

PZT粉末의 水熱合成에 關한 研究

이경희 · 이병하 · 大門正機* · 淺賀喜與志* · 강원호 · 박한수**

명지대학교 무기재료공학과

*日本 東京工業大學 無機材料工學科

**홍익공전 요업과

(1987년 5월 28일 접수)

Hydrothermal Precipitation of PZT Powder

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee, Daimon Masaki*, Asaka Kiyosi*, Won-Ho Kang and Han-Soo Park**

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji Univ.

*Tokyo Institute Technology

**Hong Ik Technical College

(Received May 28, 1987)

요 약

본 연구는 수열 합성법에 의해 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 분말을 합성하였다. 출발물질로는 PbO , TiO_2 와 같은 산화물과 함께 $Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 같은 용해성 염을 사용하여 PZT 분말을 $150^\circ C$ 와 $200^\circ C$ 의 온도 범위에서 수열합성하였다. 그 결과 $Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$, $ZrOCl_2$, PbO , TiO_2 , ZrO_2 의 차례로 알칼리에 의한 반응성은 감소함을 나타냈다.

처음의 세 가지 용해성 물질을 사용했을 때, PZT 분말은 $150^\circ C$, 1시간에서 생성되었으며 $PbO-TiCl_4-ZrOCl_2$ 계에서는 $150^\circ C$, 8시간에서 생성되었다. $Pb(NO_3)_2-TiO_2-ZrOCl_2$ 계에서는 $150^\circ C$, 16시간에서 생성되었다. $PbO-TiO_2-ZrOCl_2$ 계에서는 $200^\circ C$, 8시간에서 생성되었다.

ABSTRACT

$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powders were prepared by hydrothermal synthesis. Using soluble salts such as $Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and oxide such as PbO and TiO_2 as starting materials, PZT powder was hydrothermally synthesized at the temperature range between $150^\circ C$ and $200^\circ C$. The result showed that reactivity by alkali was decreased in the sequence of $Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$, $ZrOCl_2$, PbO , TiO_2 and ZrO_2 .

Using the first three soluble salts, PZT powder was synthesized at $150^\circ C$ for 1hr. In $PbO-TiCl_4-ZrOCl_2$ system, PZT powder was synthesized at $150^\circ C$ for 8hrs. In $Pb(NO_3)_2-TiO_2-ZrOCl_2$ system, PZT powder was synthesized at $150^\circ C$ for 16hrs, in $PbO-TiO_2-ZrOCl_2$ system, the powder was synthesized at $200^\circ C$ for 8hrs.

1. 서 론

固相反應에 의한 PZT의 합성¹⁻³⁾은 많은 연구가 있으나 본 연구에서는 Pb, Ti, Zr 을 원료로하여 수용성금속염과 산화물을 사용하여 수열반응에 의한 PZT 분말의 합성을 위하여 수열반응에 있어서의 반응과정과 합성 PZT 분말의 특성을 조사하여 미세 PZT 분말을 얻었으므로 보고한다.

2. 실험방법

2-1) 출발원료

출발원료로써는 $Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 수용성염 및 PbO , TiO_2 의 산화물을 사용하였다. $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 경우에는 증류수에 녹여, 각각 1 N정도로 희석하여 사용하였다. $TiCl_4$ 의 경우에는 증류수 얼음에 녹여 2 N정도로 희석하였다.

한편, PbO 는 林純藥工業의 특급산화납(PbO YEL-LOW)을 사용하고 TiO_2 는 關東化學의 특급산화티탄(TiO_2 Anatase)를 사용하였다.

2-2) 알칼리 농도변화

출발원료를 산화물로 했을 때의 최적 알칼리 농도를 확인하기 위하여 정지형 Stainless steel Autoclave 에 약 60%의 물을 넣고 $PbO - TiO_2 - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Pb (Zr 0.52, Ti 0.48) O_3)와 각농도(2, 4, 6, 10, 15 N)의 KOH 및 OH 수용액을 넣은 Teflon 병에 넣어 반응시켰다.

2-3) 원료의 조합

위에서 기술한 출발원료를 Table 1 과 같이 평량, 조합하였다.

2-4) PZT 분말의 조합

각 원료 수용액 혹은 산화물을 Table 1과 같은 조합비에 의하여 측량하여, Stainless steel, 용량 45 cc의 Autoclave에 주입, 혼합후 10 N KOH수용액을 20 cc 넣

Table 1. Chemical Composition of $Pb(Zr 0.52, Ti 0.48)O_3$

Starting materials system	$Pb(NO_3)_2$	$TiCl_4$	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	PbO	TiO_2	ZrO_2
1	1	0.48	0.52	.	.	.
2	.	0.48	0.52	1	.	.
3	1	.	0.52	.	0.48	.
4	.	.	0.52	1	0.48	.
5	.	.	.	1	0.48	0.52

여 밀폐시키고 일정한온도로 유지된 Silicon oil bath 속에서 회전시키며 반응시켰다.

혼합의 순서를 Fig. 1에 Autoclave장치의 개략을 Fig. 2에 나타내었다. Oil bath는 미리 반응온도로

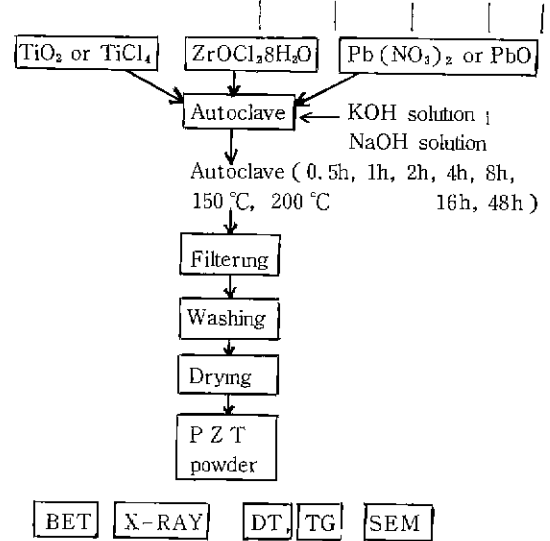


Fig. 1. Flow sheet for PZT powder preparation.

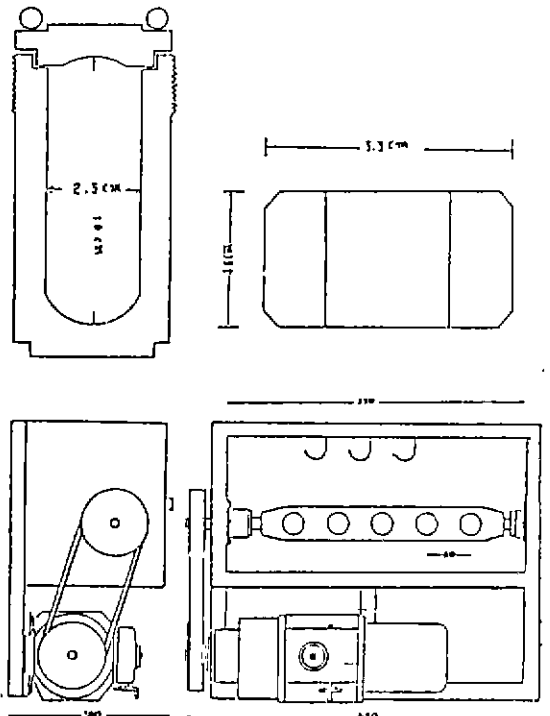


Fig. 2. Rotary autoclave.

승온시켜 놓고 반응 장치인 Autoclave 를 회전축에 고정시켜 회전속도는 30 rpm으로 하였다.

150 °C와 200 °C에서 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 시간 반응시킨 후 Oil bath로부터 Autoclave 를 꺼내어 냉풍냉각 후, 반응 생성물을 여과시켰다. 여과 후 증류수로써 씻고 100 °C의 건조기 속에서 24 시간이상 건조시켜 분말 특성 측정 시료로 하였다.

2-5) PZT 분말의 특성 측정

건조된 시료는 SEM, DTA, TG, BET, X-ray 에 의하여 분말 특성을 측정하였다.

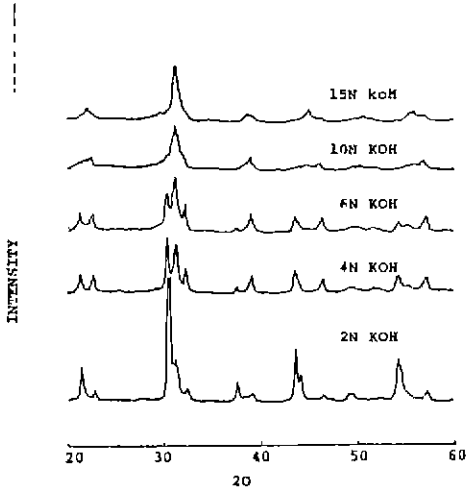


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of PZT powder prepared various KOH concentration, system PbO, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O, reaction temperature 200 °C in autoclave processing time 48 h.

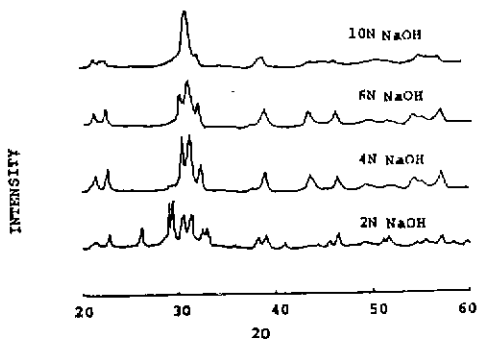


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of PZT powder prepared various NaOH concentration system PbO, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O reaction temperature 200 °C in autoclave processing time 48 h.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1) 알칼리 농도와 PZT합성

Fig. 3 과 Fig. 4 는 PbO-TiO₂-ZrOCl₂·8H₂O 에 있어서 2, 4, 6, 10, 15 N의 KOH수용액, 2, 4, 6, 10, 15 N의 NaOH 수용액을 사용하여 200 °C, 48 시간, 정지 Autoclave 시킨경우 합성된 반응생성물의 X선 회절도를 나타내었다. Fig. 3, 4에 의하여 KOH 6 N, NaOH 6 N 수용액 농도까지는 미반응 PbO, TiO₂ 와 PbO의 TiO₂ 고용체와 PbTiO₃의 혼합물로써 반응속도가 대단히 늦고, 10 N 이상에서는 PZT의 전 회절선이 나타나고 있다. 이러한 결과에 의하여 이후의 실험은 모두 10 N KOH를 광화제로써 사용하였다.

또한, 이들 결과에서 분명한 것은 알칼리 농도가 낮을 때에는 Zirconium의 반응성이 대단히 낮아 PZT를 형성하기 전에 PT가 생성되는 것에 비하여 알칼리 농도가 높으면 Zirconium의 반응성이 높아져 PT의 결정화가 일어나기 전에 PZT반응이 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 10 N KOH수용액내에서 PbO-TiO₂-ZrO₂ 계를 200 °C, 4 일간 반응시킨 결과를 나타내었다. Zirconium은 출발원료를 ZrOCl₂·8H₂O의 수용액 상태로 첨가시킬 경우 KOH농도 10 N로써 충분히 PZT를 합성할 수 있지만 산화물 상태로써의 반응성을 조사하기 위하여 행하여 본 결과는 PT만이 생성되어 있어 ZrO₂은 거의 반응하지 않았음을 알 수 있다. 즉 알칼리농도가 높아도 Zirconium을 산화물로써 사용하면 Zirconium은 거의 반응하지 않았음을 알 수 있다.

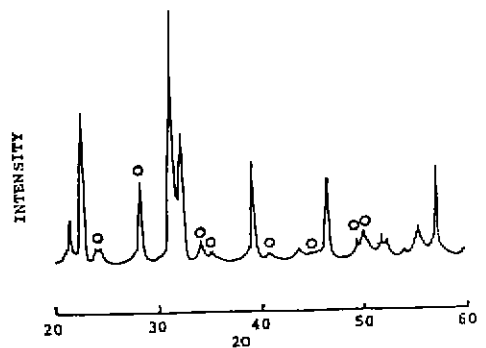


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of reaction product system PbO, TiO₂, ZrO₂, 10 N KOH reaction temperature 200 °C in autoclave processing time 96 h O : ZrO₂.

3-2) 각종 원료를 출발원료로 사용했을 때의 PZT 분말의 합성
가) X선 회절 결과

Fig. 6은 Rotary Autoclave를 사용하여 반응출발 물질, 반응온도 및 반응시간을 달리하여 10N KOH 수용액내에서 합성한 반응물에 대한 X-선 회절도이다. 이 경우 Table 1의 1, 2, 3계는 반응온도 200°C 반응시간 0.5시간으로도 PZT만이 생성되어 여기서는 생략하였다. 200°C에서 Table 1의 1, 2, 3계 즉 Pb, Ti 중의 한 성분만을 산화물로써 사용하거나 또는 Pb, Ti, Zr 세 성분 모두를 수용액으로써 사용할 경우 PZT의 합성이 빨라짐을 알 수 있다.

Fig. 6에 의하면 PbO-TiO₂-ZrOCl₂·8H₂O 계에서는 200°C의 경우 반응초기에서 PZT와 미반응 TiO₂ 양은 점점 줄고 PZT가 늘어나 반응시간 16시간에서 완전히 PZT만의 회절선으로 된다.

한편, 150°C에서의 반응결과에 의하면 Pb(NO₃)₂-TiCl₄-ZrOCl₂·8H₂O 계에서는 반응이 대단히 빨라

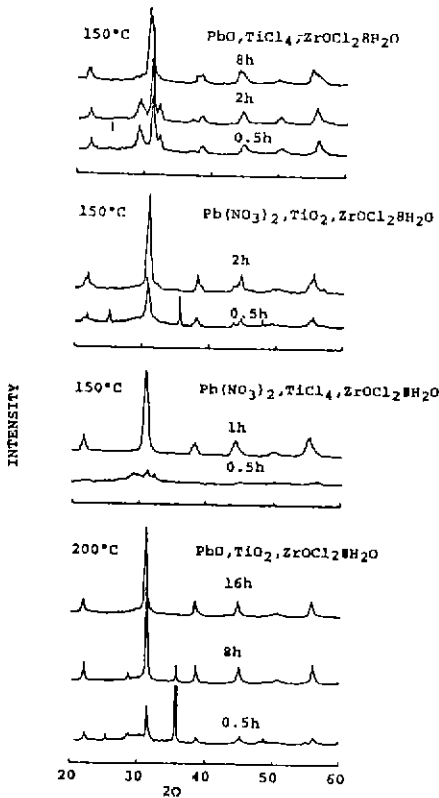


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of PZT powder prepared various system.

반응시간 1시간에서 PZT만이 되나 반응시간 0.5시간에서는 PbO의 Ti 함유고용체 특유의 회절선을 나타낸다.

TiCl₄를 TiO₂로 했을 경우 0.5시간에서는 미반응 TiO₂가 남으나 반응시간 2시간부터 PZT만이 존재된다. 또한 이 계에서는 출발원료를 액상으로 했을 경우와는 달리 PbO의 Ti 고용체인 중간 생성물은 존재하지 않는다.

Pb(NO₃)₂를 PbO로 사용하였을 경우 0.5시간부터 PZT와 PbO의 Ti 고용체가 존재하다가 반응시간 8시간 이후부터 PZT만으로 된다.

이들 결과를 정리하면 모든 출발물질을 Pb, Ti, Zr의 수용액을 사용했을 경우와 Pb만을 산화물로 사용했을 경우 모두 PZT중간물질로써 PbO의 Ti 고용체가 형성되는 것을 알 수 있다. 그러나 출발물의 일부 즉 Ti를 TiO₂로 또는 Ti, Pb 양쪽 모두를 산화물 TiO₂, PbO로 하면 PbO의 Ti 고용체는 형성되지 않고 직접 PZT로 됨을 알 수 있다.

이것으로부터 알칼리 용액에 의하여 Pb, Ti, Zr의 금속이온의 PZT 생성 활성은 커지며, 그 순번은 Pb이온이 가장 활성인데 비하여 Ti 이온은 그보다 활성화되기 어렵고 TiO₂와 같은 산화물은 보다 활성화되기 어려운 것을 알 수 있다. 또한 Zr 이온은 수용액 상태에서는 PbO, TiO₂보다도 활발히 반응에 참여하나 ZrO₂가 되면 거의 활성화되지 않음을 알 수 있다. 즉 알칼리에 의한 활성화의 정도를 비교하면 Pb수용액 > Ti 수용액 > Zr 수용액 > PbO > TiO₂ > ZrO₂가 된다.

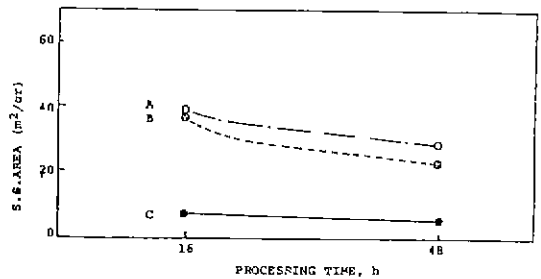


Fig. 7. Changes in specific surface area of PZT powder system A, PbO, TiCl₄, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
B, Pb(NO₃)₂, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
C, Pb(NO₃)₂, TiCl₄, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH reaction temperature 150°C in autoclave.

다.

나) 합성 PZT분말의 비표면적

Fig. 7은 반응온도 150°C, 반응시간 16시간 및 48시간에서 합성된 PZT분말의 BET비표면적 측정 결과이다. Fig. 7에 의하면 A는 표1의 조성 2, B는 조성 3, C는 조성 1로서 전 조성을 금속염의 수용액으로 하면 합성 PZT분말의 비표면적은 6 m²/g가 되나, 산화물을 하나라도 사용하면 30 m²/g 이상이 큰 비표면적을 나타낸다.

Fig. 8은 반응온도 200°C에서 반응시간 16시간 및 48시간으로 합성한 PZT분말의 BET측정 결과이다.

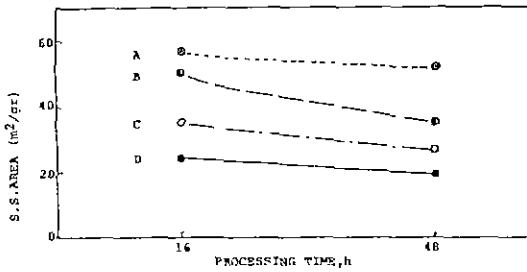


Fig. 8. Changes in specific area of PZT powder system A, Pb(NO₃)₂, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
 B, PbO, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
 C, PbO, TiCl₄, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
 D, Pb(NO₃)₂, TiCl₄, ZrOCl₂·8H₂O and 10N KOH
 reaction temperature 200°C in autoclave.

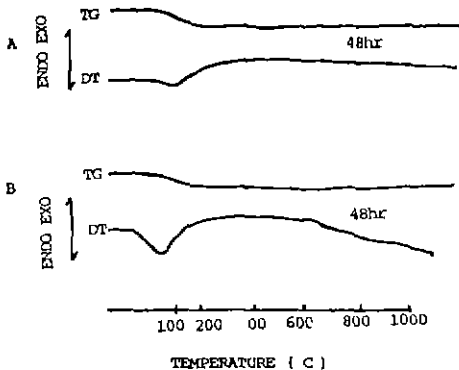


Fig. 9. TG, DT profiles of PZT powder prepared various system.
 A : system 1
 B : system 2, 3, 4

Fig. 8에서 A는 표1의 조성 3, B는 조성 4, C는 조성 2, D는 조성 1이다. 이에 의하면 반응온도 150°C의 경우도 마찬가지로 출발물질을 금속염의 수용액으로 하여 합성 PZT분말의 비표면적은 20 m²/g으로 작지만 출발물질의 하나, 또는 둘을 산화물로한 비표면적은 30 m²/g 이상으로 보다 미립자로 될을 알 수 있다.

다) DTA-TG 측정 결과

Fig. 9는 Table 1의 각종 출발원료를 사용하여 200°C, 48시간 반응시킨 생성물의 DTA-TG곡선을 나타낸다. 이 그림에서 1계의 것은 500-600°C에서 발열 peak가 존재하지 않지만 2, 3, 4계에서도 언제나 500-600°C에서 발열 peak가 존재하는 것이 특징이다. 이 발열은 Ti, Zr의 공침 gel과 PbO를 출발원료로 PZT-gel로부터 PZT로의 결정화에 따른 결정화 peak이다.

이 결과는 Fig. 8의 BET 측정결과와 상관성을 가지는데 즉 비표면적이 크게 나타나는 합성 PZT의 경우 발열 peak가 존재하는 것은 합성 PZT분말중의 결정성이 부족한 PZT-gel의 존재로 이 비표면적인 전계의 비표면적에도 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따

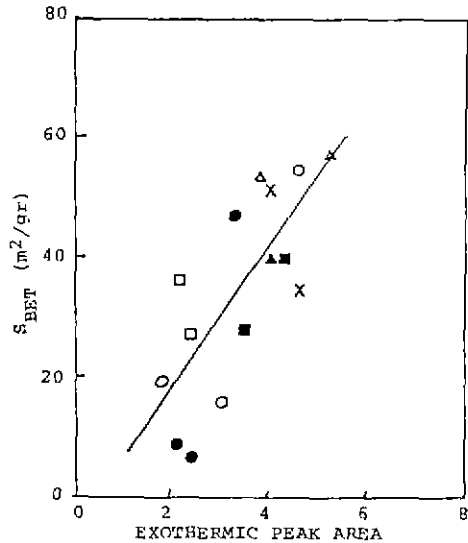


Fig. 10. Relation between surface area and DTA exothermic peak area on 540°C-660°C of PZT powder
 △△ : Pb(NO₃)₂, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O
 □□ : PbO, TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O
 ●○ : PbO, TiCl₄, ZrOCl₂·8H₂O

리서 Fig. 8의 BET 측정 결과에 대한 2, 3, 4계의 생성물 비표면적은 점점 크게되고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 각 합성 PZT 분말원료의 DTA결과에 대한 540 - 660 °C에서의 발열 peak의 크기를 모눈종이 사용한 중량법에 의하여 구한 발열 peak 면적과 BET비표면적과의 상관관계를 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 위의 결론을 뒷받침하듯이 상관성이 있으며 상관 계수로서 75%로 되는 것을 알 수 있다.

라) SEM 관찰 결과

Fig. 11은 합성된 PZT 분말의 SEM사진을 나타내었다. Fig. 11에 의하면, 150 °C의 계 1과 2에서는 육면체의 크기가 같은 몇개의 입자가 모여서 나온 것을 명확히 알 수 있다. 또, 그것의 하나 하나의 크

기도 비표면적에서 계산하여 구한 DBET와도 잘 일치한다.

한편, 150 °C의 계 3과 200 °C의 계 4의 경우는 위의 계 1, 2와는 달리 가느다란 형태의 명백히 커다란 입자의 집합체로 존재하여, 입자 하나 하나 하나의 크기는 인정하기가 어렵고 그 집합체의 크기는 1~2 μm로 비교적 잘 모여져 있는 것을 알 수 있다. 이들의 결과를 정리하면 1, 2계 즉 모든 원료를 액상을 사용하거나 또는 Pb만을 PbO의 Ti고용체를 중간 생성물로써 갖고 있는 경우는 합성시킨 PZT 입자는 6面體 粒자에 가깝다. 그러나 TiO₂와 PbO 또는 TiO₂만을 산화물로 사용하여 직접 PZT된 경우에는 입자형이 확실하지 못한것이 몇 개씩 모여 상당한 크기의 집합체로 존재하는 것을 알 수 있다.

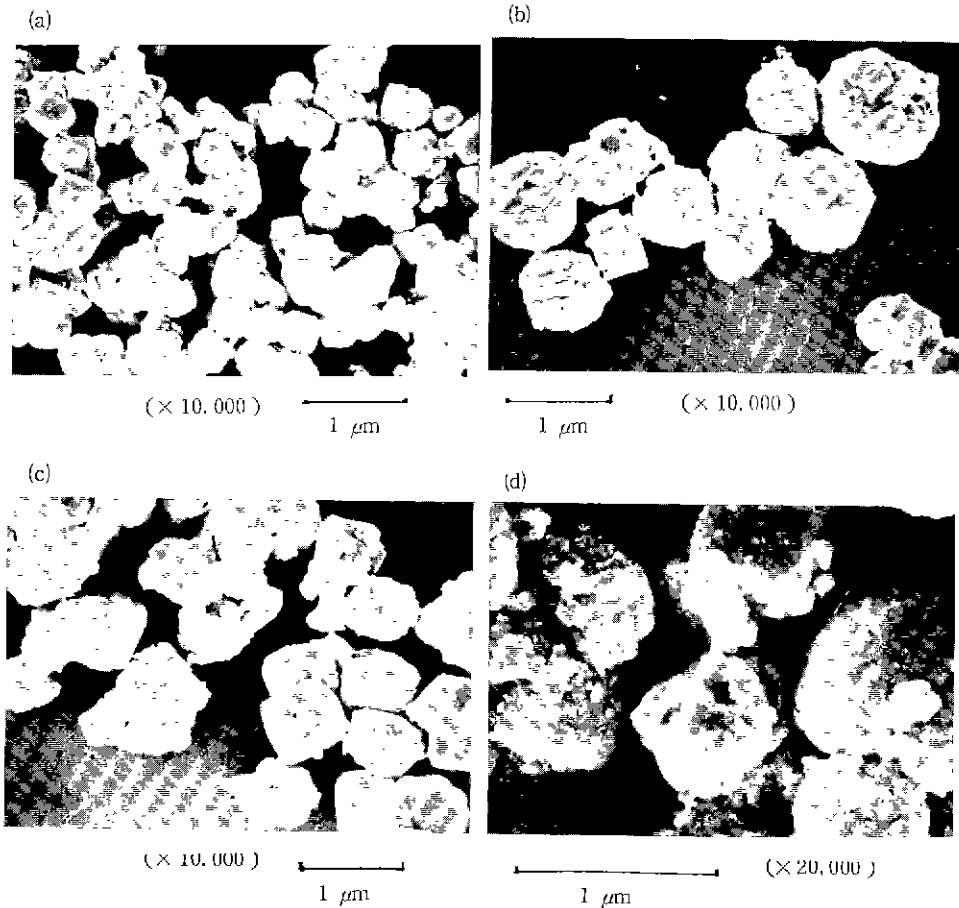


Fig. 11. SEM Microphotographs of PZT powder
 (a) $Pb(NO_3)_2, TiCl_4, ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (b) $TiCl_4, ZrOCl_2 \cdot 8H_2O, PbO$
 (c) $Pb(NO_3)_2, ZrOCl_2 \cdot 8H_2O, TiO_2$ (d) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O, PbO, TiO_2$.

4. 결 론

1) $Pb(NO_3)_2 - TiCl_4 - ZrOCl_2$ 계와 $PbO - TiCl_4 - ZrOCl_2$ 계에서는 PZT의 합성시 PbO의 Ti 고용체가 중간생성물로서 존재하며 SEM 관찰 결과 전형적인 PZT 입형을 나타낸다.

2) $PbO - TiO_2 - ZrOCl_2$ 계와 $Pb(NO_3)_2 - TiO_2 - ZrOCl_2$ 계에서는 PbO의 Ti 고용체는 존재하지 않고 직접 PZT로 되며 SEM 관찰 결과 미세한 입자들의 응집체로 존재하였다.

3) $Pb(NO_3)_2, TiCl_4, ZrOCl_2, PbO, ZrO_2, TiO_2$ 의 알칼리에 의한 활성도는 $Pb(NO_3)_2 > TiCl_4 > ZrOCl_2 > PbO > TiO_2 \gg ZrO_2$ 이다.

4) Pb, Zr, Ti의 삼성분중 적어도 어느 하나를 산화불로하여 알칼리수용액내에서 PZT를 합성할 경우 PZT gel의 존재로 인하여 비표면적은 크게 나타난다.

REFERENCES

1. R.L. Holman and R.M. Fulrath, "Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate-leadtitanate System Determined by Knudsen Effusion", *J. Appl. Phys.*, 44(12) December (1973)

2. 佳川一幸, 渡邊潔, 毛利純一, 山村博 · 白崎信一 "Pb(ZrX · Ti_{1-x})O₃의 正方晶, 三方晶境界での 組成變動", 日本化學會誌, (5) 717 ~ 721 (1976)

3. K. Kakegawa and J. Mouri, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Through the Use of Cupferon", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 C-2 (1984).

4. V.M. McNamara, "A Wet Chemical Method for the Preparation of Oxide Mixtures Applicable to Electronic Ceramics", *J. Canadian Ceram. Soc.*, 34, 103-20 (1965)

5. P. Duran, L.D. Olmo, C. Moure, G.F. Arroyo and J.R. Jurado, "High Density PZT Material Prepared by a Coprecipitation", *Ferroelectrics*, 54, 171-174 (1984)

6. 山村博, 倉本成史, 羽田啓, 渡邊明男, 白崎信一, "シユウ酸エタノール法による Pb(Zr, Ti)O₃의 合成", 窯協, 94, 11 - 15 (1986).

7. S. Venkataramani and James V. Biggers, "Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate - Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides", *Ceramic Bulletin*, 59(4) 462-466 (1980).

8. K. Kakegawa and J. Mouri, "Sluggish Transition between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr, Ti)O₃ Prepared by Application of Electric Field", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 C204-05 (1985)

9. 齋藤進六, "ペロブスカイト型鉛含有複合酸化物の製造", 日本國特許 昭 57 - 191232.