

Enhanced size uniformity and dispersibility of BaTiO₃ nanoparticles by hydrothermal synthesis

Hoyeon Cho and Byoungnam Park[†]

Department of Materials Science and Engineering Hongik University, Seoul 04066, Korea

(Received April 8, 2020)

(Revised April 16, 2020)

(Accepted April 16, 2020)

Abstract In this study, we report a hydrothermal synthesis in which BaTiO₃ nanoparticles (NPs) with enhanced size uniformity and dispersibility are synthesized by increased time and temperature, increasing nucleation and diffusion rates. The formation process of an uniform size of 20 nm BaTiO₃ NPs, which has not been extensively researched, was optimized through hydrothermal synthesis at 180°C. Simultaneous increase in the nucleation rate of TiO₂ and diffusion length of Ba²⁺ ions, resulting from a higher temperature, allowed for the synthesis of BaTiO₃ NPs (20 nm) with significantly enhanced size-uniformity. The size and crystallinity of BaTiO₃ NPs which exhibit excellent dispersibility in hexane solvent were investigated using transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The results presented herein provide insights into improving the size uniformity and dispersibility of BaTiO₃ NPs by hydrothermal synthesis for applications to variety of electronic devices.

Key words BaTiO₃ NPs, Hydrothermal synthesis, Size uniformity, Dispersibility

균일성과 분산성이 향상된 BaTiO₃ 나노입자의 수열합성

조호연, 박병남[†]

홍익대학교 신소재공학과, 서울, 04066

(2020년 4월 8일 접수)

(2020년 4월 16일 심사완료)

(2020년 4월 16일 게재확정)

요약 본 연구는 BaTiO₃ 나노입자의 용액 공정의 분산성을 확보하기 위해 합성 시간과 온도 증가를 통한 입자들의 핵 생성 속도 및 확산 속도를 동시에 증가시켜 수열합성을 진행하였다. 상대적으로 연구가 부족했던 20 nm 이하 균일한 크기의 BaTiO₃ 나노입자를 oleic acid 리간드를 매개로 180°C, 30시간의 조건에서 추가 공정 없이 합성하였다. 수열합성을 저온에서 짧은 시간 동안 진행하였을 시 입자의 응집과 크기의 불균일함을 확인하였으며, 고온에서 장시간 진행하였을 시 입자가 잘 분산되고 크기가 균일한 것을 확인하였다. 이는 고온에서 TiO₂ 입자의 핵 생성 속도와 Ba²⁺ 이온의 확산 거리 증가에 기인한다. 비극성 용매인 mesitylene에서 향상된 분산도를 보여준 BaTiO₃ 나노입자의 크기와 결정도 및 흡광도는 투과전자현미경과 X-ray diffraction 및 자외/가시선 분광광도계를 통해 분석하였다. 본 연구 결과로 수열합성을 통한 BaTiO₃ 나노입자의 크기의 균일성과 분산성을 개선하고 다양한 전자소자에 응용 가능할 것이라 예상된다.

1. 서론

지난 몇 년간 강유전성을 지닌 나노입자 합성에 대한 관심이 증가하고 있다. 그중 타이타늄산바륨 나노입자 (BaTiO₃ NPs)는 높은 유전율과 압전효과로 인하여 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. BaTiO₃는 페로브스카이

트(perovskite) 유형의 세라믹으로써 결정 내의 전하 분포와 관련하여 특별한 성질을 갖고 있다. BaTiO₃는 120°C 이상에서는 입방정의 결정이지만, 120°C 이하에서는 중앙에 위치한 Ti⁴⁺ 이온이 팔면체 격자 위치에서 벗어난 정방정의 결정이 된다[5]. 즉, 상온에서는 단위정이 비대칭적인 이온 분포를 나타내며 영구 분극을 형성한다. 이러한 BaTiO₃의 결정구조는 강유전성, 압전성 및 탄성 특성을 갖는 원인이 된다. 따라서 BaTiO₃는 다층커패시터(multi-layered ceramic capacitor), 랜덤액세스메모리

[†]Corresponding author
E-mail: matalpbn@hongik.ac.kr

(random access memory), 서미스터(thermistor), 압력 변환기 및 도파관 변조기 등에 널리 이용하고 있다[6-10].

전자소자로의 활용도가 점차 증가하고, 미세화와 집적화의 원인으로 인하여 BaTiO₃ NPs를 제조하는 다양한 방법들이 연구되고 있다[11-14]. 그 중 수열합성은 합성 시간, 온도, 전구체(precursor)의 비율, 리간드(ligand)의 양 등 다양한 변수를 조절하기 쉬우며 저순도의 저렴한 원료에서 고순도의 입자를 얻을 수 있다는 장점 덕분에 널리 사용되고 있다. 반면, 나노입자는 비표면적이 크기 때문에 자유에너지를 감소시키기 위해 쉽게 응집되는 문제가 존재한다[15]. 나노입자의 응집은 분산성에 중대한 영향을 미치며, 나노입자가 기대할 수 있는 기계적, 전기적, 자기적 그리고 광학적인 특성이 발현되지 않으므로 중요한 문제 중 하나로 대두되고 있다. 또한, 나노입자의 크기에 따라 위의 특성들이 현저히 변하게 되므로 균일한 크기의 나노입자 합성은 매우 중요하다. 본 연구에서는 BaTiO₃ NPs의 분산성과 크기의 균일성을 향상하기 위하여 반응시간과 온도를 변인으로 수열합성을 진행하였고, 그 결과를 투과전자현미경, X-ray diffraction, 자외/가시선 분광광도법을 이용하여 고찰하였다[16,17].

2. 실험 방법

2.1. BaTiO₃ NPs 수열합성

BaTiO₃ NPs 합성을 위하여 barium 소스(source)로 질산바륨(Ba(NO₃)₂) 392 mg, pH 조절을 위하여 수산화나트륨(NaOH) 750 mg을 각각 증류수 7.5 mL에 용해했다. 이어서, Ti 소스로 titanium butoxide 0.51 mL와 표면처리를 위한 oleic acid 3.75 mL를 각각 butanol 7.5 mL에 혼합시켰다[18]. 나노입자의 높은 표면 에너지의 영향으로 입자 간 응집을 통해서 표면 에너지를 낮추려는 경향이 존재하므로 oleic acid로 표면처리를 하여 응집력을 차폐시키고 비극성 용매에서의 분산성을 향상한다.

위의 용액들을 바이알에서 마그네틱 바를 이용하여 10 min 동안 교반한 후, 50 mL 테플론 컵(teflon cup)에 혼합하고 추가로 10 min 동안 교반 한다. 위의 모든 과정은 아르곤 가스 환경에서 진행되었다. 고온 고압 상태를 유지하기 위하여, 스테인리스 오토클레이브 반응기(autoclave reactor)에 테플론 컵을 봉한 후 노(furnace)에서 합성조건에 따라 135~180°C, 12 h~30 h 동안 수열합성을 진행한다[19].

2.2. 원심분리를 이용한 미반응물 제거

반응이 끝난 이후에 반응 혼합물들을 실온에서 냉각시

키고 혼합물들은 50 mL 코니칼 튜브 3개에 균등하게 나눠 담는다. 이후 정제수에 희석된 (5%) 아세트산 용액을 45 mL까지 채운 후 9000 rpm으로 10 min 동안 원심분리하여 잔존하는 BaCO₃를 제거한다[20]. 정제된 반응물들은 추가로 ethanol을 이용하여 9000 rpm 10 min의 조건으로 원심분리와 세척을 2회 반복한다. 최종적으로 hexane에 분산시켜 청색의 콜로이드 용액을 수득한다.

2.3. 특성분석

XRD(X-ray Diffraction)을 이용하여 BaTiO₃ NPs의 결정면이 일치하는지 확인하였고, XRD 분석을 위한 샘플은 BaTiO₃ NPs 콜로이드 용액을 유리 기판에 떨어뜨리고 실온에서 건조시켜 박막을 제작하였다. X선 생성을 위한 가속 전압과 전류는 40 kV와 20 mA로 설정하였고, 2θ를 20°에서 80°까지 0.02° step(2°/min)으로 분석하였다. Rigaku의 Ultima 4 모델을 이용하여 Cu K_{α1} (1.5405 Å)에서 측정되었다.

자외/가시광선 분광광도계를 이용하여 BaTiO₃ NPs 콜로이드 용액의 흡광도를 확인하였다. 흡광도의 측정 파장 범위는 300 nm에서 800 nm까지 1 nm step으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수열합성 온도와 시간에 따른 BaTiO₃ NPs의 크기 변화

수열합성 한 BaTiO₃ NPs의 크기, 균일성, 입자의 응집 등을 확인하기 위하여 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 135°C, 12 h의 조건에서 합성한 BaTiO₃ NPs의 대부분은 10 nm 이하의 크기가 매우 불균일한 것을 확인하였다. 135°C에서 합성 시간을 증가한 18 h, 24 h의 조건에서는 약 20 nm 크기의 큐브 형태 입자들의 비율이 증가하는 것으로 보아 입자들이 충분히 성장할 수 있는 시간이 필요하다고 판단된다. 하지만, 135°C의 합성조건에서는 BaTiO₃ NPs가 반 데르 발스 인력(van der waals force)에 의해 뭉쳐있으며 크기가 불균일한 것을 확인했다.

온도를 150°C, 165°C, 180°C로 증가시키고 합성 시간을 18 h, 24 h, 30 h까지 증가시켰을 때, 180°C, 30 h의 합성조건에서 약 20 nm의 균일한 크기와 입자의 응집이 없는 BaTiO₃ NPs를 관찰하였고 나노입자 사이의 거리는 약 2~4 nm이었다. 리간드로 사용한 oleic acid의 길이가 2 nm인 점을 고려하였을 때, oleic acid가 효과적으로 BaTiO₃ NPs에 표면처리를 하고 있다고 판단한다.

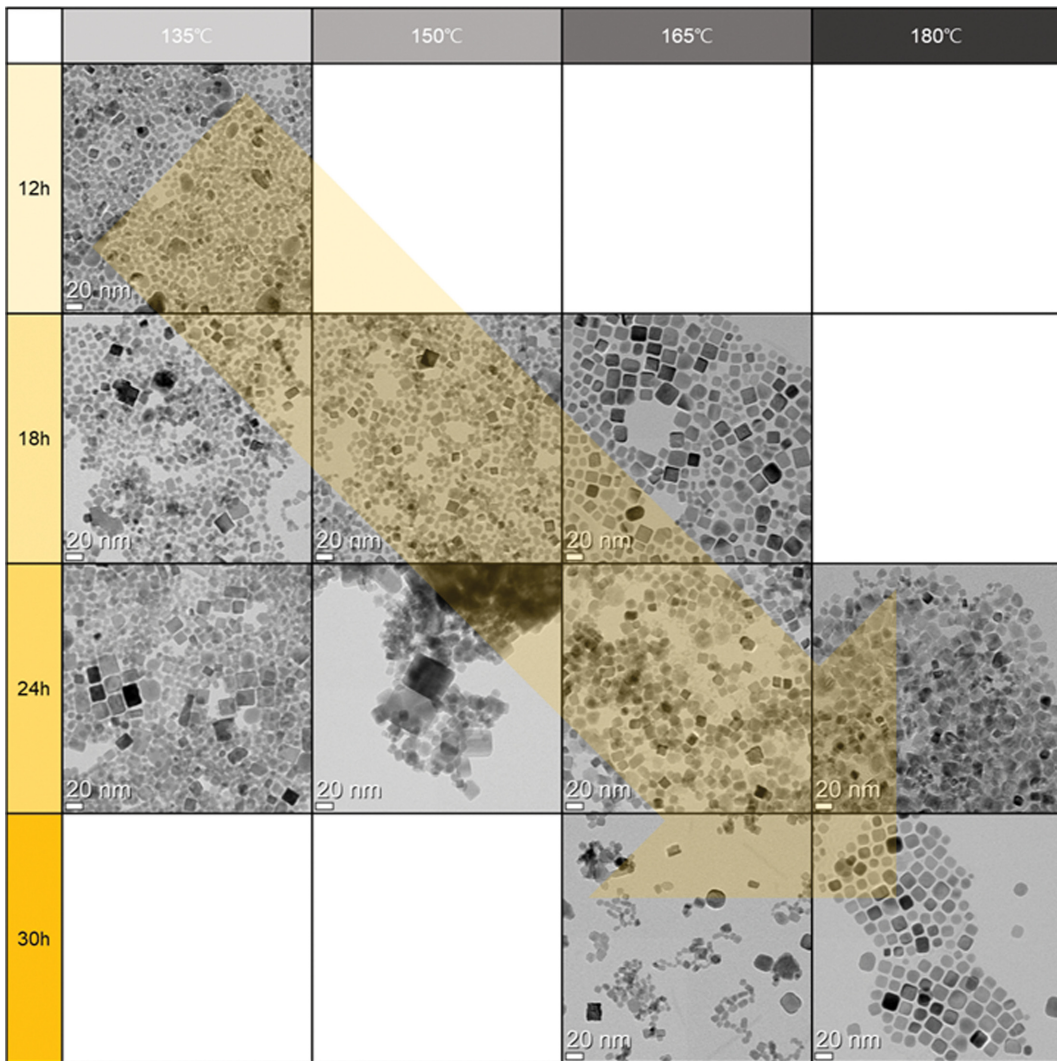


Fig. 1. The TEM images of the BaTiO₃ NPs synthesized via a hydrothermal route at 135~180°C for 12~30 h.

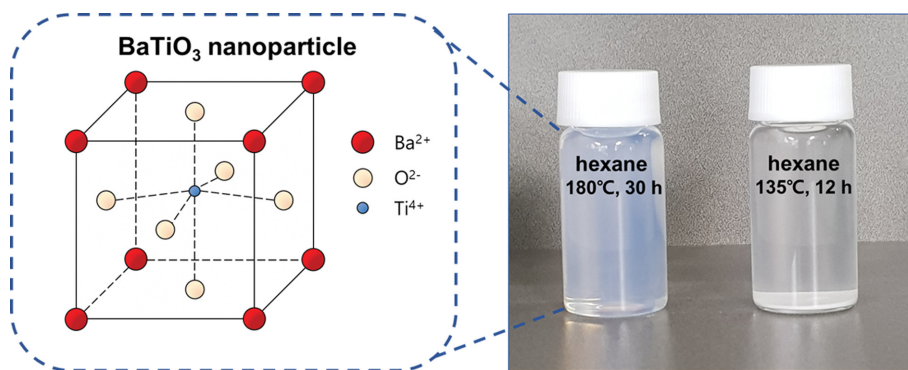


Fig. 2. BaTiO₃ NPs dispersed in hexane.

BaTiO₃ NPs의 대표적인 합성기구로 Hertl이 제안한 in-situ transformation을 들 수 있다. TiO₂의 핵이 균일 핵 생성(homogeneous nucleation)으로 형성되고, 표면에 Ba²⁺ 이온이 확산을 통해 TiO₂ 입자 표면에서 불균일 핵 생성(heterogeneous nucleation)으로 BaTiO₃ NPs가 형성

된다는 것이다[21]. 화학 반응식은 식(1)과 같다.



위의 결과들을 미뤄보아 고온에서 수용액 내부의 TiO₂ 입자의 핵 생성 속도가 증가하여 짧은 시간에 다량의

TiO₂ 핵이 생성되고 Ba²⁺ 이온이 확산한 것으로 생각한다. 따라서, BaTiO₃ NPs이 동시에 성장하여 균일한 크기로 형성한 원인으로 보인다[22].

3.2. 비극성 용매에서의 분산성

BaTiO₃ NPs을 비극성 용매인 hexane에 분산시켜 Fig. 2에 나타내었다. 180°C, 30 h의 합성조건의 BaTiO₃ NPs는 청색 빛을 띠며 높은 분산성을 보였다. 반면, 135°C, 12 h의 합성조건에서는 BaTiO₃ NPs가 침전되어 hexane 고유의 투명한 무색을 띠었다. 이는 Fig. 1에서 투과전자현미경으로 관찰한 BaTiO₃ NPs의 응집 때문이라고 여겨진다.

3.3. 결정성 및 흡광도

180°C, 30 h의 조건에서 합성된 BaTiO₃ NPs의 성분 분석 및 결정 구조를 확인하기 위하여 XRD 장비를 사용하여 측정하였으며, BaTiO₃ NPs의 결정면의 피크가

ICSD(Inorganic Crystal Structure Database) card no. 100802와 일치함을 Fig. 3(a)에 나타냈다. 자외/가시선 분광 광도법으로 측정된 BaTiO₃ NPs의 고유 파장인 300~350 nm 부근의 곡선을 Fig. 3(b)에 나타냈다[18].

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성으로 온도와 반응시간을 조절하여 BaTiO₃ NPs를 합성하였다. 180°C, 30 h의 수열합성 조건에서 크기가 균일한 BaTiO₃ NPs를 투과전자현미경으로 관찰하였다. 고온에서의 높은 핵 생성 속도로 인하여 짧은 시간 동안 다량의 TiO₂ 핵이 생성되고, Ba²⁺ 이온의 확산 속도가 증가하여 균일한 크기의 BaTiO₃ NPs를 합성하였다. 또한, oleic acid가 효과적으로 BaTiO₃ NPs의 표면처리를 하여 입자 간 응집을 방지하였다. 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 입자 간 응집이 없는 BaTiO₃ NPs의 경우 비극성 용매인 hexane에서 향상된 분산성을 확인하였다. 반면, 입자 간 응집이 존재하면 BaTiO₃ NPs가 비극성 용매에 침전되어 낮은 분산성을 관찰하였다. 복잡한 처리 공정 없이도 간단한 수열합성을 통하여 20 nm 크기의 균일하고 분산성이 높은 BaTiO₃ NPs를 합성하는데 보다 폭넓게 활용 가능할 것으로 예상된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No. 2015R1A6A1A03031833)와 2019, 2020년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(NRF-2019R1F1A1060042, NRF-2020R1A2C1007258)의 성과입니다. 또한 이 논문은 2020 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었습니다.

References

- [1] J. Lott, C. Xia, L. Kosnosky, C. Wender and J. Shan, "Terahertz photonic crystals based on barium titanate/polymer nanocomposites", *Adv.* 20 (2008) 3649.
- [2] S.H. Shin, Y.H. Kim, M.H. Lee, J.Y. Jung and J. Nah, "Hemispherically aggregated BaTiO₃ nanoparticle composite thin film for high-performance flexible piezoelectric nanogenerator", *ACS Nano* 8 (2014) 2766.
- [3] J. Xu, J. Zhai and X. Yao, "Structure and dielectric non-linear characteristics of BaTiO₃ thin films prepared by low temperature process", *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 567.
- [4] K. Manoli, P. Oikonomou, E. Valamontes, I. Raptis and

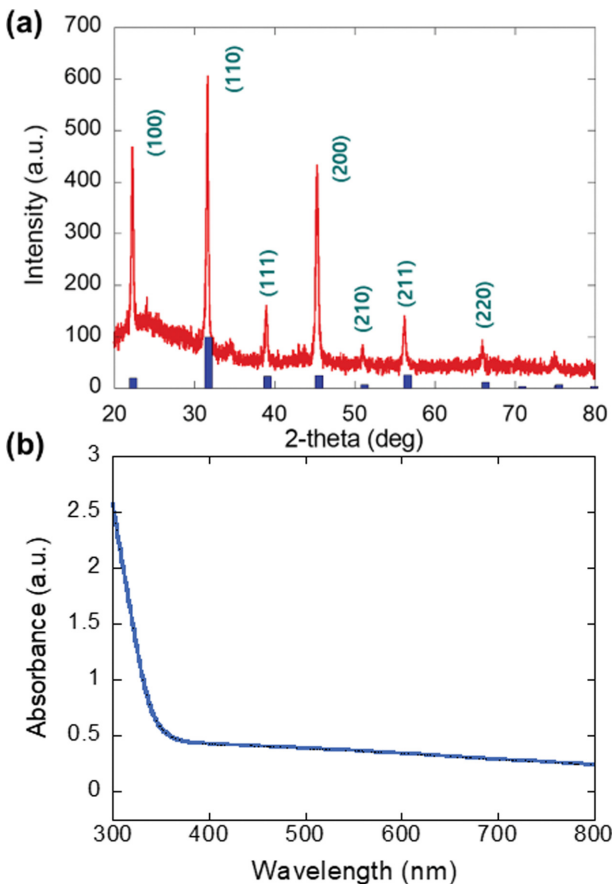


Fig. 3. (a) X-ray diffraction pattern of BaTiO₃ nanoparticles at 180°C for 30 h. Bottom pattern represents the standard XRD pattern of bulk BaTiO₃. (b) UV-Vis absorption spectrum of BaTiO₃ nanoparticles at 180°C for 30 h.

- M. Sanopoulou, "Polymer-BaTiO₃ composites: Dielectric constant and vapor sensing properties in chemocapacitor applications", *J. Appl. Polym.* 125 (2012) 2577.
- [5] L.K. Templeton and J.A. Pask, "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in air and in CO₂", *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 212.
- [6] C. Pithan, D. Hennings and R. Waser, "Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC", *Int. J. Appl. Ceram. Tec.* 2 (2005) 1.
- [7] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, M.H. Hong, J.O. Hong and K.H. Hur, "Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO₃ grains in MLCC", *J. Eur. Ceram.* 28 (2008) 1213.
- [8] Z. Yan, Y. Guo, G. Zhang and J.M. Liu, "High-performance programmable memory devices based on co-doped BaTiO₃", *Adv.* 23 (2011) 1351.
- [9] G. Niu, S. Yin, G. Saint-Girons, B. Gautier, P. Lecoeur, V. Pillard, G. Hollinger and B. Vilquin, "Epitaxy of BaTiO₃ thin film on Si (0 0 1) using a SrTiO₃ buffer layer for non-volatile memory application", *Microelectronic Eng.* 88 (2011) 1232.
- [10] S.M. Su, L.Y. Zhang, H.T. Sun and X. Yao, "Preparation of porous BaTiO₃ PTC thermistors by adding graphite porosifiers", *J. A. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2154.
- [11] K. Sadhana, T. Krishnaveni, K. Praveena, S. Bharadwaj and S.R. Murthy, "Microwave sintering of nanobarium titanate", *Scr. Mater.* 59 (2008) 495.
- [12] R. Kaviani and A. Sadid, "Sol-gel derived BaTiO₃ nanoparticles", *J. Alloy. Compd.* 468 (2009) 528.
- [13] S. Yoon, S. Baik, M.G. Kim, N. Shin and I. Kim, "Synthesis of tetragonal barium titanate nanoparticles via alkoxide-hydroxide sol-precipitation: Effect of water addition", *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 311.
- [14] S. Fuentes, R.A. Zarate, E. Chavez, P. Munoz, M. Ayala, R. Espinoza-Gonzalez and P. Leyton, "Synthesis and characterization of BaTiO₃ nanoparticles in oxygen atmosphere", *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 568.
- [15] R. Dingreville, J. Qu and M. Cherkaoui, "Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films", *J. Mech. Phys. Solids* 53 (2005) 1827.
- [16] H. Hayashi, T. Noguchi, N.M. Islam, Y. Hakuta, Y. Imai and N. Ueno, "Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system", *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 1968.
- [17] X. Zhu, J. Wang, Z. Zhang, J. Zhu, S. Zhou, Z. Liu and N. Ming, "Atomic-scale characterization of barium titanate powders formed by the hydrothermal process", *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1002.
- [18] S. Adireddy, C. Lin, B. Cao, W. Zhou and G. Caruntu, "Solution-based growth of monodisperse cube-like BaTiO₃ colloidal nanocrystals", *Chem. Mater.* 22 (2010) 1946.
- [19] Y. Mao, S. Mao, Z.G. Ye, Z. Xie and L. Zheng, "Solvo-thermal synthesis and Curie temperature of monodispersed barium titanate nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 1232.
- [20] H.T. Pham, J.H. Yang, D.S. Lee, B.H. Lee and H.D. Jeong, "Ferroelectric/dielectric double gate insulator spin-coated using barium titanate nanocrystals for an indium oxide nanocrystal-based thin-film transistor", *ACS Appl. Mater. & Interfaces* 8 (2016) 7248.
- [21] W. Hertl, "Kinetics of barium titanate synthesis", *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 879.
- [22] A. Testino, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani and P. Nanni, "Kinetic modeling of aqueous and hydrothermal synthesis of barium titanate (BaTiO₃)", *Chem. Mater.* 17 (2005) 5346.