

## 공침법 및 염분해법에 의한 La-modified PbTiO<sub>3</sub> 요업체의 제조

이범우·오근호

한양대학교 무기재료공학과

(1989년 10월 12일 접수)

### Preparation of La-modified PbTiO<sub>3</sub> Ceramics on Coprecipitation and Salt Decomposition Method

B.W. Lee and K.K. Orr

Dept. of Inorg. Mat'ls Eng., H.Y Univ.

(Received October 12, 1989)

#### 요 약

La-modified PbTiO<sub>3</sub> 분말과 소결체를 공침법과 염분해법을 통해 얻었다. 이들 방법에 의해 산화물혼합에 의한 방법보다 낮은 온도인 530°C(공침법), 670°C(염분해법)에서 미세하고 균질한 Single Phase의 La-modified PbTiO<sub>3</sub>를 얻었으며 이 분말을 사용하여 소결특성을 높일 수 있었다. 각 분말의 특성과 온도에 따른 특성변화 및 분말의 특성이 소결에 미치는 영향을 알아보았다.

#### ABSTRACT

La-modified PbTiO<sub>3</sub> Powders and ceramics were prepared by coprecipitation and salt decomposition method.

In this process, fine and homogeneous single phase of La-modified PbTiO<sub>3</sub> was synthesized at lower temperature than oxide mixing method. And these powders contributed to lowering calcination temperature and rising sintering properties. The properties of these powders and the change of properties with temperature and the effect of powder properties on sintering were investigated.

#### 1. 서 론

세라믹 소결체의 물리적, 전기적특성들은 일반적인 소결이든 hot-pressing 이든 초기입자의 특성에 큰 영향을 받게된다 또한 초기입자의 질을 결정하는 요소는 chemical factor(조성, 순도, 균질성 등)와 geometrical factor(입경, 입도분포, 형상 등)이다. 특히 세라믹의 투광도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 불순물과 잔류기공,

입계의 영향일 것이다. 이들 요소는 초기입자의 특성제어에 의해서 조절할 수가 있으나 주로 ball mill을 사용하는 산화물혼합에 의한 방법으로는 초기 입자의 특성제어에 한계가 있기 때문에 최근에는 sol-gel 법, 동결 건조법, 공침법, 화학물 침전법, 염분해법 등의 chemical preparation<sup>1-4)</sup>을 사용하고 있다

이러한 chemical preparation에 의해 제조된 분말은 대개 미세하고 조성상 균질한 입자들이어서 소결온도의 저

하 및 소결의 특성향상을 꾀할 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 초전 및 고주파용 재료로서 우수한 특성을 가지고 있고 투광성을 가지면 전기 광학재료로 응용이 가능한 La-modified PbTiO<sub>3</sub> 분말을 공침법 및 염분해법을 사용하여 제조하여 각 방법에 따른 특성비교와 투광성 PbTiO<sub>3</sub>의 원료분말 제조 process로의 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 수용액 제조

본 실험에 사용한 주원료는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로써 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 시약 그대로 증류수에 녹여 사용하였고 TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 NH<sub>4</sub>OH 용액에 반응시켜 TiO(OH)<sub>2</sub> 침전을 만든후 질산에 녹여 수용액으로 만들어 사용하였으며 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 질산에 녹여 수용액으로 만든후 사용하였다. 그의 NH<sub>4</sub>OH, citric acid 등은 시약 그대로 사용하였다.

### 2.2. 분말 제조

#### a) 공침법에 의한 분말제조

원하는 조성인 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> (x=0.2)와 소결시 발생하는 고온에서의 PbO 휘발을 보상하기 위해 6mol%의 과잉 PbO 함량이 되도록 각 염의 수용액을 혼합한후 5N-NH<sub>4</sub>OH 수용액에 적하시켜 침전을 얻었다. 그 공정도를 Fig.1에 나타내었다. 이렇게 얻어진 침전물은 washing 한후 상온에서 건조하였고 건조시료는 DTA 분석과 온도에 따른 X-ray 분석을 하였으며 600°C에서 1시

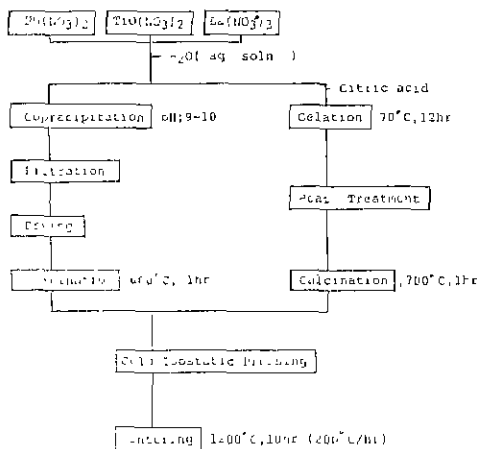


Fig.1. Flow diagram for La-modified PbTiO<sub>3</sub> preparation.

간 하소후 분쇄하여 BET 및 SEM 관찰을 하였다.

#### b) 염 분해법에 의한 분말제조

공침법에서의 같은 조성의 혼합 수용액에 동물의 citric acid를 첨가한후 70°C, 12시간 유지시켜 gel을 얻었으며 다시 이를 서서히 가열(0.5°C/min)하여 분말을 합성하였고, 그 공정도는 Fig.1에 나타내었다 이분말을 온도에 따른 X-ray 분석과 DTA 분석을 하였고 700°C에서 1시간 하소후 BET 및 SEM 관찰을 하였다.

### 2.3 시편 제조

각 방법에 의해 얻어진 하소분말을 원판형으로 1차성형한후 cold isostatic mold를 사용하여 1.05ton/cm<sup>2</sup>으로 2차성형하여, PbZrO<sub>3</sub>+PbO 분위기 pellet을 사용하고 ZrO<sub>2</sub> powder를 사용하여 밀폐된 2중 도가니에서 1200°C, 5시간 소결시켜 시편을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성 방법에 따른 분말상태

Alkoxide를 사용한 방법을 제외한 chemical preparat-

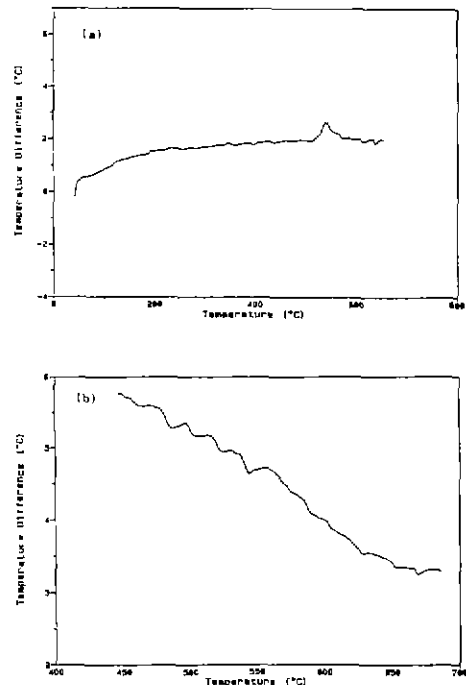


Fig. 2. DTA curves of prepared powder.  
(a) Coprecipitation  
(b) Salt decomposition

ion의 방법들은 대개 금속염의 chloride, nitrate, sulfate, oxalate를 사용하게 된다. 그러나 oxalate는 침전량에 문제<sup>6)</sup>가 있고 chloride나 sulfate는 그 분해온도가 높아서<sup>6)</sup> 염분해법에서는 사용에 제한이 있으며 공침법에선 미량존재시에도 소결에 영향을 미치게 된다. 또한 공침법에서 pH 조절에 사용되는 KOH, NaOH 등도 K 및 Na가 미량이라도 존재하면 물성에 큰 영향<sup>7)</sup>을 미치게 된다. 따라서 본 실험에서는 분해온도가 낮은 각 원소의 nitrate와 citric acid를 사용하였으며 pH 조절은 NH<sub>4</sub>OH 탄을 사용하여 오염을 최소화 하였다. 각방법에 따른 분말상태는 각각 다음과 같다.

a) 공침법

공침법에 의한 분말합성은 pH에 따른 수산화물의 용해도 차이를 이용한 방법으로써 Pb(OH)<sub>2</sub>, TiO(OH)<sub>2</sub>, La(OH)<sub>3</sub>는 각각 pH8, 5, 7이상에서 침전이 일어남<sup>8)</sup>으로 본 실험에서는 반응이 완료한후 최종 pH가 10이 되도록 5N-NH<sub>4</sub>OH 수용액의 양을 조절하여 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 분말의 DTA-Curve를 Fig.2 (a)에 나타내었고 온도에 따른 phase의 변화를 X-ray로 측정하여 Fig.3.(a)에 나타내었다. 이 두 data에서 알 수 있듯이 공침법에 의한 분말합성에서는 530°C 부근에서 단일상인

PbTiO<sub>3</sub>를 얻었다. 따라서 하소온도를 단일상 생성온도보다 높으면서도 PbO 휘발이 거의 없는 온도인 600°C<sup>9)</sup>로 하였고 이 하소분말을 SEM 관찰한 결과를 Fig.4.(a)에 나타내었다.

b) 염 분해법

Superconductor 제조 등의 연구<sup>10,11)</sup>에서 보고되고 있는 nitrate와 citric acid(HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>C(OH)(CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)를 사용한 염분해법을 PbTiO<sub>3</sub> 제조에 사용하였다. Pb와 La의 Nitrate는 둘 다 산화제로써 급격히 온도를 상승시키면 급격한 산화반응을 하므로 온도조절에 세심한 주의를 요했다. 용액상태의 원료를 70°C에서 12시간 유지시켜 수분을 제거하면 청색의 gel이 되며 다시 서서히 온도를 상승(1°C/min 이하)시키면 점차 분해하여 갈색으로 변하고 670°C에서는 염들이 분해하여 PbTiO<sub>3</sub> 단일상으로 합성된 것을 확인 할 수가 있었다. 따라서 하소온도를 700°C, 1시간으로 하였고 하소분말의 SEM 관찰결과를 Fig.4.(b)에 나타내었다.

SEM에 의한 분말관찰과 Fig.5에 나타낸 입도분석 및

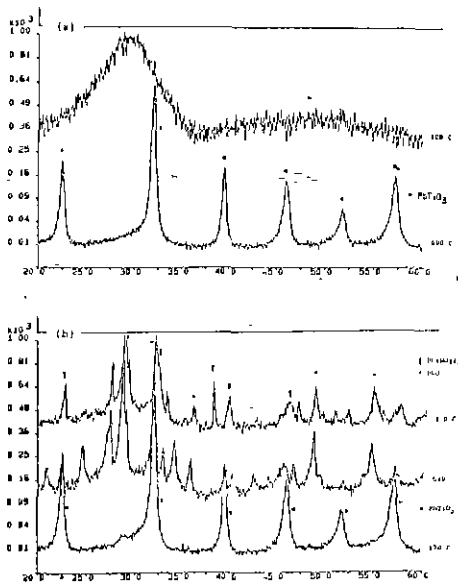
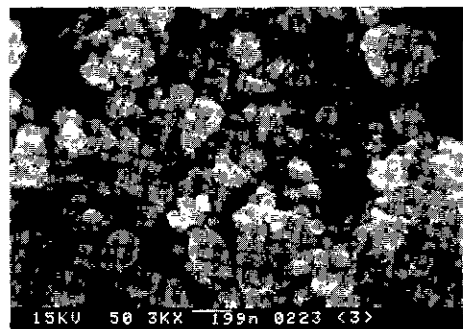
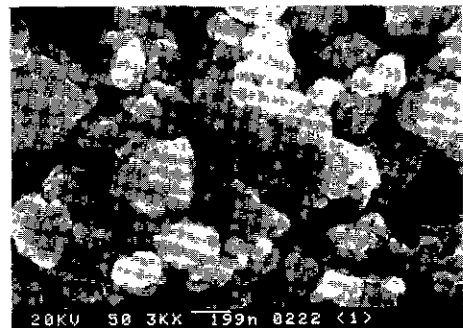


Fig.3. XRD patterns of prepared samples at different temperatures.  
(a) Coprecipitation  
(b) Salt decomposition



(a)



(b)

Fig.4. SEM photographs of calcined powder.  
(a) Coprecipitation  
(b) Salt decomposition

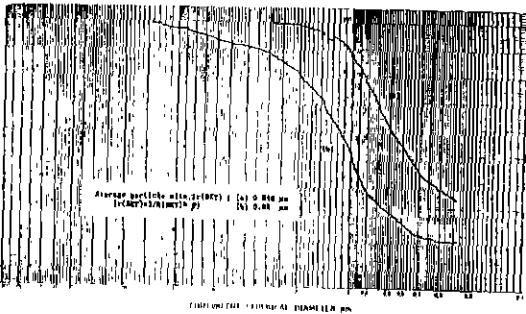


Fig. 5. Particle size distribution of calcined powder.  
(a) Coprecipitation  
(b) Salt decomposition

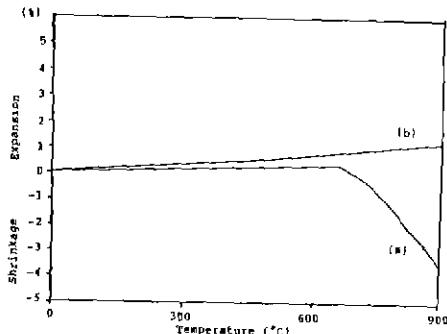


Fig. 6. Shrinkage and expansion curves of prepared samples.  
(a) Coprecipitation (preheated at 600°C)  
(b) Salt decomposition (preheated at 650°C)

BET에 의한 평균입경 결과에서 보면 매우 미세한 1차입자들이 공침법에서는 1 $\mu$ m, 염분해법에서는 0.47 $\mu$ m 정도의 강한 응집을 이루는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 합성방법에 따른 소결상태

두 방법 모두 하소분말의 BET 측정값은 비슷하게 나왔으나 실제로는 강한 응집 때문에 실제값과는 차이가 있게 되어 소결에서는 분말합성 방법에 따른 차이가 있게 된다. 이를 알아보기 위해서 600°C(공침물), 650°C(염분해물)에서 열처리한 분말의 성형체에 대한 열팽창률을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 공침분말에서 처음 온도 상승에 약간의 열팽창이 일어나다가 650°C 부터 수축이 일어나는데 이것은 공침물이 저온의 amorphous 상에서 이미 모두 PbTiO<sub>3</sub>의 단결상으로 바뀌었고 극히 미세한 1차입자들의 영향으로 소결이 진행되고 있는 것으로 보인다. 이에 비해 염분해분말의 지속적인 팽창은 분해생성물이 다시 확산에



Fig. 7. Transparency example of sintered body (thickness  $\approx$  0.3mm).  
(a) Coprecipitation  
(b) Salt decomposition  
(c) Oxide mixing

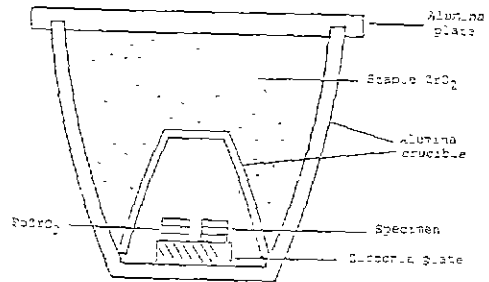


Fig. 8. Sintering crucible configuration.

의해 합성됨으로써 더욱 입자는 미세하나 균질성이 떨어져 (Fig. 3.(b)의  $2\theta=27^\circ$  부근의 미반응 PbO-peak) 보다 고온에서 합성되므로 900°C까지의 측정에선 소결이 진행되지 않는 것으로 보인다. 그러나 두 방법 모두 산화물혼합에 의한 방법에 비해 수용액상에서의 혼합에 의해 균일하고 균질한 혼합을 이룰 수 있어서 확산거리가 짧아 저온에서 빠른 시간에 반응을 가능하게 하였고 또한 미세한 분말을 얻을 수 있어서 치밀화의 향상도 이룰 수 있었다. Fig. 7은 1200°C, 5시간 소결(소결분위기는 Fig. 8)한 0.3mm 시편의 투광도를 알아본 사진으로 chemical preparation에 의한 방법이 산화물혼합에 의한 방법으로는 얻을 수 있는 우수한 특성을 나타내었다. Fig. 9는 소결시편의 파단면을 나타낸 것으로 공침법에 의한 시편(apparent density  $\approx$  97%)이 염분해에 의한 시편(apparent density,  $\approx$  96%)보다 균일하게 성장한 것을 알 수 있다. 이것은 분말의 균질성 차이 때문인 것으로 보인다. 이상의 결과에서 보면 공침법과 염분해법으로 얻은 분말을

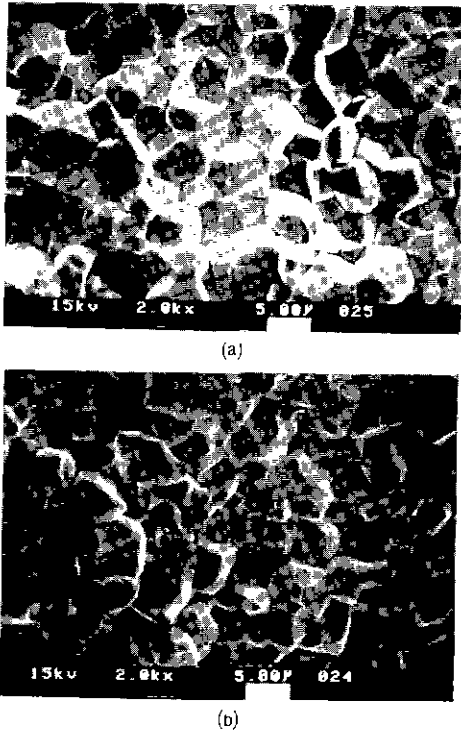


Fig.9 SEM photographs of sintered body.  
 (a) Coprecipitation  
 (b) Salt decomposition

hot-pressing 이나  $O_2$  분위기 소결법 등을 사용할 경우 더욱 투광도가 좋은 재료를 얻을 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

Chemical preparation 방법인 공침법과 염분해법을 사용하여, 약  $800^\circ\text{C}$ 에서 단일상으로 합성되는<sup>12)</sup> 산화물혼합에 의한 방법보다 낮은 온도인  $530^\circ\text{C}$ ,  $670^\circ\text{C}$ 에서 각각의 단일상을 얻을 수 있었으며 투광성  $PbTiO_3$  제조로 응용이 가능한 우수한 특성의 분말을 얻을 수 있었다. 또한 하소 온도가 낮아지므로 산화물혼합에 의한 방법에서 나타나는 하소중의 미반응  $PbO$  회말이 억제되므로 보다 우수한 소결특성을 가진다고 생각되며, 전반적으로 공침법에 의한 방법이 하소온도가 더 낮으며 보다 균질한 분말로 소결특성면에서 염분해에 의한 방법보다 우수한 특성을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. David W. Johnson, JR. "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *J. Am. Ceram. Bull.*, **60** (2) 221-224 (1981).
2. J. Thomson, JR. "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solution", *J. Am. Ceram. Bull.*, **53** (5) 421-433 (1974).
3. K.S. Maz diyasni, R.T. Dolloff and J.S. Smith. "Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** 523 (1969).
4. Jun Fukushima, Kohei Kodaira, "Preparation of Ferroelectric PZT Films by Thermal Decomposition of Organometallic Compounds", *J. Mat. Sci.*, **19** 595-598 (1984).
5. J.C Bailar, H.J. Emeleus, S.R. Nyholm, A.F. Trotman Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", **3** 68 (1976).
6. J.G M. DeLAU, "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting", *Ceram. Bull.*, **49** (5), 572-574 (1970).
7. M. Paulus, "Preparation Conditions of the Ferrites", *Prep. Meth. Solid State Chem.*, Aca. Press, Inc., 507 (1972).
8. 水谷 惟, "セラミックの製造 ethods", *セウミックス*, **16** (9), 774-780 (1981)
9. David A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate Lead Titanate Materials; II, Hot-Pressed Compositions at Near Theoretical Density", *J. Am. Cer. Soc.*, **51** (7), 357-361 (1968).
10. Chung-Tse Chu Bruce Dunn, "Preparation of High-Tc Superconducting Oxides by the Amorphous Citrate Process", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (12) C-375-C-377 (1987).
11. Paul J. Nigrey, J.F. Kwak, "Synthesis and Properties of  $YBaSrCu_3O_{6.9}$  Prepared from Soluble Precursors" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **121**, 649-652 (1988).
12. 岡崎 浩 : *セラミック誘電體工學* : 3rd. Edi. 146-147, (1983).