

수열법에 의한 BaTiO₃미립자의 합성

최종건, 김판채

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ fine particles

Jong-Koen Choi and Pan-Chae Kim

Department of Gemological and Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

요 약 수열법에 의하여 BaTiO₃ 미립자를 합성하였다. 출발원료로는 TiO₂와 Ba(OH)₂·8H₂O를 사용하고 과량의 Ba(OH)₂·8H₂O를 투입함으로써 증류수만을 용매로 사용하여 150℃의 저온에서 BaTiO₃ 미립자를 합성할 수 있었다. 합성된 입자의 형태는 구형에 가까운 부정형이었으며, 입자의 크기는 합성온도 및 Ba/Ti 원자비에 따라 변화되었다.

Abstract BaTiO₃ fine particles were synthesized by hydrothermal method. TiO₂ and Ba(OH)₂·8H₂O were used as starting materials, and it was possible to synthesize BaTiO₃ fine particles in pure water by using excess Ba(OH)₂·8H₂O. The shape of synthesized particles are irregular but near spherical, and the particle size depends on the temperature and Ba/Ti atomic ratio.

1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지고 있는 BaTiO₃는 MLC (Multi-Layer Capacitor), BLC(Boundary-Layer Capacitor) 등의 강유전체 소자로는 물론 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 소자로서 온도센서 및 정온발열체, TV의 degaussing 소

자 등으로 광범위하게 응용되고 있는 전자세라믹스 재료이다[1-3]. BaTiO₃는 이와 같은 산업적인 응용 가치 뿐만 아니라 다양하고 흥미로운 물리, 화학적인 특성을 지니고 있어서 많은 연구자들에 의하여 꾸준히 학술적인 연구가 진행되고 있다.

BaTiO₃의 PTCR 현상은 반도체성 BaTiO₃ 결정립 사이에 형성되는 입계의 물리, 화학

적 특성에 따른 전위장벽의 높이로부터 영향을 받는 것으로 이해되고 있다. 따라서 현재까지 PTCR 특성은 제조공정의 여러 가지 인자 즉, 소결체의 치밀화, 입성장, 입계편석 이온의 종류와 농도 등에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다[4,5]. 그러므로 PTCR 특성은 입계의 특성이라 정의될 수 있고, 따라서 PTCR 소자의 제조시 원료분말의 표면특성이 매우 중요한 요소가 되지만 아직까지 이에 대한 보고는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 원료분말의 표면활성은 분말의 합성법에 의하여 크게 좌우되는데 현재까지는 표면활성이 우수하고 미세한 세라믹스 분말을 제조하는 데는 수열법이 가장 유리한 것으로 알려져 있다[6].

수열법에 의한 $BaTiO_3$ 분말의 합성에 있어서는 출발물질, 특히 Titanium의 공급원에 따라 공정의 특성이 다르다. Titanium의 공급원으로 TiO_2 를 사용한 경우에는 취급이 용이하고 저렴하지만 TiO_2 의 물에 대한 용해도가 작아 미반응물로 잔류되기 쉽기 때문에 미반응 TiO_2 가 없는 순도 높은 $BaTiO_3$ 분말을 합성하기 위해서는 높은 반응온도가 필요로 하며[7], 이로 인하여 공업적으로 대량생산에 적용하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 많은 연구자들이 Titanium의 공급원으로 $TiCl_4$ 를 출발원료로 사용하여 $Ti(OH)_4$ 겔을 먼저 제조한 후 이것을 수열반응을 위한 원료로 사용하여 낮은 온도에서 $BaTiO_3$ 분말의 합성을 시도한 보고가 있었다[8,9]. 그러나 이 방법은 공정이 복잡하고 원료의 가격이 비쌀 뿐만 아니라 취급이 용이하지 못하다는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Titanium의 공급원으로 TiO_2 를 사용하고 Barium의 공급원으로서 수용성인 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 과량 투입하여 용매의 알칼리도를 높여줌으로써 TiO_2 의

용해도를 높여 반응온도를 낮출 수 있는 방안을 모색하고 이렇게 제조된 $BaTiO_3$ 분말의 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

수열합성을 위한 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 시이소(Seesaw)식으로 동작되는 장치[10]를 사용하였다. 수열합성에 의한 분말의 제조시에 중요한 인자의 하나는 왕성한 열수의 대류에 의한 반응의 촉진이기 때문에 반응용기에 온도구배를 주어 열수의 대류를 촉진시키는 것이 매우 중요하지만 본 연구에서는 보다 적극적으로 이온의 확산을 유발시키기 위하여 압력용기를 열처리 중에 시이소(Seesaw)식으로 동작시키기 위한 장치를 고안하였다.

출발원료로는 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와 TiO_2 분말을 사용하였다. 이를 각각 평량하여 수열용매와 함께 반응용기에 충전하고 수열처리를 행하였다. 수열용매는 NaOH 수용액과 증류수를 사용하였으며, 충전율에 따라 수열처리시의 압력이 변화되므로 본 연구에서는 충전율을 40 %로 일정하게 유지하였다.

200°C 보다 높은 온도로 수열처리 한 경우는 200°C까지 로냉시킨 후 200°C에서 급냉시키고, 200°C 보다 낮은 온도에서 수열처리 한 경우는 수열처리가 완료된 후 급냉시켜 냉각과정에서 불필요한 수산화물이 형성되는 것을 방지하였다. 냉각된 분말은 여과시키고 수차례 수세과정을 거쳐 잔류 성분을 제거하였으며 필요에 따라 60°C의 초산으로 $BaCO_3$ 를 세척해 낸 후 다시 수세하였다. 수세된 분말은 110°C 건조기에서 10시간동안 건조시켰다.

상기의 방법으로 합성된 $BaTiO_3$ 분말은

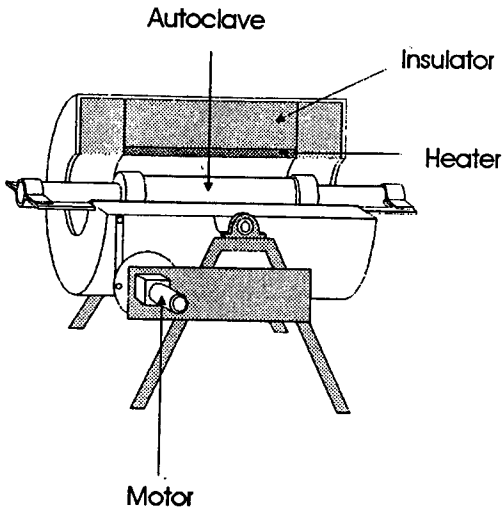


Fig. 1. Schematic Diagram of hydrothermal equipment [10].

XRD(X-Ray Diffractometer)로 상분석을 행하였으며, SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 입자의 형태 및 크기를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열용매에 따른 합성

수열용매에 따른 수열합성 여부를 조사하였다. 출발물질은 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 와 TiO_2 분말을 사용하였으며, 반응온도는 $270^\circ C$, 수열용매는 산성화합물인 TiO_2 를 용이하게 용해시키기 위한 NaOH 용액과 증류수를 사용하였으며, 24시간 동안 수열반응시켰다.

Fig. 2의 XRD 패턴으로부터 수열용매의 종류에 관계 없이 Cubic 상의 $BaTiO_3$ 가 합성되었다는 것을 알 수 있었다. 증류수를 용매로 사용한 경우에는 많은 TiO_2 미반응물이 존재하였으며, 8M-NaOH 용액을 용매로 사

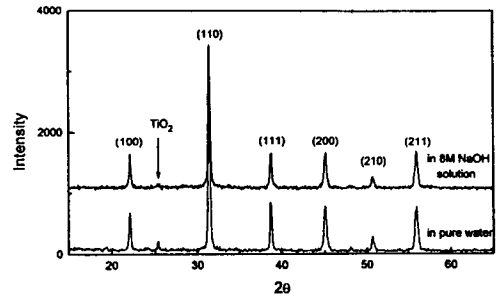


Fig. 2. XRD Pattern of hydrothermally synthesized particles at $270^\circ C$ for 24 hrs, dried at $110^\circ C$ for 10 hrs.

용한 경우는 TiO_2 미반응물이 거의 존재하지 않았다. 이 결과는 수열용매의 알칼리도에 따라 TiO_2 의 용해도가 달라지기 때문에 수열용매의 종류에 따라 용해, 석출에 의하여 이루어지는 반응속도의 차이에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 증류수를 수열용매로 사용한 합성

알칼리 용매를 사용하여 수열합성한 분말에는 여러차례의 수세과정을 행하여도 필연적으로 알칼리 성분이 잔류하게 되는데 이러한 잔류 알칼리 성분이 소자의 전기적인 특성을 저하시키므로, 합성된 분말의 전기적인 특성을 저하시키지 않으려면 알칼리 용매를 사용하지 않고 수열합성을 하여야 하는데, 본 연구에서 사용한 Barium의 공급원인 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 는 수용성으로서 알칼리성이므로 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 과량 투입하여 용매의 알칼리도를 높여 줌으로써 반응속도를 촉진시켜 단일상의 $BaTiO_3$ 미립자를 얻고자 하였다.

Fig. 3에는 증류수만을 수열용매로 사용하고 Ba/Ti의 원자비와 온도를 변화시키며 합성된 $BaTiO_3$ 미립자의 XRD Pattern을 나타내주고 있다.

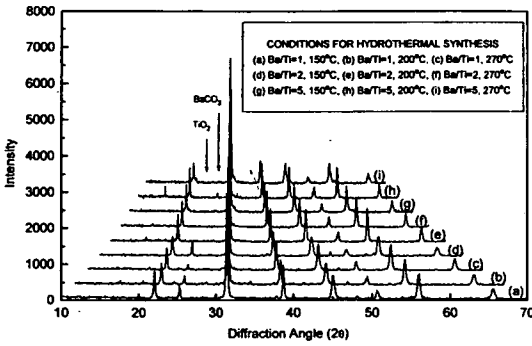


Fig. 3. XRD diffraction patterns of synthesized BaTiO₃ particles with various Ba/Ti ratio and temperature.

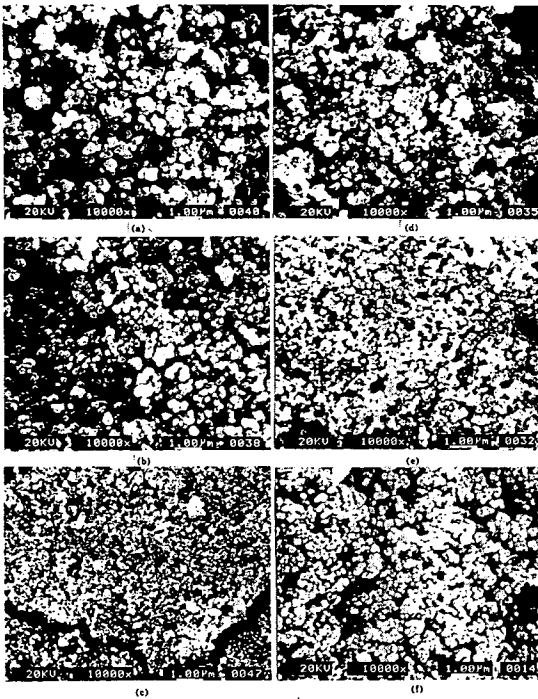


Fig. 4. SEM photographs of BaTiO₃ particles synthesized by hydrothermal method in H₂O at various temperature and Ba/Ti atomic ratio (a) 150°C, Ba/Ti=1 (b) 150°C, Ba/Ti=2 (c) 150°C, Ba/Ti=5 (d) 200°C, Ba/Ti=1 (e) 200°C, Ba/Ti=2 (f) 200°C, Ba/Ti=5.

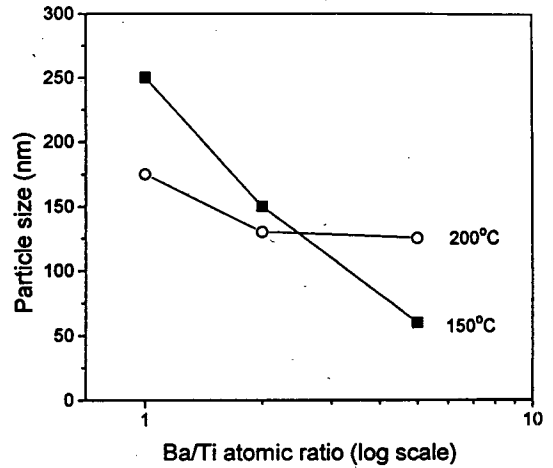


Fig. 5. Particle size of hydrothermally synthesized BaTiO₃ with various Ba/Ti atomic ratio.

Ba/Ti 원자비를 1로 하였을 경우에는 반응온도와 관계 없이 모두 TiO₂ 미반응물이 존재하고 있었으며, 반응온도가 낮을수록 TiO₂ 미반응물의 양이 증가되는 것을 알 수 있었다. 그러나 Ba/Ti 원자비를 2로 하였을 경우에는 200°C 이상의 온도에서 단일상의 BaTiO₃ 미립자를 합성할 수 있었으며, 150°C 에서도 TiO₂ 미반응물의 양이 현저하게 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 250°C 에서 합성된 분말에서는 BaCO₃가 존재하였는데, 이는 수열합성이 완료된 후 여과시에 여액중의 Ba 이온과 대기중의 탄산가스와의 반응으로 형성된 것으로써 여과시 여액과 대기의 접촉을 피하거나 여과후에 초산용액으로 세척하여 제거할 수 있다.

Ba/Ti 원자비를 5로 하였을 경우에는 온도와 관계 없이 TiO₂ 미반응물이 존재하지 않았으며 여액중의 Ba 이온 농도가 크기 때문에 대기중의 탄산가스와의 반응에 의하여 더 많은 BaCO₃가 형성된 것을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 Ba/Ti 원자비를 1이상으로

해 주었음에도 불구하고 Ba rich phase인 Ba₂TiO₄가 형성되지 않았다. 이는 수열합성 조건에서는 BaTiO₃외의 다른 중간화합물이 불안정하기 때문에 수열합성법을 이용하여 BaTiO₃상만을 형성시킬 수 있다는 것을 의미한다.

3.3. 입자의 형태 및 크기

Fig. 4에는 증류수를 용매로하고 Ba/Ti 원자비와 온도를 변화시키며 합성된 BaTiO₃ 미립자의 주사전자현미경 사진들을 나타내고 있다. 입자의 형태는 합성조건과 관계 없이 구형에 가까운 부정형이었으며, 입자의 크기는 Ba/Ti 원자비와 온도에 의존하였다. 즉, 입자의 크기는 Ba/Ti의 원자비가 증가할수록 미세해 지는 경향을 나타내고 있었으며, 이러한 경향은 온도가 낮을수록 더욱 뚜렷하게 나타났다. Ba/Ti 원자비에 대한 합성 입자의 크기를 Fig. 5에 도시하였다. Ba/Ti 원자비가 증가할수록 합성 입자의 크기가 감소되는 것은 용매중의 Ba 농도의 증대에 따라 핵형성 속도가 증대되어 많은 핵이 형성되기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Ba/Ti 원자비가 증대됨에 따라 반응속도가 증대되어 낮은 온도에서도 반응이 완료된 현상을 잘 설명해 주고 있다.

4. 결 론

Ba(OH)₂·8H₂O와 TiO₂ 분말을 사용하여 BaTiO₃ 미립자를 합성하였다. 시이소(See-saw)식으로 동작하여 이온확산을 적극적으로 유도하고 과량의 Ba(OH)₂·8H₂O를 투입하여 비교적 낮은 온도에서 단일상의 BaTiO₃ 미립자를 합성할 수 있었다. 합성된 입자의

형태는 구형에 가까운 부정형이었으며, 입자의 크기는 합성온도와 Ba/Ti 원자비에 의존하였다. 즉, Ba/Ti 원자비가 클수록 입자의 크기가 감소되었으며, 온도가 낮을수록 더욱 미세한 입자가 형성되었다.

본 연구의 결과로써 알칼리를 사용하지 않고 비교적 낮은 온도에서 BaTiO₃ 초미립자를 합성할 수 있으므로 최근 그 수요가 증대되고 있는 박막형 전자재료용 소재의 공업적인 합성법[10]으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 '95 특정기초연구과제(95-0300-12-01-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. Andrich, Electron. Appl. 26(2) (1965/1966) 123.
- [2] E. Andrich, Philips Tech. Rev. 30 (1969) 170.
- [3] H. Loebl and R. Rossgotterer, Siemens Rev. 38(11) (1971) 520.
- [4] W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc. 47 (10) (1964) 484.
- [5] W. Heywang, J. Mater. Sci. 6 (1971) 1214.
- [6] William J. Dawson, Am. Ceram. Soc. Bull. 67(10) (1988) 1673.
- [7] 金子正治, 井本文夫, 日本化学會誌 (6) (1975) 985.
- [8] K. Fukai, K. Hidama, M. Aoki and

- K. Abe, *Ceramics International* 16 (1990) 285.
- [9] S. Wada, T. Suzuki and T. Noma, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103(12) (1995) 1220.
- [10] 최종건, 김판채, 특허출원 제97-10217호 (1997).