

Citrate Process를 이용한 BaCeO₃ 나노 분말의 저온 합성

이동욱 · 원종한 · 주 경* · 김창열** · 심광보[†]

한양대학교 세라믹공학과

*(주)모노 세라

**요업기술원 유리연마팀

(2002년 5월 4일 접수; 2002년 6월 14일 승인)

Low Temperature Synthesis of BaCeO₃ Nano Powders by the Citrate Process

Dong Wook Lee, Jong Han Won, Kyoung Joo*, Chang Yeoul Kim** and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Mono-cera company, Seoul 138-857, Korea

**Glass and Abrasion Team, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received May 4, 2002; Accepted June 14, 2002)

초 록

분자 단위의 균일한 조성을 가지는 BaCeO₃ 나노 분말을 Pechini법에 기초한 citrate 공정을 통하여 합성하였다. 금속 이온의 chelating제로서 citric acid를, 반응 촉매로서는 ethylen glycol을 각각 사용하여 고분자 전구체를 형성시켰고, 이를 기반으로 900°C의 온도에서 4시간동안 열처리하여 약 100 nm의 균일한 크기와 형상을 가진, 사방정 구조의 단일상 BaCeO₃ 분말을 합성하는데 성공하였다. 잔존하는 미량의 CO₃²⁻는 1100°C 이상의 온도에서 완전히 분해되었고, 이 때 평균 입도는 약 2배 증가하였으나 매우 균일한 분포를 나타내었다.

ABSTRACT

Nanosized BaCeO₃ powders with the stoichiometric composition of a molecular level were synthesized by the citrate process based on the Pechini method. Polymeric precursor was formed by use of citric acid and ethylen glycol, as chelating agent of metal ions and reaction medium, respectively. Single phase orthorhombic structured BaCeO₃ powders, about 100 nm sized and uniform shaped were obtained through the calcination of the polymeric precursor at 900°C for 4 h. Extremely small quantities of carbonate ions(CO₃²⁻) were completely decomposed at over 1100°C. The mean size of the powders was increased twice, however, it has very uniform distribution in its size and shape.

Key words : BaCeO₃, Nanosized powder, Citrate process

1. 서 론

희토류 금속이 첨가된 BaCeO₃ 및 SrCeO₃ 등 화합물은 수소를 포함하는 고온의 분위기에서 매우 우수한 proton 전도성을 나타내기 때문에^{1,2)} 수소 또는 습도 센서 등의 재료로서의 응용이 가능하고, 직접적인 에너지 변환이 요구되는 고체 산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)의 전해질 재료로서의 적용 또한 기대되는 재료이다.³⁾

현재 사용되고 있는 SOFC의 전해질 재료로서는 Y₂O₃-안정화 지르코니아(Y₂O₃-stabilized ZrO₂)가 있지만, 충분한 이온 전도도를 얻기 위해 1000°C 이상의 고온을 필요

로 하기 때문에 다른 전지구성재료의 선택에도 영향을 미치게 된다. 따라서, 최근 600~800°C 범위의 비교적 낮은 온도에서 사용 가능한 SOFC 전해질 재료의 개발의 요구와 더불어 페로브스카이트 구조의 BaCeO₃와 SrCeO₃ 등은 높은 proton 전도도 뿐만 아니라 이온 전도체와는 달리 배출되는 수증기가 공기극 쪽으로 분출되어 연료가스의 재활용에 더 큰 효율을 가진다는 장점으로 인해 많은 관심이 집중되고 있다.⁴⁾

현재까지 이와같은 (Ba 또는 Sr)CeO₃ 분말은 일반적인 산화물 합성법인 고상 반응법을 통해 제조되어 왔다. 그러나, 고상 반응법의 기본적인 반응 기구인 BaCO₃+CeO₂→BaCeO₃의 반응 경로를 따라 제조된 세라믹 분말은^{5,6)} 그 제조 원리의 특성상 분자 단위의 균일한 조성을 얻기가 힘들고, 고온에서 장시간에 걸친 열처리 과정으로 인한 입자의 과도한 성장과 더불어 초기 원료 분말의 크기

[†]Corresponding author : Kwang Bo Shim

E-mail : kbshim@hanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

의 차이로 인한 입자의 크기와 형상의 불균일성으로 인해 치밀하고 균일한 미세 조직을 가지는 세라믹 소결체를 제조하는 데에는 다소 어려움이 따른다. 또한 반복적인 분쇄 과정에 따른 불순물의 혼입은 소결체의 전기적, 기계적 특성을 감소시킨다.^{7,8)}

화학양론적 조성을 가지며 분자 단위의 균일도와 높은 순도를 갖는 세라믹 분말을 제조하기 위해서 졸겔법, 공침법, 그리고 Pechini법 등과 같은 습식 화학적 방법을 사용할 수 있다. 그러나 졸겔법의 경우 원하는 금속 알콕사이드의 수화 반응량을 조절하기가 어렵고, 공침법의 경우 각 금속 이온들의 용해도 차이에 의한 불균일 조성의 분포가 문제시 된다. 한편 변형된 Pechini법의 일종인 Citrate법은 Citric acid를 이용한 착체 중합법으로 최종 산화물의 금속염을 함유하는 유기 용액으로 출발하여 고분자 전구체를 통해 세라믹 분말을 제조하는 방법이다.⁹⁾ 이 방법에서는 분말 형성 과정에서 수지상을 유지하므로, 각각의 성분들이 열처리 과정에서 편석되는 것을 억제하여 분자 단위의 균일도를 가진, 그리고 좁은 입도와 형상의 분포를 가진 미분말의 제조를 가능하게 하며, 이는 치밀하고 균일한 소결체의 제조와 연결되어 우수한 proton전도도를 가진 SOFC 전해질로의 적용을 가능케 할 수 있다.

이러한 Pechini법이 응용된 형태로서 유기물을 금속염의 chelating제로 사용하여 BaCeO₃의 막을 제조하는데 적용시킨 연구 등이 발표되었으나,^{10,11)} 나노 크기의 분말 제조와 그 메커니즘에 관한 연구는 매우 미비한 상태이다. 본 연구에서는 Citric acid를 금속염의 chelating제로 사용하여 고분자 전구체의 열분해 과정과 상변화를 통해 합성의 과정을 분석, 평가하여 화학양론적 조성과 높은 균일도를 가지는 나노 크기의 BaCeO₃ 분말을 저온에서 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

Pechini법의 응용된 형태인 citrate 공정을 이용하여 BaCeO₃ 분말을 합성하였다. 출발 원료로는 cerium nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O; Yakuri pure chemicals, Japan)와 barium carbonate (BaCO₃; Yakuri pure chemicals, Japan)를 사용하고 금속의 chelating agent로서 Citric Acid Monohydrate(CA) (C₆H₈O₇ · H₂O; Junsei chemical, Japan)를, 반응 촉매로서는 Ethylen Glycol(EG) (C₂H₆O₂; Showa chemical, Japan)을 각각 사용하였다. 각각의 몰 비는 EG: CA : Me=20 : 5 : 1로 고정하였다.^{8,12)} 먼저 50±5°C의 온도에서 1.6 mol의 EG 용액에 0.4 mol의 CA를 교반기를 사용하여 40분 동안에 걸쳐 완전히 용해시킴으로서 무색 투명한 색을 띤 chelating 용액을 준비하였다. 다음으로 0.04 mol의 cerium nitrate(Ce(NO₃)₃ · 6H₂O)를 별도의

용매를 사용한 용해과정 없이 직접 첨가하여 50±5°C의 온도를 계속 유지하면서 무색의 투명한 용액이 될 때까지 30분 동안 용해시켰다. 마지막으로 barium carbonate (BaCO₃) 0.04 mol을 용액에 첨가한 후 80±5°C로 승온시켜 수지상 용액과의 반응을 관찰하였다. 약 5시간이 경과한 후 용액은 어떠한 침전물도 관찰되지 않는 황금색의 투명한 상태로 변화하였으며, 이 때 용액의 pH는 2.7로 측정되었다. 제조된 수지상의 투명한 용액은 건조로에서 12시간 동안 90°C의 온도에서 건조하여 gel 상태로 만든 후, 300°C의 온도에서 4시간동안 연소시켜 검은색의 고분자 전구체를 형성시켰다. 이와 같이 제조된 고분자 전구체를 알루미늄 도가니에 담아 800~1000°C의 온도 범위에서 1~5시간 동안 전기로를 이용하여 공기중에서 열처리하였다. 이와 같은 과정을 따라 합성한 결과 흰색의 균일한 BaCeO₃ 분말을 얻을 수 있었다.

300°C에서 4시간동안 건조로에서 열처리하여 얻어진 고분자 전구체를 열중량 및 시차 열분석기(TG/DTA, SDT-2960 TA instrument)를 이용하여 10°C/min의 속도로 1200°C까지 승온시키며 유기물의 연소 및 분해 그리고 분말 합성과정을 고찰하였다. 열처리 온도에 따른 결정상의 변화는 X-선 회절분석(D/max-2C, Rigaku Denki)을 통해 40 KV, 30 mA로 5°(2θ)/min의 scan speed로 측정하였다(CuKα, Ni filter). 적외선 분광법(FT-IR, Magna-IR 760 spectrometer, Nicolet)을 이용하여 합성된 분말 내의 carbonate 이온의 잔존 여부를 확인하였으며, 주사(JSM-5900LV, JEOL) 및 투과(200CX, JEOL) 전자현미경을 통해 분말의 입도, 형상 및 결정구조를 분석하였다.

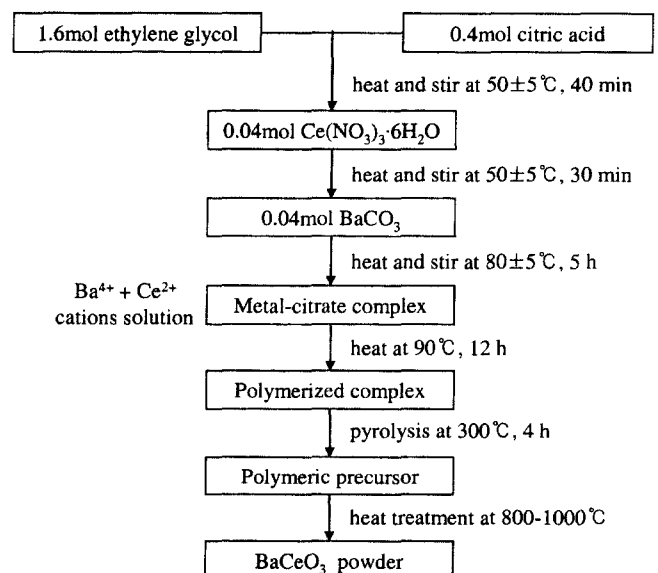


Fig. 1. Flow chart for preparing BaCeO₃ powders by the citrate process.

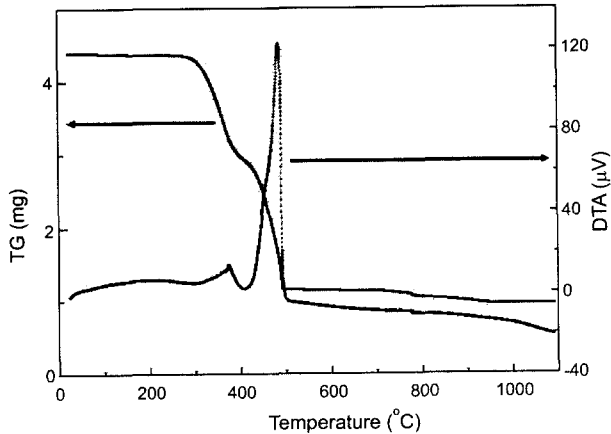


Fig. 2. TG/DTA curves of the polymeric precursor pyrolyzed at 300°C for 4 h.

3. 결과 및 고찰

Citrate 공정을 통한 합성 과정을 Fig. 1에 모식적으로 나타내었다. 우선, 각 금속 이온들이 citric acid와 함께 고분자 조직구조를 형성하고, 이는 에스테르화 반응을 거쳐 고분자 중합체를 형성하면서 금속 이온들은 조직 구조에 단단히 포획된다.¹³⁾ 이를 연소시켜 유기물을 분해하는 과정을 통해 고분자 전구체가 형성되며, 마지막으로 열처리 과정을 통해 모든 유기원소들의 분해와 함께 금속 이온은 각각 BaO, BaCO₃, CeO₂의 중간상을 거쳐 BaCeO₃의 페로브스카이트 결정상을 형성하게 된다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 300°C에서 4시간동안 건조로에서 열처리한 고분자 전구체의 DTA 분석 결과 360°C 부근에서 약한 발열 피크를, 485°C 부근에서 강한 발열 피크를 관찰할 수 있다. 이는 TG 곡선에서 보여지는 300°C에서 시작되어 500°C까지 계속되는 큰 무게감량의 온도와의 일치하는데, 이는 금속 이온과 결합하고 있던 유기물, 즉 citric acid와 ethylen glycol의 탈수화와 분해, 산화에 기인되는 것으로 추정된다. 700°C에서 시작되는 TG 곡선의 미약한 무게 감량은 잔존하는 미량의 carbonate 성분의 분해 및 산화의 과정이며, 유기물이 모두 분해된 후에 나타나는 DTA 곡선의 연속적인 약한 흡열 반응은 BaCO₃, CeO₂와 함께 BaCeO₃ 결정상의 생성이 시작되는 지점으로 추측된다.

Figs. 3과 4는 온도와 유지 시간에 따른 하소된 분말의 X-선 회절분석 결과를 보여준다. 열처리 시간을 4시간으로 고정시키고 800-1000°C 범위에서 합성된 분말은 850°C 이하에서는 CeO₂와 BaCO₃ 그리고 BaO의 결정상이 BaCeO₃ 페로브스카이트 결정상과 함께 나타났다. Citric acid와 결합되어 완전한 Metal-chelating 상태를 이루고 있던 금속 이온들은 고분자 전구체 상태에서는 어떠한 결정상도 나타내지 않으며, 300°C 이상의 온도에서 열처리

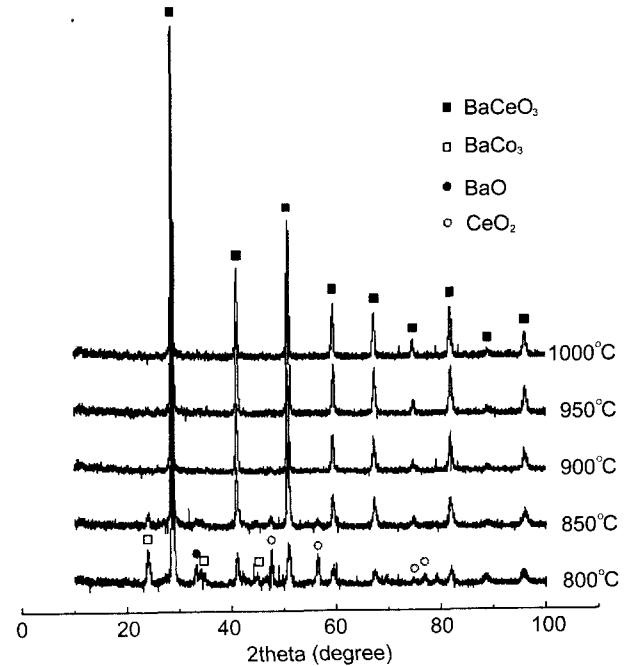


Fig. 3. XRD patterns of the powder calcined at various temperatures.

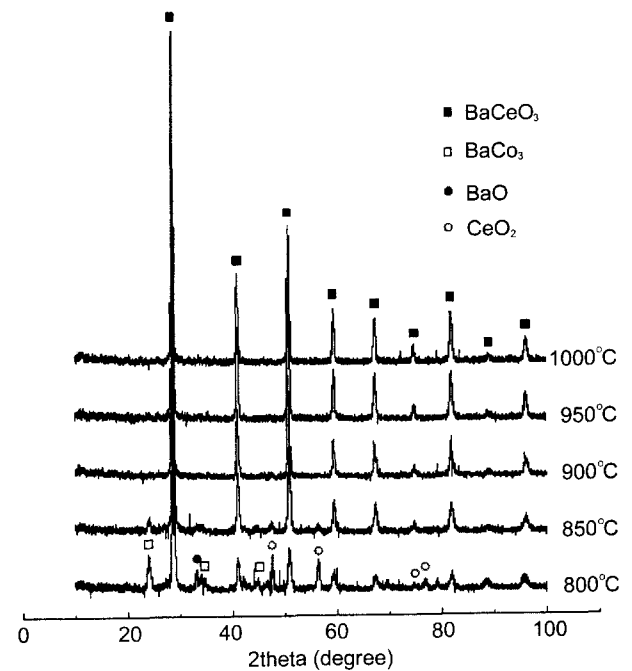


Fig. 4. XRD patterns of powders calcined at 900°C as a function of soaking duration.

됨으로써 금속 이온의 산화가 시작되어 CeO₂, BaCO₃ 및 BaO가 생성되기 시작하며, 이는 거의 모든 유기원소들이 분해되는 약 600°C의 온도에서부터 BaCeO₃의 페로브스카이트 결정상을 생성하기 시작한다. 800°C까지 CeO₂와

BaCO₃ 그리고 BaO의 결정상이 존재하며, 850°C부터 크게 감소하여 900°C에서는 어떠한 다른 상도 존재하지 않는 BaCeO₃ 단일상만을 나타내는 것으로 확인하였다. 여기서 900°C를 완전한 BaCeO₃ 단일상만을 얻을 수 있는 적정 온도로 결정하고, 이 온도에서 유지 시간을 변화시킴으로써 합성에 필요한 최소 시간을 구하고자 하였다(Fig. 4). 1시간의 열처리 후에 얻은 분말은 850°C 이하의 열처

리온도에서 나타난 바와 동일한 CeO₂, BaCO₃, BaO의 결정상이 관찰되었다. 이는 충분치 않은 열처리 시간으로 인하여 산화된 Ce와 Ba 금속이온이 BaCeO₃의 결정상으로 완전히 합성되지 않은 결과를 나타내는 것이며, 열처리 시간을 증가시킴에 따라 점차 감소하여 3시간의 열처리 후 얻은 분말에서는 매우 약한 회절 피크로 나타나고, 4시간 동안 열처리한 분말에서는 BaCeO₃ 페로브스카이

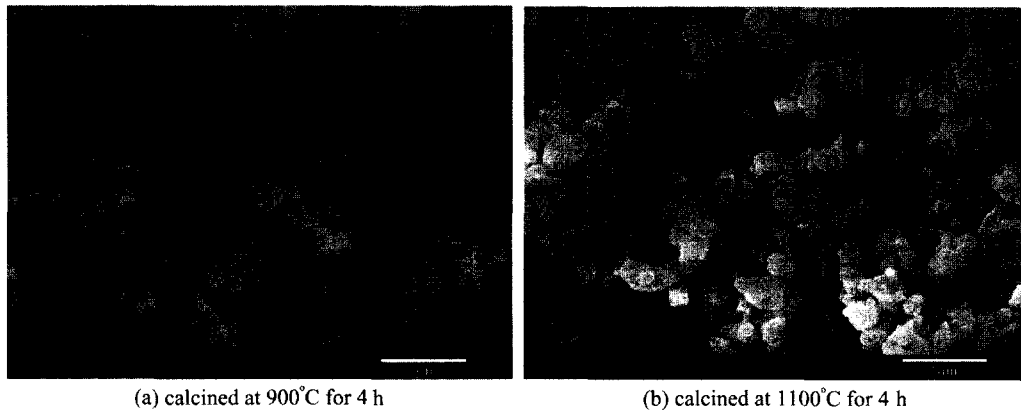


Fig. 5. SEM micrographs of BaCeO₃ powders prepared by the citrate process.

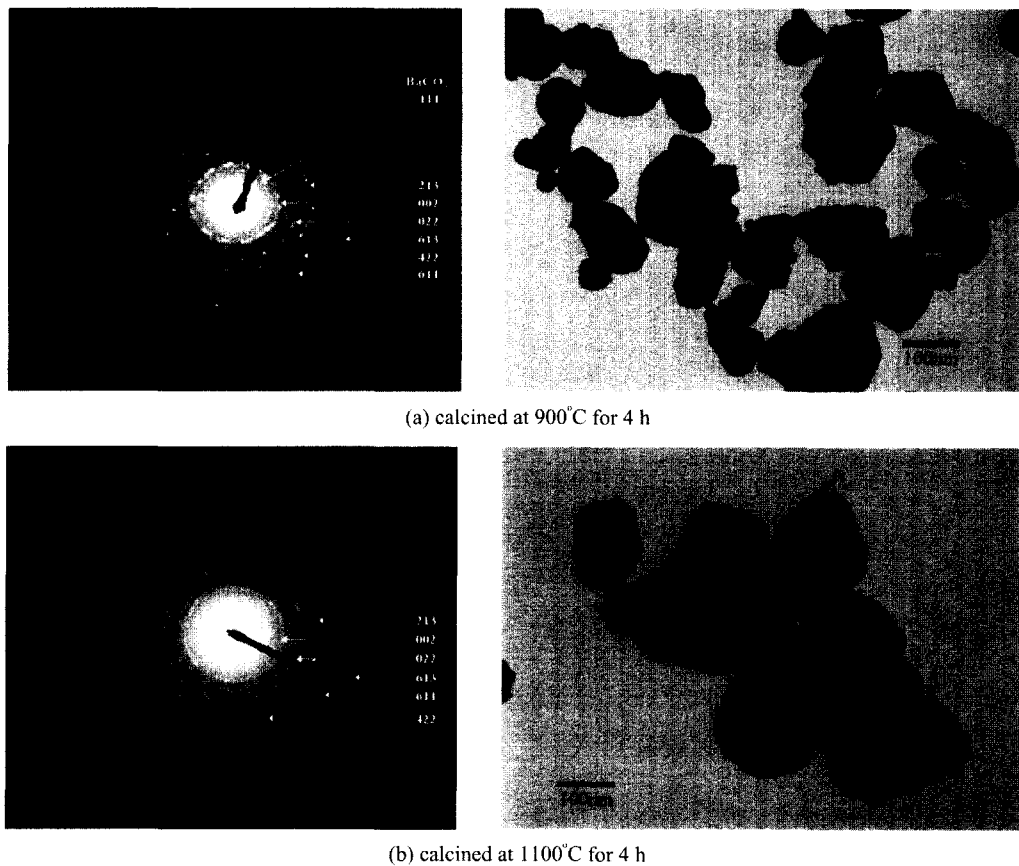


Fig. 6. TEM diffraction patterns and micrographs of the BaCeO₃ powders prepared by the citrate process.

트 단일 결정상만이 X선 회절을 통해 관찰되었다. 900°C에서 4시간 동안 열처리된 BaCeO₃ 분말은 주사전자현미경 측정 결과 100 nm 정도의 균일한 크기로 분포되었음을 확인할 수 있었다(Fig. 5(a)). 이러한 결과는 1200°C 이상의 고온에서 장시간의 반복된 열처리 과정을 통해 합성되어 수~수십 μm 크기의 불규칙한 입도 분포를 보이는 고상 반응법을 이용한 분말에 비해 합성 조건 및 분말의 입도와 형상 분포에 있어서 현저한 차이를 보이며,⁵⁾ 이는 결과적으로 보다 낮은 온도에서 치밀하고 균일한 양질의 소결체 제조를 가능케 할 수 있을 것으로 기대된다.

X-선 회절 분석으로는 확인이 불가능한, 극히 미량의 잔존하는 카보네이트 이온(CO_3^{2-})은 투과전자현미경의 전자회절 분석 및 적외선 분광 광도의 측정을 통해 확인하였다. Fig. 6(a)에 나타난 투과전자현미경을 통해 얻은 분말의 전자회절 분석 결과에서 BaCeO₃가 아닌 다른 회절점이 검출되었는데, 링 패턴을 통해 나타나는 격자 회절점을 이용하여 면간 거리를 산출하여 분석한 결과, 합성된 BaCeO₃는 사방정 구조를 가지는 잘 발달된 결정체라는 점과 함께 미세한 양의 BaCO₃ 성분이 BaCeO₃ 결정상과 함께 존재한다는 사실이 입증되었다. 한편, 적외선 분광 분석 결과, 합성된 BaCeO₃ 분말에서 발견되지 않았던 카보네이트 이온이 검출되었는데, 이는 900°C 이상 온도에서의 열처리 과정을 통해 유기 원소들을 분해시켰기 때문에 CH기와 OH기 그리고 carboxylate 등에 의한 흡수 밴드는 관찰되지 않았으나, Fig. 7에 나타난 바와 같이 1430 cm^{-1} 과 860 cm^{-1} 지점에서 CO_3^{2-} 가 검출되었다.^{14,15)}

이에 따라, 잔존하는 CO_3^{2-} 의 완전한 분해가 이루어지

는 조건을 규명하고자 분말의 열처리 시간과 온도를 변화시켜 보았으며, 초기 온도 900°C에서 열처리 시간을 7시간으로 증가시킨 결과 별다른 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 4시간의 동일한 조건에서 온도를 50°C씩 증가시키며 적외선 흡수 스펙트럼의 결과를 관찰하였다(Fig. 7). 1000°C의 온도까지 1430 cm^{-1} 과 860 cm^{-1} 지점에서 CO_3^{2-} 흡수 밴드가 검출되었으며, 1050°C에서부터 흡수 밴드는 크게 감소하기 시작하여 1100°C에서는 모든 CO_3^{2-} 성분이 완전히 분해되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 투과전자현미경의 전자회절 분석 결과에서도 역시 어떠한 다른 결정상도 포함되지 않은 사방정 구조의 BaCeO₃ 단일상만이 존재함을 확인하였다(Fig. 6(b)). 전자현미경(주사 및 투과)을 통해 분말의 형상을 관찰한 결과(Figs. 5(b)와 6(b)), 입자는 900°C에서 합성된 100 nm 크기 분포에서 약 두 배 가량의 크기로 성장된 200 nm 이상의 평균 크기로 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.

4. 결 론

Pechini법을 기초로 한 citrate 공정을 이용하여 900°C의 낮은 온도에서 페로브스카이트 구조를 가지며 약 100 nm의 균일한 크기와 형상을 가진 BaCeO₃ 결정 분말을 합성하였다. 적외선 분광 분석과 전자현미경 분석 결과, 잔존하는 미량의 CO_3^{2-} 성분은 결정상이 이루어진 온도보다 200°C 높은 1100°C의 온도에서 완전히 분해됨을 확인하였으며, 이 때의 분말의 입도는 2-3배 가량 증가하였으나 형상은 크게 변화하지 않고 균일한 크기로 분포되어 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. W. Munch, K. D. Kreuer, G. Seifert and J. Maier, "Proton Diffusion in Perovskites: Comparison between BaCeO₃, BaZrO₃, SrTiO₃ and CaTiO₃ Using Quantum Molecular Dynamics," *Solid State Ionics*, **136-137** 183-89 (2000).
2. K. Kunstler, H. J. Lang, A. Maiwald and G. Tomandl, "Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of In-doped BaCeO₃," *Solid State Ionics*, **107** 221-29 (1998).
3. T. Norby, "Solid-state Protonic Conductors: Principles, Properties, Progress and Prospects," *Solid State Ionics*, **125** 1-11 (1999).
4. K. Joo, J. Paitz, D. Klimm, P. Reiche, K. H. Auh and W. Schroder, "Growth of Barium Cerate Crystals from BaCl₂ Solution," *Cryst. Res. Technol.*, **35** [4] 493-99 (2000).
5. K. S. Knight and N. Bonanos, "The Crystal Structures of Some Doped and Undoped Alkaline Earth Cerate Perovskites," *Mater. Res. Bull.*, **30** [3] 347-55 (1995).
6. K. Ouchetto, F. Archaimbault, A. Pineau and J. Choisnet, "Chemical and Structural Characterization of a New Barium Ceroplatinate: Ba₂CePtO₆ a Double Perovskite Mixed Oxide,"

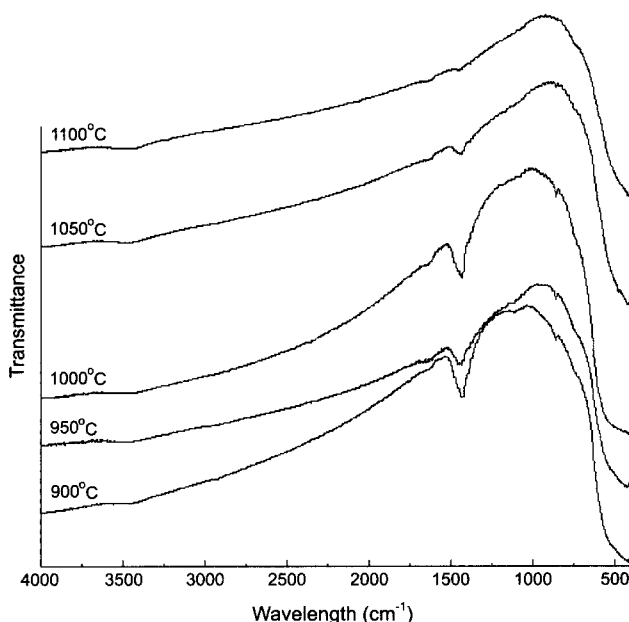


Fig. 7. Infrared spectra of the powders calcined at various temperatures for 4 h.

- J. Mater. Sci. Lett.*, **10** 1277-79 (1991).
7. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25** 1169-83 (1990).
 8. M. Arina, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima and M. Yoshimura, "Polymerized Complex Route to Barium Titanate Powders Using Barium-Titanium Mixed-Metal Citric Acid Complex," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2847-56 (1996).
 9. M. P. Pechini, United States Patent, 3,330,676, July (1967).
 10. V. Agarwal and M. Liu, "Colloidal Processing of BaCeO₃-based Electrolyte Films," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [10] 3239-44 (1996).
 11. V. Agarwal and M. Liu, "Preparation of Barium Cerate-based Thin Films Using a Modified Pechini Process," *J. Mater. Sci.*, **32** 619-25 (1997).
 12. C. P. Udawatte, M. Kakihana and M. Yoshimura, "Low Temperature Synthesis of Pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x}) SnO₃ Solid Solution by the Polymerized Complex Method," *Solid State Ionics*, **128** 217-26 (2000).
 13. P. Duran, C. Moure, M. Villegas, J. Tartaj, A. C. Caballero and J. F. Fernandez, "Low-temperature Synthesis of Bismuth Titanate Niobate (Bi₇Ti₄NbO₂₁) Nanoparticles from a Metal-organic Polymeric Precursor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1029-32 (2000).
 14. J. D. Tsay and T. T. Fang, "Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] 1409-15 (1999).
 15. J. D. Tsay, T. T. Fang, T. A. Gubiotti and J. Y. Ying, "Evolution of the Formation of Barium Titanate in the Citrate Process: The Effect of the pH and the Molar Ratio of Barium Ion and Citric Acid," *J. Mater. Sci.*, **33** 3721-27 (1998).