

용매열법에 의한 정방정 티탄산 바륨 분말의 합성

권순규 · 최 균[†] · 피재환* · 최의석*

요업기술원 첨단소재부품팀

*요업기술원 이천분원사업단

(2004년 10월 15일 접수; 2004년 11월 9일 승인)

Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Powder by Solvothermal Technique

Soon-Gyu Kwon, Kyoon Choi,[†] Jae-Hwan Pee,* and Eui-Seok Choi*

Advanced Materials and Components Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

*Icheon Institute, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received October 15, 2004; Accepted November 9, 2004)

초 록

용매열법으로 출발물질의 농도를 변수로 하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 평균입자크기는 출발물질의 농도에 따라 비례하였는데 TiO₂를 기준으로 1/16 M 농도에서 59 nm이었고 1/2 M 농도에서는 89 nm까지 증가하였다. 평균입자 크기가 89 nm인 BT 분말에 대하여 리트벨트법에 의하여 분석한 결과 상분율은 정방정상 75.5%이었고, 격자상수는 정방정상은 a=0.3999(nm), c=0.40319(nm)이고, 입방정상은 a=0.4015(nm)이었다. 이 분말을 500°C 1시간 열처리 후 TEM 분석을 한 결과, 분말 내부에 수산 이온들이 거의 존재하지 않음을 확인하였다.

ABSTRACT

Barium Titanate (BT) powders were synthesized by solvothermal method with an ethanol as a solvent. The average particle size was increased with the feedstock concentration: the size was 59 nm at 6.25×10^{-2} M and 89 nm at 0.5 M. The sample obtained at 0.5 M concentration was analysed by Rietveld refinement and the mole fraction of tetragonal phase was 75.5% and lattice parameter of tetragonal phase was a=0.3999 (nm), c=0.4032 (nm), and cubic phase was a=0.4015 (nm). TEM analysis for the samples with condition of annealing at 500°C for 1 h showed that hydroxyl ions on oxygen sites were not found for these experimental conditions.

Key words : Solvothermal synthesis, Barium titanate, Tetragonality, Rietveld refinement

1. 서 론

BaTiO₃(BT)는 저온에서부터 능면상(rhombohedral phase), 사방정상(orthorhombic phase), 정방정상(tetragonal phase) 및 입방정상(cubic phase)으로 상전이 한다. 벌크 상태의 BT는 120°C 근방의 큐리 온도(T_c)를 나타내며 120°C 이상에서는 입방정상, 그 이하에서는 정방정상이 안정한 상이다. 그러나 수열합성법에 의해 합성된 미세한 분말의 경우에는 상온에서도 입방정상을 갖게 되는데 이로 인해 소결 및 전기적 특성이 떨어지게 된다. 수열공정에서 낮은 정방정도(tetragonality)를 나타내는 원인으로는 크게 크기 효과(size effect)¹⁻³⁾ 및 수산 이온(OH⁻)의 산소자리 치환⁴⁾을 들 수 있다. BT 분말의 경우, 입자크기가 작아질수록 입방정

서 정방정상으로 전이하는 온도가 낮아져서 50 nm 정도가 되면 상온에서도 입방정상으로 존재하며 이를 임계크기⁵⁾라고 한다.

수열법으로 합성된 분말의 경우에는 일반적으로 100 nm 이상의 입자에서도 입방정상이 얻어지는데 그 원인은 합성과정 중에 존재하는 수산 이온이 격자 내의 산소를 치환하여 결정 내부에 많은 결함을 유도한다고 보고되었다.⁴⁾ 수산 이온은 하소나 소결 중에 물 분자를 형성하면서 소멸되지만 소결 밀도나 유전특성의 저하를 일으킨다. 용매열법으로 BT 분말을 합성한 예는 여러 번 보고되었으나 대부분 입방정상의 분말로 보고되었다.⁶⁻⁸⁾ 본 연구에서는 에탄올을 용매로 하고 출발물질의 농도를 변수로 하여 합성조건에 따른 분말의 특성을 분석하였고, 정량적인 분석을 위하여 리트벨트법(Rietveld Refinement)을 이용하여 XRD 결과를 분석하였다. 최종적으로 얻어진 분말을 수열법으로 합성된 것으로 알려진 상용 분말인 일본 사카이 화학의 BT-01 분말과 비교 검토하였다.

[†]Corresponding author : Kyoon Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2454 Fax : +82-2-3282-7750

2. 실험 방법

본 연구에서는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (reagent grade, Junsei Chemical Co. Ltd., Japan), TiO_2 (98% reagent grade, Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd., Japan)를 원료로 사용하였고, 에탄올(reagent grade, 95%, Daejung Chemical Co. Ltd., Korea)을 용매로 하여 210°C , 24시간동안 수열합성장치에서 반응시켰다. 출발물질에서 바륨과 티타늄의 몰 비는 3이 되도록 하였고, TiO_2 를 기준으로 1/2 M, 1/4 M, 1/8 M, 1/16 M 농도에서 각각 합성하여 10 N 개미산(reagent grade, Daejung Chemical Co. Ltd., Korea)으로 중화시킨 다음, 여과 하여 90°C 에서 12시간동안 건조시켰다.

합성된 분말의 분석을 위하여 X-선 회절분석($\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 30 mA)을 $20\text{--}105^\circ$ 의 범위에서 고정 시간(Fixed Time) 스캔모드(0.01° , 5s)로 실시하였다. 얻어진 회절패턴은 입방정과 정방정의 데이터^{9,10}를 근거로 리트벨트법(Rietan-2000)을 이용하여 분석하였다.¹¹ 합성분말의 형상을 주사전자현미경(Field-emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6700F)을 사용하여 관찰하였다. 표면적 기공을 분석기(ASAP-2010, Micromeritics Co. Ltd., USA)를 사용하여 비표면적을 측정하였고 $d_{\text{BET}}=6/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$ 식에 의해 평균 입자크기를 계산하였다. BIC(Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus)를 이용하여 입도분포와 제타

전위를 측정하였다. 수산 이온의 존재여부를 확인하기 위하여 분말들을 500°C , 대기 중에서 1시간동안 열처리한 후 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEOL, JEM-2000EX)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 분말의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 조건에서 BT 단일상을 나타내었으며 2차상은 관찰되지 않았다. Fig. 1(b)는 각 X-선 회절패턴의 $44\text{--}46^\circ$ 영역을 확대한 것이다. 이 영역은 BT 결정의 {002}과 {200} 면에 해당하는 것으로 이를 이용하여 BT 분말의 정방정도(c/a)를 구할 수 있다.¹² 출발물질의 농도가 0.125 M 이하 일 때는 두 피크의 분리가 명확히 일어나지 않았지만 농도가 높아질수록 {002}, {200} 결정면이 뚜렷하게 분리되어 관찰되었다.

정방정도는 [001] 방향의 결정축의 발달과 관련이 있다. 정방정 BT에서는 티타늄과 산소 원자가 서로 반대 방향으로 이동하여 입방정에서 존재하지 않던 c 축이 발생하게 된다. 이때 결정분말의 c 축과 a 축 길이의 비로써 정방정도를 나타낸다. Fig. 1(b)의 (002), (200)의 피크를 최소자승법(Least square method)으로 분리하여 각 합성분말의 정방정도를 구하여 Fig. 2(a)에 나타내었다. 여기서 볼 수

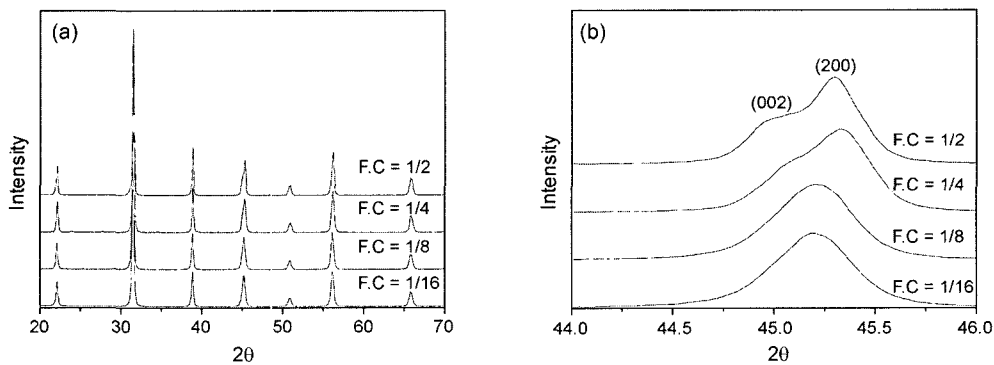


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) their partial enlargement of solvothermally synthesized powders synthesized with the given feedstock concentration at 210°C for 24 h.

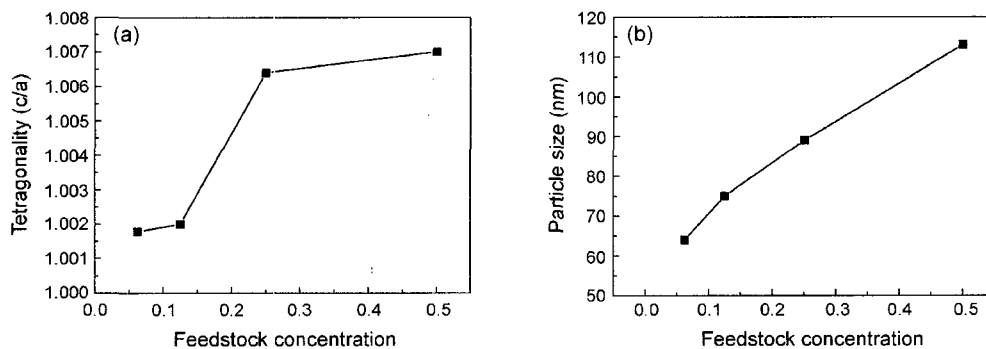


Fig. 2. Change of (a) the particle size and (b) tetragonality as a function of the feedstock concentration.

있듯이 0.5 M 이상에서 얻어진 분말들은 1.005 이상의 높은 정방정도를 나타내었다. 이와 같이 수열 혹은 용매열 합성조건에 따라 분말의 정방정도가 바뀌는 것은 전술했던 바와 같이 입자 크기에 따른 효과(size effect)와 수산이온의 격자 치환 효과에 의한 것이다.

농도에 따른 합성분말의 평균 입자 크기를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 용질의 농도가 증가할수록 평균 입자크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 평균 입자크기가 증가함에 따라 정방정도도 증가하는데 이는 입자 크기 효과로 해석될 수 있다. Uchino 등¹⁾은 BaTiO₃ 분말이 120 nm 이하에서는 입방정으로 존재한다고 보고하였으나 최근의 결과를 종합하여 보면 BT 분말의 임계크기는 50 nm 안팎인 것으로 추정된다. 수열 혹은 용매열 합성조건에 따라 같은 크기라 할지라도 정방정도가 달라지는데 이는 분말내부에 존재하는 수산이온의 농도와 관련이 있다. 격자 내부의 산소 자리에 존재하는 수산 이온은 열처리 중에 서로 반응하여 물 분자를 형성하는데 이것들이 빠져나가면서 분말 내부에 기공을 형성한다. Fig. 3은 상업적으로 판매 중인 BT-01과 본 연구에서 합성된 분말을 각각 500°C에서 1시간동안 열처리한 후 촬영한 TEM 사진이다. BT-01 분말의 내부에는 많은 기공이 형성된 것을 알 수 있다. 반면에 본 연구에서 합성된 분말은 Fig. 3(b)에서 볼

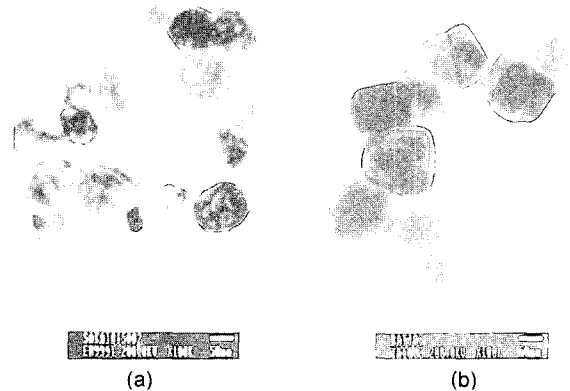


Fig. 3. TEM bright-field images of (a) commercially available BT powder (BT-01, Sakai Chemical Co. Ltd.) and (b) powder synthesized at 0.5 M feedstock concentration after heat-treatment at 500°C for 1 h.

수 있듯이 거의 기공이 관찰되지 않았다. 이것은 분말 내부의 수산이온의 농도가 상당히 낮음을 의미한다. 이로 인하여 Fig. 3(b) 분말은 89 nm의 작은 크기에도 불구하고 1.007 이상의 높은 정방정도로 나타내게 된다.

출발물질의 농도에 따라 각 합성 분말들의 형상을 살

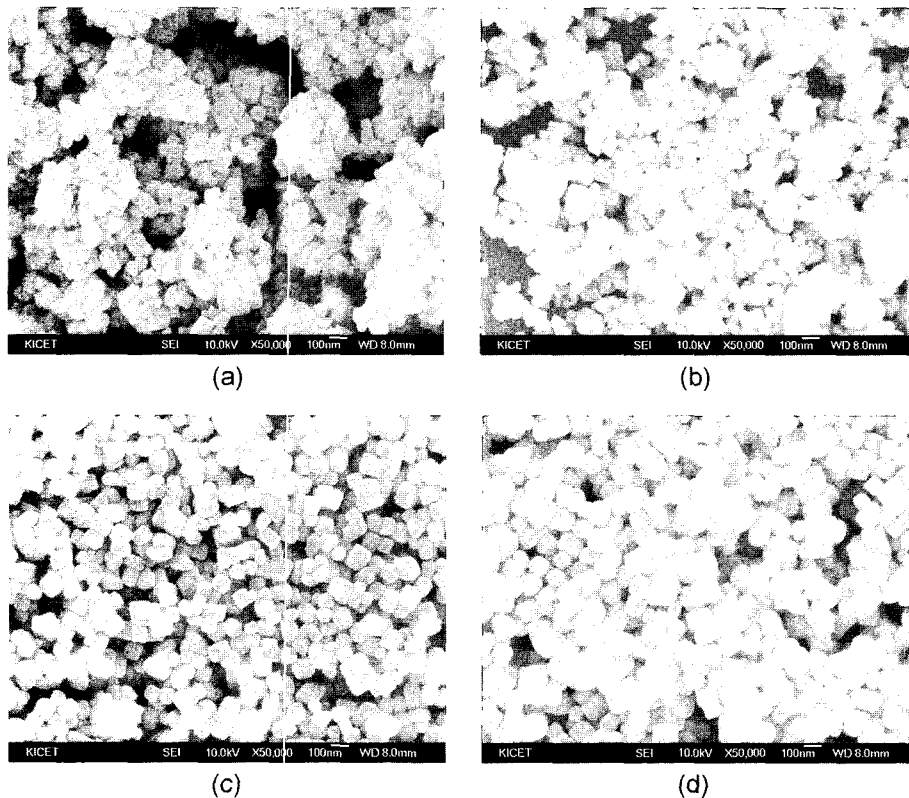


Fig. 4. SEM micrographs of BaTiO₃ solvothermally synthesized with EtOH as a reaction medium under various feedstock concentration of (a) 1/16 M, (b) 1/8 M, (c) 1/4 M, and (d) 1/2 M.

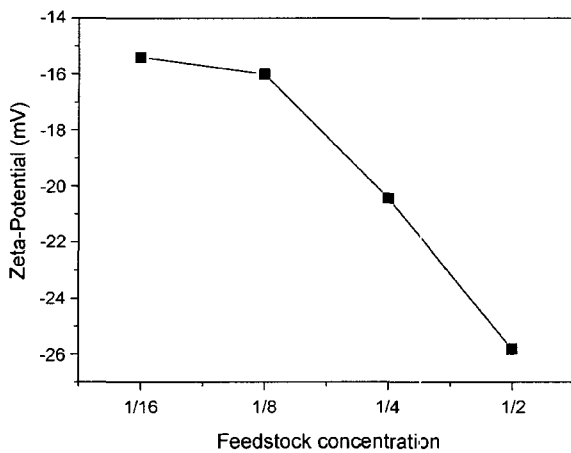


Fig. 5. Change of the Zeta-potential under the given feedstock concentration.

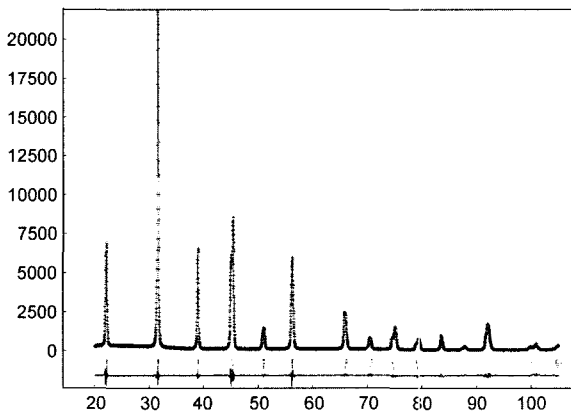


Fig. 6. Rietveld analysis for X-ray diffraction pattern of 0.5 M BT sample. Observed and calculated data are shown with dot and solid line.

해보면 Fig. 4와 같다. 용매열법으로 합성된 분말은 둥근 입방정(rounded cube)의 형태를 띄고 있었고, 일반적인 수열합성의 경우와는 달리 출발물질의 농도가 높아짐에 따라 평균 입자의 크기가 증가하였다. 또한 출발물질의 농도가 0.125 M 이하일 때는 분말들의 응집이 관찰되었는데 이는 표면 전하와 관련된 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 각 분말의 제타 전위를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 농도가 낮아질수록 음의 값을 갖는 제타 전위의 절대값이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이로 인하여 응집현상이 발생하는 것으로 판단된다.

용매열법에 의해 합성된 BT 분말은 대부분 입방정상으로 보고되었으나 본 연구에서는 조건에 따라 정방정상의 BT 분말이 합성되었다. 이 두 상을 정량적으로 분리하기 위해서 리트벨트법을 이용하였다. Fig. 6은 입방정과 정방정상의 두 상을 공존 모델로 리트벨트 분석한 결과이며, 정방정상의 분율은 75.5%이었다. 리트벨트 분석 결과의 신뢰도를 의미하는 S(goodness of fit indicator) 값은 1.4 이하

로 구조해석이 성공적으로 이루어 졌음을 알 수 있다. 또한 각 상의 격자상수는 정방정상의 경우는 $a=0.3999$ nm, $c=0.4032$ nm이었고, 입방정상은 0.4015 nm이었다.

4. 결 론

BT 분말의 수열 합성에 있어서 가장 큰 문제 중의 하나인 정방정도의 저하를 용매열법을 통하여 개선시킬 수 있었다. 합성된 분말에서는 수산 이온이 존재하지 않는 것을 확인하였고, 이로 인하여 나노 크기(~89 nm)를 갖고 있음에도 불구하고 1.007이 넘는 높은 정방정도를 나타내었다. 또한 출발물질의 농도에 따라 입자 크기가 증가하였으며 입자들 간의 응집도 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 합성된 분말을 리트벨트분석 한 결과, 정방정상의 몰 분율은 75.5%이었다.

REFERENCES

1. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [8] 1555-58 (1989).
2. B. D. Begg, E. R. Vance, and J. Nowotny, "Effect of Particle Size on the Room-Temperature Crystal Structure of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3186-92 (1994).
3. N. B. Kofanova, Y. A. Kuprina, and M. F. Kupriyanov, "Size Effects in Barium Titanate," *Bull. of the Russian Academy of Sci. Phys.*, **66** [6] 925-28 (2002).
4. S. Wada, T. Suzuki, and T. Noma, "Lattice Defects in the Size Effect of Barium Titanate Fine Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** [5] 383-92 (1996).
5. H. Xu and L. Gao, "Tetragonal Nanocrystalline Barium Titanate Powder; Preparation, Characterization, and Dielectric Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [1] 203-05 (2003).
6. D. F. K. Hennings, C. Metzmaier, and B. S. Schreinemacher, "Defect Chemistry and Microstructure of Hydrothermal Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [1] 179-82 (2001).
7. B. K. Kim and D. Y. Lim, "A New Glycothermal Process for Barium Titanate Nanoparticle Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [10] 1793-96 (2003).
8. D. Chea and X. Jiao, "Solvothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2637-39 (2000).
9. R. H. Buttner and E. M. Maslen, "Structure Parameter and Electron Difference Density in BaTiO₃," *Acta Cryst.*, **B48** 764 (1992).
10. J. Harada, T. Pedersen, and Z. Barnea, "X-Ray and Neutron Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate," *Acta Cryst.*, **A26** 336 (1970).
11. E. Izumi, "The Rietveld Method," Ch. 13, Edited by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, 1995.
12. S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, and W. D. Samuels, "Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of BaTiO₃ Nanocrystals," *J. Cryst. Growth*, **219** 269-76 (2000).