

## 습식직접 합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>의 Strontium 고용에 관한 연구

이경희 · 이병하 · 김대웅\*

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

\*고려화학(주) 중앙연구소

(1989년 9월 12일 접수)

---

### The Study for Precipitation of Strontium in BaTiO<sub>3</sub> 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

(Received September 12, 1989)

#### 요 약

TiCl<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>와 SrCl<sub>2</sub>의 혼합수용액에 KOH를 사용하여 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>를 합성하는 습식직접 합성법에 의한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성반응에 대하여 연구하였다. 이는 전보에서 발표한 BaTiO<sub>3</sub>계 및 SrTiO<sub>3</sub>의 습식직접 합성법에 대한 계속연구의 하나로서 본 연구의 특징은 Barium과 Strontium의 고용관계를 연구 검토하는 데 있다.

기본적인 반응기구는 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub>와 동일하나, 본 연구에서는 비결정성 (Ba, Sr)-O-Ti의 결합을 FT-IR Spectrum에 의하여 확인하였다.

Barium 및 Strontium의 고용침전은 Barium의 경우 BaTiO<sub>3</sub> 단독계에 비하여 느린속도로 진행되며, Strontium의 경우는 SrTiO<sub>3</sub>단독계와 흡사하나 전체적으로 보아 고용침전되는 Barium이나 Strontium 함량은 각각의 단독반응계에 비하여 낮다. 특히 pH 12.6에서 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 및 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 결정화하는 임계 pH임을 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

The reaction mechanism formed from TiCl<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub> and SrCl<sub>2</sub> solution by direct wet process was studied. The reaction mechanisms of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were published, and then the purpose of this experiment as series for direct wet process is to elucidate precipitation-relation of barium and strontium.

Though the basic reaction mechanism is similar to that of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>, the amorphous (Ba, Sr)-O-Ti bonding is identified by FT-IR spectrum.

Precipitation-rate of barium in (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> is lower than that in BaTiO<sub>3</sub> and precipitation-rate of strontium in (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> is the same of that in SrTiO<sub>3</sub>, but the precipitated quantity of barium and strontium in (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> is smaller than that in each reaction system. Especially, it is identified that critical pH for crystallization of BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> is at pH 12.6.

### 1. 서 론

본 연구의 목적은 BaTiO<sub>3</sub><sup>1,2)</sup> 및 SrTiO<sub>3</sub><sup>3,4)</sup> 단독계의 capacitor로서의 활용범위를 넓히기 위한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 고용체를 합성하기 위하여 습식직접 합성법에 의한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성반응 기구를 규명하고자 하는 데 있다.

일반적으로 1300°C 이상의 고온에서 합성하는 고상반응법은 TiO<sub>2</sub>에 BaCO<sub>3</sub>나 SrCO<sub>3</sub>의 혼합물을 사용하고 있으며, 최종생성물에는 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>외에 부산물이 생성될 수 있으며 또한 고상반응생성물은 분쇄등 2차 가공과정에서 불순이물질의 혼입으로 인한 오염이나 조성의 균일화가 어려운 점 등의 문제가 있다.

그러나 출발물질로서 수용성인 TiCl<sub>4</sub>, SrCl<sub>2</sub> 및 BaCl<sub>2</sub>의 혼합수용액에 KOH 수용액으로 반응시키는 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 습식직접 합성법은 100°C 이하의 낮은 온도에서도 고순도이며 조성이 균일하고 미립자상의 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 단일물을 합성할 수 있다<sup>5)</sup>. 이 습식직접합성법에 의하여 생성된 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>는 합성반응 과정에서 최종생성물의 입자경 제어가 가능하며 중간생성물을 등반하지 않는 장점이 있다.

이러한 습식직접합성법에 의한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성반응기구의 규명을 본 연구의 목적으로 하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 출발물질

본 연구의 출발물질로는 BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> 수용액 및 KOH 수용액을 사용하였다. TiCl<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O와 SrCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O는 MERCK의 GR급 시약을 1mole의 묽은 수용액으로 제조하여 합성시약으로 사용하였으며, KOH는 MERCK의 GR급 시약을 5mole 수용액으로 제조하여 사용하였다.

#### 2.2. 시료의 합성 및 분석

본 연구의 시료는 Fig.1과 같은 방법으로 합성하였으며 제조장치는 Fig.2와 같다. 자동 적정장치를 부착한 5-neck flask에 1mole TiCl<sub>4</sub>와 0.5mole씩의 SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>의 혼합수용액을 충전하고 반응물을 50°C로 유지하면서 CO<sub>2</sub>의 유입을 방지하기 위하여 질소를 연속적으로 주입하였다. 반응물은 3000~4000 rpm으로 교반하면서 일정 pH로 유지될 때까지 KOH 수용액을 0.01 ml/sec 단위로 반복 적하하였다.

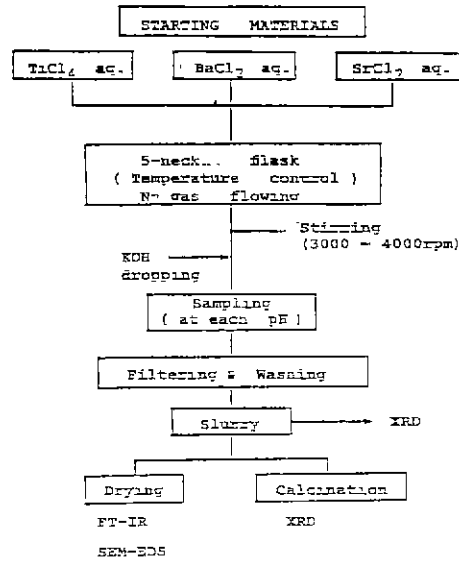


Fig.1 Schematic diagram of reaction process for (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> synthesis.

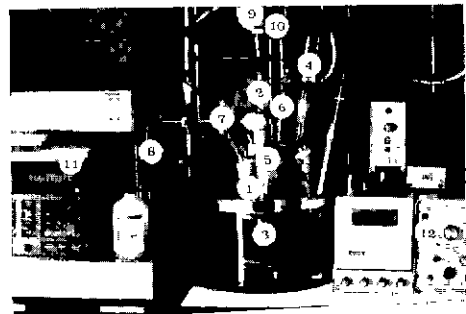


Fig.2. Reaction equipment for (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> synthesis.

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

반응물의 pH가 3, 5, 7, 9, 11, 12.6 및 과량의 KOH 수용액을 투입하여도 pH가 변함없이 각각 안정화되었을 때 생성된 반응생성물들을 분취하여 염소이온이 검출되지 않

을때까지 수세여과한 후, 50℃의 온도에서 8 hrs 진공 건조하여 본 실험의 시료로 사용하였다.

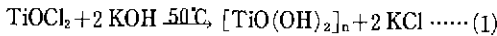
이들 각각의 pH에서 채취한 시료는 XRD, SEM, EDS 및 FT-IR 분석을 행하였으며 또한 이들 시료를 300℃부터 1000℃까지 각 온도별로 하소한 후 XRD 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응물의 pH 변화

Fig. 3은 본 합성반응의 출발물질인 BaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> 혼합수용액의 KOH에 의한 pH 변화곡선을 나타낸 것이다<sup>9)</sup>.

Step I인 반응초기에서 pH 3까지 소모되는 KOH는 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 생성되기 시작하는 pH 12.6까지 소모되는 총 소용량의 약 73%에 해당되는데 이것은 1 mole TiCl<sub>4</sub> 수용액 제조시 가수분해를 억제하기 위하여 투입한 HCl의 중화반응과 반응계에 존재하는 titanium tetrachloride의 수용액인 TiOCl<sub>2</sub>가 KOH와 반응하여 Cl<sup>-</sup>이온을 유리시키면서 일어나는 가수분해 및 TiOCl<sub>2</sub>의 분자간 축합 반응이 연쇄적으로 일어나는 polymetatanic acid인 [TiO(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>의 생성에 기인한 것이다<sup>7,8)</sup>



Step II인 pH 3에서 중화점인 pH 4.62까지 소모되는 KOH의 양은 결정화가 일어나는 pH 12.6까지 소용량의 약 5%에 해당된다. polymetatanic acid는 산성용액에

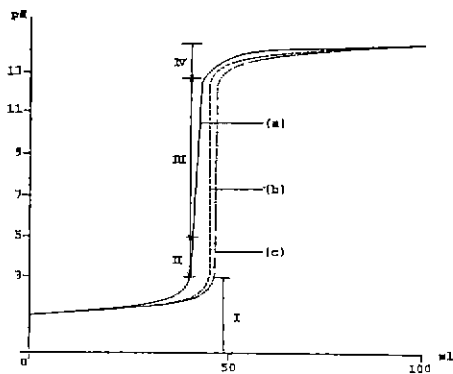
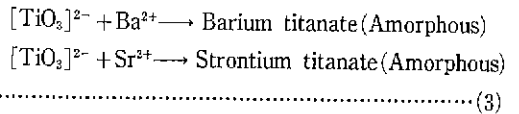
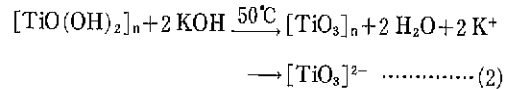


Fig. 3. pH variation according to KOH-addition.  
 (a) 1 M TiCl<sub>4</sub>-0.5 M (BaCl<sub>2</sub>-SrCl<sub>2</sub>)-5 M KOH  
 (b) 1 M TiCl<sub>4</sub>-5 M KOH  
 (c) 5 M HCl-5 M KOH

서 양전하를 띠므로 쉽게 수화반응을 일으켜 거대한 polymer를 형성하므로 중화점까지는 thixotropic성이 증가한다<sup>9)</sup>.

Step III인 pH 4.62에서 부터 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 생성되는 pH 12.6까지의 구간으로 소모되는 총 KOH 량의 약 22%에 해당된다. 이 구간에서 polymetatanic acid는 음전하를 띠므로 수화결합을 형성하고 있던 물이 탈수되면서 thixotropic 성을 상실한다.

한편 Step II와 III에서는 pH의 증가에 따라서 polymetatanic acid 중 일부가 oligomer화 하면서 과잉의 OH<sup>-</sup> 이온에 의하여 metatanic acid ion인 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>로 해리되는 것으로 생각된다<sup>10)</sup>. 이때 반응계내에 존재하는 Ba<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup> 이온이 반응하기 시작하면서 반응계는 Barium과 Strontium이 titanate acid와 결합하여 Ba-Ti(OH)<sub>2</sub>, Sr-Ti(OH)<sub>2</sub>, 및 (Ba, Sr)-Ti(OH)<sub>2</sub> 등의 비결정성 공침착합물인 titanate acid의 염이 생성되기 시작한다.



Step IV는 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 생성되기 시작하는 pH 12.6 이상의 구간으로 KOH 첨가에 의한 pH 변동이 둔감한 영역이다. OH<sup>-</sup>이온의 농도가 급증하면서 polymer나 oligomer로 존재하던 metatanic acid는 단분자화하여 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>이온으로의 해리는 Step II, III의 영역에 비하여 월등히 활발하게 일어난다. 한편 Ba<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup>는 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>이온과 순간적으로 결합하여 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 결합강도를 보다 높여 결정화를 일으키게 된다.

또한 Step II와 III에서 Barium-Strontium Titanate로 존재하던 비정질 물질도 일부는 결정화한다. 이와같은 결과는 앞으로 언급될 XRD, FT-IR 및 SEM-EDS 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

#### 3.2. EDS에 의한 조성분석

Fig. 4는 각각의 pH에서 채취한 시료의 EDS에 의한 정량분석 결과이다. Fig. 3의 Step I, II에서 채취한 반응 중간 생성물에는 Barium과 Strontium이 전혀 함유되어 있지 않음을 알 수 있다. Step III 영역에서는 Barium과 Strontium 함량이 서서히 증가하는데 이것은 polymetat-

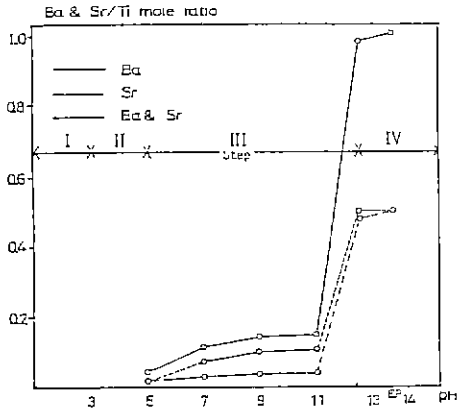


Fig. 4. EDS analysis of the element for samples.

Table 1. Mole Ratio of Ti, Ba and Sr at Each pH.

pH	3	5	7	9	11	12.6	E.P
Ti	1	1	1	1	1	1	1
Ba	0	0.02	0.08	0.10	0.11	0.48	0.50
Sr	0	0.02	0.03	0.04	0.04	0.50	0.50

itanic acid 가 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>로 해리되면서 Ba<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup>가 결합하여 비정질 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Titanate 가 생성되는데 기인한 것이다.

Step IV인 pH 12.6 이상에서는 Barium 과 Strontium 의 함량이 급속히 증가한다. 이것은 과량의 KOH 에 의하여 OH<sup>-</sup> 이온농도가 증가되므로 polymetatitanic acid 로부터 해리된 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>에 Ba<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup>가 결합하면서 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 생성되기 때문이다.

Fig. 4 의 결과에서 보면 최종생성물에는 Titanium 에 대한 Barium 과 Strontium 의 mole 비는 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 mole 비와 동일한 1 : 0.5 : 0.5임을 확인할 수 있다.

Fig. 5 는 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub> 단독계에 있어서의 결과와 본 연구의 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>결과를 종합 분석한 결과이다. Fig. 5 에 의하면 pH 11 까지는 pH 의 증가에 따라 약간씩의 차이는 있으나 Barium 및 Strontium 의 함량이 서서히 증가되다가 pH 11 부근에서 SrTiO<sub>3</sub> 및 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>계에서는 급속히 함량이 증가한다.

한편 BaTiO<sub>3</sub>의 경우는 pH 12.6 으로부터 급격한 Barium 의 함량이 증가하는데, 이것은 SrTiO<sub>3</sub> 및 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>계와는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다.

이와같은 결과는 앞에서 연구된 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>계에서 결정성 BaTiO<sub>3</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub>의 생성속도와는 잘 일치되

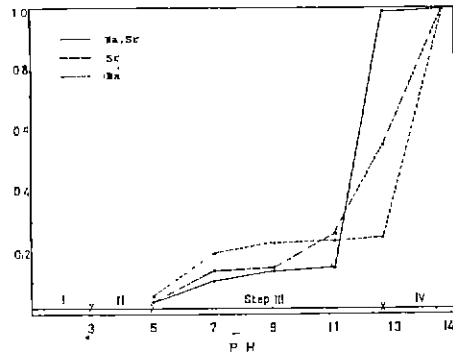


Fig. 5. Comparison-diagram for doping rate of each element with the variation of pH in the reaction systems of BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>.

는 결과로써 SrTiO<sub>3</sub>계가 BaTiO<sub>3</sub>보다는 빠른 생성속도를 나타낸다.

Fig 5 의 결과로써 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 경우는 BaTiO<sub>3</sub>계보다는 SrTiO<sub>3</sub>계의 생성속도에 흡사하며, BaTiO<sub>3</sub>계에 비하여 생성속도가 상당히 빠른것을 알 수 있다.

또한 Fig. 5 에서 알 수 있는 것은 pH 12.6 의 중요성을 들 수 있다. pH 12.6 에서는 그 계에 함유되어 있는 Barium 및 Strontium 의 함량이 BaTiO<sub>3</sub> 혹은 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 이론조성 함량과는 상관이 없이 결정화될 수 있음을 보여준다. 즉 pH 12.6 이상의 OH<sup>-</sup> 농도는 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 및 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 광화제로써의 역할이 나타나기 시작하는 점이 된다.

일반적인 습식공침 및 화합물 공침법에서는 OH<sup>-</sup>가 광화제로써의 역할을 하지 못하므로 대개의 경우 gel 및 비정질의 비화학 양론적인 물질을 얻게되며, 결국 이 비정질물들은 제차 하소에 의해서만이 결정화 할 수 있다. 그러나 본 습식직접 합성법의 결과에 의하면 최소한 perovskite 계 복합산화물에서는 OH<sup>-</sup> 이온이 광화제로서 역할을 하여 pH 12.6 이상에서 결정화함을 알 수 있다.

### 3.3. 반응중 각 pH 별 생성물의 XRD 및 FT-IR 분석 결과

각각의 pH 에서 채취한 slurry 상태의 시료에 대한 XRD patterns 는 Fig. 6 에서 보는 바와 같이 pH 3 에서부터 pH 12.6 이하까지는 비결정성이며, pH 12.6 이상에서부터 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성을 확인할 수 있다.

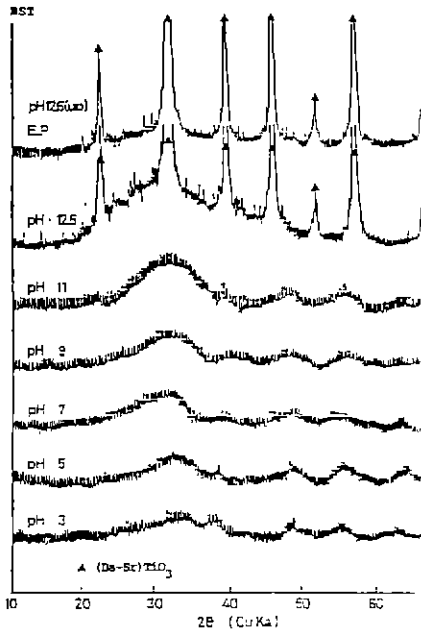


Fig. 6. XRD patterns of samples with the variation of pH.

한편 본 시료의 FT-IR 에 의한 적외선 흡수 spectra 는 Fig.7 과 같다. EDS 분석결과 Titanium 만이 존재하는 pH 3 의 시료는 3200~3370  $\text{cm}^{-1}$ 에서 흡착수의 -OH radical 과 Ti-OH 결합에 의한 흡수 spectrum 및 1624  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Ti-OH 와 Ti-O 의 결합에 의한 적외선 흡수 spectrum 을 확인할 수 있다<sup>11,12)</sup>. 이것은 Fig.6 의 XRD 결과와 대비하여 보면 pH 3 에서 생성된 Ti-gel 은 비정질로서 반응식 (1) 과 같이 polymetatitanic acid 인  $[\text{Ti}(\text{OH})_2]_n$  의 형태로 존재함을 알 수 있다<sup>13)</sup>.

pH 5 에서 채취한 반응중간 생성물은 3200~3370  $\text{cm}^{-1}$  의 -OH기에 의한 적외선 흡수 spectrum 으로서 흡착수가 유리되면서 pH 3 에서보다 예리하게 나타나고 1516  $\text{cm}^{-1}$  과 1342  $\text{cm}^{-1}$  에서 Ba-O-Ti 와 Sr-O-Ti 의 ether 형 결합에 의한 적외선 흡수진동이 미약하게 나타나기 시작한다<sup>14,15)</sup>. 이것은 Fig.4 의 EDS 분석결과 Titanium 1 mole 에 대해 각각 0.02 mole 씩 함유되어 있는 Barium 및 Strontium 은 Ti-gel 에 단순 흡착되어 있는 것이 아닌 화학결합으로서 polymetatitanic acid 의 일부가  $[\text{TiO}_3]^{2-}$  이온으로 해리가 일어나면서  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  와 반응하여 Ba-O-Ti 나 Sr-O-Ti 형태의 비결정성, 물질의 형성에 기인한 것이다.

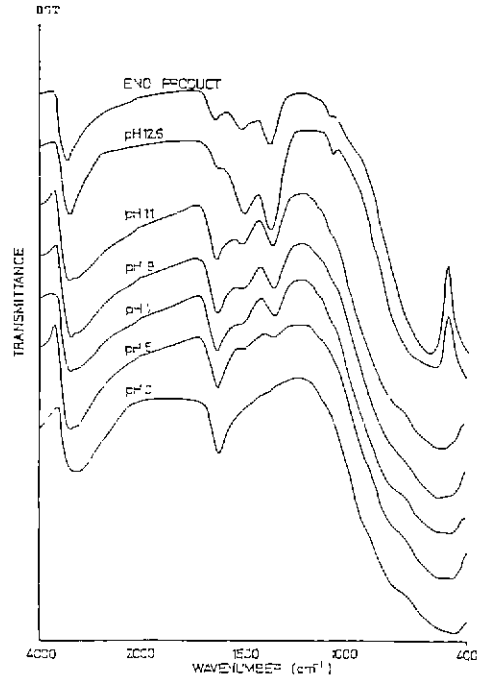


Fig. 7. FT-IR spectra of samples with the variation of pH (dried at 50°C, 8 hrs).

pH 5 에서 부터 pH 12.6 이하까지에서 채취한 반응중간 생성물은 반응제내에서 pH 의 상승과 더불어 polymetatitanic acid 가  $[\text{TiO}_3]^{2-}$  로의 해리가 증가하여 Barium-Strontium Titanate 계 비정질물질의 생성이 증가한다. 이것은 FT-IR spectrum 에서 1624  $\text{cm}^{-1}$  의 Ti-OH 와 Ti-O 의 결합에 의한 적외선 흡수 spectrum 은 감소하고, 1516  $\text{cm}^{-1}$  와 1342  $\text{cm}^{-1}$  의 Ba-O-Ti 와 Sr-O-Ti 의 ether 형 결합에 의한 적외선 흡수 spectrum 은 증가하는 현상으로서 확인된다.

pH 12.6 이상의 pH 에서 생성된 최종생성물의 FT-IR spectrum 에서 비결정성 Ba-O-Ti 나 Sr-O-Ti 의 결합에 의한 적외선 흡수 진동영역인 1624  $\text{cm}^{-1}$  및 1346  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수가 소멸하면서 580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 적외선 흡수 spectrum 이 나타난다<sup>16)</sup>. 이것은 반응제내에서 Ti-gel 로 존재하던 metatitanic acid 가  $\text{Ba}^{2+}$  및  $\text{Sr}^{2+}$  와 결합한 oligomer 형태의 Barium-Strontium Titanate 계 비정질 물질은 과잉의 OH<sup>-</sup> 에 의해 단분자화하게 되고 metatitanic ion 인  $[\text{TiO}_3]^{2-}$  로 해리되면서 친화력이 커진  $\text{Ba}^{2+}$  와  $\text{Sr}^{2+}$  이온과 결합하여 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 로 결정화하기 때문이다<sup>17-19)</sup>.

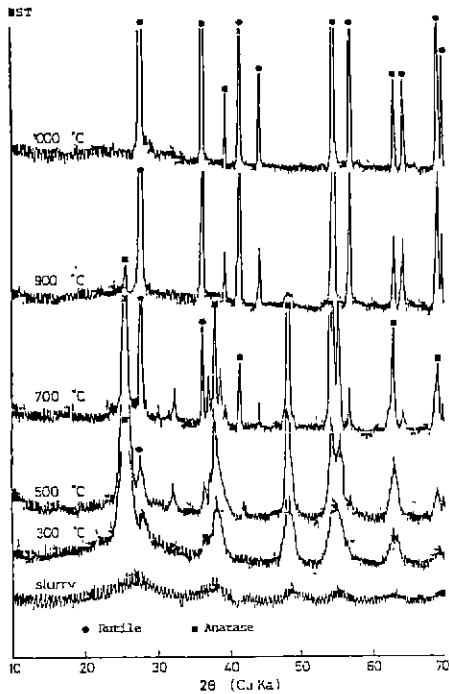


Fig. 8-A. XRD patterns at pH 3 (with the variation of temperature from 300 to 1000°C).

Fig. 8-A 에서 D 까지는 pH 3, 5, 7, 11 에서 채취한 반응 중간 생성물을 300°C에서 부터 1000°C까지 각각의 온도에서 1hr 동안 하소시킨 시료의 XRD patterns 이다.

Fig. 8-A 는 Ti-gel 인 polymetatitanic acid 가 [TiO(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 형태로 존재하는 pH 3 에서 채취한 반응중간 생성물로서 비정질인 metatitanic acid 가 300°C에서 부터 anatase TiO<sub>2</sub>로 결정화가 시작되어 900°C까지 결정이 성장함과 동시에 500°C에서 부터 anatase 의 일부는 rutile TiO<sub>2</sub>로 상전이가 일어나기 시작하며 1000°C에서는 rutile 로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 8-B 는 EDS 분석결과인 Fig. 4 에 의하면 Barium 과 Strontium 이 각각 0.02 mole 씩 함유되어 있으며, Fig. 7 의 FT-IR 결과 polymetatitanic acid 와 일부 비결정성 Barium-Strontium Titanate 계 물질이 생성되기 시작하는 pH 5 에서 채취한 시료로서, 300°C에서 anatase 가 생성하기 시작하며 900°C까지 결정이 성장함과 동시에 900°C에서 부터 anatase 의 일부가 rutile 로 상전이 되면서 1000°C에서 rutile 로 상전이가 완료된다.

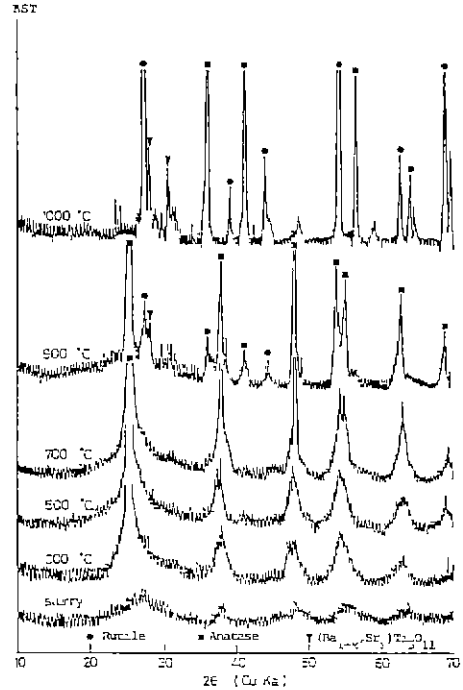


Fig. 8-B. XRD patterns at pH 5 (with the variation of temperature from 300 to 1000°C).

한편 Barium-Strontium Titanate 계 비결정성 물질은 900°C에서 부터 Strontium 이 고용된 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>으로 결정화하기 시작하여 온도의 상승과 더불어 성장한다.

일반적으로 고상반응에서 잘 나타나는 중간생성물이 습식반응계에서 나타나지 않는 것은 중간생성 조성물의 영역이 존재는 하지만 그것이 반응중간 단계에서 비정질상으로 존재하기 때문인 것을 알 수 있었다.

Fig. 8-C 는 EDS 분석결과 Titanium 1.0 mole 에 대하여 Barium 과 Strontium 이 각각 0.08, 0.03 mole 씩 함유되어 있으며, FT-IR 결과에 의하면 polymetatitanic acid 와 일부 비결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>계 물질이 존재하는 pH 7 의 시료로서 pH 5 에서보다 Barium-Strontium Titanate 계 비정질 물질의 양이 증가한 시료이다. 이 pH 7 에서 채취한 시료에서 Barium 이나 Strontium 과 결합하지 않은 Ti-gel 은 300°C에서 부터 anatase 가 생성되기 시작하여 900°C까지 성장하다가 1000°C에서 rutile 로 상전이함을 알 수 있다.

한편 비결정성 (Ba, Sr)-O-Ti 는 900°C에서 부터 Strontium 이 고용된 BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>으로 결정화하

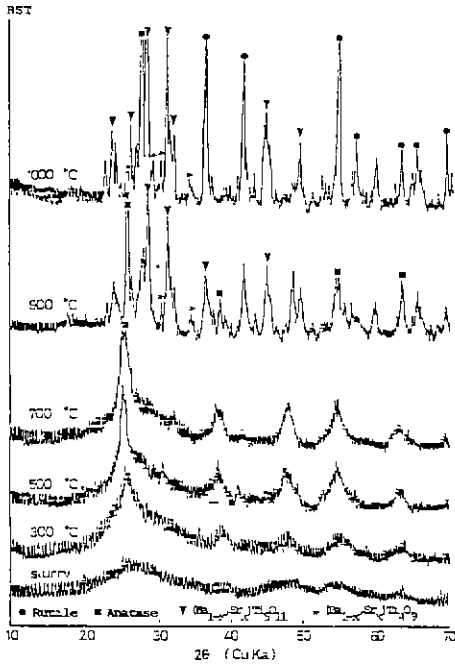


Fig. 8-C. XRD patterns at pH 7 (with the variation of temperature from 300 to 1000°C).

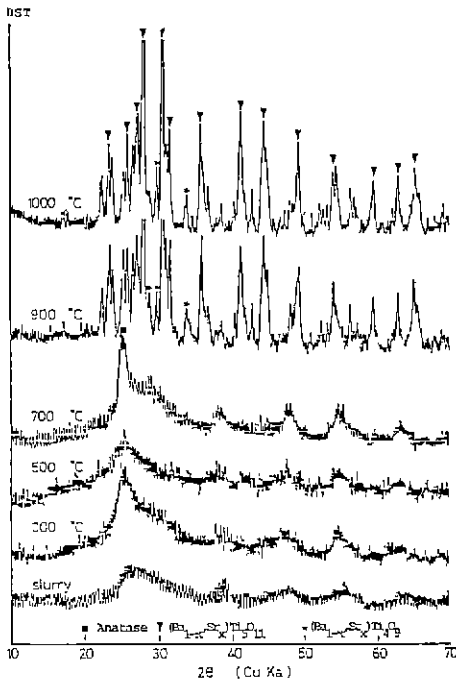


Fig. 8-D. XRD patterns at pH 11 (with the variation of temperature from 300 to 1000°C).

여 온도의 상승과 더불어 성장함을 알 수 있다.

Fig. 8-D는 Barium과 Strontium의 함량의 증가함에 따라서 FT-IR 결과 (Ba, Sr)-O-Ti의 화학결합을 한 비 결정성 물질이 많아진 pH 11의 시료로서 700°C까지 semi crystalline 형의 anatase만 존재하다가 900°C에서 Strontium이 고용된 BaTi<sub>5</sub>O<sub>9</sub>과 BaTi<sub>5</sub>O<sub>11</sub>으로 상전이한다.

pH 3, 5, 7, 11에서 채취한 반응중간 생성물의 온도별 XRD patterns인 Fig. 8의 결과를 요약하여 보면 Ti-gel 단일상으로 존재하는 pH 3의 시료는 300°C에서 anatase로 결정화가 일어나서 500°C에서부터 일부가 rutile로 상전이하기 시작하여 1000°C에서는 rutile 단일상으로 존재하는 반면 Barium과 Strontium의 함량이 더욱 증가한 pH 7에서는 1000°C에서 anatase로부터 rutile로 상전이가 일어남을 알 수 있다.

결정화가 일어나기 시작하는 pH 12.6 이상의 시료는 1000°C까지 하소시키면 XRD pattern에서 background가 소멸되면서 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 결정 peak만 발달할 뿐 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 이외에 다른 상의 결정은 나타나지 않았다.

### 3.4. SEM에 의한 구조관찰

Fig. 9-A에서 D까지는 각각의 pH에서 생성한 반응중간 생성물들에 대한 SEM 사진으로서 Fig. 9-A는 pH 3에서 채취한 시료로서 metatitanic acid가 polymer화하여 분해능 30 Å인 SEM에서도 입자의 구별이 어려운 응

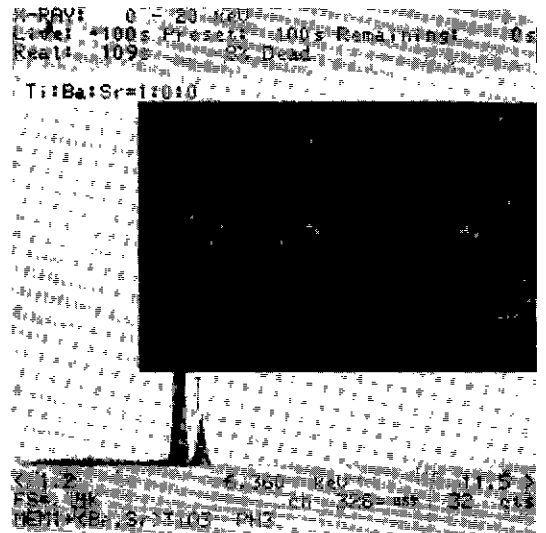


Fig. 9-A. pH 3 SEM photograph and EDS spectrum (dried at 50°C for 8 hrs).

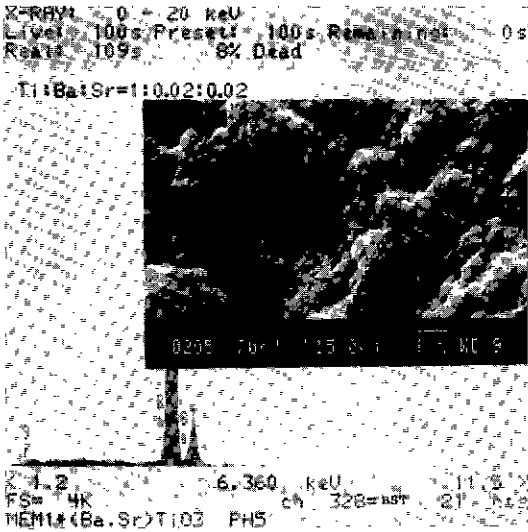


Fig. 9-B. pH 5 : SEM photograph and EDS spectrum (dried at 50°C for 8 hrs).

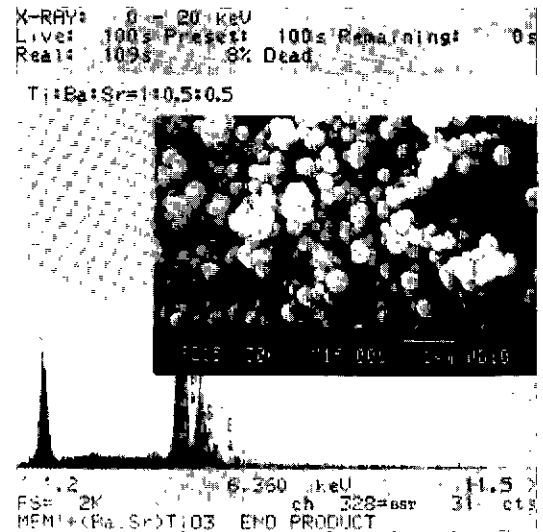


Fig. 9-D. PH 12.6(up)/End product SEM photograph and EDS spectrum (dried at 50°C for 8 hrs).

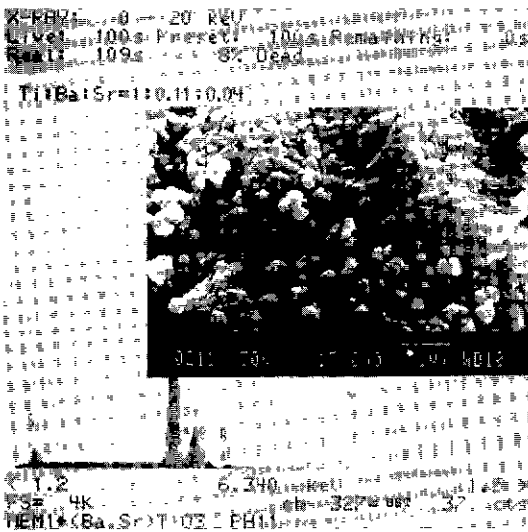


Fig. 9-C. pH 11 : SEM photograph and EDS spectrum (dried at 50°C for 8 hrs).

집상태로서 반응계 내에서 강한 thixotropic 성을 가졌던 것으로 생각된다.

Fig. 9-B 는 pH 5 에서 채취한 시료의 SEM 사진으로서 응집된 Ti-gel 의 표면위에 0.1~0.4 μm 크기의 구상입자를 확인할 수 있는데 이 구상입자는 pH 11 까지 pH 의 상승과 더불어 gel 의 표면에 점차적으로 증가하는 것을 확

인할 수 있다.

또한 KOH 에 의하여 [TiO(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>의 polymer 가 해리하여 [TiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 이온이 반응제내에 포화되면서 순간적으로 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>가 생성되는 12.6 이상의 pH 에서 생성된 물질의 사진인 Fig 9-D에서는 완전한 결정성 구상 입자만이 존재함을 확인할 수 있으며, 본 습식직접 합성법에 의한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 합성시 구상의 비결정성 Barium-Strontium Titanate 계 물질을 반응계의 중화점인 pH 5에서 부터 생성되며 최종생성물인 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>는 평균입경이 0.1~0.4 μm 인 것을 전자현미경으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

1 mole 의 TiCl<sub>4</sub>와 0.5 mole 의 BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액과 5 mole KOH 수용액을 반응시킨 본 습식 직접 합성법에 의한 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성반응 기구에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1) 본 합성 반응시 출발물질에 공존하는 Barium 과 Strontium 이온은 반응계의 pH 가 중화점인 4.62 이하에서는 반응에 관여하지 않는다. 한편 이때 생성된 Ti-gel 은 하소시 anatase, rutile 로 전이되나 pH 기 상승함에 따라서 Barium 이나 Strontium 의 함량이 증가하면 그 각각



의 전이온도는 고온쪽으로 이동한다.

2) 결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>의 생성은 BaTiO<sub>3</sub>나 SrTiO<sub>3</sub>와 동일하게 pH 12.6에서 일어나며 이 pH 영역 이상에서 KOH는 광화제의 역할을 한다.

3) 중화점 이상의 pH에서 생성된 비결정성 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>는 900°C 이상으로 하소시키며, Barium-Strontium Titanate계 화합물로 결정화 하고 12.6 이상의 pH에서 장시간 반응시키면 하소하지 않아도 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>로 결정화 한다.

4) Barium과 Strontium의 혼합반응계는 결정화가 일어나는 임계 pH인 12.6 이하에서 Barium은 Strontium보다 반응속도가 빠르나 결정화 pH 영역에서는 Strontium이 Barium보다 결정화 속도가 빠르다.

#### [감사의 글]

본 연구는 문교부 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. K.H. Lee, B.H. Lee and H.S. Lee, "A Study of BaTiO<sub>3</sub> Synthesis by Direct Wet Process(I)", *Journal of the Korean Ceramics Society*, **24** (4), 63-66 (1984).
2. K.H. Lee, B.H. Lee and D.W. Kim, "Reaction Mechanism on the Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by Direct Wet Process", *Journal of the Korean Ceramics Society*, **26** (3), 371 (1989).
3. C.K. Lee, K.H. Lee and B.H. Lee, "A Study of SrTiO<sub>3</sub> Synthesis by Direct Wet Process(II)", *Journal of the Korean Ceramics Society*, **21** (2), 173 (1984).
4. K.H. Lee, B.H. Lee and D.W. Kim, "Reaction Mechanism on the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> by Direct Wet Process", *Journal of the Korean Ceramics Society*, **23** (6), 45 (1986).
5. K.H. Lee, B.H. Lee and J.S. Kim, "A Study of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Synthesis by Direct Wet Process", *Journal of the Korean Ceramics Society*, **23** (1), 27 (1986).
6. F.P. Treadwell, William T. Hall, S.B., "Analytical Chemistry", John Wiley & Sons., Inc., (9th Ed) 547-549 (1959).
7. J.E. Jelks Barksdale., Titanium its Occurrence, Chemistry and Technology, the Ronald Press Company. New York 92-93 (1966).
8. V.A. Reznicherko, Jr., *J.Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2257; *Chem. Abs.*, 1962, **58**, 13316, 1959, No.2, 11; *Chem. Abs.*, 1960, **54**, 15859.
9. Liberti, V. Chiantella and F. Corigeiano, "Mononuclear Hydrolysis of Titanium(IV) from Partition Equilibria", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 415-427 (1963).
10. T. Titani, "Inorganic Chemistry", Vol.2, 422-423
11. G. Munuera, V. Eves-Arnau and A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Farad*, I, **75**, 736 (1979).
12. M. Primet, P. Pichat and M-V, Mathieu, "Infrared Study of the Surface Titanium, Dioxide-Hydroxyl Groups", *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971).
13. T. Titani, "Inorganic Chemistry", Vol.2, 427-428.
14. C.H. Perry and B.N. Khanna, "Infrared Studies of Perovskite Titanates", *Physical Review*, **135** (2 A), p.A 408, July 1964.
15. W.G. Spitzer, Robert C. Miller, D.A. Kleinman and L.E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO<sub>3</sub> SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>", *Physical Review*, **126** (5) p.1710 June 1962.
16. Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., The Infrared Spectra Handbook of Inorganic Compounds, 65 (1984).
17. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials", *Physical Review*, **105** (6), p.1740, March 1957.
18. L.V. Denisova, *Collodi J. Ussr*, **39**, 293 (1976).
19. C. Jeffrey Brincler, David E. Clark and Donald R. Ulrich, "Better Ceramics Through Chemistry (Materials Research Synposia Produceding)", Vol.3, p.233-237, Feb. 1984, Albuquerque, New Mexico, U.S.A.