

BaTiO₃ 습식직접합성 반응기구에 관한 연구

이경희 · 이병하 · 김대웅*

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

*고려화학(주) 중앙연구소

(1989년 5월 19일 접수)

Reaction Mechanism on the Synthesis of BaTiO₃ by Direct Wet Process

Kyong-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Dae-Woong Kim *

Dept. of Inorganic Material Eng. Myong Ji University

*Central Research Institute of Korea Chemical Company Ltd.

(Received May 19, 1989)

요 약

TiCl₄와 BaCl₂수용액을 KOH 수용액으로 pH를 조절하여 결정성 BaTiO₃을 합성하는 습식직접 합성법에 의한 BaTiO₃의 생성반응기구를 규명하고자 한다.

TiCl₄와 BaCl₂ 수용액이 KOH 수용액과 반응하는 본 반응계는 pH 5 이하에서는 metatitanic acid가 고분자화하여 Ti-gel로 존재하고 pH 5 이상에서는 과잉의 -OH⁻ 이온에 의하여 Ba-O-Ti 결합을 형성하는 비결정성 barium titanate계 물질이 생성된다.

비결정성 Ba-O-Ti의 결합은 FT-IR spectrum에 의하여 확인하였으며 결정화온도는 820°C부근이었다. -OH⁻이온농도에 의하여 반응계의 pH가 13.8 이상이 되면 고분자화 한 metatitanic acid는 단분자화 하면서 [TiO₃]⁻이온으로 해리하여 활동도가 커진 Ba⁺⁺이온과 반응하여 결정성 BaTiO₃를 생성하게 된다.

ABSTRACT

The purpose of this experiment is to elucidate the reaction mechanism concernig to the formation of crystalline BaTiO₃ synthesized by adding the pH control agent(KOH soln) in TiCl₄ and BaCl₂ solution (Wet direct synthetic method). In this experiment, it is identified that the amorphous barium-titanate having Ba-O-Ti bonding is formed above pH5 due to the -OH⁻ ion and Ti-gel is formed below pH5 due to the polymerization of metatitanic acid. The bonding of the amorphous Ba-O-Ti is identified by FT-IR spectrum and crystallization temperature is about 820°C.

If the pH of the above system according to the -OH⁻ ion concentration is above 13.8, the polymerized metatitanic acid will be depolymerized and produce [TiO₃]²⁺ion and crystalline BaTiO₃ is formed by reacting the produced [TiO₃]⁻ ion with the active Ba⁺⁺ ion.

1. 서 론

본 연구는 습식직접 합성법에 의한 BaTiO₃ 생성 반응 mechanism 을 규명하고자 한다. 일반적으로 BaCO₃와 TiO₂의 혼합물을 1,300°C 이상의 고온에서 가열하여 BaTiO₃을 합성하는 고상반응법은 BaTiO₃ 이외에 barium titanate 계의 부산물이 복합적으로 생성되므로 고순도이며 미립인 BaTiO₃ 단일물을 합성하기가 곤란하다. 그러나 출발물질로서 등 mole 의 TiCl₄와 BaCl₂의 혼합수용액에 pH 조절제로서 KOH 수용액을 사용하는 BaTiO₃의 습식직접 합성법은 100°C 이하의 낮은 온도에서도 고순도이며 미립인 결정성 BaTiO₃ 단일물을 높은 수율로 합성 할 수 있다¹⁾.

이 습식직접 합성법은 입径의 제어가 용이하며, 미세한 분말상태의 구성인 BaTiO₃를 얻을 수 있고, 최종생성물에는 BaTiO₃ 외에 barium titanate 계의 부산물이 생성되지 않는다는 장점이 있다.

그러나 이 합성법에서 BaTiO₃의 생성반응 기구는 아직까지 규명된 바 없으므로²⁾, 이의 규명을 본 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 물질

본 연구의 출발물질로는 BaCl₂와 TiCl₄ 수용액을 사용하였으며, pH 조절제로서 KOH 를 사용하였다. TiCl₄와 BaCl₂ · 2H₂O는 MERCK의 GR급 시약을 각각 1mol의 묽은 수용액으로 제조하여 합성시약으로 사용하였으며, KOH는 MERCK의 GR급 시약을 5mole 수용액으로 제조하여 반응물의 pH 조절제로 사용하였다.

2.2. 시료의 합성 및 분석

본 연구의 시료는 Fig.1 과 같은 방법으로 합성하였으며 제조장치는 Fig.2 와 같다. 자동 적정장치를 부착한 5-neck flask 에 등 mole 의 TiCl₄와 BaCl₂의 혼합 수용액을 충전하고 반응물을 50°C로 유지하면서 CO₂의 유입을 방지하기 위하여 질소를 연속적으로 주입하였다. 반응물은 3,000~4,000 rpm 으로 교반하면서 일정 pH로 유지될 때까지 KOH 수용액을 0.001 ml/sec 단위로 반복 적하하였다. 반응물의 pH가 3, 5, 7, 9, 11, 13, 13.8로 각각 안정화 되었을때의 반응중간 생성물과 13.8 이상으로 반응이 완료되었을때의 최종생성물을 분취하여 염소이온이 검출

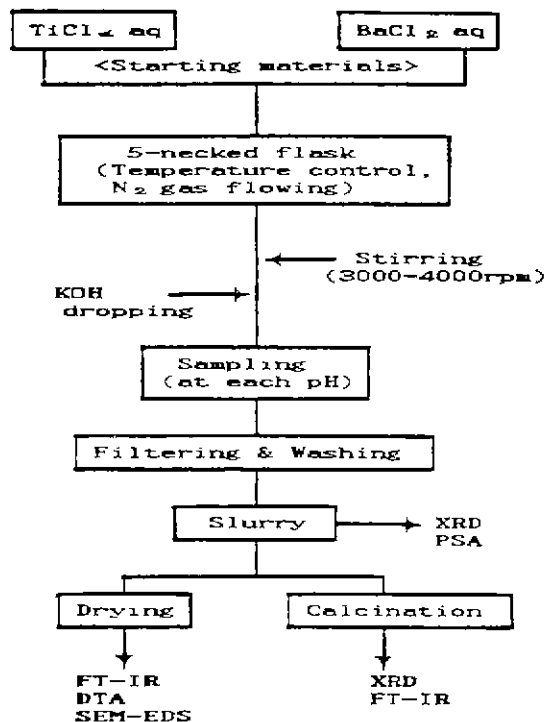
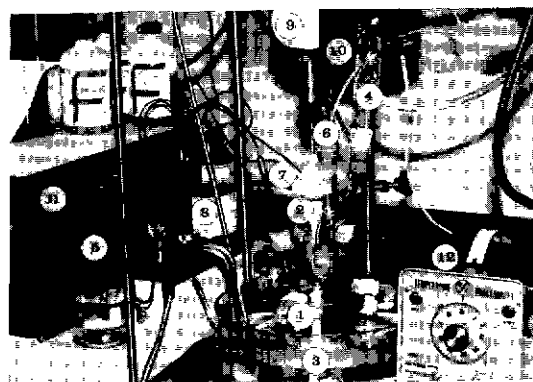


Fig.1. Schematic diagram of reaction process for BaTiO₃ synthesis



- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1. 5-neck reaction flask | 8. 5 M KOH solution |
| 2. Teflon blade | bottle |
| 3. Water bath | 9. DC stirrer |
| 4. Allihn condenser | 10. Tachometer |
| 5. ROSS combination electrode | 11. Potentiometric auto-titrator |
| 6. N ₂ gas | 12. Temperature programmer |
| 7. Dropper for 5 M KOH solution | |

Fig.2. Reaction equipments for BaTiO₃ synthesis

되지 않을때까지 수세 여과한 후, 50°C의 온도에서 진공 건조하여 본 실험의 시료로 사용하였다. 이들 각각의 pH에서 채취한 시료는 XRD, DTA, SEM, EDS 및 FT-IR 분석을 행하였으며 또한 이들 시료를 300°C부터 1,000°C까지 각 온도별로 하소한 후 XRD 및 FT-IR 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응물의 pH 변화

Fig.3은 TiCl₄와 BaCl₂ 혼합 수용액의 반응계에서의 KOH에 의한 pH 변화곡선을 나타낸 것이다. TiCl₄-BaCl₂의 혼합수용액이 KOH 수용액과의 반응시 pH 변화곡선은 HCl과 KOH와의 중화반응 곡선과 slope가 거의 일치함을 알 수 있다³⁾.

이것은 TiCl₄-BaCl₂ 혼합수용액과 KOH 수용액과의 반응계에서 pH 변화는 강산-강염기의 중화에 의한 것임을 알 수 있다.

3.2. EDS에 의한 조성분석

Fig.4는 pH3에서부터 반응이 완료되는 13.8 이상까지 각각의 pH에서 채취한 시료의 EDS에 의한 정량분석 결과로서 Fig.3의 step I 영역인 pH3에서 채취한 시료에는 titanium 이외의 원소는 전혀 없었으며 step II인 pH5에서 채취한 시료에 처음으로 barium이 존재하기 시작하였으며 그 함량은 titanium 1 mole에 대하여 0.058 mole이었다. Setp III은 소량의 KOH에 의하여 pH의 jump가 일어나는 영역으로서 pH가 상승함에 따라서 barium의 함량이 소량씩 증가하다가 pH11에서 채취한 시료에는 barium의 함량이 0.25 mole로서 titanium과

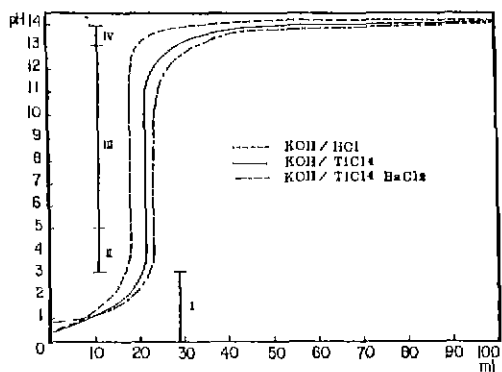


Fig.3. pH variation according to KOH-addition

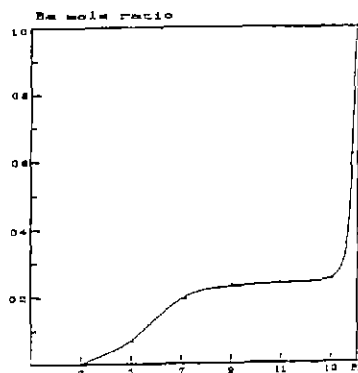


Fig.4. Ba mole ratio of each sample by EDS analysis

의 mole ratio가 1:4였으며, step IV인 pH13 이상에서는 barium의 함량이 급증하기 시작하여 pH가 13.8 이상인 최종생성물에는 barium에 대한 titanium의 mole ratio는 거의 1:1인 것을 알 수 있다

3.3. 반응중 각 pH 별 생성물의 XRD 및 FT-IR 분석결과

본 습식직접 합성법에 의한 합성 반응시 침전이 생성되는 pH3에서부터 반응이 진행중인 13.8까지 각각의 pH에서 채취한 반응중간 생성물과 반응이 완료된 13.8 이상의 pH에서 채취한 slurry상의 최종생성물에 대한 XRD patterns는 Fig.5에서 보는 바와 같이 pH3에서부터 13

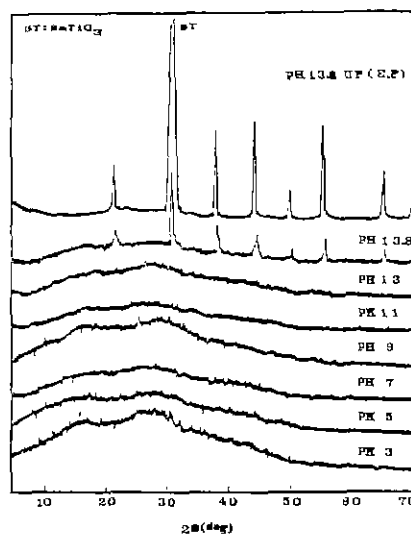


Fig.5. XRD patterns of samples with the variation of pH

까지는 비결정성이며 pH 13.8에서부터 결정성 BaTiO₃의 생성을 확인하였다.

한편 본 시료의 FT-IR에 의한 적외선 흡수 spectra는 Fig. 6과 같다.

Fig. 5의 XRD patterns에서 비정질로 확인된 pH 3에서 13까지 채취한 시료도 FT-IR spectrum에서는 화학결합을 형성하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4의 EDS 분석결과 titanium만이 존재하는 pH 3의 시료는 3,348 cm⁻¹ 부근에서 흡착수의 -OH기와 Ti-OH의 결합이, 1624 cm⁻¹에서는 Ti-OH와 Ti-O의 결합에 의한 적외선 흡수진동을 확인할 수 있다^{4,5)}. 따라서 pH 3에서 생성된 Ti-gel은 비정질로서 metatitanic acid인 H₂TiO₃의 형태로 존재함을 확인할 수 있다⁶⁾.

pH 5에서 채취한 시료는 투입된 KOH에 의한 알칼리 탈수 반응이 일어나서 3,380 cm⁻¹ 부근의 -OH기에 의한 적외선 흡수는 흡착수가 유리되어 pH 3에서보다 예리하게 나타나면서 Ba-O-Ti의 ether형 결합에 의한 적외선 흡수 진동이 1,350 cm⁻¹에서 미약하게 나타나기 시작한다^{7,8)}.

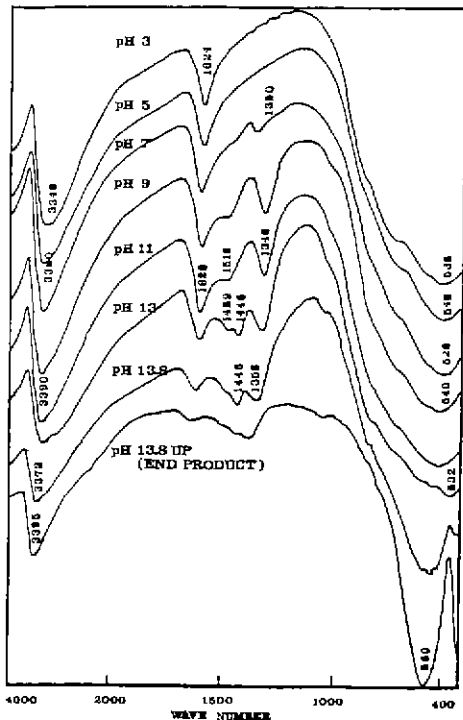


Fig. 6. FT-IR spectra of samples with the variation of pH (dried at 50°C 24 hrs)

Fig. 4의 EDS 분석결과에서 titanium 1 mole에 대하여 0.058 mole의 비율로 함유되어 있는 barium은 Ti-gel에 단순흡착이 아닌 화학결합으로서 반응계내의 -OH-에 의하여 Ti-gel인 polymetatitanic acid의 일부가 oligomer화 하게 되고 oligomer화 한 metatitanic acid는 [TiO₃]⁻이온으로 해리가 일어나서⁹⁾ Ba⁺⁺ 이온과 Ba-O-Ti 형태의 비결정성 결합을 형성하게 된다. 이 비결정성 Ba-O-Ti 결합은 시료를 온도별로 하소시킨 Fig. 7-B의 XRD patterns에서 보면 800°C에서 BaTi₅O₁₁으로 결정화하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3의 step III 영역인 pH 5에서부터 pH 13까지에서 채취한 시료는 반응계내에서 pH의 상승과 더불어 OH⁻이온의 농도가 증가함에 따라 barium의 함량이 증가하는 것은 Fig. 4의 EDS 분석결과에서도 확인되었으며, 다량의 polymetatitanic acid는 중화점인 pH 5를 지나면서 순간적으로 oligomer화 하므로 thixotropic 성을 상실하면서 oligomer화 한 일부의 metatitanic acid가 [TiO₃]⁻이온으로 해리하여 Ba⁺⁺ 이온과 Ba-O-Ti 형태의 비결정성 화학결합을 형성하여 barium titanate계 물질의 생성이 증가하게 되므로 FT-IR spectrum에서는 Ba⁺⁺ 이온이 결합한 oligomer의 형태에 따라서 1,628~1,346 cm⁻¹의 영역에서 Ba-O-Ti의 결합에 의한 적외선흡수가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5의 XRD patterns에서 결정성 BaTiO₃만이 존재하는 step IV 영역인 13.8 이상의 pH에서 생성된 최종 생성물의 FT-IR spectrum¹⁰⁾에서 보면 비결정성 Ba-O-Ti의 결합에 의한 적외선흡수 진동영역인 1,628 cm⁻¹에서 1,346 cm⁻¹까지의 흡수가 거의 소멸한 것은 반응계 내에서는 polymer나 oligomer 형태로 존재하던 metatitanic acid와 Ba⁺⁺이온과 결합하고 있던 일부 oligomer 형태의 비결정성 barium titanate 계의 물질이 파잉의 OH⁻에 의하여 단분자화 되고 metatitanic ion인 [TiO₃]⁻로 해리되면서 친화력이 커진 Ba⁺⁺ 이온과 결합하여 결정성 BaTiO₃로 격자화하므로 결정성 Ba-O-Ti의 결합에 의한 적외선 흡수진동이 560 cm⁻¹에서 강하게 나타나고 3,390 cm⁻¹ 부근에 완만하게 나타나던 Ti-O, Ti-OH의 결합에 의한 적외선 흡수대는 metatitanic acid의 polymer에 일부 흡착되어 있던 -OH기가 강한 알칼리 탈수반응에 의하여 완전히 해리되었으므로 3,395 cm⁻¹에서 Ti-O 결합에 의한 흡수진동이 예리하게 나타나게 된다¹¹⁻¹³⁾.

Fig. 7-A에서 D까지는 pH 3, 5, 7, 11에서 채취한 시료

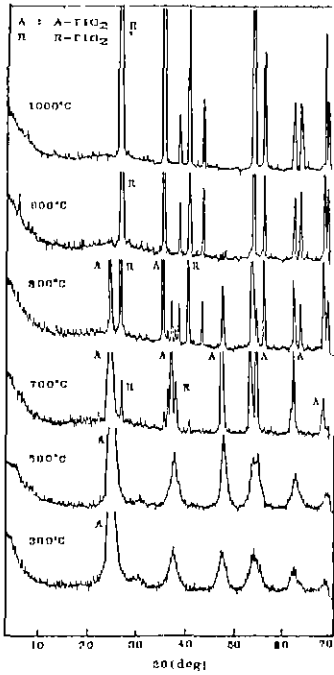


Fig.7-A. XRD patterns at pH 3 (with the variation of temperature from 300 to 1,000°C)

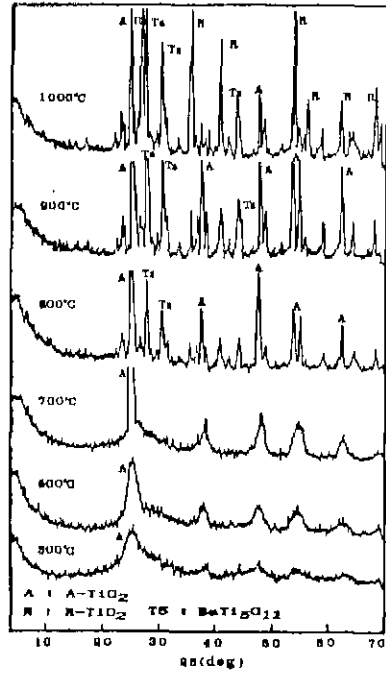


Fig.7-B. XRD patterns at pH 5 (with the variation of temperature from 300 to 1,000°C)

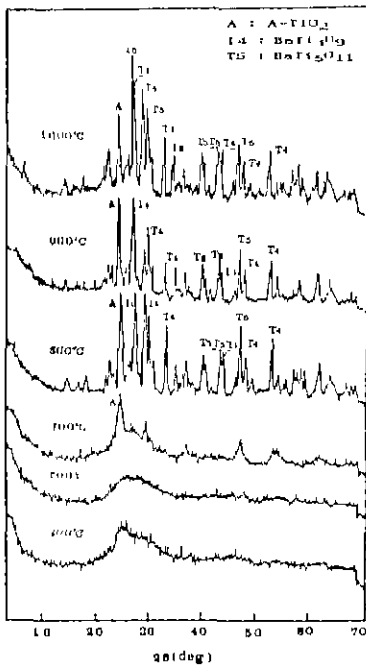


Fig.7-C. XRD patterns at pH 7 (with the variation of temperature from 300 to 1,000°C)

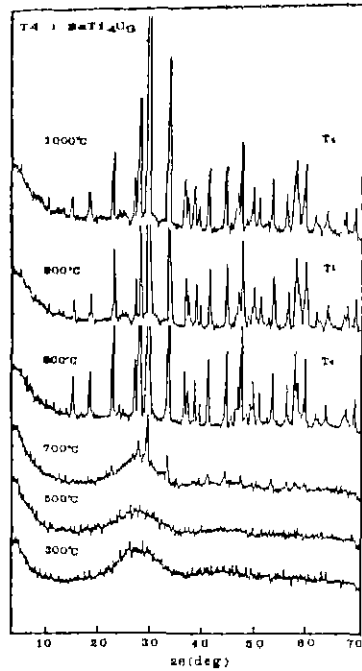


Fig.7-D. XRD patterns at pH 11 (with the variation of temperature from 300 to 1,000°C)

를 300°C에서부터 1,000°C까지 100°C 간격으로 각각의 온도에서 1시간동안 하소시킨 물질의 XRD patterns이다. Fig. 7-A는 Fig. 6의 FT-IR spectra에서 보면 metatitanic acid인 H_2TiO_3 형태로 존재하고, EDS 분석에서 titanium 이외의 원소는 존재하지 않는 pH 3에서 채취한 시료로서 비결정인 metatitanic acid가 300°C에서 anatase TiO_2 로 결정화가 시작되어 온도의 상승과 더불어 결정이 성장하다가 700°C에서 anatase의 일부는 rutile TiO_2 로 상전이가 일어나기 시작하며 900°C에서는 완전히 rutile로 결정화함을 확인 할 수 있다.

Fig. 7-B는 EDS 분석결과에서 barium이 0.058 mole 함유되어 있으며 Fig. 6의 FT-IR spectra에서 비결정성 Ba-O-Ti 결합이 확인된 pH 5에서 채취한 시료로서 polymetitanic acid로 있던 Ti-gel은 300°C에서 anatase로 결정화가 시작되어 700°C까지 결정이 성장한다. 800°C에서는 barium과 비결정성 Ba-O-Ti의 화학결합을 하고있던 oligomer화한 metatitanate가 $BaTi_5O_{11}$ 의 결정으로 상전이가 시작되면서 성장하고 1,000°C에서 anatase의 일부는 rutile로 상전하여 공존한다.

Fig 7-C는 EDS 분석결과에서 barium이 0.2 mole 함유되어 있는 pH 7에서 채취한 시료로서 barium과 결합하지 않은 polymetitanic acid로 존재하던 Ti-gel이 비결정로 존재하다가 700°C에서 anatase TiO_2 로 결정화가 일어나고 온도가 상승함에 따라 결정은 성장하지만 1,000°C에서도 rutile로 상전이가 되지않고 anatase 결정으로만 존재함을 알 수 있다.

비결정성 Ba-O-Ti 결합을 하고있던 oligomer화한 metatitanate가 $BaTi_5O_{11}$ 과 $BaTi_4O_9$ 으로 결정화하는 온도는 800°C 부근이며 온도의 상승과 더불어 결정이 성장한다.

Fig. 7-D는 EDS 분석결과에서 barium과 titanium의 mole ratio가 1:4인 pH 11에서 채취한 시료로서 700°C에서 $BaTi_4O_9$ 의 결정화가 일어나면서 1,000°C까지 온도의 상승과 더불어 $BaTi_4O_9$ 단일상의 결정만이 성장하는 것으로 보아 Fig. 6의 FT-IR spectra에서 pH 11의 비결정성 Ba-O-Ti의 적외선 흡수는 polymetitanic acid가 반응체내의 OH⁻의 증가에 의하여 $BaTi_4O_9$ 형태로 oligomer화한 것임을 알 수 있다.

각 pH에서 채취한 시료의 온도별 하소에 의한 XRD patterns인 Fig. 7에서 보면 Ti-gel 단일물인 pH 3에서 채취한 시료는 300°C에서 anatase로 결정화가 일어나서

성장하다가 700°C에서 일부가 rutile로 상전이하기 시작하여 900°C에서는 완전한 rutile의 단일상 결정으로 성장하는 반면 Ba^{+2} 이온이 dope되어 비결정성 Ba-O-Ti 결합이 형성되는 pH 5에서부터는 anatase TiO_2 가 1,000°C에서 rutile로 상전이가 일어나며, EDS 분석결과 barium의 함량이 0.2 mole로 증가한 pH 7에서는 700°C에서부터 anatase로 결정화가 일어나며, 1,000°C에서도 Rutile로 상전이가 일어나지 않는것이 확인된다.

이것은 공존하고 있는 Ba-O-Ti로 결합한 barium이 Ti-gel 결정화나 상전이를 억제하는 inhibitor로 작용하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 각각의 pH에서 채취한 시료의 DTA 분석결과로서 pH 13.8까지의 시료에서 130°C 부근의 완만한 흡열 peak는 흡착수가 Ti-gel과 수화결합을 형성하고 있던 OH기의 탈수¹⁴⁾에 의한 것임으로 이 peak는 pH가 상승하면서 점차적으로 감소하는데 이것은 반응체내에 과량의 KOH 투입으로 인한 알칼리 탈수반응에 의하여 생성물의 -OH기가 감소하는 현상에 기인한 것이며, 결정성 $BaTiO_3$ 만 생성되는 pH 13.8 이상의 시료인 최종생성물에서 90°C 부근의 예리한 흡열 peak는 흡착수만의 탈수에 의한 것이다.

pH 3, 5, 7과 13.8의 시료에서 340°C 부근의 발열 peak는 metatitanic acid 형태로 존재하던 Ti-gel이 anatase TiO_2 로 결정화하는 peak이며, pH 3의 시료가 870°C 부근에서 발열하는 것은 340°C 부근에서 anatase로 결정화

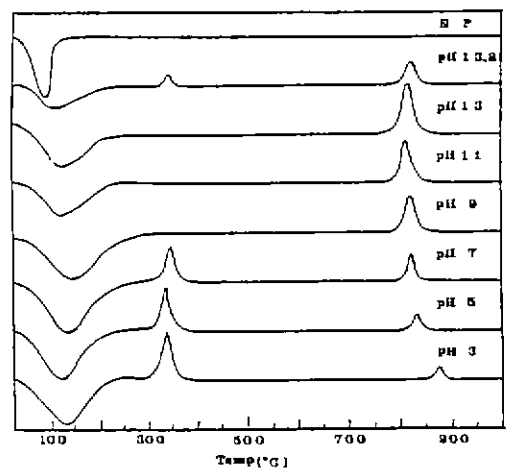


Fig. 8. DTA curves of samples (Dried at 50°C for 24 hrs)

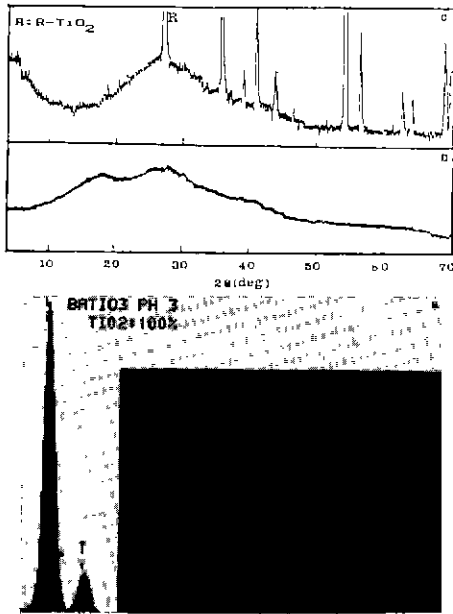


Fig.9 -A. pH 3 : a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patters (Calcined at 1,000°C for 1hr)

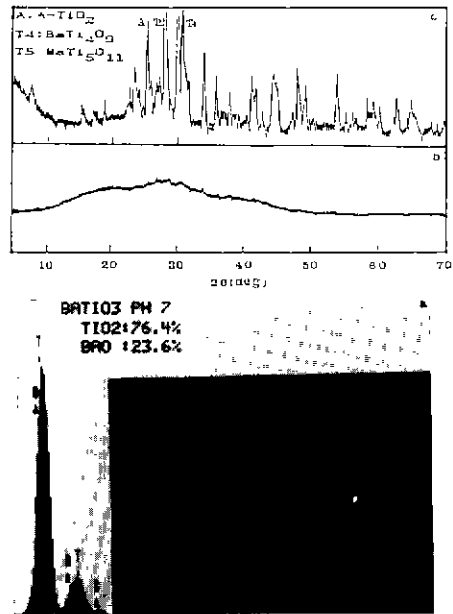


Fig.9 -B. pH 7 : a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patterns (Calcined at 1,000°C for 1hr)

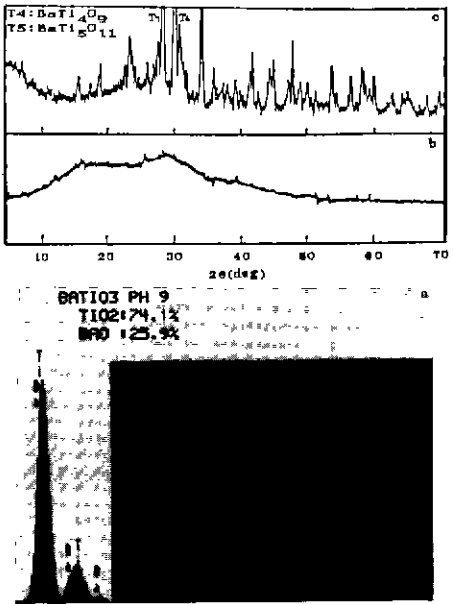


Fig.9 -C. pH 9 : a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patterns (Calcined at 1,000°C for 1hr)

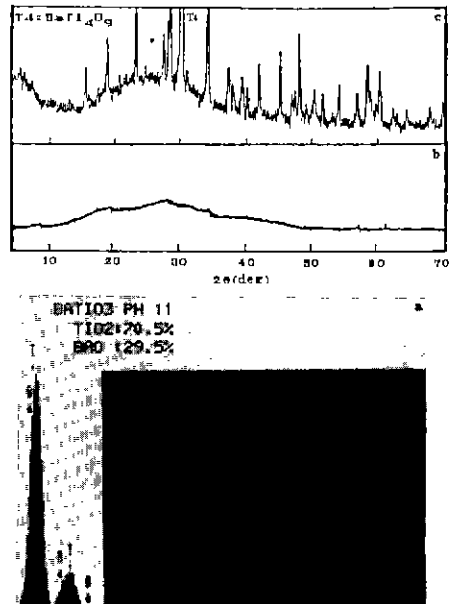


Fig.9 -D. pH 11 a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patterns (Calcined at 1,000°C for 1hr)

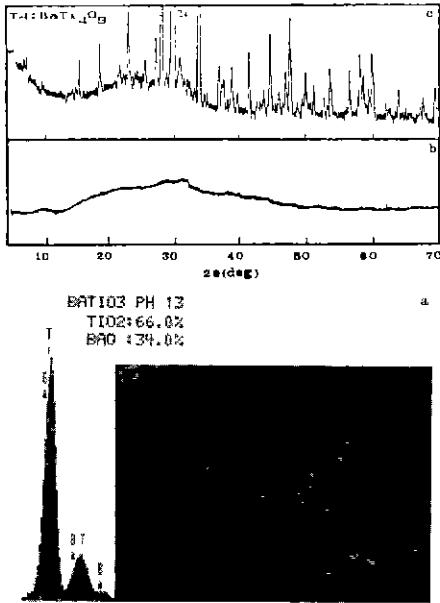


Fig.9-E. pH 13. a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patterns (Calcined at 1,000°C for 1 hr)

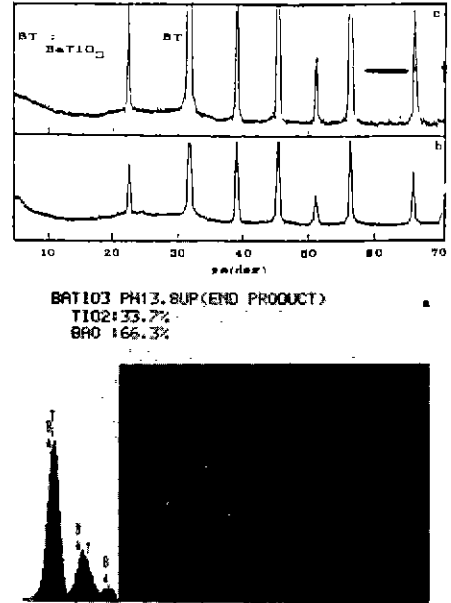


Fig.9-F. pH 13.8 : a)SEM photograph and EDS spectrum(Dried at 50°C for 24 hrs) b)XRD patterns(Slurry) c)XRD patterns (Calcined at 1,000°C for 1 hr)

한 TiO_2 가 rutile로 상전이를 일으키는 발열 peak이다¹⁵⁾.

pH 5에서 13.8까지의 시료에서 820°C 부근의 발열반응은 OH^- 이온에 의하여 polymetatitanic acid가 oligomer화 하면서 Ba^{++} 이온과 $Ba-O-Ti$ 형태로 결합한 비결정성 barium titanate계 물질들의 결정화 peak이다.

Fig.9-A에서 F까지는 각각의 pH에서 생성한 반응 중간 생성물의 SEM 사진으로서 Fig.9-A는 EDS와 FT-IR spectra 분석결과 Ti-gel로만 존재하는 pH 3에서 채취한 시료로서 metatitanic acid가 polymer화하여 분해능 30 Å인 SEM에서도 입자의 구별이 어려운 Ti-gel의 응집 상태이므로 반응계내에서 강한 thixotropic 성을 가졌던 것으로 생각되며, Fig.6의 FT-IR spectra에서 $Ba-O-Ti$ 의 형태로 결합한 물질의 생성이 확인된 pH 7에서 채취한 시료의 사진 Fig.9-B에서 보면 응집된 Ti-gel의 표면에 입경 0.5 μm 정도의 구상입자의 생성을 확인할 수 있으며 Fig.5에서 pH 7의 XRD patterns에 의하면 비결정성으로 확인되었으나 1,000°C까지 하소한 XRD patterns인 Fig.7-B에서는 $BaTi_4O_9$ 과 $BaTi_5O_{11}$ 으로 결정화 하였음을 확인하였다.

따라서 여기서 생성된 구상입자는 polymetatitanic acid

가 과량의 OH^- 에 의하여 oligomer화 하면서 barium과 결합한 비결정성 barium titanate계 물질이었음을 알 수 있다.

pH 9, 11에서 채취한 시료의 사진인 Fig.9-C, D에서는 pH의 상승과 더불어 Ti-gel의 표면에 pH 7에서부터 생성하기 시작한 구상화 입자가 현저히 증가함을 알 수 있는데 이것은 EDS의 분석결과 시료중 barium의 함량 증가현상과 일치함을 알 수 있다.

Fig.9-E는 본 반응과정에서 다량의 KOH가 소모되는 Fig.3의 2차 변곡점인 pH 13에서 채취한 시료의 사진으로 응집상태의 Ti-gel이 과량의 $-OH^-$ 에 의하여 polymetatitanic acid가 oligomer화 하면서 해리된 $[TiO_3]^-$ 와 Ba^{++} 이온이 결합하여 생성된 비결정성 barium titanate계 구상입자가 서로 응집되어 있음을 확인할 수 있고, 이 비결정성 입자는 1,000°C로 하소시 $BaTi_4O_9$ 의 단일상으로 결정화하므로 Fig.9-E에서 응집된 구상입자는 비결정성의 $BaTi_4O_9$ 로 존재하였음을 알 수 있다.

Fig.9-F는 oligomer화 한 metatitanic acid 이온과 Ba^{++} 이온이 결합한 oligomer형 metatitanate가 알칼리 탈수반응에 의하여 단분자화 하기에 충분한 $-OH^-$ 이온

농도하에서 단분자화하면서 해리된 metatitanic acid 이온인 $[\text{TiO}_3]^{--}$ 와 고농도의 OH^- 이온에 의하여 활성화되어 친화력이 커진 Ba^{++} 가 결합하여 반응이 완료된 13.8 이상의 pH에서 채취한 최종생성물의 사진으로서 평균입径이 0.2~0.3 μm 의 구상인 BaTiO₃의 생성물은 Fig.5의 XRD patterns과 Fig.6의 FT-IR spectra에 의하여 BaTiO₃ 단일물임을 확인하였다.

Fig.10은 본 실험의 합성조건에서 생성되는 각 pH 별 시료의 laser scattering method에 의하여 측정된 평균입도로서 중화점인 pH 5에서는 평균입도가 15 μm 로서 생성초기보다 감소하는데 이때 반응계내에서는 생성된 polymetatitanic acid인 Ti-gel이 과잉의 OH^- 이온에 의하여 oligomer화 하면서 thixotropic 성을 상실하는 현상과 일치하고, 구상자인 결정성 BaTiO₃가 생성되는 pH 13.8에서부터 평균입도가 급격히 미세화 하는데 5 μm 으로 측정되었지만 실제로는 Fig.9-F의 SEM 사진에서 확인한 0.2~0.3 μm 의 미세입자가 서로 응집되어 있는 것으로 생각된다.

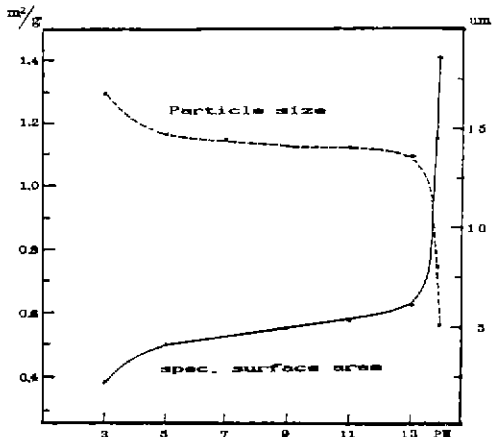


Fig.10. Particle size and spec. surface area diagram of each sample by laser scattering

4. 결론

TiCl₄와 BaCl₂의 등 mole 수용액을 출발물질로 하고 KOH 수용액으로 pH를 조절하는 반응계인 본 습식직접 합성법에 의한 BaTiO₃ 생성반응기구의 연구결과를 다음과 같다.

1) 본 반응계에서 미립 구상의 결정성 BaTiO₃의 생성

pH는 13.8이었다.

2) FT-IR에 의하면 중화점인 pH 5를 지나면서부터 Ba-O-Ti 형태로 비결정성 barium titanate계 물질이 생성하기 시작하는것을 확인하였다.

3) 반응 초기에서부터 TiCl₄와 KOH가 반응하여 생성되는 metatitanic acid인 H₂TiO₃는 pH의 상승과 더불어 급격한 알칼리 탈수반응이 일어나면서 thixotropic 성을 갖는 polymetatitanic acid로 고분자화 한다.

4) 중화점인 pH 5를 지나면서 $-\text{OH}^-$ 이온농도의 증가에 따라서 polymetatitanic acid는 oligomer화 하면서 metatitanic acid 이온으로 해리되고 해리된 $[\text{TiO}_3]^{--}$ 이온은 반응계내에 있는 Ba^{++} 이온과 반응하여 비결정성 Ba-O-Ti계 결합을 형성하게 된다.

5) Ba-O-Ti계 비결정성 결합은 pH의 상승에 따라서 점차적으로 증가함을 확인하였다.

6) 결정성 BaTiO₃의 생성은 반응계내에 과량으로 존재하는 $-\text{OH}^-$ 이온에 의하여 oligomer화 한 metatitanic acid가 순간적으로 단분자화 하면서 해리도가 급증하여 metatitanic acid 이온으로 해리하고 해리된 $[\text{TiO}_3]^{--}$ 이온은 pH 13.8 부근에서 활동도가 증가하면서 친화력이 커진 Ba^{++} 이온과 급격히 반응하여 격자화하면서 순수한 결정성 BaTiO₃을 생성하게 된다.

7) 비결정성 barium titanate계 물질이 생성하기 시작하는 pH 5 이상의 반응중간 생성물에 존재하는 Ti-gel은 inhibitor로 작용하는 barium에 의하여 anatase나 rutile TiO₂로의 상전이가 억제된다.

REFERENCES

1. K.H.Lee B.H.Lee and H.S.Lee "A Study of BaTiO₃ Synthesis by Direct Wet Process (I)", *Journal of the Korean Ceramic Society*, **21**(4), 63~66 (1984).
2. Gallagher, Frank Schrey and Frank V.Dimarcello, "Preparation of Semi-conduction Titanates by Chemical Methods", *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(8), 359~365 (1963).
3. F.P.Treadwell, William T.Hall, S.B., *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons., Inc., p.547-549.
4. G.Munuera, V.Eves-Arnau and A.Saucedo, J.

- Chem. Soc. Farad, I, 75, 736(1979).
5. M. Primet, P. Pichat and M-V, Mathieu, "Infrared Study of the Surface Titanium, Dioxide-Hydroxyl Groups", *J Phys. Chem.*, **75**, 1221(1971).
 6. T. Titani, "Inorganic Chemistry," Vol. 2, 427-428.
 7. C.H. Perry and B.N. Khanna, "Infrared studies of Perovskite Titanates", *Physical Review*, **135**(2 A), p A 408, July 1964.
 8. W.G. Spitzer, Robert C. Miller, D.A. Kleinman and L.E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂", *Physical Review*, **126**(5) p. 1710, Jun 1962.
 9. T. Titani, "Inorganic Chemistry," Vol. 2, 422-423.
 10. Sadtler Research Laboratories, Division of BiO-Rad Laboratories, Inc., The Infrared Spectra Handbook of Inorganic Compounds, 65(1984)
 11. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials", *Physical Review*, **105**(6). p. 1740, March 1957.
 12. L.V. Denisova, *Colloidi j. USSR*, 39, 293(1976).
 13. C. Jeffrey Brincler, David E. Clark and Donald R. Ulrich, "Better Ceramics Through Chemistry (Materials Research Symposia Produceedings)", Vol. 3, p. 233-237, Feb. 1984, Albuquerque, New Mexico, U.S.A.
 14. P. Jones and J.A. Hockey, "Infrared Studies of Rutiles Surface Part II", *Trans. Farad Soc.*, **67**, 2679(1971).
 15. H.P. Soehm. *Adv. Catalysis*, 16, 179(1966).