

공침법에 의한 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 합성

이경희 · 이병하 · 오권오
명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1988년 10월 6일 접수)

Preparation of $Ba_2Ti_9O_{20}$ by Coprecipitation Method

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Kweon-Oh Oh
Dept. of Inorganic Eng. Myong Ji Univ
(Received October 6, 1988)

요 약

본 연구는 고순도이며 미립인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말을 $BaCl_2$ 와 $TiCl_4$ 각각의 수용액을 출발원료로 하여 침전제로 $(NH_4)_2CO_3$ 와 NH_4OH 를 이용 공침전물을 얻어 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 이용하는 고상합성법보다 $200^\circ C$ 낮은 $1200^\circ C$ 에서 합성하였다. 또한 합성된 분말은 $1410^\circ C$ 에서 소결되었으며 이 경우 흡수율은 0.2%, 상온에서의 유전율은 58이었다.

ABSTRACT

Preparation of high purity ultrafine $Ba_2Ti_9O_{20}$ powder was investigated by coprecipitation method.

Formation of $Ba_2Ti_9O_{20}$ powder from precipitate of coprecipitation takes place at $1200^\circ C$, which is $200^\circ C$ lower than that from mechanical mixtures of $BaCO_3$ and TiO_2 . This is apparently due to the nature of the compounds formed by the reaction of mixtures of aqueous solutions of $BaCl_2$ and $TiCl_4$ with an ammoniacal solution of ammonium carbonate and ammonium hydroxide.

In this method, the $Ba_2Ti_9O_{20}$ powders show low calcining and sintering temperature and it has good sintering and dielectric constant at room temperature.

1. 서 론

전자공업의 급격한 발달로 인하여 소요되는 각종 소재가 날로 소형화, 정밀화 및 고성능화 되어가고 있다. 특히 이중 정보문화의 발달로 이에 소요되는 각종 부품소재들도 새롭게 개발되거나 또는 고성능화 되어가고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 최근들어 정보기기 부품소재로 각광을 받기 시작한 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말의 합성에 대해서 연구

하고자 한다.

이 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 은 1952년 G. H. Jonker¹⁾에 의하여 밝혀진 화합물이며, 전기적인 특성은 4 GHz에서 유전율 K 값은 40, loss-quality 값 Q는 8000, 공진주파수의 온도계수(τ_f)가 ± 2 ppm/ $^\circ C$ ²⁾로서 micro 파대 유전체 ceramics로 아주 우수한 성질을 가지고 있는 것으로 많은 연구자들에 의하여 보고 되고 있다.^{3)~7)} 이 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 용도는 자동차 전화에 사용되는 micro 파 filter 나 위성방송 수신

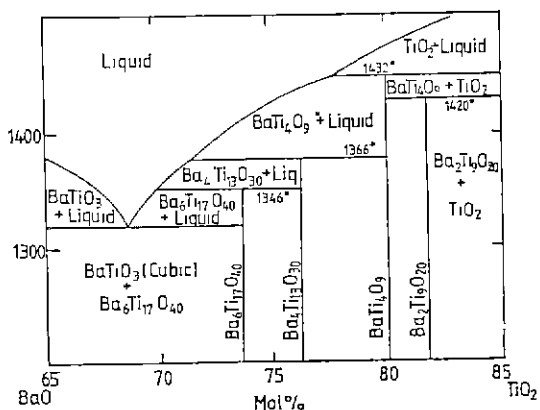


Fig. 1. Phase equilibrium diagram of the system BaO - TiO₂.

용의 국부발전기의 공진소자로 널리 이용되고 있다. 그러나 지금까지 알려진 합성법은 BaCO₃와 TiO₂를 사용한 고상반응법에 의하여 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀을 합성하고자 할 경우 산소 분위기 중에서 안정제를 첨가하여 1400°C 이상의 온도로 소성 하여야만 된다. 그러나 이 경우 Ba₂Ti₉O₂₀의 분해온도가 1420°C로서 낮기 때문에 이와같이 합성된 Ba₂Ti₉O₂₀를 사용하여 소결할 경우 소결온도가 분해온도 이상으로 되어 소결시 치밀한 소결체가 얻이지기 어렵다. 또한 Fig. 1에 나타난 바와같이 각 결정상의 조성이 상당히 근접하여 있기 때문에 조성을 제어한 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀분말을 합성하기도 매우 어려운 실정이다.⁸⁾⁹⁾ 그리고 1300°C 이상의 온도에서는 Ti 이 환원되어¹⁰⁾ 유전특성 특히 loss-quality Q 값이 저하함로 이것 또한 문제로 되어 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 BaCO₃와 TiO₂를 써서 고상반응법으로 Ba₂Ti₉O₂₀을 합성할때 안정제로서 ZrO₂나 SnO₂를 첨가하여 1400°C에서 단일상의 결정을 합성하는데 성공하였다.¹¹⁾ 그후 1986년 J. J. Ritter 등은 Ti alkoxide를 사용하여 1100°C에서 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀분말을 합성하는데 성공하였다.¹²⁾

본 연구는 안정제나 alkoxide를 사용하지 않고서 보다 낮은 온도에서 고순도이며 미립인 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀를 재현성있게 합성하고자 하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 출발원료와 순도는 Table. 1 과 같다. 공

침반용 출발원료로는 BaCl₂와 TiCl₄의 수용액을 사용하였으며 침전제로는 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH의 수용액을 사용하였다. 출발원료인 BaCl₂와 TiCl₄에서 인어진 각각의 BaCO₃와 TiO(OH)₂gel 및 공침전물을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

공침반응체의 혼합비는 양용액의 용량에 의해 Ba : Ti = 2 : 9 mole 비가 되도록 조정하였으며, 공침시 pH 값은 양 반응체의 침전이 완전히 이루어 지도록 9.0~10.0을 유지하였다. 우선 반응체 혼합물인 일정 mole 비의 BaCl₂와 TiCl₄ 수용액을 가정용 Mixer 기에 넣어 강력하게 교반시키면서 (NH₄)₂CO₃와 NH₄OH의 혼합액을 급히 넣어 공침전물을 만들었다. 이와같이 얻어진 공침전물 (BaCO₃와 TiO(OH)₂)¹³⁾을 충분히 세척, 여과하여 실온에서 건조시킨후 DT-TG 분석, 상온 및 고온 X-ray 분석과 SEM 분석을 행하였다. 또한 건조된 공침물을 1200°C부터 1400°C까지 50°C간격으로 소성하였으며 이 경우 각각의 최고온도에서 3 시간씩 유지시켜 주었다. 이와 같이 소성된 분말의 결정상과 결정형을 알아보기 위하여 XRD 분석과 SEM 관찰을 행하였고 이상의 결과로 단일상의 Ba₂Ti₉O₂₀결정만이 존재하는 것으로 확인된 분말을 사용하여 150 kg/cm²의 압력으로 직경 11 mm, 두께 3 mm인 pellet 형을 성형하였다. 이 시편을 1260°C부터 1410°C까지 50°C간격으로 소성하여 각각의 최고온도에서 4 시간씩 유지시켜 주었다. 이와같이 소결된 시편을 사용하여 흡수율 및 선수축율을 측정하였으며 또한 상온에서의 유전율을 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 DT-TG 분석

공침전물을 Ba : Ti = 2 : 9 mole 비로 만들어 충분히 수세, 여과한후 DT-TG 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2에

Table 1. Raw Materials

Materials	Supplier	Grade
TiCl ₄	Kanto chemical., Inc	Extra pure
BaCl ₂ ·2H ₂ O	Crown Guarneed Reagents	Special grade
(NH ₄) ₂ CO ₃	Junsei chemical., Ltd	Extra pure
NH ₄ OH	Dong Yang chemical co Ltd	Extra pure

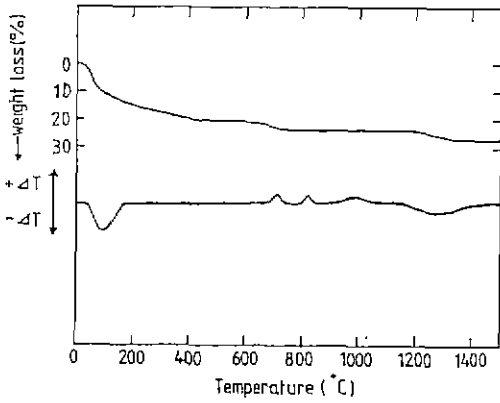


Fig. 2. DT-TG curves of $BaCO_3$ - $TiO(OH)_2$ powder prepared by coprecipitation method

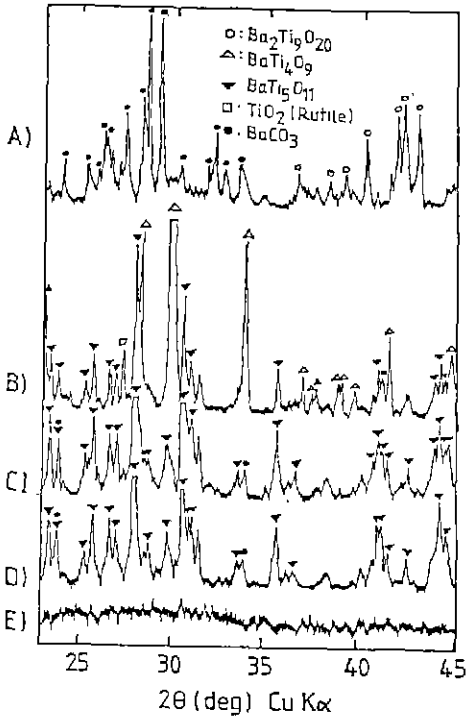


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of powder (in air : 1 hr)
 A) Heat treated powder at 1400°C
 B) Heat treated powder at 1100°C
 C) Heat treated powder at 840°C
 D) Heat treated powder at 740°C
 E) Dried coprecipitation power

나타내었다. 715°C에서의 발열 peak는 $BaTi_5O_{11}$ 생성에 따른 peak이며 820°C에서의 발열 peak는 미반응 $BaCO_3$ 가 사방정계에서 입방정계로의 전이에 따른 peak이다. 1000°C 부근의 폭넓은 발열 peak는 앞서 생성된 $BaTi_5O_{11}$ 이 $BaTi_4O_9$ 와 TiO_2 로의 분해에 따른 peak이며 1200°C부근의 흡열 peak는 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성에 따른 peak이다. 이 경우 TG에서도 미반응 $BaCO_3$ 와의 반응으로 인한 중량감소를 나타내고 있다. 이는 고상합성일 경우 1400°C 이상에서 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 결정이 생성된다는 H. M. O'Bryan¹¹⁾의 결과보다 200°C 낮은 온도에서 생성됨을 알 수 있다.

3-2 XRD 분석

공침전물의 DT-TG 분석 결과를 해석하기 위하여 공침전물, 740°C, 840°C, 1100°C 및 1400°C에서 각각 1시간씩 소성한 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 공침전물의 경우 결정질 $BaCO_3$ 의 peak는 다량의 비정질 $TiO(OH)_2$ gel에 의하여 나타나지 않았으며, 740°C에서는 $BaTi_5O_{11}$ 결정과 미반응 $BaCO_3$ 가 존재하였다. 840°C에서는 740°C의 경우와 비슷하였으며 $BaTi_5O_{11}$ 의 결정성만이 뚜렷하여 졌다. 또한 1100°C의 경우는 앞

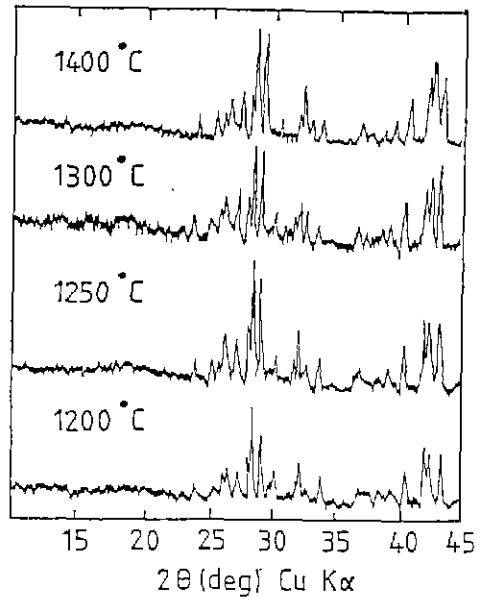


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of powder prepared by coprecipitation method (in air : 3 hrs).

에서 생성된 $BaTi_3O_{11}$ 결정의 일부가 $BaTi_4O_9$ 와 TiO_2 로 분해됨을 알 수 있고, 1400°C의 경우는 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 만이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 2의 DT-TG 분석결과를 토대로 하여 공침전물을 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1400°C에서 각각 3시간 동안 소성한 시료의 XRD 분석 결과이다. 그결과 본 공침전합성법으로 합성한 분말의 경우 1200°C부터 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 결정이 합성되었다. 이것으로부터 본 공침전합성법은 $BaCO_3$ 와 TiO_2 의 고상 혼합물에 안정제로 ZrO_2 나 SnO_2 를 첨가하여 합성하였을 경우보다 200°C 낮은 온도에서 중간 생성물의 생성없이 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 합성됨을 알수있다. 이것은 $(NH_4)_2CO_3$ 와 NH_4OH 를 침전제로 하여 만든 공침전 반응물이 고상반응 혼합물보다 미립이며 상호분산성이 좋기 때문이다. 또한 본 공침전물은 1400°C까지 소성한 결과 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 만이 존재하

였으며 이것으로 본 공침전물의 경우는 1400°C에서도 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이 $BaTi_4O_9$ 와 TiO_2 로 분해되지 않음을 확인할수 있었다. Fig. 5는 본 공침전물을 $2\theta = 25^\circ \sim 30^\circ$ 의 범위에서 소성온도 800°C~1250°C까지 50°C 간격으로 행한 고온 X선의 분석결과이다. 그 결과 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 생성온도는 Fig. 2의 DT-TG 분석에서와 같이 1200°C 부근임을 알 수 있다.

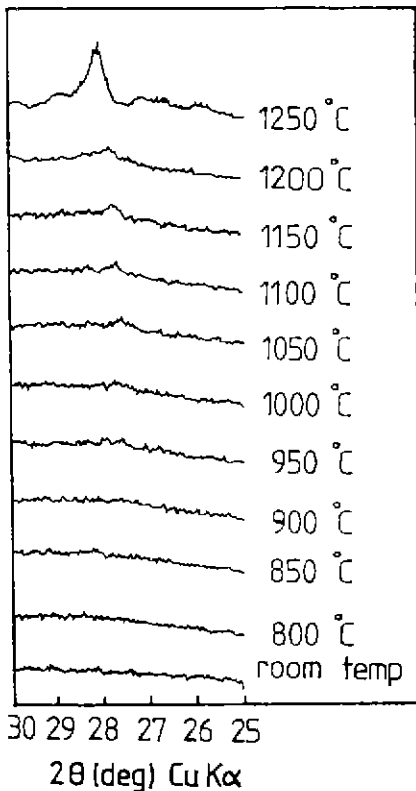


Fig. 5. Reaction between coprecipitated $TiO(OH)_2$ and $BaCO_3$ followed by high temperature X-ray diffraction.

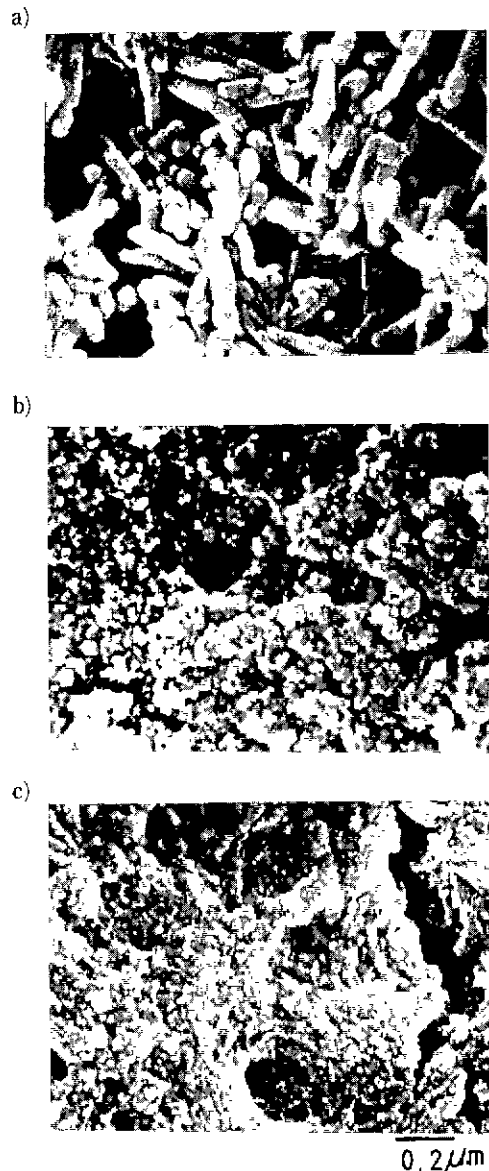


Fig. 6. SEM Photographs
a) $BaCO_3$ b) $TiO(OH)_2$ gel c) Coprecipitation

3-3 SEM 고찰

Fig. 6 은 $BaCl_2$ 수용액, $TiCl_4$ 수용액 및 이들의 혼합물을 각각 $(NH_4)_2CO_3$ 와 NH_4OH 를 사용하여 침전시킨 $BaCO_3$, $TiO(OH)_2$ gel 및 이들의 공침전물에 대한 SEM 사진이다. 사진에서 $BaCO_3$ 의 침전물은 $0.06 \mu m$ 정도의 구형의 입자들이 모여 bar 형을 이루고 있다.

$TiO(OH)_2$ gel의 경우는 $0.05 \mu m$ 정도의 구형들이 응집되어 있다. $Ba : Ti = 2 : 9$ mole 비로 만든 공침전물의 SEM 사진에서는 $BaCO_3$ 는 보이지 않고 주로 Ti-gel만이 존재하는 것처럼 나타났다. 이는 $BaCO_3$ 사진에서 보이는 bar 형이 다량의 Ti-gel에 의하여 형성되지 못하고 미립의 $BaCO_3$ 가 단독으로 존재하여 많은 Ti-gel에 에워싸여 있기 때문이다. Fig. 7은 공침전물을 $1400^\circ C$ 에서 5시간동안 소성하여, X선 분석결과 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 만이 존재함을 확인한 분말에 대해서 SEM 관찰을 행한 것이다. 그 결과 $3.12 \mu m$ 크기의 미립인 monoclinic 구조 결정인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 결정들이 뚜렷이 보였으며, $Ba_2Ti_9O_{20}$ 이외의 다른 형태 결정들은 존재하지 않았다. 이상에서 본 공침전물을 $1400^\circ C$ 에서 합성한 경우 중간생성물의 생성이나 분해없이 단일상의 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 만이 존재함을 다시 한번 확인할 수 있었다.



Fig. 7. SEM photograph of prepared $Ba_2Ti_9O_{20}$ powder by coprecipitation method. (in air : $1400^\circ C$, for 5 hrs).

3-4 물성측정

공침법으로 합성한 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말의 소결온도의 변화에 따른 흡수율과 선수축율 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 것처럼 $1310^\circ C$ 까지는 흡수율의 변화가 미소하고 그 이상의 온도에서 급격히

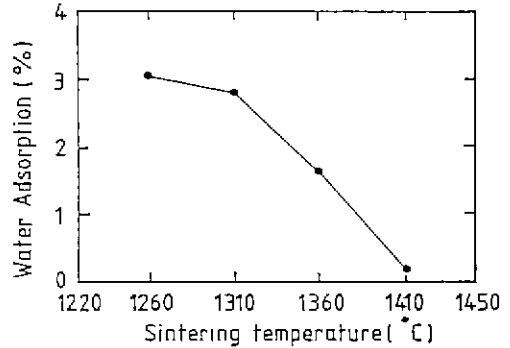


Fig. 8. Water Adsorption (%) versus sintering temperature.

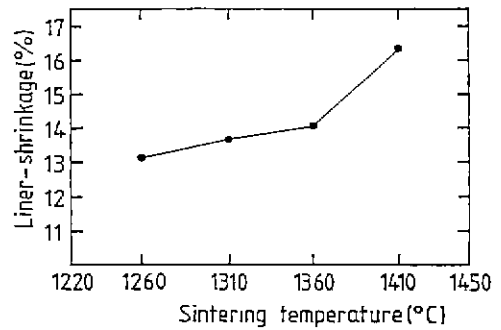


Fig. 9 Liner shrinkage (%) versus sintering temperature.

감소되어 소결온도가 $1410^\circ C$ 에 이르러 흡수율이 거의 zero (0.2%)에 가까워지는 것을 알 수 있다. Fig. 9에서는 $1360^\circ C$ 까지 선수축율의 변화가 소결온도 상승에 따라 미세한 증가를 보이다가 $1410^\circ C$ 에 이르러 심한 수축을 보이고 있다. 이것으로 공침전법으로, $1200^\circ C$ 에서 합성된 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말로 소결시편을 만들기 위해서는 소결온도가 $1410^\circ C$ 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 이는 많은 연구자들이 발표한 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말의 소결성이 좋지 않다는 것을 잘 입증한 것이다.¹⁵⁾ 따라서 본 공침전합성법으로 얻어진 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말은 분해온도 ($1420^\circ C$) 이하에서 흡수율이 zero에 가까운 시편을 제작할 수 있다는데 특징이 있다. $1410^\circ C$ 에서 소결된 시편을 고온용 Silver paste를 입혀 열처리하여 전극을 부착한후 Impedance analyzer를 이용하여 측정된 capacitance 값으로 유전율을 구한 결과 58이었다 이때의 측정주파수는 $100 KHz$ 였다 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 의 전기적인 특성 즉, 유전율(K), capacitance의 온도계수

(τ_c), 공진주파수의 온도계수(τ_f), loss quality(Q) 값을 4 GHz의 범위에서 측정하여야 하나 측정기기상의 문제로 측정하지 못하였음을 아쉽게 생각한다.

4. 결 론

본 연구는 공침반응법을 써서 고순도이며 미립인 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 분말을 재현성 있게 합성하는데 있다.

출발물질은 $BaCl_2$ 와 $TiCl_4$ 수용액을, 침전제로는 $(NH_4)OH$ 와 $(NH_4)_2CO_3$ 를 사용하여 pH 9.0~10.0에서 공침시켰다. 이와같이 얻어진 공침전 반응물은 분말 혼합 반응물보다 미립으로, 또한 상호분산성이 좋아 반응개시 및 반응완료온도가 200°C 정도 낮았다.

소성분위거나 안정제의 첨가 없이도 미립의 단일상을 합성할 수 있었다.

합성된 분말은 1410°C에서 완전 소결되었다.

[감사의 글]

본 연구는 문교부 학술연구 조성비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. G. H. Jonker, "Keramische Materialen Voor de Electrotechniek", *Chem. Weekblad*, **49**(49) 923-36(1953).
2. H. M. O. Bryan, J. Thomson, "A New $BaOTiO_2$ Compound with Temperature Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(10) 450-453(1974).
3. J. K. Ploured, D. F. Linn, H. M. O' Bryan, J. Thomson, " $Ba_2Ti_9O_{20}$ as Microwave Dielectric Resonator", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(910)418-420(1975).
4. Naumann, J. Plötner, W. Stellenberger, K., "Dielektrische Eigenschaften Von Zusammensetzungen in System $BaO-TiO_2$ ", *Hermsdorfer Technische Mitteilungen*, Heft 30, 947-950(1970).
5. Deepak. Singh, D. K. Chatterjee, E. Bhagiratha Rao., "A stabilised X-band MIC Gunn Oscillator Using a Dielectric Resonator", *INT. J. Electronics*, **51**(3), 263-268(1986).
6. Schoichiro Normura, Keilchiro Tomaya, Kumiko Kaneta., "Effect of Mn Doping on the Dielectric Properties of $Ba_2Ti_9O_{20}$ Ceramics at Microwave Frequency". *Japanese. J. Appl. Physics.*, **22**(7), 1125-1128(1983).
7. G. B. Morgan, G. O. Obe, "MIC Impatt Diode Oscillator Stabilised by Temperature Compensated Dielectric Resonator", *Electronics Letters* 22nd January, **17**(2) 72-74(1981)
8. H. M. O Bryan, J Thomson, "Phase Equilibria in the TiO_2 . Rich Region of the System $BaO-TiO_2$.", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12) 522-526(1974).
9. H. M. O Bryan, J. Thomson, " $Ba_2Ti_9O_{20}$ Phase Equilibria", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1) 66-68(1983).
10. ShinKhi Hirano, Keiichi Yokouchi, "Preparation and Properties of $Ba_2Ti_9O_{20}$ Microwave Dielectrics by Hydrolysis of Metal Alkoxides", 127-128(1986).
11. G. H. Jonker, W. Kwestroo, "The ternary System $BaO-TiO_2-SnO_2$ and $BaO-TiO_2-ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10), 390-394(1958).
12. J. J. Ritter, R. S. Roth, J. E. Blendell, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phases in the Barium-Titanium Oxide System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2) 155-62(1986).
13. J. Barksodole, "Titanium, it's Occurrence Chemistry and Technology", 2nd. ed., p. 78, Ronald Press(1966).
14. H. M. O Bryan, M. F. Yan, "Secondphase Development in Ba Doped Rutile", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) 615-619 (1982)