

## 졸-겔법에 의한 티탄산 바륨 분말 합성

都吉明\* · 金日出 · 朴大旭  
경남대학교 자연과학대학 화학과  
(1992. 6. 24 접수)

### The Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Powder by Sol-Gel Process

Kil-myung Doh\*, Ill-chool Kim, and Dae-wook Park  
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
(Received June 24, 1992)

**요 약.** 졸-겔법은 양질의 유리와 결정화 유리를 합성할 수 있는 새로운 방법이다. 알코올 용액에서 Ba(OH)<sub>2</sub>와 Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>를 반응시켜 강유전성 물질인 티탄산 바륨 분말을 합성하였다. 이 분말을 열중량 분석한 결과 전체적으로 약 16.5%의 중량 감소가 있었다. 700°C에서 2시간 동안 열처리하여 정방정의 티탄산 분말을 얻었으며 이때 비표면적이 16.0 m<sup>2</sup>/g였다. 소결에 의한 수축을 측정한 결과 1100°C 부근에서 시작되었다.

**ABSTRACT.** Sol-Gel Process is a new method of synthesis of high-quality of glass and glass-ceramics. Ferroelectric material, BaTiO<sub>3</sub> powder was made by reacting Ba(OH)<sub>2</sub> and Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> in alcohol. There was about 16.5% weight loss in thermogravimetric analysis. It was crystallized to tetragonal structure by heat treatment at 700°C for 2 hours and had a specific surface area, 16.0 m<sup>2</sup>/g. Shrinkage curve by sintring was began around 1100°C in dilatometer analysis.

## 서 론

졸-겔법은 고품질의 세라믹스와 유리를 제조하는 새로운 방법으로 부상되었다. 특히 이 방법을 응용하여 강유전성 및 압전체 재료인 BaTiO<sub>3</sub>, PZT, 고온 초전도체 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>와 같은 물질의 분말합성에 관심이 집중되고 있다<sup>1,2</sup>.

졸-겔법은 두 가지로 구분할 수 있다. 그 첫째는 콜로이드법으로 용액에 콜로이드 입자가 졸을 형성하여 졸의 불안정으로 겔화되는 것이다<sup>3</sup>. 두번째는 알콕시드와 같은 유기금속 화합물의 고분자화에 의해 연속적인 망상조직(network)으로 겔을 형성하는 것이다<sup>4</sup>.

BaTiO<sub>3</sub>와 분말산화물을 얻고자 하는 여러가지 방법들이 연구되어 왔는데, 최근에는 액상을 이용하는 화학적 방법인 졸-겔법에 더욱 관심이 집중되고 있다. 졸-겔법으로 분말을 합성할 경우 화학양론적 조성을 가지며 다성분계의 균질한 산화물을 얻을 수

있다<sup>5</sup>.

강유전성, 압전성 및 전기광학적 특성을 갖는 페롭스카이트 구조의 Barium Titanate(BaTiO<sub>3</sub>)는 전자공업재료로 널리 사용되고 있다. 이는 소결체 형태로 캐패시터, 써미스터, 압전소자, 센서 등에 사용되고 있다<sup>6,7</sup>.

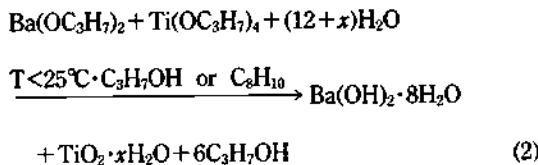
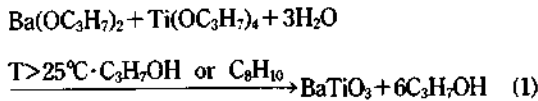
따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 Ba(OH)<sub>2</sub>와 Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>를 알코올에서 반응시켜 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성하였으며 여러가지 분석 장비를 이용하여 합성된 분말의 특성을 평가하였다.

전조 분말의 특성을 평가하기 위해 다음과 같은 분석을 행하였다. 분말의 열적 거동 및 중량변화를 측정하기 위하여 열분석(DTA/TG)을 하였다. 전조 분말을 각각의 온도에서 열처리한 후 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 그 결정상을 확인하였으며, BET법으로 입자의 비표면적(specific surface area)을 측정하였으며, 각각의 온도에서 열처리한 분말의

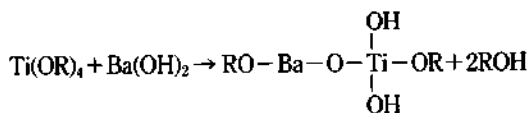
미세구조를 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. Dilatometer를 이용하여 열처리한 분말의 소결에 의한 수축을 관찰하였다.

실 험

**BaTiO<sub>3</sub> 분말합성.** BaTiO<sub>3</sub> 분말합성법으로는 고전적인 고상반응법과 액상을 이용하는 여러 방법들이 있지만 본 연구인 졸-겔법과 관련이 깊은 금속 알콕시드를 출발원료로 한 반응을 알아보고자 한다. Mazdiyasi<sup>21</sup>가 보고한 Ba-Ti 알콕시드를 가수분해하여 분말을 합성하는 방법은 하소 과정없이 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 얻는 가장 좋은 방법중의 하나이다. 또한 M. Klee<sup>22</sup>는 이들 알콕시드를 이용하여 반응시킬 때 아래의 두 가지 메카니즘을 보고했다.



식 (1)과 (2)를 통해서 25°C 이상에서는 열역학적으로 안정한 BaTiO<sub>3</sub>가 생성되지만 25°C 이하에서는 불안정한 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 TiO<sub>2</sub>가 생성되는 것을 알 수 있다. 또한 Ba(OR)<sub>2</sub>가 공기 중의 수분 및 CO<sub>2</sub>와 민감하게 반응하므로 알코올에 대한 용해도가 떨어지게 된다. 그래서 이 반응은 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 생성을 막기 위해 CO<sub>2</sub>가 없는 분위기에서 실행되어야 한다. 그래서 좀 더 나은 다음과 같은 방법이 제시되었다.



가수분해와 축합에 의하여 고분자화가 되면 -Ba-O-Ti-의 결합이 형성되어 바륨의 반응성이 낮아져 균일하고 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성할 수 있다. 따라서 Ba(OR)<sub>2</sub>보다 Ba(OH)<sub>2</sub>를 출발원료로 사용할

Table 1. The chemical reagents used in this experiment

Name	Chemical formula	Purity	Product
Barium hydroxide	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Practical grade	Duksan
Titanium(IV) isopropoxide	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Practical grade	Fluka
Isopropyl alcohol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	99.9%	James Burrough
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	99.85%	James Burrough

때 더욱 BaCO<sub>3</sub>의 생성을 억제할 수 있고 편리하게 실험을 진행할 수 있다.

**시약 및 분말합성 과정.** 본 실험에서 사용한 시약들의 화학식과 순도 및 제조회사를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

Barium hydroxide octahydrate 3.15 g을 둥근 플라스크에 넣고 70°C로 가열하면서 감압하여 octahydrate 결정수를 탈수하였다. 이렇게 하여 얻어진 Barium hydroxide anhydrous를 메탄올 500 ml에 용해시켰다. 녹지 않는 고체입자를 감압여과하여 제거한 후, 깨끗한 Barium hydroxide methanol 용액을 얻었다. Titanium isopropoxide 2.84 g을 이소프로판올 40 ml에 녹여 안정화시켰으며 10분간 활발하게 교반하였다. Titanium isopropoxide isopropanol 용액을 교반하면서 여기에 Barium hydroxide methanol 용액을 천천히 가하였다. 이 혼합용액을 Rotary evaporator에서 10분간 Reflux한 후 50°C, 122 torr 하에서 증류하여 용매를 대부분 제거하고 0.1 mol/l 농축된 Barium titanate 졸을 얻었다. 농축 졸을 페트리 디쉬에 붓고 교반하면서 증류수를 가하여 가수분해 하였다. 가수분해 하여 생성된 겔(gel)을 60°C의 건조기안에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 BaTiO<sub>3</sub> 겔을 분쇄하여 120 mesh 체를 통과시켰다.

**분말의 특성 평가.** 건조 분말의 열분해 특성을 관찰하기 위해 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 행하였다. 사용한 장비는 DuPont 사의 Instruments 1600DTA 및 Thermogravimetric Analy-

zer였고 승온 속도는 10°C/min이며 상온에서 1000°C까지 공기중에서 행하였다.

건조 분말의 열처리 온도에 따른 결정상을 조사하기 위해 각각의 온도에서 2시간 동안 열처리 한 후 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 분말의 열처리시 전기로의 승온 속도는 3°C/min였으며 냉각 속도는 5°C/min로 하였다. 결정상 분석에 사용한 장비는 Philips사의 PW 1714이며 Cu 타겟을 사용하였다. 가속 전압은 40 kV, 가속 전류는 30 mA였으며 2θ~80°(2θ)로 하였다.

각각의 온도에서 열처리한 분말의 비표면적을 BET법으로 측정하였다. 비표면적 측정에 사용한 장비는 Quantachrome사의 Quantasorb였으며 액체 질소 온도에서 질소 흡착량에 의해 측정하였다.

Dilatometer를 사용하여 700°C에서 2시간 열처리한 분말의 소결에 의한 수축 정도를 측정하였다. 직경이 10 mm인 금속 물드를 이용하여 78 MPa의 성형압으로 길이가 2.54 cm인 원통형 시편을 만들어 측정하였다. 사용한 장비는 Orton사의 Automatic recording dilatometer이며 상온부터 1400°C까지 공기중에서 행하였으며 승온 속도는 300°C/h로 행하였다.

### 결과 및 고찰

Fig. 1, 2에 상온부터 1000°C까지 공기중에서 행한 건조분말의 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA) 결과를 나타내었다. 분석 구간중 600~700°C, 800°C

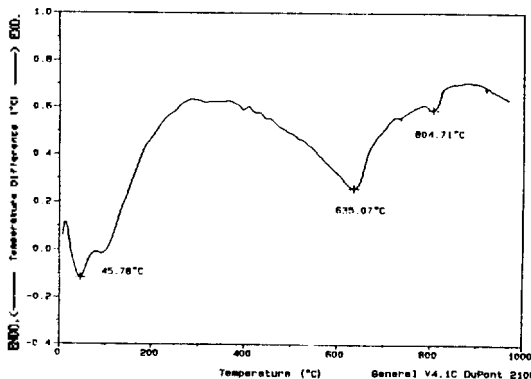


Fig. 1. DTA curve of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> gel powder after drying for 12 hrs at 60°C.

부근에서 흡열 피크 및 중량감소를 관찰할 수 있다. 600~700°C의 흡열 및 중량감소의 피크는 BaCO<sub>3</sub>에서 CO<sub>2</sub>의 분해로 인하여 발생하는 피크라 생각된다. 이는 다음의 XRD 패턴에서 더욱 자세히 확인할 수 있다. 800°C 부근의 적은 흡열 피크 및 중량 감소는 높은 에너지 상태의 CO<sub>2</sub>가 제거되는 것이라 사료된다. TGA 분석결과로부터 전체적으로 약 16.5%의 중량 감소가 있음을 알 수 있다.

건조 분말을 400, 500, 600, 700°C에서 각각 2시간 동안 열처리한 후 결정전이 및 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 3(A)에 건조 분말 및 각각의 온도에서 열처리하여 얻은 X-선 회절패턴을 나타내었다. 건조분말의 회절파에서 알 수 있듯이 BaTiO<sub>3</sub> 결정상의 피크가 약하게 나타나며 또한 강한 BaCO<sub>3</sub>(WITHERITE, SYN JCPDS 5-379)의 회절파를 발견할 수 있다. 이는 본 실험이 공기중에서 행하여 겐으므로 실험과정중 Ba(OH)<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 BaCO<sub>3</sub>를 형성하였기 때문이다. 400°C에서 열처리한 회절 패턴에서는 입방정(JCPDS 3-174, cubic)에 가까운 BaTiO<sub>3</sub>의 회절파와 강도가 약화된 BaCO<sub>3</sub>의 회절파가 검출되었다. BaTiO<sub>3</sub>의 회절파가 입방정이나 정방정(JCPDS 5-626, tetragonal)의 어느 상과도 일치하지 않는데, 이는 열처리 온도가 낮아 결정상이 불안정 하기 때문에 생각된다. 500°C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴의 BaTiO<sub>3</sub>의 회절파는 JCPDS 카드의 입방정상과 일치하였으며 BaCO<sub>3</sub>의 회절파 강도는 400°C의 것보다 줄어들었다. 600°C에서 2시간 동안 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴에서는 정방정의 BaTiO<sub>3</sub>의 결정상

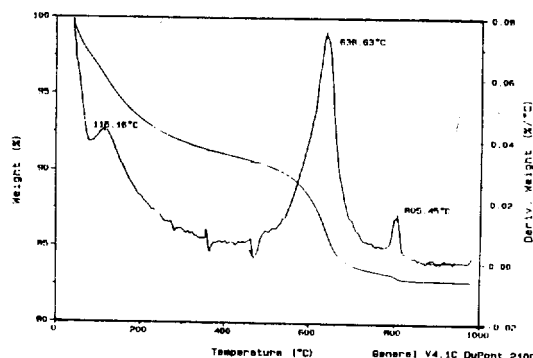


Fig. 2. TGA curve of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> gel powder after drying for 12 hrs at 60°C.

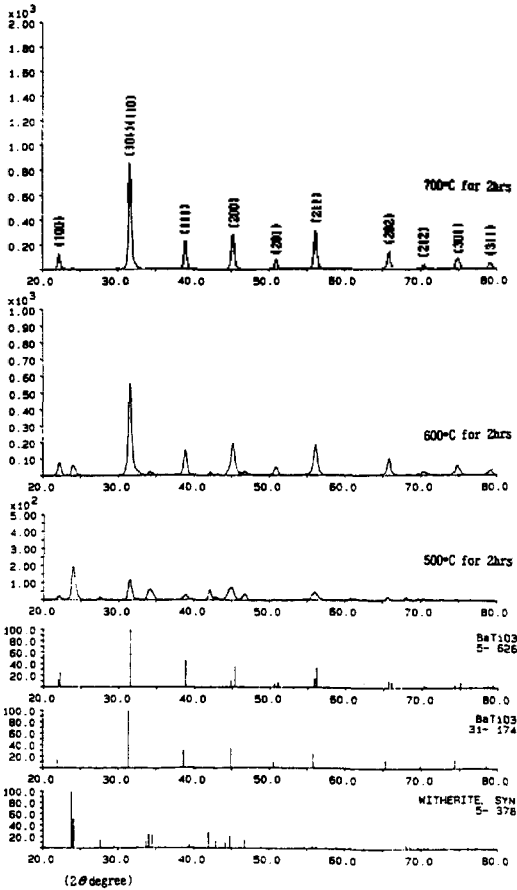


Fig. 3. XRD patterns of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> powders.

으로 존재하였으며 BaCO<sub>3</sub>의 회절과 강도는 400°C, 500°C의 열처리한 것보다 훨씬 줄어들었다. 700°C의 열처리에서는 분말의 대부분이 정방정의 BaTiO<sub>3</sub>로 결정화되었으며 이때의 열처리에서 극히 적은 양의 BaCO<sub>3</sub>( $2\theta = 23.98^\circ$ )가 검출되었는데 이는 열분석 결과와 비교해 볼 때 700°C에서 장시간 유지하거나 좀 더 높은 온도에서 열처리를 완전히 분해될 것으로 생각된다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 BaTiO<sub>3</sub>의 결정화 회절과 강도는 증가하였으며 BaCO<sub>3</sub>의 회절과 강도는 점점 감소하였다. 또한 XRD 패턴의 피크 세기를 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>와 BaCO<sub>3</sub>의 상대적 양을 Fig. 4에 그래프로 나타내어 보았다. 이를 통하여 600°C의 열처리에서 분말의 대부분이 BaTiO<sub>3</sub>로 결정화되는 것을 알 수 있다.

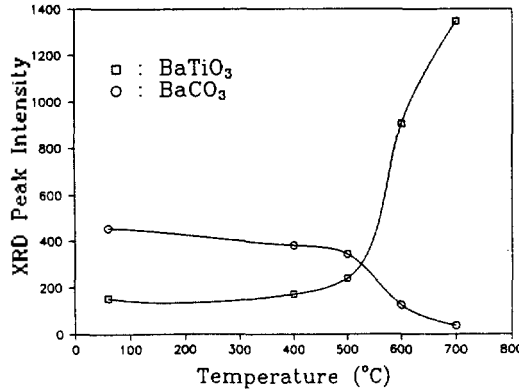


Fig. 4. Crystalline phase change of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> powder with respect to heat treatment temperature.

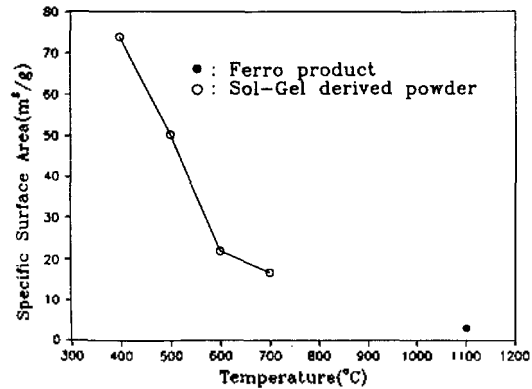


Fig. 5. Specific surface areas of sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> heat treatment powder and Ferro powder.

건조 분말을 각각의 온도에서 열처리한 후 BET 비표면적을 측정하였으며 입자의 형태를 전자현미경으로 관찰하였다. 비표면적 값을 이용하여 Fig. 5에 그래프로 나타내었으며 또한 전자현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도가 높아질수록 비표면적이 감소하는데 이는 미세입자들이 서로 치밀하게 응집되기 때문인데 전자현미경 사진에서 이를 잘 관찰할 수 있다. 또한 비표면적의 감소는 열처리에 의한 유기물 성분의 분해와 겔상에 존재하던 미세 기공이 소멸되고 BaTiO<sub>3</sub>로 결정화 하면서 입성장이 일어나기 때문이라 생각된다. 700°C에서 2시간 열처리한 분말의 비표면적이 16.00 m<sup>2</sup>/g였으며, Ferro사의 상업용 분말의 2.89 m<sup>2</sup>/g와 비교해 볼 때 졸-겔법으로 제조한 분말이 더욱 미세하다는 것을

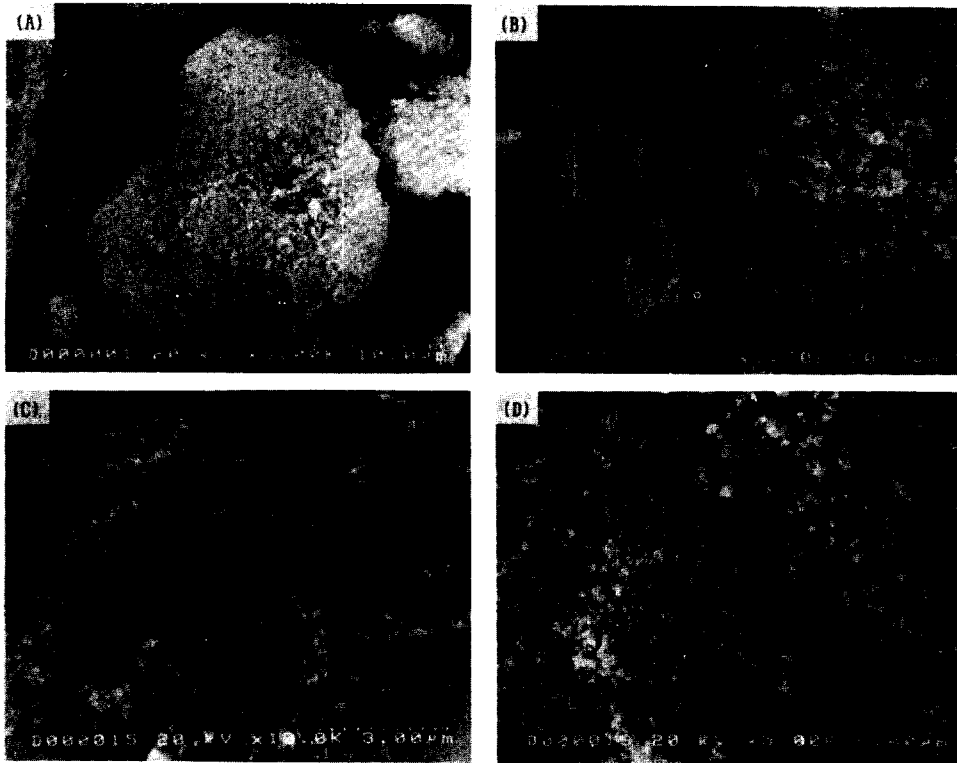


Fig. 6. SEM photographs of sol-gel derived  $\text{BaTiO}_3$  powder after heat treatment for 2 hrs at (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C, (D) 700°C.

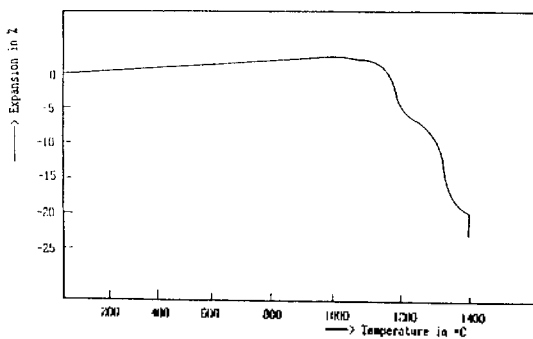


Fig. 7. Expansion and Shrinkage curve by sintering of sol-gel derived  $\text{BaTiO}_3$  powder after heat treatment for 2 hrs at 700°C.

알 수 있다.

Dilatometer를 사용하여 700°C에서 2시간 열처리 한 분말의 소결에 의한 수축 정도를 측정하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이를 통하여 본 실험에서 합성한 분말이 1100°C 부근에서 수축이 시작

되는 것을 알 수 있다. 상업화된 분말은 1100°C부터 1200°C 사이에서 일어나며 알콕시드를 사용하여 합성한 분말의 경우 1090°C에서 수축이 시작되는 것으로 알려져 있다<sup>10</sup>. 본 실험인 졸-겔법으로 합성한 분말이 상업용 분말보다 소결온도가 낮은 것은 분말이 균질하고, 건조겔 내부의 원자가 어느 정도 더 가깝게 배열되어 있으며 또한 분말의 입자가 더 미세하기 때문이라 생각된다.

#### 인 용 문 헌

1. A. C. Pierre, Sol-Gel Processing of Ceramic Powders, Ceramic Bulletin (ACerS) Vol. 70, No. 8, 1281~1282 (1991).
2. G. Yi and M. Sayer, Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films, Ceramic Bulletin (ACerS) Vol. 70, No. 7, 1173~1175 (1991).
3. I. A. Aksay, W. Y. Shih, and M. Sarikaya, Colloidal Processing of Ceramics with Ultrafine Particles,

- Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, 393 (1988).
4. R. C. Mehrotra, Chemistry of Alkoxide Precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 1~5 (1990).
  5. W. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, and J. W. Shun, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 952 (1977).
  6. J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, *Prog. Solid St. Chem.* Vol. 18, 286~288 (1988).
  7. Y. Ozaki, Preparation and Application of Fine Powder from the Metal Alkoxide, *Fine Ceramics*, Ohmsha, LTD, 165 (1987).
  8. P. Gherardi and E. Matijevic, Preparation of Uniform spherical Barium Titanate Particles, *High Tech. Ceramics*, edited by P. Vincenzini, 1447~1484 (1987).
  9. H. Dislich, Sol-Gel: Science, Processes and Products, *J. of Non-Cryst. Sol.* **80**, 115~121 (1986).
  10. J. L. Rehspringer, M. Nadouf, P. Poix, and J. C. Bernier, Sintering Study of some fine powder of BaTiO<sub>3</sub> and Dielectric compounds, *J. de Physique C1*, Supplement du n.2, Tome 47, fevrier, C1-243 (1986).
  11. E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, Sol-Gel Processing of Silica, *J. Non-Cryst. Solid*, **87**, 185 (1986).
  12. C. Sanchez, F. Bobonneau, S. Doeuff, and A. Lealestic, *Ultrasonic Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, (1986).
  13. Proc. Int. Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 1 (1982).