

화합물 침전법에 의한 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말 제조에 관한 연구

이종근* · 이경희 · 이병하 · 고영래

*한양대학교 무기재료공학과

명지대학교 무기재료공학과

(1985년 6월 18일 접수)

The Preparation of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Powders by a Chemical Method

Jong-Kun Lee*, Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Young-Rae Go

*Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang Univ.

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji Univ.

(Received 18 June, 1985)

ABSTRACT

To obtain high pure $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powder used in the manufacture of piezoelectric products, so-called "chemical methods" was used in this investigation. In the study the "Chemical methods" for the first time applied to prepare chemically pure and fine particle $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powder.

$Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$ and $TiCl_4$ solution at 5M KOH solution from 0°C to 90°C precipitated PZT-gel and then it was heat treated to obtain pure $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powder at 500°C.

The results were examined by DT, TG, XRD, SEM and EDS analysis.

1. 서 론

반도체공학이나 유전공학과 더불어 신소재는 첨단과학 기술의 중요한 한 분야로서 오늘날 그 나라의 공업의 수준을 가름하는 척도로 간주될 만큼 중요한 위치를 차지하고 있다는 것은 주지의 사실이다. 신소재 중에서 Ceramics의 특수한 성질 즉, 여러 재료에 비하여 전기적, 화학적, 열적성질 등이 특별히 우수한 것을 이용하는 New Ceramics 분야는 무궁한 개발 가능성과 응용성 때문에 많은 연구자들이 연구, 개발에 참여하고 있다. New Ceramics 중에서 전기적 Energy와 기계적 Energy를 결합시키는 기능을 가진 압전 Ceramics는 반도체와 더불어 전자기술의 발달에 커다란 역할을 하고 있다는 것은 부인할 수 없는 사실이다. 이와같은 압전 Ceramics의 전기적, 기계적 특성의 개선은 미세구조의 제어를 지향하지 않으면 안된다. 특히 소형, 경량화를 목적으로 하는 전자부문에 있어서는 정밀가공에 대한 요구가 높고, 기계적 강도가 높은 Ceramics가 요구되고 있다. 이 문제를 해결하는 한가지 방법이 초미분체를 출발원료로 하는 압전 Ceramics의 초미립화

이다. 특히 적층 capacitor의 효율은 전극간 Ceramics의 두께에 반비례하므로 압전체를 어디까지 얇게 하는가를 결정하는 요인의 하나는 결정입자 크기에 있으며 결정의 미세화에 의해 더 박층으로 제조할 수 있다. 그러므로 본 연구는 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 계에서 강유전성^{1,2,3,4,5,6}을 나타내는 $Zr:Ti$ 가 52:48인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ^{4,5,6}를 model로 하여 PbO의 휘발을 극소화시킬 수 있으며 화학양론적으로 균일한 미립의 PZT 분말의 합성법을 개발하고자 함에 그 목적을 두고 있다.

2. 실험방법

2.1. 원료 수용액

본 실험에 사용한 시약은 특급의 화학시약을 사용하였으며, 그 순도 및 제조회사는 Table 1과 같다. 그리고 $Pb(NO_3)_2$ 수용액과 $ZrOCl_2$ 수용액은 각각 일정량의 $Pb(NO_3)_2$ 와 $ZrOCl_2$ 시약에 증류수를 넣어 녹여 수용액으로 만들었으며, $TiCl_4$ 수용액은 $TiCl_4$ 자신이 공기중의 수분과 반응하여 연막을 형성하고 물에 들어가면 가수분해를 일으키므로 ice bath에서 $TiCl_4$ 에 냉

Table 1. Raw Material

Materials	Purity (%)	Supplier	Grade
KOH	85	Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd	Special grade
TiCl ₄	99.9	Kanto Chemical Co. Inc	E.P
Pb(NO ₃) ₂	99.5	Junsei Chemical Co. Ltd	Special grade
ZrOCl ₂	99.5	Junsei Chemical Co. Ltd	"

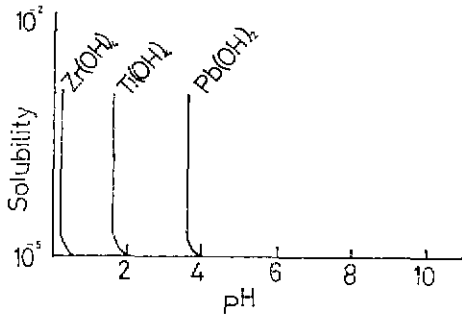


Fig. 1. Solubility of Zr(OH)₄, Ti(OH)₄, and Pb(OH)₂ depending on pH.

작된 증류수를 적하하여 TiCl₄ 수용액을 만들었다. 이 수용액에 NH₄OH 를 사용하여 Ti(OH)₄-gel 을 만들고 이과, 세척한 후 900°C 로 소성하여 얻은 TiO₂ 의 양으로써 초기 출발원료의 Ti 농도를 결정하였다.

2.2. Pb-gel, Zr-gel, Ti-gel.

Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂, TiCl₄ 수용액에 각각 KOH 를 적하하면서 교반시켜 Pb-gel, Zr-gel 및 Ti-gel 을 얻을 수 있다. 이때의 pH 를 AG-CH-3100 Heris Digital-pH-Meter 로서 측정하였더니 Fig. 1 에서와 같이 Zr-gel 은 pH. 0.5 이상부터 Ti-gel 은 pH. 2 이상부터 침전하지만 Pb-gel 은 pH. 4 이상부터 gel 이 형성된을 알 수 있었다.

2.3. Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃-gel 의 합성

본 실험에 사용한 PZT-gel 의 합성장치는 Fig. 2 와 같다. 5M KOH 수용액에 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂, TiCl₄ 수용액을 삼구플라스크에 넣어 2.4와 같은 여러가지 조건으로 행하여 PZT-gel 을 합성하였다. 이와 같이 합성한 PZT-gel 을 열소이온이 검출되지 않을 때까지 수세여과한 후 항량이 달할 때까지 자연 건조하였다.

2.4. Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 합성

Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃-gel 의 최적합성조건을 구하기 위하여 합성온도는 0°C, 15°C, 30°C, 70°C 및 90°C

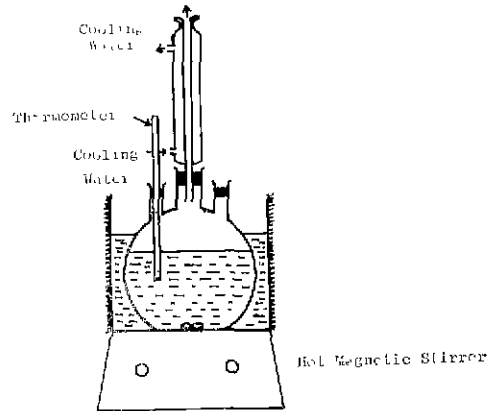


Fig. 2. Instrument for the preparation of Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ from aqueous solution

로 하였으며 합성시간은 각각의 온도에서 1 시간, 2 시간, 4 시간, 6 시간, 8 시간, 12시간 및 24시간으로 행하였다. 이때 0°C 의 경우는 Fig. 2 의 장치중 water bath 에 물대신 얼음을 넣어 행하였다. 이와같이 합성된 PZT-gel 이 PZT 결정으로의 열간변화를 관찰하기 위해서 DT, TG 분석을 행하였으며 DT 분석결과로서 구한 일경온도에서 하소한 것의 결정상을 확인하기 위해서 X-선회절분석을 행하였다. 또한 합성된 시료의 인형, 입경 및 화학조성 등을 규명하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DT, TG 분석

Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂, TiCl₄ 수용액에 pH 조절제로서 KOH 를 사용하여 만든 Pb(OH)₂-gel, Zr(OH)₄-gel 및 Ti(OH)₄-gel 의 각각에 대한 DT, TG 분석결과와 그들 각각의 gel 을 사용하여 Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ 조성에 맞게 넣어 잘 혼합한 분말의 DT, TG 분석 결과를 Fig. 3 에 나타내었다.

A 는 Pb(OH)₂-gel 의 DT, TG 분석결과로서 150°C 에서의 큰 폭의 흡열 peak 는 흡착수 탈수로 인한 peak 이며 400°C 에서의 흡열 peak 는 Pb(OH)₂ · nH₂O 의 결정수의 탈수로 인한 peak 로서 이때 X-선분석결과 Pb(OH)₂ 로 판명 되었다. 또한 450°C 에서의 흡열 peak 는 PbO₂ 가 분해되어 Pb₃O₄ 로 되는 peak 이며, 550°C 에서의 흡열 peak 는 Pb₃O₄ 가 PbO 로의 분해로 인한 peak 이며, 890°C 에서의 흡열 peak 는 PbO 의 용해로 인한 peak 이다.

B 는 Zr(OH)₄ 의 DT, TG 분석결과로서 150°C 에서

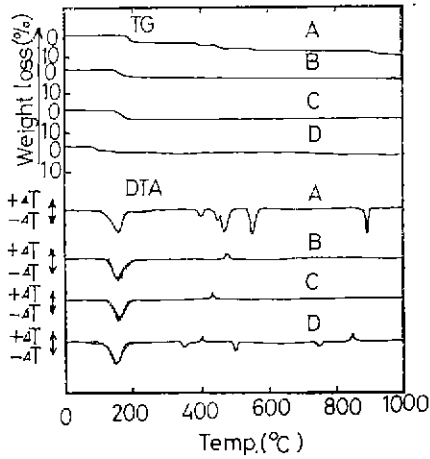


Fig. 3. DTA-TG curves for the thermal reaction of various gel powders.

는 유착수와 결정수의 탈수로 인한 흡열 peak 가 나타났으며 470°C에서의 발열 peak는 metastable 한 tetragonal phase 로의 결정화에 따른 peak 이다.

C는 $Ti(OH)_4$ -gel의 DT, TG 분석결과로서 150°C에서 흡착수와 결정수 탈수에 의한 흡열 peak 가 나타났으며 450°C에서의 발열 peak는 Anatase 로의 결정화에 따른 peak 이다.

D는 앞에서 만든 $Pb(OH)_2$ -gel, $Zr(OH)_4$ -gel 및 $Ti(OH)_4$ -gel을 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 조성에 맞게 잘 혼합한 시료에 대한 DT, TG 분석결과이다. 150°C에서의 흡열 peak는 $Pb(OH)_2$ -gel의 유착수와 $Zr(OH)_4$ -gel 및 $Ti(OH)_4$ -gel의 흡착수 및 결정수의 분해로 인한 peak이며 350°C에서의 흡열 peak는 $Pb(OH)_2 \cdot nH_2O$ 에서 결정수의 탈수로 인해 $Pb(OH)_2$ 가 생성되는 peak이며, 400°C에서의 발열 peak는 $Ti(OH)_4$ 나 $Zr(OH)_4$ 의 결정화에 기인한 peak이다. 그리고 500°C에서의 흡열 peak는 $Pb(OH)_2$ 가 PbO 로의 분해로 인한 peak이며, 750°C에서의 흡열 peak는 여러 방면에서 검토되어 왔으나, 본 연구에서는 아직 규명하지 못하여 앞으로의 연구대상이 되는 한부분이다. 850°C에서의 발열 peak는 PZT의 생성으로 인한 peak로서 각각의 gel만의 혼합물에서의 PZT 생성온도는 850°C 이상일은 다시한번 확인할수 있었다. 2, 4에서와 같은 여러조건에서 합성한 PZT-gel의 DT, TG 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 크게 두가지로 구분되는데 그중 하나인 A는 PZT 결정생성에 따른 발열 peak가 500°C 부근에서 나타나는 경우이며 다른 하나인 B는 470°C 부근에서 나타나는 경우로 크게 나눌 수 있다.

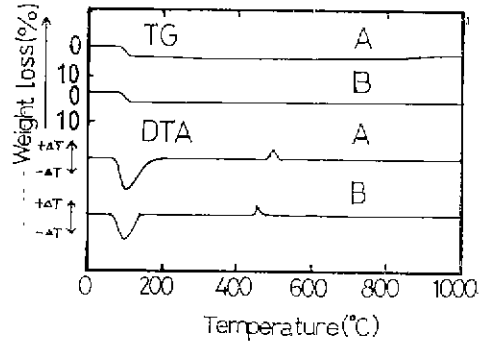


Fig. 4. DTA-TG curves for the thermal reaction of PZT-gel

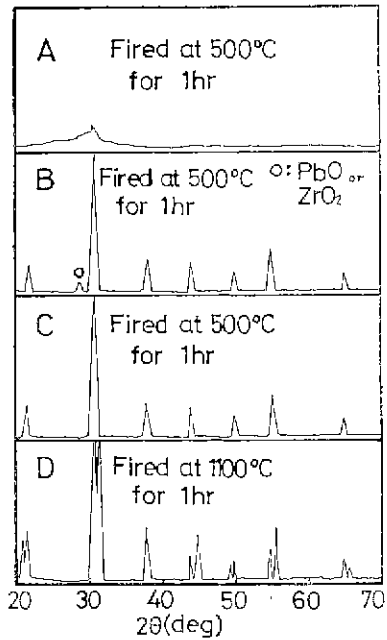


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of fired PZT-gel

3. 2. X-선회절분석

앞의 2.4에서와 같은 조건으로 합성한 PZT-gel을 500°C에서 1시간 동안 소성한 후의 X-선회절분석결과와 1100°C로 소성한 시료에 대한 X-선회절분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우 다음과 같이 크게 세 가지로 나눌 수 있었다.

A는 PZT의 주 peak만이 나타났으며, B의 경우는 PZT 이외에 PbO , ZrO_2 가 혼합되어 나타났다. 이들 두 경우는 Fig. 4의 A에 속하는 시료에 대한 것으로 DT 분석결과와도 잘 일치하였다. C는 순수한 PZT의

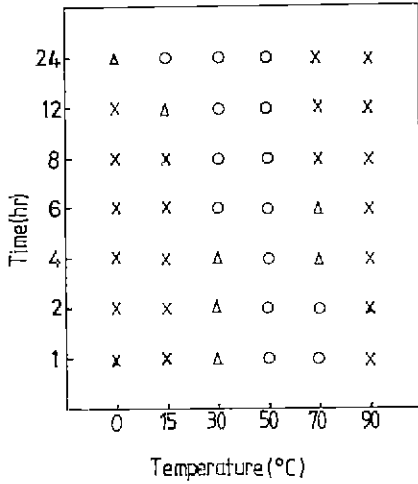


Fig. 6. The result of X-ray diffraction patterns by various preparation condition.

단일상만 존재하는 것으로써 Fig. 4의 B에 나타난 470°C에서 발열 peak를 나타내는 윈도우에 해당하는 시료이다. D는 C에 속하는 PZT 분말을 1100°C까지 소성하여 결정성을 보기 위한 것으로 결정성이 대단히 양호하게 나타났다.

2.4에서와 같은 여러가지 합성조건으로 합성한 각각의 PZT-gel을 500°C에서 1시간 동안 소성한 후 X-선회절분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 X표는 X-선회절분석결과 PZT로의 합성이 되지 않은것을 의미하며 Δ표는 PZT 결정 이외에 일부불순물인 PbO나 ZrO₂가 섞인것을 의미한다. 또한 ○표는 단일상의 PZT 결정이 합성된것을 의미한다. 이중 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 TiCl₄를 출발원료로서 화합물 침전법을 사용하여 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 분말을 합성하기 위해서는 PZT-gel의 합성 조건은 15°C에서는 24시간, 30°C에서는 6시간 이상, 50°C에서는 1시간이상, 70°C에서는 2시간까지가 X-선회절분석결과 최적인 것으로 나타났다. 이중 X표의 일부는 550°C로 소성해준 단일상의 PZT가 합성되는 경우가 있다.

3.3. SEM 및 EDS 분석

본 화합물 침전법을 사용하여 합성한 시료의 입형, 입경 및 혼입되어 있는 원소들의 양을 구하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 7 및 Table 2에 나타내었다. Fig. 7의 사진은 Fig. 5의 C에 속하는 시료를 500°C에서 1시간 소성한 후 초음파 분산하여 주사현미경으로 관찰한 사진으로서 구상

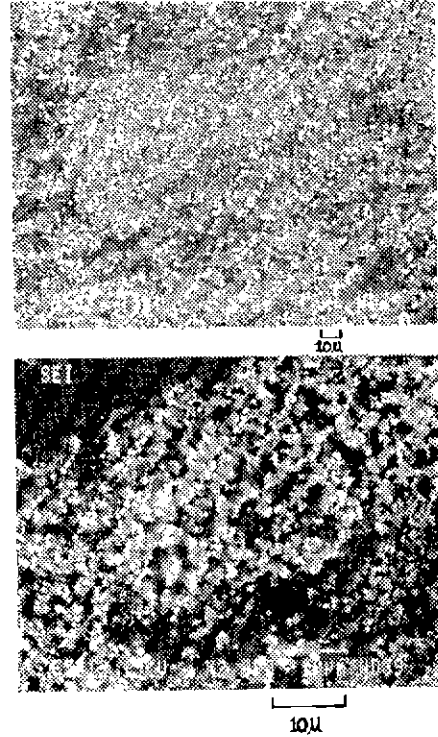


Fig. 7. Scanning electron micrographs of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ powders.

의 전형적인 perovskite 구조를 보이고 있음을 알 수 있으며 입경도 1μm 이하임을 알 수 있다. EDS의 분석 결과를 Table. 2에 나타내었다. 그 결과 본 화합물 침전법으로 합성한 PZT-gel을 500°C로 소성하여 합성한 PZT 분말은 PbO의 휘발없이 화학양론적으로 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃에 꼭 맞으며 K이온이나 Cl이온의 혼입이 전혀 없는 고순도이며 미립인 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.18})O₃ 분말임을 다시한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Pb를 함유하고 있는 ceramics 원료의 합성시 가장 문제가 되는 것은 Pb의 휘발로 인한 조성변화이다. 따라서 본 연구는 Pb의 휘발을 줄이며, 미립이며, 균일한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 분말을 합성하고자 화합물 침전법을 사용하였다. 이때 출발물질은 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 TiCl₄ 수용액을 사용하였으며 합성온도는 0°C~90°C이며 합성시간은 각 온도에서 1~24시간으로 행하여 PZT-gel을 합성하였을 경우 그 최적합성조건은 다음과 같다.

Table 2. Quantitative Analysis of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Powder by Chemical Method.

Raw materials	Pb	Ti	Zr	O	K	Cl
Composition	0.6363	0.0706	0.1457	0.1474	?	?
Area Composition	0.6362	0.0706	0.1454	0.1474	0.000	0.000
Point Composition	0.6360	0.0702	0.1457	0.1474	0.000	0.000

1) 합성온도가 15°C 인 경우는 24시간, 30°C 인 경우는 6 시간 이후부터 50°C 에서는 1 시간 이후부터 70°C 의 경우는 2 시간 까지가 PZT-gel 의 최적합성조건으로 나타났다.

2) 이와 같이 합성된 PZT-gel 로서 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 의 결정을 생성시키기 위한 최적온도는 500°C 로 밝혀졌다.

3) 본 화합물 침전법은 사용하였을 경우 지금까지 발표된 공침법에 의한 방법보다 더 낮은 가소온도에서 stoichiometric 하며 fine 분말을 제현성 좋게 합성할 수 있다.

4) 70°C 4 시간 이상으로 합성한 PZT-gel 이 500°C 로 하소하였을 경우 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 의 결정이 생성되지 않는 이유는 앞으로 밝혀야 할 또다른 과제이다.

추기

본 논문은 한국과학재단의 지원에 의하여 얻어진 연구 결과의 일부로서 제단에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. E. Sawaguchi, "Ferroelectric versus anti-ferroel-

ectric in the solid solution of $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$ ", *Phys. Soc. Japan* 8(5) 615~629(1953)

2. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*; pp.135~183, Academic Press Inc., New York(1971)

3. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzuello, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics". *J. Appl. Phys.* 25(6) 809~810(1954)

4. V.A. Isupov, "Properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$ piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization," *Soviet Phys-Solid States* 10(4) 989~991(1968)

5. 岡崎清, *セラミック誘電體工學*: pp.330~339, 491~497, 日本, 學歡社(1978)

6. 田中哲郎, 岡崎清, 一ノ瀬昇, *壓電セラミック材料*; pp.37~38, 日本, 學南社(1973)