

## 졸-겔 공정에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 나노분말의 제조

김 용 렬<sup>†</sup> · 양 광 승

대전대학교 이공대학 화학공학과  
(2003년 8월 12일 접수 ; 2003년 11월 17일 채택)

### Preparation of Nano-sized BaTiO<sub>3</sub> Powders by Sol-Gel Process

Yong-Ryul Kim<sup>†</sup> · Kwang-Seung Yang

Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

<sup>†</sup>e-mail : yrkim@daejin.ac.kr

(Received August 12, 2003 ; Accepted November 17, 2003)

**Abstract** : BaTiO<sub>3</sub> powders were prepared by sol-gel process from different aging time and reaction temperature. Particle shape, size and crystal structure of prepared BaTiO<sub>3</sub> powders were analyzed by SEM, XRD and FT-IR. Effect of aging time alternation didn't particularly show up. Spherical nano-sized BaTiO<sub>3</sub> powders were obtained from condition more than reaction temperature 55°C, and obtained sintered BaTiO<sub>3</sub> powders of tetragonal phase from heat-treatment at 1,100°C.

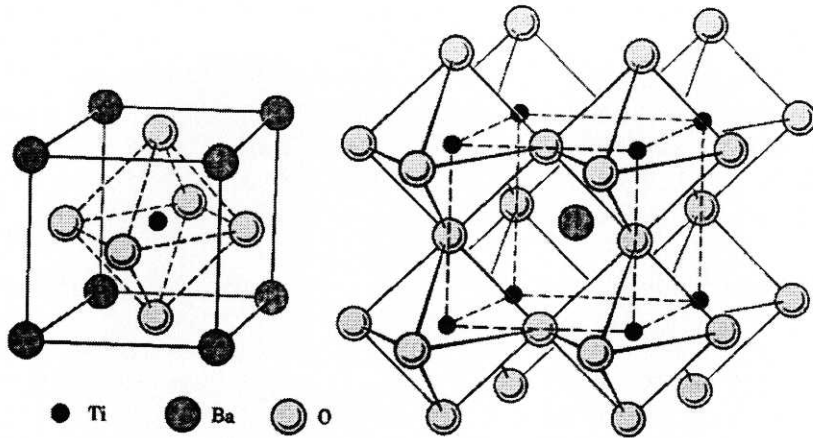
**Keywords** : BaTiO<sub>3</sub>, sol-gel, nano-powders.

### 1. 서 론

Perovskite형 구조 화합물은 뛰어난 유전 성질을 가지고 있어 전자 부품용 소형 고성능 세라믹스 소자로서 많이 이용되며 이를 위해서는 제조 원료의 제반 특성이 우수하여야 하고 특히 균질하고 미세한 분말이 요구되어진다[1]. 일반적으로 ABO<sub>3</sub>의 화학식을 갖는 Perovskite형 구조의 대표적인 강유전체로는 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>가 있다. 여기서 A 위치의 양이온은 결정구조에서 단위격자의 모서리에 위치하며 12의 배위수를 가지고, B의 양이온보다 이온반경이 크며 낮은 전하를 가진다. B 위치의 양이온은 결정구조에서 단위격자의 중심에 위치하고 6의 배위수를 가진다. 이 B의 양이온은 Curie온도 이상에서는 단위격자의 중심에 위치하지만, 이하로 온도가 감소되면 중심에서 벗어나게 되

어 쌍극자가 형성되고 이로 인해 강유전성을 띠게 된다.

Perovskite형 구조 화합물 중 BaTiO<sub>3</sub>의 결정 구조를 Fig. 1에 나타내었으며, 8개의 Ba<sup>2+</sup>이온이 만든 정육면체의 6개의 면심에 O<sup>2-</sup>이온과 1개의 체심에 Ti<sup>4+</sup>이온이 존재하는 결정구조를 보인다. BaTiO<sub>3</sub>는 유전율이 큰 성질을 이용하여 세라믹 콘덴서용 재료로서 사용되며, 압전성을 이용하여 초음파 발진소자로서 활용 가능하고, 첨가물에 의해 반도체화 시키면 저항이 온도에 대해 급격한 변화를 일으키게 되므로 이를 이용하여 PTC (positive temperature coefficient) 서미스터 등으로 응용된다[2-4]. 한편, BaTiO<sub>3</sub>의 상유전성을 가지는 입방정과 강유전성을 나타내는 정방정 사이의 전이온도인 curie온도는 120°C부근이며 이 온도를 전후로 유전율 등의 전기적 물성이 급격히 변화된다[5].

Fig. 1. Perovskite structure of BaTiO<sub>3</sub>.

80년대 중반까지 벌크형태의 세라믹 소자는 혼합 분말의 하소 및 소성 공정을 통해 각 성분을 고상 반응시켜 원료를 얻는 고상법이 주류를 이루었으나, 현재에는 졸-겔법, 수열합성법 등이 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 나노분말 제조에 적용되고 있으며, Clabaugh 및 Swiggard 등[6]과 Mazdiyansi 등[7]은 금속-알콕사이드 방법으로, 그리고 Mulder 등[8]은 공침법으로 합성하였다. 제조공정이 간단하며 비교적 저온에서 300nm 이하의 작은 분말을 얻을 수 있어서 박막 제조 시 유리한 수열합성법은 분말의 크기가 너무 작아 상유전성의 입방정 BaTiO<sub>3</sub>가 생성되므로, 800°C로 가열해야만 강유전성의 정방정 BaTiO<sub>3</sub>가 생성된다. 그러나, 높은 온도로 가열시 분말의 균일한 분산을 이루기가 힘들고, 분말 내에 존재하는 OH<sup>-</sup>가 정방정의 BaTiO<sub>3</sub> 형성을 방해하는 단점도 있다.

반면, 졸-겔 공정은 많은 공정변수를 가지며, 고순도의 출발원료로 인한 생산원가의 상승과 재현성 구현에 어려움이 있다는 단점을 가지고 있지만, 균일한 화학양론 조성을 가지는 비교적 좁은 입도 분포의 고순도 미립 분말을 저온에서 합성할 수 있다는 장점 때문에 최근에는 BaTiO<sub>3</sub> 합성법으로 많이 연구되어지고 있다[9, 10]. 출발물질로는 반응성이 풍부하고, 가수분해와 축중합반응을 거쳐 금속-산소-금속 결합이 가능한 중합체를 생성하기 쉬운 금속-알콕사이드가 주로 사용된다[11]. 그러나, 출발물질을 모두 금속-알콕사이드로 사용하면 서로 다른 가수분해 속도로 인해 용액내의 화학적 균일성을

보장받지 못하므로 복합 알콕사이드 제조 및 부분 가수분해법 등의 보정방법을 도입해야 한다. 그러므로, BaTiO<sub>3</sub>의 경우 상대적으로 가수분해 속도가 빠르다고 알려져 있는 Ba-알콕사이드를 Ba-염 등으로 대체하여 사용하는 방향으로 연구가 이루어지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub> 구성 성분인 Ti와 Ba의 출발물질로 titanium(IV) isopropoxide와 Barium acetate를 사용하였으며, 알콕사이드 가운데 수용액에서의 반응성이 빠른 TIP의 반응성을 낮추기 위하여, TIP를 Ba와 반응시키기 전에 acetic acid와 반응시켜 반응성을 조절하고, 이온가가 2인 Ba의 축중합 반응을 원활하게 하기 위하여 입자는 pH ≥ 13 이상의 KOH 용액 내에서 나노분말을 제조하였으며, 공정변수로서 숙성시간과 용액 내의 반응온도가 나노분말의 결정화 공정 및 분말의 입자형태와 크기에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

BaTiO<sub>3</sub> 분말 제조를 위해 알콕사이드인 titanium(IV) isopropoxide (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich, 97%. 이하 TIP로 표기)와 barium acetate (Ba(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich, 99%)를 출발물질로 사용하였으며, 용매로는 glacial acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH, J.T.Baker, 99.9%)를 사용하였다. TIP와 acetic acid(AcOH)를 1시간 반응시

킨 후(몰비 [AcOH]/[TIP]=4), 1M barium acetate 수용액을 첨가하여 다시 1시간을 반응시켰다(몰비 [Ba-acetate]/[TIP]=1). 겔화 반응을 걸쳐 12~72시간동안 숙성시켰으며, 3M KOH 수용액을 첨가하여 24시간 동안 교반, 해중합시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 수 차례 세척한 후, 여과를 거쳐 50℃에서 24시간 건조시켰으며, 건조한 분말 중 일부는 고온전기로(VULCAN 3-550PD)에서 1,100℃까지 열처리하였다.

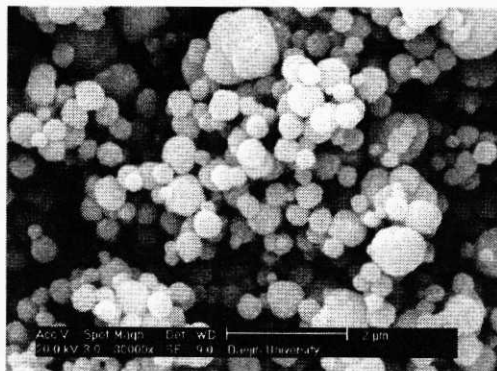
또한, 입자 제조공정은 대기중의 CO<sub>2</sub> 흡수를 방지하게 위하여 질소 분위기에서 수행하였고, 최초 반응부터 세척 과정 전까지는 35~65℃의 온도를 10℃의 간격으로 변화시켜 가면서 실험하였다. 세척은 초순수제조장치를 통해 얻은 증류수를 이용하였으며, 열처리 하소공정은 승온속도 5℃/min로 하여 900℃까지 올린 후, 소결

온도 1,100℃에서 1시간동안 유지하였다.

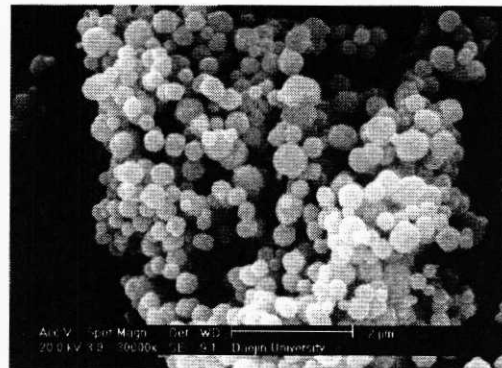
이렇게 얻어진 분말의 입자 형태와 크기, 결정의 구조 및 BaTiO<sub>3</sub>의 생성 여부를 SEM(Philips XL30 ESEM), XRD(Rigaku DMAX 2200 Ultra+), 그리고 FT-IR(JASCO FT/IR-460Plus)을 통하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

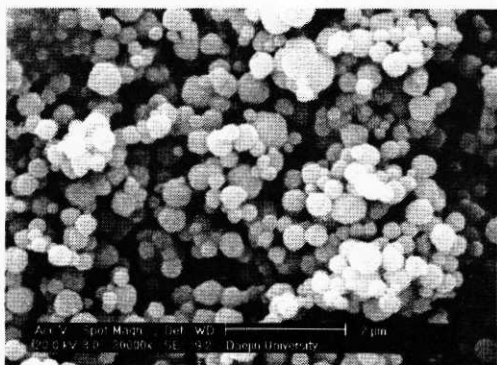
Fig. 2는 반응온도 45℃에서 숙성시간에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다. 12시간에서부터 48시간까지의 경우, 구형의 입자들을 관찰할 수 있고 숙성시간에 따른 입자의 크기변화는 거의 없는 것으로 보여진다. 하지만, 72시간의 경우에는 벌크 형태의 입자들이 관찰되어지는데, 이는 숙성과정에서 겔의 망목



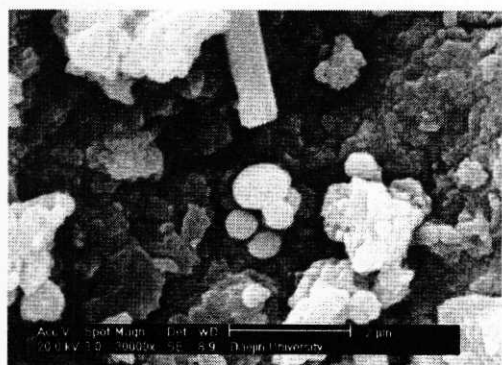
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. SEM micrographs of dried BaTiO<sub>3</sub> particles prepared from different aging time : (a) 12hr, (b) 24hr, (c) 48hr, (d) 72hr.

구조가 해중합 반응에 의해 깨어지기 쉽지 않을 정도로 성장하였기 때문이라 사료된다. 한편, 얻어진 구형  $\text{BaTiO}_3$  입자들의 크기는 평균 450nm인 것으로 나타났다.

Fig. 3은 얻어진 분말을  $50^\circ\text{C}$ 에서 건조, 그리고 건조된 분말을  $900^\circ\text{C}$ 에서 하소 처리한 후의 각 숙성시간에서의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 건조한 분말의 경우, 숙성 12, 24, 48시간의 조건에서 입방정상의  $\text{BaTiO}_3$  (JCPDS Card 31-0174)에 해당하는 피크들을 볼 수 있었으며, 숙성시간에 따른 결정성의 차이는 크게 나타나지 않았다. 반면, 72시간의 조건에서는 비정질 상태의 입자들이 얻어졌음을 보여준다. 여기서 원하지 않는  $\text{BaCO}_3$ 의 존재 또한 알 수 있는데, 숙성시간 변화에 따라 그 존재유무가 변하지 않음으로 숙성시간보다는 다른 공정변수에 의해 조정할 수 있으리라 사료된다. 하소한 분말의 경우에는 건조한 경우보다 결정성이 증가하기는 하나 숙성시간에 따른 변화는 마찬가지로 두드러지게 나타나지 않았으며, 숙성 72시간의 조건에서 결정성의 입자들이 얻어졌음을 관찰할 수 있지만 다른 숙성시간들에 비해 그 결정성이 현저하게 낮음을 알 수 있었다.

Fig. 4는  $45^\circ\text{C}$ 에서 12시간의 숙성 조건을 통해 얻어진  $\text{BaTiO}_3$  분말의 하소처리 후의

FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $1,500\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 두 개의 피크를 볼 수 있는데, 이것은 Ti와 결합되어 있는 acetate기에 의하여 나타나는 피크로 용액내의 반응에 의하여 아직 acetate기가 완전히 제거되지 않았음을 알 수 있었다. 또한,  $580\text{cm}^{-1}$  및  $430\text{cm}^{-1}$ 부근의 broad한 두 피크가  $\text{BaTiO}_3$  상의 생성에 관련된 것으로, Last[9]는  $580\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수는  $\text{TiO}_6$ 의 octahedra vibration mode,  $430\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수는 Ti-O의 결합에 의한 것으로 해석하였고, Laaziz 등[10]은 각각 M-O, M-O-M (M=metal) 결합에 의한 것으로 해석하였다.

Fig. 5는 온도변화에 따라 얻어진  $\text{BaTiO}_3$  분말을 건조시킨 후의 SEM 측정 결과이고, Fig. 6은 동일한 시료에 대한 XRD의 분석 결과이다. Fig. 5와 Fig. 6에 의하면  $35^\circ\text{C}$ 에서는 비정질의 입자가 제조되었으며,  $45^\circ\text{C}$  이상의 온도에서  $\text{BaTiO}_3$  결정성 입자가 제조됨을 알 수 있었다. 그리고,  $55^\circ\text{C}$  이상의 반응온도에서는  $\text{BaCO}_3$  등 제 2상의 양이 상당히 감소하는 것으로 나타났으며, 입방정상의  $\text{BaTiO}_3$ 에 해당하는 피크들이 나타났다. 이 때의 입자 크기는  $55^\circ\text{C}$ 에서는 평균 250nm,  $65^\circ\text{C}$ 에서는 평균 100nm를 나타내어 온도가 상승함에 따라 입자 크기는 감소되어짐을 알 수 있었다. 한편, 소결된 분말의 경우에는

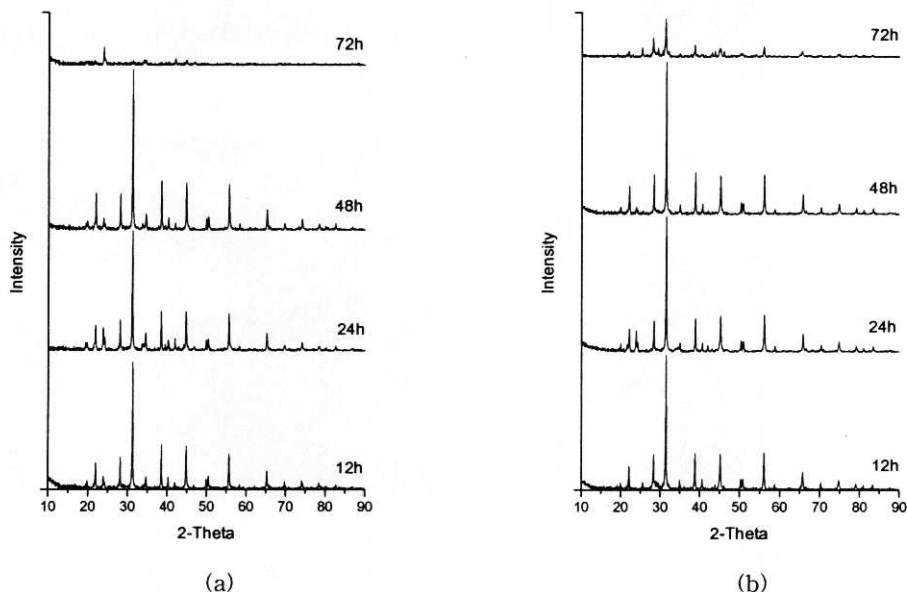


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{BaTiO}_3$  particles prepared from different aging time : (a) dried particles, (b) calcined particles.

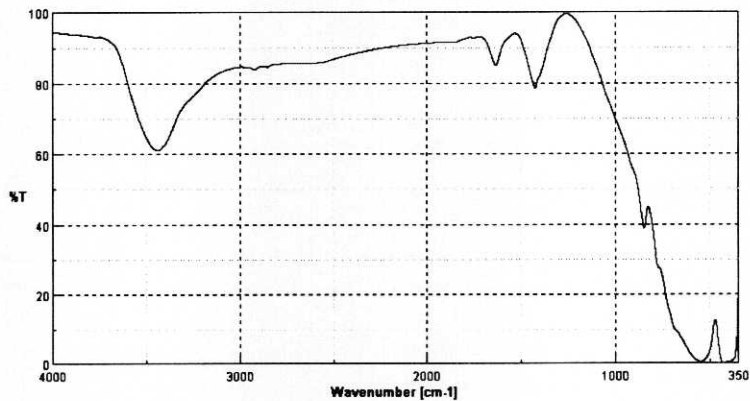
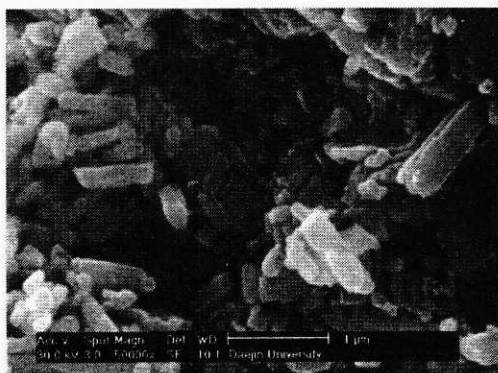
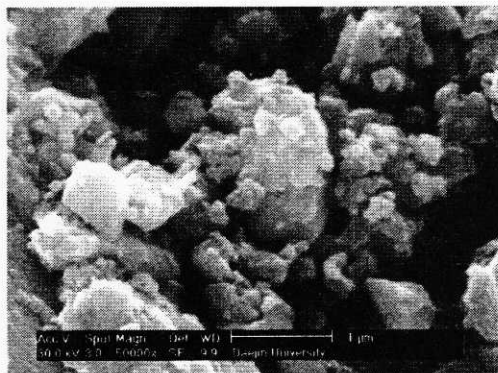


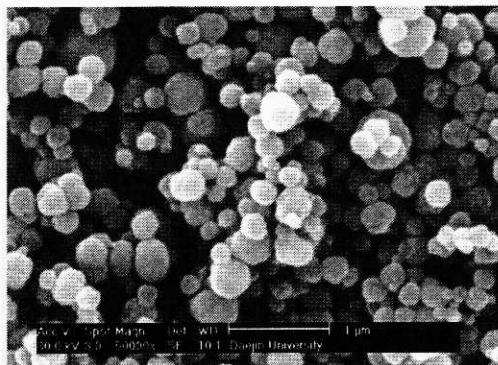
Fig. 4. FT-IR spectrum of calcined BaTiO<sub>3</sub> particles from aging time for 12hr.



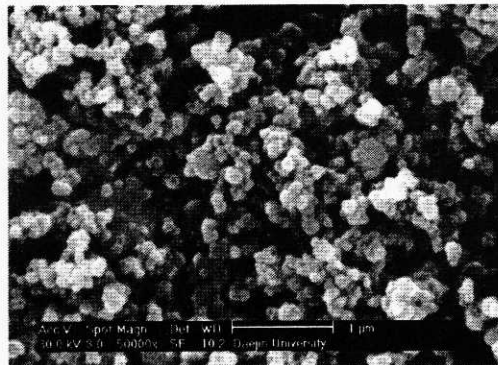
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. SEM micrographs of dried BaTiO<sub>3</sub> particles prepared from different reaction temperature : (a) 35°C, (b) 45°C, (c) 55°C, (d) 65°C.

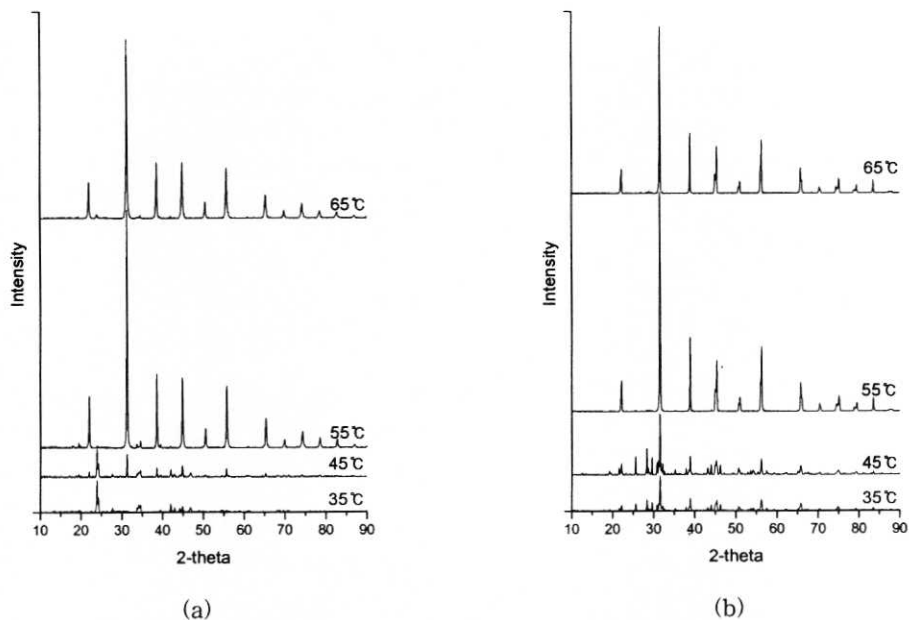


Fig. 6. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> particles prepared from different reaction temperature: (a) dried particles, (b) sintered particles.

55°C와 65°C의 조건에서  $2\theta=45^\circ$  부근의 피크가 분리되어 나타나는 것을 통해 정방정상의 BaTiO<sub>3</sub> (JCPDS Card 5-0626) 결정을 확인할 수 있어, 상전이가 이루어졌음을 알 수 있었다. 또한, 결정성에 있어서 반응온도 55°C인 조건이 그 세기가 가장 세고, 65°C에서는 이에 비해 감소되어지는 것으로 확인되므로, 본 실험을 통해 고순도의 결정성 나노 입자 제조에 있어서 최적의 온도 조건은 55°C임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 55°C의 반응온도에서 얻어진 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 1,100°C에서 소결 처리한 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 580cm<sup>-1</sup> 부근과 430cm<sup>-1</sup> 부근의 broad한 두 흡수 피크를 통해 XRD 결과와 더불어 BaTiO<sub>3</sub> 상의 생성을 확인할 수 있었다.

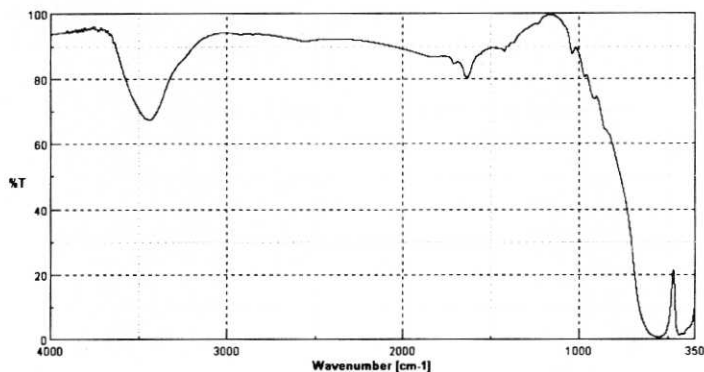


Fig. 7. FT-IR spectrum of sintered BaTiO<sub>3</sub> particles from reaction temperature 55°C.



#### 4. 결 론

TIP와 Ba-염을 출발물질로 하여 졸-겔 공정을 이용해 구형의 BaTiO<sub>3</sub> 나노 분말을 얻었으며, 얻어진 분말을 분석하여 숙성시간과 반응온도가 구형입자에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하고, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 숙성시간의 증가에 따라 입자의 크기 및 결정성에 두드러진 변화는 관찰되지 않았다. 따라서, 입자의 크기와 결정성의 측면에서 숙성시간의 증가로 기대할 수 있는 효과가 거의 없으므로 경제성을 고려하여 숙성시간으로는 12시간이 적당하다고 판단되었다.
2. 반응온도가 낮을 때는 결정성을 보장받기가 어려우며 BaCO<sub>3</sub> 등의 원하지 않는 물질이 생성될 수 있으므로, 고순도의 결정성 나노 분말을 얻기 위해서는 55℃ 이상의 반응조건을 적용하여야 될 것으로 사료된다. 한편, 반응온도의 증가로 보다 미세한 크기(55℃에서는 평균 250nm, 65℃에서는 평균 100nm)의 분말을 얻을 수는 있지만 결정성의 세기는 감소되어짐을 본 실험을 통해 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. C. Miot, C. Proust, and E. Husson, *J. Euro. Ceramic Soc.*, **15**, 1163 (1995).
2. M. Oledzka, N. E. Brese, and R. E. Riman, *Chem. Mater.*, **11**, 1931 (1999).
3. S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo, and T. J. Park, *Materials Letters.*, **57**, 2201 (2003).
4. W. K. Kuo, B. Lo, and Y. C. Ling, *Material Chemistry and Physics.*, **60**, 132 (1999).
5. E. Burcsu, G. Ravichandran, and K. Bhattacharta, *IUTAM Sym. on Mechanics of Martensitic Phase Transformations in Solids.*, 1 (2001).
6. Clabaugh, E. M. Swiggard, and R. J. Gilchrist, *J. Res. N. B. S.*, **56**, 2677 (1956).
7. K. S. Mazdiyansi, R. T. Dalloff, and J. S. Smith, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 523 (1969).
8. B. J. Mulder, *J. Ceram. Bull.*, **49**, 990 (1970).
9. H. P. Beck, W. Eiser, and R. Haberkorn, *J. Euro. Ceramic Soc.*, **21**, 687 (2001).
10. O. A. Harizanov, *Materials Letters.*, **34**, 345 (1998).
11. P. B. Dunbar, *J. Materials Science.*, **35**, 367 (2000).
12. J. T. Last, *Phys. Rev.*, **105**(6), 1740 (1957).
13. I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, and L. Cot, *J. Solid State Chemistry.*, **98**, 393 (1992).