

SrCO₃와 TiO₂를 사용한 SrTiO₃의 合成反應에 관한 研究

李 鍾 根 · 李 秉 夏

漢陽大學校

(1982年 12月 10日 接受)

Synthesis of SrTiO₃ from the Mixtures of SrCO₃ and TiO₂

Chong-keun Lee and Byung-Ha Lee

Hanyang University

(Received Dec. 10, 1982)

ABSTRACT

The formation of strontium titanate from several molar SrCO₃ and TiO₂ mixtures was studied in air and CO₂ gas. Mixtures of SrCO₃ and TiO₂ were heated in air at 400–1600°C. DTA-TG was used to obtain thermal histories of samples heated in air and CO₂ gas.

X-ray diffraction analysis was used to determine both the phase composition and the amounts of each phase present.

The phase relationship of various compounds SrTiO₃, Sr₂TiO₄, Sr₂Ti₃O₇ and Sr₄Ti₃O₁₀ formed by the sintering in each composition was shown by the calibration curves. High temperature X-ray analysis was used to determine both the formation process and deformation process of each products.

Small amount of SrTiO₃ is formed first at the surface of contact SrTiO₃, reacts with SrCO₃ to form Sr₂TiO₄. This is affected on the CO₂ pressure.

1. 序 論

技術의 進歩가 요구되는 在來材料의 性能向上이나 New ceramics 材料의 實用化를 위해서는 우수한 性能과 높은 신뢰도를 갖고 再現性있는 材料製造法을 確立하지 않으면 안된다. 이것을 위해서는 粉體의 成形法, 燒成法, 等도 重要하지만 材料製造의 出發點인 原料粉末의 特性制御가 무엇보다도 중요하며, 最近 粉體合成法에 관한 研究가 活潑히 되고있다. 이것은 특히 Electro ceramics 原料調製에 重要하다.

本研究는 이것을 確立하는 研究로서 그 model 材料로 SrTiO₃를 택하였다. 이 SrTiO₃는 perovskite 構造를 가진 複酸化合物의 하나로서 1960年 이후부터 各광을 받은^{1,2,3} 高誘電材料이다.

本論文은 化學的인 合成에 의한 SrTiO₃을 여러가지

방법을 사용하여 合成시키기 위하여, 現在 工業的으로 사용하는 SrCO₃와 TiO₂ 粉末로부터 여러종류의 Sr/Ti 混合비에 의한 각종의 티탄酸스트론티-움을 생성하는 固體間反應의 過程을 高溫 X-線을 使用하여 研究하고 동시에 燒成雰囲気에 의한 영향을 조사하였다. 또 粉末 X-線을 使用하여 燒成한 試料로부터 各溫度에 대한 平衡安定相을 確認하였다.

2. 實驗方法

粉末反應體 原料는 添川理化學製特級 SrCO₃(平均粒度는 2~3 μ 의 粒子가 凝集하여 10 μ 程度)와 東邦티타늄製 高純度 Rutile 型 TiO₂(平均粒度 1 μ 程度)를 使用하였다. 여기서 粒度는 比表面積과 電子顯微鏡을 사용하여 測定하였다. 이 原料中 SrCO₃는 空氣中에서 약 900°C 以上으로 加熱하면 分解하여 SrO 로된다. 그러

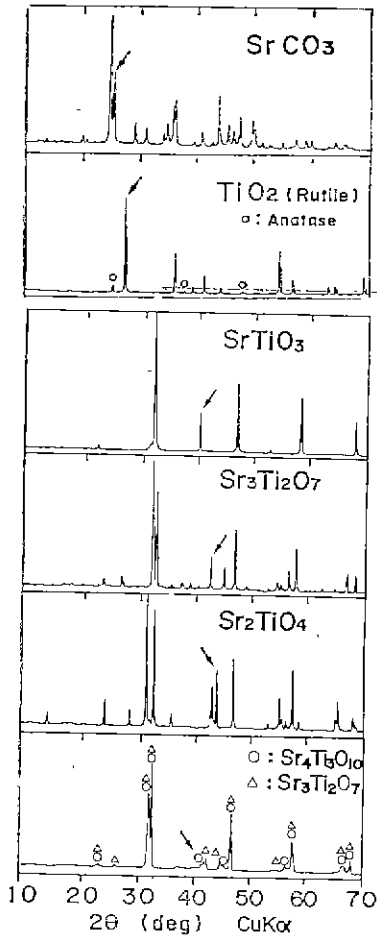


Fig. 1. Powder X-ray Diffraction Profiles of Starting Materials (arrow means peaks used for high temp. XRD)

나 SrO는 吸濕, 吸炭酸作用이 현저히 강하여 空氣中에서 安定하게 存在하지 않는다.

各各의 試料는 水分等을 吸收하고 있어 400°C에서 燒成하여 燒成減量을 求하였다. 反應體와 生成 複酸化物의 X線回折圖를 Fig. 1에 圖示하였다. SrCO₃와 TiO₂를 여러가지 mole比로 精碎 한후 methyl alcohol을 넣어서 잘 粉碎混合 하였다. 이것을 1 ton/cm²의 壓力으로 두께 2~3mm 直徑 20 mm의 pellet를 成形하였다. 反應體의 熱處理는 縱形의 Keramax 管狀爐를 使用하여 400~1600°C에서 各各 20時間씩 燒成하였다. 시편은 白金용기에 넣어 가열하였으며 냉각은 爐中心으로부터 급히 Air Quenching 하였다. 각각의 燒成한 試料는 Philips 社製粉末 X線回折計를 使用하여 分析

하였다. 反應過程의 追跡은 主로 高溫 X線回折計를 使用하여 微量의 反應體 粉末을 Pt-Rh 發熱板의 表面에 直接塗布하고, 이것을 一定한 昇溫速度(5°C/min)로 加熱하면서 反應體와 反應生成物의 各特徵回折線을 포함하는 적당한 角度範圍를 往復走査하여 高溫 X線回折圖形을 作成하였다.

熱分析(DTA·TG)은 理學電機製 高溫型을 使用하여 昇·降溫速度 10°C/min, 昇溫·降溫過程의 感度 ±25μV, TG 感度 10mg으로 行하였다. 雰囲気는 空氣中과 炭酸가스중에서 行하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 混合試料의 熱分析

SrCO₃를 空氣中에서 DTA-TG 測定의 結果를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 580°C 부근에서의 發熱 peak는 SrCO₃의 結晶化에 關係하는 peak이며, 약 750°C부터 SrCO₃의 熱分解에 의한 吸熱 peak가 始作된다. 그 結果 TG에서도 重量減少가 시작된다. 이 熱分解는 約 1000°C에서 完結되어 그 이후는 변화가 없다. 또 約 930°C에서 DTA 曲線상에 SrCO₃의 斜方晶系로부터 六方晶系로 轉移할際의 吸熱反應에 對應하는 吸熱 peak가 存在한다. Fig. 3은 SrCO₃을 炭酸가스 雰圍氣中에서의 昇溫및 降溫할때의 DTA 曲線이다. 여기서도 SrCO₃의 結晶化에 의한 發熱 peak와 轉移에 의한 吸熱 peak는 Fig. 2와 거의 같다. 그러나 SrCO₃의 分解는 CO₂ gas 때문에 空氣中(Fig. 2)에서 보라도 200°C 以上 高溫側으로 이동 되었다. 이는 Fig. 4의 TG 曲線에서 昇溫및 降溫할때의 重量減少 및 重量增加를 보아도 이해할수있다. 等 mole 混合物의 試料에 관해서 空氣雰圍氣와 CO₂ gas 雰圍氣에서의 熱分析結果를 各各 Fig. 5과 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5에서, 약 700°C부터 SrCO₃의 分解에 의한 重量減少가 있으며, DTA 曲線에서는 完만한 吸熱 peak가 存在한다. 여기서도 930°C에서 SrCO₃의 轉移에 의한 peak가 存在한다. 1000°C에서의 發熱 peak는 SrTiO₃의 生成時 SrCO₃의 熱分解와 (1)식의 entalpy의 差에 의한 peak이다. SrCO₃+TiO₂→SrTiO₃+CO₂.....(1) 즉 1000°C에서 SrCO₃의 分解時 反應熱은 46.1 kcal/mol,⁵⁾ 式(1) SrTiO₃의 生成時 反應熱은 15.7 kcal/mol이다. 그러므로 SrTiO₃의 合成時 全反應熱은 -30.4 kcal/mol로서 DTA 曲線상에 發熱 peak로 存在한다. CO₂ gas 雰圍氣中에서의 DTA, TG 曲線(Fig. 6)을 보면 약 600°C에서의 吸熱 peak는 SrCO₃가 結晶化할때 TiO₂의 粒子表面에서 SrTiO₃의 生成에 의한 peak이다. 이때

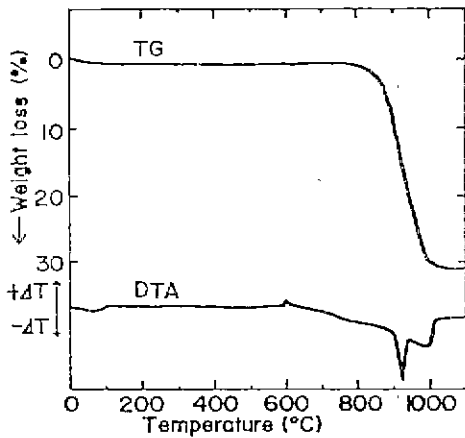


Fig. 2. TG-DTA curves for the thermal decomposition of SrCO₃ in air; 10°C/min.

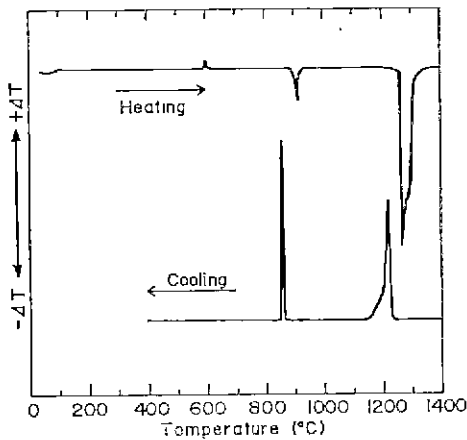


Fig. 3. DTA curves for the thermal decomposition of SrCO₃ in CO₂ gas flow (1atm); (10°C/min)

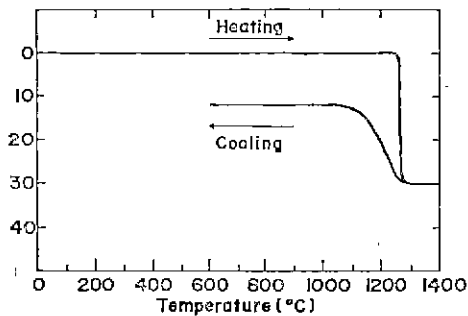


Fig. 4. TG curves for the thermal decomposition of SrCO₃ in CO₂ flow (1atm) 10°C/min

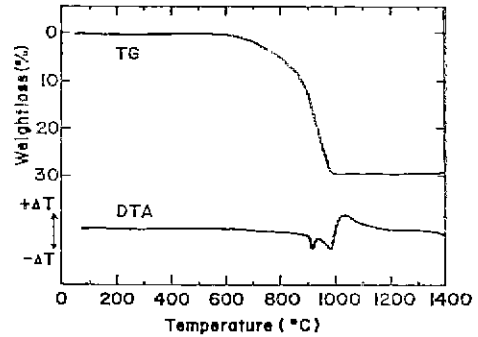


Fig. 5. TG-DTA curves for reaction of SrCO₃ and TiO₂ powder (mol. ratio 1:1) in air; 10°C/min

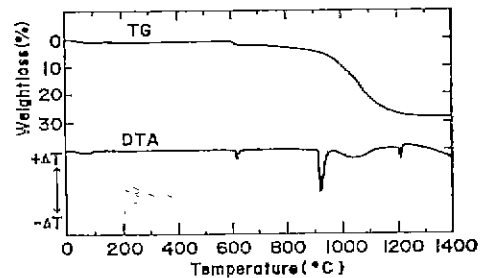


Fig. 6. TG-DTA curves for the reaction of SrCO₃ and TiO₂ powder in CO₂ flow (1atm); 10°C/min

TG 曲線에서도 SrTiO₃가 生成되면서 發生하는 CO₂ gas 에 의한 작은 重量減少를 보이며, 그후도 粒子表面에서 SrTiO₃의 生成反應때문에 완만한 重量減少를 보이다가 SrCO₃의 轉移가 끝나는 950°C 부근에서 SrCO₃와 TiO₂ 間의 SrTiO₃ 生成反應에 의한 큰폭의 吸熱 peak 가 存在한다. 이때 TG 曲線에서도 큰 重量減少를 볼 수 있다. 1215°C의 吸熱 peak 는 남아있던 SrCO₃의 분해에 의한 peak 로서 SrTiO₃의 生成反應은 이附近에서 完結되는 것으로 생각된다. 炭酸 gas 雰囲気中 SrCO₃의 分解는 1200°C 以上에서 일어난다므로(Fig. 3), SrTiO₃는 SrCO₃ 分解전에 生成됨을 알 수 있다. Fig. 7 은 燒成溫度에 의한 SrTiO₃의 反應率의 變化로서 SrTiO₃는 650°C 부근에서 反應이 서서히 시작하고 1050°C 부근에서 急激한 증가를 보이다가 1250°C 에서 反應이 完結되는 것으로 보인다.

3.2 混合物의 加熱變化⁷⁾

SrCO₃와 TiO₂의 여러종류(Sr: T=9:1, 4:1, 2:1, 3:2, 4:3, 1:1, 2:3, 3:7, 1:4, 및 1:9)의 混合比의 粉末混合物를 空氣中 各溫度에서 20時間씩 燒成한後 各化合物의

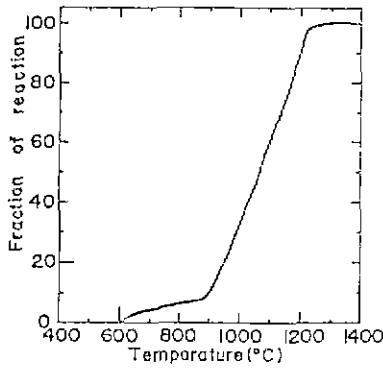


Fig. 7. Change of fraction with temperature (Heating rate: 10°C/min)

生成, 消滅의 狀況을 Fig. 8 에 圖示하였다. Fig. 8의 縱軸의 값은 精密測定한 粉末 X線回折圖形에 對한 各化合物의 特徵回折線의 積分強度이다. Fig. 8로부터 $SrTiO_3$ 의 生成反應은 約 500°C 부터 시작한다. 이는 熱分析結果에 의해 證明된 TiO_2 粒子的 表面에서의 $SrTiO_3$ 生成에 의한 peak 이다. 等 mole 混合物에서는 中間相으로 Sr_2TiO_4 가 800°C 부터 生成하며 最終生成物은 $SrTiO_3$ 이다. $Sr:Ti=2:1$ 에서는 中間相으로 $SrTiO_3$ 가 生成하고 Sr_2TiO_4 는 800°C 부터 生成되어 最終生成物으로 存在한다. $Sr:Ti=4:3$ 에서는 中間相으로 $SrTiO_3$ 와 Sr_2TiO_4 가 生成하며 最終生成物은 $Sr_3Ti_2O_7$ 과 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 이다. $SrCO_3$ 가 많은 混合試料($Sr:Ti=7:3, 3:1, 8:2, 9:1$)에서는 中間相의 生成이 없이 Sr_2TiO_4 만이 生成한다. TiO_2 가 많은 混合試料($Sr:Ti=4:6, 3:7, 2:8, 1:9$)에서는 $SrTiO_3$ 외에 Rutile 이 存在한다.

다음은 混合比 $Sr:Ti=1:1$ 의 混合粉末을 空氣中과 CO_2 gas 中에서 加熱한때의 高溫 X線回折圖形에 의한 各化合物의 生成, 消滅狀況을 Fig. 9에 圖示하였다. Fig. 9의 縱軸은 高溫 X線回折圖形에 의한 各化合物의 特徵回折線의 積分強度로부터 구한값이다. Fig. 9으로부터 다음을 알 수 있다.

i) 空氣中에서는 中間相으로 Fig. 8과 같이 Sr_2TiO_4 가 生成한다. 그러나 CO_2 gas 中에서는 中間相으로 Sr_2TiO_4 와 $Sr_3Ti_2O_7$ 이 生成한다.

ii) CO_2 gas 中에서는 1100°C 까지 Sr_2TiO_4 의 生成이 抑制되지만 空氣中에서는 900°C 까지 그의 生成이 억제된다. 이와같이 CO_2 gas 中에서 Sr_2TiO_4 의 生成이 抑制되는 理由와 $Sr_3Ti_2O_7$ 의 中間相이 生成되는 理由는 다음과 같이 생각할수있다. Sr_2TiO_4 와 $Sr_3Ti_2O_7$ 의 生成機構에 對해서는 1976年 Limar⁴⁾에 의해 보고된

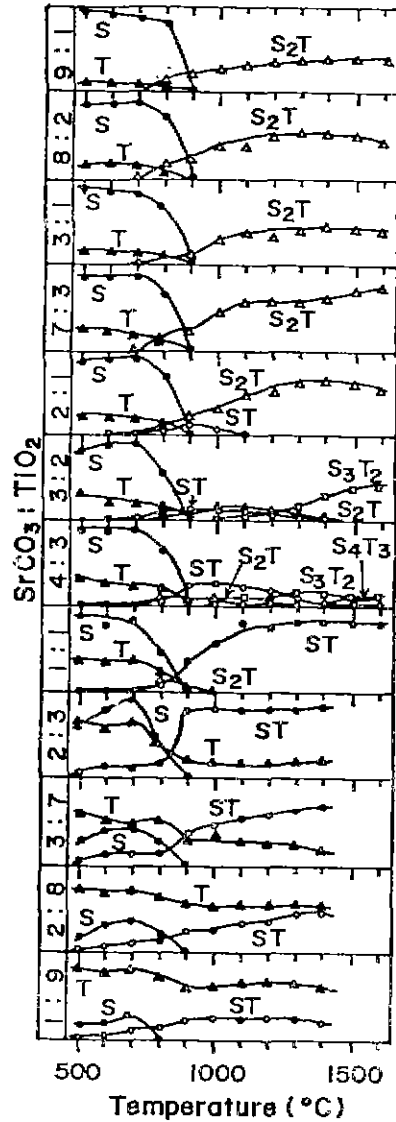
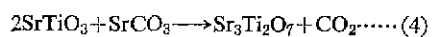
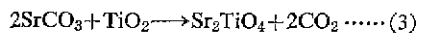
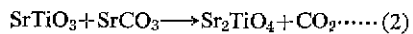


Fig. 8. Reaction in powder mixtures

2), 3) 및 4)식을 經유하여 生成된다.



$SrCO_3$ 熱分解와 式 1), 2) 및 3)의 反應式에 對한 CO_2 gas의 平衡壓과 溫度와의 關係가 Harris⁵⁾에 의해 산출되어졌다(Fig. 10). Fig. 10에서 3)式의 反應에 의하여 Sr_2TiO_4 가 生成한다면, 1 atm의 CO_2 gas 中에서는 680°C 까지 Sr_2TiO_4 의 生成이 抑制되고, 空氣中(CO_2

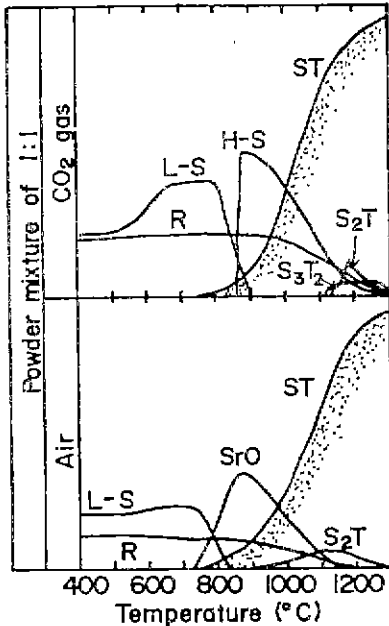


Fig. 9. Reaction of powder mixture followed by high-temperature X-ray analysis.

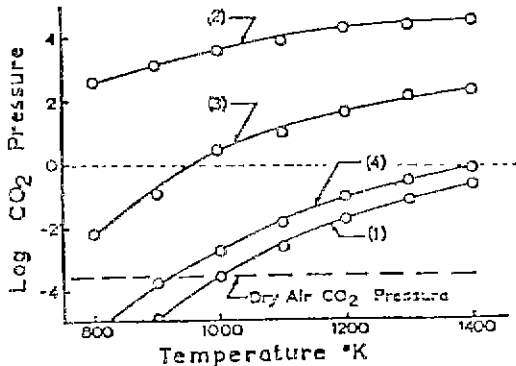


Fig. 10. Calculated equilibrium CO₂ pressures vs. temperature (°K) for reactions 1-4 of SrCO₃ + TiO₂ (1:1 mole ratio).

- 1) SrCO₃ → SrO + CO₂
- 2) SrCO₃ + TiO₂ → SrTiO₃ + CO₂
- 3) 2SrCO₃ + TiO₂ → Sr₂TiO₄ + 2CO₂
- 4) SrCO₃ + SrTiO₃ → Sr₂TiO₄ + CO₂

gas 분壓 : 3×10^{-4} atm)에서는 약 450°C 까지 생성이 억제된다. 한편 2)식 반응에 의하여 Sr₂TiO₄가 생성된다면 1 atm의 CO₂ gas 중에서는 1130°C 까지, 공기 중에서는 약 700°C 까지 그의 생성이 억제된다. 또 1, 2, 3,

4)식의 반응이 SrCO₃의 분해에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 일어나는 것을 알 수 있다. SrTiO₃는 SrCO₃의 분해전에 TiO₂ 입자와 SrCO₃와의 경계면에서 SrCO₃ + TiO₂ → SrTiO₃ + CO₂식에 따라서 SrTiO₃의 반응층을 생성한다. 그러나 혼합이 균일하지 못한 경우 즉 다량의 SrCO₃로 TiO₂ 입자가 싸여져 있는 경우는, TiO₂ 표면에 SrTiO₃의 반응층이 생긴후 SrTiO₃층의 외측에는 Sr₂TiO₄층이 형성되는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 약 1 atm의 CO₂ gas 중에서는 1100°C 까지 Sr₂TiO₄의 생성이 억제되어있고, 공기 중에서는 800°C 까지 억제되어있다(Fig. 9). 따라서 Sr₂TiO₄는 1)식 및 2)식의 과정을 경유하여 생성되는 것을 알 수 있다. 또 Sr:Ti = 3:2에서도, Sr₃Ti₂O₇의 생성전에 SrTiO₃와 Sr₂TiO₄가 생성된 것으로도 알 수 있다.

iii) CO₂ gas 중에서는 SrCO₃의轉移가 일어난다(斜方晶系로부터 六方晶系)

iv) Fig. 9에서의 SrTiO₃ 생성곡선은 TG 부터 구한 Fig. 7의 반응률과 거의 같았다.

4. 結 論

SrCO₃와 TiO₂와의 固相反應의 反應過程과 溫度에 對한 平衡安定相을 研究한 結果는 다음과 같다.

i) SrCO₃와 TiO₂系의 固相反應에서 生成하는 複酸化合物은 SrTiO₃, Sr₂TiO₄, Sr₃Ti₂O₇ 및 Sr₄Ti₃O₁₀이다.

ii) 各化合物은 SrTiO₃를 經유하여 生成하고, 反應過程의 途中에서 SrTiO₃와 SrCO₃의 反應에 의하여 Sr₂TiO₄를 副生成한다. 이 Sr₂TiO₄는 空氣中의 CO₂ gas의 影響을 顯저히 받는다.

iii) SrCO₃가 많은 混合試料에서는 Sr₂TiO₄외에 SrO, Sr(OH)₂, Sr(OH)₂·8H₂O peak가 存在한다.

iv) TiO₂가 많은 混合試料(Sr:Ti = 2:3 ~ 1:9)는 SrTiO₃와 rutile peak가 存在한다.

謝 意

本 研究수행에 많은 도움을 준 東工大 加藤·永谷 研究室에 깊은 감사를 드린다.

References

1. J. F. Schooley and W. R. Hosler "Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃" *Phys. Rev. Lett.* **12**(17) pp 474-5 (1964)
2. H. P. R. Frederikes, W. R. Thurber, and W. R. Hosler "Electronic Transport in Strontium Titanate" *Phys. Rev.* **134**(2A) pp 442-5 (1964)

3. U. Balachandran and N. G. Eror "Electrical Conductivity in Lanthanum Doped Strontium Titanate" *J. El. Soc.* **129**(5) pp 1021-6 (1982)
4. T. F. Limar, I. F. Cherednichenko and N. G. Kisel "Composition of Coprecipitated compounds of Sr and Ti and Their behavior when heated" *Neorg. Mater.* **12**(4) pp 587-591 (1976)
5. N. H. Harris and R. L. Cook, "Solid-State Reactions of $\text{SrCO}_3+\text{TiO}_2$ " *J. Phys. Chem.* **72**(9) pp 3326-28 (1968)
6. Antonio Cocco and Franco Massazza, "X-ray studies of several Strontium Titanates" *Instituti di Chim, Appl.*, **16**(1) 5-11 (1963)
7. Antonio Cocco and Franco Masszza "Microscopic study of the System SrO-TiO_2 " *Ann. Chim (Rome)*, **53** (7) 883-93 (1963)