Journl of the Korean Ceramic Society
Vol. 23, No. 1, 1986

$(Ba, Sr)TiO_3$ 습식 직접 합성법

이경희 · 이병하 · 김준수
명지대학교 공과대학 요업공학과
(1985월 11일 25 접수)

A Study of $(Ba, Sr)TiO_3$ Synthesis by Direct Wet Process

Kyong-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Joon-Soo Kim
Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji Univ.
(Received 25 November, 1985)

ABSTRACT

This study is aimed at synthsizing high dielectric material, $(Ba, Sr)TiO_3$ through direct wet process.

Pure and ultra fine particle of $(Ba, Sr)TiO_3$ Powder was synthesized from $BaCl_2$, $SrCl_2$ and $TiCl_4$ aqeous solution at KOH Solution in the N_2 gas atmosphere.

$BaCl_2$, $SrCl_2$ and $TiCl_4$ were Mixed with the mole ratio of 1 : 9 : 10, 3 : 7 : 10, 5 : 5 : 10, 7 : 3 : 10, 9 : 1 : 10 and sythesized at 40°C~90°C for 10min~15hrs.

The particle size, particle shape, crystallinity and synthesis condition of $(Ba, Sr)TiO_3$ powder with the variation of temperature and reaction time in the aqueous solution studied by the exprimental instruments of DTA, TGA, X-ray diffratometer, SEM.

1. 서 론

Ceramics Capacitor 재료는 perovskite 결정 화합물이 주축을 이루고 있는데, 이중 고유전을 Capacitor, transducer, thermistor 등에 널리 이용되고 있는 $(Ba, Sr)TiO_3$를 대상으로 하여 그 합성방법을 연구 하고자 하였다.

$BaTiO_3$와 $SrTiO_3$는 전형적인 perovskite구조를 가지는 물질로서 결정구조가 같고 Ba^{2+} 이온과 Sr^{2+} 이온의 이온반경이 1.34Å, 1.12Å으로서 이온반경의 차이가 15%이내 이며, 모든 전하가 전기적 중성을 유지한다. 따라서 전 조성범위에서 Ba^{2+} 이온과 Sr^{2+} 이온은 이온곡산에 의하고 완전고용체를 형성 할 수 있다[1),2),3)].

지금까지 알려진 $(Ba, Sr)TiO_3$의 합성법으로는 분말혼합체를 사용한 고상반응법이 있는데 이 방법은 1300°C 이상의 고온이 필요하며 입경제어가 어렵다.

따라서 본 실험에서 습식 직접 합성법으로 상온에서 90°C의 온도범위에서 $BaTiO_3$[4)]와 $SrTiO_3$[5),6)]를 수율좋게 합성하는데 성공한 것을 기초로 하여서 미립이며 입경제어가 용이한 $(Ba, Sr)TiO_3$ 분말의 재현성있는 합성법을 개발하고자 하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 $BaCl_2$, $SrCl_2$ 및 $TiCl_4$ 수용액을 사용하였으며 침전제로는 KOH 수용액을 사용하였다. $BaCl_2$는 Junsei Chemical Co.의 특급시약 $SrCl_2$는 Merck Co.의 특급시약 $TiCl_4$는 Kanto Co.의 특급시약을 그리고 KOH는 Tokyo Ohka Kogyo Co.의 특급시약을 사용하였다.

$(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 합성은 Table 1과 같은 조건으로 행하였다. 먼저 일정량의 KOH를 삼구플라스크에 넣고 질소가스 분위기에서 일정온도로 유지한 후 일정량의 $TiCl_4$와 $BaCl_2$, $SrCl_2$ 수용액을 넣어 합성하였다. 일정

Table 1. Condition of $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ Synthesis.

Temp.	Ba : Sr mol ratio	Reaction Time																
90°C	$(Ba_{x}Sr_{1-x})TiO_3$	10m.	30m	1h	2h.													
80°C	$(Ba_{x}Sr_{1-x})TiO_3$	10m.	30m.	1h	2h.	3h.	4h.											
60°C	$(Ba_{x}Sr_{1-x})TiO_3$	10m.	30m.	1h.	2h.	3h.	4h.	5h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	11h.	12h.	13h.	14h.	15h.
40°C	$(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$	10m.	30m.	1h.	2h.	3h.	4h.	4h.	6h.	7h.	8h.	9h.	10h.	11h.	12h.	13h.	14h.	15h

* X=0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1

온도에서 일정시간 합성한 침전물을 뜨거운 증류수로 염소이온이 검출되지 않을때 까지 여과 수세한 후 진공건조를 시켜 DT, TG 분석, X선 회절분석, SEM 관찰을 행하였다.

합성된 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ 미분말의 소결성을 측정하기 위하여 합성시료에 2 wt%의 PVA를 넣고 혼합 건조하여 60mesh 하로 조립화 하였다. 이 분말을 200kg/cm^{2}의 압력으로 직경 15mm 두께 1.5mm의 원판형시편을 1차 성형하고 이를 다시 Isostatic press를 사용하여 500kg/cm^{2}의 압력으로 2차 성형하였다. 이와 같이 성형된 시편을 건조기에서 완전 건조시킨후 Siliconit 전기로에 넣어 350°C/h의 승온속도로 1150°C~1240°C까지 승온시켜 1150°C, 1180°C. 1210°C 및 1240°C에서 각각 2시간 유지한 후 로내에서 자연냉각하였다. 이 소결시편을 사용하여 겉보기 밀도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DT. TG 분석

Fig. 1은 KOH 수용액에 일정량의 $TiCl_4$와 $BaCl_2$, $SrCl_2$수용액을 넣어 상온에서 10분간 합성한 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ gel에 대한 DT, TG 분석 결과이다. 그림으로부터 100°C 부근에서 흡열 peak는 흡착수탈수에 의한 peak이며 750°C 부근의 발열 peak는 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$의 결정성 peak이다.

Fig. 2는 X선 회절분석 및 yield check로서 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$의 합성이 완료된, 80°C에서 4시간 합성하여 얻은 시료에 대한 DT, TG 분석 결과이다.

그 결과 100°C 부근에서 흡착수 탈수에 의한 peak만이 존재하였고 그외의 peak는 존재하지 않았다. 따라서 Ba : Sr mole 비에 관계없이 합성물내에서는 미반응물질이 존재하지 않음을 알 수 있었다.

3.2 X선 회절분석

Fig. 3, Fig 4, Fig 5, Fig. 6은 $TiCl_4$, $BaCl_2$, $SrCl_2$수용액을 사용하여 CO_2 gas 차단하에서 Table 1의 조건으로 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$을 합성하였을 경우 합성한 분말에 대한 X선 회절분석 결과이다.

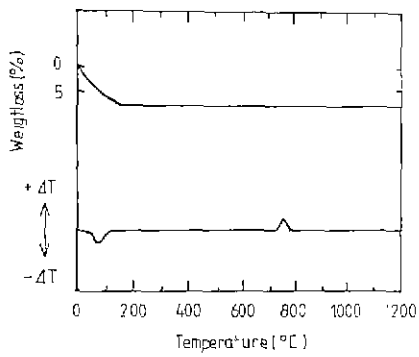


Fig. 1. DT, TG curves of $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis at room temperature for 10min.

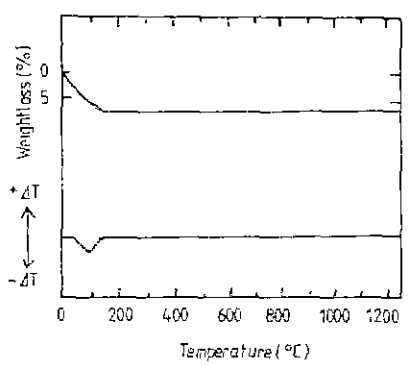


Fig. 2. DT, TG curves of $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis at 80°C for 4 hrs.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 90°C 및 80°C에서 일정시간(10분~4시간)동안 합성한 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$의 X선 회절분석 결과이다. 그림에서 나타난바와 같이 반응

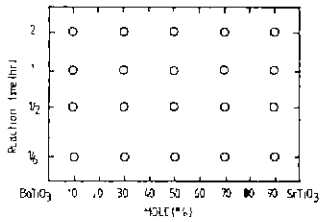


Fig. 3. $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis condition at 90°C
O=(Ba, Sr)TiO_3

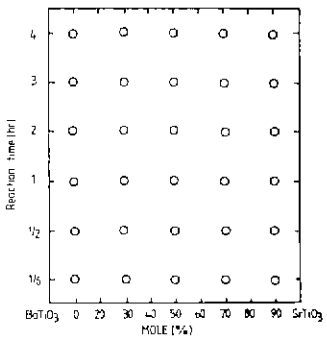


Fig. 4. $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis condition at 80°C
O=(Ba, Sr)TiO_3

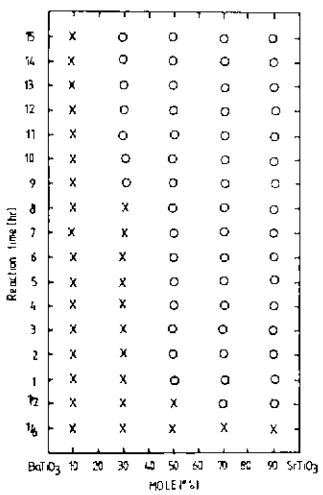


Fig. 5. $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis condition at 60°C
O=(Ba, Sr)TiO_3

시간과 Ba : Sr의 mole비에 관계없이 전 실험영역에서 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$가 합성됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 60°C에서 일정시간(10분~15시간)동안 합

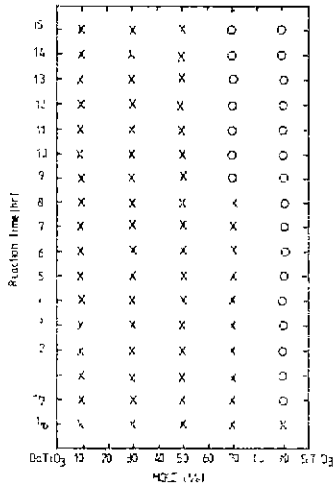


Fig. 6. $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis condition at 40°C
O=(Ba, Sr)TiO_3

성한 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$분말의 X선 회절분석 결과로서 Ba : Sr의 mole비가 1 : 9, 3 : 7인 경우에는 30분부터 5 : 5인 경우는 1시간부터 그리고 7 : 3인 경우는 9시간부터 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$가 합성되었으며, 9 : 1인 경우는 10분부터 15시간까지 행한 실험조건 내에서는 $(Ba_{0.9}Sr_{01})TiO_3$가 합성되지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 40°C에서 일정시간(10분~15시간)동아 합

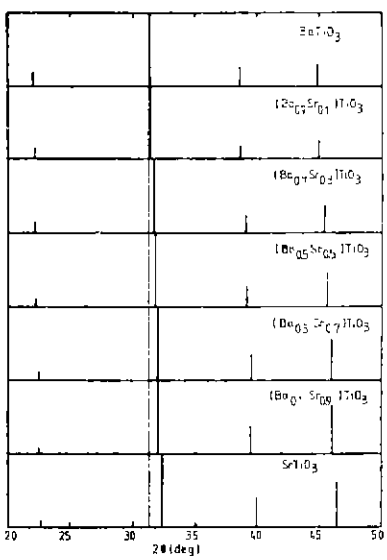


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of synthesised $(Ba_x, Sr_{1-x})TiO_3$ at 80°C for 4 hrs.

성한 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 분말의 X선 회절분석 결과이다. Ba : Sr의 mole비가 1 : 9인 경우는 30분부터 3 : 7인 경우는 9시간부터 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$가 합성 되었으며 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1인 경우에는 본 실험영역에서는 $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$가 합성되지 않았다.

Fig. 7은 80°C에서 4시간 합성한 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 분말의 Ba : Sr mole비 변화에 따른 X선 회절분석 결과이다. 그림에서 나타난 $BaTiO_3$와 $SrTiO_3$의 X선 회절분석도는 본 습식 직접 합성법으로 합성한 시료에 대한 분석결과이다. 일정온도에서 Sr 양의 증가에 따른 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 고용체 peak는 $BaTiO_3$ peak에서 $SrTiO_3$ peak 쪽으로 이동됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 Sr 양의 증가에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서 (211)면을 선택한 이유는 $BaTiO_3$와 $SrTO_3$사이의 $\Delta 2\theta$의 값이 1.5°로 분리가 분명하고 $BaTiO_3$의 구조상 나타나는 잔 peak가 적어

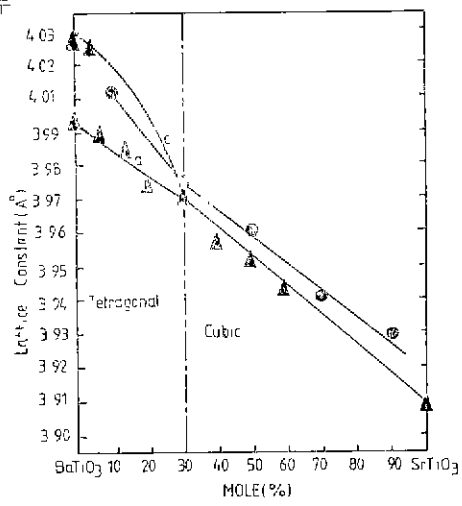
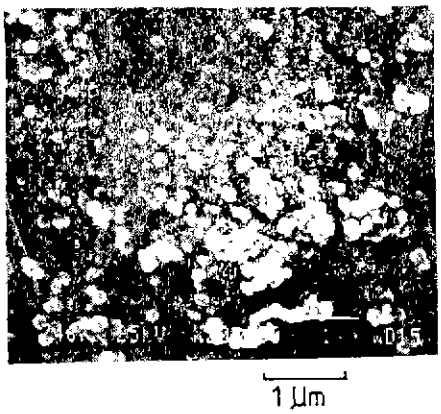
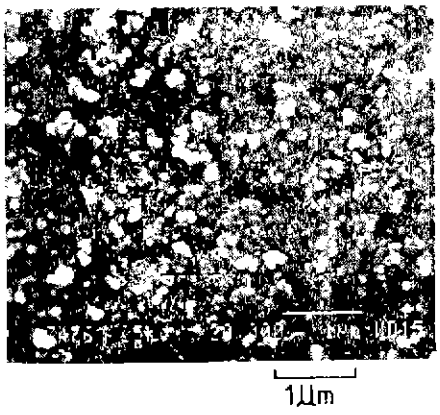


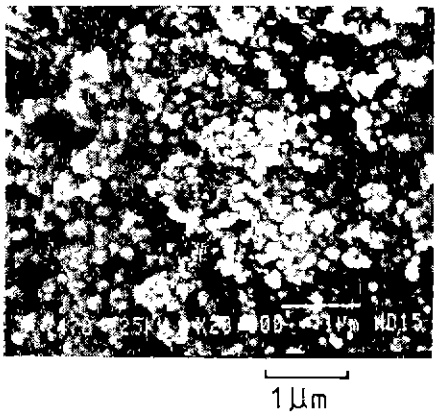
Fig 8. Change of (211) space lattice constant for $(Ba_x\ Sr_{1-x})TiO_3$ synthesis at 80°C for 4 hrs ▲. by MALCOM McQUARRIE



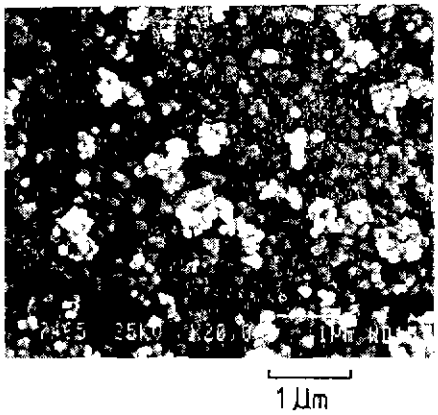
a) $(Ba_{0.7}\ Sr_{0.3})TiO_3$



b) $(Ba_{0.5}\ Sr_{0.5})TiO_3$

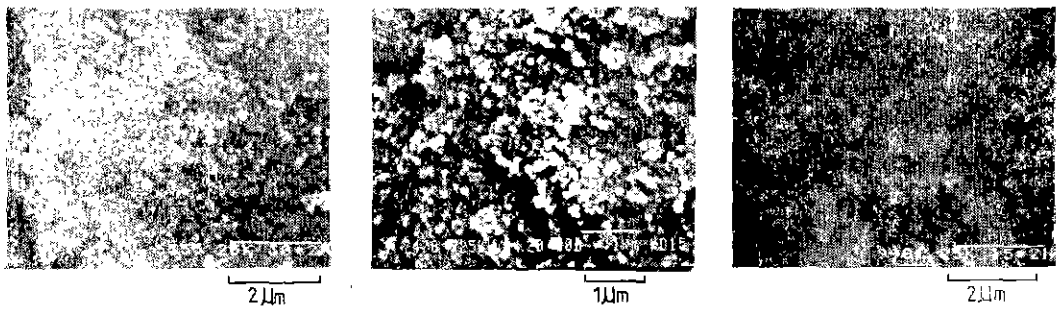


c) $(Ba_{0.3}\ Sr_{0.7})TiO_3$



d) $(Ba_{0.1}\ Sr_{0.9})TiO_3$

Fig. 9. SEM microphtographs of $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ powders prepared at 80°C.



a) at 60°C for 15hrs b) at 80°C for 4hrs c) at 90°C for 2hrs

Fig. 10. SEM microphtographs of $(Ba_{0.3}\ S_{0.7})TiO_3$ at various working temperature and time

$(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$의 반응을 잘 관찰할 수 있기 때문에 (211)면을 선택하였다[3]. 그 결과 Sr 양이 증가함에 따라 격자상수가 감소함을 알 수 있다. Malcom Mcquarrie에 의하면 $SrTiO_3$의 함량이 30%이상 일때는 Tetragonal에서 Cubic으로 되어 $SrTiO_3$ 함량이 30%일때 변곡점이 생기는 것으로 보고되고 있다[7].

본 연구 결과도 격자상수의 감소경향이나 tetragonal에서 Cubic으로의 변곡점이 Malcom Mcquarrie의 결과와 같일치함을 알 수 있다.

3.3 SEM 관찰

Fig. 9는 80°C에서 4시간 동안 반응시켜 합성한 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$의 SEM 사진이다. 여기에서 Ba : Sr의 mole비가 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 1 . 9인 경우 Ba : Sr의 mole비에 관계없이 구형이었으며 Ba 양 증가 할수록 입경이 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 반응완료시간에서의 반응온도 변화에 따른 입경변화를 보기위해 $(Ba_{0.3}Sr_{0.7})TiO_3$을 택하여 90°C에서 2시간, 80°C에서 4시간, 60°C에서 15시간 합성한 분말의 SEM 사진이다. 90°C에서 2시간 합성한 경우는 0.176μm, 80°C에서 4시간 합성한 경우는 0.112μm. 60°C에서 15시간 합성한 경우는 0.106μm이었다. 이것으로부터 일정한 mole비에서 합성한 $(Ba, Sr)TiO_2$의 평균입경은 합성온도 증가에 따라 적어짐을 알 수 있다.

3.4 겉보기 밀도

Fig. 11은 90°C에서 2시간 동안 합성한 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 시료를 사용하여 만든 시편을 1150°C~1240°C에서 각각 2시간 동안 열처리한 후 Ba : Sr mole비 변화에 따른 겉보기 밀도변화를 나타낸 것이다. $BaTiO_3$의 이론밀도는 5.9이고 $SrTiO_3$의 이론밀도는 5.1169로 보고 되어져 있다. 본 실험결과에서는 $BaTiO_3$에 Sr 양이 증가할수록 밀도가 감소되는 경향을 보이고 있

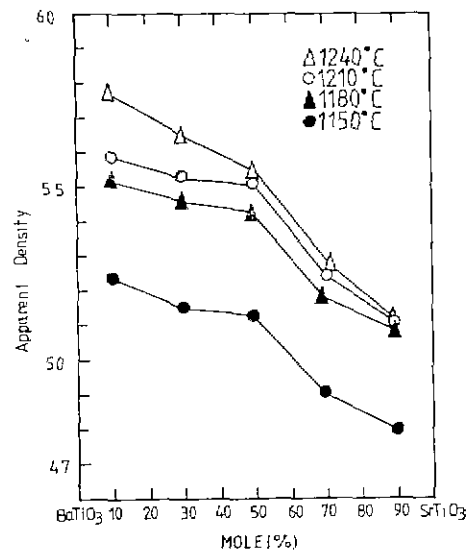


Fig. 11. The apparent density of $(Ba, Sr_{1-x})TiO_3$ at various sintering temperature.

으며 1240°C에서 소성한 시편의 경우 Ba : Sr mole비에 관계없이 이론밀도의 90% 이상을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 본 합성법으로 합성한 분말은 고상반응법으로 합성한 분말보다 이소결성 분말임을 알 수 있다.

4. 결 론

습식 직접 합성법을 써서 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$를 합성할 경우

1) 90°와 80°C의 경우는 Ba : Sr의 mole비에 관계없이 10분부터 $(Ba, Sr)TiO_3$가 합성되었으며

2) 60°C의 경우는 Ba : Sr의 mole비가 1 : 9, 3 : 7일때는 30분, 5 : 5일때는 1시간, 7 : 3일때는 9시간

부터 (Ba, Sr)TiO_3가 합성되었다. 그러나 9 : 1일때는 본 실험 영역내에서는 (Ba, Sr)TiO_3가 합성되지 않았다.

3) 40°C의 경우는 Ba : Sr의 mole비가 1 : 9일때는 30분, 3 : 7일때는 9시간부터 (Ba. Sr)TiO_3가 합성되었으며 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1일때는 본 실험 영역내에서는 (Ba, Sr)TiO_3가 합성되지 않았다.

Reference

1) J. A. Basmajian and R. C. DeVries, "Phase Equilibria in the System $BaTiO_3$-$SrTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(11). 373~376 (1957).
2) G. Durst, M. Grotenhuis and A. G. Barkow, "Solid Solubility of Barium, Strontium and Calcium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(4), 133-139 (1950).
3) Shoichiro Nomura, "Solid State Relation between Barium Titanate and Strontium Titanate", *J. Phys. Soc. Japan* **11**(9), 924-929 (1956).
4) 이경희, 이병하, 이희승, "$BaTiO_3$의 습식 직접 합성법(I)" 한국요업학회지 **21**(4), 63-66 (1984).
5) 이종근, 이경희, 이병하, "$SrTiO_3$의 습식합성법", 한국요업학회지 **21**(2), 165-173 (1984).
6) 이경희, 이병하, 김준수, "$SrTiO_3$ 습식직접합성법" 한국요업학회지 **22**(1), 19-23 (1985).
7) Malcom McQuarrie, "Structural Behavior in the System (Ba. Ca, Sr)TiO_3 and Its Relation to certain Dielectric Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(12). 444-447 (1955).