

Morphological changes of BaCO₃ microcrystal with the synthetic conditions

Eun-Jee Choi and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Yongin 448-701, Korea

(Received July 23, 2009)

(Revised July 31, 2009)

(Accepted September 11, 2009)

Abstract BaCO₃ crystals with various morphology were prepared using precipitation, hydrothermal and ligand-assisted methods. An irregular structure of BaCO₃ microparticle was obtained by simple precipitation method from Ba(NO₃)₂ and Na₂CO₃ in aqueous solution. Hexagonal pyramids of BaCO₃ were synthesized using a hydrothermal method between Ba(NO₃)₂ and urea. Hexagonal rods of BaCO₃ were also synthesized using the ligand-assisted hydrothermal method. The aspect ratio of BaCO₃ hexagonal rods was increased with the concentration of ligand.

Key words BaCO₃, Morphology, Hydrothermal method, Ligand-assisted method

합성조건에 따른 BaCO₃ 마이크로 결정의 형태 변화

최은지, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 용인, 448-701

(2009년 7월 23일 접수)

(2009년 7월 31일 심사완료)

(2009년 9월 11일 게재학정)

요약 침전법, 수열 반응법, 리간드 보조법을 사용하여 다양한 형태의 BaCO₃ 결정을 합성하였다. 수용액에서 Ba(NO₃)₂ 과 Na₂CO₃를 단순 침전시키면 불규칙한 입자 형태의 BaCO₃ 마이크로 결정이 얻어졌다. 수열 반응으로 Ba(NO₃)₂와 urea를 반응시켜 육각형 막대 피라미드 형태의 BaCO₃를 합성하였으며, 리간드 보조 수열 반응법을 사용하여 육각형 막대형의 BaCO₃를 합성하였다. 리간드 농도가 증가 할수록 BaCO₃ 육각형 막대의 종횡비가 증가하였다.

1. 서론

무기화합물의 물리화학적 특성은 무기화합물의 결정 형태에 따라서 변하며, 이를 이용하기 위하여 무기화합물의 특정 형태를 선택적으로 성장시키는 연구가 매우 활발히 진행되고 있다[1-5]. 특히 BaCO₃는 칼라 TV용 유리의 첨가제로 널리 사용되고 있으며, 일반적으로는 수용액에서 Ba²⁺ 이온은 CO₃²⁻ 이온을 반응시켜서 대량 합성되고 있다. 그러나 단순 침전법으로 합성된 BaCO₃는 결정성이 낮고 불규칙한 형태의 입자형태를 가지는 경우가 많기 때문에, 결정성이 높고 특정한 결정 형태를 가지는 BaCO₃ 결정을 대량 합성하고자 하는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. Polyvinyl pyrrolidone(PVP)와 다양한 계면 활성제를 사용하여 땅공형, 타원형, 막대

형, 그리고 아령형의 다양한 형태의 BaCO₃를 합성하였으며[6, 7], polystyrene(PS)와 polyacrylic acid(PAA)를 사용하여 구형과 막대형의 BaCO₃도 합성되었다[8, 9]. 또한 polyethylene glycol(PEG)와 polyacrylamide(PAM)를 사용해서 덴트론 형태의 BaCO₃가 성공적으로 합성하였고[10, 11], ethylene(EG)를 수용액에 첨가해서 수백 nm 크기의 막대형 BaCO₃도 합성되고 있다[12]. 이렇게 BaCO₃ 결정의 형태를 변화시키는 연구는 주로 고분자를 주형으로 사용하였으나, 고분자 주형의 경우에는 화합물을 합성 한 후에 다시 고분자 주형을 제거해야 하는 공정상의 불편함이 있다. 본 실험에서는 고분자 주형을 사용하지 않으면서 간단한 방법으로 대량의 BaCO₃ 마이크로 결정을 합성하는 방법을 개발하고자 하였다. 무기화합물의 물리화학적 특성은 결정 형태에 크게 영향을 받으므로 선택적 형태의 BaCO₃ 마이크로 결정을 합성을 하는 것은 매우 중요한 과제이다. 본 실험에서는 수열 반응과 리간드 보조반응을 사용하여 다양한 형태의 BaCO₃ 결정을 선택적으로 합성하는 방법을 확인하였으

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-8005-3154
Fax: +82-31-8005-3148
E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

며, 각각의 결정 성장 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험 방법

BaCO₃ 결정의 합성에는 Ba(NO₃)₂(99 %, Aldrich), Na₂CO₃(99.5 %, Aldrich), urea(98 %, Aldrich), N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine(TMEDA, 98 %, TCI)를 사용하였다. 단순 침전법으로 BaCO₃를 합성할 경우에는, 0.1 M Ba(NO₃)₂ 수용액 10 ml를 0.1 M Na₂CO₃ 수용액 10 ml에 첨가하여 1분간 교반시킨 후 15분간 상온에서 반응시켜 BaCO₃를 합성하였다. 수열법의 경우에는 0.1 M Ba(NO₃)₂ 수용액 50 ml를 0.1 M urea 수용액 50 ml에 첨가하여 1분간 교반시킨 후, 70 ml의 혼합 용액을 100 ml의 테프론 용기에 넣어 고압 반응기(autoclave)를 이용하여 90°C에서 16시간 반응시켰다. 리간드(ligand) 수열법의 경우에는, TMEDA를 Ba²⁺ 이온에 결합시키는 공정을 사용하였으며, 리간드 양에 따른 BaCO₃의 결정 형태의 변화를 확인하기 위해서 50 ml의 0.1 M Ba(NO₃)₂ 수용액과 50 ml의 0.1 M urea 수용액을 혼합한 용액에 각각 TMEDA의 농도를 0.1 M, 0.4 M, 1.6 M에 해당하는 양을 첨가하였다. 1분간 교반 후 70 ml의 혼합 용액을 100 ml의 테프론 용기에 넣은 후 고압 반응기를 90°C에서 16시간 반응을 시켰다. 합성된 모든 BaCO₃ 화합물은 각각 에탄올과 증류수로 세척하면서 여과기로 거른 후, 60°C의 오븐에서 24시간 건조시켰다. 합성된 결정들의 상분석은 X-선 회절(Bruker D5005, Cu K α)법을 이용하였으며, 측정 범위는 2 θ 를 15~55°로 하였다. 생성물의 표면 및 입자의 크기와 결정 패턴을 측정하기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope, S-4300 Hitachi)분석을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.1 M Ba(NO₃)₂ 수용액에 0.1 M Na₂CO₃ 수용액을 혼합하여 단순 침전법으로 얻은 BaCO₃ 화합물의 SEM 사진이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 대략 0.5 μ m 길이의 불균질한 입자 형태의 BaCO₃ 마이크로 입자들이 생성되었다. Ba(NO₃)₂ 수용액에 Na₂CO₃ 수용액을 혼합하면 BaCO₃ 화합물인 백색 침전물이 바로 생성된다. 침전 반응과정에서는 수용액에서 Ba²⁺ 이온은 CO₃²⁻ 이온과 매우 빨리 반응을 하여 BaCO₃ 화합물이 생성되며, 이러한 짧은 결정성장 과정에 의해 Fig. 1과 같이 불균질한 형태의 입자들이 형성된 것으로 판단된다. Fig. 2는 단순 침전법으로 합성한 BaCO₃ 화합물의 분말 X-선 회절 스펙트럼과 각각의 밀러 지수(Miller index)이다.

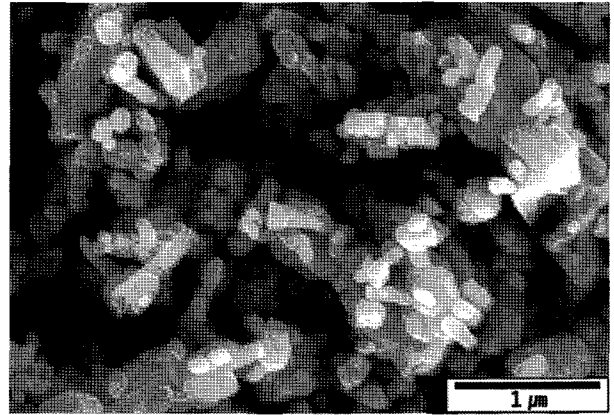


Fig. 1. SEM images of BaCO₃ products synthesized by simple precipitation method at room temperature with [Ba(NO₃)₂] = [Na₂CO₃] = 0.1 M.

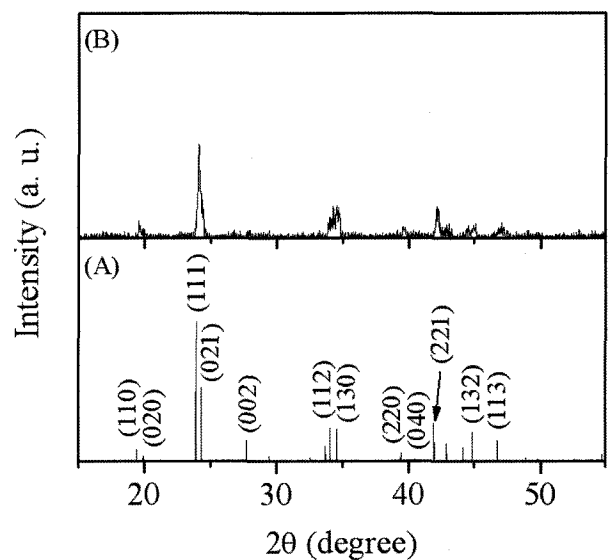


Fig. 2. (A) Standard XRD pattern and Miller indices of BaCO₃ (JCPDS No. 05-0378) and (B) XRD pattern of BaCO₃ products synthesized by simple precipitation method at room temperature with [Ba(NO₃)₂] = [Na₂CO₃] = 0.1 M.

합성된 BaCO₃의 X-선 회절 스펙트럼은 사방 결정계(orthorhombic system)이면서 $a = 0.531$ nm, $b = 0.8904$ nm, 그리고 $c = 0.6430$ nm 격자 상수를 가지는 문헌 자료와 일치한다(JCPDS 05-0378). 따라서 X-선 회절 스펙트럼으로부터 이차상이나 불순물이 없는 순수한 BaCO₃ 마이크로 결정이 생성됨을 확인하였다.

Fig. 3(A)는 Ba(NO₃)₂와 urea의 혼합 용액을 수열 반응을 통해 합성한 BaCO₃ 화합물의 SEM 사진이다. 수열 반응은 90°C에서 16시간을 진행하였다. 수용액에 있는 urea는 80°C 이상의 온도에서 쉽게 분해가 일어나면서 NH₄⁺ 이온과 CO₃²⁻ 이온을 만든다[13]. 침전 반응으로 얻은 0.5 μ m 길이의 불균질한 BaCO₃ 화합물과 달리 수열 반응에서는 육각형 막대가 형성됨을 확인하였다. 그

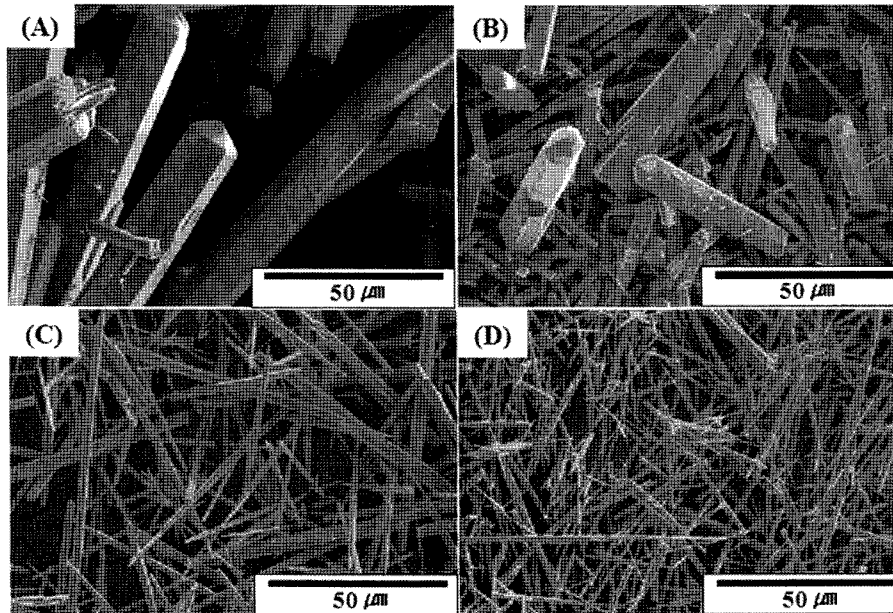


Fig. 3. SEM images of BaCO₃ crystals synthesized using the ligand-assisted hydrothermal method from Ba(NO₃)₂ with urea in aqueous solution at 90°C for 16 h (A) without TMEDA and in the presence of different concentrations of TMEDA; (B) 0.1 M, (C) 0.4 M, and (D) 1.6 M.

리고 막대의 한쪽 끝부분을 자세히 살펴보면 피라미드 형태를 이루고 있음을 알 수 있다. 즉, 전체적으로 육각형 막대 피라미드(hexagonal pyramid) 형태의 입자가 형성되었으며, 결정의 길이가 100 μm까지 증가함을 확인하였다. 수열 반응시에는 urea가 분해되면서 발생하는 CO₃²⁻ 이온이 Ba²⁺ 이온과 반응하여 BaCO₃을 형성하게 된다. 이때 urea가 분해되는 반응 시간이 필요하므로 CO₃²⁻ 이온은 상대적으로 천천히 발생하게 되고, 수용액의 Ba²⁺ 이온이 CO₃²⁻ 이온과 반응하는데 충분한 시간을 가지고 반응을 할 수 있게 된다. 따라서 이러한 수열 반응 과정에서는 BaCO₃ 결정이 성장 할 수 있는 충분한 시간을 가지게 되므로 100 μm 길이의 육각형 막대 피라미드가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 3(B, C, D)은 Ba(NO₃)₂ 수용액에 urea와 TMEDA를 첨가한 용액을 수열 반응을 통해 합성한 BaCO₃ 화합물의 SEM 사진이다. 0.1 M, 0.4 M, 1.6 M의 TMEDA를 각각 첨가하여 얻은 BaCO₃ 화합물의 모양도 전형적인 육각형 막대 형태를 보이고 있다. TMEDA의 농도가 증가 할수록 육각형 막대의 종횡비(aspect ratio)가 증가되었다. 동시에 육각형 막대의 끝부분에 생기는 피라미드의 형태가 점점 작아져서 TMEDA의 농도가 1.6 M인 경우는 거의 피라미드 형태가 없는 육각형 막대가 형성됨을 알 수 있다. TMEDA는 ethylenediamine의 양쪽 끝에 있는 2개의 질소 원자에 각각 2개의 메틸 그룹(methyl group)이 치환되어 있는 화합물이다. 따라서 2자리 리간드(bidentate ligand)이면서 동시에 메틸 그룹의 전자 밀기(electron donating) 역할에 의해서 ethylene-

diamine 보다 더 강한 리간드가 된다. 즉, 수용액에 있는 Ba²⁺ 이온과 강하게 결합을 하여 [Ba(TMEDA)₃]²⁺ 착이온을 형성하게 된다. 이러한 [Ba(TMEDA)₃]²⁺ 착이온은 수용액에서 매우 안정하나, 수열 반응이 일어나는 90°C의 온도에서 천천히 착이온이 분해되면서 Ba²⁺ 이온을 공급하게 된다. 따라서 urea가 분해되면서 나오는 CO₃²⁻ 이온과 [Ba(TMEDA)₃]²⁺ 착이온에서 천천히 나오는 Ba²⁺ 이온이 반응을 하게 된다. 이러한 반응은 매우 천천히 일어나게 되므로 초기에 생성되는 BaCO₃ 결정 핵(crystal nucleus)이 충분한 시간을 가지고 반응을 진행하면서 결정을 성장하게 되고, 최종적으로 육각형 막대의 고유의 결정 구조를 가지게 됨을 알 수 있다. Ba²⁺ 이온을 리간드로 결합시킨 상태에서 반응을 시키면 생성되는 결정의 형태에 큰 영향을 미침을 확인하였고, 리간드의 농도가 증가할수록 결정의 길이는 큰 차이가 없는 반면에 폭이 크게 좁아지면서 종횡비가 증가함을 확인하였다. 이것은 리간드가 BaCO₃ 결정이 성장할 때 비등방성(anisotropic)의 성질을 가지게 하여 특정한 한쪽 방향으로만 결정이 빨리 성장하게 함을 의미한다.

Fig. 4는 수열 반응으로 합성한 BaCO₃ 화합물의 분말 X선 회절 스펙트럼이다. 합성된 BaCO₃의 X선 회절 스펙트럼의 peak 위치는 사방 결정계의 BaCO₃의 문헌 자료와 일치한다. 따라서 X선 회절 스펙트럼으로부터 모두 순수한 BaCO₃가 생성됨을 확인하였다. 그러나 수열 반응으로 합성한 BaCO₃의 X선 회절 스펙트럼의 세기가 합성 조건에 따라서 변함을 알 수 있다. Fig. 4(A)에서 Fig. 4(D)로 갈수록 (110)과 (220) 밀러지수에 해

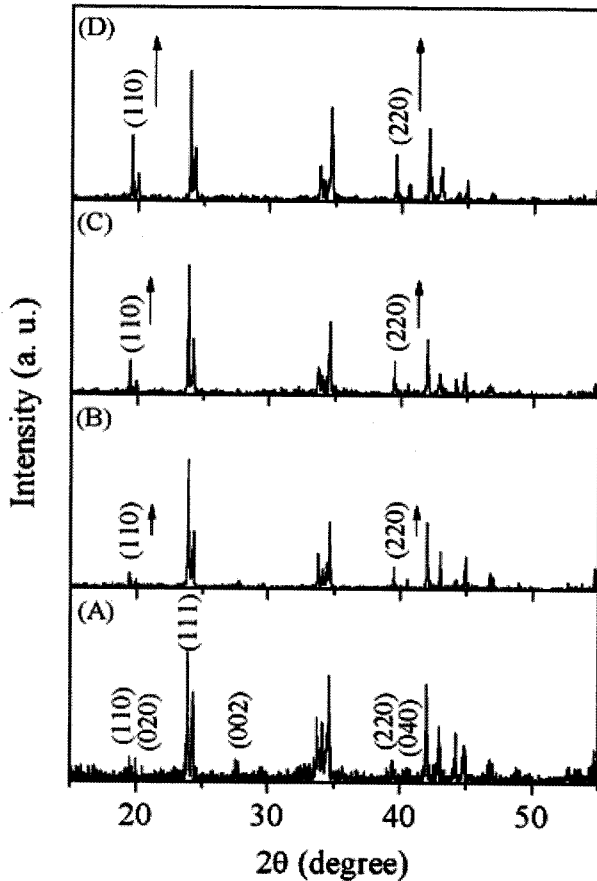


Fig. 4. XRD spectra of BaCO_3 crystals synthesized using the ligand-assisted hydrothermal method from $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ with urea in aqueous solution at 90°C for 16 h (A) without TMEDA and in the presence of different concentrations of TMEDA; (B) 0.1 M, (C) 0.4 M, and (D) 1.6 M.

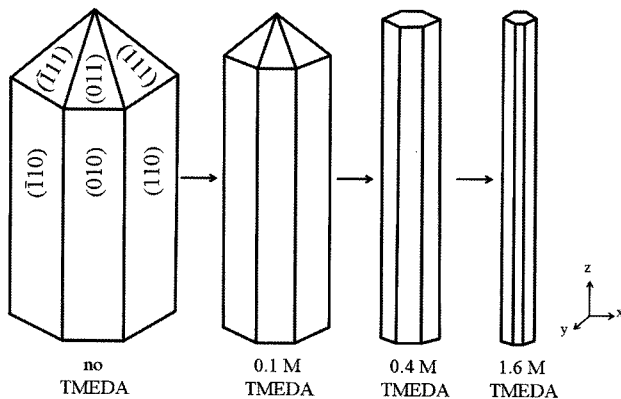


Fig. 5. Schematic illustration of BaCO_3 crystals synthesized using the ligand-assisted hydrothermal method.

당되는 peak의 상대적인 크기가 증가한다. 따라서 Fig. 3(A)부터 Fig. 3(D)로 가면서 BaCO_3 결정이 성장하는 방향은 사방 결정계의 c 축 방향과 일치함을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 3(A)부터 Fig. 3(D)로 가면 BaCO_3 결정의 육각형 막대의 종횡비가 증가한다. 이것은 결정이

한쪽 방향으로 우세하게 성장하는 것을 의미하며, Fig. 4(A)에서 Fig. 4(D)로 갈수록 (110)과 (220) 밀러지수에 해당되는 peak 세기가 상대적으로 증가하는 결과와 일치한다. Fig. 5는 TMEDA의 농도가 증가하면서 육각형 막대 피라미드 모양에서 육각형 막대 모양으로 성장하게 되는 BaCO_3 결정의 성장 메커니즘의 개략적인 그림이다.

4. 결 론

단순 침전법, 수열 반응법, 리간드 보조법으로 다양한 형태의 BaCO_3 결정을 합성하였다. 단순 침전법에서는 Ba^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온이 매우 빨리 반응을 하여서 불균질한 형태의 BaCO_3 을 얻었다. 수열 반응법을 사용할 때는 90°C 에서 urea가 분해되면서 방출하는 CO_3^{2-} 이온이 Ba^{2+} 이온과 반응하여 육각형 막대 피라미드 모양을 가진 BaCO_3 가 합성되었다. Urea가 분해되면서 Ba^{2+} 이온이 충분한 시간을 가지고 CO_3^{2-} 이온과 반응하면서 균질한 형태의 BaCO_3 결정이 형성되었다. 이때 TMEDA를 Ba^{2+} 이온과 결합하는 리간드로 사용할 경우는 안정한 $[\text{Ba}(\text{TMEDA})_3]^{2+}$ 착이온이 형성되며, 수열반응이 일어나는 90°C 에서는 $[\text{Ba}(\text{TMEDA})_3]^{2+}$ 착이온으로부터 Ba^{2+} 이온이 천천히 공급되면서 CO_3^{2-} 이온과 매우 천천히 반응을 하여 육각형 막대 모양의 BaCO_3 결정이 생성됨을 확인하였다. TMEDA의 농도가 증가 할수록 육각형 막대 모양의 종횡비가 증가함을 확인하였고, TMEDA 농도가 증가 할수록 BaCO_3 결정이 사방 결정계의 c 축 방향으로 결정이 성장하고 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] C. Yan, L. Zou, D. Xue, J. Xu and M. Liu, "Chemical tuning polymorphology of functional materials by hydrothermal and solvothermal reactions", *J. Mater. Sci.* 43(7) (2008) 2263.
- [2] E.K. Ryu and Y.D. Huh, "Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO_4 microcrystals", *Bull. Kor. Chem. Soc.* 29(2) (2008) 503.
- [3] J. Hu, T.W. Odom and C.M. Lieber, "Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes", *Acc. Chem. Res.* 32(5) (1999) 435.
- [4] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, "One-dimensional nanostructure: synthesis, characterization, and applications", *Adv. Mater.* 15(5) (2003) 353.
- [5] S.J. Hurst, E.K. Payne, L. Qin and C.A. Mirkin, "Multi-segmented One-dimensional nanorods prepared by hard-template synthetic methods", *Angew. Chem. Int. Ed.* 45(17) (2006) 2672.
- [6] S. Lv, P. Li, J. Sheng and W. Sun, "Synthesis of single-

- crystalline BaCO₃ nanostructure with different morphologies via a simple PVP-assisted method”, *Mater. Lett.* 61(21) (2007) 4250.
- [7] M.G. Ma, Y.J. Zhu, G.F. Cheng and Y.H. Huang, “Fabrication and characterization of BaCO₃ nanostructures”, *Mater. Lett.* 62(17-18) (2008) 3110.
- [8] D. Jin, X. Yu, L. Yue and P. Sun, “Synthesis of BaCO₃ with different morphologies using amphiphilic PS-PAA copolymer as medium”, *Inorg. Mater.* 45(2) (2009) 168.
- [9] S.J. Homeijer, M.J. Olszta, R.A. Barrett and L.B. Gower, “Growth of nanofibrous barium carbonate on calcium carbonate seeds”, *Cryst. Growth Des.* 310(11) (2008) 2938.
- [10] Q. Zhang, C. Chen and L. Fang, “Synthesis of thorny BaCO₃ dendritic structures via a simple PEG-assisted method”, *Mater. Chem. Phys.* 111(2-3) (2008) 191.
- [11] Y. Ni, H. Zhang, J. Hong, L. Zhang and X. Wei, “PAM-directed fabrication, shape evolution and formation mechanism of BaCO₃ crystals with higher-order superstructures”, *Cryst. Growth Des.* 310(20) (2008) 4460.
- [12] M.G. Ma, Y.J. Zhu, J.F. Zhu and Z.L. Xu, “A simple route to synthesis of BaCO₃ nanostructures in water/ethylene glycol mixed solvents”, *Mater. Lett.* 61(29) (2007) 5133.
- [13] L. Shi and F. Du, “Solvothermal synthesis of SrCO₃ hexahedral ellipsoids”, *Mater. Lett.* 61(14-15) (2007) 3262.