

## Hydrate Salt법을 이용한 Nano BaTiO<sub>3</sub> 저온합성 메커니즘

이창현<sup>1,2</sup>, 신호순<sup>1,a</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 하국현<sup>2</sup>, 남 산<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 기초소재융합본부

<sup>2</sup> 고려대학교 신소재공학과

<sup>3</sup> 재료연구소 분말기술연구실

### The Synthesis Mechanism of BaTiO<sub>3</sub> Nano Particle at Low Temperature by Hydrate Salt Method

Chang-Hyun Lee<sup>1</sup>, Hyo-Soon Shin<sup>1,a</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>1</sup>, Gook-Hyun Ha<sup>2</sup>, and Sahn Nahm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Convergence Division Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-831, Korea

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 6, 2014; Revised November 19, 2014; Accepted November 24, 2014)

**Abstract:** BaTiO<sub>3</sub> nano powder can be synthesized by hydrate salt method at 120°C in air. Decreasing the thickness of thick film, the nano dielectric particle is needed in electronic ceramics. However, the synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nano particle at low temperature in air and their mechanism were not reported enough. And ultrasonic treatment can be tried because of low temperature process in air. Therefore, in this study, the BaTiO<sub>3</sub> nano powder was synthesised with the synthesis time and ultrasonic treatment at 120°C in air. In the synthesis process, the effects of process were evaluated. From the experimental observation, the synthesis mechanism was proposed. The homogeneous BaTiO<sub>3</sub> particle was synthesised by KOH salt solution at 120°C for 1hour. It was conformed that the ultrasonic treatment effected on the increase of synthesis rate. After cutting the salt powder using FIB, BaTiO<sub>3</sub> nano particles observed homogeneously in the cross-section of the salt particle.

**Keywords:** Synthesis, Hydrate salt, Nano, BaTiO<sub>3</sub>

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 강유전체의 대표적인 소재로서 다양한

전자산업에 적용되고 있다. 그리고 최근 MLCC 등 전자부품의 경박 단소화 경향에 따라 보다 얇은 유전체 층을 형성하기 위하여 나노 BaTiO<sub>3</sub> 입자의 적용을 위한 연구들이 많이 진행되고 있다 [1]. 또한, 나노 유전체 입자의 적용이 확대되면서 이들의 소결 및 유전특성에 대한 폭넓은 연구가 요구되고 있지만 나노 입자의 합성과 제어가 용이하지 않아 아직까지 충분히 보고되지 못하고 있다.

BaTiO<sub>3</sub> 분말의 제조방법은 수열합성법 [2], oxalate

a. Corresponding author; hshin@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

법 [3] 및 고상법 [4,5] 등이 주로 산업에 이용되는데 현재 약 150 nm 크기의 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 대량으로 합성하는 다양한 방법이 실용화되고 있다. 그러나 약 20 nm 이하의 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 합성하는 방법은 아직까지 명확히 확립된 바가 없고 연구 결과 또한 충분히 보고되지 않았다. 특히, 120°C 정도의 낮은 온도와 상압 하에서 나노 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 합성 하는 용융염법의 일종인 hydrate salt법에 의한 나노 입자의 합성에 대한 연구는 아직 미비하였다.

따라서 본 연구에서는 hydrate salt법을 이용하여 저온에서 합성 시간에 따른 나노 BaTiO<sub>3</sub> 입자의 합성 경향을 확인하고 재현성 있는 10 nm 이하의 일차 입자 크기를 가진 나노 BaTiO<sub>3</sub>를 합성하고자 하였다. 또한 이 과정에서 초음파 처리가 합성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 합성 시간에 따른 나노 BaTiO<sub>3</sub>의 형상 변화를 전자현미경으로 관찰하고 FIB를 이용하여 단면을 절취한 후 전자현미경 분석을 통해 염과 나노 BaTiO<sub>3</sub>가 어떠한 형상으로 이루어져 있는지 직접 관찰하고자 하였다. 이 결과를 바탕으로 나노 BaTiO<sub>3</sub> 입자의 합성 과정을 설명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

원료 분말은 BaCO<sub>3</sub>(99%, Daejung C&M Co. Ltd., Korea), TiO<sub>2</sub>(99%, N & A Materials Co. Inc., USA), KOH (85~100%, Daejung C&M Co. Ltd., Korea)를 각각 사용하였다. 나노 BaTiO<sub>3</sub>의 합성 방법은 Hydrate salt 방법을 따랐다. 원료 분말인 BaCO<sub>3</sub>의 입자 크기는 약 500nm이며 TiO<sub>2</sub>의 입자 크기는 약 10nm이다. 수백nm 대역의 TiO<sub>2</sub>를 사용할 경우 염에 용해속도가 낮아 충분히 합성이 진행되지 않는 것을 선행 실험을 통하여 확인하였으며 그 결과를 바탕으로 최대한 비표면적이 높은 원료를 사용하기 위해 상용의 TiO<sub>2</sub> nano particle을 사용하였다 [6]. 출발 원료는 위에서 제시한 원료 분말을 사용하여 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 1:1의 몰비로 혼합하고 염은 KOH를 20 M 농도로 100 mL 증류수에 용해시켰다. 혼합된 출발 원료와 용해된 염을 1:25 몰비로 다시 혼합하여 250 mL 원형 플라스크에 넣은 후 120°C의 bath에서 증탕하였다. 원형 플라스크는 120°C에서 각각 10분, 30분, 1시간 유지하였고 합성하는 과정에서 10분 간격으로 초음파 처리하였다. 그 후 냉각하여 나노 BaTiO<sub>3</sub>를 합성하였다. 합성된 BaTiO<sub>3</sub>분말은 증류수로 3회 이상

세척하여 XRD (X-ray diffraction)로 상분석하였고, FE-SEM (JSM 6700F, Jeol, Japan)으로 입자의 형상을 관찰하였다. 나노 BaTiO<sub>3</sub>의 합성 mechanism을 관찰하기 위하여 염을 세척하지 않은 상태에서 염 분말을 FIB로 절단하고 이들 단면을 전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 초음파처리 유무에 따른 XRD 상 분석 결과이다. 그림에서 (a)의 경우 초음파 처리 없이 120°C bath에서 1시간 합성한 결과 BaTiO<sub>3</sub> peak이 확인되었으며 미반응물인 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> peak과 함께 관찰되었다. 이것은 BaTiO<sub>3</sub> 합성에 있어서 충분한 에너지가 가해지지 않아 원료의 일부가 미반응물이 존재하는 것으로 판단된다. 그림 (b)는 열처리 과정과 동시에 초음파 처리를 하면서 120°C bath에서 1시간 합성한 결과 얻어진 BaTiO<sub>3</sub> 파우더의 x선 회절분석 결과이며 주로 BaTiO<sub>3</sub> 피크 관찰되며 미반응물인 TiO<sub>2</sub> 피크의 intensity가 현격히 감소함을 확인할 수 있었다.

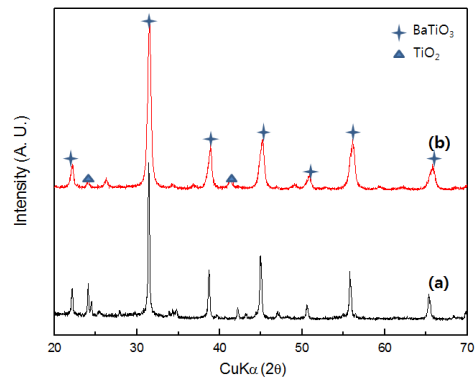
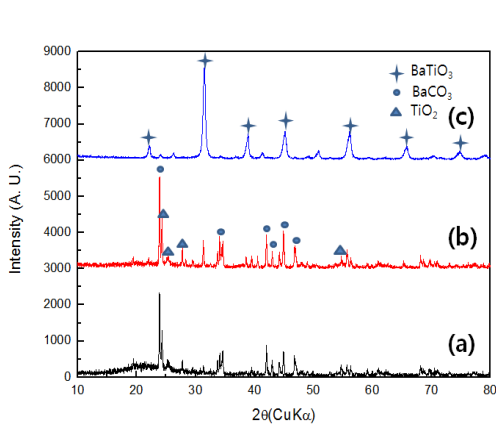


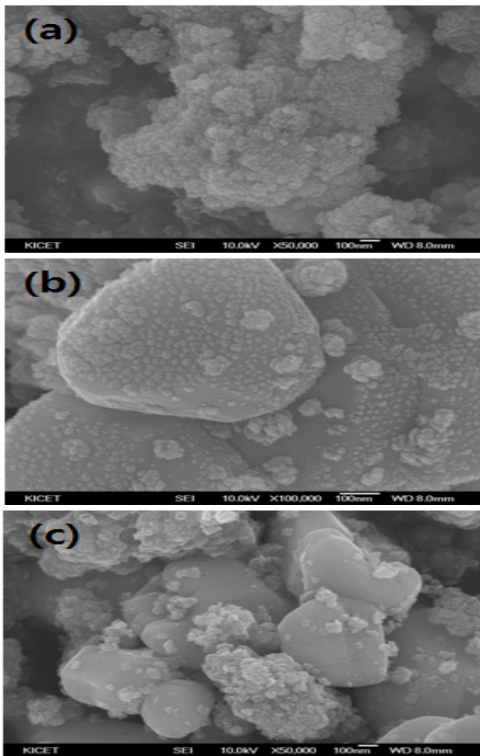
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of powders synthesized by hydrate salt method at 120°C with presence of ultrasonic; (a) no ultrasonication and (b) ultrasonication.

이것은 Xu 등 [7]이 보고한 바와 같이 그림 (a)의 결과와 달리 BaTiO<sub>3</sub> 합성에 있어서 초음파 처리가 BaTiO<sub>3</sub>상 합성에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

그림 2는 초음파 처리를 하며 120°C bath에서 합성 시간에 따른 합성 파우더의 XRD 상 분석 결과이다.

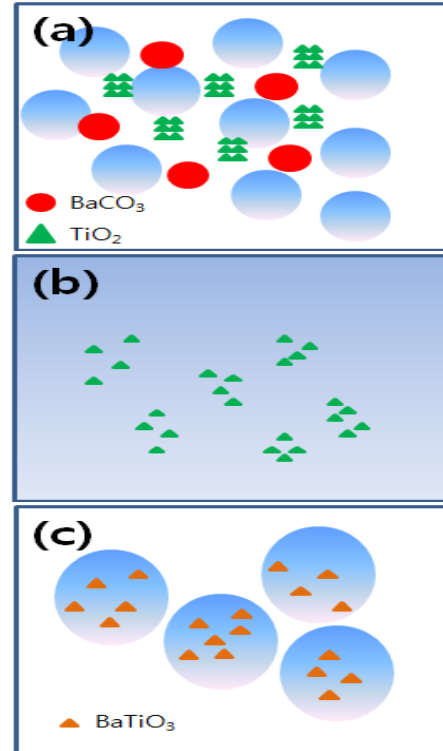


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of powders synthesized by hydrate salt method at 120°C with reaction time: (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 1 hours.



**Fig. 3.** SEM images of application hydrate salt method with reaction time: (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 1 hour.

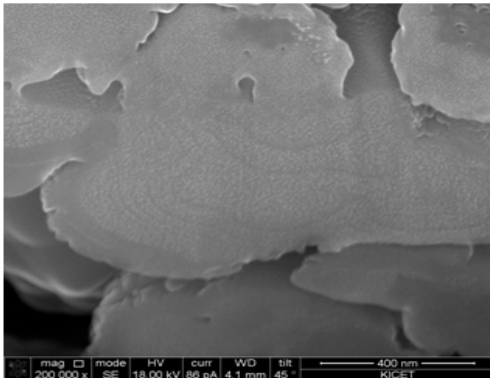
그림에서 (a)의 경우 120°C bath에서 10분 합성한 결과 미 반응물인  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$  피크가 주로 관찰되며  $\text{BaTiO}_3$ 의 피크는 발달하지 않는다. 이것은 합성



**Fig. 4.** Schematic diagram of synthesis mechanism by hydrate salt method with reaction time: (a) 10 min, (b) 30 min, and (c) 1 hour.

시간이 충분히  $\text{BaTiO}_3$ 상으로 합성되기에는 부족하여 미반응의 원료분말의 상이 나타난 것으로 보인다. 그리고 broad한 피크 부분이 나타나서 염의 일부가 녹으면서 비정질 형태의 상을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 그림 (b)의 120°C bath에서 30분으로 합성공정의 유지 시간을 증가하면 미 반응물인  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$  피크는 여전히 존재하지만  $\text{BaTiO}_3$ 의 피크가 상대적으로 성장하는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 그림 (c)의 1시간으로 합성공정 유지 시간을 더 증가하면 주로  $\text{BaTiO}_3$ 의 피크가 관찰되며 미반응 피크는 대부분 사라지는 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 염을 세척하지 않은 상태로 합성이 완료된 후의 시료를 합성 시간에 따라 FE-SEM을 이용하여 분말의 표면을 관찰한 사진이다. 그림 (a)의 경우 약 10 nm particle들이 응집돼 있는 형상을 관찰할 수 있었다. 이것은 그림 2에서 XRD를 이용한 상분석 결과에서 확인한 바와 같이 미반응물인  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 로 판단된다. 특히,  $\text{TiO}_2$ 는 반응 속도가 상대

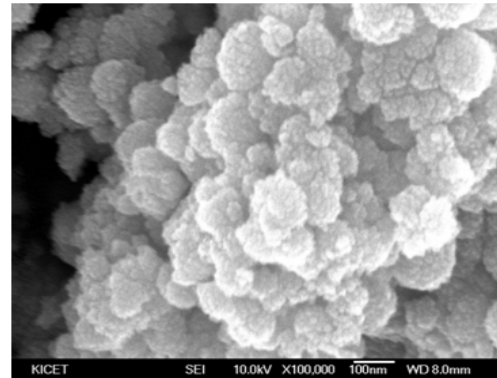


**Fig. 5.** SEM images of a FIB-prepared cross-section of synthesized salt.

적으로 느리고 원료 파우더가 10 nm 크기의 응집체이므로 이들 파우더로 판단된다. 그림 (b)의 경우 거대한 염 입자의 표면에 약 10 nm particle들이 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이 또한 그림 2의 상 분석 결과에 따라  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$  나노 입자가 소량의 미반응물로 염 표면에 남아있는 것으로 판단된다. 그림 (c)의 경우는  $120^\circ\text{C}$ 에서 1시간 합성한 파우더의 사진으로 염의 크기는 전체적으로 줄어들었고 100 nm 이하의 작은 입자의 응집체들이 또한 관찰된다. 그러나 이 시료의 경우 그림 2에서 거의  $\text{BaTiO}_3$  상으로 합성된 결과를 보였으므로 이들 응집체 역시 합성된  $\text{BaTiO}_3$  상으로 예상된다.

그림 4는 앞에서 확인한 결과들을 바탕으로 합성 시간에 따라 제안한 hydrate 법을 이용한  $\text{BaTiO}_3$  나노 입자 합성 과정에 대한 모식도이다. 합성 시간이 10분일 경우 원료 분말인  $\text{BaCO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 는 그림 (a)와 같이 KOH 수산염 속에서 응집체로 존재할 것이라 생각한다. 그림 (b)의 경우 그림 3의 그림 (b)에서 원료분말 중 약 100 nm 크기의  $\text{BaCO}_3$ 는 관찰되지 않고 약 10 nm 크기의 Particle이 염에 분포돼 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 KOH 수산염에  $\text{BaCO}_3$ 가 주로 용해되는 과정에 있어서 용해중인  $\text{BaCO}_3$  입자와 상대적으로 용해 속도가 느린  $\text{TiO}_2$  입자가 표면에서 관찰되었을 것으로 볼 수 있다. 그림 (c)의 경우는 초음파 처리에 따른  $\text{TiO}_2$  입자가 분산되고 이를 중심으로 생성된 핵이 용해된  $\text{BaCO}_3$ 와 반응하여  $\text{BaTiO}_3$  나노 입자로 성장한 것으로 판단된다.

위에서 제시한 모식도를 검증하고자 FIB를 이용하여 염의 단면을 절취 후 염 입자의 내부 부분을 관찰



**Fig. 6.** SEM images of synthesized nano  $\text{BaTiO}_3$  particle by Hydrate salt method at  $120^\circ\text{C}$ .

한 FE-SEM 사진을 그림 5에 나타내었다. 단면 절취한 염의 내부는 약 10 nm의  $\text{BaTiO}_3$  입자가 균일하게 분포하고 있는 것을 확인하였고, 이는 그림 4의 그림 (c)에서 제시한 바와 같이 합성 과정에서 초음파가 입자들의 응집을 해소하고 분산에 영향을 주었음을 의미한다 [8]. 또한, 이 결과는  $120^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도의 bath에서 초음파를 이용한 hydrate salt법으로 합성이 충분히 진행됨을 의미하며 그림 4에서 실험적으로 제시한 합성 mechanism에 대체적으로 잘 부합한다.

그림 6은 합성된 나노  $\text{BaTiO}_3$ 를 충분히 세척한 후 관찰한 FE-SEM 사진이다. 그림에서 일차 입자 크기는 약 10 nm 이하로 관찰되고 이들은 세척과 건조 과정에서 응집된 형상을 보여준다. 그러나 일차입자들은 비교적 구분되게 관찰되고 있어서 염의 세척 과정에서 발생한 soft agglomeration에 의한 응집체로 판단되며 추가적인 공정에서 분산 처리를 통하여 충분히 분산 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

Hydrate salt법으로 나노  $\text{BaTiO}_3$ 를 합성한 결과 초음파 처리에 의하여 상의 생성 속도가 증가함이 확인되었다. 이는 초음파 처리가 합성에 필요한 에너지를 추가하는데 역할을 할 수 있음을 의미한다. 이때 합성 시간이 1시간 이상 조건에서 합성이 충분히 이루어지는 것을 확인하였고 FIB로 염의 단면을 절취한 후 염 내부를 관찰하였을 때 나노  $\text{BaTiO}_3$  particle이

염 내부에 고루 분포하고 있음을 확인하였다. 이 결과로 초음파의 조사가 입자의 분산에 영향을 줄 수 있음을 간접적으로 확인하였다. 염을 세척한 후 nano BaTiO<sub>3</sub> particle을 관찰한 결과 입자 크기는 약 10 nm로 확인되었으나 입자 간 응집된 형상을 보여준다. 이는 염의 세척 과정에서 발생한 soft agglomeration으로 판단된다.

### REFERENCES

- [1] H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1 (2003).
- [2] D. Hennings, G. Rosenstein, and H. Schreinemacher, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 107 (1991).
- [3] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S. M. Nam, H. Kakemoto, and T. Tsurumi, *J. Appl. Phys.*, **42**, 6188 (2003).
- [4] M. T. Buscaglia, M. Bassoli, V. Buscaglia, and R. Alessio, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2374 (2005).
- [5] C. Ando, R. Yanagawa, H. Chazono, H. Kishi, and M. Senna, *J. Mater. Res.*, **19**, 3592 (2004).
- [6] J. O. Eckert Jr., C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka, and R. E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2929 (1996).
- [7] M. Xu, Y. Lu, Y. Liu, S. Shi, T. Qian, and D. Lu, *Powder Technol.*, **161**, 185 (2006).
- [8] N. Mandzy, E. Grulke, and T. Druffel, *Powder Technol.*, **160**, 121 (2005).