

습식반응에 의한 $PbTiO_3$ 분말제조에 관한 연구

이 경 희 · 이 병 하 · 고 영 래
명지대학교 요업공학과
(1984년 11월 22일)

Chemical Preparation of $PbTiO_3$ Powder from Aqueous Solution

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Young-Rae Go
Dept. of Ceramic Eng., Myong Ji University
(Received 22. Nov., 1984)

ABSTRACT

This study presents the results of an overall effort to determine the applicability of the chemical wet process in forming lead titanate electronic ceramics. Although pure lead titanate has not proven to be an important technological materials when prepared via conventional processing procedures, this work is interesting as a study of chemical wet processing and a way of preparing $PbTiO_3$ for study.

The results obtained from this experiment were as follows;

Optimum synthesis condition which synthesizes $PbTiO_3$ by chemical wet process was obtained by firing at $500^\circ C$ after mixing $Pb(OH)_2$ -gel and $Ti(OH)_4$ -gel at $70^\circ C$ for 4 hours.

1. 서 론

Pb를 포함하는 고유전율 자기중에는 공업적인 견지에서 유용한 것이 많다. 일례로 $BaTiO_3$ 에 $PbTiO_3$ 를 4~10mol% 첨가할 것은 항전력을 증가시키고, curie point를 상승시키며 또한 제 2의 변태점을 저하시켜 사용온도 범위를 확대하여 압전소자로서 이용되고 있다¹⁾. 또한 현재까지 주목을 받고 있는 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 으로 된 PZT나 그 계열에 La이 첨가된 PLZT 등은 압전소자를 대표할 수 있는 재료이다. 이와같은 PbO를 포함하는 고유전율 자기의 제조시, 공통적인 문제는 PbO의 휘발로 인해 보통의 소성방법으로는 치밀하며 제형성있는 제품을 제조하기 어렵다는 것이다. 따라서 본 연구는 PbO를 포함하는 자기 중 강유전체로 알려진 $PbTiO_3$ 의 저온합성법을 개발함으로써 PbO의 휘발을 막을 수 있고, 고순도, 미립이며 균일한 $PbTiO_3$ 를 고상반응법($PbO+TiO_2$) 보다 Stoichiometric하게 합성하는 것을 목적으로 하고 있다. 또한 이와같이 합성된 $PbTiO_3$ 를 사용하여 PZT의 저온합성법을 개발할 수 있으며 또한 본 연구실에서 상온합성한 고순도,

미분 $BaTiO_3$ 와 $SrTiO_3$ 에 첨가하여 새로운 특성을 가지는 저온합성 압전재료의 개발이 기대될 수 있다^{2,3)}. 지금까지 밝혀진 $PbTiO_3$ 의 저온합성법은 1984년 Stephen R. Gurkovich와 John. B. Blum 등이 발표한 sol-gel process를 사용하여 $600^\circ C$, 1시간동안 합성한 것이 최초이며, 이것은 Pb-alkoxide를 만들어야 된다는 단점이 있다. 따라서 이와 같은 단점이 없는 새로운 저온합성법을 개발하고자 본 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료수용액

본 실험에 사용한 시약은 특급의 화학시약을 사용하였으며 그 순도 및 제조회사는 Table 1과 같다. $Pb(NO_3)_2$ 수용액은 일정량의 $Pb(NO_3)_2$ 를 증류수에 녹여 만들었으며 $TiCl_4$ 수용액은 $TiCl_4$ 자신이 공기중의 수분과 반응하여 연막을 형성하고 물에 들어가면 가수분해를 일으키므로 ice bath에서 $TiCl_4$ 에 냉각된 증류수를 적하하여 $TiCl_4$ 수용액을 만들었다. 이 수용액에 NH_4OH 를 사용하여 $Ti(OH)_4$ -gel을 만들고 여과, 세척한 후 $900^\circ C$ 로 소성하여 얻은 TiO_2 의 양으로써 초

Table 1. Raw Materials.

Materials	Purity (%)	Supplier	Grade
TiCl ₄	99.9	Kanto Chemical Co. Inc.	E. P
Pb(NO ₃) ₂	99.5	Junsei Chemical Co. Ltd.	Special grade
NH ₄ OH	28	Ishizu Pharmaceutical Co. Ltd.	Special grade

Table 2. The Preparation Condition of PbTiO₃ Powder.

	Temperature(°C)	Time (hr)
A	30	4
B	50	4
C	70	2
D	70	4
E	70	6
F	70	8
G	70	12
H	70	24
I	90	4

기 출발원료의 Ti 농도를 결정하였다.

2.2. Ti-gel, Pb-gel.

Pb(NO₃)₂ 와 TiCl₄ 수용액에 각각 NH₄OH 를 적하 하면서 교반시켜 Ti-gel 및 Pb-gel 을 얻을 수 있었다. 이때의 pH 를 AG-CH-9100 Heris Digital-pH-Meter 로서 측정하였더니 Fig. 1 에서와 같이 Ti-gel 은 pH. 2 이상부터 침전하지만 Pb-gel 은 pH. 4 이상부터 침전함을 알 수 있었다.

2.3. PbTiO₃-gel 의 합성

본 실험에 사용한 PbTiO₃-gel 의 합성장치는 Fig. 2 와 같다. 앞에서 만든 Pb(NO₃)₂ 와 TiCl₄ 수용액을 각각 NH₄OH 에 넣어 침전시켜 Cl-ion 이 어느 정도 제거 되도록 하여 Decantation 하여 얻어진 Ti-gel 및 Pb-gel 을 삼구플라스크에 넣어 Table 2 와 같은 조건에서 교반, 혼합하여 PbTiO₃-gel 을 합성하였다. 이 PbTiO₃-gel 은 증류수로 Cl-ion 이 걸출되지 않을 때까지 수세, 여과한 후 건조하였다.

2.4. PbTiO₃ 合成

위에서 합성된 PbTiO₃-gel 이 PbTiO₃ 로의 열간변화를 관찰하기 위해서 DTA, TGA 를 행하였으며 하소한 것의 결정상을 확인하기 위해서 X-ray 회절분석을 행하였다.

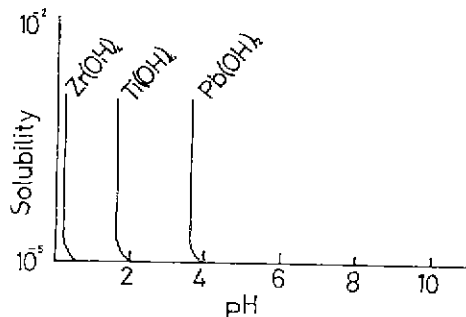


Fig. 1. Solubility of Zr(OH)₄, Ti(OH)₄ and Pb(OH)₂ depending on pH

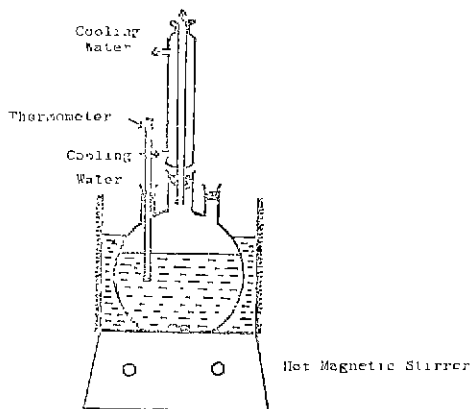


Fig. 2. Instrument for the preparation of PbTiO₃ & PbZrO₃ from aqueous solution

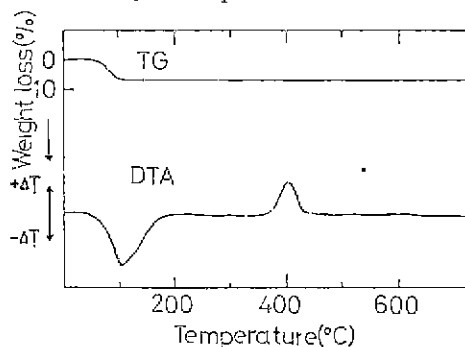


Fig. 3 DTA-TG curves for the thermal reaction of Ti(OH)₄ powder.

3. 결과 및 고찰

3.1. DT, TG 분석

TiCl₄ 수용액과 NH₄OH 를 사용하여 만든 Ti(OH)₄-gel 의 DT, TG 분석결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 200° C 까지의 큰 폭의 흡열 peak 는 흡착수와 결정수의 탈

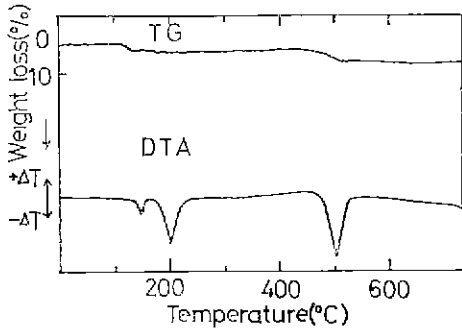


Fig. 4. DTA-TG curves for the thermal reaction of Pb(OH)₂ powder.

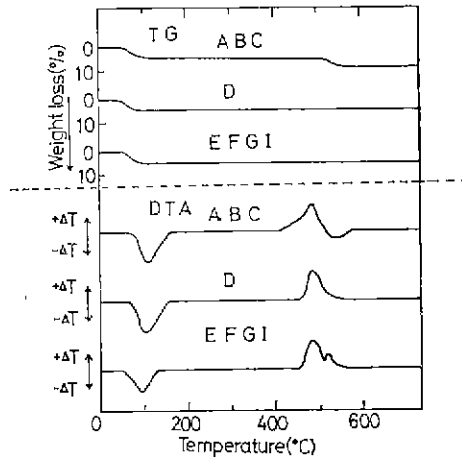


Fig. 5. DTA-TG curves for the thermal reaction of several PbTiO₃ gel precipitates.

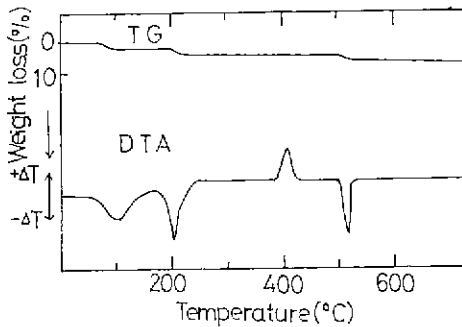


Fig. 6. DTA-TG curves for the thermal reaction of Pb(OH)₂ and Ti(OH)₄ powder.

수에 의한 peak이며, 400°C에서의 발열 peak는 TiO₂로의 결정화에 의한 peak이다. 또한 Pb(NO₃)₂와 NH₄OH를 사용하여 만든 Pb(OH)₂-gel의 DT, TG 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 130°C에서의 흡열 peak는 혼탁수의 탈수에 의한 것이며, 200°C에서의 흡열 peak는 Pb(OH)₂에 붙어있던 결정수의 탈수에 의한 peak로서 X-ray 회절분석 결과로도 Pb(OH)₂의 결정성 peak는 200°C 이후부터 나타났다. 또한 500°C의 흡열 peak는 Pb(OH)₂가 PbO로의 분해 peak이며, X-ray 회절 분석결과 Litharge와 Massicot로 판명되었다. Ti(OH)₄-gel과 Pb(OH)₂-gel을 사용하여 Table 2와 같은 조건으로 합성한 PbTiO₃-gel의 DT, TG 분석을 Fig. 5에 나타내었다. 70°C에서 4시간동안 합성한 시료의 경우는 500°C에서 PbTiO₃의 결정화에 따른 발열 peak만이 존재함을 알 수 있다. 그러나, 합성온도가 70°C보다 낮거나 합성온도가 70°C와 같을지라도 합성시간이 4시간 미만인 경우는 PbTiO₃-gel 외에 미반응 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel이 존재하여 500°C에서 PbTiO₃의 결정화에 따른 발열 peak와 550°C에서 미반응 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel의 PbTiO₃로의 반응에 따른 흡열 peak가 나타났다. 이 경우 TG 곡선에서도 분해 gel에 의한 약간의 중량감소가 나타났다. 또한 합성온도가 70°C보다 높거나 또는 70°C와 같을지라도 합성시간이 4시간 보다 긴 경우는 또 하나의 발열 peak가 520°C에서 나타났다. Fig. 6은 앞에서와 같은 Process로 만든 PbTiO₃-gel이 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel의 공침물이 아님을 다시 한번 확인하기 위해 Pb(NO₃)₂와 TiCl₄ 수용액을 각각 NH₄OH에 넣어 만든 각각의 침전물을 건조시킨 후 마노유발에 넣어 잘 혼합하여 DT, TG 분석한 결과이다. 이때 혼합방법은 전식 및 alcohol을 넣어 하였으며 혼합시간도 3, 5, 7시간으로 나누어 행하였지만 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 200°C에서의 흡열 peak는 Pb(OH)₂-gel의 DTA 곡선에서 나타난 Pb(OH)₂-gel에 붙어있던 결정수의 탈수에 의한 peak이며 400°C의 발열 peak는 Ti(OH)₄-gel의 DTA 곡선에 나타난 TiO₂ 결정화에 관계되는 peak로서 Pb-gel과 Ti-gel 각각의 시차열분석 결과와 잘 일치하였다. 520°C에서의 흡열 peak는 PbTiO₃의 생성 peak이며, 이때 TG 곡선에도 분해 gas로 인한 약간의 중량감소를 볼 수 있다. 따라서 본 합성법으로 합성한 PbTiO₃-gel은 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel의 공침물이 아님을 알 수 있다.

3.2. X-ray 회절분석

합성시간을 4시간으로 고정시키고 온도만을 변화시

켜 합성한 $PbTiO_3$ -gel 에 대한 건조후 시료와 $500^\circ C$, 1시간 소성한 시료에 대한 X-ray 회절분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 건조시킨 시료의 경우는 합성온도와 시간에 관계없이 X-ray 회절분석결과 amorphous로 나타났으며, 다만 $PbTiO_3$ 의 주 peak 부근이 솟아난 현상을 보였다. $90^\circ C$ 에서 1시간 합성한 $PbTiO_3$ -gel 을 $500^\circ C$ 에서 1시간 소성한 경우는 미약한 $PbTiO_3$ 의 생성 peak 만이 나타났다. 이것은 앞의 DT, TG 분석 결과에서 나타났듯이 $520^\circ C$ 부근에서 나타난 발열 peak 에 기인함으로 간주된다. $70^\circ C$ 에서 4시간 합성한 $PbTiO_3$ -gel 을 $500^\circ C$ 에서 1시간 소성한 경우 $PbTiO_3$ 의 모든 peak가 명확하게 나타났다. 이것은 고상의 $PbO-TiO_2$ 를 혼합한 후 $850^\circ C$ 로 소성하여 합성한 $PbTiO_3$ 의 X-ray 회절분석결과와 peak intensity의 약간의 차이만을 뿐이다. 그러나 $70^\circ C$ 이하의 온도에서 합성한 $PbTiO_3$ -gel 을 $500^\circ C$ 로 소성한 경우는 $PbTiO_3$ 의 주 peak인 (101)면과 (111)면의 peak 만이 나타났다. 이것은 앞의 DT, TG 분석 결과에서 나타났듯이 $PbTiO_3$ -gel에 미반응 $Pb(OH)_2$ -gel과 $Ti(OH)_4$ -gel의 존재에 기인한 것이다. 합성온도를 $70^\circ C$ 로 고정된 후 합성시간만을 변화시켜 가며 합성한 $PbTiO_3$ -gel 을 $500^\circ C$ 에서 1시간 소성한 시료에 대한 분말 X-ray 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 2시간 동안 합성한 시료(C)의 경우 $PbTiO_3$ -gel 외에 미반응 $Pb(OH)_2$ -gel과 $Ti(OH)_4$ -gel의 존재로 인해 약간의 $PbTiO_3$ 의 생성만을 나타냈다. 반면에 6시간 동안 합성한 시료의 경우 $90^\circ C$ 에서 합성한 시료와 마찬가지로 (101)면과 (111)면의 peak 만이 나타났다. 이러한 현상은 현재로서는 설명하기 어려운 현상으로 앞으로의 연구가 요망된다. 그러나 STEPHEN. R⁴⁾가 발표한 sol-gel법에 의한 Lead-titanate 합성연구에서는 이러한 현상을 $PbTiO_3$ -gel의 긴 Chain 화에 의한 것으로 해석하고 있지만 그것 역시 아직 확인되지 못하고 있는 실정이다. 이 시료를 $600^\circ C$ 로 가열하였을 경우는 Fig. 9와 같이 $PbTiO_3$ 가 완전히 결정화 되었음을 알 수 있었다. $Pb(OH)_2$ -gel과 $Ti(OH)_4$ -gel을 각각 만들어 마노유발을 사용하여 혼합한 시료를 $600^\circ C$ 에서 각각 1시간씩 소성한 시료의 X-ray 회절분석 결과를 Fig 10에 나타내었다. $450^\circ C$ 에서 1시간 소성한 경우 $Pb(OH)_2$ 의 peak와 $Pb(OH)_2$ 가 일부 분해하여 생성된 Litharge와 Massicot의 peak 만이 존재할 뿐 $PbTiO_3$ 의 생성 peak는 나타나지 않았다. 또한 $600^\circ C$ 에서 1시간 소성한 시료인 경우 $Pb(OH)_2$ 의 일부는 TiO_2 와 반응하여 $PbTiO_3$ 로 되었으며 미반응 $Pb(OH)_2$ 는 완전분해하여 PbO 로 되

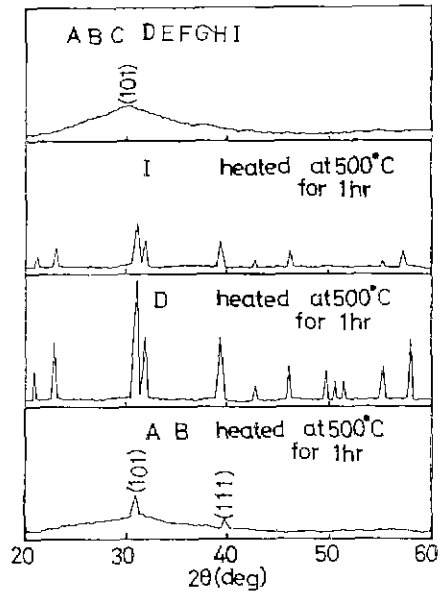


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of fired and dried materials.

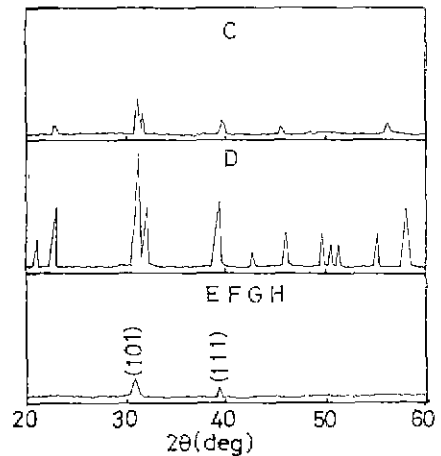


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of fired material at $500^\circ C$, prepared by mixing time variation at $70^\circ C$

었다. $600^\circ C$ 에서 1시간 소성한 시료의 경우 상당량의 미반응 PbO 가 존재하는 것으로 보아 $Pb(OH)_2$ -gel과 $Ti(OH)_4$ -gel을 건식 혼합하였을 경우 $PbTiO_3$ 생성 반응 개시온도는 $520^\circ C$ 경 부터 시작되지만 반응완료 온도는 $600^\circ C$ 이상임을 알 수 있다.

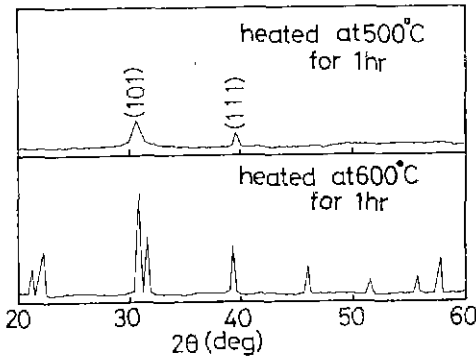


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of powder prepared at 70°C for 6 hrs.

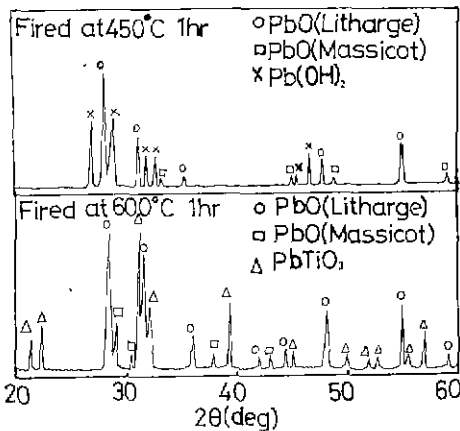


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of mechanically mixed Pb(OH)₂-Ti(OH)₄ powder under indicated firing temperature.

3.3. PbTiO₃의 수율측정

앞에서 얻어진 PbTiO₃-gel의 최적합성조건인 70°C에서 4시간 동안 합성한 PbTiO₃-gel을 여과, 수세하여 500°C에서 20시간 동안 소성한 후의 무게와 이론

무게의 비를 측정된 결과 99.6%로 나타났다. 따라서 PbTiO₃-gel의 소성시 PbO 휘발없이 고순도이며 미립인 PbTiO₃를 Stoichiometric하며 수율 좋게 합성할 수 있었다.

4. 결 론

Fine ceramics 재료 특히 Electroceramics 재료의 첨단화를 위해서는 고순도로써 미립이며 높은 신뢰도를 갖는 재현성 있는 재료제조법을 확립하지 않으면 안된다. 이를 위해 그 model 재료로서 강유전재료인 PbTiO₃를 택하여 화학적인 합성반응기구와 최적합성조건을 연구한 결과는 다음과 같다. 1) 습식합성법을 사용하여 PbTiO₃-gel을 합성하여 이로부터 PbTiO₃의 최적합성조건은 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel을 70°C에서 4시간 동안 혼합하여 만든 PbTiO₃-gel을 500°C로 소성하면 된다. 2) 본 습식합성법을 사용하여 PbTiO₃를 합성할 경우 PbO-TiO₂에서 고상으로 합성한 때보다 300°C 이상 낮은 500°C의 온도에서 합성되므로 PbO의 휘발을 막을 수 있어 고상합성법보다 Stoichiometric하며 미립인 PbTiO₃를 수율 좋게 얻을 수 있다. 3) PbTiO₃-gel의 합성온도가 70°C 미만일 경우 미반응 Pb(OH)₂-gel과 Ti(OH)₄-gel이 존재하며, 70°C 4시간을 경과로 하여 그 보다 시간이 길어지거나 혹은 합성온도가 70°C를 넘어서면 더 높은 소성온도가 요구되었다. 이는 현재로서는 설명키 어려운 현상으로 앞으로 계속적인 연구가 요망된다.

References

- 1) 岡崎清, セラミック誘電體工學, pp.147-148. 學獻社, 1978.
- 2) 이경희, 이병하, 이희승, "BaTiO₃의 습식직접합성" 요업학회지, 21(4), 1984.
- 3) 이종근, 이경희, 이병하, "SrTiO₃의 습식직접합성법" 요업학회지, 21(2), 1984.
- 4) Stephen. R. Gurrkovich & John. B. Blum, "Ultra-structure processing of ceramics, glassesand, Composite" pp.152-160, John Wiley & Sons. 1984.