

수열합성법을 이용한 BaTiO₃ 나노분말 합성

심영재^a, 최경진

경상대학교 세라믹공학과

Synthesis of Nano-Size BaTiO₃ Powder by Hydrothermal Reaction Method

Young-Jae Shim^a and Gyoung-Jin Choi

Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
 Jinju 660-701, Korea

(Received August 12, 2015; Revised August 17, 2015; Accepted August 18, 2015)

Abstract: Nano-size BaTiO₃ powder was synthesized by relatively simple hydrothermal reaction method. Finely dispersed Ti hydroxide precursor was first precipitated using Ti(SO₄)₂ and NaOH solution by applying ultrasonic power and washed thoroughly to remove SO₄²⁻ and Na⁺ ion. Then hydrothermal reaction was done at 160°C for 6 hrs using solution prepared by washed Ti hydroxide precursor slurry and Ba(OH)₂ · 8H₂O with Ti:Ba mole ratio of 1:1. 200 ~ 500 nm size and uniform size distributed BaTiO₃ powder was synthesized by relatively low temperature and simple process.

Keywords: Hydrothermal reaction, Precipitation, Composite oxide, BaTiO₃, TiO₂, TiO(OH)₂

1. 서 론

BaTiO₃ 세라믹스는 높은 유전상수를 갖고 있으며 압전성, 초전성 등 전기적 광학적인 물성이 우수한 전자 세라믹스로 적층세라믹 콘덴서(MCLL), PTCR 소자 등의 용도가 지속적으로 성장하고 있다 [1].

일반적으로 복합산화물은 고상합성법으로 제조를 하고 있다 [2]. BaTiO₃의 경우 BaCO₃와 TiO₂를 1:1의 mole 비로 혼합하여 고전적인 세라믹스 분말 제조법에 의해 합성이 되며, 합성 과정에서 오염, 입자의 불균질성 등 많은 문제점이 발생되고 있다. 입도 분포가 균일한 나노 세라믹스 분말은 전자제품 소자의 소형화 및 paste의 제조를 위해서 필수적인 선택이다.

고상법의 단점을 개선하기 위하여 수열합성법 [3], 졸-겔법 [4] 등 습식화학법에 의한 세라믹스분말의 제조법이 사용되고 있다. 습식화학법에 의해 제조된 세라믹스 분말은 입자의 크기가 작고 입도 분포가 좁은 이상적인 특성을 갖는다. 그러나 습식화학법에 의한 세라믹스 분말의 제조는 제조 과정과 사용하는 출발물질이 무기물, 유기물 등으로 다양하며, 침전법에 의한 세라믹스 분말의 제조는 pH 조절을 위한 염기의 선택의 어려움이 있으며 침전 과정에서 일정한 pH의 조절은 최종 세라믹스분말 특성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다 [5,6]. 본 실험실에서는 Ti(SO₄)₂와 NH₄OH를 사용하여 titanium hydroxide 전구체를 침전시킨 후 120°C에서 수열합성을 하여 아나타제상의 나노 크기의 TiO₂ 분말을 얻었다 [7].

본 연구에서는 위의 방법을 개선하여 간단하고 효율적인 침전법을 사용하였다. Titanium hydroxide 전구체로 침전한 slurry에 Ba(OH)₂·8H₂O 시약을 용해시킨 용액을 수열합성용기에 넣은 후 저온에서 수열합성을 하여 입자의 크기가 나노 크기이며 입도 분포가 좁은 복합산화물 BaTiO₃세라믹스 분말을 합성하여 분말 특성을 조사하였다.

a. Corresponding author; yjshim@gnu.ac.kr

2. 실험 방법

수열합성법을 이용한 BaTiO₃ 분말 제조 과정은 그림 1과 같다.

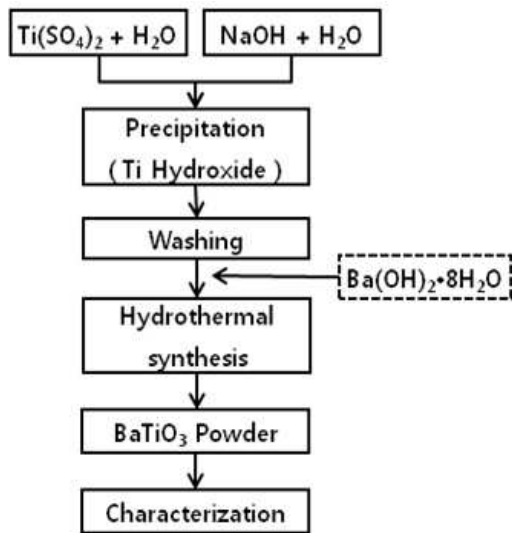


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Titanium hydroxide 전구체를 침전하기 위하여 일본 KANTO사의 titanium(IV) sulfate solution (Ti(SO₄)₂ 함량 30.8 wt%)에 증류수를 첨가하여 Ti⁴⁺ 이온 용액을 제조하여 linger bag에 넣었다. Sigma Aldrich사 NaOH를 Ti⁴⁺ 이온 농도의 6배를 취하여 침전용액을 제조하였다. OH⁻ 이온이 들어있는 용액 병을 초음파세척기에 넣은 후 질소 기체를 병에 불어 넣어 주면서 Ti⁴⁺ 이온 용액을 바늘을 이용하여 천천히 떨어뜨리면서 titanium hydroxide 전구체를 침전시켰다. NaOH는 강염기로 수용액에서 모두 Na⁺ 이온과 OH⁻ 이온으로 분리된다. 준비된 NaOH 용액의 초기의 pH는 13.66이며 Ti(OH)₄로 침전이 된다는 가정 하에 최종 pH는 12.75로 침전 과정 중 pH 변화 범위를 1 이하로 줄여 균질한 titanium hydroxide 전구체를 얻도록 하였다. 한편 침전 과정 중 초음파를 가하고 질소 기체를 넣어주어 침전되는 titanium hydroxide 전구체의 크기를 적게 하도록 하였다.

침전이 완료된 titanium hydroxide 전구체 slurry는 시간이 지나면 침전물과 용액이 분리가 되므로 상층용액을 제거하고 다시 증류수를 채워서 침전물이 가라앉을 때까지 기다린 후 상층용액을 제거하는 과정을 10차례 정도하여 Na⁺ 이온, SO₄²⁻ 이온을 충분히 제거한 후 Ba(OH)₂·8H₂O

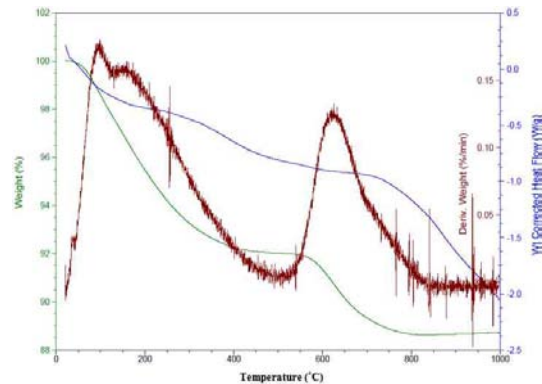


Fig. 2. TG-DTA analysis of the precipitated titanium hydroxide precursor after complete washing.

시약을 물에 용해시킨 용액과 혼합하여 BaTiO₃ 수열합성을 준비한다.

화학양론적인 BaTiO₃를 얻기 위해서는 세척이 완료된 titanium hydroxide 전구체 slurry에서 얻을 수 있는 TiO₂ 양을 알아야 한다. 이를 위하여 titanium hydroxide 전구체 slurry를 100°C에서 24시간 건조 후 고형량을 계산하였다. titanium hydroxide 전구체의 특성과 조성을 추측하기 위하여 TG-DTA분석을 행하였다.

세척이 완료된 titanium hydroxide 전구체 slurry 약 100 ml에 건조된 titanium hydroxide를 TiO(OH)₂로 가정한 후 Ti:Ba mole 비를 1:1로 Ba(OH)₂·8H₂O를 첨가하여 160°C에서 6시간 수열합성을 하였다. 수열합성 용기는 Teflon을 사용하여 실험실에서 자체 제작하였다. 수열합성된 물질의 결정상은 X-선 회절 분석을 하여 BaTiO₃임을 확인하였으며, BaTiO₃ 세라믹스의 분말 특성은 주사전자현미경, 투과전자현미경을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

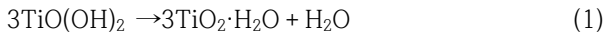
3.1 Titanium hydroxide 전구체 특성

침전이 완료된 titanium hydroxide 전구체 slurry에서 Na⁺ 이온, SO₄²⁻ 이온을 충분히 제거하기 위하여 세척 과정을 거치게 된다. 침전에 사용한 titanium (IV) sulfate solution은 Ti 이온은 +4가로서 NaOH 용액에 들어가면 Ti(OH)₄의 형태로 침전이 될 것으로 생각된다. 세척 과정에서 초기에는 침전물이 용액과 빠르게 분리가 되어 상층용액의 제거가 가능하였다. 그러나 몇 차례 세척 과정을 거치면

침전물과 용액의 분리에 많은 시간이 소요되어 세척에 많은 시간이 걸렸다.

Titanium hydroxide 전구체 slurry를 건조하여 TG-DTA 분석한 결과는 그림 2와 같다. 그림 2의 TG-DTA에서 일어나는 반응은 수열합성에서 일어나는 반응과는 다르지만 상온에서 400°C 사이에서는 $TiO(OH)_2$ ($TiO_2 \cdot H_2O$) 결정수가 증발하면서 질량 감소가 일어나는 것으로 생각된다. TG-DTA 분석 후 분말의 X-선 회절 분석 결과는 TiO_2 아나타제상 결정으로 확인되었으며, 이는 610°C 근처에서는 TiO_2 아나타제상 결정이 완성되는 것으로 추정된다.

그림 2에서 TG-DTA에서 건조물의 질량감소가 약 11 wt%로 관찰되었다. 침전 시 Ti^{4+} 이온이 OH^- 이온을 만나 $Ti(OH)_4$ 의 형태로 침전이 되며, 침전물이 모여서 $TiO(OH)_2$ 로 바뀌고 있는 것으로 추정이 되나 정확한 데이터는 아직 얻지 못하였으며, 본 실험실에서 현재 추가로 titanium hydroxide 전구체 slurry의 특성에 대하여 연구하고 있다. 다만 11 wt%의 질량 감소에 가장 가까운 반응은 $TiO(OH)_2$ (분자량 97.88 g/mol) 3분자가 $Ti_3O_7H_2$ ($3TiO_2 \cdot H_2O$)상으로 변하면서 2분자의 H_2O 가 없어지는 것으로 추정이 된다 [8]. (식 (1) 참조)



3.2 수열합성

세척 과정을 완료한 titanium hydroxide 전구체 slurry에서 침전물은 $TiO(OH)_2$ 로 추정한 후 Ti:Ba mole비를 1:1로 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하여 160°C에서 6시간 수열합성을 한 후 X-선 회절 분석 결과는 그림 3과 같다.

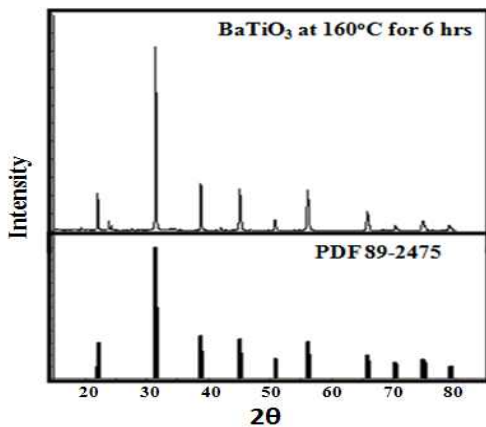


Fig. 3. XRD pattern of hydrothermally prepared $BaTiO_3$ powder at 160°C for 6 hrs.

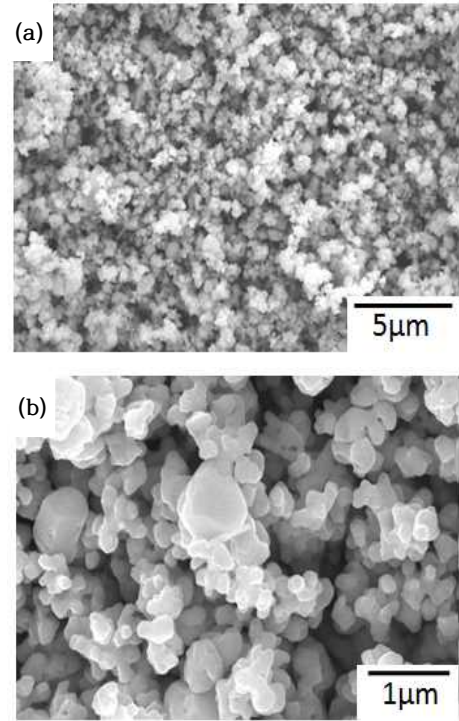


Fig. 4. SEM morphology of hydrothermally prepared $BaTiO_3$ powder at 160°C for 6 hrs.

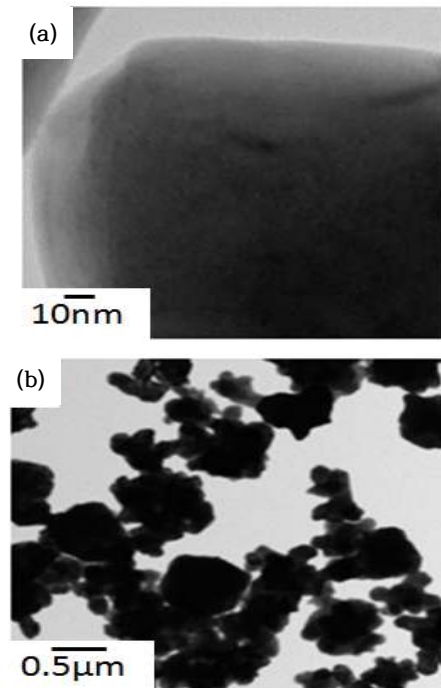


Fig. 5. TEM morphology of hydrothermally prepared $BaTiO_3$ powder at 160°C for 6 hrs.

X-선 회절 분석 피크는 PDF 89-2475번의 BaTiO₃로 확인되어 본 연구의 수열합성법에 의해 합성된 물질이 BaTiO₃ 산화물임을 확인하였다. 대부분의 침전물의 X-선 회절 분석은 비정질 상으로 나오기 때문에 수열합성법에 의해 합성된 물질이 BaTiO₃ 산화물임을 확인되어 본 연구에서 titanium hydroxide 전구체의 조성이 TiO(OH)₂일 것으로 추정된다. 한편 피크의 세기도 강하여 결정성이 우수한 BaTiO₃ 산화물이 합성되었음을 알 수 있었다.

수열합성을 한 BaTiO₃ 산화물 복합체의 주사전자현미경 사진은 그림 4와 같다. 수열합성된 BaTiO₃ 산화물 복합체는 200 nm에서 500 nm 정도의 크기의 균일한 입도 분포를 가지고 있으며, 대부분의 입자들이 결정면 형성이 잘 되어 있어 BaTiO₃ 산화물의 결정성이 우수한 것으로 생각된다.

결정면의 발달을 관찰하기 위하여 투과 전자현미경 관찰을 하였으나 주사전자현미경 사진과 거의 비슷한 경향을 보였다. (그림 5)

4. 결론

본 연구에서는 비교적 간단한 공정과 낮은 수열합성 온도에서 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 결정이 잘 발달된 200~500 nm 정도의 균일한 입도의 분포를 갖는 BaTiO₃ 분말을 160°C, 6시간 수열합성을 하여 얻었다. 강염기의 NaOH를 사용함으로써 침전 과정 중 pH 변화가 적어 균질한 TiO₂ 전구체를 침전할 수 있어 우수한 성질의 BaTiO₃ 분말이 합성된 것으로 생각된다.

본 연구의 비교적 간단한 공정을 사용한 수열합성법을 사용하는 경우 수산화물 형태로 침전이 가능한 금속이온들의 다양한 산화물 복합체 제조가 가능할 것으로 생각되며 미량원소를 균일하게 첨가할 수 있는 장점도 있을 것으로 생각된다.

한편 본 연구의 결과로 판단 시 수열합성 온도를 낮추어도 우수한 특성의 BaTiO₃ 분말 제조가 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 경상대학교 연구년제 연구교수연구 지원비에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, and B. D. Dtojanovic, *Sci. Sinter*, **40**, 155 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.2298/SOS0802155V>]
- [2] J. T. Bailey and R. Russell Jr., *Ceramic Bulletin*, **47**, 1025 (1968).
- [3] P. K. Dutta and J. R. Gregg, *Chem Mater.*, **4**, 843 (1992).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm00022a019>]
- [4] J. Azadmanjiri, H. K. Salehani, A. D. Hamedan, and M. Sadeghi, *Solid State Phenom.*, **121**, 53 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.121-123.53>]
- [5] S. Urek and M. Drogenik, *Journal of European Ceramic Society*, **18**, 279 (1998).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00138-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00138-6)]
- [6] C. Xia, E. Shi, W. Zhong, and J. Guo, *Journal of Crystal Growth*, **166**, 961 (1996).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00521-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(95)00521-8)]
- [7] Y. J. Shim, D. H. Kim, and H. S. Kim, *Manufacturing Method of Titanium Dioxide Having Nano Particles, Titanium Dioxide Having Nano Particles Manufactured Using the Same Method, and a Solar Battery Using the Same Titanium Dioxide, KR Patent 2008-0072260* (2011).
- [8] N. V. Tarakina, R. B. Neder, T. A. Denisova, L. G. Maksimova, Y. V. Baklanova, A. P. Tyutyunnik, and V. G. Zubkov, *The Royal Society of Chemistry*, **39**, 8169 (2010).