

## SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물에 있어서 열적 수축성 연구

張起錫\* · 이영건 · 오원균<sup>a</sup> · 한범수<sup>a</sup> · 더글라스 케슬러<sup>b</sup>

공군사관학교 화학과, <sup>a</sup>한국도자기 중앙연구소  
<sup>b</sup>미국 오레곤주립대 화학과

## Studies on Negative Thermal Expansion in SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O Compound

Ki-Seog Chang\*, Young-Geon Lee, Won-Gun Oh<sup>a</sup>, Beom-Su Han<sup>a</sup> and Douglas A. Keszler<sup>b</sup>

Department of Chemistry, Korea Air Force Academy, Chungbuk 363-849, Korea

<sup>a</sup>Hankook Chinaware Research Center CO. Ltd. Cheongju City, Chungbuk

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Oregon State University, USA

### 요 약

화합물, SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O는 매우 효과적으로 열적 수축성을 나타내는 격자를 가지고 있다. 우리는 세라믹 시험편의 열팽창 계수 측정법과 X-선 회절 분광법을 이용하여 제한된 온도 범위에서 열적 수축을 각각 측정하였다. 알루미늄 보레이트 화합물에 있어서, 열적 수축성은 23~215°C 온도 범위에서 c 축에 대한 열팽창 계수  $-1.64 \times 10^{-4} \text{ \AA}^\circ\text{C}$ 를 보였으며, 20 mm 세라믹 시험편에 대한 길이 이의 변화 측정 결과는 110~170°C 온도 범위에서 최대  $-1.75 \mu\text{m}$ 까지 수축하였다.

### Abstract

The compound SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O is a good host lattice for negative thermal expansion. We have measured thermal expansion over the limited temperature range by X-ray diffraction and ceramic dilatometry. In the aluminum borate compound, a thermal contraction is observed with a coefficient  $-1.64 \times 10^{-4} \text{ \AA}^\circ\text{C}$  on the c axis in the temperature range 23~215°C and with a maximum change  $-1.75 \mu\text{m}$  in length of a ceramic bar of 20 mm in the temperature range 110~170°C, respectively.

### 1. 서 론

열적 수축성은 몇몇 산화물에서 볼 수 있다. 일반적으로, 수축성은 드문 물리적 이방성의 현상이며 좁은 온도 범위에서 일어난다. Sleight 그룹은 ZrV<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>7</sub> 고용체계의 결정체를 이용하여 일정한 온도 범위의 열적 수축성을 설명하였다.<sup>1)</sup> 이러한 결정 물질들은 연결된 다면체로 구성되어 있다. 열적 수축성을 구조적인 일직선상의 금속-산소-금속 결합 이탈과 온도 감소에 따라서 낮아지는 대칭성으로 설명할 수 있었다 [Fig. 1(a)]. 자연 현상에 있어서 M-O-M(M = Metal) 결합은 180° 결합각도로부터 이탈하여 낮은 대칭성을 가지려는

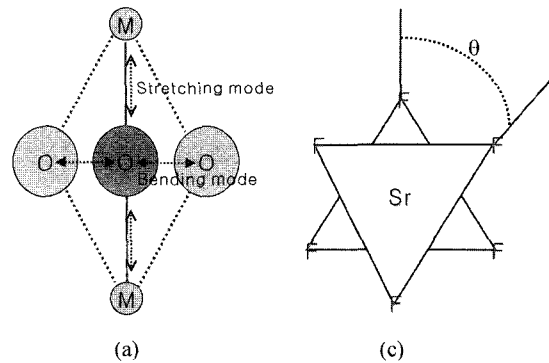


Fig. 1. Schematic drawing of (a) the transverse vibration of the central O (Oxygen) in the M (Metal)-O-M. (b) Relative rotation of two trigonal F planes about the Sr atom site in LiSrAlF<sub>6</sub>.

특성이 있다. 따라서 통계적으로 180°로부터 최대 89%가 벗어나 있다. 따라서 일직선의 M-O-M은 준안정 상태라고 할 수 있고, 그러한 구조는 낮은 온도에서 낮은 대칭성의 구조로 전이된다. 통계적인 휨은 산소 원자의 열적(동적) 진동으로 인하여 M...M간의 거리의 감소를 불러 일으킨다. 이런 종류의 열적 수축의 근본적인 원인은 포논 방식(phonon mode)이다. 따라서 이러한 메커니즘이 열적 수축을 예상할 수 있는 통계적인 자료가 된다.

다면체 수축 모델에 또 다른 예로서,  $\text{LiSrAlF}_6$  화합물의 열적 팽창 현상이 있다.<sup>2)</sup>  $\text{LiSrAlF}_6$  화합물은 삼각평면의  $\text{F}_3$ 을 형성하여 약간 비틀어진 역삼각 프리즘(trigonal antiprism)의  $\text{SrF}_6$  구조를 갖는다. 이러한 역삼각 프리즘은 온도가 상승하게 되면, c-축을 따라서 열적 수축 현상의 중요한 원인이 된다[Fig. 1(b)].  $\text{LiSrAlF}_6$  화합물은 2-배위 F 원자들을 포함하지 않고 있기 때문에 열적 수축 현상은 약간 비틀어진 역삼각 프리즘의  $\text{SrF}_6$  구조가 온도의 상승과 함께 보다 높은 대칭성 구조인 정팔면체 구조로의 변화하는 회전 포논 방식(librational phonon mode)에 관련되어 있다.

MacDowell은 특별한 결정상 중 입방정계와 육방정계의 알루미늄 보레이트 화합물,  $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 와  $\text{BaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 가 넓은 온도 범위에서 낮은 열적 팽창을 보이고 있다고 보고하였다.<sup>3)</sup> 우리는 이 보고서에서 세라믹 시험편의 열팽창계수 측정법과 분말결정의 X-선 회절분석법을 이용하여 화합물,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 의 열적 수축성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 분말 시료의 합성

$\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 분말 시료는  $\text{SrCO}_3$  (Alfa, 99.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alfa, 99.999%)와  $1.05\text{B}_2\text{O}_3$  (Alfa, 99.98%)의 혼합물을 가열하여  $\text{CO}_2$  기체를 제거한 후, 후속 열처리 과정을 거쳐 합성하였다: 먼저, 이 혼합물을 절대 온도 893 K에서 약 1시간 동안 가열하여  $\text{CO}_2$  기체를 제거하고, 다시 실온까지 식힌 다음, 시료를 막자 사발에 넣고 미세하게 분

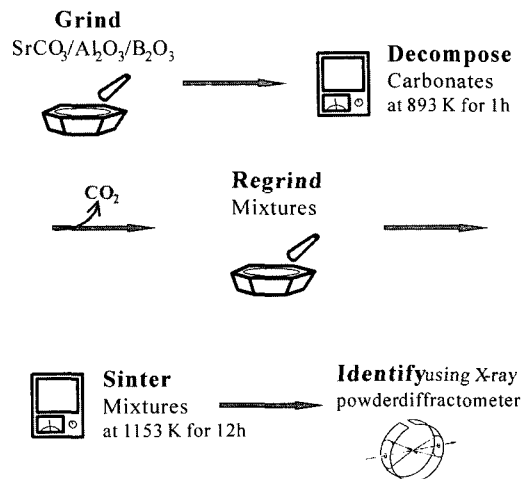


Fig. 2. Synthesis diagram of the compound,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ , as an aluminum borate materials.

쇄하여 잘 섞는다. 분말 결정(powder crystal) 화합물을 만들기 위해서, 잘 섞인 미세한 분말 시료를 다시 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고 전자로(furnace)에서 1153 K의 온도로 12시간 동안 가열한다(Fig. 2). 생성물의 X-선 회절 패턴(X-ray powder diffraction pattern)은 필립스사의 회절기(Philips diffractometer)를 이용하여 측정하였으며, 단결정의 결정 구조로부터 얻어진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)<sup>4)</sup>에 의해서 계산된 X-선 회절 패턴의 피크 모양과 위치를 비교하여 생성된 물질을 확인하였다.

### 2-2. 분해 온도(Incongruent melting point) 측정과 소성 온도에 따른 열팽창 변화 측정

$\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물이 용융되기 전이나 또는 용융된 후에 분해되는가를 측정하기 위해서 고온 용해 성장법(high-temperature solution growth)의 최대 장점을 이용하여 용융점보다 낮은 온도에서 결정 성장의 가능성을 조사하였다. 이 때 선택된 용매(flux)는  $\text{LiBO}_2$  화합물이다. 이상의 두 가지 화합물,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 와  $\text{LiBO}_2$ 를 적당한 비율(%mol)로 섞고 녹는점을 측정함과 동시에, 생성물의 X-선 회절 패턴(X-ray powder diffraction pattern)을 측정하여 계산된 X-선 회절 패턴의 피크

**Table 1. Selected interatomic distances (Å) for SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O**

| atom-atom | Sr-O2(x6) | Al-O1    | Al-O2(x3) | B-O2(x3) |
|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| distance  | 2.552(7)  | 1.670(4) | 1.770(7)  | 1.354(7) |

**Table 2. Crystallographic data and atomic parameters for SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O**

$a = 4.891(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.923(4) \text{ \AA}$ , space group  $R32$  (no. 155),  $Z = 3$ , formula wt. = 275.20 g,  $\mu = 81.63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{calcd.}} = 2.766 \text{ gcm}^{-3}$ , 263 averaged reflections, 20 variables,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.058$

| atom | site symmetry  | x        | y        | z         |
|------|----------------|----------|----------|-----------|
| Sr   | D <sub>3</sub> | 0        | 0        | 0         |
| Al   | C <sub>3</sub> | 0        | 0        | 0.5698(2) |
| O1   | D <sub>3</sub> | 0        | 0        | 1/2       |
| O2   | C <sub>1</sub> | 0.424(2) | 0.393(2) | 0.0661(3) |
| B    | C <sub>3</sub> | 0        | 0        | 0.7344(6) |

모양, 그리고 위치를 비교하였다. 이때, 단결정의 결정 구조로부터 얻어진 자료 (Table 1 과 2)를 이용하여 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX (the computer program LAZY-PULVERIX)<sup>4)</sup>에 의해서 계산된 X-선 회절 패턴을 그렸다.

SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물의 분말 시료를 다시 습식 분쇄하여 평균 입도를 5.6 μm로 바를 제작하여 880°C, 980°C 와 1100°C로 각각 소성하여 온도에 따른 열팽창의 변화를 측정하였다. 소성 전, 세라믹 시료의 시험편은 가로 5 mm, 세로 5 mm 와 길이 15 mm로 제작하였다. 화합물, SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O의 소성 온도에 따른 열팽창의 변화를 시료의 길이 20 mm로 환산하여 온도에 대한 변화 길이 μm로 그래프를 그렸다.

### 2-3. X-선 회절 분광법

합성된 분말 시료는 온도를 증가시키면서 X-선 회절 패턴을 측정하였고, 다시 온도를 감소시키면서 분말 시료의 X-선 회절 패턴을 중복 측정하였다. 이렇게 해서 얻어진 X-선 회절 패턴의 피크 위치에 따라서 Bragg 법칙,  $n\lambda = 2d \times \sin\theta$ 를 이용하여 일정한 온도 범위의 단위-세포 (unit-cell)의 격자 상수들 (cell parameters)을 계산하여 열적 팽창상수를 측정하였다. 필요에 따라서, c-축과 a-축

혹은 b-축의 격자 상수를 분리 계산하여 격자의 진동 에너지 모드 (phonon mode)와 단위 세포내 분자의 회전 에너지 (librational phonon mode)를 구분하여 해석하였다.

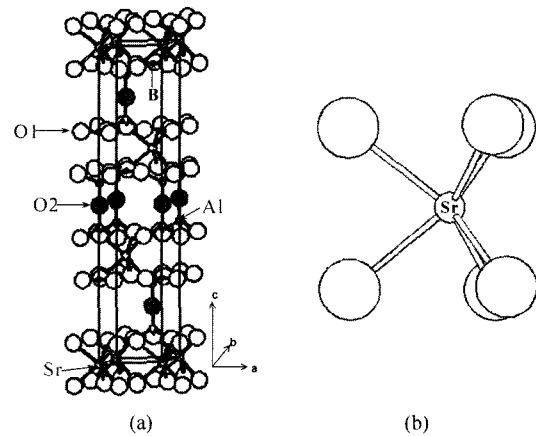
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. SrO<sub>6</sub> 팔면체 분자 구조와 Sr-O 결합길이: 선형적인 Al-O1-Al 구조와 Al-O 결합길이

SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물<sup>5)</sup>은 동일한 결정 구조이고 공간군은  $R32(Z=3)$ 로 비반전성 (noncentrosymmetry) 구조이다. SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물의 단위세포 (unit cell) 상수들은  $a = 4.891(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.923(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 495.6(2) \text{ \AA}^3$ 이다. SrO<sub>6</sub> 구조는 D<sub>3</sub>으로 약간 비뚤어진 trigonal prism이다 (Fig. 3 과 Table 1 과 2). Sr-O의 원자간 거리는 2.552 Å이다. SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물은 c축을 따라서 선형적인 알루미늄 원자와 산소 원자간 독특한 구조, Al-O1-Al을 가지고 있다. 이때 2-배위 산소 원자와 알루미늄 원자간의 거리는 1.770(7) Å이다.

### 3-2. SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물 분말 시료의 X-선 회절 패턴과 계산된 X-선 회절 패턴

Fig. 4의 위는 SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물의 단결정 결정 구조로부터 얻어진 자료에 의해서 계산된 피크



**Fig. 3. (a) Drawing of the unit cell of SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. (b) Drawing of the 6 O coordinated Sr atom as viewed a slightly trigonal prism; SrO<sub>6</sub> structure of SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O.**

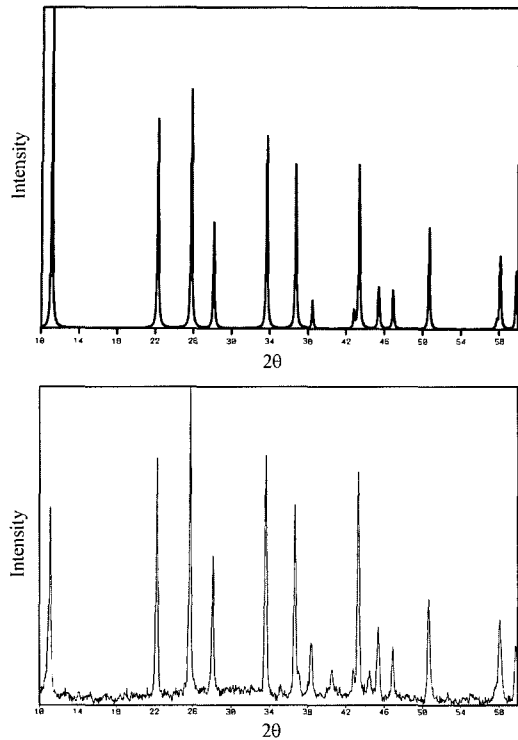


Fig. 4. XRD spectra : bottom) Powder X-ray diffraction trace of  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ . top) Powder X-ray diffraction trace of  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  generated with the computer program LAZY-PULVERIX.<sup>4</sup>

위치와 피크 모양의 X-선 회절 패턴이고<sup>5)</sup> Fig. 4의 아래는 합성된  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물 분말 시료의 X-선 회절 패턴(XRD)으로, 두 XRD 그림은 서로 일치함을 보여준다. 우리는 이러한 생성물의 X-선 회절 패턴과 계산된 X-선 회절 패턴을 비교해서, 열역학적 분말 시료가 합성됨을 판단할 수 있었다. 같은 방법의 XRD 비교결과로부터  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 녹는점을 측정하고, 분말 결정의 화합물이 분해 유무를 새로이 확인하였다.  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물은  $1253 \pm 15$  K에서 소결했고,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 분말 시료 X-선 회절 패턴과 계산된 X-선 회절 패턴은 불일치하였다. 용매(flux),  $\text{LiBO}_2$  화합물을 사용하여  $1173$  K 이하에서 소결한 경우에는  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 분말 시료 X-선 회절 패턴과 계산된 X-선 회절 패턴이 일치하였다. 그 결과  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 녹는점 근처,  $1010 \pm 15^\circ\text{C}$ [Fig. 5(a)]에서 분해되는 물질(incogruent ma-

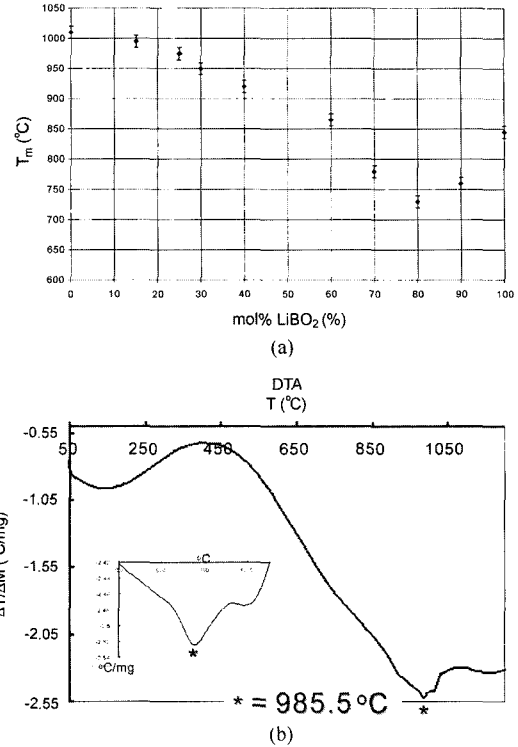


Fig. 5. (a) Melting point diagram of the compound  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  with  $\text{LiBO}_2$ . (b) DTA analysis of the compound  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ .

terial)임을 확인할 수 있었다. DTA 분석[Fig. 5(b)]에 의해서 녹는점이 약  $985.5^\circ\text{C}$ 임을 다시 확인하였다.

### 3-3. 분해 온도(Incongruent melting point) 측정과 소성 온도에 따른 열팽창 변화 측정

$\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 분말 시료를 다시 습식 분쇄하여 평균 입도를  $5.6 \mu\text{m}$ 로 바(bar)를 제작하여  $880^\circ\text{C}$ ,  $980^\circ\text{C}$ 와  $1100^\circ\text{C}$ 로 각각 소성하여 온도에 따른 열팽창의 변화를 측정하였다. 화합물,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 의 소성 온도에 따른 열팽창의 변화를 시료의 길이  $20 \text{ mm}$ 로 확산하여 온도에 대한 변화 길이  $\mu\text{m}$ 로 Fig. 6(a) 그래프를 그렸다.  $880^\circ\text{C}$ 에서 소성된 육방정계의  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물은 약  $25^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$  사이의 온도에서 열적 수축이 측정되었으며,  $230^\circ\text{C}$ 에서 O의 팽창률과  $230 \pm 10^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 다시 증가하는 팽창률을 보였다.  $980^\circ\text{C}$ 와  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소성한 후, 측정된 결과는 분

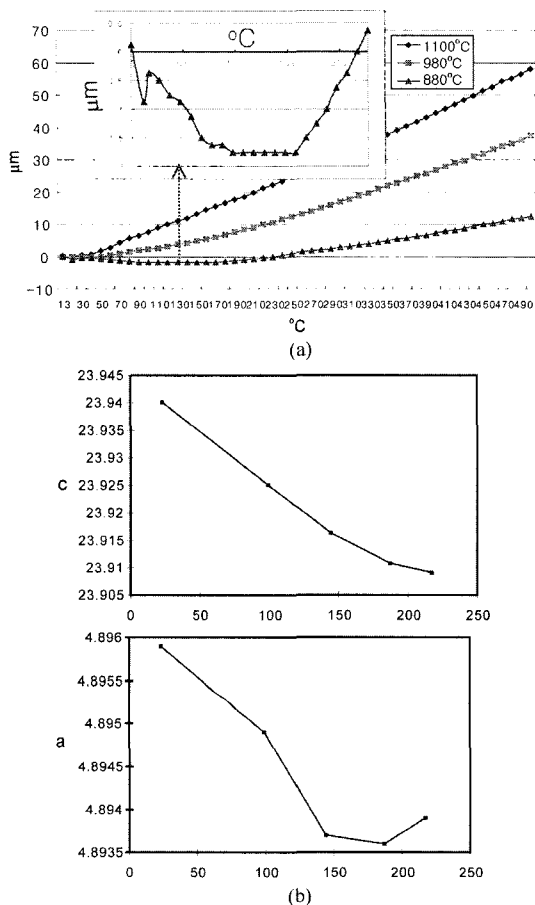


Fig. 6. a) Thermal expansion diagram of the compound SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O. b) Drawing of the unit-cell parameters in the compound, SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O vs. temperature.

해된 물질의 팽창률을 나타냈다. 이 분석 결과, 녹는점 측정에서 파악하였던 결과를 입증하는 또 다른 증거를 제시하였다. 소성 온도에 따른 분석 결과는 110°C~170°C 사이에서 최대 열적 수축인 -1.75 μm이었다.

3-4. X-선 회절 분광법에 의한 열적 팽창측정

팽창계 (dilatometric) 측정을 토대로 SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물의 열적 팽창 계수가  $6.60 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  이라고 보고된 바 있다.<sup>3)</sup> 우리는 X-선 회절 분광법을 이용하여 25°C에서 215°C까지의 제한된 온도 범위에서 열적 팽창을 측정하였다. Fig. 6(b)에서 보여준 것처럼, c와 a 단위 세포 격자 상수들이 약

150°C까지 급격히 감소하였다. 이상의 온도에서 c 축에 대한 팽창 계수,  $-1.77 \times 10^{-4} \text{ \AA}/^{\circ}\text{C}$ 와 a 축에 대한 팽창 계수,  $-1.957 \times 10^{-5} \text{ \AA}/^{\circ}\text{C}$ 가 각각 계산되었다. 150°C 이상의 온도에서 a 축에 대한 기울기는 온도에 따른 변화가 거의 수평으로 변화하다가 다시 증가하기 시작하였고, c 축에 대한 기울기는 온도의 증가에 따라 다소 둔화되었지만 제한된 온도 범위에서 여전히 감소하였다. 전반적으로 단위 세포의 부피는 25°C에서 215°C까지의 제한된 온도 범위에서 감소하였다.

4. 결 론

SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물에 있어서, 제한된 온도 범위, 25°C에서 230°C까지 음의 열적 팽창을 설명하기 위한 두 가지 메커니즘이 확인되었다. Fig. 7에서 보여준 것처럼, SrAl<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O 화합물에서는 온도가 증가함에 따라서 2-배위 산소 원자의 횡적 열진동은 알루미늄 원자와 알루미늄 원자(Al...Al) 간 길이가 줄어들고 이것은 결국, c 격자 상수의 감소의 주된 원인이 된다. 유사한 이유로, 다면체 수축 모형의 하나인 LiSrAlF<sub>6</sub> 화합물<sup>2)</sup>과 같이

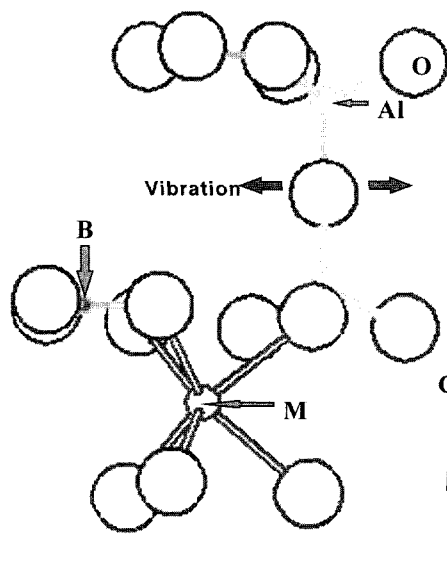


Fig. 7. Drawing of the structure of unique 2 coordinated O atom, AlO<sub>4</sub> tetrahedrons, BO<sub>3</sub> triangles, and SrO<sub>6</sub> (M = Sr) trigonal prism as viewed along the c axis.

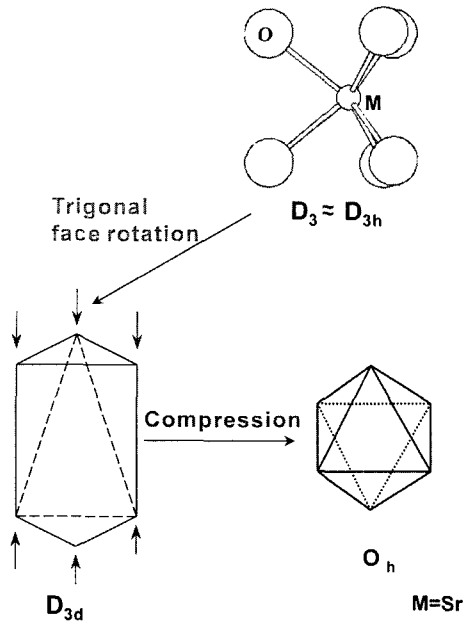


Fig. 8. Drawing of the Sr-centered trigonal prism distort toward an Sr-centered octahedron at high temperature.

온도의 상승함에 따라서 낮은 대칭성에서 높은 대칭성으로의 변화를 기대할 수 있다. 따라서,  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 Sr 원자 중심의 약간 비뚤어진 삼각 프리즘( $D_3$ )은 온도의 증가와 함께 역삼각 프리즘 구조( $D_{3d}$ )로 회전하게 된다. 이런 변화를 하게 되면, 3회축, c축으로 수축하여 정팔면체 구조( $S_6$ ;  $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2$  화합물<sup>6)</sup>)가 기대된다(Fig. 8). 전자의 메커니즘은 높은 에너지의 Al-O-Al의 굽힘 방식(bending mode)인 반면, 후자의 메커니즘은 보다 낮은 에너지의 회전 포논 방식을 나타낸다. 우리는 앞에서 언급하였던 낮은 온도 범위에서의 실험이었기 때문에, 후자인 낮은 에너지의 회전 포논 방식(librational phonon mode)로 제한된 온도<sup>2)</sup> 범위의 열적 수축성을 설명한다.

우리는 계속하여 용매(flux),  $\text{LiBO}_2$ 의 열팽창 계수를 측정한다 다음, 두 화합물,  $\text{LiBO}_2$ 와  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$

가 혼합된 상태에서 열팽창 계수를 측정하여 용매의 역할과 %mol  $\text{LiBO}_2$ 에 따라  $\text{SrAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$  화합물의 열팽창 계수의 변화를 측정할 것이다. 아울러, 유사한 물질인  $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하여 알루미늄 보레이트 화합물들,  $\text{CaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}$ 와  $\text{BaAl}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_7$ 의 열적 수축성을 X-선 회절 분석법과 세라믹 시료의 열팽창 계수 측정법(dilatometric)을 이용하여 조사할 계획이다.

## 감사의 글

본 연구를 위해서, 단결정에 대한 분광학적 자료의 측정은 미국 오레곤주립대 화학과 Dr. Keszler 연구실(KPG)의 도움으로 수행되었으며, X-선 분광학을 이용한 열적 팽창 측정은 Dr. John Evans, 분말 결정의 분광학적 자료 측정은 충북대학교 공동실험실습관 X-선 회절 장치실 김동현님, DTA 분석은 한국 화학연구원, 세라믹 시험편의 열팽창 계수 측정은 한국도자기 중앙연구소의 도움으로 각각 수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 1) Korthuis, V., Khosrovani, N. and Sleight, A. W., *Chem. Mat.*, **7**, 4122 (1995).
- 2) Schaffers, K. I. and Keszler, D. A., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **47**, 18 (1991).
- 3) MacDowell, J. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2287 (1990).
- 4) Yvon, K., Jeitscho, W. and Pathe, E., *J. Appl. Cryst.*, **10**, 73 (1997).
- 5) Chang, K. S., Ph.D. Thesis, Oregon State Univ., Chap. 3 (1998).
- 6) Chang, K. S. and Keszler, D. A., *Mater. Res. Bull.*, **33**, 299 (1998).
- 7) Chang, K. S., Ph.D. Thesis, Oregon State Univ., Chap. 4 (1998).