

Solvothermal 방법에 의한 BaTiO₃ 나노입자의 합성

여기호, 문병기*, 손세모**, 정수태

부경대학교 전자공학과, 부경대학교 물리학과*, 부경대학교 화상정보공학부**

Synthesis of BaTiO₃ nanoparticle by a solvothermal method

Ki-Ho Yeo, Byung-Kee Moon*, Se-Mo Son**, Su-Tae Chung

Bukyong National Univ.

Abstract

A solvothermal synthetic method to BaTiO₃ nanoparticle has been investigated in toluene solution with BaTi(OR)₆ as precursor. A precursor prepared from barium metal with toluene, isopropanol and titanium isopropoxide was used as a starting material. Weight ratio of precursor to solvent prepared in the mixture are 5/100, 10/100, 20/100 and 50/100wt%. At the weight ratio of 50/100wt%, BaTiO₃ butterfly twin crystalline(≈100nm) was obtained after synthesis at 250°C for 20hrs in an autoclave. X-ray diffraction and transmission electron microscopy showed that the product of 50/100wt% has crystallization. At 5/100, 10/100, and 20/100wt%, however, red colloidal solution was obtained after synthesis and crystalline phase of BaTiO₃ was not produced.

Key Words : BaTiO₃, Nanoparticle, Solvothermal

1. 서 론

BaTiO₃(BTO)는 강유전체이고 높은 유전특성으로 Multilayer Ceramic Capacitor(MLCC), Positive Temperature Coefficient(PTC), electro optic 디바이스, 서미스터등 전자세라믹 분야에 가장 널리 쓰이는 물질이다[1]. 최근에는 소형의 MLCC소자의 개발을 위해 입자 크기가 작은 BTO 나노 분말의 합성이 이루어지고 있다[2]. 일반적으로 BTO 나노 분말 합성법은 hydrothermal[3], 졸-겔[4], 마이크로웨이브[5], micro-emulsion[6], polymeric precursor 방법[7] 등이 있다. 여기서 hydrothermal 방법은 입자 사이즈와 형태, stoichiometry를 조절할 수 있고 낮은 반응온도(<250°C)의 장점으로 최근 활발히 연구 되어지고있다[8].

흔히 hydrothermal 방법으로 알려져 있지만, 본 연구에서는 용매로서 물이 아닌 유기용매인 무수 톨루엔을 사용한 solvothermal 방법으로 BaTi(OR)₆를 precursor로 사용하여 BTO 나노 분말을 합성하였다. 톨루엔은 다른 유기 용매보다 낮은 증기압과 출발 물질인 Ba metal, titanium isopropoxide와 반응을 하지 않기 때문에 BTO를

합성하기 위한 solvothermal 방법에 적합한 용매이다. 톨루엔에 대한 BaTi(OR)₆의 무게비에 따른 BTO입자 형성의 영향을 XRD와 TEM으로 관찰하였고 그 입자크기를 조사하였다.

2. 실험

3구 플라스크에 무수 톨루엔 (Aldrich chemicals, 99.8%)과 무수 iso-propanol (Aldrich chemicals, 99.5%)를 섞은 뒤 Ba metal (Aldrich chemicals, 99%)을 공기 중에서 수화반응을 막기 위해서 글로브 박스 안에서 N₂ 분위기로 혼합하였다. 그리고 24시간 동안 45°C로 N₂ 분위기에서 Ba metal이 완전히 녹을 때까지 혼합한 뒤 무수 톨루엔에 titanium isopropoxide (Aldrich chemicals, 97%)를 혼합한 것을 Ba metal과 동일하게 3구 플라스크에 투입하여 24시간 동안 45°C로 N₂ 분위기에서 반응시켰다. 이렇게 반응이 끝난 BaTi(OR)₆를 실온에서 하루동안 숙성시켰다[9]. 숙성 결과 BaTi(OR)₆의 상태는 투명한 붉은색을 띄었다.

이렇게 합성된 BaTi(OR)₆는 용매인 톨루엔에 대해 precursor의 양이 5/100, 10/100, 20/100,

50/100wt%로 공기 또는 수분과의 반응을 막기 위해 N₂ 분위기에서 투입하고 3시간 동안 혼합하였다. 용매에 혼합된 precursor는 용량이 130ml의 테프론 내부 용기가 있는 스테인레스 autoclave에 80%정도 채운 뒤 250℃에서 20시간 동안 반응시켰다. 여기서 80%정도만 채우는 이유는 증기압 때문에 반응 중 폭발을 방지하기 위해서이다. 반응이 끝난 BaTi(OR)₆를 실온에서 냉각 후 건조기에서 용매를 모두 휘발시켜 product를 분말상태로 추출하였다. 시료 합성의 공정을 그림 1에 나타내었다. 이렇게 추출된 분말은 BTO의 결정 상태를 확인하기 위해 XRD (X'Pert-MPD System, PHILIPS)를 조사하고 분말을 메탄올에 희석시켜 TEM (JEM-2010 JEOL, H-7500 HITACHI)을 조사하였다.

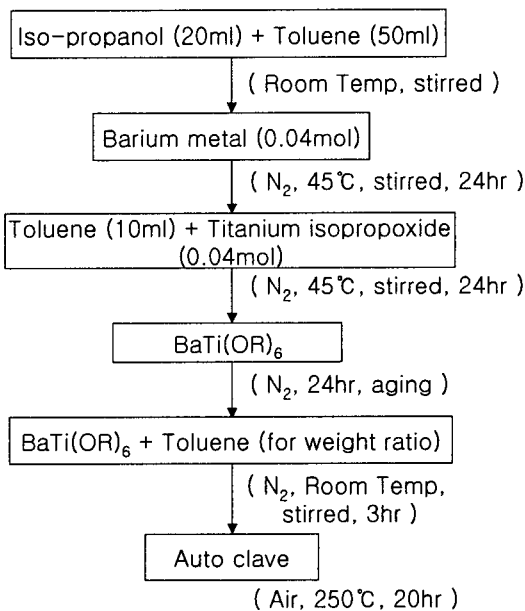


그림 1. 시료 합성의 공정.

3. 결과 및 고찰

Solvothermal 방법으로 250℃에서 20시간 동안 autoclave에서 반응시킨 결과, BaTi(OR)₆는 5/100, 10/100, 20/100wt%의 경우 용매와 분리되어 모두 붉은색으로 침전되었고 용매는 투명했다. 50/100wt%의 경우에는 일부가 붉은 색으로 침전되었고 용매에 연한 붉은색을 띄고 있었다. 무게비에 따른 BTO의 XRD 회절 곡선은 그림 2에 나타나있다.

5/100, 10/100, 20/100wt%의 경우에는 입자의 형성이 이루어지지 않아 피크가 완만한 Amorphous 상태였고 50/100wt%의 경우에도 XRD상에서는 Amorphous 상태이지만 BTO의 피크가 성장하기 시작하는 것을 관찰할 수 있었다.

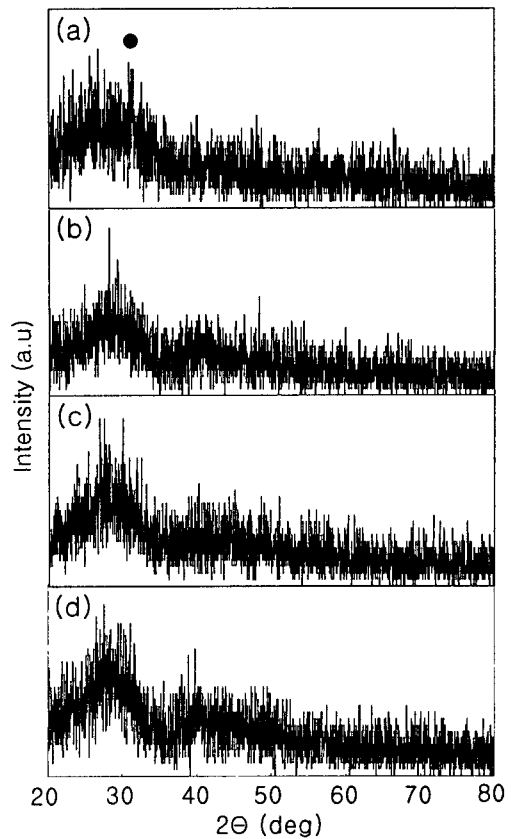


그림 2. 무게비에 따른 BaTiO₃의 XRD 회절곡선. (a)50/100wt% (b)20/100wt% (c)10/100wt% (d)5/100wt% (●: BaTiO₃).

무게비에 따른 BTO의 TEM은 그림 3에 나타나 있다. (a)의 경우 BaTi(OR)₆가 완전히 분해되지 않아 입자의 형성을 전혀 볼 수 없었고 (b), (c)의 경우 BaTi(OR)₆가 BTO로 상 변화가 일어나기 시작하여 입자가 약간의 각을 이루고 있는 것을 관찰할 수 있었다. (d)의 경우 BaTi(OR)₆가 완전히 분해되어 BTO의 버터플라이 쌍결정을 관찰할 수 있었고 입자 크기는 약 100nm 정도였다.

Solvothermal 반응 후 무게비에 따른 BTO의 결정상태는 표1에 나타나있다.

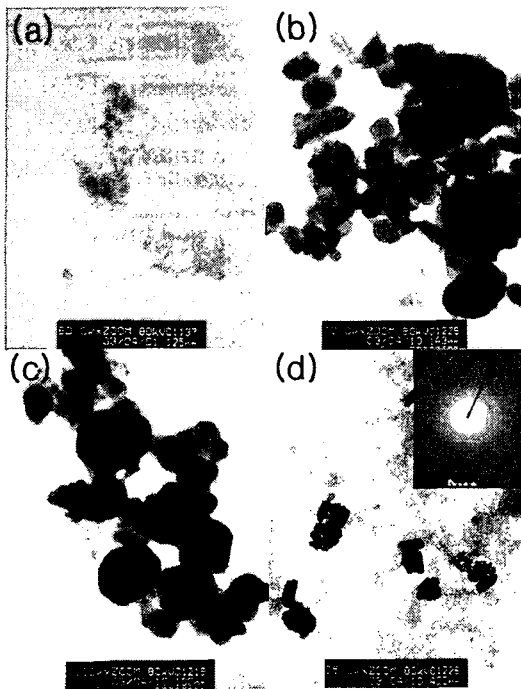


그림 3. 용매에 대한 BaTi(OR)₆ 무게비에 따른 TEM 사진. (a)5/10wt%, (b)10/10wt%, (c)20/10wt%, (d)50/10wt%.

표 1. 무게비에 따른 BTO의 결정상태와 입자크기.

Precursor/solvent weight ratio(wt%)	Crystallization (TEM)	TEM (nm)
5/100	Amorphous	·
10/100	Amorphous	·
15/100	Amorphous	·
20/100	Amorphous	·
50/100	Crystalline	100

4. 결론

Ba metal과 titanium isopropoxide를 출발 물질로 BaTi(OR)₆를 합성하여 precursor로 사용하였다. 그리고 용매로 무수 톨루엔을 사용하여 250°C에서 20시간 solvothermal 방법으로 BTO 나노 입자를 합성하였다. 그 결과, 무게비가 5/100wt%인 경우에는 용매에 대해 precursor의 양이 너무 작아 BTO의 입자 형성이 전혀 보이지 않았고 10/100과 20/100wt%인 경우에는 BTO의 상변화가 일어나기

시작하여 각진 상태의 입자를 확인할 수 있었다. 그리고 무게비가 50/100wt%인 시료의 경우 BaTi(OR)₆가 분해되어 입자 크기가 약 100nm의 BTO 버터플라이 쌍결정을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo and T. J. Park, "Effect of molar ratio of KOH to Ti-isopropoxide on the formation", *Material Letters*, Vol. 4135, p. 1, 2002.
- [2] S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang and W. D. Samuels, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals", *J. of Crystal Growth*, Vol. 219, p. 269, 2000.
- [3] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche and B. Thierry, "Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders", *J. of the European Ceramic Society*, Vol. 19, p. 973, 1999.
- [4] K. M. Hung, W. D. Yang and C. C. Huang, "Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants", *J. of the European Ceramic Society*, Vol. 23, p. 1901, 2003.
- [5] Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar and S. B. Deshpande, "Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 71, p. 304, 2001.
- [6] J. Wang, J. Fang, S. C. Ng, L. M. Gan, C. H. Chew, X. Wang and Z. Shen, *J. of American Ceramic Society*, Vol. 82, p. 873, 1999.
- [7] W. S. Cho, *J. of Physics Chemistry Solid*, Vol. 59, p. 659, 1998.
- [8] W. J. Dawson, "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders", *J. of American Ceramic Society*, Vol. 67, p. 1673, 1988.
- [9] Y. K. Suyama and M. Nagasawa, "Synthesis of single-crystal Barium Titanium Isopropoxide Complex to From Barium Titanate", *J. of American Ceramic Society*, Vol. 2, p. 603, 1994.