

BaTiO₃ 미세 분말의 수열합성 및 특성분석

박정훈[†] · 박상도*

한국에너지기술연구원 온실가스연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*한국에너지기술연구원 이산화탄소 저감 및 처리기술 프론티어사업단

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2007년 6월 11일 접수, 2007년 6월 27일 채택)

Hydrothermal Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Fine Powders

Jung-Hoon Park[†] and Sangdo Park*

Korea Institute of Energy Research, Green House Gas Research Center, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Carbon Dioxide Reduction & Sequestration R&D Center,

71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 11 June 2007; accepted 27 June 2007)

요 약

미세 BaTiO₃ 분말의 합성을 위해 합수 티타니아와 수산화바륨을 원료로 수열합성 실험을 수행하여, 반응시간, 온도, 농도 변화에 따른 전화율, 결정구조 및 생성 분말의 물성을 조사하였다. 전화율에 미치는 영향은 시간 < 온도 < 농도 순이었으며, 2.0 M의 원료를 180 °C에서 2 h 수열합성 시킬 때 최대 전화율을 99.5%를 얻을 수 있었다. 낮은 농도 (0.25 M)에서는 고온에서도 미반응 BaCO₃와 미반응 TiO₂ 생성을 피할 수 없었으며, 이 미반응 물질들은 고온에서 BaTi₂O₅를 생성시켜 불순물로 존재하였다. 농도를 높일수록 합성 BaTiO₃ 분말의 크기는 작아졌으며, 분말의 Ba/Ti 비도 1에 접근하였다. 2.0 M 이상의 농도에서는 180 °C, 2 h 반응에서 Ba/Ti 비는 1±0.005 이었다.

Abstract – Hydrothermal synthesis was conducted with starting material as Barium hydroxide and hydrous titania (TiO₂·xH₂O) to obtain barium titanate fine Powder. The conversion, crystal structure and properties of as-prepared powder were investigated according to reaction temperature, time and concentration. The effect of variables on conversion was in order of time < temperature < concentration and the maximum conversion reached to 99.5% in the case of hydrothermal synthesis at 180 °C for 2 h with 2.0 M reactant concentration. At low concentration such as 0.25 M, formation of unreacted BaCO₃ and TiO₂ was not inevitable at even high reaction temperature and these components converted into BaTi₂O₅ at high temperature and remained as impurity. As concentration of reactant increased, the size of as-synthesized BaTiO₃ powder decreased and Ba/Ti molar ratio approached into 1, showing Ba/Ti ratio of 1±0.005 for reaction at 180 °C for 2 h with 2.0 M concentration.

Key words: BaTiO₃, Hydrothermal Synthesis, Ba/Ti Ratio, Particle Size

1. 서 론

티탄산바륨 분말은 전자재료로 널리 사용되는 유전체 물질로 많은 연구가 진행되고 있다. 전통적인 티탄산바륨의 제조방법은 BaCO₃와 TiO₂의 혼합물을 900 °C 이상의 온도에서 하소하여 제조한다[1]. 이 방법은 합성이 단순하나 긴 반응시간이 요구되어 생성 분말이 크며 균일 혼합 및 반응이 어려워 미반응 BaCO₃가 존재할 수 있다. 반면에 티탄산바륨을 제조하기 위한 액상법은 많은 경우 유기화합물을 chelating agents로 사용하여 티타늄 혹은 titanyl ions complex를 형성한 후 하소를 통해 산화물을 제조하며, 이런 유기화

합물로는 citrates[2], oxalates[3], acetate[4], alkoxides[5] 등이 사용된다. 액상법은 반응 시 균일 혼합에는 유리하지만 유기물을 제거하기 위한 열분해 단계가 필요하여 에너지 소모가 크고 생성 분말의 입도가 넓으며 열분해 시 생성되는 CO₂에 의해 BaCO₃ 등 이차상이 생성될 수 있는 단점이 있다. 반면에 수열합성법은 높은 pH에서 Ba(OH)₂와 TiO₂의 반응으로 제조되며 하소 공정없이 90~200 °C의 온도 영역에서 한 단계의 반응만으로 고순도의 BaTiO₃를 제조할 수 있다. 수열합성으로 제조한 분말은 매우 고르고 응집이 없으며 좁은 입도분포를 갖고 양호한 결정화도를 보인다. 따라서 많은 연구자들이 anatase TiO₂[6], Ti(OH)₄[7], TiO(OH)₂[8], titanium dioxide hydrate gel[9]과 Ba(OH)₂를 원료로 이용하여 submicrometer BaTiO₃ 수열합성을 보고하고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pjhoon@kier.re.kr

그러나 많은 수열합성 반응의 경우, 티탄산바륨의 제조 방법에서 출발 원료 물질의 Ba/Ti의 몰비가 1을 초과하거나 출발 원료 물질 혹은 반응 중간물질에 미반응물이 잔존하기 때문에 Ba₂TiO₄, BaTi₂O₅, BaCO₃ 등과 같은 2차상이 생성되기 쉽다. 이러한 2차상의 생성을 방지하기 위하여서는 복잡하고 제어가 어려운 추가적인 몰비 제어 공정이 추가적으로 필요하게 될 뿐 아니라, 생성 분말의 Ba/Ti 비율을 0.99~1.01 범위로 제어할 수 없어 비정상 입성장에 의해 박막 제조가 어려워진다.

따라서 본 연구에서는 추가적인 몰비 제어 공정 없이 Ba/Ti 몰비를 0.99~1.01 범위로 조절할 수 있고, 비정상 입자 성장이 없는 BaTiO₃ 분말 합성을 위해 함수 티타니아와 수산화바륨을 원료로 반응시간, 온도, 농도 변화에 따른 이차상 생성과 합성 BaTiO₃ 분말의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 원료

본 실험에서 Ba 원료는 Ba(OH)₂·8H₂O(United International Co., 98%)를, Ti 원료는 함수 티타니아(TiO₂·xH₂O, Millenium Co. G5)를 사용하였으며 함수 티타니아는 1,000 °C로 강열 감량하여 무게 감소로부터 Ti 몰수를 계산하여 몰비와 농도를 조절하였다. G5의 강열 감량은 TGA 분석을 통해 200 °C에서 2시간, 500 °C에서 1시간, 1,000 °C에서 1시간 유지하여 무게감소를 확인하였으며 강열감량 후 G5는 비정질에서 결정질 rutile과 anatase TiO₂의 혼합물로 전이되었고 다른 불순물 없이 모두 TiO₂만 얻어졌다. 이 때 무게감소는 TiO₂·xH₂O→TiO₂+xH₂O 전이될 때 발생하므로 그 양으로부터 TiO₂·xH₂O 내의 Ti 몰수를 계산하였다.

함수 titania에 대한 화학물 형태와 명칭은 문헌에 따라 다르게 사용되며 반응성 또한 상이하다. TiO₂·xH₂O에서 x=2인 Ti(OH)₄는 orthotitanic acid[8] 혹은 titanium tetrahydroxide[7]라 불리며 TiO₂·xH₂O에서 x=1인 TiO(OH)₂와 H₂TiO₃는 각각 metatitanic acid[8]와 β-titanic acid[10]로 불린다. x 값이 확실하지 않을 경우에는 TiO₂·xH₂O (3 < x < 8)로 표시하여 titanium dioxide hydrate gel로 나타내기도 한다[9]. 본 실험에 사용된 Ti 원료는 TiO(OH)₂→TiO₂+H₂O에 해당하는 무게감소(18.39%)보다는 작은 17.7%의 무게감량을 보여 Ti(OH)₄ 형태는 아니고 TiO(OH)₂에 가까운 화학물로서 TiO₂·xH₂O (0 < x < 1)로 표현할 수 있을 것으로 판단된다.

2-2. 실험 방법

고압용 수열합성실험은 500 ml 반응기(reaction engineering, INC, R-211 series)를 사용하여 수행하였으며 온도는 K-type 열전대를 이용하여 측정하였고, 외부 전열기를 이용하여 PID controller로 반응 온도까지 승온 및 유지하였다. 반응기 내 교반기는 프로펠러 type으로 교반속도는 1 rpm의 정확도를 갖는 속도 조절기를 이용하여 300 rpm으로 고정하였으며 반응 후 반응기 내부에 냉각수 코일로 반응 생성물을 냉각하여 반응을 종결시켰다. Ba 원료는 공기중의 CO₂를 흡수하여 BaCO₃로 변하기 때문에 최대한 공기와 접촉하지 않도록 질소로 반응기 내부를 충전시킨 후 원료를 공급하였으며 80 °C에서 Ba 원료를 용해시킨 후 동일 몰수의 Ti 원료를 주입한 다음 반응 온도로 승온하여 반응온도(80~210 °C), 시간(5~120분) 및 원료 농도(0.25~2.5 M) 변화의 영향을 살펴보았다. 각 변수별 합성 분말은 미

반응 Ba 이온과 OH 이온의 제거를 위해 여과, 수세한 후 오븐에서 건조하여 분석하였다.

각 조건에서 전화율은 합성 후 원심 분리를 통해 얻은 상등액의 미반응 Ba 이온을 ICP(Perkin-Elmer Co., ICP-OES)로 분석하여 아래 식 (1)으로 계산하였다.

$$\text{Conversion(\%)} =$$

$$\left[1 - \frac{\text{Ba ion concentration of supernatant after reaction (ppm)}}{\text{Ba ion concentration supplied before reaction (ppm)}} \right] \times 100 \quad (1)$$

또한 각 조건에서 수열 합성한 시료에 대해 X-선 회절(XRD, Rigaku Co. D/Max 2200-Ultima^{plus})과 주사전자현미경(SEM, LEO Co, Model 1530) 분석을 수행하였다. X-선 분석은 30 kV, 40 mA의 CuK_{α1} 광원(λ=1.54041Å)을 이용하여 0.02 간격으로 2θ 20~70° 범위에서 수행하였고 SEM 분석은 시료를 카본 tape에 도포한 후, ion coater로 Au coating하여 2만배 배율로 진행되었으며 각 SEM 형상에 대해 컴퓨터 소프트웨어(image-pro plus)를 이용하여 200개의 입자에 대해 중심을 통과하는 최대 입경과 최소 입경을 측정하여 평균입경과 입도분포를 얻었다. SEM 입경과 비교를 위해 비표면적을 이용하여 bulk 입경을 아래 식으로 측정하였다.

$$2r = 6/S_{\text{BET}} \times \rho \quad (2)$$

여기서 비표면적(S_{BET})의 측정은 micromeritics사의 ASAP2010 (accelerated surface area and porosimetry system) 기기로 BET 법에 의한 통상적인 질소 흡착/탈착에 의해 수행하였고, 밀도는 he pycnometry (micromeritics Co., AccuPycTM 1330)를 이용하여 측정하였다. 수열 합성 분말 내 포함된 미반응물 및 수산화기에 대한 분석을 위해 열질량 분석(TGA, Setaram Co. LabsysTM TG)과 fourier transform infrared spectrometer 분석(FT-IR, NEXUSTM Co.)을 수행하였다. 열분석 시 승온 속도는 20 °C/min으로 1,400 °C까지의 감량변화를 측정하였으며, FT-IR은 제조된 분말을 KBr로 분산시킨 펠릿을 이용하여 370~4,000 cm⁻¹의 주파수 영역에서 분석하였다. 제조 분말의 Ba/Ti의 몰비는 X-ray fluorescence spectrometer(XRF, Philips Analytical B.V. Co. Philips PW2404)를 이용하여 일본 고순도 화학의 Ba/Ti=0.994, 0.996, 0.998, 1.000, 1.002인 BaTiO₃ 표준물질로 glass bead를 만들어 보정선을 구한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응 조건에 따른 전화율

원료 물질의 농도를 변화시킬 때 반응온도와 시간에 따른 전화율 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 전화율 변화에 미치는 변수의 영향은 농도 > 온도 > 시간 순으로 감소하였으며, 낮은 농도와 온도에서는 초기에 반응시간의 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었다. 특이할 만한 것은 반응 온도와 시간을 높여도라도 농도의 한계를 넘지 못하였으며, 0.25 M의 경우 온도와 시간을 높여도 최대 98% 이상의 전화율을 얻지 못하였다. 반면에 반응물의 농도를 1.0 M로 높이면 98.9%까지 전화율을 높일 수 있었고 2.0 M의 경우는 180 °C에서 3 h 반응시킬 때 최대 99.5%까지 전화율이 증가하였다. Table 1의 반응 조건에서 알 수 있듯이 동일 반응기로 고농도의 반응을 수행하기 위해서는 공급하는 원료량이 많아지기 때문에 물의 양을 줄일 수

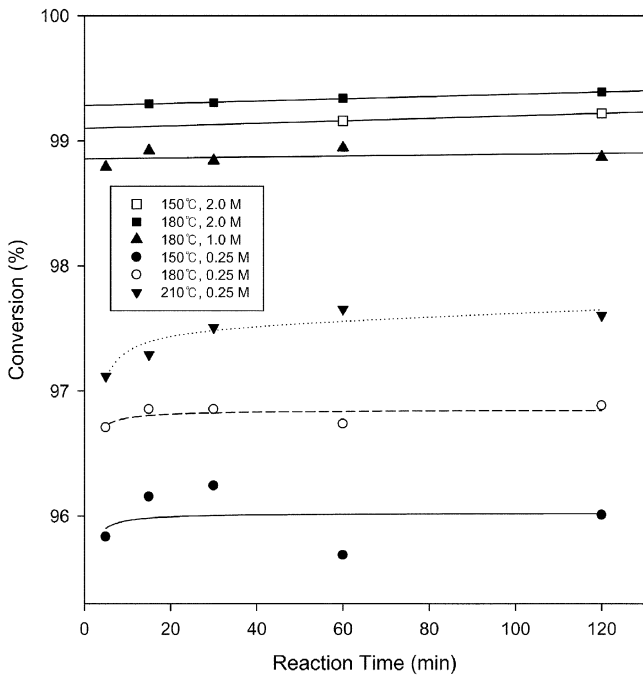


Fig. 1. Conversion according to reaction time, temperature and reactant concentration.

밖에 없고 따라서 교반이 더 어려워진다. 이렇게 농도가 증가하면 혼합 슬러리의 점도가 증가하여 $TiO_2 \cdot xH_2O$ 와 바륨 용액의 혼합이 더 어려워지고 따라서 전환율이 더 낮아질 것으로 판단되었으나, 전환율 결과는 반대로 증가했다. 이는 단위 반응기 당 생산성 측면으로 볼 때 고농도 반응을 통해 분말을 합성하는 것이 더 유리하다는 것을 암시한다. 또한 농도가 높을수록 반응이 더 촉진된다는 것은, 출발물질이 용해되지 않고 반응 물질간 물질 확산 및 반응에 의하여 결정화되어 분말을 생성하는 반응 메커니즘 즉 통합기구를 통해 반응이 진행되지 않는다는 것을 보여주는 증거이다. 본 분말합성 메커니즘은 전에 발표한 바와 같이 균일 용해-침전기구를 따르며, barium hydroxides에서 생성된 OH^- 가 함수 티타니아를 친핵 공격하여 용해시킨 후 정전기적 인력으로 끌려온 Ba 이온과 연속적으로 반응하여 barium titanate 핵을 생성한 후 성장하여 $BaTiO_3$ 미세 분말을 형성시킬 것으로 기대된다[11]. 이 때 함수 티타니아를 친핵 공격하는 OH^- 기는 반응 용액의 pH가 높을수록 증가하기 때문에 원료물질이 고농도로 갈수록 표면의 OH^- 가 많아져 반응이 촉진되는 것으로 사료된다(Table 1).

Table 1. Reaction condition at different molar concentration

Concentration [M]	Volume of water [ml]	Degree of fill [%]	pH of solution [-]	Conversion at 180 °C and 2h reaction [%]
0.25	375	81	12.6	96.88
1.0	200	49	12.8	98.87
2.0	200	56	12.9	99.39
2.5	200	60	13.1	99.56

Table 2. Conversion according to degree of fill for reaction with 2.0 M concentration

Concentration [M]	Temperature [°C]	Time [min]	Water volume [ml]	Degree of fill [%]	Conversion [%]
2.0	180	120	289.3	80	99.37
			216.9	60	99.39
			144.6	40	99.41

3-2. 충전율에 따른 전환율 및 결정구조

0.25 M의 농도로 반응시간, 반응온도 변화실험에서는 반응기의 70% 즉 375 ml의 물을 기준으로 반응시킨 반면 고농도 실험에서는 1.5 M 이상으로 반응시킬 때 반응액이 반응기 전체 부피(500 ml)를 초과하게 되어 Table 1과 같이 물의 양을 낮춰 200 ml 물을 주입하여 반응시켰다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 농도를 높일수록 용액의 pH가 높아져서 전환율이 높아지지만, 용액의 양이 일정할 때 농도가 높아지면, 충전율과 점도가 증가하여 교반이 어려워지게 된다. Mingmei Wu 등은 충전율이 높아질수록 반응기 내의 압력이 높아져서 생성되는 $BaTiO_3$ 가 단순입방정이 아닌 정방정계로 합성가능하다고 발표하였다[12]. 따라서 본 실험에서는 충전율 변화에 따른 전환율과 합성 분말의 결정구조를 조사하였다. Table 2는 고농도(2.0 M)에서의 충전율에 따른 전환율을 보여준다. 총 들어간 물과 총 들어간 반응물을 합친 전체 부피로 전체 질량을 나눠 혼합 밀도를 계산하였으며 이를 이용하여 각 조건의 충전율을 계산하였다. 충전율이 40에서 80%로 변화할 때 전체 전환율은 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 반응이 미치는 영향은 농도가 중요하며 충전율에 의한 영향이 낮다는 것을 의미한다. 또한 Table 1에서도 충전율이 더 낮은 1.0 M(49%)보다 충전율이 더 높은 2.5 M(60%)의 전환율이 더 높은 것을 알 수 있고, 이는 농도의 영향이 훨씬 더 중요한 변수라는 것을 알려준다. Fig. 2는 농도, 충전율 변화에 따른 합성 분말

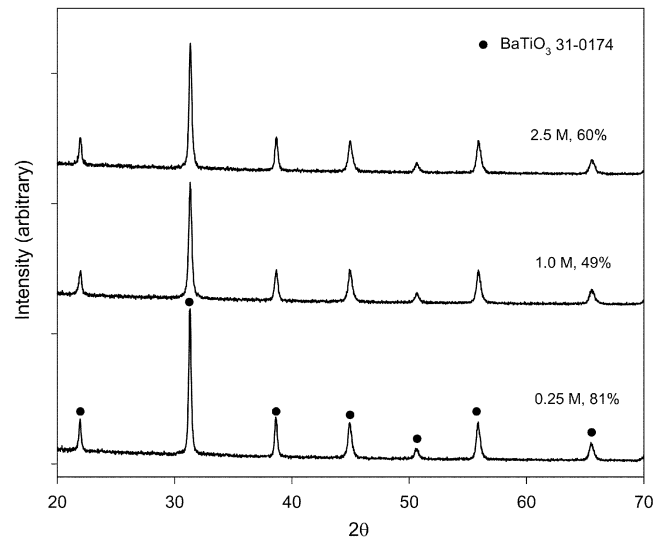


Fig. 2. XRD patterns according to reactant concentration and degree of fill at 180 °C and 2 h reaction.

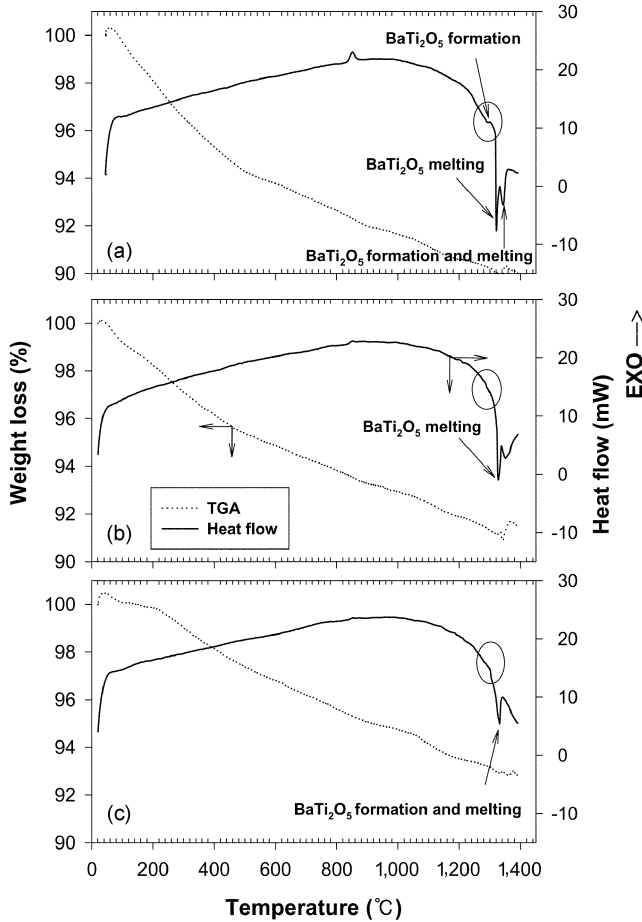
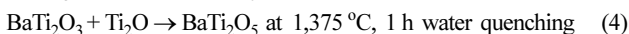
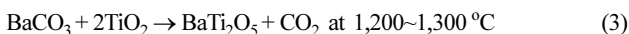


Fig. 3. TG and DSC curves of the hydrothermal BaTiO₃ crystallites synthesized from 0.25 M TiO₂·xH₂O and Ba(OH)₂·8H₂O at 80 °C for (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min respectively.

의 XRD 결과를 보여준다. Mingmei의 결과와 달리 충전율, 반응 온도, 농도에 상관없이 합성된 분말은 모두 입방정의 구조를 가짐을 알 수 있다. 따라서 본 실험 조건에서는 충전율을 80%까지 높이더라도 정방정계의 BaTiO₃ 분말은 합성되지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.3. 반응시간과 온도에 따른 2차상 생성

Fig. 3은 80 °C에서 5, 15, 30분 반응을 통해 합성된 분말들의 TG와 DSC 분석 결과이다. 5, 15분 시료는 850 °C에서 발열피크와 1,320 °C와 1,340 °C 근처에서 두 개의 흡열피크를 보이고 있는 반면 30분 이상의 시료는 850 °C에서의 발열피크는 크게 줄어들었고 1,320 °C의 흡열피크는 사라진 것을 알 수 있다. 준안정상인 입방정은 800 °C 이상에서 안정한 정방정계로 변하기 때문에 850 °C에서의 발열피크는 입방정에서 정방정계로의 결정계 변화에 따른 피크이고, 1,320 °C와 1,340 °C 피크는 아래 반응에 의한 BaTi₂O₅ 생성에 기인한 것으로 여겨진다.



식 (3)의 경우 미반응 Ba 시료에 의해 생성된 BaCO₃와 미반응 TiO₂의 반응에 의해 BaTi₂O₅가 생성되는 반응을 보여주며 식 (4)의 경우 합성된 BaTiO₃와 미반응 TiO₂의 반응에 의한 BaTi₂O₅ 생성을

나타낸다. 이 두 반응 모두 DSC 상의 흡열 피크 온도 근처에서 반응이 진행되며 80 °C 반응 온도 조건에서 미반응 TiO₂가 존재할 수 있기 때문에 상기 반응이 일어날 것으로 기대된다. 80 °C, 작은 반응 시간(30분 이하)에서는 미반응 Ba 시료가 filter 과정에서 완전히 제거되지 않고 생성 시료에 남아 BaCO₃가 생성되며, 특히 전환율이 낮은 5분에서는 BaCO₃의 양이 긴 반응시간 시료보다 많아 식 (3)의 반응이 주도적으로 일어날 수 있다. 원으로 나타난 1,290 °C의 작은 흡열피크는 식 (3)에 따른 BaTi₂O₅ 생성 피크로 판단되며 생성된 BaTi₂O₅는 1,320~1,322 °C에서 흡열피크를 생성하며 용융되는 것으로 판단된다. TGA 결과에서도 1,300~1,350 °C 근처에서 갑자기 무게가 감소하는 것을 알 수 있으며 이는 식 (3)에 의해 분해되는 CO₂에 의한 무게감소로 여겨진다. 그리고 1,340 °C 피크는 식 (4)에 의한 BaTi₂O₅의 생성 및 용융에 따른 흡열피크로 판단된다. TGA 실험 후 시료를 확인한 결과, 80 °C에서는 5, 15, 30분 반응 시료가 그리고 90 °C에서는 5분, 15분 시료가 완전히 용융된 형태가 됨을 확인하였으며, 이는 상기 시료들이 동일온도의 긴 반응시간 시료나 고온 반응 시료들에 비해 미반응 BaCO₃가 많이 생성되어 식 (3)에 의해 반응이 진행됨을 의미한다. 따라서 80, 90 °C의 낮은 반응온도에서 반응시간이 짧다면 미반응 BaCO₃와 TiO₂가 생성되어 2차상 BaTi₂O₅가 생성된다는 것을 알 수 있다.

반면에 온도를 증가시키면서 5분 반응 후 생성된 분말의 DSC 결과(Fig. 4)를 보면, 120 °C 이상의 반응온도에서는 (4)에 의해서만 BaTi₂O₅가 생성되기 때문에 흡열 피크가 한번만 생성되며, 그 양이 작기 때문에 TGA 실험 후 시료가 용융된 형태를 보이지 않고 피크도 상대적으로 상당히 줄어들음을 알 수 있다. 따라서 반응시간, 온도가 증가함에 따라 미반응 Ba 양이 줄어들어 식 (3)의 반응이 진행되지 않으며, 미반응 Ti 시료에 의해 생성되는 TiO₂도 감소하여 1,330~1,335 °C 근처의 흡열피크가 점차 줄어들고 있는 것이다. 하지만 210 °C에서도 상기 피크는 사라지지 않고 흔적이 남아 있으며 따라서 0.25 m의 반응물 농도로 Ba:Ti=1:1의 반응 조건에서는 미반응 TiO₂가 계속 존재하였다. 이상의 TG-DSC 결과로부터 주목할 만

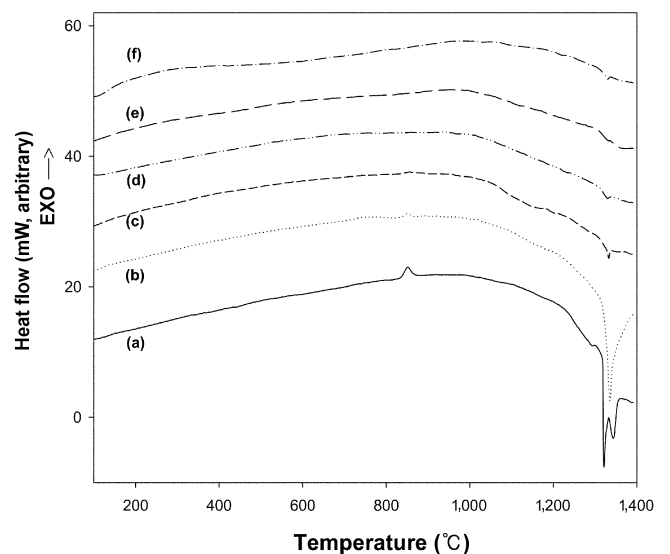


Fig. 4. DSC curves of the hydrothermal BaTiO₃ synthesized from 0.25 M TiO₂·xH₂O and Ba(OH)₂·8H₂O at various temperatures for 5 min respectively, (a) 80 °C, (b) 90 °C, (c) 120 °C, (d) 150 °C, (e) 180 °C, and (f) 210 °C.

Table 3. Reaction pathway and crystal system of Ba-Ti binary oxides in JCPDS

Chemical formula	Reaction pathway/condition/authority	Crystal system	JCPDS No./Color
BaTiO ₃	<i>Ti tetraisopropoxide + Ba hydroxide</i> → BaTiO ₂ → BaTiO ₃ at 800 °C cubic metastable tetragonal stable	cubic a:4.031	31-0174
BaTiO ₃	BaTiO ₂ tetragonal → BaTiO ₃ at 120 °C cubic	tetragonal a:3.994, c:4.038	05-0626 colorless
BaO-TiO ₂	BaO + TiO ₂ → BaO - TiO ₂ (BaTiO ₃) at 300 °C, 1,000 °C		42-0457
BaTiO ₃	BaTiO ₃ $\xrightarrow[1h]{1,150^\circ C}$ quenching in water → BaTiO ₃	hexagonal a:5.72481, c:13.9673	34-0129 light gray
Ba ₂ TiO ₄	BaTiO ₃ + BaCO ₃ → Ba ₂ TiO ₄ + CO ₂ heat treatment 800 °C for 19 h, 1,000 °C for 140 h 1525 °C for 37 h, 1,480 °C for 24 h	monoclinic a:10.5496, b:7.6735, c:6.1147	35-0813 yellowish gray
Ba ₂ TiO ₄	2BaO + TiO ₂ → Ba ₂ TiO ₄ at 800 °C	orthorhombic a:7.6514, b:10.5502, c:6.1069	38-1481 colorless
BaTi ₂ O ₅	BaCO ₃ + 2TiO ₂ → BaTi ₂ O ₅ + CO ₂ at 1,200 °C, 1,300 °C	monoclinic a:9.41, b:3.94, c:16.89	08-0368
BaTi ₂ O ₅	BaTiO ₃ + TiO ₂ → BaTi ₂ O ₅ at 1,375 °C 1 h water quenching	monoclinic a:16.9140, b:3.9345, c:9.4122	34-0133 light gray

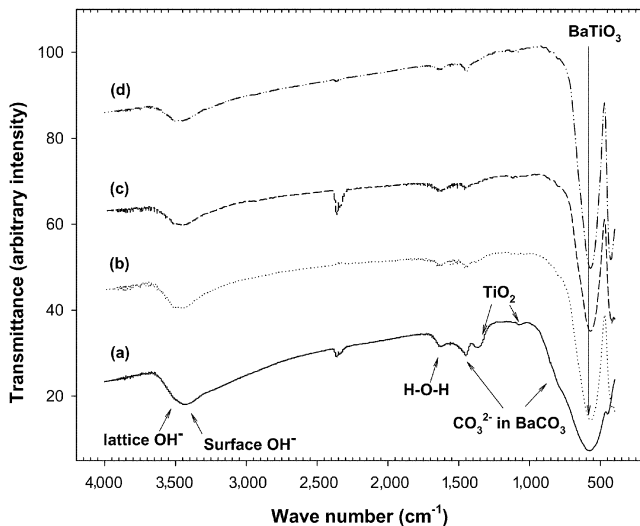


Fig. 5. FT-IR spectra of BaTiO₃ synthesized from 0.25 M TiO₂·xH₂O and Ba(OH)₂·8H₂O at various temperatures and time respectively, (a) 80 °C, 5 min, (b) 150 °C, 5 min (c) 210 °C, 5 min, and (d) 210 °C, 120 min.

한 것은 1,300~1,400 °C로 소결 시 분말이 용융상태가 된다면 그 분말의 Ba/Ti 비는 1 이하가 되며, 소결 전 합성 분말은 미반응 BaCO₃와 TiO₂를 다량 함유하고 있다는 것이다. 식 (3)과 식 (4)를 포함하여 JCPDS 상에 등재된 Ba, Ti의 대표적인 2차 생성물의 화학식, 반응 경로, 실험조건, 출처 및 특성을 Table 3에 요약, 정리하였다.

Fig. 5는 반응시간과 온도변화에 따라 합성한 분말의 FT-IR 결과를 보여준다. 반응온도, 시간에 상관없이 모든 시료들은 분말 내 흡착된 물에 의한 3,200~3,700 cm⁻¹의 넓고 강한 OH 기 피크와 1,640 cm⁻¹에서 수분에 의한 H-O-H bonding 피크를 가지며[13] 428 cm⁻¹과 550 cm⁻¹에서 BaTiO₃의 fingerprint absorption[14]과 O₆ octahedra deformation mode[15]를 각각 보임을 알 수 있다. 1,300 cm⁻¹부터 1,750 cm⁻¹까지의 넓은 피크는 BaCO₃와 TiO₂ 및 수분 피크가 중첩된 것으로, 1,450 cm⁻¹의 가장 높은 피크는 BaCO₃의 CO₃²⁻ 피크이고 1,350 cm⁻¹의 피크는 TiO₂의 중간 피크이다. TiO₂의 주피크는 BaTiO₃ 주피크

에 포함되어 보이지 않지만 1,000~1,200 cm⁻¹의 잔피크들은 TiO₂에서 볼 수 있는 피크들[16]이기 때문에 TiO₂가 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 또한 850 cm⁻¹에 존재하는 작은 피크는 BaCO₃의 뾰족한 피크이나 역시 BaTiO₃ 주피크에 묻혀서 흔적만 보인다. FT-IR 결과에서 알 수 있듯이 낮은 온도와 짧은 반응시간에서 합성한 시료에는 미반응 BaCO₃와 TiO₂가 다량 함유되어 있고, 이런 미반응 물질 때문에 고온 하소 시 2차상 BaTi₂O₅가 생성되는 것이다. 반응온도와 시간이 증가할수록 미반응 물질들의 피크는 점차 감소하며 BaTiO₃ 특성 피크도 온도증가에 따라 발달해 가는 것을 확인할 수 있다. 이는 반응온도, 시간 증가에 따른 전하율이 증가에 기인한다. 하지만 210 °C, 120 min의 반응조건에서도 미반응 BaCO₃와 TiO₂가 모두 소량 존재함을 확인할 수 있으며, 이는 0.25 M 농도로 반응시킬 경우 최대 전하율이 98%를 넘지 않기 때문에 불순물이 존재하는 것으로 사료된다.

3-4. 반응조건에 따른 분말 특성

Fig. 6은 0.25 M 농도로 합성한 분말의 SEM으로부터 계산한 입도분포를 보여준다. 150와 180 °C에서 2시간 합성한 분말은 50~200 nm의 입도분포를 가지는 반면 210 °C에서 합성한 분말의 경우 70~240 nm의 입도분포를 가진다. 평균입경은 온도가 증가함에 따라 111 nm에서 97 nm로 감소했다가 129 nm로 다시 증가함을 알 수 있다. 그러나 동일한 조건에서 BET로부터 계산한 평균입경을 보면 온도가 150 °C에서 210 °C도로 증가함에 따라 각각 92.7, 93.3, 99.6 nm로 증가함을 알 수 있다. SEM으로 얻은 평균입경은 SEM 형상으로부터 직접 얻은 입경을 평균한 값이고, 측정 분말의 양도 작기 때문에, bulk 분말의 평균입경을 BET와 분말의 밀도로부터 다시 계산하여 비교하였다. BET 입경의 경우 입자가 기공을 가지면 비표면적이 크게 나와 입자크기가 더 작게 계산될 수 있는 단점이 있다. 이상을 고려할 때 분말의 입경은 SEM과 BET로 측정된 입경의 사이 값을 가질 것으로 판단되며, 0.25 M로 합성한 분말은 대체로 100±10 nm 수준의 평균입경을 가진다. 반면에 농도를 증가시키면 입경이 감소하며, BET로 계산된 입경이 2.0 M의 180 °C 반응의 경우 76.0 nm, 2.5 M, 180 °C 반응의 경우는 73.4 nm였다. 따라서 농도를 증가시키면 평균입경이 작아진다는 것을 알 수 있다.

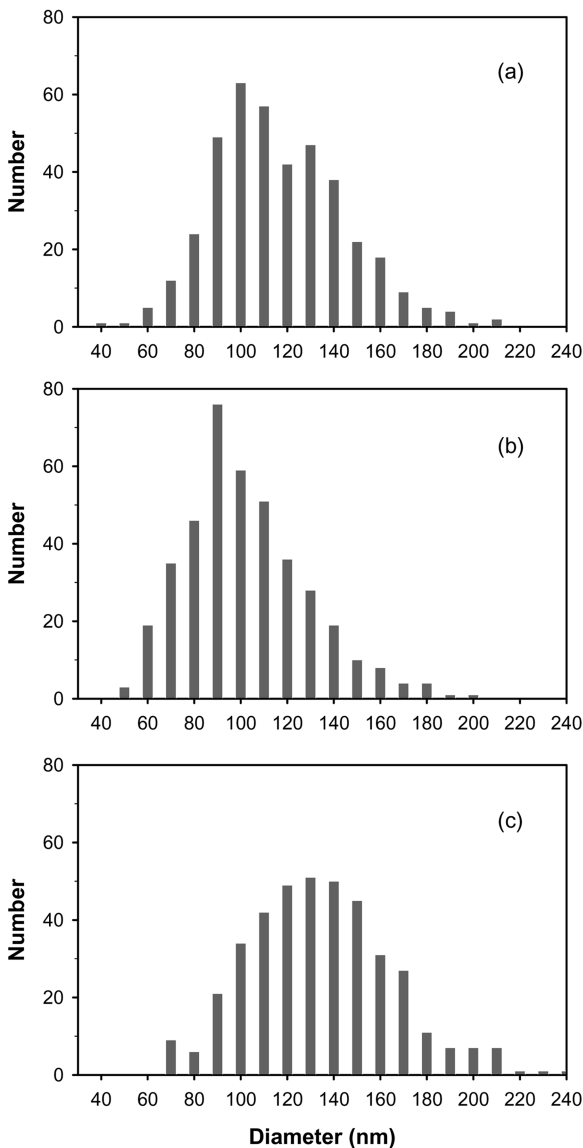


Fig. 6. Particle size distribution of BaTiO₃ synthesized at various temperatures for 2 h with 0.25 M reactant respectively, (a) 150 °C, (b) 180 °C, and (c) 210 °C.

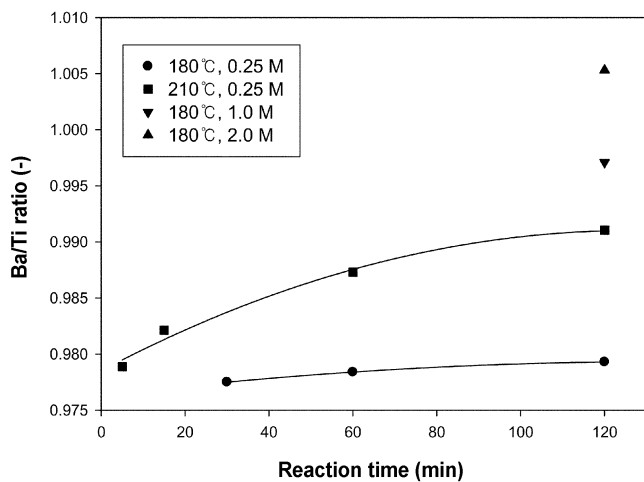


Fig. 7. Ba/Ti molar ratio of as-synthesized powder according to reaction time, temperature and concentration.

Fig. 7은 반응온도, 시간 및 반응물 농도에 따른 Ba/Ti 비의 변화를 보여준다. 반응시간, 반응온도가 증가함에 따라 Ba/Ti 비는 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 반응시간이 증가할 때, Ba/Ti 비는 180 °C 반응의 경우 0.9793까지 증가하며, 210 °C의 경우는 0.9789에서 0.9910까지 증가했다. 여기서 주목할 만한 점은 온도가 210 °C 보다 낮더라도 농도를 증가시키면 Ba/Ti 비를 210 °C보다 더 1에 가깝게 할 수 있다는 것이다. 이는 전화율 뿐만 아니라 Ba/Ti 비도 농도를 높일 때 더 유리하다는 것을 보여주는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ba(OH)₂·8H₂O과 TiO₂·xH₂O(0<x<1)를 사용하여 반응온도, 시간 및 농도에 따른 전화율, 결정구조 및 생성 분말의 물성을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 전화율에 미치는 변수의 영향은 농도가 가장 컸고 온도, 시간의 순으로 영향이 감소하였다. 0.25 M의 경우는 온도를 증가시켜도 최대 전화율이 98%(210 °C, 120 min)를 넘지 못했으나 농도를 2.0 M로 증가시키면 180 °C에서도 전화율을 99.5%까지 증가시킬 수 있었다.

(2) 농도를 높일 때 교반에 따른 영향보다 반응액 pH 증가의 영향이 더 커서 반응이 촉진되며, 충진율이 80%까지 높더라도 생성된 분말은 정방정계가 아닌 입방정의 결정구조를 보였다.

(3) 0.25 M 같은 낮은 농도에서는 미반응 Ba 원료로부터 생성된 BaCO₃와 미반응 TiO₂가 210 °C 반응에서도 생성분말 안에 미량 존재하는 것을 확인하였고, 이 미반응 물질들은 고온에서 BaTi₂O₅를 생성시켜 불순물로 작용함을 알 수 있었다.

(4) BaTiO₃ 분말의 평균입경은 같은 농도의 반응의 경우 반응온도가 증가함에 따라 증가하였으나, 같은 온도에서 농도가 증가할 경우에는 반대로 입경이 감소하였다. 180 °C 반응에서 0.25 M의 경우 BET 입자 직경은 97 nm인 반면 2.0 M과 2.5 M의 입경은 각각 76.0 nm와 73.4 nm였다.

(5) 동일 온도에서는 시간을 증가시킬수록 Ba/Ti 비가 1에 접근하였고, 210 °C, 2시간 반응한 분말은 0.99 < Ba/Ti < 1.01 수준을 만족하였다. 농도를 증가시키면 Ba/Ti 비를 더 1에 접근하여, 2.0 M과 2.5 M의 2시간 반응 시 Ba/Ti 비는 1±0.005이었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(AC2-101)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Nowotny, J., *Electronic Ceramic Materials*, Trans Tech Publication Ltd., Zurich, Switzerland(1992).
- Hennings, D. and Mayr, W., "Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates Into Barium Titanate", *J. Solid State Chem.*, **26**(4), 329-338(1978).
- Stockenhuber, M., Mayer, H. and Lercher, J. A., "Preparation of Barium Titanates from Oxalates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1185-1190(1993).

4. Hennings, D., Rosenstein, G. and Schreinemacher, H., "Hydrothermal Preparation of Barium Titanate from Barium-titanium Acetate Gel Precursors," *J. European Ceram. Soc.*, **8**(2), 107-115 (1991).
5. Yoko, T., Kamiya, K. and Tanaka, K., "Preparation of Multiple Oxide BaTiO₃ Fibres by the Sol-gel Method," *J. Mater. Sci.*, **25**(9), 3922-3929(1990).
6. Eckert, J. O., Hung-Houston, C. C., Gersten, B. L., Lencka, M. M. and Riman, R. E., "Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11), 2929-2939(1996).
7. Noma, T., Wada, S., Yano, M. and Suzuki, T., "Analysis of Lattice Vibration in Fine Particles of Barium Titanate Single Crystal Including the Lattice Hydroxyl Group," *J. Appl. Phys.*, **80**(9), 5223-5233(1996).
8. Matushita, F., Akashi, K. and Sekine, S., "Titanate Powder and Process for Producing the Same," U.S. Patent No. 4,898,843(1990).
9. Vivekanandan, R. and Kutty, T. R. N., "Characterization of Barium Titanate Fine Powders Formed from Hydrothermal Crystallization," *Powder Technol.*, **57**(3), 181-192(1989).
10. Clark, I. J., Takeuchi, T., Ohtori, N. and Sinclair, D. C., "Hydrothermal Synthesis and Characterisation of BaTiO₃ Fine Powders: Precursors, Polymorphism and Properties," *J. Mater. Chem.*, **9**, 83-91(1999).
11. Park, J. H., Park, S., Nam, S. C. and Lee, H. J., "Effects of Reaction Conditions on the Synthesis of BaTiO₃ Powder," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 10-19(2004).
12. Wu, M., Xu, R., Feng, S. H., Li, L., Chen, D. and Luo, Y., "The Influence of Anions on the Products of BaTiO₃ Under Hydrothermal Conditions," *J. mater. Sci.*, **31**, 6201-6205(1996).
13. Williams, D. H. and Fleming, I., *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart(1975).
14. Ravi, V. and Kutty, T. R. N., "Influence of Cubic Perovskite Phase Content on the Positive Temperature Coefficient of Resistance of n-type BaTiO₃ Ceramics," *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **10**(1), 41-52(1991).
15. Slater, J. C., "The Lorentz Correction in Barium Titanate," *Phys. Rev.*, **78**(6), 748(1950).
16. Nyquist, R. A. and Kagel, R. O., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic press INC., San Diego(1994).