

共沈法에 의한 BaTiO₃ 粉末製造

金潤鎬 · 李 濬* · 韓一鎬*

韓國科學技術院 精密窯業材料研究室

*建國大學校 工業化學科

(1986년 2월 28일 접수)

Preparation of BaTiO₃ Powder by Coprecipitation Method

Yoon-Ho Kim, Joon Lee* and Il-Ho Han*

Fine Ceramic Materials Lab. KAIST

*Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk University

(Received February 28, 1986)

ABSTRACT

BaTiO₃ ceramics powder was prepared by coprecipitation method either in oxalic acid solution or in potassium hydroxide solution.

Thermal decomposition of coprecipitated BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O powder in oxalic acid solution was investigated by means of Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis, and X-ray Diffraction Analysis.

Low temperature decomposition of coprecipitated BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O caused narrow particle size distribution, whereas high temperature decomposition caused fairly wide particle size distribution by partial sintering.

As the reaction time increased, the average particle size of coprecipitated BaTiO₃ powder in KOH solution was increased. The most narrow particle size distribution was obtained when the coprecipitates were ripened for 4 hrs.

1. 서 론

BaTiO₃는 고유전율로 인하여 capacitor 재료로 광범위하게 사용되어 왔으며, 공업적으로 제조되고 있는 BaTiO₃는 대부분 고상반응에 의한 것이지만 액상반응에 의한 BaTiO₃ 제조법도 다양하게 연구되어 왔다. 특히 액상반응은 반응계중의 원자나 분자의 확산속도가 신속하고 전해질용액에 있어서 용해해 있는 각 이온 성분은 균일한 상으로 용액중에 존재해 있기 때문에 균질성이 우수한 이상혼합상태의 분말을 얻기 쉽다.

이와같은 액상반응에 의해 BaTiO₃를 제조하는 방법에는 metal alkoxide의 가수분해에 의한 방법^{1,2}, 수산화물을 경과하는 방법³, 분무건조에 의한 방법⁴, 용액연소에 의한 방법^{5,6} 등이 있다.

본 연구에서는 액상반응중 C₂H₂O₄ 용액을 침전제로 사용한 수산화분해법과 KOH 용액을 침전제로 사용한 습식직접합성법으로 BaTiO₃ 분말을 제조하였으며, 제조 방법 및 반응조건에 따른 원료분말의 입형과 입도변화를 측정하였다. 특히 수산화분해법에서 침전물 BaTiO₃(C₂O₄)₂·4H₂O가 열분해조건에 의해 BaTiO₃ 분말로

생성되는 과정을 TG, DTA, X선 회절분석등을 통하여 중점적으로 구명하였다.

2. 실험방법

2.1 C₂H₂O₄ 용액에 의한 BaTiO₃ 합성

실험에 사용한 시약은 BaCl₂ · 2H₂O (Kanto Chemical Co.), TiCl₄ (Wako Pure Chemical Ind.) 및 (COOH)₂ · 2H₂O (Kanto Chemical Co.)로서 모두 EP급을 사용하였다.

BaTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O 침전물 형성을 위한 장치는 Fig. 1 과 같으며 먼저 TiCl₄ 0.4549 mole (50 ml)을 ice bath 에서 냉각된 증류수 100 ml에 서서히 적하하여 TiCl₄ 수화액을 제조하였다. 한편 Ba가 0.4594 mole 이 되도록 BaCl₂ · 2H₂O 112.2480 g 을 달아 증류수에 녹인다음 위의 TiCl₄ 수화액과 혼합하고 총량이 1300 ml 의 혼합수용액이 되도록 증류수를 가하였다. 또한 침전제로서 1.0008 mole (126.1683 g)의 (COOH)₂ · 2H₂O 를 증류수에 녹인 수용액에, 위의 혼합수용액을 2시간 동안에 걸쳐 서서히 적하하여 pH1의 반응조건에서 BaTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O 침전물을 형성시켰다. 반응완결 후 AgNO₃에 의해 염소이온이 검출되지 않을때 까지 수세한 다음 여과한 침전물을 30°C에서 건조하였다. 최종적인 BaTiO₃ 분말은 건조된 침전물을 690°C 이상의 온도에서 열분해하여 생성하였다.

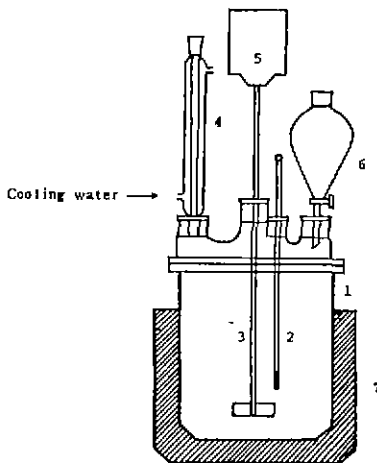


Fig. 1. Schematic diagram of coprecipitating apparatus by using oxalic acid.

- | | |
|-----------------------------|----------------------|
| 1. Reaction vessel | 5. Rotary motor |
| 2. Thermometer | 6. Separatory funnel |
| 3. Stirrer | 7. Heating mantle |
| 4. Water - cooled condenser | |

2.2 KOH-용액에 의한 BaTiO₃ 합성

실험에 사용한 시약은 앞에서 사용한 BaCl₂ · 2H₂O 와 TiCl₄, 그리고 KOH로서 모두 EP급을 사용하였다.

BaTiO₃ 합성을 위한 장치는 Fig. 2 와 같으며 0.2274 mole (25ml)의 TiCl₄와 0.2274 mole (55.5561g)의 BaCl₂ 혼합수용액을 magnetic stirrer로 교반되고 있는 침전제 KOH-용액에 반응시켰다. 이때 Ba 성분은 공기중의 CO₂와 반응하여 BaCO₃를 용이하게 형성하므로 공기와의 접촉을 막기위해 질소가스 분위기에서 행하였으며 반응온도는 80°C, 반응용액의 pH는 13 이상을 유지하였다. 반응이 완결된 침전물은 AgNO₃에 의해 염소이온이 검출되지 않을때 까지 수세한 후, 여과하여 110°C에서 건조하였다.

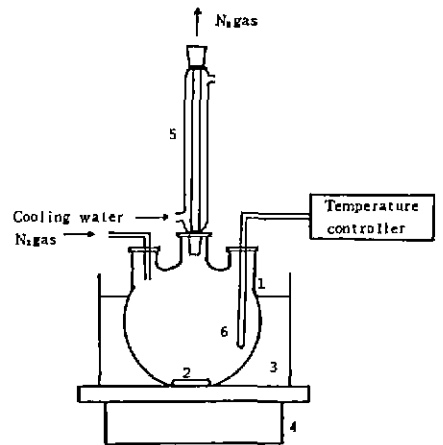


Fig. 2. Schematic diagram of coprecipitating apparatus by using KOH.

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1. Reaction vessel | 4. Magnetic hot stirrer |
| 2. Magnetic spin bar | 5. Water-cooled condenser |
| 3. Water bath | 6. Thermocouple |

2.3 물성측정

1) X선 회절분석

제조된 분말시료는 X-ray diffractometer (Shimadzu, Model VD-1A)로 CuK α 선(Ni filter 사용: 20KV 20 mA)을 이용하여 X선 회절분석을 하였다.

2) DTA 및 TG

Tokyo Ind. 의 Gravitronic III를 사용하여 열분석을 하였으며 공기분위기에서 승온속도 10°C/min 로, 상온 ~ 1,000°C의 온도범위에서 행하였다.

3) 입도분석

BaTiO₃ 시료분말의 입도분석은 Sedigraph 5000 ET (Micromeritics Instrument Corp.)에서 하였으며 분산제로 calgon 0.2% 용액을 사용하였다. 또한 시료분말의

입도 및 입형을 보기위해 시료의 표면을 백금으로 진공증착 후 SEM(ETEC Co. Autoscan 149-10) 관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 C₂H₂O₄ 용액에 의한 BaTiO₃ 합성

BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 침전분말을 제조하기 위해 반응시키는 TiCl₄:BaCl₂:C₂H₂O₄의 몰비를 1:1.01:1.1로 조절하였을때 최종생성물인 BaTiO₃ 분말중의 Ba/Ti의 몰비가 1이 되었음을 확인하고 이 비율로 실험하였다. 이와같이 TiCl₄와 반응시킨 BaCl₂ 및 C₂H₂O₄의 과잉량은 반응 중 부분적으로 가수분해되는 불용성의 Ti 성분형성을 극소화 하게되는 것으로 알려져 있다²⁾

BaCl₂와 TiCl₄ 혼합수용액을 80°C의 반응온도에서 침전제인 oxalic acid에 서서히 적하시키면 Fig. 3(a)에서 볼수 있는것과 같이 입경 10~20μm 정도의 비교적 균일한 판형태의 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 침전물을 형성하였으며 이로보아 침전물은 대단히 높은 응집경향을 지니고 있음을 볼수 있다. 이러한 현상에 대해 Mizutani는³⁾ 반응시 액중에 분산되고 있는 계가 열역학적으로 불안정하여 미립자는 응집하며 비표면적을 감소하려 한다는 설명을 하고 있다. 이와같이 생성된 침전물의 형태는 반응제에서 불순물의 흡착을 최대한 배제시켜 고순도 원료분말을 제조하는데 큰 잇점이 되고있다. 그러나 BaCl₂와 TiCl₄의 혼합수용액을 80°C

의 반응온도에서 침전제인 oxalic acid에 동시반응시킬 경우 Fig. 3 (b)에서와 같이 불균일하고 침상형태인 수 μm 크기의 판편을 형성하였다. 이는 일반적으로 요구되는 원료분말의 특성에 대해 불리한 분말형태임을 알 수 있다.

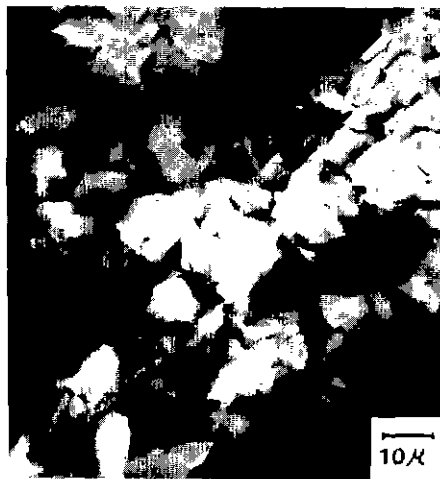
침전물로 생성된 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O는 열분해과정에 의해 고순도이며 화학양론적인 BaTiO₃가 생성되며 이 BaTiO₃ 분말은 열분해시간, 온도, 분위기 등에 의해 입도와 반응성에 영향을 받게 된다. Fig.4의 DTA, TG 분석, Table 1의 분해생성물, 중량감소율 및 Fig. 5의 X선 회절분석에 의한 결정상변화를 살펴보면 다음과 같다.

1) 30~250°C: Fig.4에서 TG, DTA곡선은 4 mole H₂O의 3단계 결정수 탈리과정을 나타내며 처음의 탈리과정에서는 TG곡선의 변화량에 의해 2 mole의 결정수가 분해된 것으로 추정된다. 한편 250°C에서 X선 회절선은 상온에서의 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 피크보다 그 강도가 약화된 것으로 보아 4 mole의 결정수 탈리에 의해 그 결정성이 저하된 것으로 나타났다.

2) 250~360°C: 360°C에서 강한 발열반응을 나타내었으며, 이 과정에서 발생하는 CO₂ 및 CO가스 생성순서에 관해서는 각 연구자들의 의견에 차이가 있다. Swilian⁴⁾에 의하면 330°C에서 CO₂의 분해가 시작되며 CO₂ 분해직후, 시료분말의 결정은 가스의 급격한 방출에 기인해서 결정내에 과다한 균열현상을 나타낸다고 하였다. Gallagher와 Schrey⁵⁾는 300~320°C



(a)



(b)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O powder prepared at 80°C by coprecipitation method in C₂H₂O₄ solution.

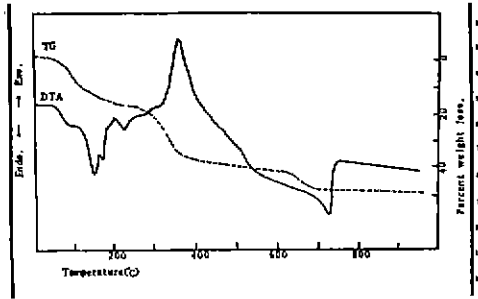


Fig. 4. TG and DTA curves of coprecipitated powder in oxalic acid.

Table 1. Weight Losses on Heating $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ Precipitates Assumption of Evolved Compounds.

Temperature (°C)	Assumed material lost	Weight loss (%)	
		Obs.	Calc.
30-250	$-4H_2O$	18.09	16.03
250-360	$-2CO_2$	36.19	35.62
360-600	$-CO$	41.90	41.86
600-690	$-CO$	48.09	48.09

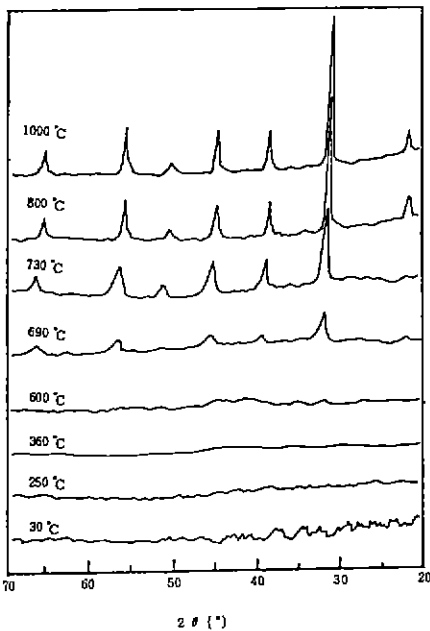


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ powder with calcination at various temperatures.

에서 약간의 흡열반응이 발생하며, 330~380°C 에서 높은 발열반응을 나타내고 발열피크는 CO_2 와 CO 의 손실점사이에서 발생한다고 하였다. 그 원인에 대해서는 시료의 표면, 기공 및 공극 (interstice)에 있어서 CO_2 에 대한 CO 의 높은 발열산화에 의한 것으로 설명하였다.

Fig. 4의 TG곡선에 의하면 250~360°C 사이에 2몰의 CO_2 가 방출되며 CO_2 분해가 완결되는 직후에 1몰의 CO 가 방출되는 것을 볼 수 있다. 360°C에서 열분해시킨 생성물의 X선 회절분석 결과는 일반적인 금속염침전물의 열분해 과정과 같이 결정상이 무정형상태로 존재함을 나타내었다.

3) 360~690°C : TG곡선에 기초를 둔 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 의 분해는 360~600°C에서 1 mole의 CO 가, 600~690°C에서 나머지 1 mole의 CO 가 방출되어 690°C에서 열분해가 완결되는 것으로 나타났다. 그러나 690°C이후에도 대단히 미소한 증량감소를 나타내며 730°C에 마지막 흡열피크가 존재하였다. 이는 250°C 이후 CO_2 와 CO 의 분해시, 미미한 양이 미분해 상태로 남아있다가 690°C 이상의 온도에서 방출되는 것으로 추정된다. 690°C의 X선 회절곡선에서 $BaTiO_3$ 결정구조를 나타내는 피크가 나타나기 시작하였으며 730°C 이후에는 피크의 강도가 높아져 생성된 $BaTiO_3$ 분말의 결정성이 향상되고 있음을 볼수있다.

이와같은 분석결과에 의해 다음과 같은 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 의 열분해과정을 추정하였다.

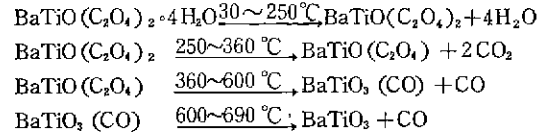


Fig. 6에는 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 가 690°C에서 열분해하여 생성된 $BaTiO_3$ 분말의 SEM사진을 나타내었다. 시료분말의 입경은 0.2 μm 정도로 비교적 균일하였고 비표면적은 2.47 m^2/g 이었으며 입형은 구형에 가까웠다. Fig. 7에는 각 분해온도에서 생성된 $BaTiO_3$ 분말의 입도변화를 나타내었는데, 690°C에서는 입도분포가 좁고 그 이상의 온도에서는 입도분포가 넓게 변화하였다. 이는 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 가 고온에서 열분해 될 경우 낮은 표면에너지를 지닌 넓은 입도분포의 $BaTiO_3$ 분말이 생성됨에 따르는 것으로 알려져 있다. Fig. 8에는 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 의 열분해온도와 그 온도에서 생성된 $BaTiO_3$ 분말을 10,000 psi의 압력으로 프레스하였을때 얻어진 성형밀도와 $BaTiO_3$ 의 이론밀도와의 비로서 구한 상대밀도를 나타내었다.

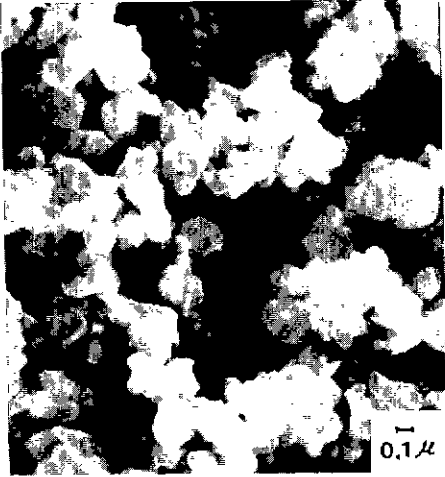


Fig. 6. Scanning electron micrograph of BaTiO₃ powder prepared in oxalic acid.

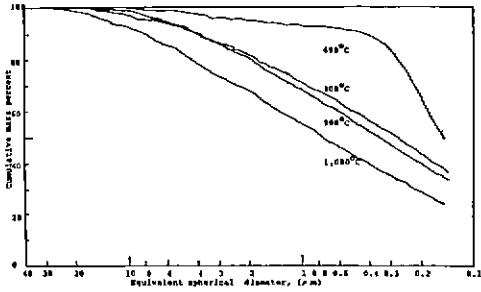


Fig. 7. Particle size distribution of BaTiO₃ powder with calcination at various temperature.

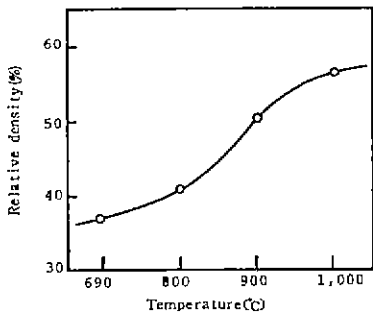


Fig. 8. Variation of relative density with calcination temperature.

1,000°C에서의 상대밀도는 57%에 이르는데 이는 Swilian과 Gadalla¹⁾가 나타낸 값과 근사하다. 여기서 열분해온도가 증가하게 되면 BaTiO₃ 분말의 상대밀도가 증가한다. 이것은 저온에서 분해생성한 BaTiO₃ 분말에

수산염결정의 골격이 남아있으므로¹⁰⁾ 그 골격 속에 응집체를 형성해서 성형밀도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

3.2 KOH용액에 의한 BaTiO₃ 합성

BaCl₂와 TiCl₄의 혼합수용액을 반응조에서 80°C로 가열되고 있는 KOH 용액에 첨가하면 40~50°C로 냉각되고 다소 응집된 상태의 백색침전물이 형성되었다. 반응온도가 70°C에 도달하면 침전용액의 유동성이 증가하기 시작하였으며 이후 온도를 80°C로 하여 각 반응시간별로 속성시켰다. 이와같이 80°C에서 반응된 침전물의 반응시간에 따른 입도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 평균입경이 증가하였고 4시간 반응시켰을때 입도분포가 좁게 되어 있음을 볼 수 있다. 이때 생성된 BaTiO₃ 분말은 Fig. 10의 SEM사진으로 부터 입형이 구형에 가까운 것을 볼

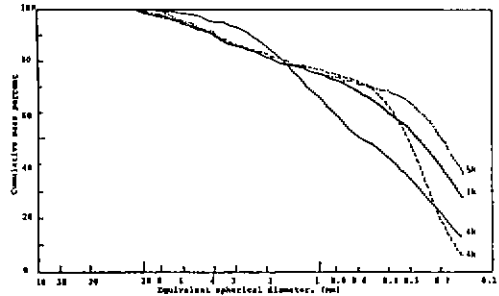


Fig. 9. Particle size distribution of BaTiO₃ powder as a function of various reaction time.

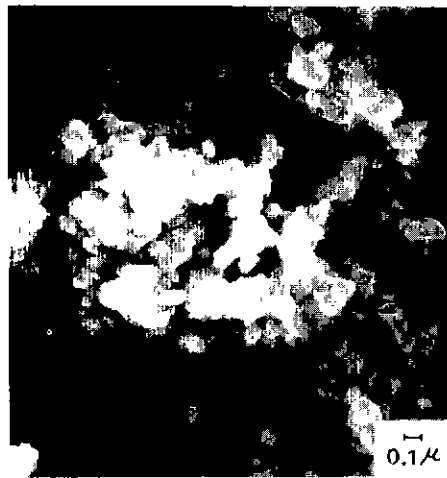


Fig. 10. Scanning electron micrograph of BaTiO₃ powder prepared in KOH.

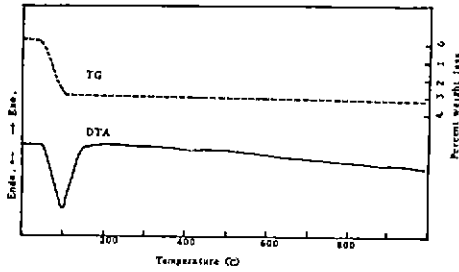
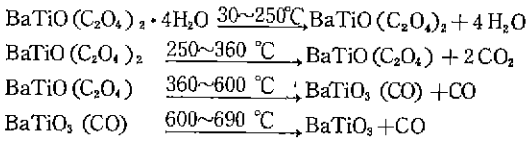


Fig.11. TG and DTA curves of BaTiO₃ powder prepared in KOH solution.

수 있다. Fig. 11의 DTA 및 TG 분석결과로부터 알 수 있듯이 100°C에서 흡착수의 증발에 의한 흡열피크만이 발생하였으며 그 이후 증량감소는 없었다. 따라서 100°C 이후에는 BaTiO₃만이 존재하며 그밖에 다른 미반응물질은 존재하지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) C₂H₂O₄ 용액을 침전제로한 공침법에 의하여 공침석출물인 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O를 제조하고 열분해 조건을 추적하였던 바 열분해가 다음과 같이 일어남을 알 수 있었다.



2) BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O의 열분해 후, 생성된 BaTiO₃ 분말의 평균입도는 온도상승에 따라 증가하였으며 690°C에서는 입도분포가 좁고 800°C부터는 입도분포가 넓게 되었다.

3) KOH용액에서 제조한 BaTiO₃ 분말은 80°C에서 반응시간이 증가함에 따라 평균입도가 증가하였으며 반응시간이 4시간일 때 입도분포가 가장 좁게 나타났다.

Reference

- 1) K. Kiss, et al., "Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size: I. Synthesis of Titanate Powders of Ultrafine Particle Size", *J. Am. Ceram. Soc.*, **4** (6), 201 (1966)
- 2) 尾崎義治, "超微粒子化技術", *エレクトロニクセラミックス*, 春號, **61**, (1982)
- 3) W.S.Clabaugh, et al., "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity", *J. Research N. B. S.*, **56**(5), 289 (1956)
- 4) M. J. Mulder, "Preparation of BaTiO₃ and Other Ceramic Powders by Coprecipitation of Citrate in Alcohol", *J. Am. Ceram. Bull.*, **49** (11), 990 (1970)
- 5) S. Divita and R. Fisher, "Method of Producing Barium Titanate", U. S. Patent 2,985,506(1957)
- 6) 佐久木宏, "エレクトロセラミック用粉末の化學的合成", *セラミックス*, **5** (11), 68 (1970)
- 7) 水谷惟恭, "セラミックス製造プロセス, II. 粉末調製", *セラミックス*, **16** (5), 394 (1981)
- 8) M. N. Swilian and A. M. Gadalla, "Decomposition of Barium Titanyl Oxalate and Assessment of Barium Titanate Produced at Various Temperature", *J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 159 (1975)
- 9) P. K. Gallagher and F. Schrey, "Thermal Decomposition of Some Substitute Barium Titanyl Oxalates and Its Effect on the Semiconducting Properties of the Doped Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (12), 567 (1963)
- 10) 久高克也, "高純度チタン酸バリウムの合成原料", *エレクトロニクセラミックス*, 夏號, **57**, (1982)