

## 초소형 캐패시터용 BaTiO<sub>3</sub> 분말합성 및 소결특성에 관한 연구

문홍수 · 박병규 · 이태근 · 김철진\* · 이석근\*\*

서울산업대학교 재료공학과

\*경상대학교 무기재료공학과

\*\*포항산업과학연구원 재료공정연구센터

## Study on the Powder Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> and its Dielectric Properties

H. S. Moon, B. K. Park, T. K. Lee, C. J. Kim\* and S. K. Lee\*\*

*Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea*

*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju Gyeongnam 660-701, Korea*

*\*\*Material Research Division, RIST, Pohang, Gyeongbuk, 790-330, Korea*

### 요 약

수열법을 이용하여 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다. Ti원으로 두 종류의 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하였으며 그 크기와 모양이 BaTiO<sub>3</sub> 합성에 주는 영향을 고찰하였다. 구형의 단분산 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액에서 수열 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 입자크기도 균일하였으며 응집이 일어나지 않았다. 비교적 낮은 pH에서 구형 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 구형을 그대로 유지하였지만 높은 pH에서 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 그 구형이 분해되었다. KOH양이 많아지고, 합성시간이 길어짐에 따라 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 크기는 커졌으며 그 c/a 값도 증가하였다.

### Abstract

Fine BaTiO<sub>3</sub> powders was synthesized by hydrothermal method. Two kinds of TiO<sub>2</sub> gel powders were used to investigate the size and shape on the resulting BaTiO<sub>3</sub> powders. Uniform sized BaTiO<sub>3</sub> powders obtained by hydrothermal treating the spherical TiO<sub>2</sub> gel in the Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aqueous solution without agglomerate. Comparatively at low pH the spherical gel powder retained its spherical shape to produce spherical BaTiO<sub>3</sub> powder but at high pH it was dissolved. As the increase of the amount of KOH and reaction time, the particle size of BaTiO<sub>3</sub> powder became bigger and c/a value was increased.

### 1. 서 론

수열법은 열과 압력을 동시에 가함으로써 비교적 낮은 온도에서도 분말의 합성이 가능한 방법으로, 최근 고기능 세라믹스 분말을 합성하는데 많이 이용되고 있으며, 상업적으로는 유전체 압전체용 분말 합성에 응용되어지고 있다.<sup>1,2)</sup> 수열법은 다른 분말합성과 비교해 낮은 온도에서도 분말의 합성이 가능하

고 용액으로부터 직접 미립의 결정성이 높은 분말을 얻을으로써 milling 과정과 고온에서의 하소과정이 필요치 않으며 입자크기, 입자모양, 화학적 조성 등을 손쉽게 제어할 수 있는 장점이 있다. 현재까지 수열법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 분말합성에 관한 연구로는 합성 온도 및 입자크기에 따른 결정형에 관한 것이었다. 즉, Shvets 등은<sup>3)</sup> 물의 임계온도보다 높은 673 K 이상의 고온에서는 수열법으로 정방정 형태의 BaTiO<sub>3</sub>

분말이 합성된다고 하였고, Begg 등은<sup>4)</sup> 573 K의 온도에서 정방정 형태의 BaTiO<sub>3</sub> 분말이 합성된다고 보고하였다. 그러나 입자크기가 0.12 μm 이하에서는 hydroxyl ion과 cation vacancy와 관련된 lattice strain 때문에 상온에서 cubic상이 안정화되고 1000°C 이상으로 열처리 하였을 때 정방정으로 전이된다고 보고하였다.

Uchino 등도<sup>5)</sup> 입자크기가 0.1 μm 이하에서는 입방정상을 보이고 0.12~0.4 μm까지 tetragonality가 급격히 상승하며 0.4~1 μm에서 서서히 증가 1 μm 이상에서는 일정하다고 보고하였다.

일반적으로 알려진 BaTiO<sub>3</sub> 소결체의 유전상수( $\epsilon_r$ )는 결정립의 크기  $a$ 에 의존한다고 알려져 있다. Arlt, Henning 등은<sup>6)</sup>  $a=20\sim50$  μm일 때 상온에서 유전상수  $\epsilon_r=1500\sim2000$ ,  $a=0.7\sim1$  μm일 때  $\epsilon_r=5000$ 을 갖는다고 보고하였다. Brandmayr 등도<sup>7)</sup> hot-pressed하여  $a=1$  μm일 때  $\epsilon_r=6000$  값을 관찰하였고 결정립의 크기가 더 작아졌을 때  $\epsilon_r$  값이 줄어들음을 보고하였다.

최근의 고기능 세라믹스 제품을 생산함에 있어서 좋은 소결체를 얻기 위해서는 소결단계에서 뿐만 아니라 초기원료인 분말 특성에 대한 제어를 필요로 하게 되었다. 즉 앞에서 연구되어진 결정형뿐만 아니라 형상 및 크기의 제어가 최종 생산물의 특성에 크게 영향을 미치기 때문에 본 논문에서는 Ti원으로 가수분해하여 제조한 TiO<sub>2</sub> gel과 열가수분해하여 제조한 TiO<sub>2</sub> gel의 두 종류를 사용하여 수열법으로 BaTiO<sub>3</sub>를 합성하였으며 반응시간 및 광화제의 변화에 따른 분말특성을 관찰하고, 합성조건에 따른 소결 조건을 결정하여 여러 전자 세라믹스의 분말합성등에 응용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. TiO<sub>2</sub> gel 제조

실험초기 Ti 원료로서 Hayashi사 제품의 TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 반응온도 473 K에서 합성시켰을 때 대부분의 합성조건에서 TiO<sub>2</sub> 분말이 완전히 반응하지 않고 불순물로 존재하였다. 이것은 Hayashi사 제품의 TiO<sub>2</sub> 분말의 크기가 크기 때문에 본 실험의 반응 조건에서는 완전히 반응하지 못하는 것으로 생각되어져서 TiO<sub>2</sub> gel을 제조하여 실험에 사용하였다. TiO<sub>2</sub>

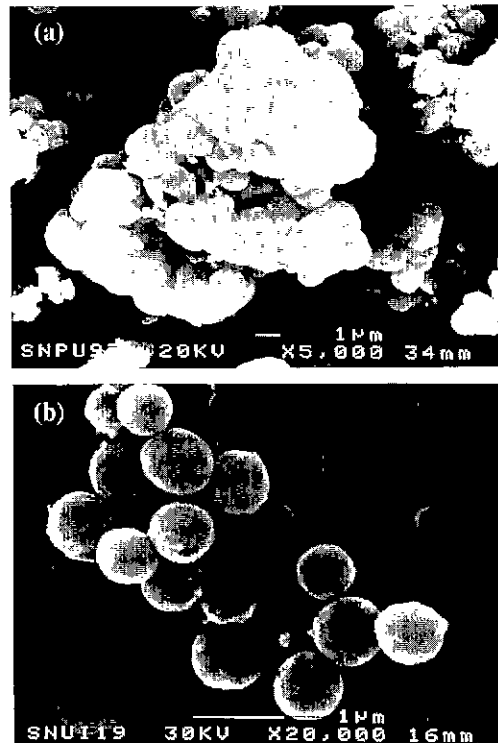


Fig. 1. SEM photographs of TiO<sub>2</sub> gel (a) and spherical TiO<sub>2</sub> gel (b).

gel의 제조는 출발원료로서 titanium(IV) isopropoxide (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) 7.7 g과 이온화수 6 ml를 각각 isopropyl alcohol 200 ml와 40 ml를 사용하여 희석시킨 후 천천히 가수분해시켜 Fig. 1-a와 같이 2차 입자크기가 1~2 μm인 TiO<sub>2</sub> gel을 제조하였다.

### 2-2. 구형 TiO<sub>2</sub> gel 제조

구형 TiO<sub>2</sub> gel 분말의 제조방법은 먼저 출발원료로서 titanium(VI)chloride(TiCl<sub>4</sub>)를 사용하였다. isopropyl alcohol과 이온화수를 3:1의 비율로 혼합한 용매용액에 TiCl<sub>4</sub> 0.1 M을 희석시키고 수시간 동안 반응온도인 30°C 이하의 온도에서 충분히 교반시킨 후 열 가수분해를 통하여 구형의 TiO<sub>2</sub> gel을 제조하였다.<sup>8,9)</sup> 구형의 TiO<sub>2</sub> gel 제조시 교반을 충분히 하지 않았을 때에는 넓은 입도 분포를 가지는 gel이 합성되었고, 또한 입자간 duplet이나 triplet이 발생하였다. 열 가수분해시 구형 입자 사이의 응집을 막기위해 분산제로서 hydroxy propyl cellulose(HPC)를 첨가하였

고, 반응시  $TiO_2$  gel로 합성되어지지 않고  $Ti(OH)_2$ 로 생성되는 것을 억제하기 위해 HCl(35%)를 2.5 ml를 첨가하였다. 반응 후 반응온도인  $30^\circ C$  이상에서 NaOH 0.5 M을 첨가함으로써 수용성 염의 생성을 유도하여 냉각시  $TiO_2$  gel이  $Cl^-$  이온과 결합해 재 용해되는 것을 방지하였다. 여기에서 NaOH의 첨가량이 증가함에 따라  $Cl^-$  이온과의 결합이 많아져서 구형  $TiO_2$  gel 생성이 증가하였다. 그러나 과량의 NaOH (1.5 M)을 첨가했을 때 구형이 아닌 불규칙한 형상의  $TiO_2$  gel이 합성되었다. 이렇게 만들어진 구형의  $TiO_2$  gel을 여러 가지 불순물들과 분리하기 위하여 수 차례 이온화수를 사용하여 세척 및 원심분리 하였으며 최종적으로 건조시 입자간 응집을 막기 위해 isopropyl alcohol로 희석시킨 후 원심 분리하여  $353 K$ 에서 24 hr 건조하였다. 이렇게 만들어진  $TiO_2$  gel 분말은 Fig. 1-b)에 나타난 것과 같이 입자간 응집이 없는 구형의 형태로 제조되었다. 이후의 논문내용에서는 두 종류의  $TiO_2$  gel을 구분하기 위하여 가수분해하여 제조한  $TiO_2$  gel은  $TiO_2$  gel로 열가수분해하여 제조한  $TiO_2$  gel은 구형  $TiO_2$  gel로 구분하기로 하였다.

**2-3. BaTiO<sub>3</sub> 분말의 합성**

Ba 원료로서  $Ba(NO_3)_2$ 를 사용하고, Ti원으로서는  $TiO_2$  gel, 구형  $TiO_2$  gel을 사용하였다. 광화제로는 KOH를 사용하였으며, 출발원료의 Ba/Ti의 비는 1.3,  $TiO_2$ 의 농도는 0.2 M로 고정하였다. 이렇게 칭량된 시료는 70 ml의 이온화수와 함께 100 ml의 Teflon-lined autoclave속에 넣어 반응온도  $473 K$ 에서 합성하였다. 반응시간을 1~5 day, KOH 0.5~4 M로 변화시켜 이에 따른 분말의 특성을 관찰하였다. 반응 후에 합성된 분말을 millipore filter paper를 사용하여 vacuum filtering하였으며 이온화수를 사용하여 충분히 세척한 후  $353 K$  oven에서 24 hr 건조함으로써 최종 분말을 얻었다.

**2-4. 성형 및 소결**

합성된 분말에 결합제로서 PVA 3% 수용액을 첨가하여 일축가압 성형 하였다. 성형시 압력은 50 MPa로 3분간 유지 후 갑압하여  $\phi=10 mm$   $t=3 mm$ 의 pellet 형태로 제조하였다. 소결시 승온속도는  $5^\circ C/min$ 로 하였으며, 공기 분위기에서 소결온도를  $1250\sim 1350^\circ C$

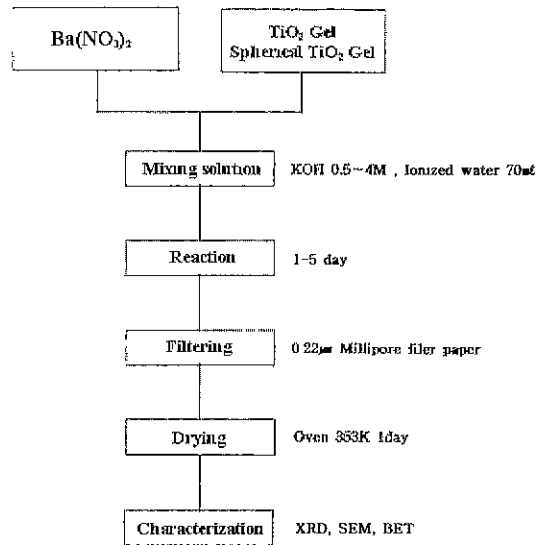


Fig. 2. Flow chart of BaTiO<sub>3</sub> powder preparation by the hydrothermal method.

로 변화시켜 1시간~4시간 동안 열처리 후 노냉하여 소결체를 제조하였다.

**2-5. 분석**

합성된 분말의 조성 및 결정상을 관찰하기 위해서 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였다. 본 실험에서 사용한 XRD 분석은  $Cu-K\alpha$  X선을 이용하여 step-

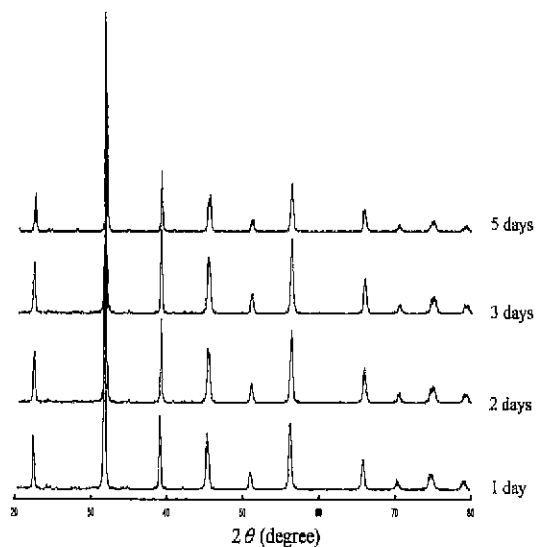


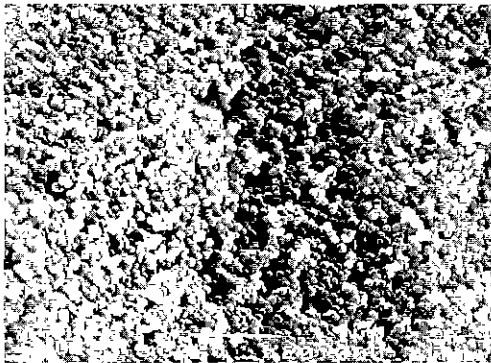
Fig. 3. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from  $TiO_2$  gel as reaction proceeds at 0.5 M KOH.

width 0.04°로 측정시간은 2초로 하였다. Scanning Electron Microscopy(SEM)을 이용하여 분말의 입도 분포, 입자 형태 및 소결체의 미세구조를 관찰하였으며, 합성된 분말의 비표면적 및 비표면적을 이용한 입자의 크기 분석을 위해 비표면적 측정기(ASAP2010)를 사용하였으며, 전체적인 실험공정도는 Fig. 2와 같았다.

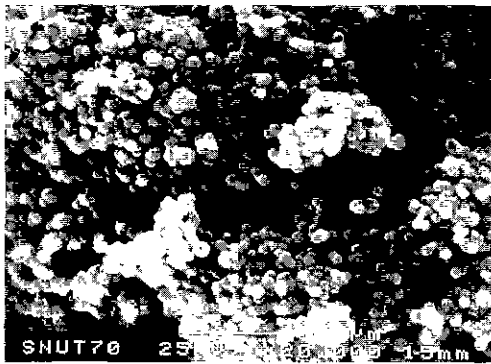
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 특성

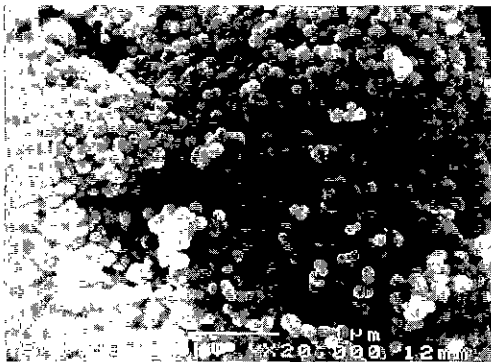
Ti원으로 가수분해하여 제조한 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하고 Ba원으로 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하여 반응온도 473 K,



(a) 1 day

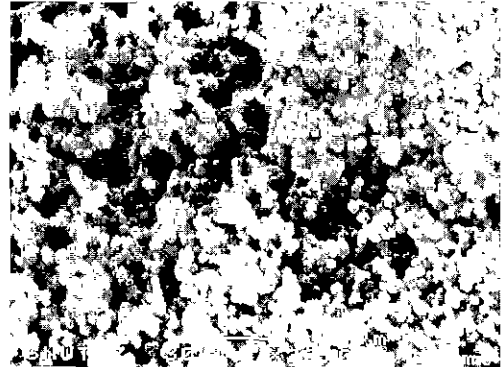


(b) 3 days

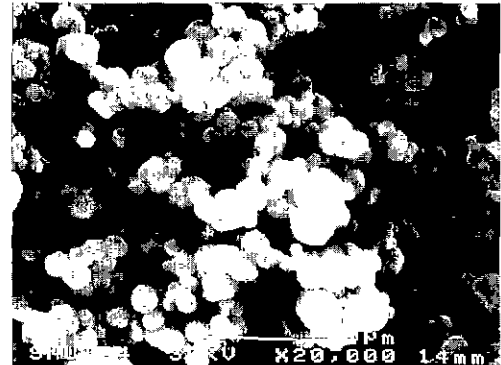


(c) 5 days

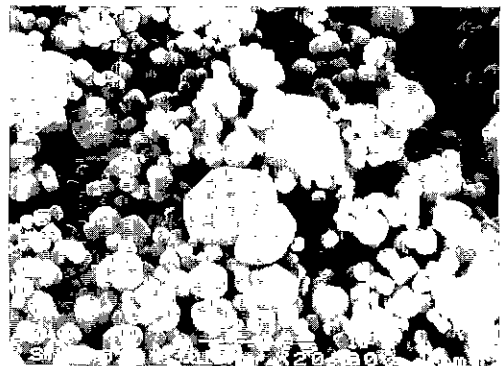
Fig. 4. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from TiO<sub>2</sub> gel as reaction proceeds at 0.5 M KOH.



(a) 1 day



(b) 3 days



(c) 5 days

Fig. 5. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from TiO<sub>2</sub> gel as reaction proceeds at 4 M KOH.

KOH 0.5 M에서 반응시간을 1~5일로 변화시켜 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 XRD 회절분석에 따른 결과는 Fig. 3과 같았다. XRD peak를 JCPDS card로 분석한 결과 BaTiO<sub>3</sub> 분말이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 전체적으로 반응시간에 따른 XRD peak의 변화는 크지 않음을 알 수 있었고, 결정상은 입방정상을 나타내었다. 위와 같은 분말의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간이 길어질수록 합성된 분말의 크기가 커졌으며, 비교적 좁은 입도 분포를 나타내었다. 합성된 분말의 크기는 대략 0.1 μm을 나타내었고, 합성된 분말은 서로 응집된 것을 볼 수 있었다. 이것은 TiO<sub>2</sub> gel이 응집한 상태로 제조되었기 때문에 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말도 이와같이 응집된 상태를 나타낸 것이라 생각되어졌다. XRD peak에서 합성온도 473 K, KOH 0.5 M, 반응시간 24시간일 때 분말은 입방정상을 나타내었는데, Begg 등은<sup>4)</sup> 입자크기가 0.12 μm 이하에서는 열역학적으로 상온에서는 정방정상이 안정한데도 surface tension에 의해 입방정상이 안정화된다고 한 결과와 일치하였다. Fig. 5는 합성온도 473 K, 광화제인 KOH 4 M에서의 반응시간에 따른 분말의 SEM 사진으로 전체적으로 KOH의 첨가량이 0.5 M일 때와 달리 반응시간이 길어짐에 따라 입자의 성장이 더욱 뚜렷해 졌으며, 입도 분포

가 더욱 넓은 분말이 합성되었다. Fig. 6은 합성온도 473 K, KOH를 4 M 첨가하고 반응시간을 변화시켜 합성한 분말의 XRD pattern으로 KOH 첨가량이 4 M일 때는 정방정상인 BaTiO<sub>3</sub>가 합성됨을 알 수 있었고, 반응시간이 길어짐에 따라 2θ 45.08°와 45.32°의

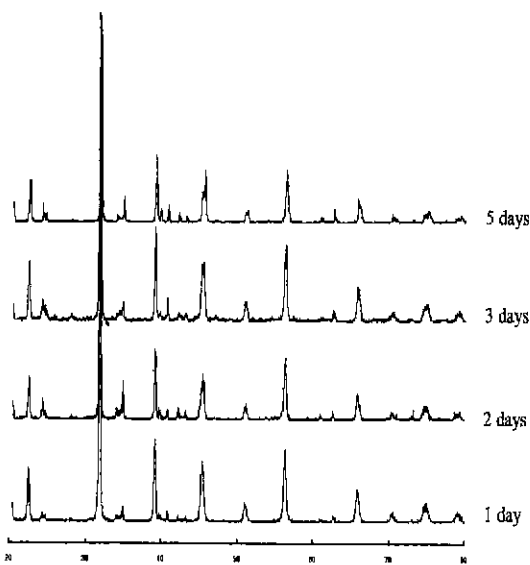
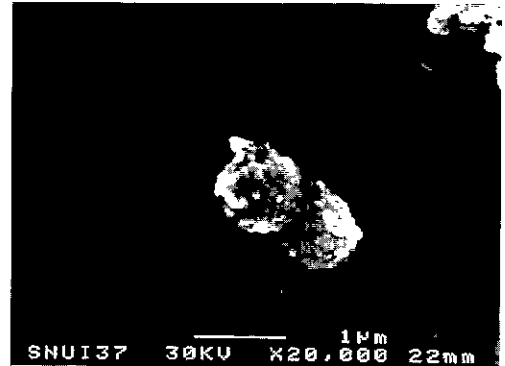
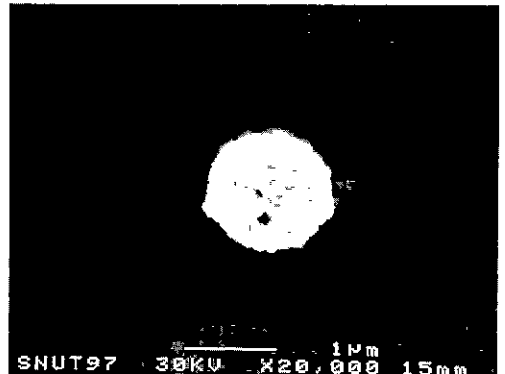


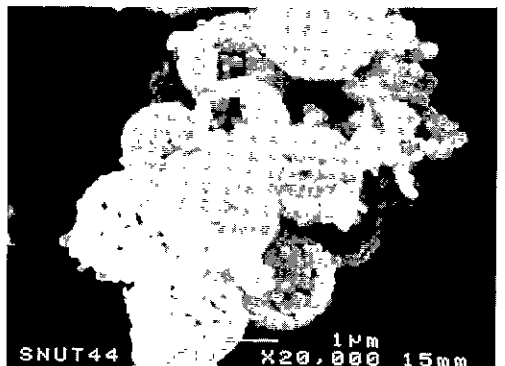
Fig. 6. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from TiO<sub>2</sub> gel as reaction proceeds at 4 M KOH.



(a) 1 day



(b) 3 days



(c) 5 days

Fig. 7. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from spherical TiO<sub>2</sub> gel as reaction Proceeds at 0.5 M KOH.

(002) (200) peak가 뚜렷이 분리됨을 관찰할 수 있었다. 이것으로 입자가 성장함에 따라 정방정의 BaTiO<sub>3</sub>가 합성됨을 알 수 있었다. 충분히 성장한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 모양은 truncated octahedron 형태를 하고 있음을 관찰할 수 있었다. KOH양이 증가할수록, 반응시간이 길어질수록 부 반응물인 BaCO<sub>3</sub>양이 증가하였다. 이것은 공기중에 존재하는 CO<sub>2</sub>가 Ba원인 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 반응하여 생성된 것으로 보이며, 이는 glove box 등을 사용하여 합성하면 해결이 가능하리라 생각되었다.

### 3-2. 구형 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 특성

#### 3-2-1. 반응시간의 영향

Ti원으로 열 가수분해하여 제조한 구형의 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하고 Ba원으로 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하여 합성온도 473 K, KOH 0.5 M을 첨가하고 반응시간을 변화

시켜 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 XRD 회절을 분석하였을 때, 가수분해하여 제조한 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 합성한 분말과 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었다 (Fig. 3). 반응시간 0시간에서 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 peak 값이 낮았으나, 반응시간 1일 이후에는 전체적으로 BaTiO<sub>3</sub>가 잘 합성됨을 알 수 있었다. 합성온도 473 K, KOH 0.5 M을 첨가하고 반응시간을 변화시켜 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM사진을 Fig. 7에 나타내었다. 합성된 분말은 반응시간에 관계없이 작은 일차입자들에 의해 구성된 2차 입자가 TiO<sub>2</sub> gel의 형태를 유지한 구의 형태로 합성되어졌다. 또한 가수분해하여 제조한 TiO<sub>2</sub> gel을 사용한 것과 달리 입자간 응집을 보이지 않았고, 입도분포가 균일한 분말의 합성이 가능했었다. 전체적으로 반응시간이 길어질수록 일차입자도 약간씩 성장하였으며 이에 따라 구형의 2차 입자도 성장함을 관찰할 수 있었다. Fig. 8에 합성온도 473 K에서 KOH를 2 M 첨가하고, Ti source

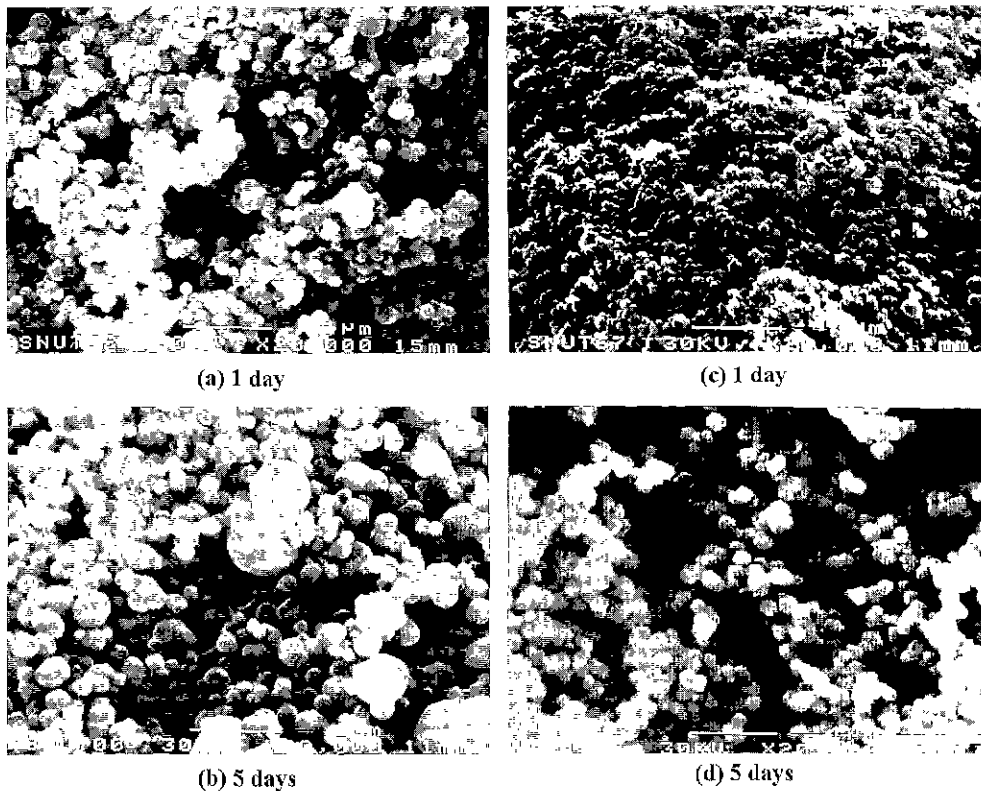


Fig. 8. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from TiO<sub>2</sub> gel (a) and (b) from spherical TiO<sub>2</sub> gel (c) and (d) at 2 M KOH.

및 반응시간을 각각 달리하여 합성한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 8-a, b)에서 볼 수 있듯이 가수분해하여 제조한  $\text{TiO}_2$  gel을 사용하여 합성한 분말은 입자크기가 균일하지 않았으며 반응시간이 길어질수록 더욱 입도 분포가 넓은 분말이 합성되었다. Fig. 8의 c, d)에서 구형의  $\text{TiO}_2$  gel을 사용한 경우 반

응시간이 길어질수록 입자의 성장만이 약간씩 일어나는 균일한 크기의 분말합성이 가능했었다. 이와 같이 Ti source를 달리 하였을 때 나타난 합성된 분말의 차이점은  $\text{TiO}_2$  gel이 가수분해 시 입자간 응집을 이루면서 응집된 gel 내부와 외부의 합성조건 차이에 의해 나타난 것이라 생각되어졌다. 또한 구형의  $\text{TiO}_2$  gel을 사용하고 KOH 2 M을 첨가하였을 때, KOH 0.5 M을 첨가한 것과 달리 합성된 분말의 입자크기가 구형을 유지하지 못하고 부서진 형태를 보였다. 합성온도 473 K, 광화제인 KOH를 4 M 첨가하고 반응시간의 변화에 따라 합성된 분말의 XRD 회절분석 결과  $\text{TiO}_2$  gel을 사용한 것과 같이 반응시간이 길어질수록  $2\theta$  45.02°와 45.32°의 (002)(200) peak의 분리가 더욱 뚜렷해졌으며, 전체적으로 정방정의  $\text{BaTiO}_3$ 가 합성됨을 알 수 있었다. Fig. 9에 합성온도 473 K, 광화제인 KOH를 4 M 첨가하고 반응시간의 변화에 따라 합성된 분말의 SEM 사진을 나타내었다. SEM 사진을 보면 구형의  $\text{TiO}_2$  gel을 사용하였을 때, KOH의 첨가량이 2 M 이하에서 합성된 분말은 크기가 균일한 반면, KOH 첨가량이 4 M, 반응시간 1일에서 합성된 분말의 일차입자가 불규칙한 형태를 나타내었다. 반응시간이 길어짐에 따라 입자

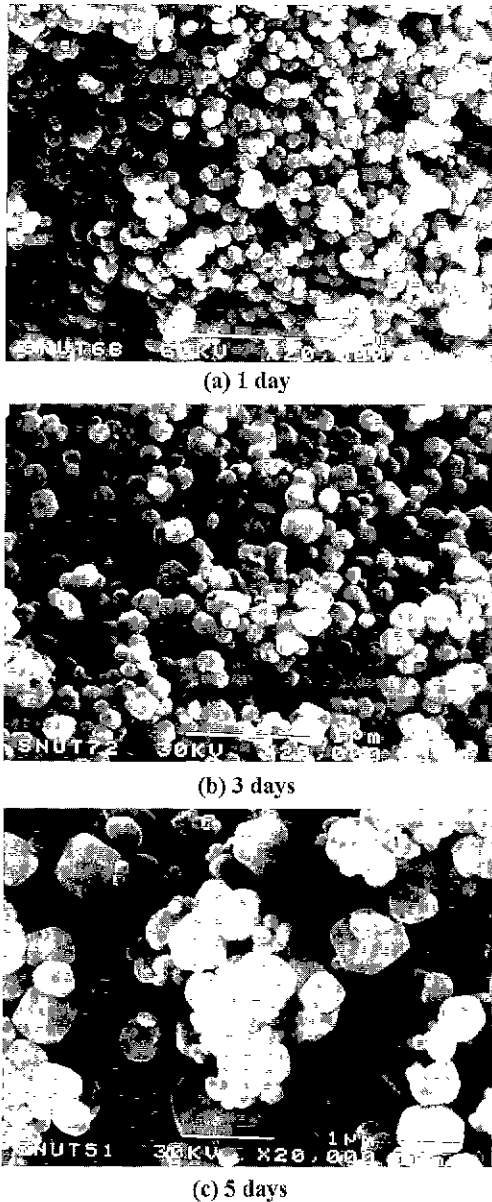


Fig. 9. SEM photographs of  $\text{BaTiO}_3$  powder prepared from spherical  $\text{TiO}_2$  gel as reaction proceeds at 4 M KOH.

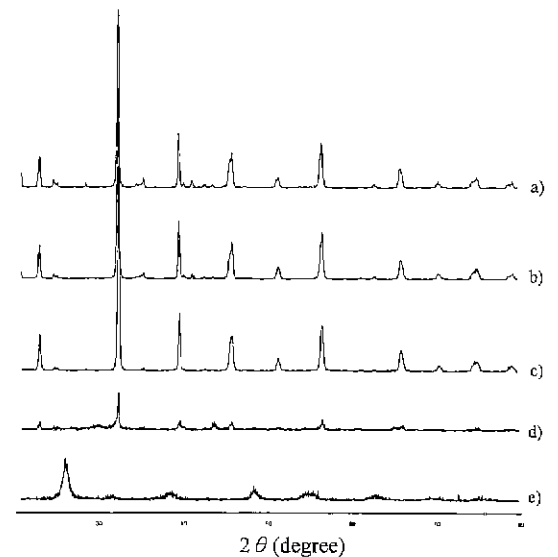


Fig. 10. XRD patterns of  $\text{BaTiO}_3$  powder prepared from spherical  $\text{TiO}_2$  gel as reaction proceeds for 1 day (a) 4 M KOH, (b) 2 M KOH, (c) 0.5 M KOH, (d) 0.25 M KOH, (e) 0 M KOH.

가 성장하였으며 TiO<sub>2</sub> gel을 사용한 것과 같이 입도 분포가 더욱 넓은 분말이 합성되었다. 이러한 결과는 구형의 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하였을 때에도 KOH의 첨가량이 많아짐에 따라 반응이 급속히 일어나 입도분포가 넓은 분말이 합성된 것이라 생각되어졌다.

### 3-3-2. KOH의 영향

합성온도 473 K, 반응시간 1일에서 KOH 첨가량의 변화에 따른 XRD 회절분석 및 SEM 사진의 결과를 Fig. 10, 11에 나타내었다. Fig. 10에서 전체적으로 KOH의 첨가량이 증가함에 따라 BaTiO<sub>3</sub> peak의 강도가 커짐을 알 수 있었다. KOH 없이 합성한 경우 BaTiO<sub>3</sub>의 peak는 보이지 않았으며 BaCO<sub>3</sub>의 peak만이 관찰되었다. KOH 0.25 M에서 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 peak가 나타나기 시작했으며, KOH의 첨가량이 0.5 M 이상에서는 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 peak가 거의 일정하였다. Fig. 11의 SEM 사진을 보면 KOH의 첨가량이 0.5 M 이하에서는 입자입자가 구형을 유지하였으나 2 M 이상에서는 구의 형태를 유지하지 못하

고 합성이 이루어졌다. KOH 첨가량이 증가함에 따라 합성된 분말의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 첨가된 KOH의 양이 4 M일 경우에는 입자크기가 균일하지 않았으나, 2 M일 때에는 입자입자가 매우 균일한 상태를 나타내었으며 크기는 약 0.2 μm 정도 되었다. 합성온도 473 K, 반응시간 5일에서 KOH 첨가량을 변화시켜 합성한 분말의 XRD 회절분석 결과 KOH 0 M에서 반응시간 1일에서와 마찬가지로 5일에서도 BaTiO<sub>3</sub>의 peak는 관찰되어지지 않았으며, KOH첨가량이 0.25 M에서는 반응시간 1일과 비교해 BaTiO<sub>3</sub>분말의 peak 강도값이 더 높아졌음을 관찰할 수 있었지만 합성이 완료되지 않았음을 알 수 있었다. 여러 합성조건에 따른 c/a 값 및 입자크기를 Table 1에 정리하였다. c/a 값은 XRD pattern에서 (002)(200) peak 값을 이용하여 계산하였다. 입자크기의 측정에는 SEM 및 비표면적 측정기(ASAP 2010)를 사용하여 측정하였다. 비표면적을 이용한 입자크기의 측정은 입자를 구의 형태로 가정하여 다음과 같은 식

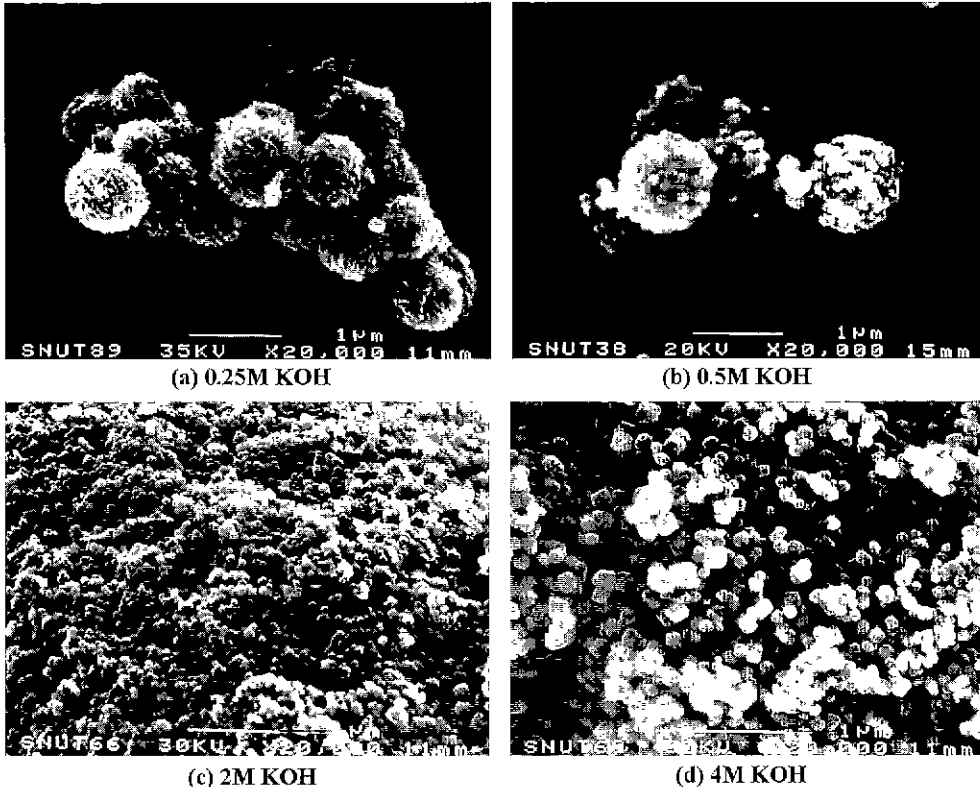


Fig. 11. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared from spherical TiO<sub>2</sub> as reaction proceeds at for 1 day.



**Table 1. Partial size and c/a value of BaTiO<sub>3</sub> powders**

amount of mineralizer	reaction time	particle size	c/a value
KOH 0.5M	1 day	< 0.1 μm	cubic
	5 days	0.1 μm	cubic
KOH 2M	1 day	< 0.1 μm	cubic
	5 days	> 0.1 μm	1.0075
KOH 4M	1 day	0.2 μm	1.0059
	5 days	0.4 μm	1.0080

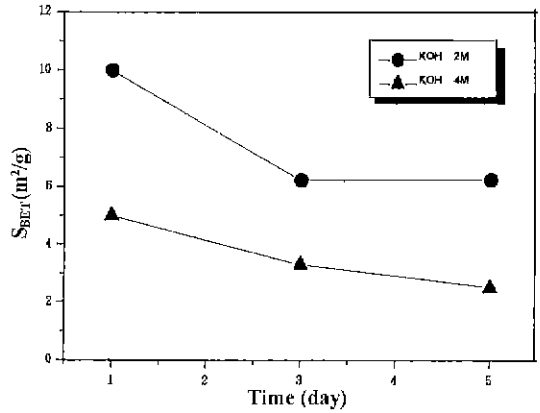
에 의하여 정확한 평균입경을 구할 수 있었다.<sup>10)</sup>

$$\text{Total volume: } \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 = \frac{W}{\rho} \quad (1)$$

$$\text{Total surface: } 4\pi r^2 = S_{\text{BET}} \cdot W \quad (2)$$

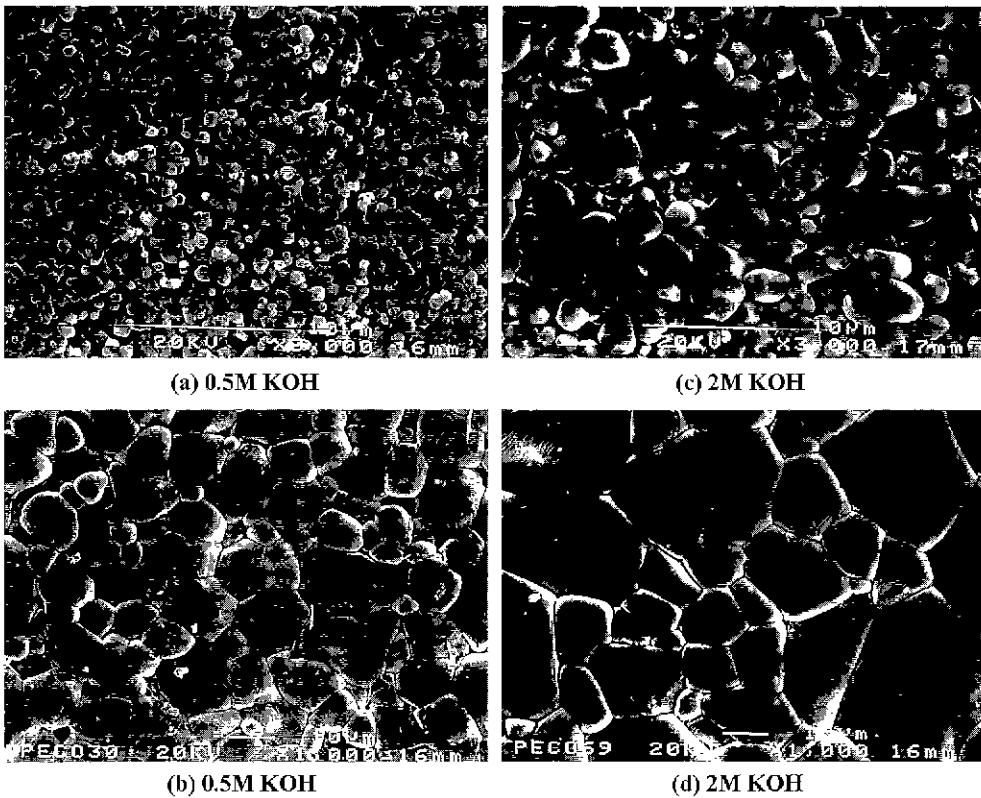
$$\text{식(1)과 (2)로부터 } r = \frac{3}{S_{\text{BET}} \cdot \rho}$$

data에서도 보여지듯이 광화제인 KOH의 첨가량



**Fig. 12. Specific surface area of BaTiO<sub>3</sub> powder prepared at various conditions.**

이 증가할수록, 반응시간이 길어질수록 입자의 크기가 커졌으며, 또한 c/a 값도 증가하였다. Fig. 12에 반응시간과 KOH 첨가량의 변화에 따른 비표면적을 측정된 결과를 나타내었다. 반응시간과 KOH 첨가량



**Fig. 13. SEM micrographs of BaTiO<sub>3</sub> sintered at 1250°C (a), (c) and 1350°C (b), (d).**

이 증가함에 따라 입자의 크기가 성장하여 비표면적이 감소함을 알 수 있었다.

### 3-4. 소결결과

합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 이용하여 1250~1350°C에서 소결하였을 경우, 일반적으로 소결이 잘 이루어지지 않았다. 이는 합성조건에서 Ba/Ti ratio가 1보다 컸기 때문에 부 반응물로 생성된 BaCO<sub>3</sub>가 소결시 Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>로 합성되어 소결이 되지 않는 것으로 생각되어졌다. 따라서 소량의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 소결하였을 경우 소결밀도가 증가하는 경향을 보였다. Ba/Ti ratio를 1로 하고 KOH를 0.5 M, 2 M 첨가하여 합성한 분말을 성형하여 소결한 시편의 SEM 사진을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13-c, d)에서 보여지듯이 KOH 2 M 첨가하여 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 분말로 소결하였을 경우 KOH 0.5 M을 넣어 합성한 분말을 이용하여 소결한 것(Fig. 13-a, b) 보다 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 그러나 계획한 것과는 달리 결정립이 미세하고, 소결밀도가 높은 소결체를 얻을 수 없었으며, 이에 대한 연구는 계속 진행중이다.

## 4. 결 론

1. 구형의 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하면 미세하고 균일한 입자크기를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>를 합성 할 수 있었다.
2. 구형의 TiO<sub>2</sub> gel을 사용하여 합성할 경우 KOH 첨가량이 적으면 BaTiO<sub>3</sub>가 구형을 유지하였으나 첨가량이 증가하면 구형이 유지되지 않았다.
3. 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 KOH 첨가량이 많아지고, 반응시간이 길어질수록 입자의 크기가 커졌으며 c/a 값도 증가하였다.

## 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(신소

재 분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

- 1) Dawson, W. J., "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1673-1678 (1988).
- 2) Hirano, S., "Hydrothermal Processing of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1342-44 (1987).
- 3) Shevets, L. I., "Hydrothermal Synthesis of Highly-Dispersed Barium Titanate". *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **284**(4), 889-891 (1979).
- 4) Bruce D. Begg, "Effect of Particle Size on the Room Temperature Crystal Structure of Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3186-3192 (1994).
- 5) Kenji Uchino, "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate" *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1555-1558 (1989).
- 6) Arlt, G., "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics", *J. Apply. Phys.*, **58**(4), 1619-1625 (1985).
- 7) Brandmayr, R. J. and U. S. Technical Report, No. ECOM-2614, May (1965).
- 8) Hong Kyu Park, "Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 743-749 (1997).
- 9) Hong Kyu Park, "Formation of Monodisperse Spherical TiO<sub>2</sub> Powders by Thermal Hydrolysis of Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(10), 2727-2732 (1996).
- 10) Kyung, S. H., "공침법에 의한 초미분 BaTiO<sub>3</sub> 분말제조", *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* Vol. 30, No. 1, 7-14 (1992).