정화반응과 0차 속도법칙에 의해 순차적으로 지배된다는 것이며, 용해-침전모델은 반응초기 순간적으로 생성된 다량의 임계핵들이 일정량은 용해되고 나머지는 보다 안정한 큰 핵을 형성하고 응집에 의해 성장한다는 것이다. 이외에도 다양한 반응기구가 발표되고 있지

만 각 실험방법과 출발물질이 다르기 때문에 획일적인 모델로 설명할 수는 없다.

본 실험에서 선택한 수열합성법은 대부분 이온형태의 불균일상이 상호반응하기 때문에 고체와 유체사이의 계면이 입자의 물리적 성질을 결정하므로 입자의 성질은 온도, 압력, 광화제 농도외에도 반응시간, 출발물질농도, 교반속도 등과 같은 공정변수들의 영향을 받는다. 이러한 공정변수에 대한 입자특성의 변화로부터 반응과정을 유추하기 위하여 티타늄 부톡사이드(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)와 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O를 출발물질로 이용하였다. 수용액상의 Ba이온과 Ti이온의 용해도와 반응도가 크게 다르고 분자의 확산에 의해 입체적으로 보다 안정한 구조인 페롭스카이트구조를 가지려는 경향이 있기 때문에 균일한 결정형의 분말을 형성하기 위해서는 반응조건이 엄격히 조절되어야 하며, 이러한 이유로 반응경로도 어느 한 가지 이론으로 해석할 수 없다. 현재까지는 2성분계 산화물합성의 반응경로에 대한 연구가 미비한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 단분산 구형의 바륨티타네이트를 제조할때 공정변수가 입자의 합성 및 결정성과 미세구조에 미치는 영향을 고찰함으로써 복잡한 2성분계 금속산화물, 특히 페롭스카이트계의 입자형성 과정을 보다 잘 이해하고자 하였다.

## 2. 실험

수열합성에 의해 BaTiO<sub>3</sub> 미세분말을 제조하기 위하여 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(Junsei, 98.5%) 0.5 mol 수용액 100 mL와 에탄올을 용매로 한 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>(Aldrich, 97%) 0.5 mol 용액 100 mL를 섞어 출발

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kwseo@madang.ajou.ac.kr)

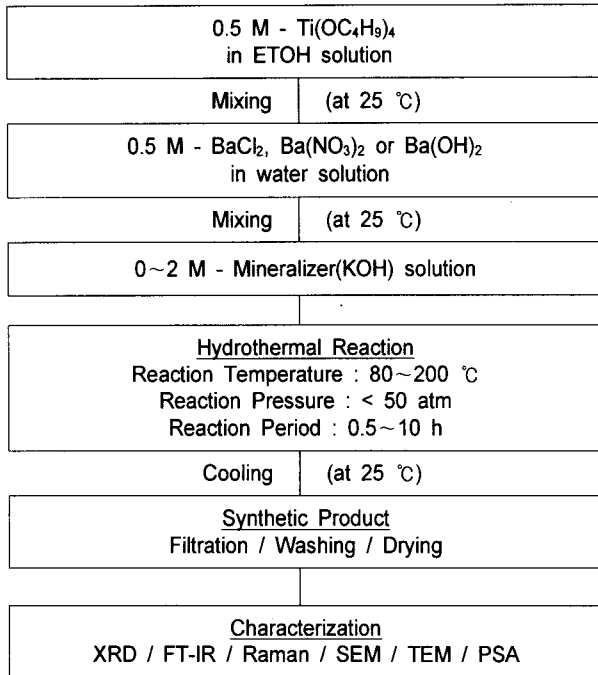


Figure 1. Experimental procedure[12].

물질로 사용했으며 결정화 반응을 촉진하기 위한 광화제로 1 mol의 KOH 수용액을 출발물질에 투입하였다. 수열반응을 위해 1000 mL 용량의 고압반응기(autoclave)를 사용하였고 반응기 부식으로 인한 부반응을 방지하기 위해 테프론 라이너를 부착했다. 수열합성 시 140 °C의 반응온도에서 반응시간, 출발물질농도와 교반속도를 변화시켜 그 영향을 조사했다. 반응생성물을 여과하고 아세트산, 에탄올, 그리고 증류수로 충분히 세척한 후 초음파 세척하여 알칼리 성분과 불순물을 제거하고 건조시켰다. 이때 합성분말의 응집현상을 막기 위해 동결건조기를 이용했다. 수열합성된 분말을 XRD(Mac Science Co., MXP3)를 사용하여 합성물의 결정상태를 조사하였으며, Disk Thermal Analysis System(Seiko Instruments Inc.)을 이용하여 20 °C에서 1200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 열분석을 하였다. Raman 스펙트럼을 이용하여 제조분말의 원자간 단거리 미세구조와 결합상태를 조사하였으며, SEM(JEOL, JSM-840A)과 TEM(JEOL, EM-2000 EXII)을 이용하여 합성분말의 입자크기와 형상을 관찰하였다. PSA(Malvern, Master Sizer X)와 Zeta Sizer를 이용하여 입자크기 분포와 평균입자크기를 조사하였으며, FT-IR(Nicolet Magma-IR™550)로 분석하여 분말의 화학적 결합상태를 조사하였다. 개략적인 실험 과정의 개요도를 Figure 1에 보였다.

### 3. 결 과

수열조건하에서  $Ti(OC_4H_9)_4$ 는 물에 대한 용해도가 매우 낮아 상온에서 겔을 형성한다. 그러나 페롭스카이트구조를 나타내는  $ABO_3$  구조의 A-자리 이온의 출발물질인  $BaCl_2$ 는 상온에서도 용해도가 매우 크다. 이렇게 용해도의 차이가 크기 때문에 Ti의 용해속도와  $Ba^{2+}$ 와  $Ba(OH)^+$ 의 확산속도가 반응속도를 결정한다. 또한 Ti의 용해도와 초기 형성된 겔의 형태가 최종입자의 크기와 형상을 좌우한다. 이는 수열반응동안 반응초기형성된 Ti겔의 형태가 Ba이온의 확산에 의한 축합반응에 의해 겔의 크기보다 작은 개개의 미립자들로 결정화되면서도 반응이 종결될 때까지 그 형태를 유지하고

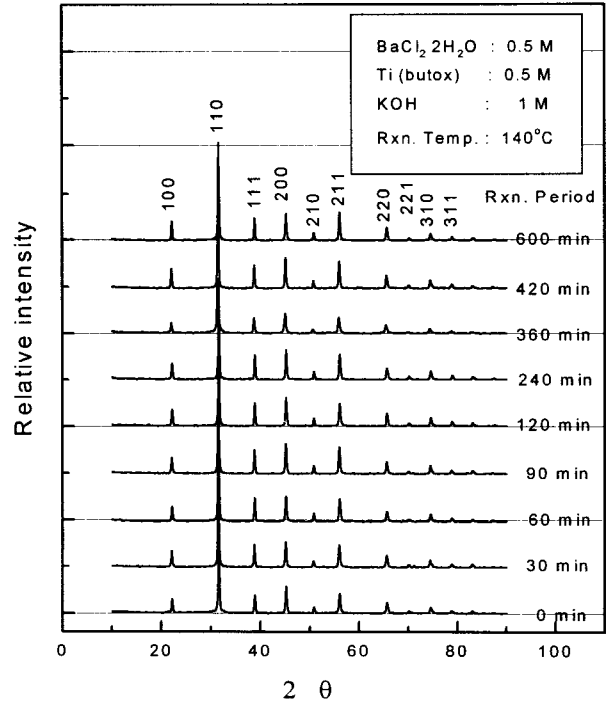


Figure 2. XRD patterns of  $BaTiO_3$  powder at various reaction periods.

있으며, 약하게 결합되어 있는 수 나노크기의 미립자들로 이루어진 응집입자와 축합반응이 지속되면서 이웃한 수 나노크기의 미립자들끼리 결합이 견고해지고 따라서 미립자의 흔적을 찾아보기 힘들게 완전히 고용되어 50 nm 크기의 구형입자를 형성한다.

#### 3.1. 반응시간에 대한 영향

상온에서 0.5 M의  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 와  $Ti(OC_4H_9)_4$  혼합용액에 KOH를 1 M 첨가한 출발시료를 140 °C에서 반응시간(0~10시간)을 변화시켜 제조한 수열생성물의 X선 회절피크를 Figure 2에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 피크의 강도가 시간이 증가할수록 커졌으며, 2 °C/min의 승온속도로 상온에서 140 °C까지 온도가 증가하는 동안 결정화 반응이 이미 진행되어 모든 면이 고루 발달된 결정질을 얻을 수 있었다.

반응시간과 평균입자크기의 상관관계를 Figure 3에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가할수록 평균입자의 크기는 지속적으로 감소하였으며, 120분을 경계로 감소하는 폭이 줄었다. 반응초기에 미반응 수산화물의 축합으로 수산화이온에 의한 응집이 감소하여 입자크기가 작아졌다. 또한, 반응시간이 길어질수록 수화물의 양이 줄어 축합속도가 감소하였으며, 2시간 이상 반응시키면 입자크기가 더 이상 작아지지 않았다. 핵생성-성장모델[5]에서는 결정형이 형성된 후에는 입자의 성장이 반응을 지배하므로 입자가 커진다는 것이 일반적인 견해이나 본 실험결과는 이와 상이하다.

반응시간과 입자의 반응율을 입자의 Ba/Ti분율과 X선 회절의 주피크(110면)의 강도로 나타낸 그래프를 Figure 4에 나타내었다. 제조된 입자를 산에 용해하고 회석한 다음 ICP 분석으로부터 입자의 Ba/Ti분율을 계산하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 ICP를 이용하여 분석한 반응율변화와 X선분석에 의한 주피크인 110면의 강도변화가 유사한 경향을 보였다. 반응율이 2시간까지 급격히 증가하다가 2시간 이후에는 큰 변화를 보이지 않았으며, 이러한 결과로부터 반응초기 2시간까지 축합반응에 의한 입자의 성장과 함께 입자내부의 축합반응도 증가함을 알 수 있었다.

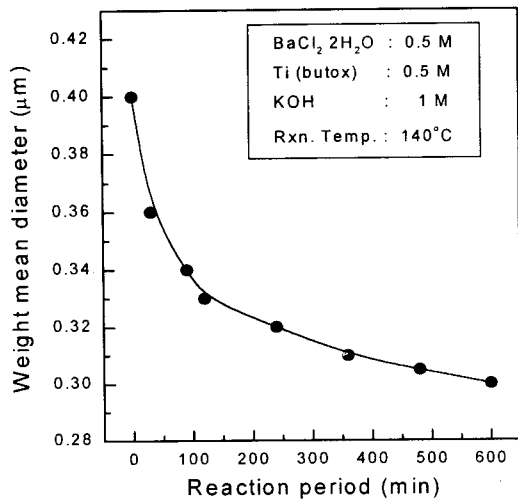


Figure 3. Mean particle size of BaTiO<sub>3</sub> powder at various reaction periods.

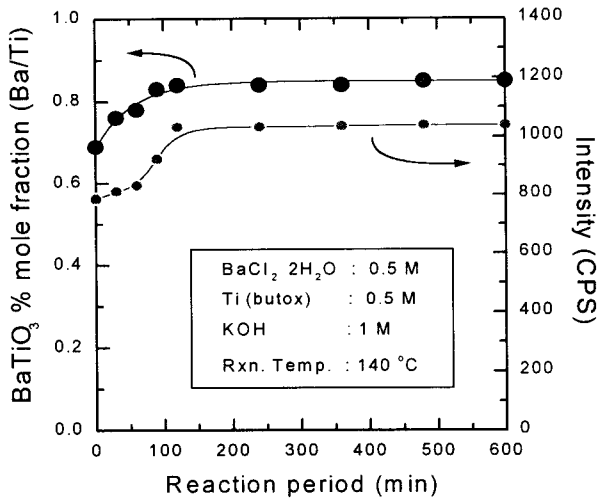


Figure 4. Percent mole fraction and 110 phase intensity of BaTiO<sub>3</sub> powder at various reaction periods.

### 3.2. 출발물질농도에 대한 영향

BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ti(butox)와 KOH의 비를 1:1:2로 고정하고 출발물질의 농도(0.2~1 M)를 변화시킨 혼합용액을 140 °C에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 X선 회절피크의 주피크(110면)의 회절강도 변화와 각 물질의 반응율(Ba/Ti의 몰비)을 출발물질의 농도에 따라 나타낸 선도를 Figure 5에 도시하였다. 세척공정중 반응하지않은 바륨수산화물을 제거했기 때문에 Ba의 양은 BaTiO<sub>3</sub>의 양만을 나타내고 Ti의 양은 BaTiO<sub>3</sub>와 Ti수산화물이 포함된 양을 나타낸다. 그러므로 Ba/Ti의 몰비는 반응율이나 반응된 정도를 나타내는 척도가 될 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 출발물질의 농도가 증가할수록 입방정 BaTiO<sub>3</sub>의 주요 결정면인 110면의 회절강도와 반응율이 모두 감소하였다. 그러나 0.2 M의 출발물질을 사용한 생성물의 경우 Ba/Ti가 0.72였고 출발물질의 농도가 0.4 M일 때는 0.8로 증가하였으나 0.4 M 이상에서는 감소하였다. 즉, 출발물질의 농도가 낮을 때는 용액중 Ba의 과포화도가 낮아 결정화되는 구동력이 약하기 때문에 적은 양이 합성되지만 출발물질의 농도가 어느 정도(0.4 M)까지 증가하면 금속이온들의 과포화도도 증가하여 BaTiO<sub>3</sub>가 보다 많이 합성되었다. 그러나 출발물질의 농도

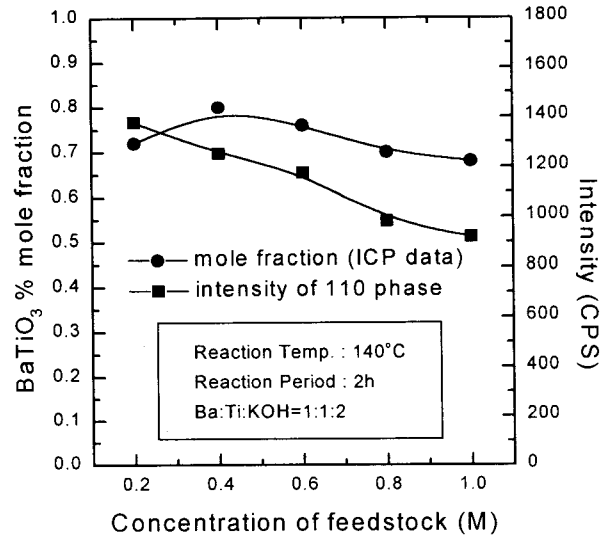


Figure 5. Percent mole fraction and 110 phase intensity of BaTiO<sub>3</sub> powder at various concentrations of feedstock.

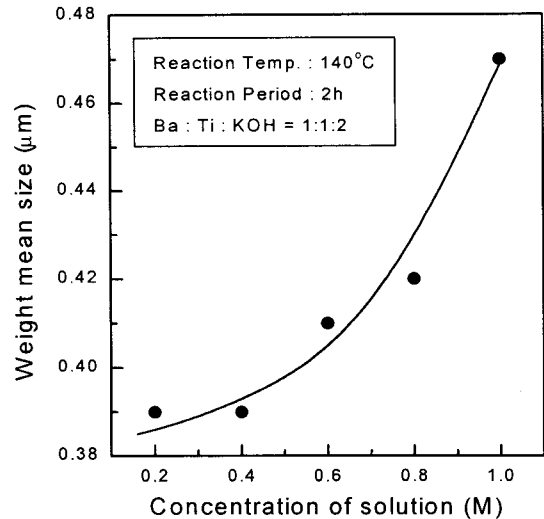


Figure 6. Mean particle size of BaTiO<sub>3</sub> powder at various concentrations of feedstock.

가 0.4 M보다 높으면 Ti 수산화물의 분산이 어렵기 때문에 Ba이 온과 충분히 반응하지 못했다.

출발물질의 농도에 따른 각 생성물질의 평균입경을 Figure 6에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 출발물질의 농도가 증가할수록 평균입자크기가 급격히 증가했다. 이로부터 단분산의 결정입자를 제조하기 위해서는 출발물질의 농도가 낮아야 한다는 것을 알 수 있으며 이는 출발물질의 농도가 감소할수록 반응입자들의 분산이 용이하기 때문이다. 출발물질의 농도가 감소하면 반응초기 밀집되고 강하게 가교되어 낮은 개기공도를 갖는 고용된 구형의 응집체를 형성하지만 잔존해 있는 영양물질이 부족하여 응집체간 엉김현상이 감소한다. 반대로 출발물질의 농도가 증가하면 축합속도가 증가하여 폴리머가 과량 형성되지만 반응에 참여하지 못한 영양물질이 많이 잔존하기 때문에 수 나노의 미립자뿐만 아니라 이미 형성된 구형의 입자가 엉기어 낮은 골격 밀도를 가지는 입자를 형성한다. 위와 같은 결과는 출발물질의 농도가 높을수록 과포화도도 높아져서 입자크기가 작아진다는 핵생성 및 결정성장모델[5]에 의

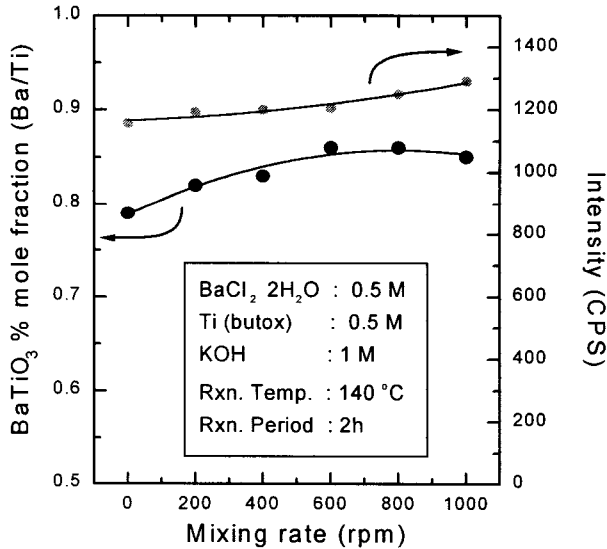


Figure 7. Percent mole fraction and 110 phase intensity of BaTiO<sub>3</sub> powders at various agitation rates.

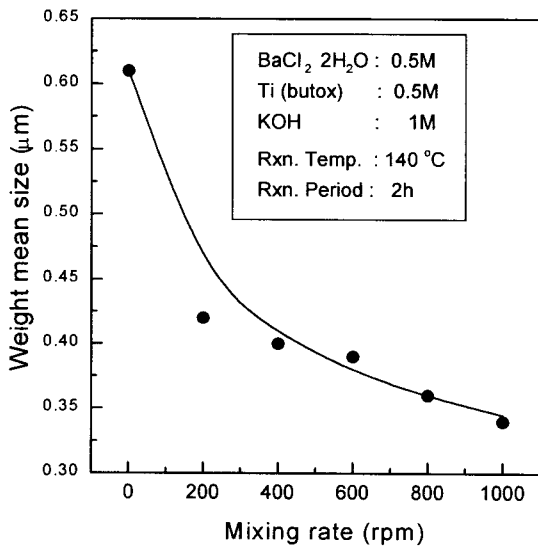


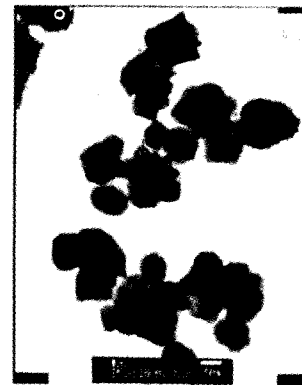
Figure 8. Mean particle size of BaTiO<sub>3</sub> powder at various agitation rates.

해서는 설명되지 않으며, 이러한 현상을 설명하기 위해서는 입자형성기구를 용해-침전과 전이모델로 해석하는 것이 보다 타당하다.

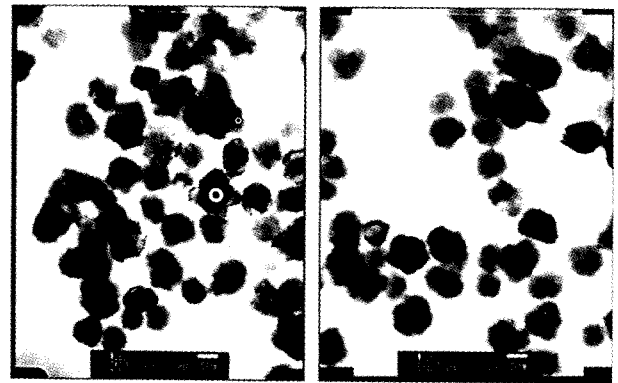
3.3. 교반에 대한 영향

0.5 M의 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와 Ti(butox)혼합용액에 1M의 KOH를 첨가하여 준비한 출발시료를 140 °C에서 2시간 동안 교반속도(0~1000 rpm)를 변화시키면서 반응시킨 수열생성물의 X선 회절피크의 주피크(110면)의 회절강도 변화와 반응율(Ba/Ti)을 교반속도에 따라 나타낸 선도를 Figure 7에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반속도가 증가함에 따라 110면의 회절강도가 증가하고 반응율도 증가했는데 이는 모두 교반속도가 증가할수록 확산속도가 증가하기 때문이다.

교반속도에 따른 생성물의 평균입자크기를 Figure 8에 나타내었다. 실험결과 교반속도가 증가할수록 평균입자크기가 작아졌다. 교반을 하지 않은 생성물의 평균입경은 0.6 μm이었으나 교반을 200



(A) without agitation



(C) 400 rpm

(F) 1000 rpm

Figure 9. TEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> powder at various agitation rates.

rpm의 속도로 행한 생성물의 평균입경은 0.4 μm로 급격히 감소하였으며, 이후 1000 rpm일 때는 평균입경이 0.34 μm로 소폭 감소하였다. 이는 교반속도가 증가할수록 교액계면의 분자확산이 활발해져 입자크기가 증가한다는 핵생성 및 결정성장모델과 상이한 결과로서 교반속도가 증가할수록 매질의 분산이 용이하여 가수분해 및 축합반응을 하기 위한 교액계면의 면적이 증가했기 때문에 수산화물이 감소하여 응집이 감소한 것이다.

교반속도에 따른 생성물의 투과 현미경사진을 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반없이 반응한 입자들은 심하게 응집되어 있으며, 각이 저 있으나 교반속도가 증가할수록 독립된 구형의 응집체로 분리되었다. 여기서 구형입자는 보다 작은 개개의 미립자인 수 나노크기의 미세입자들로 구성되어 있다. 교반속도가 증가할수록 구형입자내의 수 나노크기의 미세입자의 흔적이 사라졌으며 견고하게 고용체를 형성한 구형의 입자형태를 이루고 있다. 이는 교반속도가 증가할수록 확산속도가 증가하여 축합반응이 촉진되며 이로 인해 반응초기 생성된 수 나노크기의 입자들간의 결합 및 결정화반응이 촉진되었기 때문이다. 그러나 교반이 없으면 가교된 티타늄수산화물에서 형성된 BaTiO<sub>3</sub>의 결정핵이 쉽게 떨어져 나오지 못하며 응집체내의 유동이 힘들기 때문에 교액계면에서의 반응과 생성된 결정입자의 흡착에 의해 입자가 성장하기 때문에 각이진 입자가 생성되었다.

Figure 10에는 생성물의 Raman스펙트럼을 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 교반을 하지 않았을 때는 없었던 118, 260과 300 cm<sup>-1</sup>의 피크가 교반속도가 증가함에 따라 나타났으며, BaTiO<sub>3</sub>의 피크들이 넓어졌다. 즉, 교반하기 전에는 입방정의 피크형태를 가

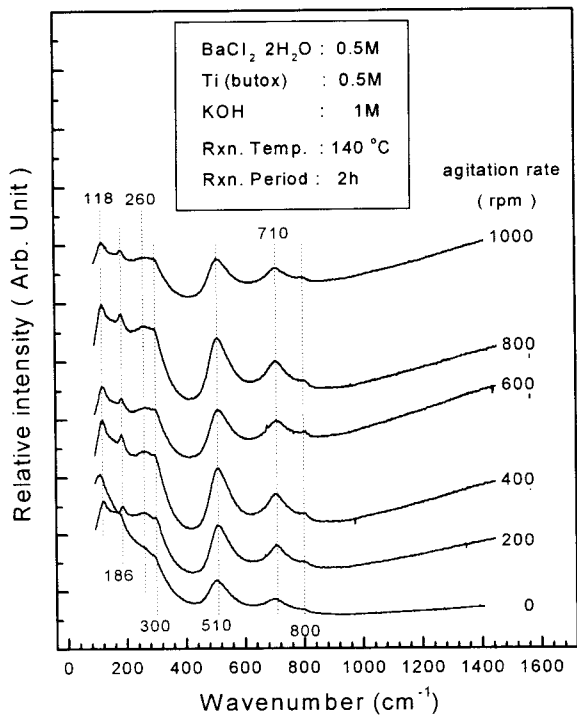


Figure 10. Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> powder at various agitation rates.

지고 있었으나 교반을 한 후에는 Error 등[10]이 보고한 벌크상태의 정방정피크가 약하게 나타났다. Figure 8에 보인 바와 같이 교반을 하지 않고 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 입자는 입자들이 엉겨 있어 평균입경이 0.6 μm로 가장 크지만 Figure 9에 보인 투과 현미경사진에서 볼 수 있듯이 완전히 고용되지 않아 응집입자 내에 수 나노크기의 미세입자의 흔적을 찾아볼 수 있었으며, 고용된 구형의 응집입자들도 50 nm 정도로 작기 때문에 상온에서도 입방정형태를 가졌다. 그러나 200~1000 rpm의 속도로 교반하여 생성된 입자들에서 관찰된 186, 260, 300, 510, 710 cm<sup>-1</sup>의 다섯 개의 피크로부터 생성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말이 입방정과 정방정이 혼합되어 있음을 알 수 있었으나 정방정(a/c)의 크기를 나타내는 척도인 300 cm<sup>-1</sup> 피크가 모두 날카롭지는 않았다. 이로부터 입방정의 입자중 소량의 정방정 입자가 혼합되어 있는 것으로 해석된다. Uchino[11] 등은 BaTiO<sub>3</sub>의 입자 크기가 감소하면 정방정이 입방정으로 상이 변하며 입자크기가 120 nm 근처로 작아지면 상온에서도 입방정을 유지하기 때문에 큐리온도가 급격히 작아진다고 보고하였다.

### 3.4. 반응온도에 대한 영향

수열합성법을 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 미세분말제조시 반응온도에 대한 영향은 선행 연구[12]에서 보고하였으며 입자의 형상에 대한 논의만을 첨가하기 위하여 TEM사진을 Figure 11에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 50 °C에서 생성된 입자들은 비정질로 서로 큰 덩어리로 가교되었으나 결정화가 시작되는 60 °C 이상에서 침전된 입자는 대부분이 수 nm 크기의 입자들이 서로 엉겨 있었으며, 100 nm의 크기로 강하게 응집하고 있는 입자들도 관찰되었다. 그러나 Ba-O-Ti의 에테르형 결합이 사라지고 BaTiO<sub>3</sub> 결정의 분율이 증가하는 90 °C 이상의 온도에서 생성된 입자는 각 입자들이 고용체를 형성하여 30~100 nm 크기의 구형입자로 분리되어 있거나 몇몇 입자들끼리 합쳐진 형태로 생성되었다. 온도가 증가할수록 가수분해 및 축합반응속도가 증가하여 작은 입계핵이 순간적으로 많이

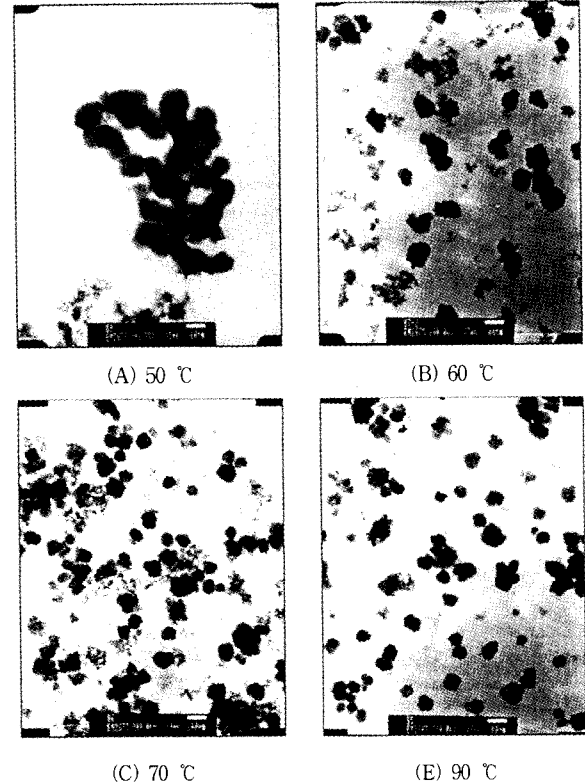


Figure 11. TEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> powder at various reaction temperatures.

생성되고 축합반응이 보다 강하게 일어나기 때문에 응집을 하려는 구동력이 매우 크지만 입자가 응집에 의해 일정한 크기 이상으로 성장하면 응집을 못하게 하는 반발력과 두 입자 사이의 에너지 장벽이 증가하여 응집에 대해 안정한 독립된 입자로 존재하게 되어 일정한 크기의 구형입자를 제조할 수 있다.

Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>를 이용하여 수용액으로부터 얻은 바륨티타네이트 침전물은 높은 온도에서도 용해도가 매우 낮다. 그러므로 구형의 응집입자들은 거의 미세한 수 나노크기의 작은 입자들의 응집에 의해 형성된다. TEM사진에서 볼 수 있듯이 70 °C 이하에서 생성된 대부분의 입자는 나노크기의 보다 작은 침전물들로 구성되어 있으며 구형의 밀집된 응집입자를 형성하지 못하고 엉성하며, 폐기공도가 높은 미세입자의 군집체로 존재한다. 그러나 90 °C 이상에서 생성된 결정입자들은 대부분 밀집된 구형으로 고용된 응집체로 구성되어 있다. 즉 모든 입자의 형상이 어떤 한 형태로 균일한 것이 아니라 구형의 응집입자와 미세입자의 엉성한 군집체들이 모두 혼합되어 있으나 함량의 차이는 확연하다. 이러한 결과로부터 수열합성시 BaTiO<sub>3</sub> 입자는 선행연구[12]에 발표한 것과 같이 용해-침전에 의해 생성된 핵이 확산에 의해 결정이 성장될 뿐만 아니라 혼합용매에서 수 나노크기의 미세입자의 응집에 의해서도 성장하며 반응온도가 낮으면 높은 유전상수와 표면 전위를 갖는 침전물이 상대적으로 작은 입자들로 안정화되어 응집되는 속도가 늦어 엉성하게 결정화되는 것으로 판단된다. 만약 반응온도가 증가하면 용매의 유전상수와 침전물의 표면 전위가 감소하여 응집속도가 증가하고 따라서 침전물의 형상이 구형의 응집체를 형성하게 된다. 그러므로 반응온도가 증가하면 입자크기가 커지고 입자의 형상은 보다 균일해진다. 이러한 독립된 입자는 미세한 나노크기의 입자의 응집체이고 미세입자의 응집에 의한 성장에 의해 형성된다. 이상의 결과로부터 BaTiO<sub>3</sub> 입자는 수열합성시 용해, 가수분해-축합반응, 침전,

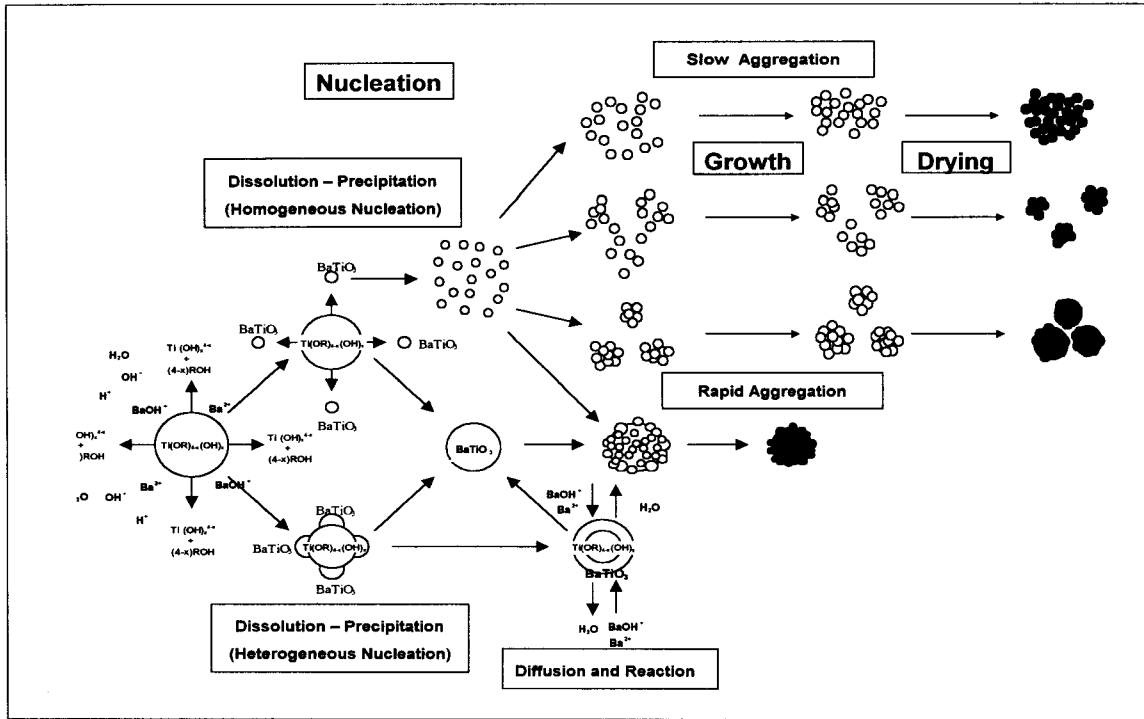


Figure 12. Proposed multiple reaction procedure that includes dissolution, precipitation, reprecipitation, hydrolysis-condensation, dehydration, aggregation, diffusion and transformation.

응집, 확산, 전이 등의 복합적인 반응경로를 거치는 것으로 판단되며 이에 대한 대략적인 개략도를 Figure 12에 도시하였다.

#### 4. 결 론

수열합성을 이용하여 단일입자크기가 50 nm인 구형의 임방정 BaTiO<sub>3</sub> 결정분말을 제조하였으며 입자형성과정을 예측하기 위해 반응시간, 출발물질농도, 교반속도, 반응온도 등의 공정변수가 입자의 특성에 미치는 영향을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반응시간이 증가할수록 미반응 수산화물의 축합으로 수산화이온에 의한 응집이 감소하여 평균 입자의 크기가 지속적으로 감소하였으며 반응시간이 길어질수록 수화물의 양이 줄어 축합속도가 감소하였으며, 2시간 이상 반응시키면 입자크기가 더 이상 작아지지 않았다.
- 2) 출발물질의 농도가 0.4 M보다 높으면 Ti수산화물의 분산이 어렵기 때문에 Ba이온과 충분히 반응하지 못했다.
- 3) 출발물질의 농도가 증가할수록 수 나노의 미립자들과 이미 형성된 구형의 입자들이 엉기어 평균입자크기가 급격히 증가했다.
- 4) 교반속도가 증가할수록 평균입자크기가 줄어들었으며, 견고하게 고용된 구형의 입자형태를 이루었다.
- 5) 온도가 증가할수록 응집이 없는 일정한 크기의 구형입자를 제조할 수 있었다.
- 6) 수열합성에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 결정입자는 용해, 가수분해 및 축합 반응, 침전, 응집, 확산, 전이 등의 복합적인 반응경로를 거쳐 형성되는 것으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 639(1981).
2. H. Ueoka and M. Yodogawa, *IEEE Transmanuf. Tech.*,

MFT-3[2], 77(1974).

3. A. Meauger, J. C. Mutin, and J. C. Miepce, *J. Mater. Sci.*, **42**, 212(1983).
4. D. Hennings, G. Rosenstein, and H. Schreinemacher, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 107(1991).
5. A. E. Nielsen, "Kinetics of Precipitation", Pergamon, Oxford, (1969).
6. J. L. Look and C. F. Zukoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 21(1995).
7. W. Herl, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 879(1988).
8. M. Kondo, K. Shnozaki, R. Ooki, and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. of Japan*, **102**, 742(1994).
9. Mullin, J. W., "Crystallization", 2nd ed., p. 184, Butterworths Heinemann, Oxford (1972).
10. N. G. Eror, T. M. Loehr, and B. C. Cornilsen, *Ferroelectrics*, **28**, 321(1980).
11. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 155(1989).
12. 오정강, 서경원, "PTC-BaTiO<sub>3</sub> 반도체 제조용 고순도 분말의 합성", 화학공학, 제출중.
13. 오정강, 서경원, 화학공학의 이론과 응용, **4**, 3993(1998).
14. T. R. N. Dutty, R. Vivekanandan, and P. Murugaraj, *Mater. Chem. Phys.*, **19**, 533(1988).
15. H. K. Park, D. K. Kim, and C. H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 743(1997).
16. R. Asiaie, W. Zhu, S. A. Akbar, and P. K. Dutta, *Chem. Mater.*, **8**, 226(1996).
17. M. Kondo, Z. Shnozaki, R. Ooki, and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 742(1994).
18. J. O. Eckert Jr, C. C. Hung, B. L. Gersten, M. M. Lenka, and R. E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2929(1996).