

Glycine-Nitrate 법에 의한 BaTiO₃ 분말의 합성 및 그 특성(Part I)

박지애 · 김구대* · 이홍림 · 이동아*

연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1998년 5월 13일 접수)

Synthesis of the BaTiO₃ Powders by the Glycine-Nitrate Process and Its Properties (Part I)

J.A. Park, G.D. Kim*, H.L. Lee and D.A. Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Ceramic Processing Center, KIST

(Received May 13, 1998)

요 약

MLCC(Multilayer ceramic capacitor) 등의 전자 세라믹스 분야에서 폭넓게 이용되는 BaTiO₃ 분말 제조를 위해 GNP(Glycine-Nitrate process)법을 이용하였다. 일반적인 GNP법과는 달리 출발물질로 카보네이트와 알콕사이드를 도입했고, 연소반응의 산화제 및 출발물질의 용매로써 질산을 사용하였으며, 연소합성시의 연료인 글리신의 첨가량을 달리하여 분말을 합성하였다. 연소합성된 분말의 특성은 helium pycnometer, XRD, N₂ 흡착을 이용한 BET, 주사전자현미경 등으로 분석하였다. 제조된 전구체 분말은 1000°C로 하소시에 단일상의 BaTiO₃ 상으로 전이되었으며, 조성이 1.2인 경우 24 m²/g의 높은 비표면적 값을 나타내었다.

ABSTRACT

The BaTiO₃ powders extensively used as MLCC (Multilayer ceramic capacitor) in electronic ceramic industry were synthesized by GNP (Glycine-Nitrate process). The powders were prepared using carbonate and alkoxide as starting materials and nitric acid was used as a solvent for starting materials as well as an oxidant for combustion. The BaTiO₃ powders were synthesized using different amounts of glycine as a fuel for combustion. The characteristics of synthesized powders were examined with helium pycnometer, X-ray diffraction(XRD), Brunauer-Emmett-Teller with N₂ adsorption and scanning electron microscopy(SEM). It was found that single phase BaTiO₃ could be formed when the as-synthesized powders were heat-treated at 1000°C. When the glycine/cation molar ratio was 1.2, specific surface area was 24 m²/g

Key words : Glycine-Nitrate process, BaTiO₃, Combustion

1. 서 론

높은 유전상수(dielectric constant)를 갖는 BaTiO₃계는 MLCC(Multilayer ceramic capacitors), 써미스터(Thermistors) 등의 전자 세라믹스 분야에서 가장 폭넓게 이용되는 대표적인 조성이다. 이와 같은 전자 세라믹스의 물성향상을 위해서는 유전체 막막 등과 같은 적절한 치밀화 공정뿐만 아니라 분말 합성의 과정이 매우 중요하다.¹⁾ 각 응용분야의 목적에 따라 분말의 물리적 화학적 특성의 제어가 요구되는데, BaTiO₃ 분말을 합성하는 방법으로는 고상법,²⁾ 액상법,^{3,4)} 분무 열분해법(spray py-

rolysis),^{5,6)} 수열 합성법(hydrothermal synthesis)^{7,8)} 등이 이용된다.

고상법은 BaCO₃와 TiO₂ 및 소량의 dopant를 고상으로 첨가하여 혼합·분쇄·하소를 거쳐 분말을 합성하는 방법으로, 비교적 간단하고 대량 합성이 가능하나 합성온도가 높고, 출발물질의 입도나 순도 등의 영향이 크며, 첨가물의 균일한 혼합이 어렵다. 또한 합성된 분말의 분쇄과정에서의 불순물 혼입 문제와 재현성의 결여 등이 발생될 수 있다.

액상법은 침전법과 sol-gel법으로 크게 나눌 수 있다.⁹⁾ 침전법은 금속염의 수용액을 침전제를 사용하여 침전시

켜 원료 분말을 합성하는 방법으로, 균일한 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 고상법에 비해 균질하고 순도가 높은 미립자의 분말 제조가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 용해도 차이에 의한 분별 침전, 생성 분말의 비정질로 하소와 불밀 등의 후처리가 필요하다.^{3,1)} sol-gel 법은 균일한 sol 상태에서 gel 상태로 전이되는 현상을 이용하는 방법이다. 형성된 gel을 건조시켜 열분해하면 유기 원소들은 분해되고 산화물 형태의 세라믹스 분체를 얻을 수 있다. sol-gel법으로 합성된 분말은 비교적 저온에서 합성되며, 고순도의 미분체제조가 가능하지만, 공정의 제어가 어렵고, 수율이 낮은 단점을 가지고 있다.

분무 열분해법은 용액을 출발물질로 사용하고 그 용액을 미세한 액적으로 분무, 열분해하여 분말을 합성하는 방법으로 입자마다 조성이 균질하고 미립의 구형이며 결정질의 분말로서 후처리가 필요없는 공정이다. 화학 조성의 상분리에 의해 소량의 제2상이 생길 가능성이 있으나, 미량의 dopant를 첨가할 때 특히 유용하다.^{5,6)}

수열 합성법에 의한 분말 합성은 다성분계 산화물을 합성하는데 매우 유용한 방법이다. 이 방법은 용액으로부터 원하는 분말을 직접 얻을 수 있으며, 분쇄와 하소 과정이 필요하지 않다. 또한 초기물질의 값이 싸고, 입자크기, 화학양론비 등을 비교적 손쉽게 제어할 수 있다. 그러나 장비의 가격이 비싼 단점이 있다.

이러한 단점을 극복하기 위해 본 연구에서 이용한 분말 합성 방법은 액상법의 일종인 Glycine-Nitrate 공정으로, 이 방법은 1967년 Pechini¹⁰⁾에 의해 제안된 amorphous citrate 공정의 변형이다. Glycine-Nitrate 법은 금속 질산염과 글리신을 물에 용해·가열하여 과량의 물을 증발시키면 자연발화가 일어나 매우 빠르게 폭발(combustion)되고 중간물질의 생성없이 최종 산화물을 구성하는 재(ash)를 만드는 공정이다. 여기서 글리신은 2가지 목적으로 첨가되는데, 첫째 금속 양이온과 복합체를 형성하여 물이 증발될 때 선택적인 침전을 막고, 용해도를 증가시킨다. 둘째 나이트레이트 이온에 의해 산화되면서 폭발 반응의 연료로서 작용한다.¹¹⁾ 이 방법에 있어서 일반적으로 쓰이는 출발 물질은 금속 질산염인데, 금속 질산염은 공기중에서 수화를 일으켜 원하는 조성을 유지하기 힘든 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 원하는 조성을 유지하고 출발 물질을 다양화하기 위해 카보네이트와 알콕사이드를 출발물질로 이용하고, 출발물질의 용매이자 연소반응의 산화제로 질산을 도입함으로써 Glycine-Nitrate 공정을 보완하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 그리고, 합성 분말의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

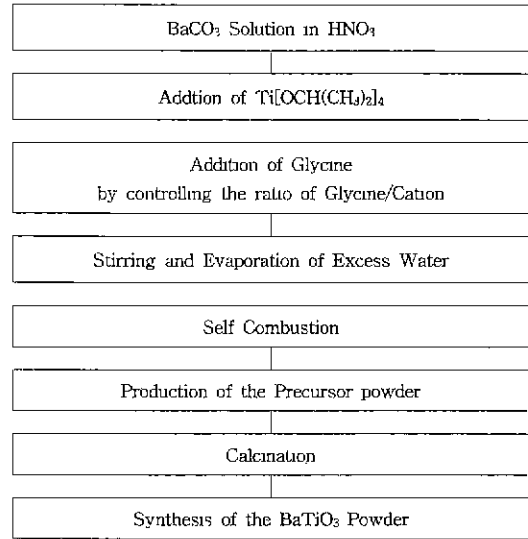


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedures.

본 실험의 공정을 Fig. 1에 나타내었으며, 세부적인 실험내용은 다음과 같다.

BaTiO₃ 분말 합성을 위한 금속 원소들의 공급원으로서 BaCO₃(99%, Kanto chemical)와 Ti[OCH(CH₃)₂]₄(97%, Aldrich chemicals)를 사용하였다. 금속염의 용매이며 연소반응의 산화제로는 질산(60%, Matsuo chemical)을 사용하였으며, 연소 합성시의 연료로 글리신(99%, Junsei chemicals) (NH₂-CH₂-COOH)을 사용하였다.

비이커에 BaCO₃를 묽은 질산을 이용하여 녹인후 Ti[OCH(CH₃)₂]₄를 서서히 떨어뜨려 투명한 수용액을 만든다. 양이온이 용해되어 있는 투명한 용액에 글리신/양이온의 몰비를 0.5, 1, 1.2, 1.5, 2, 2.5, 3 으로 변화시켜 글리신을 첨가하였다. 비이커의 용액을 계속 교반시키면서 가열하여 물을 증발시킨후, 미리 예열한 반응장치에 옮겨 담아 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하여 자연발화하도록 하였다. 자연발화하여 합성된 생성물은 망목형태의 덩어리로 이루어져 있으며 2시간의 불밀로도 쉽게 분말로 만들 수 있었다. 제조된 분말의 생성상을 확인하기 위하여 전구체 분말의 X-선 회절분석을 하였다. 또한 비표면적과 밀도를 측정하였다.

GNP 법으로 제조된 생성물에 남아있는 탄소 잔류물을 제거하기 위해 700°C~1000°C에서 2시간 동안 하소하였다. 각 온도에서 하소한 분말의 BaTiO₃상을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한, 비표면적을 측정하고, 분말의 조성을 확인하기 위하여 ICP(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, VG Elemental, PQ II Plus) 분석을 행하였다. 또한, 분말의 크기 및 형상을 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 일반적인 GNP와는 달리, 대기중에서 수화를 일으키는 금속 질산염 대신 출발물질로 카보네이트와 알콕사이드를 이용하고, 자발연소 반응의 산화제 및 출발물질의 용매로써 질산을 도입하였다. GNP 법으로 분말의 합성조건을 확립하기 위하여 글리신/양이온의 몰비를 0.5, 1, 1.2, 1.5, 2, 2.5, 3으로 조절하여 글리신을 첨가함으로써 분말을 합성하였다. 분말합성은 산화제인 질산과 연료인 글리신에 의한 산화·환원 반응중에 생기는 발열에 의해 이루어지는데, 자발연소 반응은 순간적으로 일어나 정확한 온도측정은 어려웠지만, 반응불꽃과 열로서 관찰할 수 있었다. Table 1은 글리신/양이온의 비에 따른 자발연소의 반응성을 나타낸 것이다. 글리신/양이온의 비가 0.5, 1인 경우는 연료의 역할을 하는 글리신의 양이 적어 반응성이 떨어졌고, 비가 2 이상이 되면 반대로 글리신이 과잉이 되어 불완전 연소가 발생하여 반응성이 떨어졌다. 반응성이 떨어질 경우 연소 반응의 속도도 상대적으로 느렸다. 연소 반응이 느리면 균일하게 반응이 일어나지 않을 가능성이 있다. 자발연소의 반응성을 결정하는 중요한 요인중 하나는 연료의 역할을 하는 글리신과 산화제인 나이트레이트기의 비이다.^{12,13} 전구체 용액의 물이 증발되면서 자발연소가 일어나게 되면, 질산의 나이트레이트 이온이 연소 반응의 주 산화제로 작용하게 된다. 글리신/나이트레이트의 비에 따라 공기중의 산소도 연소 반응에 관여할 수 있다. 그러나, 글리신이 과량으로 첨가되어 산소의 요구량이 증가할수록 연소 반응의 온도나 반응의 강도는 감소하게 된다.¹⁴ 예를 들어 금속 질화물을 출발물질로 하여 GNP 법으로 (La, Sr)CrO₃ 분말을 합성한 경우, 글리신/나이트레이트기의 비가 0.5-0.6 일 때 자발연소의 반응강도가 최대였다.^{11,14} 본 연구에서는 글리신/나이트레이트기의 비가 0.4-0.5 인 경우 자발연소 반응이 격렬하게 일어났다.

Fig. 2는 helium pycnometer를 이용하여 전구체 분

Table 1. Reactivity of Self-Combustion with Glycine/Cation Molar Ratios

Glycine/Cation molar ratio	Reactivity
0.5	Weak
1	Weak
1.2	Very intensive
1.5	Intensive
2	Weak
2.5	Weak
3	Very weak

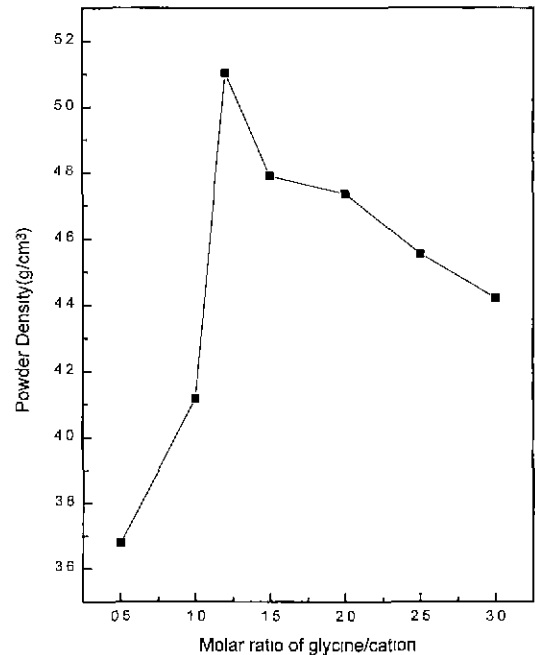


Fig. 2. Densities of the as-synthesized BaTiO₃ powders with glycine/cation molar ratios.

말의 밀도를 측정된 결과이다. 분말 밀도는 글리신/양이온의 비가 1.2 인 경우에 가장 크게 나타났다. 이는 Table 1의 결과에서와 같이 자발연소 반응의 강도가 최대인 경우 반응온도가 낮은 다른 전구체 분말에 비해 불완전 연소반응의 결과물인 탄소 잔류물의 양이 상대적으로 적기 때문일 것으로 생각된다.

Fig. 3는 글리신/양이온의 비에 따라 합성된 전구체 분말의 비표면적 측정 결과이다. 글리신/양이온의 비가 1.2인 경우 비표면적이 24 m²/g 이었는데, 자발연소의 반응 강도가 최대인 경우 이처럼 비표면적이 높은 이유는 앞서 기술한 바와 같이 반응이 격렬할수록 발생하는 기체의 양이 많기 때문이다. 그러나 글리신/양이온의 비가 3 일 때 오히려 비표면적이 증가하는데, 이는 불완전 연소에 의해 생성된 미세한 탄소 잔류물에 의한 증가라고 생각되어진다.

또한, 합성한 분말의 결정상을 관찰하기 위하여 전구체 분말에 대하여 X-선 회절분석을 행하였다. Fig. 4은 글리신/양이온 비에 따라 제조된 전구체 분말의 XRD 결과이다. 마찬가지로 Table 1에 나타난 바와 같이 자발연소 반응성의 결과에 상응하는 피크가 검출되었다. 글리신/양이온 비가 0.5, 1인 경우 연소 반응에 필요한 충분한 산화제는 있으나 연료가 부족하여 반응온도가 낮아지고 따라서 결정성이 낮은 전구체가 형성되었음을 알 수 있다. 또한 이 비가 2, 2.5, 3일 경우에는 연료가 과잉될

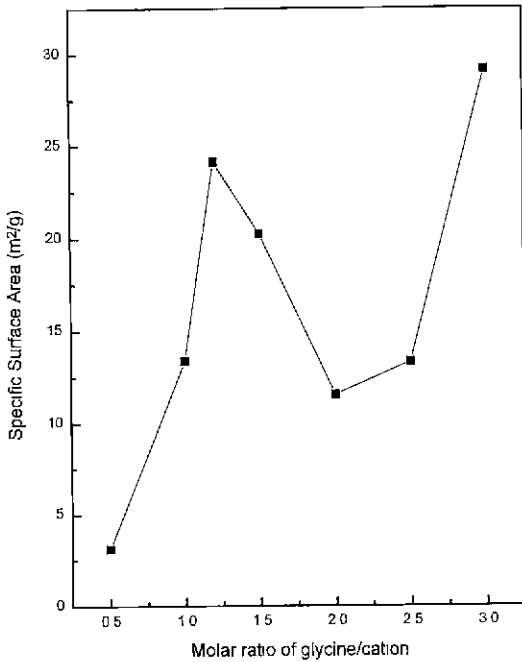


Fig. 3. Specific surface areas of the as-synthesized BaTiO₃ powders with glycine/cation molar ratios.

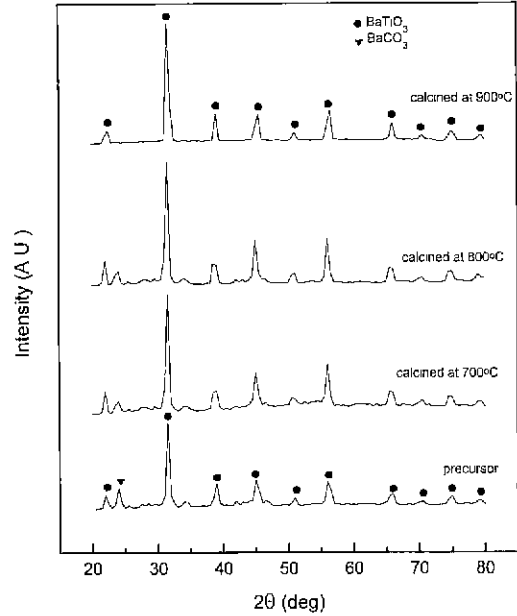


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the BaTiO₃ powders as a function of calcination temperatures. (Glycine/Cation=1.2)

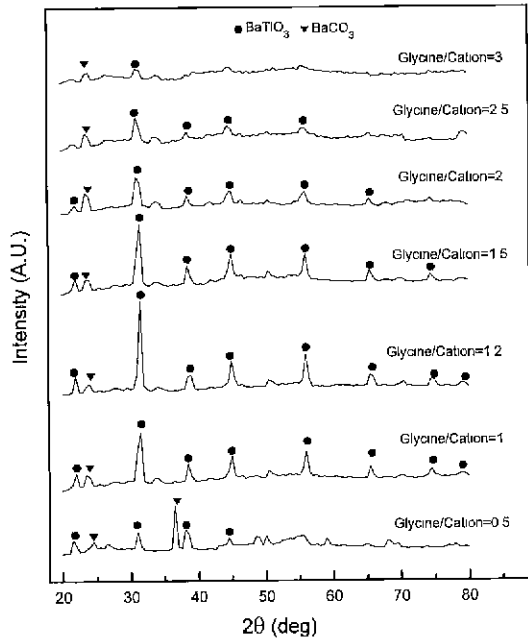


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the as-synthesized BaTiO₃ powders with glycine/cation molar ratios.

으로써 불완전 연소가 발생하여 마찬가지로 결정성이 낮은 전구체가 형성되었다. 그러나 글리신/양이온 비가

1.2, 1.5인 경우는 글리신/나이트레이트기의 비가 각각 0.4, 0.5로써 적절하여 결정성이 비교적 좋은 BaTiO₃ 전구체가 형성되었다. XRD 분석결과 미량의 BaCO₃가 검출되었는데, 이는 대기중 또는 유기물질이 탈 때 생기는 CO₂와 Ba-원(source)과의 반응 때문이다.¹⁵⁾

전구체 분말에 남아있는 탄소 잔류물 및 BaCO₃ 상을 제거하기 위하여 700°C~1000°C의 온도에서 각각 2시간 동안 하소하여 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 5는 글리신/양이온의 비가 1.2인 조성의 분말을 각 온도에서 하소한 경우의 XRD 결과이다. 800°C까지는 BaCO₃의 피크가 관찰되었으나, 900°C이상 즉 1000°C의 열처리 후에는 BaTiO₃의 상만이 관찰되었다. XRD 분석 결과, 글리신/양이온의 비가 1, 1.2, 1.5인 경우에는 900°C, 2시간의 열처리 후, 또 나머지 조성은 1000°C에서 2시간 동안 하소한 후 단일상의 BaTiO₃ 상으로 전이되었다. 따라서 전구체 분말의 하소조건을 모든 조성에서 단일상의 BaTiO₃ 상이 나타나는 온도인 1000°C, 2시간으로 고정하였다. Fig. 6에 각 조성의 전구체 분말을 1000°C에서 2시간 동안 하소한 분말의 XRD 결과를 나타내었다.

Fig. 7은 1000°C, 2시간 동안 하소한 분말의 비표면적 측정 결과이다. 하소 분말의 경우 전구체에서와 같이 글리신/양이온의 비가 0.5에서 1.2로 갈수록 증가하는 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 1000°C에서 하소하여 단일상이며 탄소 잔류물을 완전히 제거시킨 후, 글리신/양이

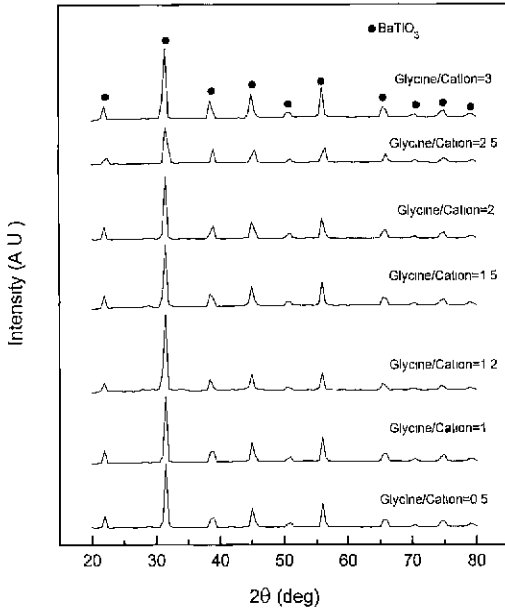


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the calcined BaTiO₃ powders at 1000°C, 2 hr with glycine/cation molar ratios.

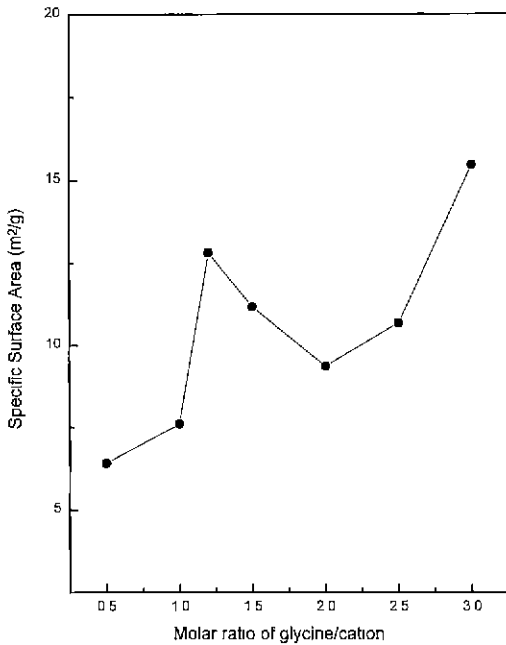


Fig. 7. Specific surface areas of the calcined BaTiO₃ powders with glycine/cation molar ratios.

은의 조성비가 1.2인 경우 13 m²/g의 비표면적을 얻을 수 있었다.

Table 2. Composition of BaTiO₃ Precursor Solution and Calcined Powder, Determined by ICP Analysis

	Ba	Ti
Desired stoichiometric composition	1	1
Solution	1	1.02
Powder	1	1.02

GNP법으로 합성한 분말의 조성과 의도한 조성을 비교하기 위하여 ICP 분석을 행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기에서 용액의 조성은 초기 물질을 질산에 용해시켜 얻은 투명한 전구체 용액의 이온 조성비이다. 또한 분말의 조성은 글리신/양이온의 비가 1.2인 경우 1000°C, 2시간 동안 하소하여 얻은 분말을 염산에 용해시키고 이 용액을 증발·회석하여 분석한 결과로부터 의도한 조성과 분말의 조성이 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 약간의 오차는 오차범위에 포함

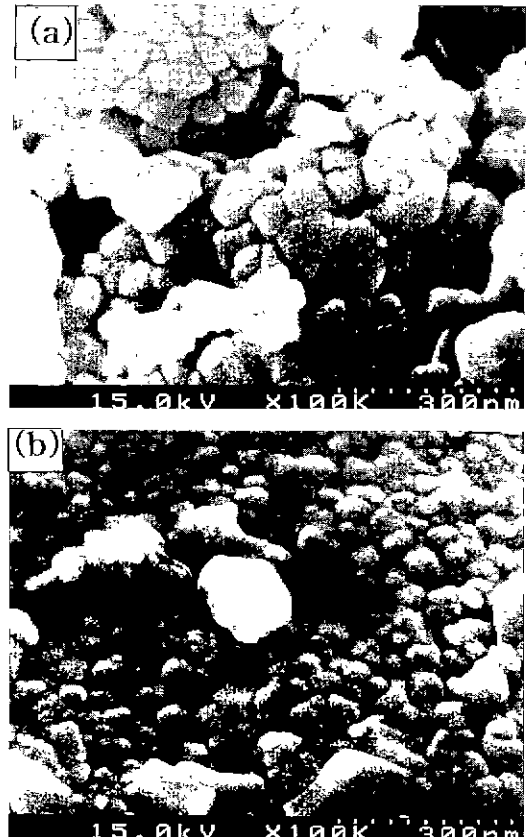


Fig. 8. SEM photographs of the as-synthesized BaTiO₃ powders. (a) glycine/cation=1.2 and (b) glycine/cation=2.5

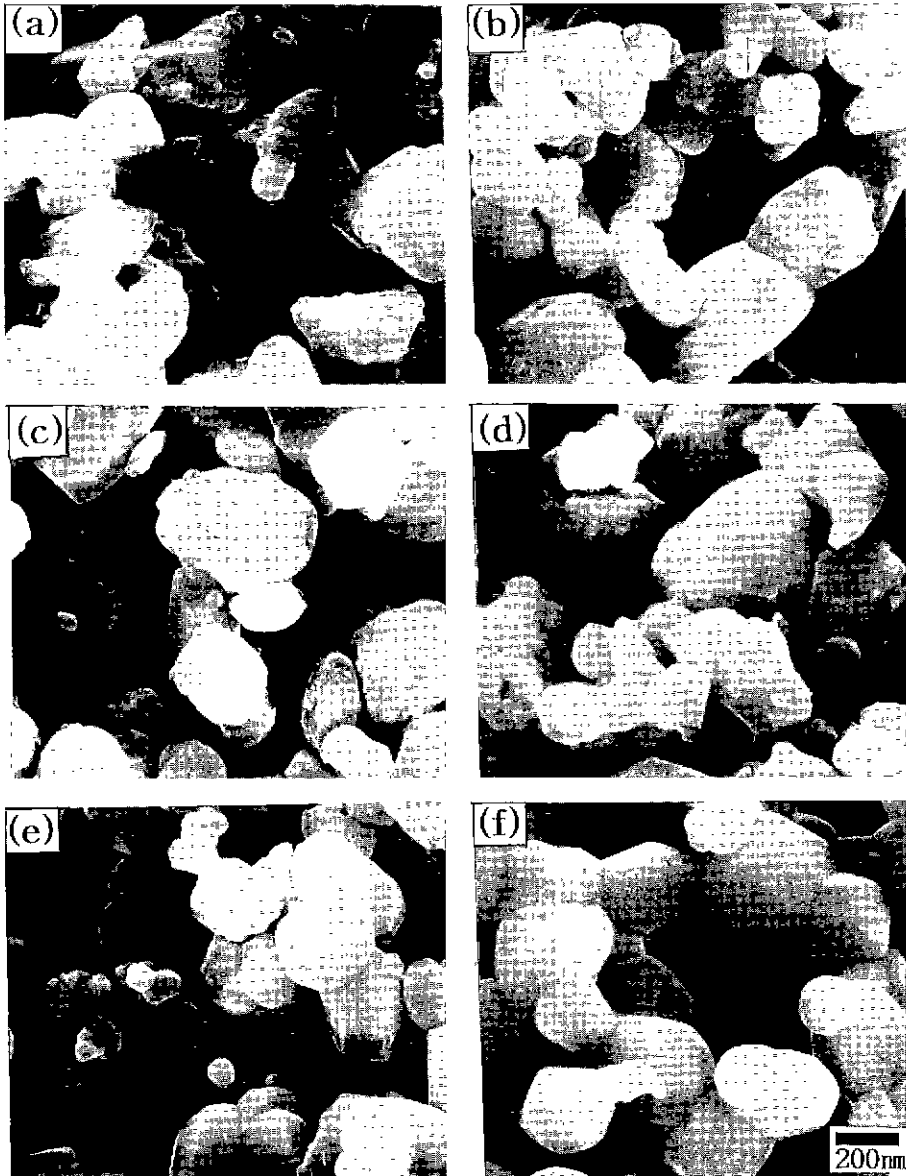


Fig. 9. SEM photographs of the calcined BaTiO_3 powders at 1000°C , 2 hr with glycine/cation molar ratios. (a) $G/C=0.5$, (b) $G/C=1$, (c) $G/C=1.2$. (d) $G/C=1.5$. (e) $G/C=2$ and (f) $G/C=2.5$

된다. 의도한 조성과 최종 분말 조성의 일치는 dopant 첨가에서의 조성 개발이 용이하다는 장점이 될 수 있다.

GNP법으로 합성한 전구체 분말 및 하소 분말 그리고 상용분말의 입자크기 및 형상을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 8은 글리신/양이온 비가 1.2 그리고 2.5인 경우의 전구체 분말의 미세구조 사진이다. 글리신/양이온의 비가 1.2인 조성의 전구체 분말은 30 nm~60 nm 정도의 미세한 초기 입자(primary particle)로 이루어진 응집체를 보여준다. 나머지 조성의 분말에서도 수십 nm 정도

의 초기 입자들로 응집체를 이루고 있음을 관찰했다.

각 조성의 전구체 분말을 1000°C 에서 2시간 동안 하소하여 그 미세구조 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림으로부터, 전구체의 응집이 하소 후의 분체 응집에도 그대로 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. 그러나 하소 후의 분말은 자발연소의 반응성에 따라 그 형상 및 크기가 조금 다른 양상을 보인다. 즉, 글리신/양이온의 비가 1, 2, 1.5 일때는 분말이 단순한 응집체(agglomeration)로 이루어져 있으며, 자발연소 반응성이 낮은 조성의 경우

에는 분체간의 목(neck)이 형성되는 단단한 응집체(aggregation)가 많이 관찰된다. 분체의 응집은 성형시 성형밀도를 저하시키고 불균일한 기공이 생성되는 등 미세구조의 불균일을 초래하는데, 단순한 응집체보다 단단한 응집체가 더 큰 영향을 미친다.¹⁶⁾ 이에 대해서는 Part II에서 자세히 논의하기로 하겠다.

4. 결 론

전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서 세라믹 분말을 얻을 수 있는 GNP법으로 BaTiO₃ 분말을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 출발 물질로써 금속 질화물이 아닌 카보네이트와 알콕사이드를 이용하고, 산화제로 질산을 도입함으로써 글리신-나이트레이트법을 보완하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다.
2. 글리신/양이온의 몰비를 조절하여 분말을 합성한 결과, 글리신/양이온의 비가 1.2 인 조성에서 자발연소의 반응 강도가 최대였으며, 결정성이 높고, 비표면적이 큰 전구체 분말을 얻을 수 있었다.
3. 1000°C에서 2시간 동안 하소하였을때, 모든 글리신/양이온의 비 조성에서 단일상의 BaTiO₃상으로 전이하였다.

참고문헌

1. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Review: Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169-1183 (1990).
2. L. K. Templeton and J. A. Pask, "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in Air and in CO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(5), 212-216 (1959)
3. D. Hennings and W. Mayr, "Thermal Decomposition of (BaTi) Citrates into Barium Titanate," *J. Solid State Chem.*, **26**, 329-338 (1978).
4. N. J. Ali and S. J. Milne, "Synthesis and Properties of Stoichiometric Barium Titanate Powder Derived from a Catechol Precursor Complex," pp. 85-93 in Ceramic Powder Science II, Ceram. Trans., Vol. 1, Edited by G. L. Messing et al., *Am. Ceram. Soc.* (1988).
5. H. Cho, J. Lee and S. Park, "Preparation of BaTiO₃ Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis," pp. 51-56 in Ceramic Powder Science IV, Ceram. Trans., Vol. 22, Edited by G. L. Messing et al., *Am. Ceram. Soc.* (1991).
6. K. Nonaka, S. Hayashi, T. Yano, K. Okada and N. Otsubuka, "Synthesis of SrTiO₃ and BaTiO₃ Powders by Spray Pyrolysis," pp. 45-50 in Ceramic Powder Science IV, Ceram. Trans., Vol. 22, Edited by G. L. Messing et al., *Am. Ceram. Soc.* (1991).
7. W. J. Dawson, J. C. Preston and S. L. Swartz, "Processing Issues of Hydrothermal Synthesis of Fine Dielectric Powders," pp. 27-32 in Ceramic Powder Science IV, Ceram. Trans., Vol. 22, Edited by G. L. Messing et al., *Am. Ceram. Soc.* (1991).
8. 박병규, 이태근, 이기강, "수열법에 의한 PbTiO₃ 분말 합성," 한국요업학회지 **33**(4), 399-404 (1996).
9. 신호순, 이병교, "Oxalate 법에 의한 Barium Titanate 분체 제조," 요업기술 **10**(2), 173-180 (1995).
10. M. P. Pechini, US Patent, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor." No. 3,330,697 (1967).
11. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. L. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10**(1,2), 6-12 (1990).
12. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조," 한국요업학회지 **34**(10), 1003-1008 (1997).
13. 김선재, 정충환, 김경호, 김영석, 국일현, "Self-Sustaining Combustion Process를 이용한 NiO/YSZ 초미세 복합분말 제조," 한국요업학회지 **33**(4), 411-417 (1996).
14. L. R. Pederson et al., US Patent, "Method of Making Metal Oxide Ceramic Powders by Using a Combustible Amino Acid Compound," No. 5,114,702 (1992).
15. J. D. Tsay and T. T. Fang, "Effects of Temperature and Atmosphere on the Formation Mechanism of Barium Titanate Using the Citrate Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6) 1693-96 (1996).
16. D. W. Johnson, D. J. Nitti and L. Berrin, "High Purity Reactive Alumina Powders: II, Particle Size and Agglomeration Study," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51**(12) 896-900 (1972).