

SrTiO₃ 습식 직접 합성 반응기구에 관한 연구

이경희 · 이범하 · 김대웅*
명지대학교 공과대학 요업공학과
* 고려화학 (주) 중앙연구소
(1986년 8월 13일 접수)

Reaction Mechanism on the Synthesis of SrTiO₃ by Direct Wet Process

Kyong-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Dae-Woong Kim*

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji University

*Central Research Institute of Korea Chemical Company Ltd.

(Received August 13, 1986)

ABSTRACT

SrTiO₃ reaction mechanism formed from TiCl₄ and SrCl₂ solution by direct-wet-process was studied.

Through this study, it is identified that crystalline SrTiO₃ is formed above pH 13.8, amorphous SrTiO₃ above pH 7, and crystallization temperature of amorphous SrTiO₃ is at 370°C.

The final products are composed of 60% crystalline SrTiO₃ and 40% amorphous SrTiO₃. The amorphous SrTiO₃ is identified with the IR absorption spectrum of Sr-Ti-O by FT-IR spectrometer.

Under pH 7 gelatinous metatitanate (H₂TiO₃) is formed from TiCl₄, but above pH 7 the activity by the formation of metatitanic acid ion [TiO₃]²⁻ is so high that SrTiO₃ is formed more easily through the reaction with Sr²⁺.

1. 서 론

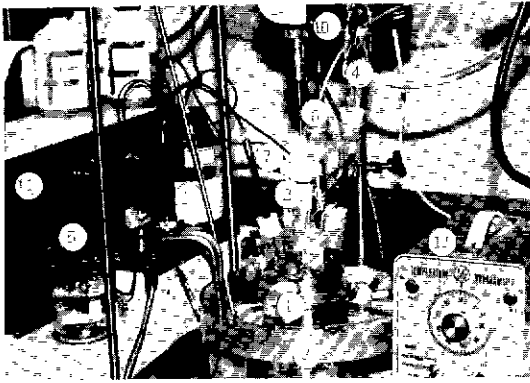
본 연구는 습식직접합성법에 의한 SrTiO₃의 생성 반응기구를 규명하고자 한다. SrTiO₃의 습식직접합성법은 TiCl₄와 SrCl₂의 혼합 수용액에 pH조절제로서 KOH와 NaOH수용액을 사용하여 100°C 이하의 온도에서 perovskite 구조를 갖는 결정성 SrTiO₃의 구상 분말을 합성할 수 있다.¹⁾ 이 합성법의 출발물질인 TiCl₄ 수용액은 pH 2에서부터 비결정성 Ti-Gel을 생성하며 SrCl₂의 수용액은 pH 13 이상에서 결정성 수화물이 생성되는데 등 mole의 SrCl₂와 TiCl₄ 수용액의 혼합 반응물은 pH 13 이하에서도 SrTiO₃가 생성되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 그러나 이러한 SrTiO₃의 생성 반응기구는 아직 규명된 바가 없다. 따라서 이의 규명

을 위하여 등 mole의 TiCl₄와 SrCl₂의 혼합수용액을 50°C로 유지시키면서 KOH 수용액을 pH 조절제로 사용하여 혼합수용액 반응물의 pH를 변화시키면서 각각의 pH에서 생성된 반응 중간생성물을 분취하여 SEM-EDS, XRD, TG-DTA, FT-IR 등의 분석으로 최종 생성물인 SrTiO₃의 생성 반응기구를 규명하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 용액의 제조

TiCl₄와 SrCl₂·6H₂O는 MERCK의 GR급 시약을 각각 1 mole의 묽은 수용액으로 제조하여 사용하였다.³⁾ KOH는 MERCK의 GR급 시약을 5 mole의 수용액으로 제조하여 반응물의 pH조절제로 사용하였다.



- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1. 5-neck reaction flask | 8. 5 M KOH solution bottle |
| 2. Teflon blade | 9. DC stirrer |
| 3. Water bath | 10. Tachometer |
| 4. Allihn condenser | 11. Potentiometric automatic titrator |
| 5. Ross combination electrode | 12. Temperature programmer |
| 6. N ₂ gas | |
| 7. Dropper for 5M KOH solution | |

Fig. 1. Reaction equipments for SrTiO₃ synthesis.

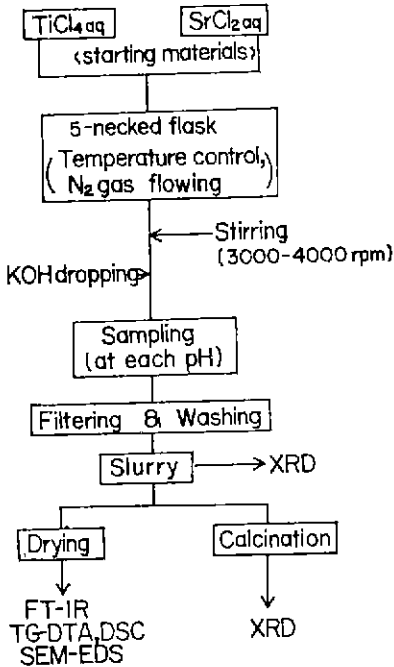


Fig. 2. Schematic diagram of reaction process for SrTiO₃ synthesis.

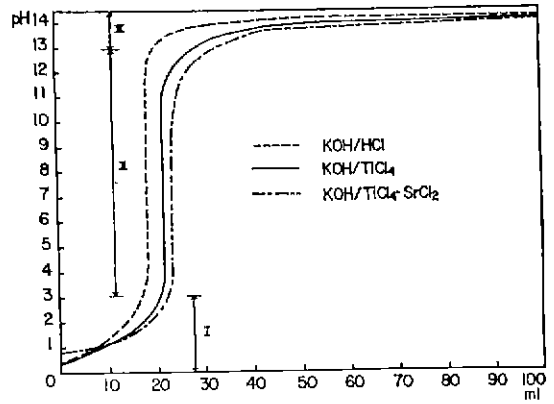


Fig. 3. pH variation according to KOH-addition.

2 - 2. 시료의 합성

본 연구에서 사용한 장치는 Fig. 1과 같다. 합성은 자동적정 장치를 부착시킨 5-neck flask에 등 mole의 SrCl₂와 TiCl₄의 혼합 수용액을 충전시키고 반응물의 온도를 50°C로 유지시키면서 질소를 연속적으로 주입시키고 KOH수용액을 0.001ml/단위로 적하하였다. 반응물은 3000~4000 rpm으로 교반하면서 일정 pH로 유지될 때까지 KOH를 반복하여 적하 하였다. 이 반응은 pH가 13 이상으로 상승하여 안정될 때까지 Fig. 2와 같은 방법으로 진행시켰다. 반응물의 pH가 3, 5, 7, 9, 11, 13 이상에서 각각 안정되었을때 반응중간 생성물을 분취하여 여과한 후 본 실험의 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3 - 1. 반응물의 pH변화

TiCl₄와 SrCl₂ 수용액의 반응계에서 KOH에 의한 pH변화 곡선은 Fig. 3과 같다. 그림에서 보면 붉은 TiCl₄ 수용액과 TiCl₄-SrCl₂의 붉은 수용액이 KOH 수용액과의 반응시 pH변화곡선은 HCl과 KOH와의 중화반응 곡선과 slope가 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서 TiCl₄ 수용액과 KOH수용액의 반응에서 pH의 변화는 강산-강염기의 중화에 의한 것임을 알 수 있다.

Step I인 반응 초기에서 pH3까지 소모되는 KOH는 전량의 약 17%에 해당되며 이것은 합성반응의 출발 물질인 붉은 TiCl₄ 수용액의 제조시 가수분해에 의하여 생성된 HCl의 중화에 의한 것이다.

Step II인 pH 3에서 pH 12까지는 반응물이 당량점을 지나는 영역으로서 KOH 종소요량의 약 3%에 해당하는 소량에 의하여 급격한 pH의 jump가 일어

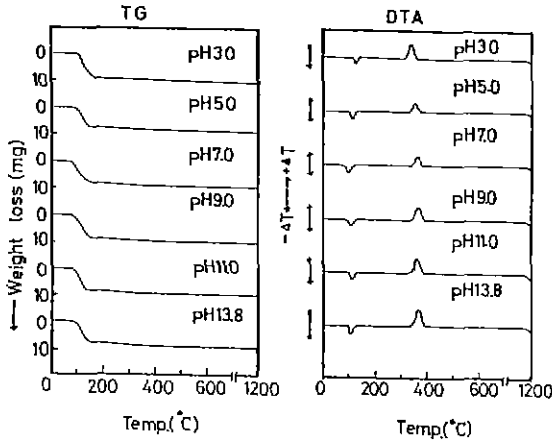


Fig. 4. TG-DTA curves of sample (Dried at 105°C for 24 hrs).

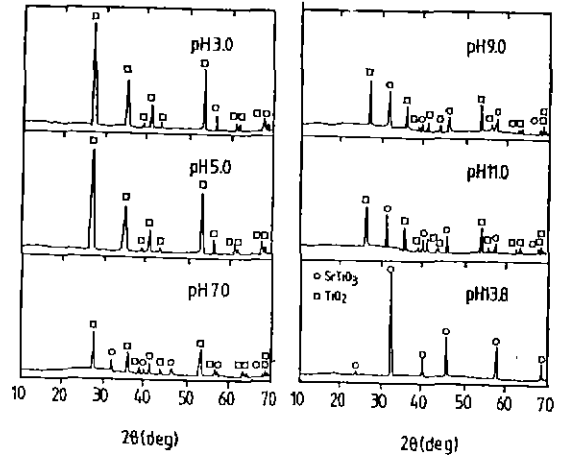


Fig. 6. XRD patterns of samples (Dried at 105°C for 24 hrs and then calcined at 1000°C for 1hrs).

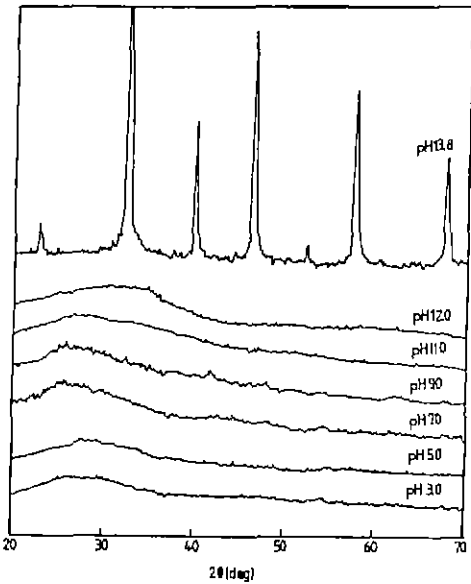


Fig. 5. XRD patterns of sample with variation of pH.

나면서 반응물의 pH가 당량점 부근인 pH 5이하에서 생성되는 생성물은 Thixotropic 성이 매우 강한 gel상이지만 반응물이 중화점을 지나면 Thixotropic 성을 상실하면서 침전물 상태로 된다. Step III인 pH 12에서 반응이 완료되는 pH까지는 KOH가 총 소모량의 80%에 해당된다. 이것은 반응물에 존재하는 H₂TiO₃와 SrCl₂가 반응하여 SrTiO₃의 생성이 급증하면서 해리된 HCl의 양의 증가에 기인한 것이다.⁴⁾

3. - 2. 반응중간 생성물의 TG-DTA, XRD 및 SEM-EDS 분석

등 mole의 SrCl₂와 TiCl₄ 수용액을 pH 조절제로서 KOH를 사용하여 침전이 생성되는 pH 3에서부터 pH 13 이상 각각의 pH에서 생성된 반응중간 생성물에 대한 TG-DTA 및 X선 회절분석 결과는 Fig. 4, 5와 같다. Fig. 4의 TG-DTA 분석결과에 의하면 150°C 이전에서 흡착수의 탈수 및 Ti-Gel의 분해에 의한 흡열 peak가 나타났다.⁵⁾ pH 3과 pH 5에서 생성된 물질의 350°C에서의 변화는 비결정 TiO₂가 Anatase로 결정화하는데 따른 발열 peak이다.⁶⁾ pH 7 이상의 생성물에서 나타나는 370°C에서의 발열 peak는 비결정 SrTiO₃가 결정성 SrTiO₃로 결정화하는데 기인하는 것으로서, 이것은 3.3에서 설명할 FT-IR spectrum의 분석결과와 일치하였다. Fig. 5의 X선 회절분석 결과에 의하면 pH 13.8에서 생성된 반응물만이 결정성 SrTiO₃이며 그외의 반응 생성물들은 비결정성 물질임을 알 수 있었다. 각각의 pH에서 생성된 반응 생성물을 1000°C에서 1시간 동안 하소시킨 시료의 X선 회절분석 결과들 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 pH 3에서 pH 5까지는 Rutile 형의 TiO₂만이 존재하다가 pH 7부터 SrTiO₃가 공존하기 시작하면서 pH의 상승과 더불어 SrTiO₃의 생성량도 증가함을 알 수 있다. 이것으로 이 반응계에서는 pH 7부터 비결정성 SrTiO₃가 생성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5, 6의 pH 13.8에서 순수한 SrTiO₃만 존재하는 것으로 보아 50°C에서 SrTiO₃의 생성 반응은

pH 13.8에서 완료되었음을 알 수 있다. pH 5, 7, 9, 13.8에서 생성된 반응중간 생성물에 대한 SEM 사진 및 EDS spectrum 분석결과는 Fig. 7-A에서 Fig. 7-F와 같다.

그 결과 pH 5에서 생성된 물질은 분해 30Å SEM으로 입경 측정이 불가능한 'Ti-gel'의 입자가 응집된 응집체를 이루고 있었다. 이 시료에 대한 EDS spectrum 분석결과에서도 Sr은 존재하지 않았다, XRD, TG-DTA 및 FT-IR 분석결과 비결정성 SrTiO₃가 생성하기 시작하는 pH 7에서 채취한 시료는 Ti-gel에 입경 0.1 μm의 구상 SrTiO₃가 존재하였으며

EDS 분석결과에서도 Sr의 존재를 확인하였다. pH 9에서 생성된 물질은 Ti-gel과 구상 미립자인 SrTiO₃가 응집된 혼합물이었으며 pH 13.8에서 생성된 반응 최종 생성물은 입경 0.2~2 μm²⁾의 순수한 SrTiO₃만이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 각각의 pH에서 생성된 반응물에 함유되어 있는 SrTiO₃의 함량을 EDS로 분석한 결과이다. 그 결과 pH 7에서 12%, pH 9.6에서 18.1%, pH 7에서 29.1%, pH 12에서는 39.5% 및 반응종료 pH인 13.8에서는 순수한 SrTiO₃만이 존재하였다. 이것은 각각의 pH에서 채취된 생성물을 하소하여 XRD로

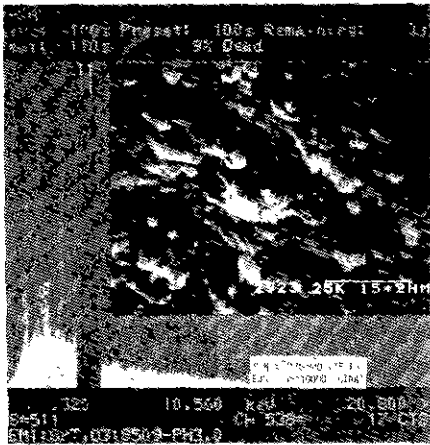


Fig. 7-A SEM photograph and EDS spectrum of product at pH3.

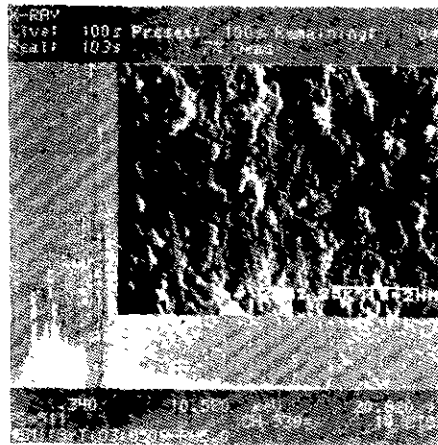


Fig. 7-B SEM photograph and EDS spectrum of product at pH5.

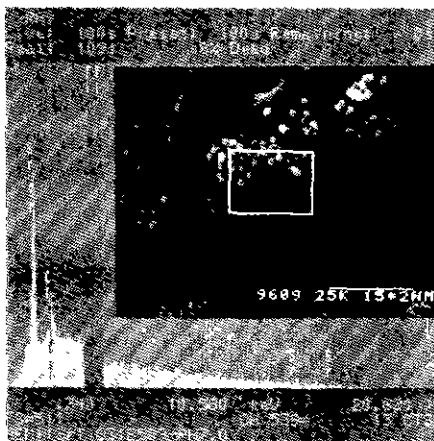


Fig. 7-C SEM photograph and EDS spectrum of product at pH7.

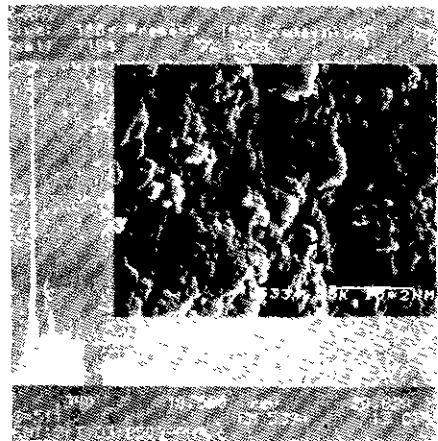


Fig. 7-D SEM photograph and EDS spectrum of product at pH9.

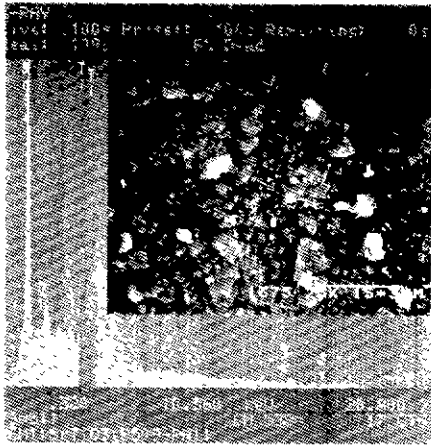


Fig. 7-E SEM photograph and EDS spectrum of product at pH 11.



Fig. 7-F SEM photograph and EDS spectrum of product at pH 13.8.

분석한 Fig. 6의 결과와 일치함을 알 수 있다.

3-3. 반응 생성물의 FT-IR 분석

각각의 pH에서 채취한 반응중간 생성물을 105 °C에서 24시간 동안 진공건조시킨 후 KBr-pellet method에 의하여 얻어낸 FT-IR spectrum 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. pH 5에서 생성된 물질은 1630 cm⁻¹에서 Ti-gel의 Ti-O결합에 의한 흡수진동이 나타났다.^{9,10} 비결정성 SrTiO₃가 생성되는 pH 7에서 부터 1512 cm⁻¹ 및 1057 cm⁻¹에서는 완만하게 1370 cm⁻¹에서는 예리하게 나타났다. 이 spectra는 pH의 증

가와 함께 강하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 pH의 상승에 의하여 반응물 중 비결정성 SrTiO₃의 생성이 증가함을 나타내는 것으로서 3-2의 TG-DTA, XRD 및 SEM-EDS의 분석결과와 잘 일치하였다.

이와같은 비결정성 SrTiO₃의 존재여부를 재확인하기 위하여 pH 13.8에서 채취한 생성물을 300 °C 부터 1000 °C까지 100 °C 간격으로 1시간 동안 하소한 후 FT-IR 측정결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 비결정성 Sr-Ti-O의 FT-IR 흡수 spectra인 1512 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ 및 1057 cm⁻¹의 spectra는

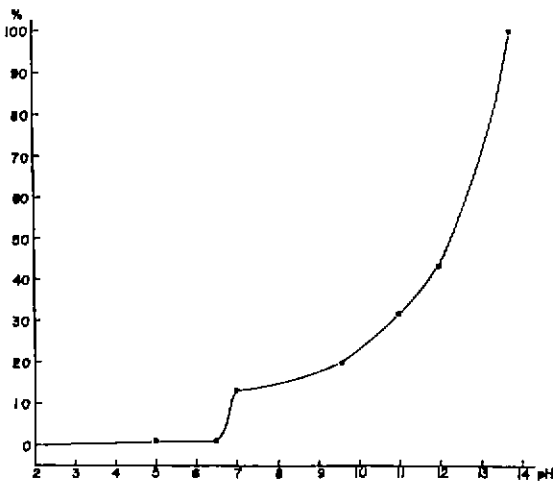


Fig. 8. EDS analysis of the elements for each samples.

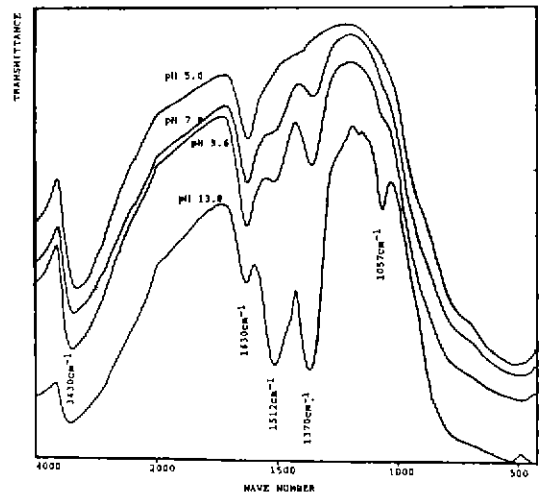


Fig. 9. FT-IR spectra of samples with the variation of pH (Dried at 105 °C, 24 hrs).

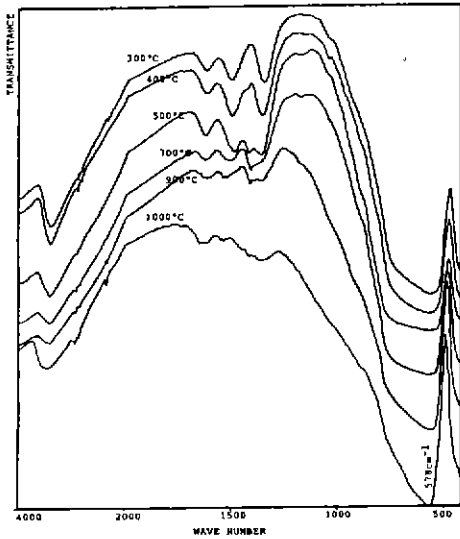


Fig. 10. FT-IR spectra of final product at pH=13.8 with the variation of temperature (200 to 1000°C).

온도의 상승과 더불어 감소되며 결정성 Sr-Ti-O의 FT-IR spectrum인 578 cm^{-1} 의 흡수만이 강하게 증가된다.¹³⁾ 비결정성 SrTiO₃의 결합은 결정성 Sr-Ti-O의 결합에 비하여 그 결합에너지가 약하므로 FT-IR에서는 흡수진동이 강하게 나타난다. 그러나 하소 온도 400°C 이상 부터는 비결정성 Sr-Ti-O 결합이 감소하는데 이것은 비결정성 SrTiO₃가 결정화되면서 결합에너지가 증가하는 것에 기인하는 것으로 생각된다.¹²⁾

비결정성 SrTiO₃가 결정성 SrTiO₃로 결정화하는 온도를 구하고자 pH 13.8에서 채취한 최종 생성물을 300°C 부터 400°C 까지 10°C 간격으로 1시간동안 하소시킨 후 FT-IR 을 측정 한 결과 360°C 이하의 온도에서는 적외선에 의한 흡수변화가 없었으며 360°C 이상의 온도에서만 비결정성 Sr-Ti-O에 의한 적외선 흡수가 감소하는 것을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 11과 12에 나타내었다.

Fig. 11은 pH13.8에서 채취한 최종생성물과 360°C에서 1시간 간격으로 3시간 동안 하소한 시료의 FT-IR spectra이다. 그 결과 360°C에서는 비결정성 SrTiO₃의 Sr-Ti-O결합의 적외선 흡수강도는 소성시간에 관계없이 일정하였다. 또한 Fig. 12는 370°C에서 1시간 간격으로 3시간 동안 하소한 시료의 spectra이다. 그 결과 370°C에서 하소한 시료의 경우 소성시간이 길어지면서 비결정성 Sr-Ti-O 결합의

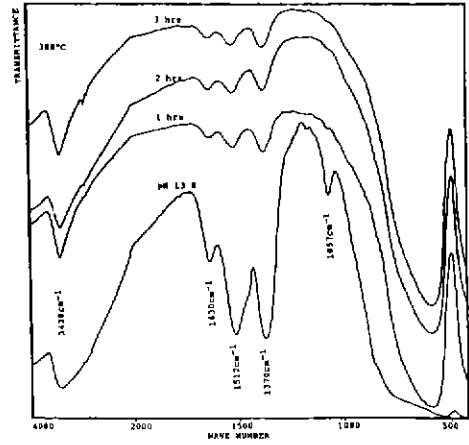


Fig. 11. FT-IR spectra of final product at pH=13.8 with the variation of time at 300°C.

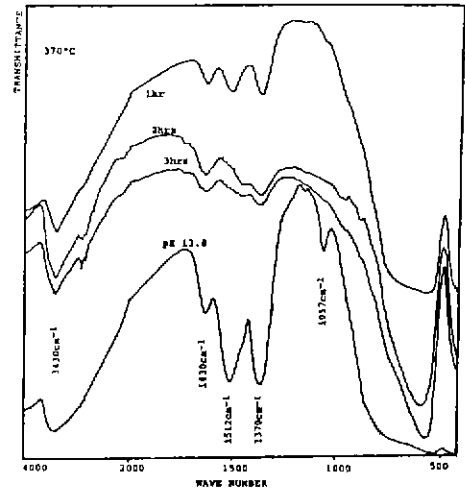


Fig. 12. FT-IR spectra of final product at pH=13.8 (Calcined at 370°C for 1hr, 2hrs and 3hrs respectively).

적외선 흡수인 1630 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} 및 1370 cm^{-1} 의 흡수가 하소시간의 경과에 따라서 현저히 감소하다가 소멸되었으며 결정성 SrTiO₃의 Sr-Ti-O의 결합에 의한 FT-IR의 흡수 spectrum은 578 cm^{-1} 에서 나타나 점점 증가되는 현상을 보였다.^{14,14,15)} 그러므로 비결정성 SrTiO₃가 결정성 SrTiO₃로 결정화하는 온도는 370°C임을 알 수 있으며 이것은 3-2의 TG-DTA 분석결과와도 일치하였다.

4. 결 론

TiCl₄와 SrCl₂의 동mole 수용액을 출발물질로 하는 습식직접합성법에 의한 SrTiO₃의 생성반응 기구의 연구결과는 다음과 같다.

4 - 1. 본 반응에 의하여 pH 13.8에서 생성된 최종 생성물에는 약 40%의 비결정 SrTiO₃와 약 60%의 결정성 SrTiO₃가 공존하고 있다.

4 - 2. 결정성 SrTiO₃의 생성 pH는 13.8 이상이고 비결정성 SrTiO₃의 생성 pH는 7 이상이며 이것은 KOH에 의한 반응물의 중화점과 거의 일치한다.

4 - 3. pH 7에서부터 생성되는 비결정성 SrTiO₃는 하소에 의하여 결정화되며 결정화 온도는 370 °C이다.

4 - 4. 비결정성 SrTiO₃의 FT-IR에 의한 적외선 흡수는 1630 cm⁻¹에서 Ti-O, 1512 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ 및 1050 cm⁻¹에서 Si-Ti-O의 흡수진동이 나타났다.

4 - 5. 비결정성 SrTiO₃가 하소에 의하여 결정화하면 결합에너지가 강하게 되어 적외선에 의한 흡수 진동은 약하게 된다. 따라서 비결정성 Sr-Ti-O의 흡수 spectra인 1630 cm⁻¹, 1512 cm⁻¹, 및 1057 cm⁻¹의 흡수는 거의 소멸되고 결정성 SrTiO₃의 결합에 의한 흡수 spectrum인 578 cm⁻¹의 흡수는 증가한다.

4 - 6. 반응물중 TiCl₄의 묽은 수용액은 pH2에서부터 KOH와 반응하여 gel 상의 metatitanate인 H₂TiO₃를 생성한다. 이 metatitanic acid는 반응물이 중화점을 지나 pH가 7 이상으로 상승하면 용해도가 증가하며 metatitanic acid ion인 [TiO₃]²⁻의 형태로 되며 친화력이 커지면서 반응물중 pH의 상승으로 활동도가 커진 Sr²⁺와 결합하여 SrTiO₃을 생성하게 된다.

“ 후 기 ”

본 연구는 문교부 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Chong-keun Lee, Kyong-Hee Lee and Byung-Ha Lee, "A Study of SrTiO₃ Synthesis by Direct Wet Process", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 21(2), 173, (1984).
2. Katsuya, Kudaka and Kiyokata Lizumi, "Preparation of Stoichiometric Barium Titanate Tetrahydrate", *Ceramic Bulletin*, 1236 (1981).
3. Chong-keun Lee, Kyong-Hee Lee and Byung-Ha Lee, "A Study of SrTiO₃ Synthesis by Direct Wet Process", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 21(2), 171, (1984).
4. F.P. Treadwell, William T. Hall, S.B., *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons., Inc., p. 547-549.
5. P. Jones and J.A. Hockey, "Infrared Studies of Rutiles Surface Part II", *Trans. Farad Soc.*, 67, 2679 (1971).
6. H.P. Boehm, *Adv. Catalysis*, 16, 179 (1966).
7. Kyong-Hee Lee, Byang-Ha Lee and Joon-Soo Kim, "A Study of SrTiO₃ Synthesis by Direct Wet Process (II)", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 22(1), 24 (1985).
8. M. Primet, P. Pichat and M-V, Mathieu, "Infrared Study of the Surface Titanium, Dioxide-Hydroxyl Groups", *J. Phys. Chem.*, 75, 1221 (1971).
9. G. Munuera, V. Eves-Arnau and A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Farad*, I, 75, 736 (1979).
10. A.S. Barker, Jr. and M. Tinkham, "Far-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in SrTiO₃", *Physical Review*, 125(5), March I, (1962).
11. C.H. Perry and B.N. Khanna, "Infrared Studies of Perovskite Titanates", *Physical Review*, 135(2A), p. A408, July, 1964.
12. L.V. Denisova, *Colloid J. USSR*, 39, 293 (1976).
13. C. Jeffrey Brinler, David E. Clark and Donald R. Ulrich, "Better Ceramics Through Chemistry (Materials Research Symposia Proceeding)", Vol. 3, p. 233-237, Feb. 1984, Albuquerque, New Mexico, U.S.A.
14. W.G. Spitzer, Robert C. Miller, D.A. Kleinman and L.E. Howarth, "Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂", *Physical Review*, 126(5) p. 1710, June 1962.
15. J.T. Last, "Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials", *Physical Review*, 105(6), p. 1740, March 1957.