[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 1 (1997)

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$-MO (M=Ba, Sr, Ca 및 Mg) 계에 있어서 형석구조의 생성

김 신* · 최순목 · 이홍림

*요업기술원 정밀요업과
연세대학교 세라믹공학과

Formation of the Fluorite Structure in the $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$-MO (M=Ba, Sr, Ca and Mg) System

Shin Kim* and Soon Mok Choi and Hong Lim Lee

**Fine ceramics division, Institute of ceramic Technology*
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

초 록 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$-MO(M=Ba, Sr, Ca 및 Mg) 계에서의 형석구조의 생성과 이와 관련된 구조에 관하여 연구하였다. BaO 또는 SrO를 4 mol% 첨가한 조성에서는 결함형석구조 이외에 입방정 perovskite 형 규칙구조인 Ba_2YTaO_6 및 Sr_2YTaO_6와 입방정 Y_2O_3가 관찰되었다. CaO를 첨가한 경우에는 8 mol% 이상을 첨가한 조성에서부터 단사정 Ca_2YTaO_6와 Y_2O_3의 2차상이 나타났다. MgO의 경우에는 12 mol% MgO를 첨가한 조성까지는 형석구조의 단일상을 나타내어 MgO가 형석구조에 고용되는 것을 알 수 있었으며, 16 mol%조성부터는 2차상으로 MgO가 관찰되었다. 그러므로 위의 계에서 형석구조의 생성은 $A_2(B'B'')O_6$의 생성과 첨가된 양이온의 크기에 영향을 받는 것으로 생각된다.

Abstract Formation of fluorite structure and other related crystal structures in the $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$-MO(M=Ba, Sr, Ca and Mg) system has been studied. Ba_2YTaO_6, Sr_2YTaO_6 of cubic perovskite type ordered structure and Y_2O_3 of cubic structure were produced besides the defect fluorite structure when 4 mol% of BaO or SrO was added to $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$. When CaO more than 8 mol% was added to $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$, monoclinic Ca_2YTaO_6 and cubic Y_2O_3 were produced as the second phases besides the main fluorite structure. Single phase of fluorite structure was produced when MgO was added up to 12 mol%, however, MgO appeared as the second phase besides the main fluorite structure when MgO was added more than 16 mol%. Consquently, it is considered that the formation of fluorite structure is related with the formation of the cubic perovskite type ordered structure of $A_2(B'B'')O_6$ as well as the cation radii of the additives.

1. 서 론

결함형석구조는 높은 산소이온 전도성을 나타내어서 고체전해질 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 전해질 재료나 산소센서에 응용이 가능하여 이에 대한 연구가 보고되고 있다[1,2]. Fig. 1에 형석구조를 나타내었는데, 4가의 양이온은 면심입방격자 자리를 차지하고, 산소이온은 4개의 양이온으로 이루어진 8개의 4면체 중심에 존재하므로, 양이온은 8배위, 산소이온은 4배위를 갖으며[3], 이와 같은 형석구조를 나타내는 산화물로는 CeO_2, ThO_2, UO_2 등이 있다. MgO나 CaO와 같은 2가 양이온 산화물이나 Y_2O_3 및 희토류 산화물 등의 3가 양이온 산화물이 고용된 ZrO_2나 HfO_2는 결함형석구조를 갖는 것으로 알려져 있다[4,5]. 2가 및 3가의 양이온이 4가의 양이온 자리에 치환고용된 형석구조에서 전하의 balance를 맞추기 위하여 산소이온자리에 빈자리(공공)가 생성되며[6], 고온에서 이 빈자리를 이용한 산소이온의 전도가 일어난다.

3성분계에서의 형석구조 및 관련구조의 생성에 대해서는 ZrO_2-Y_2O_3-Ta_2O_5계[7,8], ZrO_2-La_2O_3-Nb_2O_5계[9], HfO_2-Er_2O_3-Ta_2O_5계[10] 및 ZrO_2 (HfO_2)-MgO-Nb_2O_5 (Ta_2O_5)계[11]에 대해서 보고가 있다. 한편, 희토류 산화물-알카리토금속 산화물 (MO)-Ta_2O_5 3성분계에 대한 보고는 La_2O_3-SrO-Nb_2O_5계[12]등이 있으나, 형석구조의 생성에 대한 결과는 언급이 없다. 또한, 입방정을 나타내는 Y_2O_3나 희토류 산화물(R_2O_3)을 포함하는 2성분계에서도 형석구조가 생성되는 보고가 있다[13-16]. N. Mizutani 등은 Y_2O_3-TiO_2계에서 형석구조가 Y_2TiO_5를 중심으로 약 1400℃이상에서 생성됨을 확인하였고[13], G. V. Shamrai 등은 Lu_2O_3-TiO_2계에서 Lu_2TiO_5가 형석구조임을 보고하였다[14]. 최근에는 Y. Yokogawa 등이 희토류 산화물과 Ta_2O_5계에서도 $4R_2O_3 \cdot Ta_2O_5$ 조성 ($R_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$)을 중심으로 1700℃이상에서 형석구조가 생성되는 것을 밝힌 연구를 보고하였으며[15,16], S. Kim은 10^{-4}atm 이하의 산소 분압에서 산소 이온 전도가 일어남을 밝혔다. 그러나 $R_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성이 포함된 계의 생성상에 대한 보고는 아직 없다.

이에 이번 연구에서는 형석구조로 알려져 있는 $Y_{0.8}Ta_{0.2}$

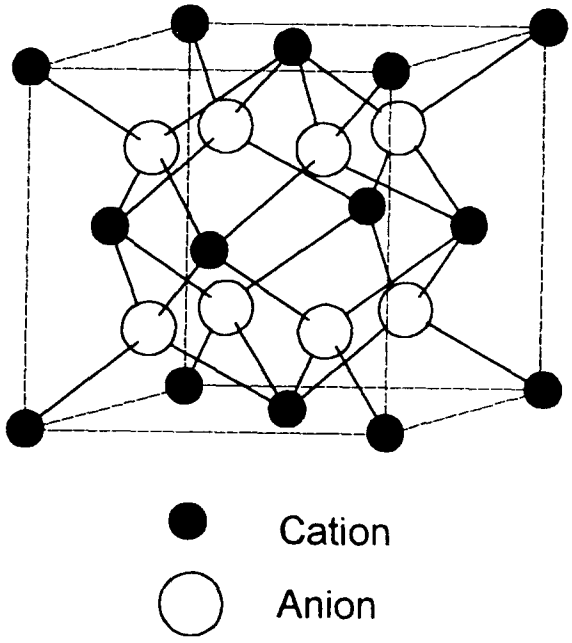

Fig. 1. Fluorite structure

$O_{1.7}$조성에 알카리토금속 산화물인 BaO, SrO, CaO 및 MgO를 첨가하여 형석구조 및 관련생성상을 조사하고, Y_2O_3-MO-Ta_2O_5 3성분계에서의 알카리토금속의 이온크기에 따르는 형석구조의 생성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 Y_2O_3(일본 고순도사, 순도>99.99%), Ta_2O_5(Aldrich사, 순도>99.0%), $BaCO_3$ (일본 고순도사, 순도>99.9%), $SrCO_3$ (일본 고순도사, 순도>99.9%), $CaCO_3$(일본 고순도사, 순도>99.9%) 그리고 MgO (일본 고순도사, 순도>99.9%) 분말을 사용하였다.

먼저 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 조성을 제조하기 위하여 Y_2O_3와 Ta_2O_5 분말을 mol비로 4:1이 되도록 혼합을 하였다. 혼합은 알루미나 유발을 사용하였으며, 에틸알콜 중에서 습식혼합과 건식혼합을 반복하여 2시간 동안 하였다. 혼합된 분말을 금형을 이용하여 성형한 후 1350℃에서 24시간 열처리하였다. 열처리된 성형체를 다시 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고, MgO, $CaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $BaCO_3$ 분말을 각각 첨가하여 습식과 건식 혼합과정을 거친 후, 다시 성형하여 1350℃에서의 열처리를 하고, 분쇄 및 예비 성형을 거쳐 20000 psi의 압력에서 정수압 성형하여, 공기 중에서 1650℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 열처리할 때의 승온속도 및 냉각속도는 10℃/min 을 유지하였다. 첨가량은 MgO는 4, 8, 12, 16 및 20 mol% 를 첨가하였고, 그외의 조성은 CaO가 4, 8, 12 mol%, SrO와 BaO가 각각 4, 8 mol% 가 되도록 탄산염 형태로 첨가하였다. 이와는 별도로 위와 같은 조성이 되도록 Y_2O_3, Ta_2O_5, MgO, $CaCO_3$, $SrCO_3$ 및 $BaCO_3$분말을 혼합하여 1350℃에서 열처리한 후 분쇄하고 다시 성형 및 1650℃에서 가열하여 생성상이 위의 방법과 동일함을 X선 회절분석을 통하여 확인하였다.

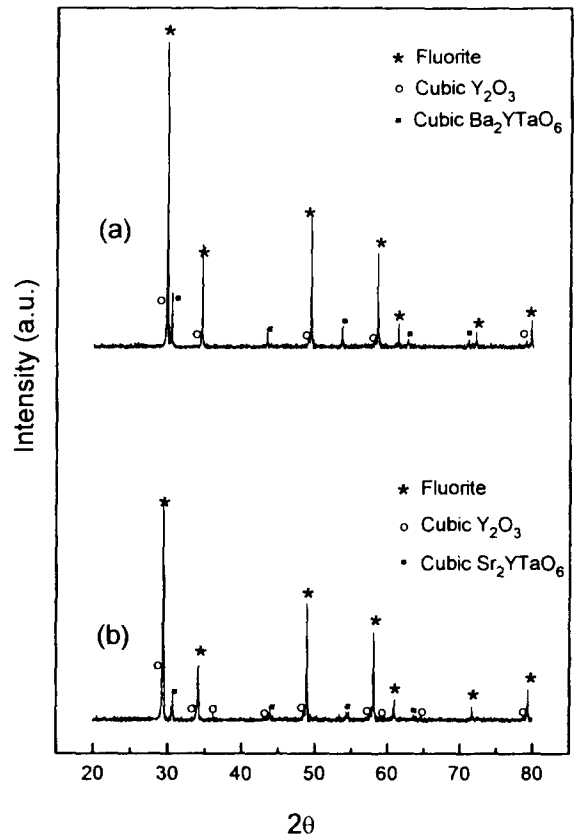

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ doped with (a) 4 mol% BaO, (b) 4 mol% SrO.

생성상의 분석은 X선 회절분석 장치(필립스사, 40kV, 30mA)를 이용하여 2θ=20-80 범위에서 8 degree/min의 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 BaO 및 SrO를 각각 4 mol%를 첨가하여 1650℃에서 5시간 동안 열처리한 조성의 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. BaO와 SrO를 4 mol% 씩 첨가한 조성에서는 형석구조의 X선 회절 pattern 이외에 2차상의 X선 pattern이 관찰되었다. BaO를 첨가한 조성에서 관찰된 2차상의 X선 회절 pattern은 입방정 Ba_2YTaO_6 인 것으로 확인되었다[17]. 입방정 Ba_2YTaO_6 는 Ba_2YNbO_6 와 함께 Y_2O_3-Ta_2O_5 (Nb_2O_5)-BaO 3성분계에서 나타나는 페로브스카이트형 규칙구조($(NH_4)_3FeF_6$구조)로 알려져 있으며, 일반적인 페로브스카이트 구조인 ABO_3에서 B 이온 자리가 2종류로 되어 있어서, $A_2(B'B'')O_6$ (A는 2가 양이온, B′와 B″은 각각 3가 및 5가 양이온)로 나타낼 수 있다[18,19]. Ba_2YTaO_6가 생성된 결과로부터 이 연구의 열처리 온도인 1650℃에서 BaO는 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 대한 고용량이 매우 적거나 고용이 되지 않은 것으로 생각되며, 형석구조에 고용되지 않은 BaO는 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조와 반응하여 입방정 Ba_2YTaO_6를 생성시킨 것으로

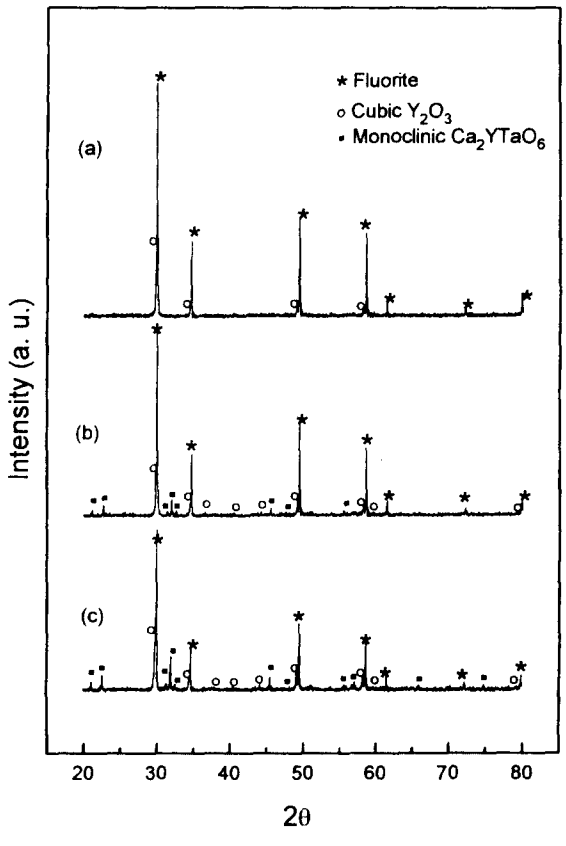

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ doped with (a) 4 mol%, (b) 8 mol% and (c) 20 mol% CaO.

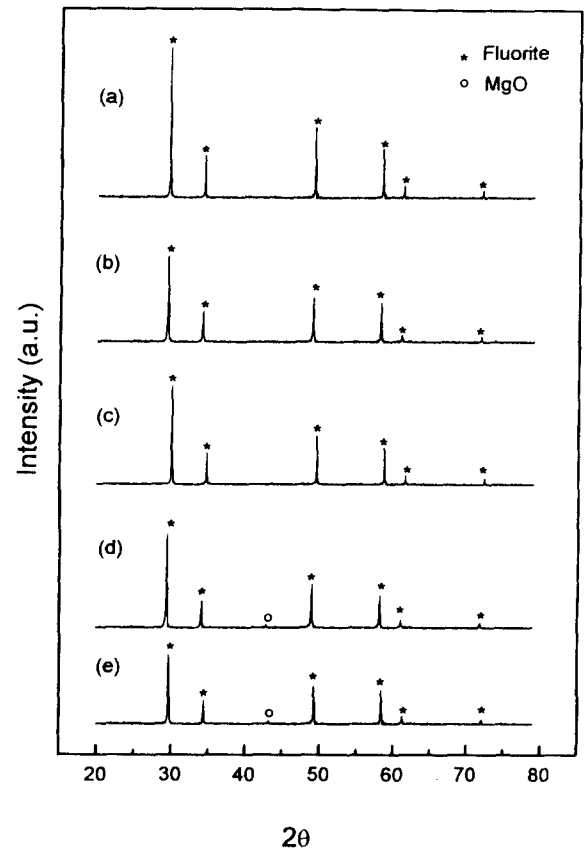

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ doped with (a) 4 mol%, (b) 8 mol%, (c) 12 mol%, (d) 16 mol% and (e) 20 mol% MgO.

생각된다. 또한 입방정 Y_2O_3가 관찰된 것은 Ba_2YTaO_6의 생성에 따라 형석구조가 Y_2O_3-Ta_2O_5계에서 형석구조와 Y_2O_3의 2상 영역으로 조성이 변화되었기 때문으로 생각되며, 이때 생성된 형석구조는 한계고용의 조성을 가질 것으로 생각된다. Y.Yokogawa[16]는 Y_2O_3-Ta_2O_5 계의 80 mol% Y_2O_3 조성($Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$) 부근에서 형석구조와 2상 영역 (형석구조와 Y_2O_3)의 상 경계가 존재하는 것으로 보고하였다. 또한 SrO를 첨가한 조성에서도 형석구조와 2차상이 관찰되었는데, 관찰된 2차상의 회절 pattern이 입방정 Ba_2YTaO_6 및 입방정 Sr_2LaNbO_6[10]와 유사한 것으로 부터 입방정 Sr_2YTaO_6인 것으로 생각되며, 이 조성에서도 입방정 Y_2O_3가 관찰되었다.

이와 같이 BaO와 SrO가 형석구조에 고용되지 않고 $A_2(B'B'')O_6$ 구조를 생성하는 것은 형석구조를 이루고 있는 Y^{3+} 이온 (0.1019nm[20], 8배위, 이하 동일)이나 Ta^{5+} 이온(0.074nm)보다 첨가된 Ba^{2+} 이온(0.142nm)이나 Sr^{2+} 이온(0.126nm)이 상대적으로 크기 때문으로 생각된다. BaO-ZrO_2 계 및 SrO-ZrO_2 계에서도 형석구조의 생성은 2200℃ 이상에서만 관찰할 수 있으며, 약 5mol% 이하의 BaO와 SrO가 ZrO_2에 고용되는 것으로 보고되고 있다[21,22].

Fig.3에 CaO를 4, 8, 12 mol% 첨가한 조성의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. CaO를 8 및 12 mol% 첨가한 조성에서는 단사정 Ca_2YTaO_6와 Y_2O_3의 2차상이 나타났다[19]. 그러나, 4 mol%를 첨가한 조성에서는 형석구조 이외에 Y_2O_3만이 2차상으로 관찰되었으며, BaO나 SrO를 4 mol%를 첨가한 조성과는 달리 Ca_2YTaO_6는 관찰되지 않았다. 단사정 Ca_2YTaO_6가 관찰되지 않은 결과로 부터 첨가한 4 mol% CaO중에서 많은 량이 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 고용되는 것으로 생각되며, 이는 Ca^{2+} 이온 (0.112nm)이 Ba 이온이나 Sr이온보다는 상대적으로 작으며, Y이온과 크기가 비슷한 것에 기인한 것으로 생각된다.

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$형석구조에 MgO를 20 mol%까지 첨가하여 1650℃에서 5시간 열처리한 조성의 X선 회절분석 결과를 Fig.4에 나타내었다. 4, 8, 12 mol% MgO를 첨가한 조성은 형석구조의 X선 pattern 이외에 2차상의 X선 pattern은 관찰되지 않았다. 이 결과로부터 MgO는 알카리토금속 산화물 중에서는 가장 많은 량이 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 고용되는 것을 알 수 있으며, 고용방식은 MgO, CaO 및 희토류 산화물이 ZrO_2에 고용되는 방식과 같은 치환고용으로 생각된다. 그러나 16 mol% 이상의 MgO를 첨가한 조성에서는 $2\theta=43°$ 부근에서 2차상의 X선 pattern이 관찰되었으며, 이러한 현상은 MgO의 첨가량이 20 mol%인 조성에서 뚜렷이 나타나는 것을 알 수 있었다. 관찰된 X선 peak

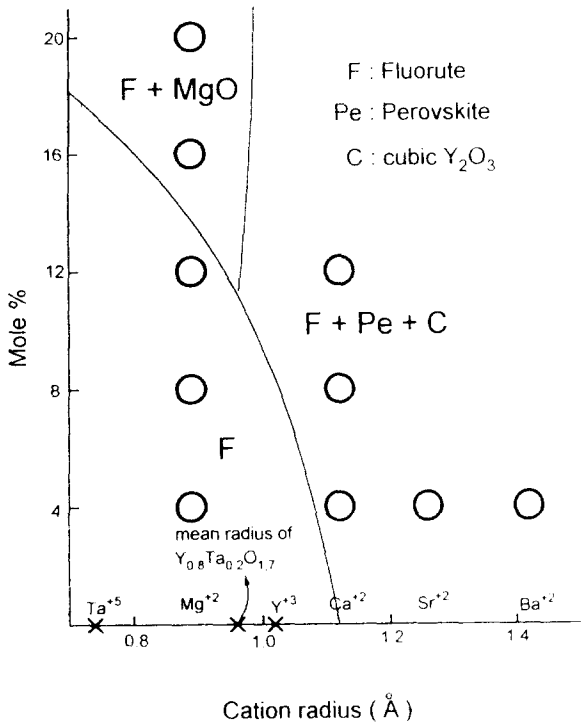

Fig. 5. Phase relations at 1650℃ in the system of $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$-MO.

의 위치가 입방정 MgO의 X선 회절 peak 중에서 가장 높은 강도 값($I/I_0=100$)을 나타내는 (200)면의 peak의 위치($2\theta=42.9°$,[25])와 일치하는 것으로부터 생성된 2차상은 MgO라고 생각된다. 이와 같은 결과는 MgO-ZrO_2 계에서 MgO의 첨가량이 많아지면, 형석구조인 입방정 ZrO_2와 고용범위를 넘어서 형석구조와 MgO의 2상 영역이 되는 보고와 유사하다[26]. 또한 BaO, SrO, CaO를 첨가하는 경우에 생성되는 2차상이 페로브스카이트형 규칙구조와 입방정 Y_2O_3이었으나, MgO가 생성된 것은 흥미로운 결과이다. 이는 MgO의 경우에는 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 고용이 되고, $Mg_2(YTa)O_6$의 페로브스카이트형 규칙구조를 생성시키지 않기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 페로브스카이트형 규칙구조가 생성되지 않고 MgO의 고용이 일어나므로 형석구조의 조성이 BaO나 SrO를 첨가한 경우에 일어나는 조성변화를 일으키지 않고 초기의 Y/Ta비를 유지함으로 입방정 Y_2O_3가 생성되지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 1650℃에서 알카리토금속 산화물의 첨가량과 금속이온의 이온크기에 따르는 형석구조 및 관련구조의 생성관계를 나타내었다. $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조를 이루는 양이온의 평균크기와 Y 이온의 크기를 함께 나타내었는데, 이들 크기보다 훨씬 더 작은 Mg의 경우에는 형석구조를 이루는 첨가량이 다른 이온에 비해 매우 적은 것을 알 수 있었고, Y 이온과 비슷한 크기의 Ca의 경우에는 1 mol% 미만이 고용되며, Sr이나 Ba의 경우에는 고용이 거의 이루어지지 않는 결과를 보인다.

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조-알카리토금속 산화물 계의 결과와는 다르게 여러 종류의 2가 혹은 3가 양이온 산화물을 구조 내에 고용시키는 것으로 알려진 ZrO_2 계는 Zr^{+4} 이온(0.084nm) 보다 조금 더 큰 이온 크기를 갖는 Mg^{+2}(0.089nm) 이온과 Sc^{+3}(0.087nm) 이온 및 Zr 이온 보다 큰 Ca^{+2} 이온(0.112nm)이나 Y^{+3} 이온(0.1019nm) 까지도 많은 양을 고용시켜서 입방정 형석구조를 이룬다. T. Etsell 등[4]에 의하면, Sc_2O_3-ZrO_2 계에서는 16~33 mol%의 Sc_2O_3를 첨가한 조성에서, MgO-ZrO_2 계에서는 10~30mol%의 MgO 조성에서 입방정 형석구조를 이루며, CaO-ZrO_2 계와 Y_2O_3-ZrO_2 계에서는 각각 10~20 mol%의 CaO 및 9~55 mol%의 Y_2O_3 조성에서 형석구조를 이룬다. 이와 같이 ZrO_2 계에서는 Zr 이온의 크기가 작기 때문에 보다 큰 양이온을 고용시켜서 입방정구조를 이루는 데 대하여, $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조는 구조를 이루는 양이온이 크기 때문에 더욱 큰 양이온보다는 작은 양이온의 고용이 쉽게 이루어진 것으로 생각되며, MgO 첨가의 경우에는 상대적으로 많은 양이 고용되는 결과가 이와 같은 제안을 뒷받침 해 주고 있다. 이상의 결과로부터 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조-알카리토금속 산화물 계에서 생성되는 형석구조는 $A_2(B'B'')O_6$ 구조의 생성과 알카리토 금속 이온의 크기에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

$Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조에 BaO, SrO, CaO 및 MgO를 첨가한 조성을 1650℃에서 5시간 열처리하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

(1) BaO 및 SrO를 첨가한 조성에서는 형석구조의 이외에 입방정 페로브스카이트형 규칙구조인 Ba_2YTaO_6 및 Sr_2YTaO_6와 입방정 Y_2O_3가 관찰되었다. 이는 Ba와 Sr이온이 매우 큰 크기 때문에 $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조와 반응하여 Ba_2YTaO_6를 생성시키고, 이로 인한 형석 구조의 조성변화에 따라 입방정 Y_2O_3가 생성된 것으로 생각된다.

(2) CaO를 첨가한 경우, CaO를 8, 12 mol% 첨가한 조성에서는 단사정 Ca_2YTaO_6와 Y_2O_3의 2차상이 나타났다. 4 mol% 첨가한 조성에서는 형석구조 이외에 Y_2O_3만이 2차상으로 관찰되었다.

(3) MgO를 20 mol%까지 첨가한 경우, 12 mol% MgO 조성까지는 형석구조 이외에 2차상은 관찰되지 않았고, 16 mol% 조성부터는 MgO가 관찰되었다. 이는 MgO의 경우에는 페로브스카이트형 규칙구조가 생성되지 않고, 또한 형석구조의 조성이 초기의 Y/Ta비를 유지하기 때문인 것으로 생각된다.

(4) $Y_{0.8}Ta_{0.2}O_{1.7}$ 형석구조-알카리토금속 산화물 계에서 생성되는 형석구조는 $A_2(B'B'')O_6$의 생성과 알카리토 금속 이온의 크기에 영향을 받는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 [3] 563-588 (1993).
2. E. M. Logothetis, pp. 388-405 in Advanced in Ceramics Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, Eds. A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1981.
3. F. S. Galasso, pp.82-119 in International Series of Monographs in Solid State Physics Vol. 7, Structure and Properties of Inorganic Solids, Eds. N. Kurti and R. Smoruchowski, Pergamon Press, Oxford, 1970.
4. T. H. Etsell and S. N. Flengas, Chem. Rev., 70 [3] 339-376 (1970).
5. A. Kvist, pp. 319-346 in Physics of Electrolytes Vol. 1, Transport Process in Solid Electrolytes and in Electrodes, Ed. J. Hladik, Academic Press, London, New York, 1972.
6. C. Wagner, Naturwissenschaften, 31 265-268 (1943).
7. C. B. Choundry and E. C. Subbarao, pp. 665-668 in Fast Ion Transport in Solids, eds. P. Vashishta, J. Mundy and G. Shenoy, Elsevier North Holland, New York, 1979.
8. D. J. Kim and T. Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc., 74 [12] 3061-3065 (1991).
9. C. Zheng and A. R. West, Br. Ceram. Trans. J., 89 138-141 (1990).
10. G. W. Jordan, M. G. Mctaggart and M. F. berard, J. Solid State Chem., 56 360-369 (1985).
11. D. Michel and M. P. Jorba, J. Am. Ceram. Soc., 65 [8] C-135-C-136 (1982).
12. Z. Huang, D. Yan, T. Tien and I. Chen, Mater. Lett., 11 [8,9] 286-290 (1991).
13. N. Mizutani, Y. Tajima and M. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 59 [3-4] 168 (1976).
14. G. V. Shamrai, A. V. Zagorodnyuk, R. L. Magunov and A. P. Zhinova, Russ. J. Inorg. Chem., 29 [12] 1811-1812 (1984).
15. Y. Yokogawa, N. Ishizawa, S. Somiya and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc., 74 [9] 2073-2076 (1991).
16. Y. Yokowaga and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc., 74 [9] 2077-2081 (1991).
17. Powder Diffraction File, Card No. 19-147. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
18. F. Galasso, G. Layden and D. Flinchbaugh, J. Chem. Phys., 44 [7] 2703-2707 (1966).
19. F. S. Galasso, pp.162-210 in International Series of Monographs in Solid State Physics Vol. 7, Structure and Properties of Inorganic Solids, Eds. N. Kurti and R. Smoruchouski, Pergamon Press, Oxford, 1970.
20. R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 [5] 751-767 (1976).
21. A. V. Shevchenko, L. M. Lopato, G. I. Gerasimyuk and Z. A. Zaitseva, Inorg. Mater., 23 [9] 1322-1325 (1987).
22. T. Noguchi, T. Okubo and O. Yonemochi, J. Am. Ceram. Soc., 52 [4] 181 (1969).
23. Powder Diffraction File, Card No. 30-793. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
24. P. Duran, J. M. Rodriguez and P. Recio, J. Mat. Sci., 26 [2] 467-472 (1991).