

수열반응에 의한 고순도 극미립자 BaTiO₃ 분말합성

김경용·김윤호·손용배

한국과학기술연구원 정밀요업재료연구실

(1989년 7월 3일 접수)

Preparation of High Purity, Submicron BaTiO₃ Powder Prepared by Hydrothermal Reaction

Kyung-Yong Kim, Yoon-Ho Kim and Yong-Bae Son.

Fine Ceramic Materials Lab., KIST.

(Received July 3, 1989)

요 약

함수산화바륨, TiCl₄ 및 암모니아를 출발물질로 사용하여 화학양론적 고순도 극미립자 티탄산 바륨의 분말을 수열 반응에 의해 얻었다. 좁은 입도분포를 가진 극미립자 티탄산 바륨 분말을 130~230°C 온도 범위에서 2.5h 동안 수열 반응에 의해 합성하였다. 함수산화바륨과 함수산화티탄의 몰비를 1.5 : 1로 하여 화학양론적 티탄산바륨을 얻었으며 1325°C에서 균일하고 미세한 입경(약 0.3~0.5 μm)을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 130~230°C 온도범위에서 수열 반응에 의해서 얻어진 분말을 XRD, DTA, BET 및 SEM으로 특성을 조사하였다.

ABSTRACT

High purity, submicron BaTiO₃ powder was prepared by a hydrothermal technique using Ba(OH)₂ · 8 H₂O, TiCl₄ and NH₄OH as starting raw materials. The submicron BaTiO₃ powder was synthesized at 130~230°C for 2.5 h to yield highly crystalline particles with a narrow particle distribution. The mole ratio of Ba(OH)₂ · 8 H₂O/TiO(OH)₂ was 1.5. It is possible to obtain BaTiO₃ with Ba : Ti=1.00±0.01. The samples densified well at 1325°C, showing a uniform and fine grain structure. The grain size ranged between 0.3 and 0.5 μm. The products obtained by hydrothermal treatment at various temperatures from 130 to 230°C were characterized by XRD, DTA, BET and SEM etc.

1. 서 론

BaTiO₃는 Perovskite 구조를 가진 복합산화물로서 강 유전성이며, 결정입계가 지나는 특성^{1,2)} 때문에 전자소재 분야에서 중요한 위치를 차지하는 유전재료의 하나이며, 고전압용 세라믹 유전체³⁾, 격층 및 반도체 세라믹 캐패시터^{4,5)}, 압전체⁶⁾, 초음파진동자⁷⁾의 중요한 기본원료이다.

이러한 원료분말은 화학양론에 잘 맞고 균일하며, 고순도 극미립자인 특성을 지녀야만 하기때문에 원료 분말의 합성을 위해 여러가지 액상 반응법이 연구되어 왔다. 예를 들어 적당한 침전제로 각 성분의 균질한 조성의 침전물을 얻는 공침법⁸⁾, 화학반응식에 포함되어 있지 않은 용매가 단순히 반응환경을 제공하므로써 용매 효과가 반응에 영향을 주게 되는 분무-건조법⁹⁾, 금속 유기 화합물을 반응

시켜 보다 넓고 다양한 무기화합물을 제조할 수 있는 alkoxide 법¹⁰⁾, sol-gel 법¹¹⁾, solution combustion 법¹²⁾ 등이 그것이다.

그러나 이런 액상 반응은 균질한 조성과 순도 높은 미립자이며 입경을 제어할 수 있는 장점을 지니고 있으나, 제조공정이 복잡하고 원료로 사용되는 출발물질이 고가이고 유해하며, 양산화하기 힘들다는 단점이 있다.

본 실험에서는 이런 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로서 세라믹 분말제조, 단결정 합성 등에 많이 사용되는 수열합성법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 제조하고자 하였다. 수열합성법은 제조공정이 간단하며, 비교적 저온에서 침전제등과 같은 첨가물질 없이 고순도 극미립자이고, 입도 분포가 좁은 결정성 좋은 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 하소공정이 필요 없어서 입자성장 및 경제적 손실을 막을수 있고 대량 생산이 가능하며 공업적으로도 응용이 가능하다. 이 방법에 의해서 여러가지 다양한 무기산화물을 합성할 수 있으며, 현재 세계적으로도 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 실험방법

본 실험에서는 원료로서 TiCl₄(Wako Pure Chemical Ind. Ltd.), NH₄OH(Oriental Chemical Ind.), Ba(OH)₂ · 8 H₂O (Kanto Chemical Co.) 등 E.P.급 시약을 사용하였다. 먼저 TiCl₄수용액을 제조함에 있어, TiCl₄가 공기중의 수분과 반응하여 연막을 형성하고, 물에 들어가면 가수분해를 일으키므로 TiCl₄를 ice bath에서 교반되고 있는 냉각된 증류수에 서서히 적하하여 제조하였다. 이 TiCl₄수용액에 NH₄OH를 pH ≈ 9가 될때까지 첨가하여 TiO(OH)₂ gel이 생성되게 하고 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 filtering unit를 가지고 세척을 반복하였다. 세척된 TiO(OH)₂는 oven에서 100°C, 12시간 동안 건조시키고 유발에서 미세한 분말이 되도록 분쇄하였다. TiO(OH)₂ gel이 분산된 용액과 Ba(OH)₂ · 8 H₂O 혼합 수용액을 테프론 코팅된 autoclave에서 130~230°C, 2.5h 반응시켰다. 이때 Ti : Ba 몰비를 1 : 1.5로 실행하여 분석을 했다. 합성한 BaTiO₃는 OH⁻ ion이 검출되지 않을 때까지 세척하고 100°C oven에서 건조시켰다. 비수용매의 몰비가 3 : 1 MEK/ETOH-BaTiO₃에서 polyvinyl butyral 1~2 vol%로 혼합하여 slip casting 한 후 1250~1330°C에서 소결하였다.

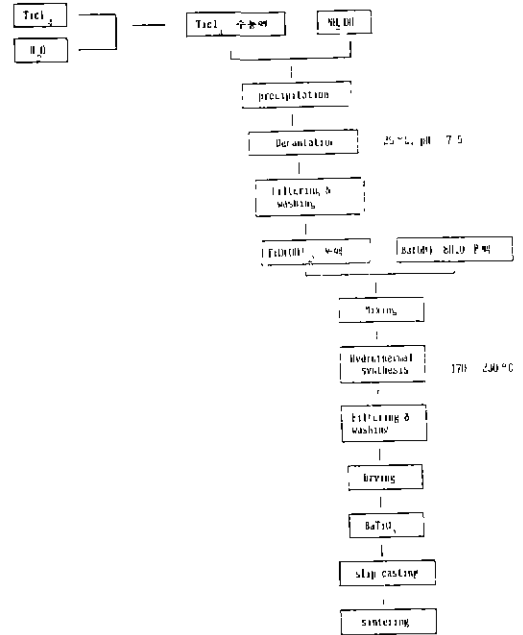


Fig.1. Flow chart of experimental procedure.

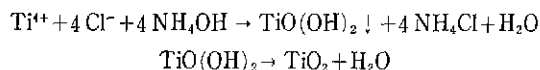
Infrared spectra는 infrared radiation이 분자를 통과 할때 분자운동(vibration, bending, stretching)에 대응하는 frequency가 흡수되는데, 이 frequency는 각 분자마다 고유하기 때문에 IR spectra로 functional group뿐만 아니라 화합물도 분석이 가능하다. 이 IR spectra로 합성한 gel-titanium hydrate의 물분자가 어떠한 결합을 하고 있는가를 확인하였다. 실험에 사용된 분석기기는 Analetic Inst. FX 6160 FTIR이다. 제조된 분말시료의 회절 peak의 위치로부터 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (Philips, Norelco-XRD)로 Cu Kα선(Ni-filter)을 사용하여 30 KV, 15 mA 조건에서 회절분석 하였다. 제조한 시료분말을 상온에서 건조시킨후 DTA, TG 분석을 하였다.

사용된 분석기기는 Tokyo Ind의 Gravitronic III이며 공기분위기에서 승온속도 6°C/min, 무게감도 5 mg/cm, 표준시료로 α-Alumina를 사용하여 실온에서 950°C까지 측정하였다. 각 조건에서 합성된 분말의 비표면적과 입자 크기를 구하기 위하여 Micromeritics사의 Adsorb 2300형 BET로 비표면적을 측정하였다. 주사 전자현미경(Scanning electron microscope. ETEC Co. Autoscan 149-10, U.S.A)과 투과 전자현미경(Transmission

electron microscope : EM-ASID 3D 2, Japan)을 이용하여 입자크기 및 입자형태 등을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 TiCl₄를 NH₄OH로 중화시켜 얻은 gel 상의 함수산화티탄은 다음과 같은 식에 의해 생성되어 분해된다.



이 식에 의해, 이론적으로 계산된 gel 상의 함수산화티탄내에 포함된 수분의 양은 18.39%로써 다음의 TG 분석결과와 잘 일치하고 있으며, 이 결과로 부터 합성된 gel-hydrate titanate가 어떠한 형태로 H₂O 분자와 결합되어 있으며 몇 분자의 H₂O를 포함하고 있는지를 알아보기 위하여 Fig.2에 합성된 gel-titanate hydrate를 DTA, TG 분석결과를 나타내었다. TG 분석결과를 보면, 온도가 상승함에 따라 ~20%의 무게 감량이 일어났는데, 200°C 정도까지는 주로 흡착된 수분의 증발에 의한 것이며, 320°C 정도에서 부터는 수산화물의 분해로 인한 무게 감량을 알 수 있었다. 무게 감량현상은 520°C까지 계속되다가 그 이후에는 변화가 없었다.

Fig.3의 FTIR의 결과는 무게감량이 일차적으로 흡착된 물 분자와 hydroxyl group(-OH)의 탈리에 의한 것임을 나타낸다. 약 3000~4000 cm⁻¹ 범위에서 흡수된 broad한 흡수 band는 수소결합된 물분자(symmetric ν₁과 antisymmetric ν₃)와 물분자에 결합된 Ti-OH 결합내의

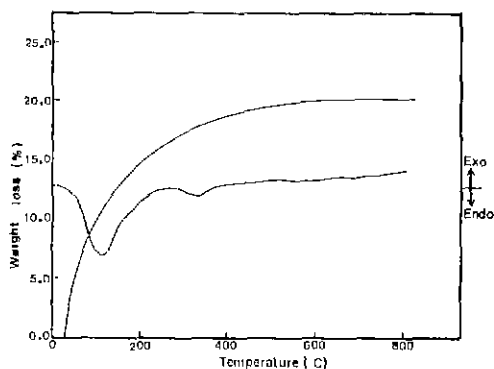


Fig.2. DTA and TG curves for gel-titanate hydrate powder.

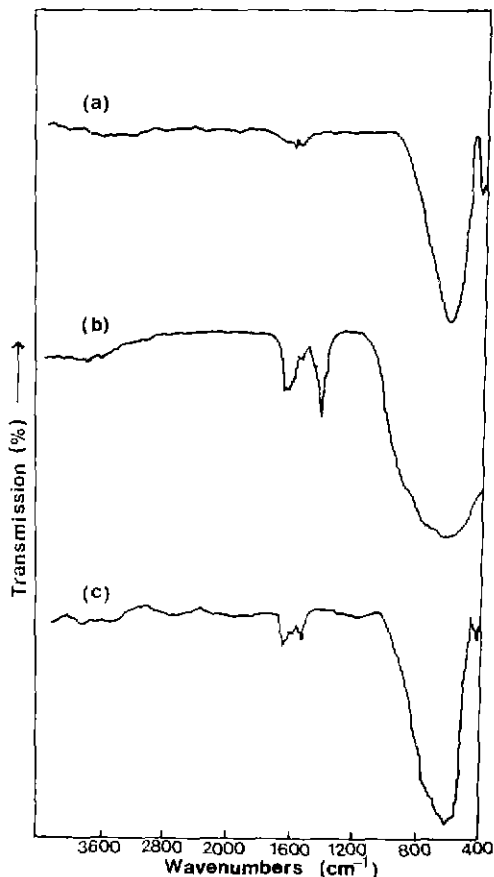


Fig.3. FTIR spectra for (a) TiO₂, (b) TiO(OH)₂ powder (c) TiO(OH)₂ powder calcined at 600°C for 24 hrs.

O-H stretching vibration에 관계한다고 생각된다. 약 1300~1800 cm⁻¹ 범위에서의 peak는 수소결합된 Ti-OH bond에서 O-H stretching vibration에 관련된 것이다. DTA(Fig.2) 분석결과 200°C 부근까지는 흡착된 수분 증발로 인한 흡열 peak가 나타났으며, 이것은 결합된 많은 양의 물분자가 제거되는 것임을 나타내주며 320°C 부근의 broad한 peak는 수산화물의 분해에 의한 것임을 나타낸다. 실험에서 합성한 gel 상의 Ti-반응체가 분자구조내에 물분자와 관련된 결합을 이루고 있다는 것을 다음과 같은 방법으로도 확인할 수 있었다.

합성된 gel-titanate hydrate를 600°C에 24h 동안 가소한 결과 흡착된 물분자는 떨어져 나갔으나(즉, TG 결과에서 거의 비슷한 온도에서 무게 감량은 없었다) 수소 결

합된 Ti-OH bond는 1300~1800 cm⁻¹ 범위에서 peak의 강도는 줄어들었지만 여전히 존재해 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과를 바탕으로 합성된 gel-titanium hydrate는 meta-titanic acid, 즉 meta-티탄산(TiO(OH)₂)으로 결정하여 수열합성에 이용하였다.

Ba(OH)₂ · 8 H₂O 와 TiO(OH)₂를 Ba/Ti의 몰비가

Table 1. Mean Particle Size by SEM and TEM and Calculated from Surface Area by BET at Various Prepared Conditions.

Measurement	Reaction temp. (°C)	Particle size by SEM and TEM (μm)	Particle size by BET (μm)
TH-0	130	0.27	0.23
TH-1	150	0.15	0.14
TH-2	170	0.05	0.06
TH-3	190	0.12	0.09
TH-4	210	0.19	0.10
TH-5	230	0.3	0.21

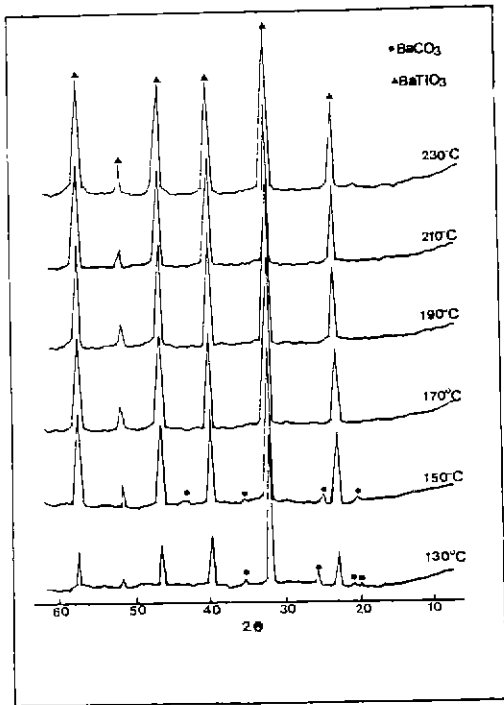


Fig. 4. XRD patterns of synthetic powder prepared at various temperatures.

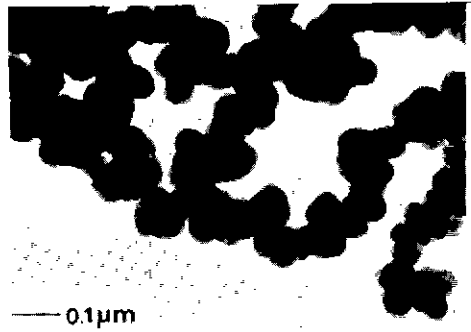


Fig. 5. TEM micrograph of the BaTiO₃ powder prepared by the hydrothermal method.

1.5가 되도록 혼합하여 Table 1과 같은 조건에서 2.5시간 동안 수열 합성시켜, 하소 공정없이 BaTiO₃ 분말을 합성하였으며 결정 상태를 알아보기 위하여 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5는 반응온도 170°C에서 생성된 BaTiO₃ 분말의 TEM 사진으로 약 0.05 μm 크기의 단 분산된 구형의 입자분말이 생성되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 반응온도에 따라 합성된 BaTiO₃분말의 비표면적을 나타낸 것으로 반응온도가 170°C까지 올랐을 때 비표면적은 커졌으나 그 이상의 온도에서는 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 X선 회절분석 결과와도 잘 일치하여 낮은 온도에서는 출발물질의 응집에 기인해 생성된 BaTiO₃ 응집입자 내로 질소기체의 흡착이 일어나지 않는 결정입자의 경계면이 많이 존재하기 때문이라 생각된다. 170°C에서는 두 출발물질사이의 반응력이 커져 응집입자가 부서짐에 따라 활발한 반응이 일어

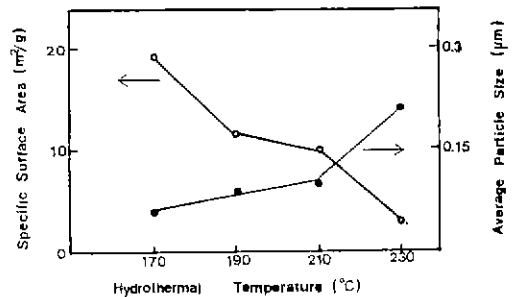


Fig. 6. Variation of surface area and particle size of BaTiO₃ powders from various hydrothermal temperatures.

나 결정성 좋은 BaTiO₃가 생성되며, 이로 인해 가장 큰 비표면적 값을 나타내었고 또한 반응온도가 높아지면 생성분말입자 성장으로 인해 질소 기체의 흡착이 어렵기 때문에 비표면적이 줄어드는 것으로 생각된다.

Table 1에서 합성조건에 따른 입자크기를 BET 법으로 측정한 비표면적과 TEM 으로 촬영한 사진으로 부터 각각 입자의 크기를 구한 것으로 거의 비슷한 값을 나타내었다.

Fig.7 에서는 온도 170°C, 반응시간 2.5 h 이었을때의 TG/DTA 의 결과를 나타내었다. TG 결과에서 무게감량은 15% 정도이고 DTA 결과에 의하면 100°C 부근에서의 흡열 peak 는 흡착수분의 분해에 따른 것이다.

합성한 TiO(OH)₂ 분말은 X-선 회절분석 결과 비정질이었으며, 생성된 BaTiO₃ 분말은 130°C에서 부터 BaTiO₃와 소량의 BaCO₃ peak 가 나타났는데 BaCO₃는 출발원료인 Ba(OH)₂ · 8 H₂O 와 공기중의 CO₂의 반응에 의한 것이라 생각된다. 170°C에서는 순수한 BaTiO₃ peak 만이 뚜렷이 존재하였으며, peak 의 강도가 높아지는 것으로 보아서 BaTiO₃분말의 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있었다.

이 온도 이후에서 합성된 BaTiO₃는 X 선 회절분석결과 별다른 변화가 없었다.

합성된 BaTiO₃의 DTA 와 TG 분석결과를 보면, 반응 분말에 부착된 수분의 증발로 인한 5% 정도의 무게감량과 이에 따른 94°C에서의 흡열 peak 만이 존재하였으며, 합성조건에 따른 변화는 거의 없음을 알 수 있었다.

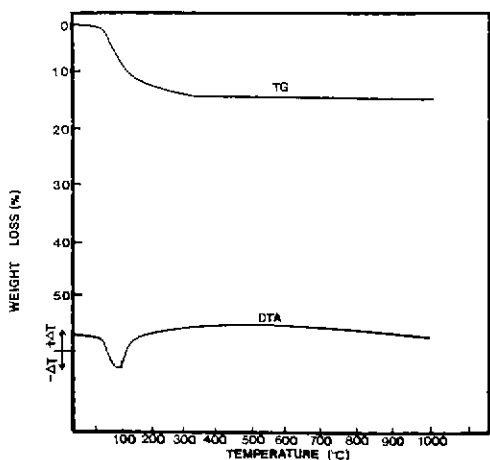


Fig. 7. TG and DTA curves of coprecipitated powder prepared by hydrothermal process.

수열합성된 BaTiO₃ 분말에 3 : 1 MEK/ETOH system 에서 polyvinyl butyral polymer 를 1 vol% 첨가한 다음 slip casting 후 건조, 소결하였다. Slip casting 후의 green density 는 3.45 g/cm³ (57.40% 이론밀도)이고 1330°C, 2 시간 소결 후의 소결밀도는 5.73 g/cm³ (95.34%)이다. 소결한 다음 BaTiO₃의 grain 크기는 비교적 균일한 1.0 μm 정도이고 (Fig.8) 이때의 유전특성

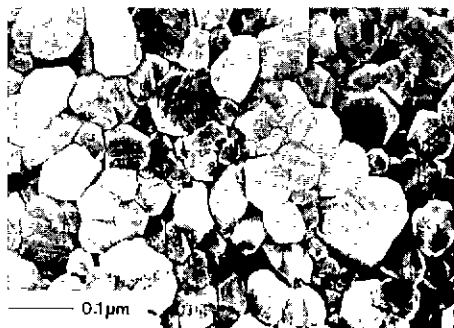


Fig.8. Scanning electron micrograph of sintered BaTiO₃ prepared from 1 vol% polymer adsorption.

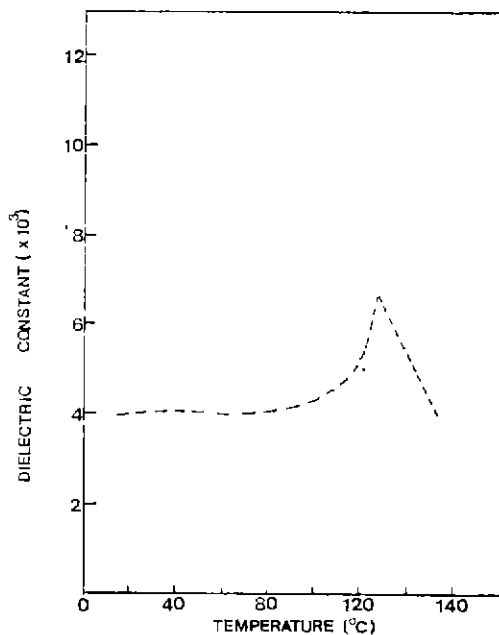


Fig.9. Temperature dependence of dielectric constant of BaTiO₃ prepared by hydrothermal process.

은 상온에서 유전상수가 4000 정도이고, $\tan\delta$ 는 0.3%로 우수한 특성을 나타내었다(Fig.9).

4. 결 론

수열합성법으로 BaTiO₃를 제조하기 위해, Ti 반응체로 gel 상의 함수산화티탄을 사용했을때 BaTiO₃ 합성의 최적 조건과 이에 따른 합성분말의 특성은 다음과 같다.

1. Gel 상의 함수산화티탄[TiO(OH)₂]과 Ba(OH)₂ · 8 H₂O 혼합물을 가압하에 가열시켜 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 반응의 최적조건은

1) 혼합비는 최종 생성되는 BaTiO₃의 Ba/Ti mole 비가 1이 되도록 하였다.

2) 반응온도 170°C, 반응시간 2.5h에서 합성된 BaTiO₃는 약 0.05 μm 크기를 갖는 극미립자였다.

2. 수열합성된 BaTiO₃ 분말에 3:1 MEK/ETOH solvent system에 polyvinyl butyral polymer를 1 vol% 첨가한 다음 slip casting 후 1330°C, 2시간 소결한 후 유전상수 4000, $\tan\delta$ 0.3%의 우수한 소결체 특성을 얻었다.

REFERENCES

1. W.D. Kingery et al., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc. (1976).
2. E.C. Subbarao, "Ferroelectric and Antiferro Electric Materials", *Ferroelectrics*, 5, 267-280

- (1973).
3. W R. Buessem and T.I. Procopowicz, "Electrode and Materials Problems in Ceramic Capacitors", *Ferroelectrics*, 10, 225-230 (1976).
4. G.N. Howaff, R.G. Breckenridge and J.M. Brownlow, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30, 237 (1947).
5. E.C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 665 (1962).
6. W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (10), 484-490 (1964).
7. W.P. Mason, "Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics", Van Nostrand, New York (1950).
8. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. N. B. S.*, 56 (5), 289 (1956).
9. B.J. Mulder, "Preparation of BaTiO₃ and Other Ceramic Powder by Coprecipitation of Citrates in an Alcohol", 49(11), 990-993 (1970).
10. K. Kiss, J. Madger, M.S. Vukasovich and R.J. Lockhart, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (6), 201 (1966).
11. L.L. Hench and D.R. Ulrich, "Ultrastructure Process of Ceramics, Glasses and Composite", John Wiley & Son, 152-160 (1984).
12. S. Divita and R. Fisher, "Method of Producing Barium Titanate", U.S. Patent, 2, 985, 506 (1957).