

## 제조 방법에 따른 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 분말특성

조경화\*·윤기현

연세대학교 요업공학과

\*대우통신(주) 반도체 사업부

(1989년 12월 19일 접수)

### Characteristics of the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ Powders Prepared by Various Synthesis Method

Kyung Hwa Jo\* and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University

\*Daewoo Telecom., Ltd. Semiconductor Section

(Received December 19, 1989)

#### 요 약

sol-gel 법으로 합성한  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  분말의 특성을 고상반응법 및 용융염 합성법으로 합성한 경우의 비교 연구하였다.

sol-gel 법으로 제조한 gel은 BET 표면적이 고상 반응법( $3.8\text{m}^2/\text{g}$ )과 용융염 합성법( $11.5\text{m}^2/\text{g}$ )의 경우보다 큰 값( $50\text{m}^2/\text{g}$ )을 보여주었다.

이로 인해 sol-gel 법으로는  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소하므로써  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를 합성할 수 있어 고상 반응법의  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간과 용융염 합성법의  $800^\circ\text{C}$ 에서 6시간 하소한 경우보다 약  $200^\circ\text{C}$ — $300^\circ\text{C}$  낮은 온도에서 합성할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Characteristics of the sol-gel derived  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  powders are compared with those of powders prepared by the calcining of mixed oxides method (CMO) and molten salt synthesis method(MSS).

The sol-gel derived powder has a higher surface area ( $50\text{m}^2/\text{g}$ ) than those of CMO( $3.8\text{m}^2/\text{g}$ ) and MSS( $11.5\text{m}^2/\text{g}$ ) derived powders.

In the sol-gel method, the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  was synthesized at  $600^\circ\text{C}$  for 1hr, indicating that this method has a crystalline temperature  $200^\circ\text{C}$ — $300^\circ\text{C}$  lower than those of the CMO and MSS methods.

#### 1. 서 론

Perovskite 구조를 지니는 강유전체간의 고용체 또는 강유전체와 강유전체가 아닌 물질간의 고용체는 2가지 이유로 그 중요성을 지니고 있다.

이는 어떤 특별한 특성을 유지시키기 위해 두 물질의 특성을 조작하는 수단으로 쓰이고 그 조성을 변형시킴으로써 유전성의 기초적 기구를 관찰할 수 있다. 이러한 고용체에 관한 연구에서는 주로  $T_c$ (Curie 점)을 이동시키는 물질에 대한 연구가 진행되는데, 낮은 온도로  $T_c$ 를 이동시

키기 위해  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ 계의 고용체에 대하여 많이 연구되고 있다<sup>3)</sup>. 그러나 높은 온도로  $T_c$ 를 이동시키는 물질로는 유일하게  $\text{PbTiO}_3$ 가 있는데 그 연구는 미흡하다<sup>4)</sup>.

$\text{BaTiO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 계의 고용체는 유전성 및 압전 특성 응용체로 사용한다. 유전성 및 압전성에 영향을 미치는 인자로 열처리 조건, 조성의 변화, 출발 물질의 특성 및 기공률, 이상입자에 대한 안정도 등이 있다<sup>5)</sup>. 즉 전자용 뉴세라믹스의 전기적, 기계적 특성의 향상과 고성능화, 고기능화의 엄격한 기준을 만족시키기 위해 분말제조방법과 소결과정제어가 중요하다.

출발물질의 분말특성으로는 분말의 입경 및 입도 분포, 활동도 및 순도 등을 들 수 있는데 이러한 특성들은 물질 특성에 직접적으로 영향을 미친다.

따라서 생성 분말의 특성의 제어, 미세 분말의 특성의 제어나 미세분말의 제조가 용이한 액상을 이용한 화학적 방법인 공침법<sup>6)</sup>, 용융염 합성법<sup>6)</sup>, 동결 건조법<sup>7)</sup>, sol-gel 법 등을 이용한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 중에서도 특히 균질하고, 화학양론적 조성을 지니며, 고순도의 미세분말제조를 가능케하며, 유용한 유기물의 다양성으로 인해 무제한의 유연성을 제공해 주는<sup>8)</sup> 장점을 지니고 있는 sol-gel 법에 대한 연구가 활발하다<sup>9)</sup>.

sol-gel 법은 실질적으로 Dislich<sup>10)</sup>의 유리제조 연구로부터 시작되었다. 1969년 Roy<sup>11)</sup>의 silica 유리제조와 1971년 Dislich<sup>12)</sup>의 금속 알콕사이드로부터 제조한 gel 분말을 hot pressing 하여 borosilicate 유리를 제조함에 따라 발전 보편화하기 시작되었다. 이에 곧이어 서로 다른 alkoxide 로부터 다성분계의 산화물 제조에까지 응용하게 되어 Mazdiyasi<sup>13)</sup> 등은 metal alkoxide 를 사용하여 고순도의 극미립인 PLZT,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  와  $\text{SrTiO}_3$  등을 제조하는 등 여러해 전부터 실제적인 기술로 개발시켰고, Saka<sup>14)</sup>는 다성분계 산화물 제조에서 비롯되는 성분 source 의 편리성, 가격, 유용성을 고려하여 salt 등을 사용하였다.

sol-gel 법은 건조 gel 이 높은 표면적을 지니므로, 그 표면의 활동도가 높아지고 특히 초미립 영역에서는 그 효과가 크게 되어 낮은 온도에서의 분말 합성을 가능하게 해주는 장점을 지니므로,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  고용체의 문제점이 되는 Pb의 증발과 그로인한 화학양론적 조성이 유지되기 어렵다는 점과 Pb가 낮은 용점을 지니 Pb량이 증가함에 따라 소결성이 저하되어 소결이 용이하지 않다는 점을 해결할 수 있다.

따라서 Pb의 손실 뿐 아니라 잘 혼합된 용액 및 sol에 의해 분자 scale 에서까지도 높은 화학적 균질도를 얻을 수 있으며 일반적인 방법에서 허락되지 않는 comminution 과정을 통해 고순도의  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  고용체를 제조할 수 있겠다<sup>14)</sup>.

따라서 본 연구에서는 원료를 용액상으로 혼합함으로써 균질도가 높고, 일반적인 방법에서 허락되지 않는 연속과정을 통해 고순도의 물질을 만들고 높은 비 표면적을 지니므로 그 표면의 활성도가 높아지는 미립 분말을 제조하므로써 낮은 온도에서의 제조를 가능하게 해주는 장점을 지니는 sol-gel 법으로 합성한  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 의 분말 특성을 고상 반응법(calcining of mixed oxides method CMO)과 용융염 합성법(moltem salt synthesis method : MSS)으로 합성한 경우와 비교 연구하여  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  고용체 제조에 있어서의 문제점을 해결하고 가장 합리적인 제조방법을 연구하여 전기적 특성을 향상시키고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 분말 합성 및 시편제조

CMO 법과 MSS 법에서는 순도 99.5% 이상의  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  를 순도 99.9%의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 사용하였으며, MSS 법에서는 용제로 KCl 을 사용하였다. sol-gel 법에서는 Ba 와 Pb의 source 는 염류로 그 순도가 각각 95%, 99%인 barium acrylate 와 lead acetate 를, Ti source 로는 alkoxide 로 순도 95%인 titanium isopropoxide 를 사용하였다.

sol-gel 법에 사용한 alkoxide 및 염 등은 공기 및 수분에 민감하고,  $\text{CO}_2$  free 한 분위기를 요하므로  $\text{N}_2$  분위기 하에서 처리하였다. CMO 법과 수세과정이 포함된 MSS 법은 일반적인 요업공정에 의해 분쇄, 하소, 성형, 소결을 통하여 제조하였으며, MSS 법에서 용제인 KCl 량은 총 중량에 대한 염의 중량비( $W_{\text{KCl}}/W_{\text{raw material}}$ )를 1.0으로 하였다<sup>14)</sup>.

sol-gel 법은 main batch 에는 barium acrylate 와 ethyleneglycol 을 1 : 4 vol%로 넣고, sub batch 는 70°C에서 각각 충분히 교반 및 refluxing 시키면서 용해시켰다. 그 후 main batch 에 다시 methoxyethanol 을 1 : 4 vol%로 넣고 상온에서 barium acrylate 를 완전히 용해시켰다. sub batch 의 lead acetate 가 완전히 용해되면 titanium

Table 1. Composition of Specimens.

No	Composition
BT	$\text{BaTiO}_3$
BP1	$(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{TiO}_3$
BP2	$(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$
BP3	$(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})\text{TiO}_3$
PT	$\text{PbTiO}_3$

isopropoxide 를 넣고 titanium isopropoxide 에 대해 1 : 4vol%로 methoxyethanol 을 더 넣어 70°C에서 다시 고르게 교반시켜 용해시켰다. main 및 sub batch 의 물질들이 충분히 녹으면 sub batch 용액을 상온까지 서냉시켰다. 그 후 sub batch 용액을 syrinze 와 dropping funnel 을 사용하여 main batch 에 dropping 시켰다. 이때 사용한 용매는 가수분해에 기여할만한 수분을 지니므로 건조처리한 후 사용하였다.

용매의 건조는  $\text{N}_2$  분위기 하에서 methoxyethanol<sup>15)</sup>은 화학용 white silica gel(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd, Japan)로 건조시킨 후, ethyleneglycol<sup>15)</sup>은  $\text{CaO}$  (Junsei Chemical Co., Ltd, Japan) 및  $\text{CaSO}_4$ (Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)로 건조시킨 후 두 용매 모두 azeotropic distillation 시켰다 main batch 의 혼합용액을 충분히 교반시킨 뒤 가수분해를 행하였다. 가수분해에는 2차 이온교환수를 사용하고 투입할 때는 이온교환수와 용매인 methoxyethanol 을 1 : 2vol%의 비로 혼합하여 투입하였다. 이때 alkoxide 에 대한 물의 비는 1 : 100으로 하여 충분히 하고 완전한 가수분해를 시켰다.

가수분해가 충분히 진행되면 acrylic acid(Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)를 첨가량의 임계점을 찾기 위해 그 양을 0.001mole~0.08mole 까지 변화시키면서 투입하여 peptization 을 시켰다. 그 후 gellation 을 거쳐 건조시킨 후 분말을 제조하였다.

시편의 조성은 Table1과 같으며 분말 제조 공정은 Fig. 1의 실험도에 나타나 있듯이 분쇄, 하소, 성형, 소결 등의 일반적인 제조 공정인 CMO 법으로 제조한 분말을 900°C에서 2시간, 하소후  $\text{Cl}^-$ 을 제거하기 위해 20회 정도 수세과정을 거쳐 소결체를 제조하는 MSS 법의 경우에는 800°C에서 6시간, sol-gel 법으로 제조한 분말은 600°C에서 1시간 열처리하여 합성하였다.

이렇게 합성한 분말을 분쇄시킨 뒤 0.5wt%의 PVA 결합제를 넣어 잘 섞은후 지름 10mm 의 원형 steel mold에서 700kg/cm<sup>2</sup>으로 압력으로 1차 성형 한뒤 1500kg/cm<sup>2</sup>

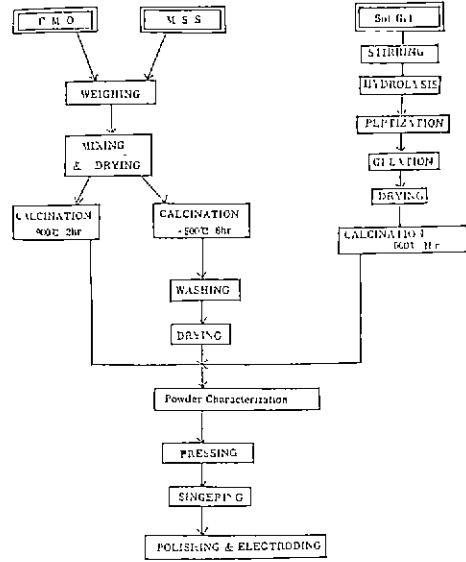


Fig. 1. Schematic diagram for powder preparation.

의 압력으로 2차 등압성형(CIP)을 하였다. 소결시 시편의 내장은 Pb 분위기로 소결하기 위해서 고순도 alumina 도가니를 배열하고 동일조성의 분말을 분위기 분말로 하였으며 공입용  $\text{ZrO}_2$ (Junsei Chemical Co., Japan)분말을 사용하여 충분히 충전 밀봉시켜 분위기를 유지시켰다. 소결조건은 500°C까지는 PVA 결합제의 제거를 위해 200°C/h로 승온하고 500°C에서 소결 온도까지는 승온 속도를 300°C/h로 하고, 소결 온도는 유전성  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  고용체인 경우 1100°C - 1350°C의 범위에서 소결하였다. 유지시간은 30분으로 하였다. Pb의 증발을 억제하기 위해 빠른 승온속도와 짧은 유지시간을 선택하여 실험하였다. 열처리한 시편의 표면을 SiC 연마지로(#800, 1000, 1200) 잘 연마한 후 ultrasonic cleaner 로 세척하여 사용하였다.

2.2 측정 및 관찰

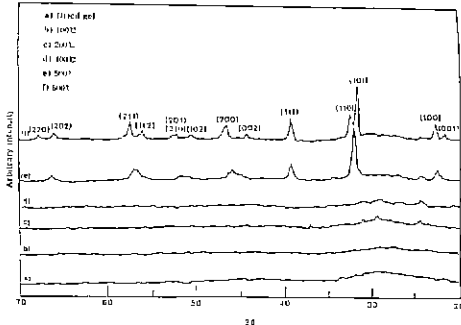
건조시료, 하소 분말 및 소결시편의 합성 여부 및 결정상의 확인 및 분석을 위해 X-선 회절분석을 사용하였고 특히 유기물의 동정과 결합 정도를 확인하기 위해 IR spectrum 법을 사용하였다 분말 특성은 입도분석, 표면적 측정 및 TEM 관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

sol-gel 법으로 분말을 제조하는 과정 중의 하나인 peptization 에 있어, 사용되는 산의 양은 분말의 크기 및

**Table 2.** Effect of Acid Concentration on the Sol Formation.

Acrylic Acid hydroxide ratio/(mole/mole)	Condition of slurry after heat treatment at 70°C
0.001	unpeptized
0.002	unpeptized
0.004	cloudy
0.006	cloudy
0.007	clear sol
0.008	clear sol
0.016	clear sol
0.024	clear sol
0.032	clear sol
0.080	clear sol

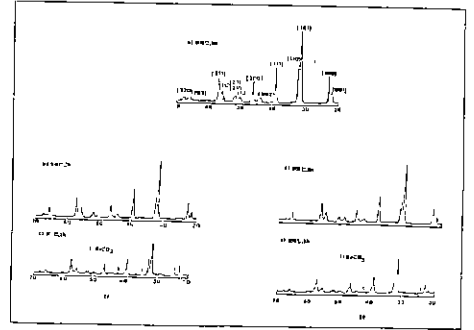


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the sol-gel derived  $(Ba_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$ .

형태에 큰 영향을 끼치며 결과적인 gel의 재현성도 pH 보다는 소량으로 첨가되는 산의 양에 민감하므로 이에 준해 산의 첨가량의 효과를 살펴보고 그 결과는 Table 2에 나타나 있다.

Table에서 보는 바와 같이 산의 첨가량을 최저 0.007 mole 을 첨가시켜야 clear sol 을 형성하였으며, 0.024 mole 이상 첨가할 때는 clear sol 을 얻을 수 있었으나 gellation 이 일어나지 않았다. 따라서 산 첨가량의 임계범 위는 0.007-0.024mole 범위였다 또한 첨가산으로 사용 된 acrylic acid 는 이온화 상수가 25°C에서  $5.6 \times 10^{-5}$ 이어서 alkoxide 의 metal 이온이 hydroxide 를 형성하는 것을 방해할 정도는 아니므로 peptization 에 사용되는 산의 조건을 만족하였다.

Fig. 2는 sol-gel 법으로 제조된  $(Ba_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$ 의 건



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of (a) sol-gel derived (b), (c) CMO derived (d), (e) MSS derived  $(Ba_{0.2}Pb_{0.8})TiO_3$ .

조된 gel 과 각 온도에서 열처리한 시료하의 X 선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 건조 gel 은 비 결정상을 나타냈다. 또한 열처리 온도가 증가할 수록 결정도는 증가하여 약 500°C에서야 비로서 결정상의 형태를 나타내고, 600°C에서 열처리 하였을 때 tetragonal form 을 나타내고, 이러한 결과는 Bradley<sup>16)</sup>의 보고와 일치하였다.

Fig. 3은 CMO 법, MSS 법 및 sol-gel 법으로 제조된  $(Ba_{0.2}Pb_{0.8})TiO_3$ 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 CMO 법과 MSS 법에서는 600°C에서 열처리하였을 때 미반응물인  $BaCO_3$  특성 peak 가 발견되었으며, CMO 법에서는 900°C에서 2시간, MSS 법에서는 800°C에서 6시간 열처리한 후 비로서 합성됨을 볼 수 있다.

sol-gel 법에 의해 제조된 분말의 경우는 600°C에서 결정성이 양호하게 나타나, sol-gel 법으로 제조한 경우 CMO 법과 MSS 법보다 200-300°C정도 낮은 온도에서 합성됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 각 조성에 따른 sol-gel 법으로 제조된 분말의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것으로 Pb의 치환량이 증가할 수록 peak의 split 현상으로 tetragonality가 증가함을 예측할 수 있다. 이는 JCPDS<sup>17,18)</sup>에 기준하여 계산된 tetragonality(c/a)는  $PbTiO_3$ 인 경우 1.0652<sup>17)</sup>,  $BaTiO_3$ 인 경우 1.0110<sup>18)</sup>으로 보아 Pb 양이 증가함에 따라 tetragonality가 증가한다고 할 수 있겠다.

sol-gel 법에서는 특히 유기물을 많이 사용하므로 더욱 정확한 유기물 동정을 관찰하기 위하여 sol-gel 법에 의해 제조된  $(Ba_{0.5}Pb_{0.5})TiO_3$ 를 열처리 온도를 각각 달리한 적외선 흡수 spectrum 법에 의해 분석하였고, 그 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. 각 온도 조건에서 peak2(=3450

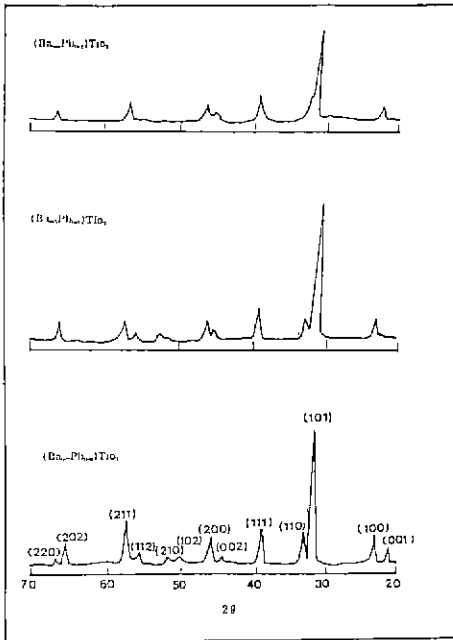


Fig.4. X-ray diffraction patterns of sol-gel derived  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ .

$\text{cm}^{-1}$ )은 -O-O-H 즉 hydrogen의 신축진동을 나타내며, 열처리 온도가 증가되는 과정에서 peak1의 intensity는 감소하여 600°C에서 열처리한 경우에 완전히 제거됨을 알 수 있다.

각 온도 조건에서 peak 2(=1600 $\text{cm}^{-1}$ )와 peak 3(=1000 $\text{cm}^{-1}$ )은 신축진동으로(stretching vibration) 단일 C결합이 1000 $\text{cm}^{-1}$  부근에 나타나고 다중 결합성이 증가하면 분자의 진동이 강해지므로 이중 C결합이 1650 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나며, 1600 $\text{cm}^{-1}$ 이하인 저 주파쪽에서의 변각 진동(deformation vibration) 고려할 때 C-H 변각 진동이라 할 수 있다.

peak 2와 peak 3도 열처리 온도가 증가할 수록 저 주파쪽으로 이동하면서 peak intensity가 감소함을 볼 수 있고 이는 유기물이 제거됨을 나타낸다.

결합에너지와 진동수의 관계를 살펴보면,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$$E = \frac{1}{2} kx^2$$

$\nu$ : 진동수( $\text{cm}^{-1}$ ),  $u = (m_A \times m_B) / (m_A + m_B)$ ,  $k$ : force

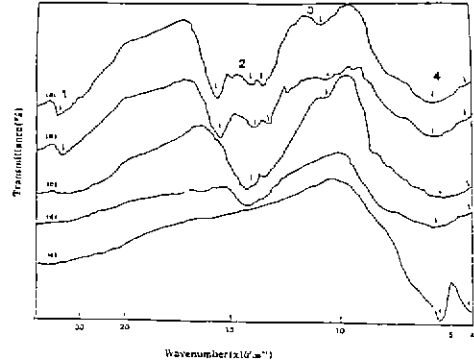


Fig.5. Infrared transmission of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{TiO}_3$  calcined at various temperature : (a) dried gel (b) 100°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C.

constant,  $x$ : 두 원자 A, B 간의 거리이며 위의 식에 따라 진동수가 증가되면 force constant가 증가되고, 이 원자 분자의 진동은 2개의 구체간의 용수철이라 할 때 Hook의 법칙을 적용시켜 보면 분자간의 energy를 유출할 수 있게 되는데 분자간의 에너지와 force constant는 비례 관계에 놓이므로 에너지 또한 증가하게 된다. 이에 준해 peak1-3는 열처리 온도가 증가하면 peak의 intensity도 감소하지만, 그 위치도 점차 저 주파쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 제거되면서 점차 그 내부력이 약화됨을 나타낸다.

peak 4는  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  고용체의 비금속 부근의 peak를 나타내는 것으로  $\text{BaTiO}_3$ 의 고유 peak인 530 $\text{cm}^{-1}$ , 400 $\text{cm}^{-1}$ 과  $\text{PbTiO}_3$ 의 고유 peak인 580 $\text{cm}^{-1}$ , 400 $\text{cm}^{-1}$ 의 중간 부분에서 나타났다. peak 4는 열처리가 진행될 수록 broad한 상태에서 sharp하게 분리되는 것을 볼 수 있다.

이러한 현상은 기본 진동을 하는 분자에 그 기본 진동과 동일한 진동수를 지닌 적외선을 쬐면 이 분자는 적외선 에너지를 흡수하고 그 본래의 기본 진동의 진폭이 증가하고 들뜬 상태가 된다. 이때 bond의 상태가 확실할 때는 peak가 sharp하게 나타나지만 비결정 상태에서는 오히려 broad한 peak가 나타나게 된다. 즉 peak가 동일 범위에서 잘 나타나는 것은 그만큼 결정성이 증가되었다고 볼 수 있다. 즉 열처리 온도가 증가함에 따라 hydrogen bond 및 각 유기물의 peak intensity가 감소하면서 저주파로 이동하여 제거되고 있음을 알 수 있고, peak 4는 점차 sharp하게 나타나 뚜렷한 상의 합성을 나타냄을 알 수 있다.

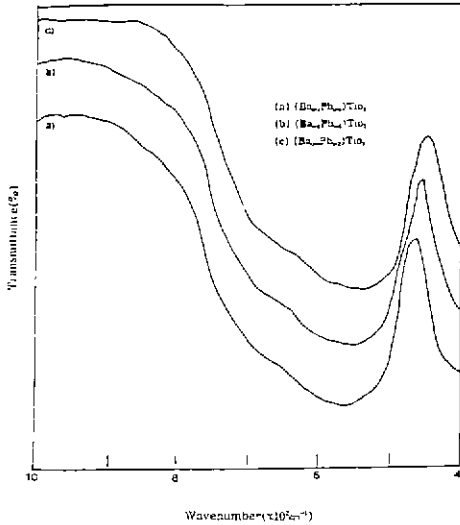


Fig. 6. Infrared transmission of the sol-gel derived (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> calcined at 600°C for 1hr.

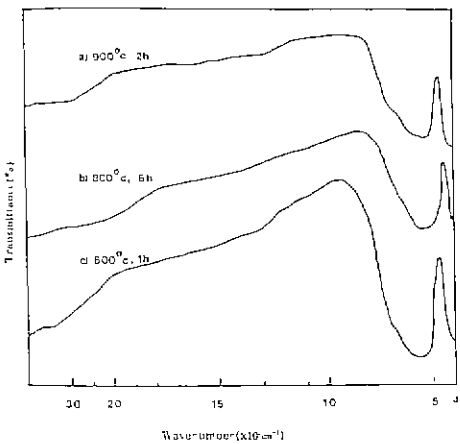


Fig. 7. Infrared transmission of (a) CMO, (b) MSS, (c) sol-gel derived (Ba<sub>0.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub>.

Fig. 6은 각 조성당 sol-gel 법으로 제조되고 600°C에서 열처리한 분말의 적외선 흡수 spectrum 분석 결과인데, PbTiO<sub>3</sub>의 고유 peak 580cm<sup>-1</sup>와 400cm<sup>-1</sup>, BaTiO<sub>3</sub>의 고유 peak 인 530cm<sup>-1</sup>과 400cm<sup>-1</sup>의 중간 부분에서 (Ba<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>)TiO<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub> 고용체의 특성 peak 가 각각 계산치로는 540cm<sup>-1</sup>, 555cm<sup>-1</sup>, 570cm<sup>-1</sup>과 각 400cm<sup>-1</sup>에 나타났다. 이렇듯 Pb 치환량이 증가할수록 PbTiO<sub>3</sub>고유 peak에 가깝게 나타남을 알 수 있다.

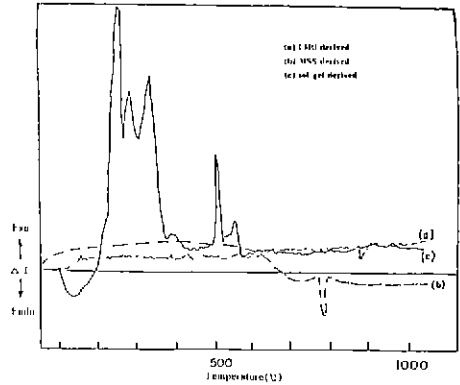


Fig. 8. Differential thermal analysis curved of (Ba<sub>0.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub>

Fig. 7은 제조 방법에 따른 (Ba<sub>0.2</sub>Pb<sub>0.8</sub>)TiO<sub>3</sub>의 적외선 흡수 spectrum 분석 결과인데 CMO 법에서는 900°C에서 2시간, MSS 법에서는 800°C에서 6시간, sol-gel 법에서는 600°C에서 1시간 열처리 한 후 각각 고용체의 고유 peak 가 sharp 하게 나타나 합성되었음을 알 수 있다. 이는 앞의 X-선 회절 분석 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

각 제조 방법에 따라 온도를 연속적으로 상승시키면서 온도의 함수로 시료의 반응상태의 변화를 보기 위하여 열중량법 및 시차 열분석법을 사용하여 관찰하고 그 결과 중 DTA 곡선이 Fig. 8에 있다.

sol-gel 법에 의해 제조된 시료의 DTA 곡선은 100°C - 130°C 부근에서 탈수작용으로 인한 흡열 peak 를, 200°C - 400°C에 걸쳐 유기물 휘발을 나타내는 발열 peak 가 나타났다 CMO 법으로 제조된 시료의 DTA 곡선은 900°C부근에서 출발물질의 분해 및 고용체 형성을 나타내는 분해 흡열 peak 가 나타났다. MSS 법으로 제조된 시료의 DTA 곡선에서도 750°C - 800°C 부근에서 CMO 와 같은 출발물질의 분해 및 고용체 형성을 나타내는 분해 흡열 peak 가 나타났다. 이를 좀더 확실하게 보기 위한 TGA 곡선은 Fig 9에 나타나 있다. TGA 곡선을 살펴보면 sol-gel 법으로 제조된 시료는 A 에서 B 까지 안정하고 중량 변화가 없다. B 에서 부터 시료의 중량감소가 시작되다가 C 에서 변화과정을 완료하는데 이 최초의 감량은 탈수반응에 의한 것으로 여겨지며 C 를 변곡점으로 해서 D 까지 극심한 중량변화를 나타내는데 이는 DTA 곡선에서 볼 수 있듯이 유기물의 증발로 인해 발생된다고 하겠다. CMO 법에 의해 제조된 시료의 TGA 곡선에서는 E'F'에서 DTA 곡선에 나타났듯이 분해 및 고용체 형성에 의해 급

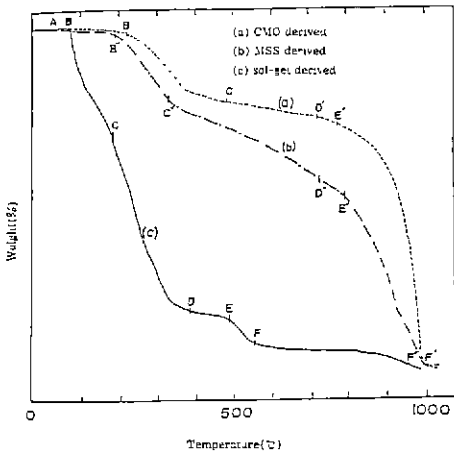


Fig. 9. Thermogravimetry curve of  $(Ba_{0.2}Pb_{0.8})TiO_3$ .

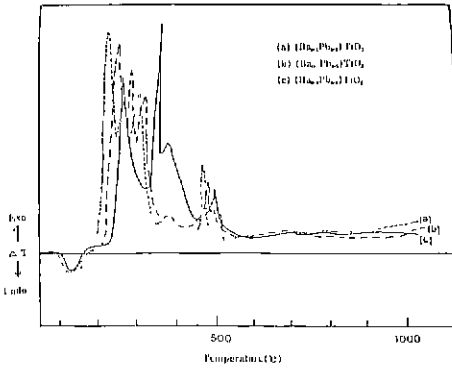


Fig. 10. Differential thermal analysis curve of sol-gel derived powder.

격한  $CO_2$ 의 분리 및 휘발에 의해 많은 양의 중량 감소를 나타냈다. MSS 법에 의해 제조된 시료의 TGA 곡선도 E' F'에서 출발 탄화물의 분해에 따른 고용체 형성에 의한 중량감소를 나타냈다.

Fig. 10은 sol-gel 법으로 제조된 시료의 각 조성 분말의 DTA 곡선을 나타냈다. 이 곡선에서  $100^\circ C - 130^\circ C$ 의 탈수에 의한 흡열 peak 및  $200^\circ C - 400^\circ C$ 에 걸친 유기물 휘발에 의한 발열 peak는 공통으로 나타났으며 Pb 양이 많아 질수록 분말이 합성되는 결정화 peak가 저온에서 나타남을 알 수 있다.

X-선 회절 분석, IR, DTA의 결과에서 알 수 있듯이 sol-gel 법에 의해 제조된 분말이 CMO 법으로 제조된 분말보다  $300^\circ C$ , MSS 법으로 제조된 분말보다  $200^\circ C$  낮은 온도에서 제조됨을 알 수 있다. 이러한 저온합성은 분말

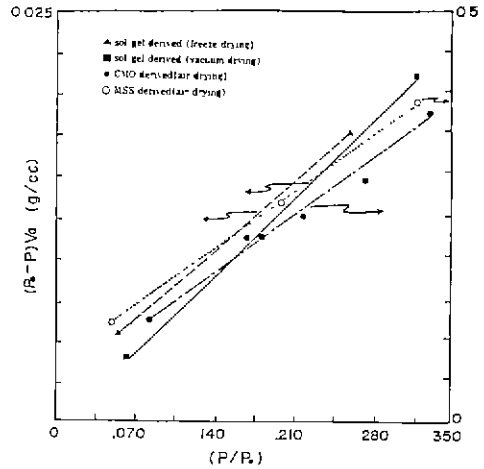


Fig. 11. BET plot for  $(Ba_{0.2}Pb_{0.8})TiO_3$ .

의 표면활성도가 높아짐에 따라 비롯된다고 할 수 있다.

Nomura<sup>19)</sup>는 비 표면적 값이 증가하여 분말 사이의 접촉면이 증가되는 효과로 그 활성화 에너지는 감소하게 된다고 하였다.

Fig 11은 제조방법에 따른 분말의 BET plot을 나타낸 것이다.

BET(Brunauer, Emett & Teller)법에 의한 표면적은 기본적으로 Langmuir model을 각 흡착층에 적용시키면서 표면에너지는 균등히 분포되며 노출층에서 흡착과 탈착이 일어난다는 가정하에 사용된다. Langmuir theory가 잘 적용되는 압력비  $(p/p_0)$ 가 0.035 이상 0.35 이하 범위에서 BET plot은 BET식

$$\frac{1}{W((P/P_0) - 1)} = \frac{1}{WmC} + \frac{C-1}{WmC} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

W : 흡착된 질량

Wm : monolayer에 흡착된 질량

C : BET 상수

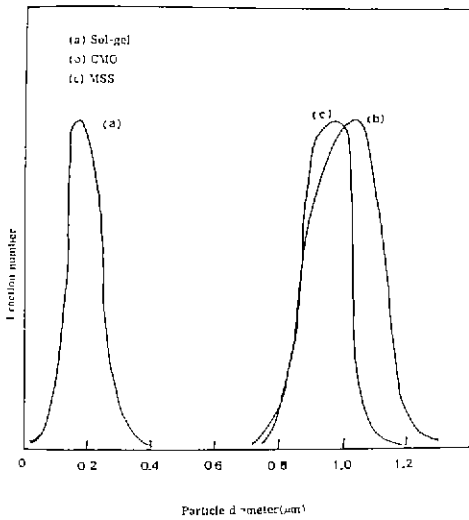
P, P<sub>0</sub> : 압력

에서  $(W/(P/P_0) - 1)^{-1}$ 과  $P/P_0$ 의 관계를 나타낸 것으로 Fig 11에 나타난 그림의 경우 모두 직선으로 나타남을 볼 수 있고 이로서 모든 경우 BET법의 가정을 적용시킬 수 있음을 알 수 있다.

Table 3는 제조방법에 따른 분말의 비표면적을 나타낸 것인데 sol-gel 법으로 제조된 시료가 CMO 법과 MSS 법으로 제조된 시료보다 높은 값을 지니는데 일반적으로 입자가 작을 수록 표면적은 증가한다.

**Table 3.** BET Value (Surface area) for  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Pb}_{0.8})\text{TiO}_3$ .

Synthesis Method	CMO		MSS		Sol-Gel				
	Air Dry ing	Air Dry ing	Dried gel			Calcined powder			
			Air Dry ing	Vac uum Dry ing	Fre eze Dry ing	Ref.	This Work	Ref.	Ref.
Surface Area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3.8	11.7	36.4	51.9	54.6	50.0	19.9	15.0	6.2-16.8



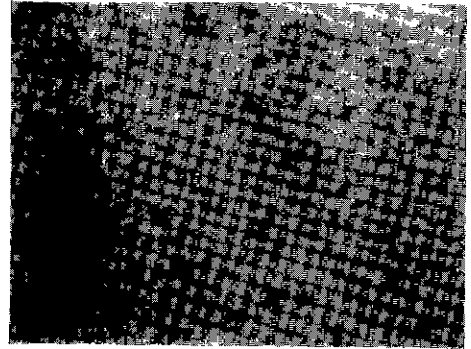
**Fig.12.** Particle size distributions  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Pb}_{0.8})\text{TiO}_3$ .

Fig.12는 각 제조 방법에 따른 입도 분포를 나타낸 것이다.

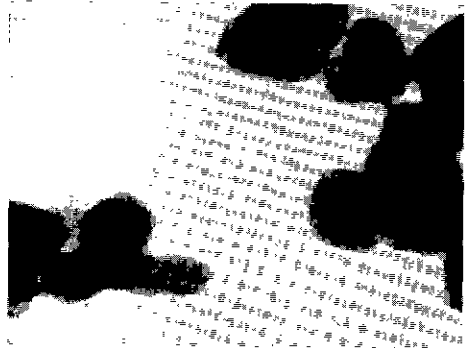
sol-gel법의 경우 입도 범위는 좁고 mean diameter는  $150\text{\AA}$ 으로 낮은 값을 나타내어 작고 균일한 입자가 형성됨을 알 수 있다.

CMO 법과 MSS 법으로 제조한 분말의 각각 mean diameter가  $1.80\mu\text{m}$ ,  $0.93\mu\text{m}$ 의 값을 나타내고 sol-gel 법보다는 broad한 분포를 보이는 것을 알 수 있다.

Fig.13은 sol-gel법으로 제조한 건조 gel과 하소후 분말의 TEM 사진으로 건조 gel은  $20\text{\AA}$  이하의 입자 크기를 나타내고, 하소 후 분말은  $150\text{\AA}$  정도로 Mazdiyasi<sup>13)</sup>의 건조 gel의 크기인  $50\text{\AA}$ 보다 작은 크기의 입자를 나타내고, 하소후 분말크기에 대한 Rehspringer<sup>20)</sup>의  $280\text{\AA}$ 의 입자크기보다 낮은 값을 나타냈다.



(a)



(b)

**Fig.13.** TEM photographs for sol-gel derived  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Pb}_{0.8})\text{TiO}_3$  (a) dried gel (b) calcined powder (bar= $1\mu\text{m}$ ).

sol-gel법으로 제조된 건조 gel은 본 연구의 salt와 alkoxide를 사용한 시료를 건조할 때 그 건조 방법에 따라 공기중 건조일 때  $36.4\text{m}^2/\text{g}$ , 진공 건조했을 때는  $51.9\text{m}^2/\text{g}$ , 동결 건조했을 때는  $54.6\text{m}^2/\text{g}$ 으로 동결 건조로 얻은 분말이 가장 높은 값을 나타냈으며 이는 alkoxide만으로 제조한 시료를 진공 건조해서 얻은 Mazdiyasi<sup>13)</sup>의 결과인  $50.0\text{m}^2/\text{g}$ 과 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리해서 합성한 분말의 비 표면적 값을 살펴보면 본 실험에서 제조한 분말은  $19.9\text{m}^2/\text{g}$ 으로 alkoxide만 사용한 Mazdiyasi<sup>13)</sup>, Rehspringer<sup>20)</sup>의  $15$  및  $16.8\text{m}^2/\text{g}$ 보다 높은 값을 지님을 알 수 있다.

sol-gel법으로 제조된 분말이 비표면적이 높아 그 활동도가 커지고 따라서 그 반응성이 좋아져 저온에서도 합성을 가능하게 해주므로 X-선 회절 분석 결과 및 IR 분석결과를 잘 뒷받침하고 있다.



#### 4. 결론

1) sol-gel 법의 경우 acrylic acid 를 사용한 peptization 이 가능한 임계 범위는 alkoxide 몰당 0.007 mole 이상 0.024 mole 이하이다.

2) sol-gel 법으로 제조된 gel 은 열처리 온도를 증가할 수록 hydrogen 결합 및 각 유기물 등의 결합이 약해지면서 탈수 작용 및 유기물이 제거되었다.

3) sol-gel 법으로 제조된 gel 은 BET 표면적이 고상반응법 ( $3.8\text{m}^2/\text{g}$ ) 과 용융염 합성법 ( $11.5\text{m}^2/\text{g}$ ) 의 경우보다 큰 값 ( $50\text{m}^2/\text{g}$ ) 을 보여주었다.

4) sol-gel 법으로 제조된 분말은 CMO 법과 MSS 법으로 제조한 경우보다 입도 범위도 좁고 mean diameter 는  $150\text{\AA}$  으로 낮은 값을 나타냈다.

5) sol-gel 법으로는  $600^\circ\text{C}$  에서 1시간 하소하므로써  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  를 합성할 수 있어 고상 반응법의  $900^\circ\text{C}$  에서 2시간과 용융염 합성법의  $800^\circ\text{C}$  에서 6시간 하소한 경우 보다 약  $200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  낮은 온도에서 합성할 수 있다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D. Drexler and B.R. Schat, Science of Ceramics Vol II, 239 Academic Press (1961).
2. D. Kolar, M. Trontelj and Z. Stadler, "Influence of Interdiffusion on Solid Solution Formation and Sintering in the System  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (10) 470 (1982).
3. F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric Crystals, 235 Pergamon Press Ltd. (1962).
4. L. Egerton and S.E. Koonce, "Effect of Firing Cycle on Structure and some Dielectric and Piezoelectric Properties of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** 412 (1955).
5. P.L. Lin, A.D. Pelton and C.W. Bale, "Computation of Ternary Molten Salt Phase Diagrams", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** 111 (1979).
6. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence

- of Synthesis Methods of the PTCR Effect in Semiconductive  $\text{BaTiO}_3$ ", *Mat. Res. Bull.*, **21** 1429 (1986).
7. J. Wenzel, "Trends in Sol-Gel Processing: Tiward 2004", *J. Non-cry. Solids* **73** 693 (1985).
8. S. Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (11) 1463 (1985).
9. K.H. Jo and K.H. Yoon, "Preparation of Sol-Gel Derived  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Pb}_{0.8})\text{TiO}_3$  Powders", *Mat. Res. Bull.*, **24** 1 (1989).
10. H. Dislich, "Sol-Gel 1984-2004(?)", Int. Symp. on Sci and Tech of Glasses, Vienna, July (1984).
11. R. Roy, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (6) 344 (1969).
12. H. Dislich, "A New Route to Multicomponent Oxide Glasses", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10** 363 (1971).
13. K.S. Mazdhyasni, R.T. Dolloff and J.S. Smith II, "Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (10) 523 (1969).
14. L.M. Brown and K.S. Mazdhyasni, "Cold Pressing and Low-Temperature Sintering of Alkoxide-Derived PLZT", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11) 541 (1972).
15. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals Pergamon Press (1980).
16. F.N. Bradley, "Diffraction Line Shifts Observed in Fine-Grained Barium Titanate" *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (5) 293 (1968).
17. JCPDS 6-042
18. JCPDS 5-0626
19. S. Nomura, "Solid State Reaction between Barium Titanate and Strontium Titanate", *J. Phy. Soc. Jap*, **11** (9) 924 (1956).
20. J.I. Rehspringer and J.C. Bernier, "Chemical Processing of  $\text{BaTiO}_3$  Based Ceramics", *Bat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **12** 67 (1986).