

## Pechini법에 의한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말의 합성

윤미영 · 송락현<sup>a</sup> · 신동열<sup>a</sup> · 황해진\*  
인하대학교 세라믹공학과, <sup>a</sup>한국에너지기술연구원

### Synthesis and Characterization of Y-doped SrTiO<sub>3</sub> Powder by Pechini Method

Mi Young Yoon, R.-H. Song<sup>a</sup>, D.-R. Shin<sup>a</sup> and Hae Jin Hwang\*

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

<sup>a</sup>Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 22, 2010; Revised February 10, 2010; Accepted February 19, 2010)

**Abstract** 8 mol% Y-doped SrTiO<sub>3</sub> powder was synthesized by Pechini method from titanium isopropoxide, strontium nitrate, yttrium nitrate, citric acid and ethylene glycol. A Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore phase-free perovskite powder was obtained by calcining a polymeric resin, which was prepared from a precursor solution, at 500°C in an air atmosphere. Low temperature calcination could lead to a fine-grained microstructure. In the case of a solid-state reaction, an extended heat-treatment at high temperature in a reduced atmosphere needed to obtain a single phase perovskite SrTiO<sub>3</sub>.

**Keywords** : Pechini method, Yttrium doped strontium titanate, Perovskite, SOFC anode, Polymeric resin

## 1. 서 론

SrTiO<sub>3</sub>는 대표적인 입계절연형(Grain Boundary Barrier Layer; GBBL) 캐패시터 재료로써 높은 절연저항을 가지고 있다[1]. 하지만 이 화합물의 Sr<sup>2+</sup> 자리에 La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> 같은 3가 이온을 또는 Ti<sup>4+</sup> 자리에 Nb<sup>5+</sup> 같은 5가, 6가 이온을 치환함으로써 n-type의 전도성 특성을 갖는 재료를 얻을 수 있다[2]. 이 중에서 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 재료는 환원 분위기하에서 상 안정성이 뛰어나고 높은 전기 전도도 값을 갖기 때문에 SOFC의 anode 물질인 Ni-YSZ cermet의 대체 재료로서 각광을 받고 있으며 이와 관련된 연구가 활발히 진행 중이다[3-5]. 또한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub>는 낮은 산소 분압 하에서는 산소 vacancy의 형성으로 인한 산소 이온 전도가 가능하기 때문에 혼합 전도성(Mixed Ionic and Electronic Conductor; MIEC) 특성을 요구하는 고 산소 투과 멤브레인 소

재료도 그 가능성을 보이고 있다[6].

현재까지 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말을 얻기 위해서는 산화물이나 carbonate계의 금속염을 혼합하여 하소와 열처리 과정을 거치는 고상반응법이 주로 사용되어 왔다[7]. 이 공정은 간단하다는 장점이 있지만 perovskite 단일상을 얻기 위해서 1000°C 이상의 하소와 1300~1400°C 정도의 고온 환원 열처리가 요구되고 혼합과 ball milling 과정 중에서 불순물의 유입 또는 불균질적인 혼합으로 인해 원하는 조성비를 정확하게 얻기가 어렵다. 또한 1000°C 이상의 고온에서 열처리를 할 경우 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore 상이 형성될 가능성이 많고 이는 절연성을 띠므로 Y-doped SrTiO<sub>3</sub>의 전기적 특성을 크게 감소시킬 우려가 있다[8].

이러한 문제점을 보완하고자 wet chemistry법을 통해 분말을 합성하는 공정이 사용되는데 이는 원하는 금속 이온들이 균질하게 섞여있는 용액 상태에서 산화물 분말을 얻는 공정으로써 비교적 낮은 온

\*Corresponding Author : [Tel : +82-32-860-7521; E-mail : hjhwang@inha.ac.kr]

도에서도 결정상을 얻을 수 있고 정확한 화학양론비의 조절이 가능하다는 장점을 가지고 있다[9]. 대표적인 wet chemistry법의 종류로는 sol-gel법, Pechini법, 공침법 등이 있으며 이 중에서 Pechini법의 특징을 살펴보면 금속 전구체에 citric acid, tartaric acid와 같은  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid 물질을 첨가하여 금속 양이온의 chelation을 통해 착화합물을 형성시키고 이를 polyhydroxy alcohol을 이용하여 polyester화 반응을 통해서 polymeric resin을 얻는 것이다[10]. 이 resin은 비교적 낮은 온도에서 하소하여도 결정상을 얻을 수 있고 용액 상태에서 금속 이온들이 원자 수준으로 혼합되기 때문에 매우 균질하고 정확한 조성의 분말을 합성할 수 있다. 본 연구에서는 Y-doped SrTiO<sub>3</sub>를 저온에서 합성하기 위하여 Pechini법을 이용하였고, perovskite 상 형성 과정 및 분말 특성을 조사하였고 이를 고상반응법으로 제조한 분말과 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Pechini 법에 의한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말의 합성

그림 1에는 Pechini법을 이용한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말 합성 과정을 도식적으로 나타내었다. 출발물질로는 strontium nitrate(98.0%, Kanto Chemical Co., Inc.), yttrium nitrate hexahydrate(99.8%, Aldrich), titanium isopropoxide(98.0%, Junsei), citric acid

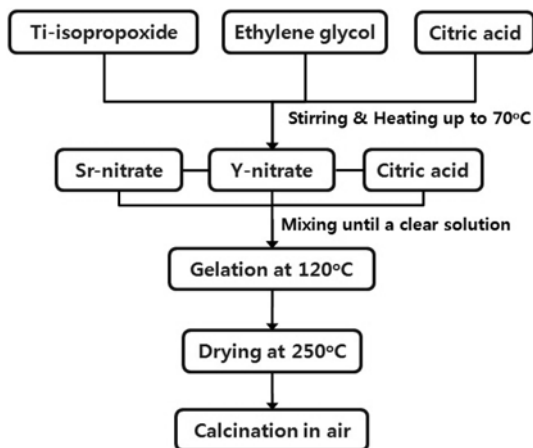


Fig. 1. Flow chart of Pechini method for synthesis Y-doped SrTiO<sub>3</sub> powder.

(99.5%, Junsei), ethylene glycol(99.5%, Kanto Chemical Co., Inc.)을 사용하였다. 전체 금속 이온과 citric acid, ethylene glycol의 몰 비는 1:2:8로 하였다. 우선 ethylene glycol에 titanium isopropoxide와 citric acid를 넣은 후 hot plate의 온도를 70°C로 유지하면서 3시간 이상 교반함으로써 투명한 용액을 얻을 수 있었다. 이 용액에 strontium nitrate와 yttrium nitrate hexahydrate를 넣고 계속 가열하여 노란색의 투명한 용액을 얻었다. 이 용액에 포함되어 있는 ethylene glycol의 polyester화 반응이 일어날 수 있도록 hot plate의 온도를 120°C로 올리고 교반을 계속하였고 polyester화 반응에 의해 생성된 물이 증발함과 동시에 용액의 겔화가 진행되었다. 겔화가 진행됨에 따라 precursor 용액은 페이스트(paste)와 같은 상태가 되었고 이를 250°C의 오븐에 넣고 하루 동안 건조하여 sponge-like polymeric resin을 얻었다. 이 resin을 공기 중 500, 700, 900°C에서 5시간 동안 하소하여 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

### 2.2. 고상반응법에 의한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말의 합성

출발물질로는 strontium carbonate( $\geq 99.9\%$ , Aldrich), yttrium oxide(99.99%, Aldrich), titanium oxide(99.99%, High Purity Chemicals)를 사용하였고 strontium carbonate의 경우에는 hydration effect를 제거하기 위해서 공기 중 200°C에서 미리 건조 한 후 사용하였다. 에탄올에 출발물질을 첨가하고 지르코니아 볼을 넣어서 24시간 동안 ball milling한 후 혼합물 용액을 건조하였다. 얻어진 혼합 분말을 공기 중 1000°C 10시간 동안 하소한 후 다시 5% H<sub>2</sub>/Ar 분위기 1400°C 3시간 환원 열처리 과정을 여러 차례 반복하여 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

### 2.3. 특성 분석

분말의 결정상은 XRD(DMAX 2200, Rigaku, Japan)를 이용하여 확인하였고, TG-DTA(Diamond TG/DTA, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 건조된 polymeric resin의 열분해 과정을 분석하였다. Polymeric resin을 공기 중에서 10°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 가열하면서 열분석을 행하였다. FT-IR(VERTEX 80V, Bruker, Germany)을 이용하여 하소에 따른 polymeric resin의 화학적 구조 변화를

확인하였다. 한편 합성된 분말의 형상은 SEM(JSM-5500, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2에는 Pechini법으로 제조한 polymeric resin의 TG-DTA curves를 나타내었다. TG 곡선에서 300°C까지 중량 변화가 거의 일어나지 않았는데 이는 resin의 경우 precursor 용액을 250°C에서 12시간 이상 건조하여 얻어졌기 때문에 용매인 ethylene glycol과 polyester화 반응으로 발생된 물이 이미 제거되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 350~550°C에서 급격한 중량 감소가 발생하였는데 동일한 온도 범위에서의 DTA 곡선을 살펴보면 두 개의 peak가 나타남을 알 수 있다. 우선 370°C 부근에서 관찰되

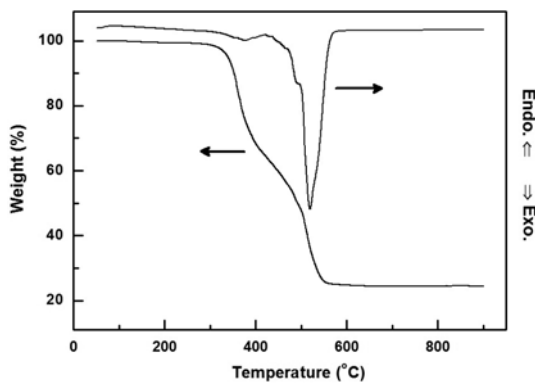


Fig. 2. TG-DTA curves of a polymeric resin prepared by Pechini method.

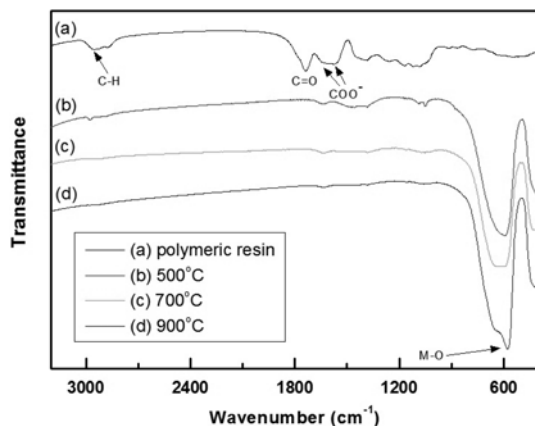


Fig. 3. FT-IR spectra of a polymeric resin and powders calcined at 500, 700, and 900°C by Pechini method.

는 발열 peak는 polymeric resin의 combustion이 시작됨과 동시에 남은 organic group들이 증발하기 때문에 생겨나는 것으로 생각된다[9]. 그리고 520°C 부근의 발열 peak는 polymeric resin에 포함되어 있는 유기물의 burning out에 기인하는 것으로 생각된다[11].

그림 3에는 Pechini법으로 제조한 polymeric resin 및 공기 중에서 500, 700, 900°C로 하소하여 제조한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말의 FT-IR spectra를 나타내었다. 그림 3의 (a)를 보면 2950 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰된 peak는 citric acid와 ethylene glycol의 사슬을 이루고 있는 CH<sub>2</sub> 구조에 의한 C-H 결합에 의한 것으로 생각된다. 1735 cm<sup>-1</sup> peak는 citric acid내에 존재하는 카르복시기(-COOH)와 ethylene glycol내에 존재하는 히드록시기(-OH)가 polyester화 반응을 통해서 생성되는 -COO- 구조의 C=O 결합에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제조한 polymeric resin이 ethylene glycol의 polymerization에 의해 생성된 것임을 확인할 수 있었다[12]. 또한 1640 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup> 부근에서는 -COO- 결합 peak가 나타는데 이는 citric acid가 금속 이온을 chelation 하기 위해서 카르복시기의 H<sup>+</sup> 이온이 떨어져 나가면서 생성되는 것으로 생각된다. 한편 500°C에서 하소한 분말의 경우 organic group들에 기인한 약한 peaks가 존재하였으나 하소 온도가 700, 900°C로 증가할수록 이들 peak는 사라지고 600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 broad하게 peak가 나타남을 확인할 수 있었는

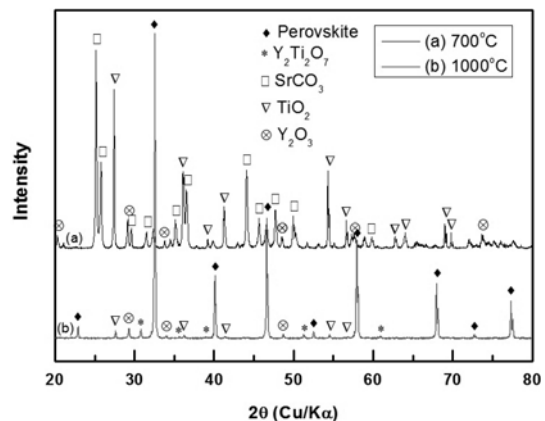


Fig. 4. XRD patterns of powders prepared by solid-state reaction. The powders were calcined at 700 and 1000°C in air.

데 이는 금속-산화물(M-O) 결합에 기인한 peak로 생각되며 500°C에서 유기물은 거의 분해되고 산화물이 형성되었다는 것을 알 수 있다[13].

그림 4에는 고상반응법에서  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 혼합 분말을 700 및 1000°C에서 하소하여 제조한 분말의 XRD patterns을 나타내었다.  $\text{SrCO}_3$ 는 900°C 이상의 온도에서  $\text{SrO}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 분해되기 때문에 700°C에서 하소한 분말의 경우 perovskite 상을 형성하지 못하고 출발물질인  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 그대로 남아있는 형태의 혼합 분말인 것으로 확인되었다[14]. 반면 1000°C에서 하소한 분말에서는 perovskite 상 이외에  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  등이 관찰되었다. 1000°C에서는  $\text{SrCO}_3$ 의 분해에 의해 생성되는  $\text{SrO}$ 가  $\text{Y}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$ 와 반응하여 perovskite 결정구조를 갖는 Y-doped  $\text{SrTiO}_3$ 를 형성하고 또한 이 중 일부는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 의 반응으로 인하여  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore 상이 생성되는 것으로 생각된다. 또한 여전히  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 가 존재하는 것으로 보아 1000°C의 하소온도는 perovskite 단일상을 형성하기에는 낮은 것으로 생각된다.

그림 5는 1000°C 공기 중에서 하소한 분말을 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  분위기, 1400°C에서 3시간 동안 열처리한 분말의 XRD patterns이다. 1회 열처리 후의 XRD pattern을 보면 1000°C, 공기 중 열처리 후에 존재했던 미반응상은 완전히 사라졌으나  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 에 기인하는 peak는 여전히 존재하고 있는 것으로 확인되었다.

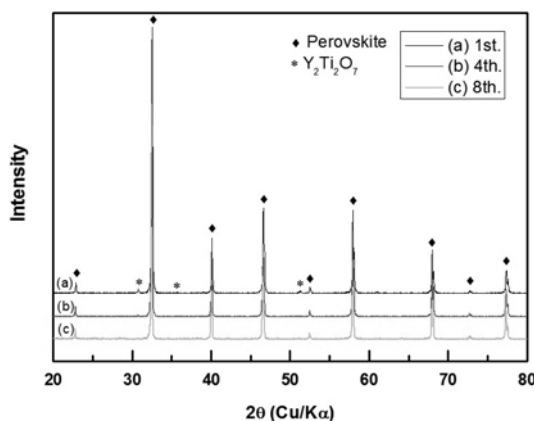


Fig. 5. XRD patterns of powders prepared by solid-state reaction. The powders were calcined at 1000°C and subsequently reduced at 1400°C for 3h in 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  atmosphere.

한편 열처리 횟수가 4회로 증가함에 따라  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  peak 강도는 감소하였고 8회 열처리를 통하여 perovskite 단일상의 분말을 제조할 수 있었다. 이와 같은 결과는 고상반응법을 이용하여 Y-doped  $\text{SrTiO}_3$ 를 제조할 경우 고온에서 장시간의 환원 열처리가 필요하다는 사실을 시사하고 있다.

공기 중에서 하소하여 얻어진 분말에 존재하는  $\text{SrTiO}_3$  및  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 의 Ti 이온은 대부분 4가로 존재하게 된다. 한편 환원 열처리 횟수가 증가함에 따라 Ti의 일부가 3가로 환원되면  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 내의 Ti 이온이 3가로 존재하기에는 상이 불안정해지므로 Y와 Ti 이온이 다시 Y-doped  $\text{SrTiO}_3$  구조 안으로 고용되면서  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 은 소멸하는 것으로 생각된다. 또한 공기 중에서 하소한 분말은 흰색을 띠었는데 환원 열처리 후에는 푸른색의 분말을 얻을 수가 있었고 열처리 횟수가 증가할수록 점점 색이 진해지는 것을 관찰할 수 있었다. 실제로 Ti 이온이 3가의 산화수 상태 일 때는 푸른색을 나타내는 것으로 보고된 바 있다[15].

그림 6에는 Pechini법에 의해서 얻어진 polymeric resin을 공기 중 500, 700, 900°C에서 5시간 하소한 분말의 XRD patterns를 나타내었다. 500 및 700°C에서 하소한 분말의 경우 출발물질 또는  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 과 같은 결정상에 해당하는 peaks는 확인되지 않았고 perovskite 단일상을 갖는 Y-doped  $\text{SrTiO}_3$ 를 제조할 수 있었다. 또한 하소 온도가 높아짐에 따라 얻어진 분말의 결정성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 한편 900°C에서 하소한 분말의 경우에는 그림 4 및 5에

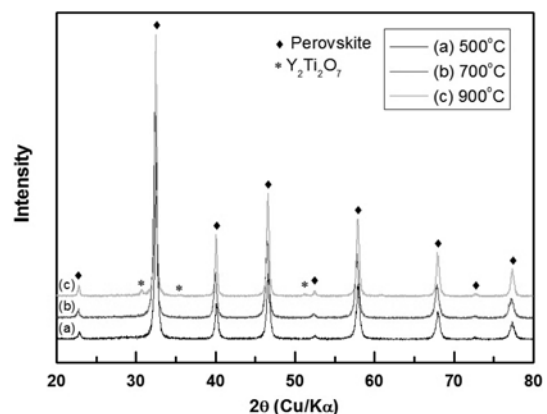


Fig. 6. XRD patterns of powders prepared by Pechini method. The powders were calcined at 500, 700 and 900°C in air.

서 관찰되었던 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 상이 존재함을 알 수 있었다. 이는 저온에서는 perovskite 결정구조에 포함되어 있던 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>가 900°C 이상의 고온에서는 perovskite로부터 빠져나와 반응함으로써 생성된 것으로 생각된다. 또한 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 출발물질 또는 제조방법과는 무관하게 900°C 이상의 고온에서 생성되는 열역학적으로 매우 안정한 상인 것으로 생각된다. 따라서 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 단일상을 얻기 위해서는 900°C 이하의 온도에서 열처리 할 필요가 있다.

한편 공기 중에서 하소된 Y-doped SrTiO<sub>3</sub>는 반도체성을 나타내지 않기 때문에 이에 전기적 특성을 부여하기 위해서는 환원 열처리를 통하여 SrTiO<sub>3</sub>의 Ti<sup>4+</sup>를 Ti<sup>3+</sup>로 환원시킬 필요가 있다. Pechini법으로 제조한 polymeric resin을 공기 중 700°C에서 하소한 후, 5% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 700, 800, 900°C로 3 시간 동안 환원 열처리한 분말의 XRD patterns를 그림 7에 나타내었다. 그림 6으로부터 공기 중 900°C에서 하소한 분말의 경우 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore 상이 형성됨을 확인한 바 있다. 그러나 공기 중 700°C에서 하소한 분말을 900°C에서 환원 열처리한

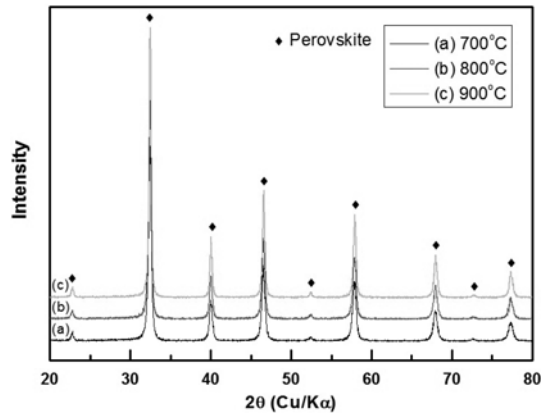


Fig. 7. XRD patterns of powders prepared by Pechini method. The powders were calcined at 700°C in air and subsequently reduced at 700, 800 and 900°C for 3h in 5% H<sub>2</sub>/Ar atmosphere.

경우에는 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 상이 관찰되지 않았고 perovskite 단일상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 환원 분위기하에서 열처리에 의한 Ti 이온의 산화수 변화가 pyrochlore 상의 형성을 억제한다고 생각된다.

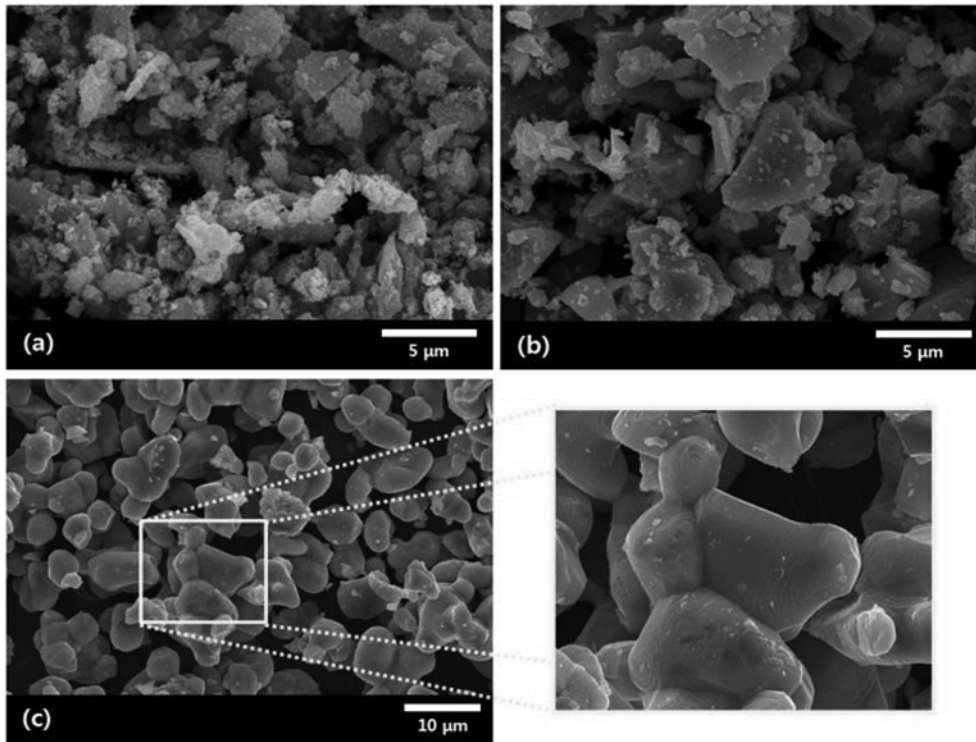


Fig. 8. SEM images of Y-doped SrTiO<sub>3</sub> powders by Pechini method (a), solid-state reaction (b, c).

그림 8에는 Pechini법 및 고상반응법으로 제조한 Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM images를 나타내었다. Pechini법으로 제조한 polymeric resin을 공기 중 700°C에서 5시간 동안 하소한 분말의 경우 수백 nm 정도의 입자들이 aggregation 되어있는 반면 고상반응법으로 1000°C에서 하소한 후 5% H<sub>2</sub>/Ar 분위기, 1400°C에서 1회(그림 8의 (b)) 또는 수차례(그림 8의 (c)) 환원 열처리하여 제조한 분말의 경우 수 μm 이상의 큰 입자들이 분포함을 알 수 있었다. 또한 그림 8의 (c)와 같이 환원 열처리를 수차례 거친 분말의 경우 고온 열처리로 인해 10 μm 정도의 구형 조대 입자로 성장하였음을 알 수 있었다. 특히 그림 8의 (a)와 (b)의 입자 형상과는 완전히 다르게 수차례의 고온 열처리로 인한 입자들 간의 소결이 일어나서 입자간 neck 형성이 확인되었다.

#### 4. 결 론

고상반응법과 Pechini법을 통해서 8 mol% Y-doped SrTiO<sub>3</sub> 분말을 합성하였다. 고상반응법에 의한 분말 합성의 경우 최소한 900°C 이상에서의 하소가 필요한 것으로 생각되며 이차상인 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore 상을 제거하기 위해서는 고온에서의 환원 열처리가 필수적이다. 반면, Pechini법의 경우에는 500°C의 비교적 낮은 온도에서도 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 상이 존재하지 않는 perovskite 단일상을 합성할 수 있었다. 따라서 비교적 낮은 온도에서의 환원 열처리가 가능하기 때문에 미립의 전도성 perovskite 물질을 제조하는 것이 가능할 것으로 생각된다. 고상반응법을 통해 얻은 분말의 경우 고온 환원 열처리로 인해 입자들 간의 소결 및 입자성장이 일어나 미립의 분말을 얻을 수 없었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단(No. 2009-0083658)의 지원을 받아 수행된 연구임. 이 논문의 일부는 한국에너지기술 연구원의 지원을 받아 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] Z. J. Shen, W. P. Chen, K. Zhu, Y. Zhuang, Y. M. Hu, Y. Wang and H. L. W. Chan: *Ceram. Int.*, **35** (2009) 953.
- [2] S. Hui and A. Petric: *J. Electrochem. Soc.*, **149**(1) (2002) J1.
- [3] S. Hui and A. Petric: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** (2002) 1673.
- [4] T. Kolodiazhnyi and A. Petric: *J. Electroceram.*, **15** (2005) 5.
- [5] S. Hui and A. Petric: *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 1215.
- [6] X. Lu, T. S. Pine, D. R. Mumm and J. Brouwer: *Solid State Ionics*, **178** (2007) 1195.
- [7] X. Li, H. Zhao, W. Shen, F. Gao, X. Huang, Y. Li and Z. Zhu: *J. Power Sources*, **166** (2007) 47.
- [8] M. Kakihana, M. M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima and M. Yoshimura: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 1673.
- [9] L. W. Tai and P. A. Lessing: *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 502.
- [10] M. P. Pechini: US Patent 3330697 (1967)
- [11] H. S. Shin and B. G. Lee: *J. Res. Inst. Ind. Tech.*, **20** (1992) 19.
- [12] S. G. Cho, P. F. Johnson and R. A. Condrate SR: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 4738.
- [13] E. R. Leite, C. M. G. Sousa, E. Longo and J. A. Varela: *Ceram. Int.*, **21** (1995) 143.
- [14] X. F. Sun, R. S. Guo and J. Li: *Ceram. Int.*, **34** (2008) 219.
- [15] A. Ookubo, E. Kanezaki and K. Ooi: *Langmuir*, **6** (1990) 206.