

초음파 분무 열분해법에 의한 구형의 $PbTiO_3$ 미립자 제조

이서영, 이동주, 신건철
강원대학교 재료공학과

Synthesis of Spherical Fine $PbTiO_3$ Particles by the Spray Pyrolysis Method Using Ultrasonic Vibrator

S. Y. Lee, D. J. Lee and K. C. Shin
Department of Materials Science & Engineering, Kangwon National University

요 약

초음파 진동자를 사용 분무 열분해시켜 $Pb(NO_3)_2$ 와 $TiO(NO_3)_2$ 용액으로부터 $PbTiO_3$ 미분말을 합성하고 미립자의 특성을 조사하였다.

또한 미립자 형성과정을 같은 방법으로 합성되어 문헌에 보고된 $BaTiO_3$, ZrO_2 , ZnO 등의 미립자 형성과정과 비교 검토하였다.

ABSTRACT

Fine $PbTiO_3$ particles were synthesized from the $Pb(NO_3)_2$ and $TiO(NO_3)_2$ solution by the spray pyrolysis method using the ultrasonic vibrator as a mist generator. The obtained particles were characterized.

The mechanisms of particle formation were discussed in comparison with those of other particles, such as $BaTiO_3$, ZrO_2 , ZnO, in the same spray pyrolysis process.

1. 서 론

최근 Fine Ceramics의 전자기적 기능에서 유전 및 압전성질을 갖는 Perovskite 구조의 복합산화물($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, PZT, $SrTiO_3$ 등)은 우수한 기능적 특성 때문에 응용 범위가 확대되면서 많은 기대를 모으고 있다. 특히, $PbTiO_3$ 는 저유전율을 갖는 강유전체이며, 높은 Curie 온도($490^\circ C$)를 갖고, Dielectric constant [1] 가 높기 때문에 압전성이 우수하여 압전착화소자

및 각종 압력·응력 센서로서 이용되고 있다.

$PbTiO_3$ 소결체를 제조하기 위한 종래 $PbTiO_3$ 분말의 합성방법으로는 졸-겔법 [2-5] 과 공침법 [6] 등이 있으나 졸-겔법인 경우 가수분해 조건이 복잡하며 pH범위에 따라 고용한계도 좁고 촉매의 조건도 복잡하다. 공침법은 pH의 불균일로 조성적 편석이 발생하여 조성적으로 불균일하며 분말의 응집이 많고 입자형태도 불규칙하다. 그러나 초음파 분무 열분해법은 단일 산화물 [7,8] 이나 복합 산화물 [9, 10] 의 분말 제조시 입자크기가 균일하고 응

집이 없으며, 일차 입자가 미세하고 입자형태가 구형이며, 조성적으로 균일하고 고순도의 분말을 얻을 수 있기 때문에 Fine Ceramics용 분말제조에 이용되고 있다. 또한 초음파 분무 열분해법을 이용하여 $PbTiO_3$ 분체를 얻은 예는 아직 없었다.

따라서 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법을 이용하여 $Pb(NO_3)_2$ 와 $TiCl_4$ 를 혼합한 출발 물질로부터 $PbTiO_3$ 분말을 합성하였다. 또한 혼합용액의 농도변화 및 하소영향에 따라 합성된 분말의 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 장치

본 실험에서 사용한 초음파 분무 열분해 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 분말합성 장치를 기

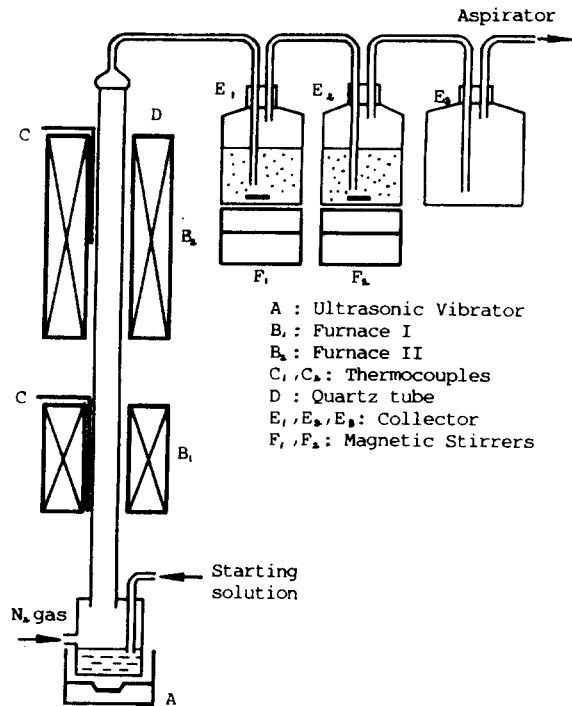


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for ultrasonic spray pyrolysis.

능별로 구별하면 액적발생부, 반응부, 분말 회수부와 반응 제어부로 나눌 수 있다.

출발 용액은 Solution bottle로부터 용액 공급관을 통하여 mist bottle에 일정한 높이(초음파 진동자에 의하여 액적 발생이 최적의 상태로 유지될 때의 용액 높이)로 공급되었다. mist bottle은 초음파 진동자와 직접 접촉할 경우 초음파 진동이 강하게 전달되어 mist bottle이 손상되므로 진동자와 적당한 간격(약 3cm)으로 유지시켰으며 H_2O 를 초음파 전달 매질로 사용하였다. 따라서 초음파 진동자 작동에 의하여 발생된 초음파 진동은 전달 매질인 H_2O 를 통하여 mist bottle을 간접적으로 진동시켜 출발 용액으로부터 미세한 액적(계산된 액적 크기 : $2.69-2.75\mu m$)을 분무시켰다. 이때 초음파 진동자에 의하여 발생된 미세한 액적을 연속적으로 반응부에 공급하기 위하여 N_2 Carrier gas를 사용하였다.

반응부는 분무된 액적을 heat element의 직접 가열로부터 보호하고, 내부압을 균일하게 유지시키며, Carrier gas를 안정하게 공급하기 위하여 $\phi=3.3cm$, $L=120cm$ 의 석영관을 봉합하였다. Furnace는 low temperature furnace (furnace I)와 high temperature furnace (furnace II)로 구분된다. furnace I은 액적을 건조시키는 단계로서 $\phi=4cm$, $L=23cm$ 인 tube furnace에 Ni-Cr heat element를 사용하여 $600^\circ C$ 까지 건조 온도를 유지할 수 있으며, furnace II는 건조된 액적을 열분해시키는 단계로서 $\phi=4cm$, $L=46cm$ 인 tube furnace에 kantal heat element를 사용하여 약 $1000^\circ C$ 까지 열분해 온도를 유지할 수 있다.

제조된 분말은 두개의 trap을 이용하여 회수하였다. trap에는 methyl alcohol을 넣어 제조된 분말을 균일하게 분산시켰으며 집적 효과를 높이기 위하여 magnetic stirrer로 계속 교환하여 주었다.

2.2. 분말의 합성

출발 물질로 Lead Nitrate(Shinyo pure chemical. GR급)와 Titanium IV Tetrachloride

(Chameleon analytical reagent 1급)를 사용하였다. Pb(NO₃)₂와 TiCl₄의 수용액은 Pb(NO₃)₂와 TiCl₄에 H₂O를 첨가하여 각각 0.05M, 0.1M 두종류로 제조하였다. 수용액 제조시 Pb(NO₃)₂는 상온에서 H₂O에 대한 용해도(37.65 g/100cc)가 높기 때문에 수용액 제조가 용이하나 TiCl₄는 H₂O에 용해될 때 강한 발열반응을 일으키므로 반응조의 온도를 0°C로 유지시키며 H₂O를 적하하였다. 제조된 TiCl₄ 수용액에 NH₄OH를 첨가하여 (pH 9-10) 상온에서 Ti(OH)₄를 침전시킨 후 H₂O로 세척한 다음 HNO₃를 첨가하여 0.05M과 0.1M의 TiO(NO₃)₂ 수용액을 제조하였다. 출발용액은 Pb(NO₃)₂(aq.)와 TiO(NO₃)₂(aq.)를 1 : 1 물비로 혼합하여 (0.05M 혼합용액 : 0.05M의 Pb(NO₃)₂와 Ti(NO₃)₂, 0.1M 혼합용액 : 0.1M의 Pb(NO₃)₂와 Ti(NO₃)₂) 제조하였다. 충분히 교반한 후 초음파 진동자로 액적을 분무시켜 N₂ carrier gas(flow rate : 0.5cm/sec)에 의하여 furnace I (T₁=300°C)에서 건조되고 furnace II (T₂=700°C)에서 열분해되어 Methyl alcohol의 trap에 회수되었다. 합성된 분말을 100°C에서 건조한 후 특성조사를 하였으며, 하소온도를 각각 400°C, 600°C로 변화시켜 특성을 분석하였다.

2.3. 합성분말의 특성조사

합성된 분말과 하소처리한 분말의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(Philips社, PW-1710)를 사용하여 2θ=15-60° 범위에서 Scanning speed 3°/min의 조건으로 X선 회절분석을 하였다. 농도변화와 하소영향에 의한 합성된 분말의 입자형태 변화 및 입자들의 응집상태를 Scanning Electron Microscope(독일, Jeol社, 35CF)로 관찰하였으며 입자 내부의 형상을 관찰하기 위하여 Transmission Electron Microscope(독일, Jeol社, 200CX)를 사용하였다. 또한 합성된 분말의 입자크기 변화와 입도분포를 SEM사진을 이용하여 계산하였다. 농도변화(0.05와 0.1M)와 하소(600°C)시 합성된 분말의 성분변화를 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(독일, Jeol社, 35CF)로 분석하였

다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PbTiO₃ 분말합성

합성조건이 T₁=300°C, T₂=700°C, 유속=0.5 cm/sec이었을 때 0.05M 혼합용액과 0.1M 혼합용액으로부터 합성된 분말의 결정상을 Fig. 2에 나타내었다. 혼합용액의 농도변화에 관계없

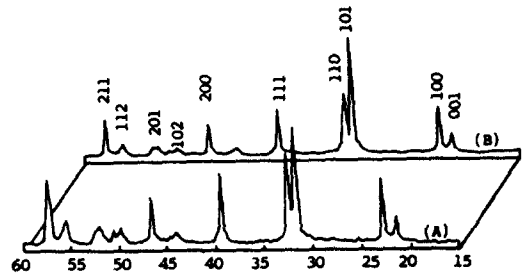


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of as-prepared powder from mixed solution (a) 0.05M and (b) 0.1M.

이 모두 PbTiO₃ 결정상을 얻었다. 이것은 Ti(NO₃)₂(aq.) 용액제조시 TiCl₄ 용액으로부터 나오는 Cl⁻이온이 대부분 제거되어 잔류 Cl⁻이온에 의한 형성이 없음을 의미한다. 따라서, Pb(NO₃)₂(aq.)와 Ti(NO₃)₂(aq.)의 혼합용액으로부터 PbTiO₃ 분말을 합성하였다.

3.2. 합성분말의 특성

하소온도 변화에 의한 합성분말의 결정상을 확인하기 위하여 하소온도를 400°C, 600°C로 하였을 때 0.05M 혼합용액으로부터 합성된 분말의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 하소온도 변화에 관계없이 모두 Tetragonal 결정구조를 갖는 PbTiO₃였으며 본보에는 제시하지 않았지만 0.1M의 혼합 용액일 때에도 똑같은 결과를 얻었다. 결정화된 PbTiO₃의 결정구조는 열처리 온도에 따라 변하며 열처리 온도가 Curie Temperature보다 낮은 온도에서는

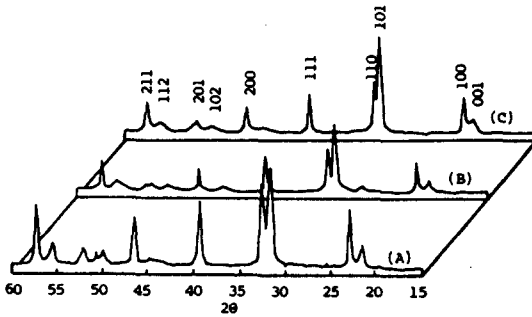


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of $PbTiO_3$ powder after calcination. A) before calcination B) 400 °C C) 600 °C

Tetragonal 구조, 높은 온도에서는 Cubic 구조로 결정화가 일어난다. 따라서 결정화 후의 상온에서는 모두 안정한 Tetragonal 결정구조를 갖게 되는데 본 실험에서도 600 °C에서 2h 하소 후 상온에서 모두 Tetragonal 결정상으로 결정화가 일어났음을 확인하였다. 따라서 합성분말의 결정상은 혼합용액의 농도 및 하소온도 변화에 관계없이 Tetragonal 결정구조를 갖는 $PbTiO_3$ 결정상이었다.

XRD의 d 와 2θ 값으로 Least squares program [7,11] 을 이용하여 격자상수를 계산하였으며 계산값을 Table 1에 나타내었다. 혼

합 용액의 농도와 하소 온도를 변화시켜 합성된 분말의 격자 상수의 변화를 계산하여 결정구조 변화를 관찰하였다. 합성분말을 하소하기 전에는 혼합용액의 농도가 증가할수록 a 축과 c 축 모두 약간 감소하였고 Unit cell volume도 0.3 \AA^3 정도 감소하였다. 400 °C에서 하소 후에는 혼합용액의 농도 변화에 관계없이 a 축과 c 축, Unit cell volume 모두 거의 변화가 없었으나 Curie temperature 이상인 600 °C에서 하소하였을 때는 c 축만 0.03 \AA 감소하였다. Tetragonal $PbTiO_3$ 결정구조의 축이방성($c/a=1.06$)과 비교하여 보면 본 실험에서 얻은 결과와 일치하였다.

O. Yamaguchi [4] 등에 의하면 Sol-Gel 법으로 분말합성시 $PbTiO_3$ 의 결정구조가 480-530 °C 열처리 온도에서 비정질 상태에서부터 준안정상이 Distorted Cubic(C')으로 결정화가 일어나며 580-650 °C 열처리 온도에서 C'상으로부터 안정상인 Cubic (C) 상으로 상변태가 일어나지만 C 상은 상온으로 냉각시 Tetragonal (T) 구조로 상변태가 일어나지 않는다고 보고하였다. 본 실험에서는 상온에서 C'상의 존재를 확인하기 위하여 600 °C에서 2h 동안 하소한 후 분말의 XRD data로 계산된 d_{hkl} 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. C'상의 대표적인 d_{hkl} 값을 비교하여 보면 본 실험에서 측정 한 값

Table 1. Lattice parameter of $PbTiO_3$ powder after calcination conditions.

Mixed Solution Concentration(M)	Calcination Temp.(°C)	Lattice Parameter			
		a(A)	c(A)	c/a	Vol.(Å ³)
0.05	Before	3.90695	4.14331	1.060	63.2446
	400	3.90451	4.14418	1.061	63.1784
	600	3.09776	4.15031	1.062	63.3776
0.1	Before	3.89935	4.13848	1.061	62.9253
	400	3.90660	4.13901	1.059	63.1675
	600	3.90753	4.12206	1.005	62.9391
G. Shirane et al.[12]		3.894	4.140	1.063	62.775
Swanson et al.[13]		3.899	4.1532	1.065	63.1377

Table 2. X-ray Diffraction Data for C'-phase and T phase.

T _a -Phase*				T _b -Phase*				C'-Phase*[4]			
d _{obs} (nm)	d _{cal} (nm)	I/I ₀	h k i	d _{obs} (nm)	d _{cal} (nm)	I/I ₀	h k i	d _{obs} (nm)	d _{cal} (nm)	I/I ₀	h k i
0.2770	0.2723	52.2	1 1 0	0.2767	0.2763	51.5	1 1 0	0.2813	0.2813	100	1 1 0
0.2295	0.2300	41.8	1 1 1	0.2296	0.2295	46.0	1 1 1	0.2296	0.2296	35	1 1 1
0.1957	0.1954	30.0	2 0 0	0.1956	0.1954	28.4	2 0 0	0.1989	0.1989	45	2 0 0
0.1611	0.1611	34.5	2 1 1	0.1610	0.1608	32.3	2 1 1	0.1624	0.1624	55	2 1 1

× Tetragonal phase at 0.05M mixed sol. a=0.3908Å

* Tetragonal phase at 0.1M mixed sol. a=0.3908Å

※ distorted Cubic phase, a=0.3978Å

이 혼합용액의 농도 변화에 관계없이 이론치보다 작았다. 또한 a축의 값도 본실험치 (a=0.3908nm)가 비교치 (a=0.3978nm)보다 작았다. 따라서 농도 및 하소온도 변화에 관계없이 합성된 분말의 결정구조는 모두 Tetragonal이었으며 600 °C에서 2h 동안 하소한 후 XRD 분석 결과 상온에서 안정하다는 고온 결정상인 C'의 peak는 존재하지 않았다.

합성된 분말의 입도분포를 조사하기 위하여 0.05M과 0.1M의 혼합용액으로부터 제조된 분말의 입도분포를 Fig. 4에 나타내었다. 입도분포는 0.05M인 경우 약 0.1~1.6µm 크기를 갖었으며, 0.1M일 때도 유사하였다. 이러한 현상은 초음파 분무기에 의해 미세하고 균일한 크기의 액적이 발생하여 건조 및 열분해되기 때문이라고 사료된다.

합성분말의 농도 변화에 따른 입자크기는 용액의 농도가 증가할수록 평균 입자크기는 0.65 µm에서 0.89µm로 증가하였다. 일반적으로 초음파 분무 열분해법에 의해 제조된 입자의 크기는 용액의 농도가 증가하면 용액의 밀도와 표면장력이 증가하여 평균입자크기가 증가한다. 또한 액적 크기가 농도변화와 관계없이 일정하다고 가정했을 때 농도가 높아질수록 액적내의 용질의 양이 증가하기 때문에 건조 및 열분해된 후의 입자 크기는 증가한다. 따라서 액적의 크기와 농도가 최종생성 입자크기에 직접적으로 관계되므로 본 실험에서 측정된 합성분말의 입자크기 변화를 규명하고 농도가 입자크기 변화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분무된

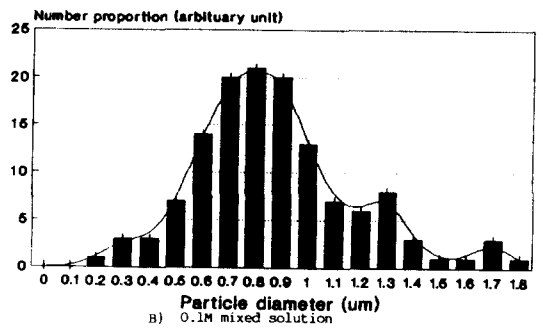
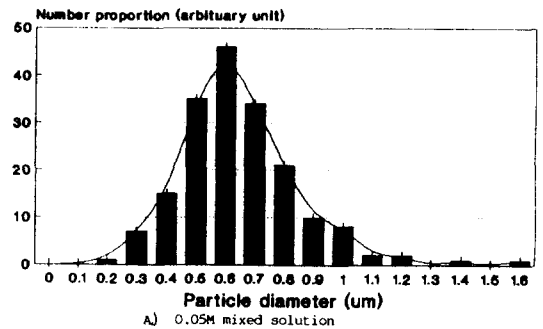


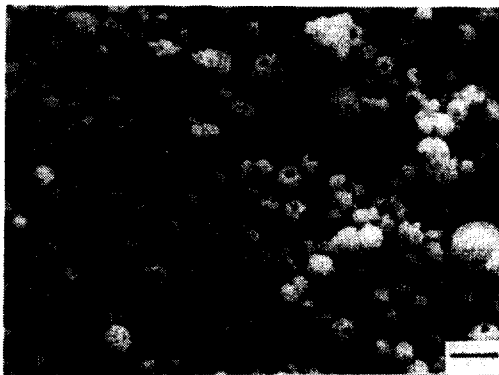
Fig. 4. The particle size distribution of as-prepared powders obtained by SEM.

Table 3. The relation between droplet size on various concentration.

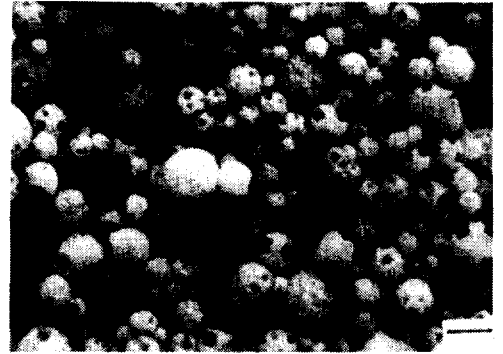
Mixed-solution Concentration(M)	(µm)			
	Droplet size		Particle size	
	Calculated	Observed	Calculated	Observed
0.05	2.69	—	0.42	0.65
0.1	2.75	—	0.54	0.89

액적의 크기와 합성된 입자의 크기를 이론적으로 계산하여 측정치와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 액적크기는 Lang [14]에 의해 제안된 식을 이용하여 초음파 발생기에 의하여 분무된 액적(atomized mist)의 평균크기를 계산하였다. 혼합용액($Pb(NO_3)_2 + Ti(NO_3)_3$)의 측정된 밀도와 표면장력은 각각 0.05M일때 $1.024 g/cm^3$, $56.48 g/sec^2$ 이고 0.1M일때 $1.049 g/cm^3$, $61.72 g/sec^2$ 이었고 초음파 진동자의 진동주파수 f 가 1.65MHz일때 이론 액적크기는 0.05M 혼합용액의 경우 $2.69\mu m$ 이고 0.1M의 경우 $2.75\mu m$ 이었다. 상기 계산된 액적크기(D_{drop})로부터 이론입자 크기($D_{particle}$) [7]을 구하였다. 계산된 입자 크기는 0.05M 혼합용액의 경우 $0.42\mu m$ 이고 0.1M 혼합용액의 경우 $0.54\mu m$ 이었다. 계산입자 크기가 실험치보다 작은 이유는 합성된 입자들이 완전히 dense한 것이 아니라 대단히 porous하기 때문이라 사료된다.

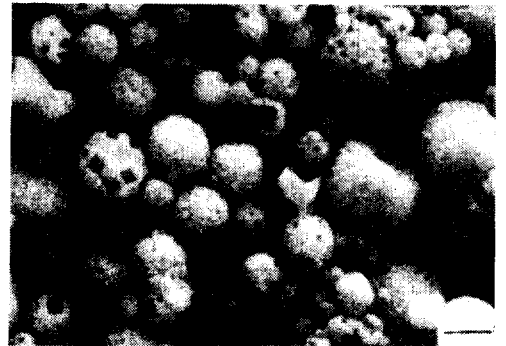
혼합용액의 농도변화와 하소시 합성분말의 입자형태 및 입자의 응집성 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 합성 분말의 농도변화에 관계없이 입자 형태는 모두 구형이었으나 0.05M인 경우 대부분 입자표면에 동공이 존재하였다. 이러한 결과는 분무된 액적이 가열과정 즉, 건조 및 열분해 되는 동안 용매의 증발과 금속염의 열분해 gas가 발생하여 입자 내부로부터의 분해가스가 고화된 입자 표면을 통하여 분출되



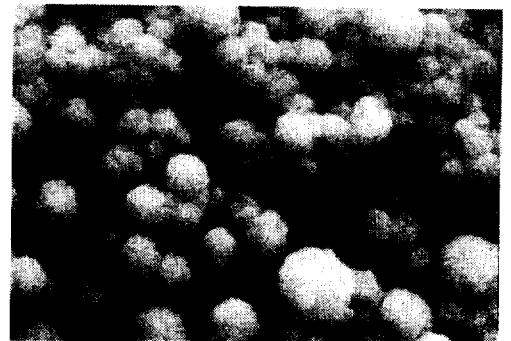
(A)



(B)



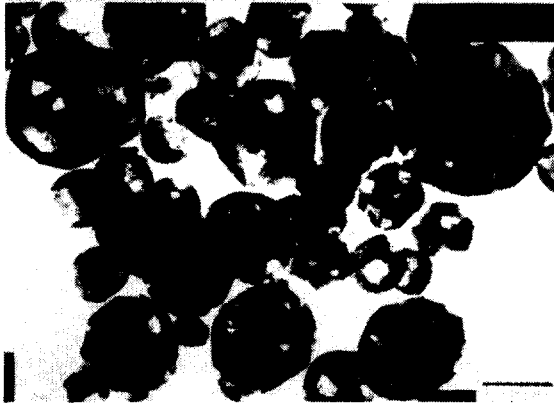
(C)



(D)

Fig. 5. SEM photographs of the mophology of $PbTiO_3$ powders on various conditions. (bar = $1\mu m$)

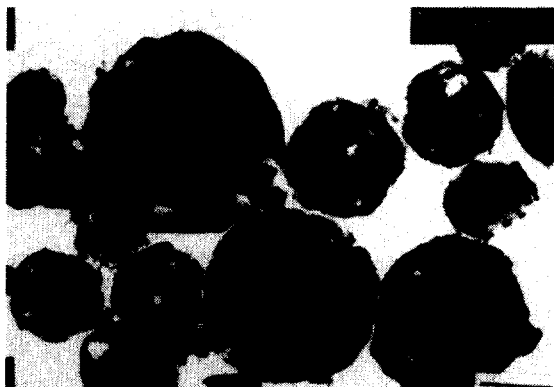
- A) before calcination 0.05M mixed solution
- B) calcined at $600^\circ C$ 0.05M mixed solution
- C) before calcination 0.1M mixed solution
- D) calcined at $600^\circ C$ 0.1M mixed solution



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 6. TEM photographs of the morphology of $PbTiO_3$ powder. (bar = 0.1 μm)

A) before calcination (X 2E4)

B) before calcination (X 1E5)

C) calcined at 400 $^{\circ}C$ (X 2E4)

D) calcined at 400 $^{\circ}C$ (X 1E5)

기 때문에 입자표면에 동공이 생성된 것으로 사료된다 [8,9,15]. 합성분말의 형태가 구형인 것은 출발용액에서 분무된 액적이 기상-액상계에서 표면을 최소로 하는 경향에 의해 구형을 이루기 때문이라 사료되며 [16] M. Kato [7] 와 A. Kato [17] 등은 액적들이 Furnace I 과 Furnace II 에서 연속적으로 건조 및 열분해되기 때문이라고 보고하였다. 입자의 응집성도 혼합용액의 농도변화에 관계없이 전혀 관찰되지 않았다. 이는 분말회수시 methyl alcohol에 의해 모두 분산되었기 때문에 입자간의 응집이 발생하지 않았음을 알 수 있다.

Y. Kanno [10] 등은 ZrO_2-SiO_2 분말합성시 methyl alcohol에 회수한 결과 응집이 없는 구형의 입자를 얻을 수 있었고 건조 및 열분해되는 동안 응집이 방해됐기 때문이라 보고하였다. 이 합성분말을 600 $^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 하소하였을 경우 하소 영향에 관계없이 입자형태는 모두 구형이었으며 농도변화에 관계없이 입자표면에 동공이 관찰되었다. 冨田好洋 [8] 등에 의하면 하소후에도 입자표면에 동공이 계속 존

재한다는 사실과 일치함을 알 수 있었다. 또한 TEM 사진(Fig. 6) 관찰 결과 Crystallite의 존재를 관찰할 수 있었다. 따라서 합성한 분말은 농도변화에 관계없이 입자형태는 구형이었으며 입자의 응집성도 없었다. 또한 하소하였을 경우 입자형태의 변화는 없었으며 Crystallite가 존재하였다.

혼합용액의 농도 변화와 하소시 합성분말의 성분변화를 Table 4에 나타내었다. 농도가 0.05M, 0.1M일 때 모두 Pb 성분의 양은 Ti성분에 비하여 약간 많았으나 PbTiO₃의 몰비는 거의 1:1:3의 비율임을 확인하였다. 600°C에서 2h 하소하였을 때 역시 농도 변화에 관계없이 Pb성분의 양이 Ti 성분에 비하여 약간 증

Table 4. Energy Dispersive X-ray Spectrometer Analysis for PbTiO₃

Mixed solution concentration (M)	Calcination temperature(°C)	Composition(atom. %)*			Molar ratio (Pb : Ti : O)
		Pb	Ti	O	
0.05	Before	20.6	19.4	60.0	1.0 : 1.0 : 3.0
	600	22.0	18.5	59.5	1.1 : 0.9 : 3.0
0.1	Before	19.8	18.7	60.5	1.0 : 0.9 : 3.0
	600	21.2	18.8	60.0	1.1 : 0.9 : 3.0

* Stoichiometric composition in PbTiO₃ ;
Pb : 20 atom.%, Ti : 20 atom. %, O : 60 atom. %

가하였고 PbTiO₃ 몰비도 1:1:3 비율이었다. 또한 하소전과 비교하여 보면 Pb 성분이 2.1 wt.% (0.05M), 1.9 wt.% (0.1M) 각각 증가하였다. 따라서 합성된 PbTiO₃ 분말의 조성비는 농도변화와 하소에 관계없이 1:1:3이었으며 하소시 Pb조성량이 0.05M, 0.1M일 때 모두 다소 증가되었다.

3.3. 분말의 형성기구

상기와 같은 결과를 토대로 하여 Pb(NO₃)₂ 수용액과 Ti(NO₃)₂ 수용액의 혼합액으로부터 분무된 액적이 건조와 열분해되어 구상의 PbTiO₃ 분말형성 경로를 고찰하였다. PbTiO₃ 분말의 생성경로는 크게 출발용액, 액적발생, 액적의 수축 및 염의형성, 염의 열분해로 대별되어지며 그 형성과정을 Fig. 7에 나타내었다.

출발용액 단계에서는 Pb(NO₃)₂와 Ti(NO₃)₂가 물에 완전히 용해되어 이온상태로 존재하며 이온상태의 용액이 초음파 진동자에 의하여 미세한 액적으로 분무된다.

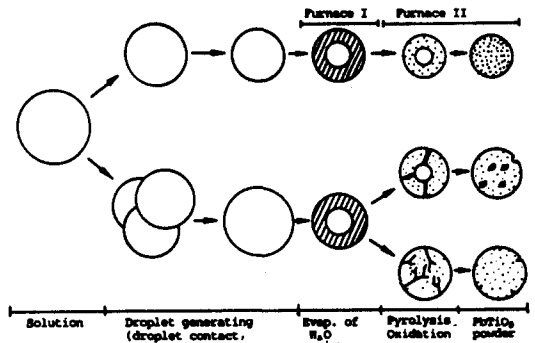


Fig. 7. Schematic diagram of the formation procedure of PbTiO₃ particles.

액적발생 단계에서는 출발용액의 농도변화에 따라 농도가 증가할수록 액적크기는 2.69µm에서 2.75µm로 증가하였는데 출발용액의 농도가

높을수록 액적내에 녹아있는 용질의 양이 증가하게 되고 밀도와 표면장력이 증가하여 액적이 커진 것으로 사료된다. 또한 농도가 높을 경우 액적상호간의 큰 표면장력 때문에 상호 흡착으로 인한 액적의 크기가 성장하게 된다.

액적의 수축 및 염의 형성 단계에서는 Furnace I (300°C)을 통과하는 동안 액적이 건조되면서 H₂O가 증발하기 때문에 액적내의 용질이 과포화되어 액적 표면부터 점차 염을 형성하며 고화가 진행된다. 이때 액적의 크기는 감소한다.

Y. Kanno [10] 등에 의하면 ZrO₂-SiO₂ 분말 제조시 Furnace I의 온도가 높을수록 액적내의 용매가 급격히 증발되어 입자의 크기가 감소한다고 보고하였으며 A. Kato [17] 등은 액적내의 용매가 증발함으로써 액적은 과포화상태가 되고 표면부터 점차적으로 염이 생성되어 내부에는 핵들이 생성된다고 보고하였다. 본 실험에서도 건조단계에서 액적표면의 부분적인 과포화상태로 인한 표면일부가 먼저 고화되어 열분해시 입자표면 및 내부에 동공이 존재하였다고 사료된다.

염의 열분해 단계에서는 Furnace II (700°C)를 통과시 염들이 열분해되고 산화되어 PbTiO₃ 분말을 형성하였다. 이러한 입자들은 산화와 동시에 균일핵생성에 의해 핵이 생성되고 성장하여 일차입자인 Crystallite를 형성한다. 본 실험에서는 입자내부의 분해 gas 때문에 입자내부의 고화가 방해되어 gas가 외부로 방출시 증공상의 입자가 형성되거나 분해 gas가 입자내부에 존재하지 않을 경우 입자내부가 완전 고화되어 표면에만 동공이 존재하였다고 사료된다.

따라서 액적의 건조 및 열분해 되는 속도를 감소시켜 충분한 반응시간을 유지할 경우 hollow상이나 내부 및 표면에 동공의 생성을 방지할 수 있을 것으로 사료된다. 최종적으로 생성된 PbTiO₃ 입자크기는 농도가 증가할수록 증가하였고 계산된 입자크기와 측정된 입자크기의 차이는 입자내부의 Crystallite의 존재 때문이라 사료되며 구형입자의 표면 및 내부에

동공이 존재하였다.

4. 결 론

초음파 분무 열분해법에 의하여 구상의 PbTiO₃ 분말을 합성하고 합성된 분말의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. 혼합용액 제조시 Pb(NO₃)₂(aq.)와 TiO(NO₃)₂(aq.) 용액으로부터 합성분말을 제조하였을 때 PbTiO₃ 결정상을 얻었다.
2. 합성분말의 결정상은 0.05M, 0.1M일때 모두 Tetragonal 결정구조를 갖는 PbTiO₃였으며 하소온도 변화에 의한 영향은 없었다.
3. PbTiO₃ 분말의 격자상수는 농도변화와 하소온도에 관계없이 거의 일치하였고, c/a 비는 1.005≈1.062A이었으며 600°C에서 2h 하소하여도 C'상은 없었다.
4. 합성분말의 형태는 농도 및 하소온도에 관계없이 입자 표면과 내부에 동공이 존재하였으나 모두 구형이었으며 입자의 응집도 없었다.
5. 합성분말의 평균입자 크기는 0.05M 혼합용액일 때 0.65μm이었으며 0.1M 혼합용액일 때 0.89μm였다.
6. PbTiO₃ 합성분말의 각각 Pb : Ti : O 조성비는 농도변화에 관계없이 1 : 1 : 3이었으며 하소시 Pb 조성이 다소 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어졌으므로 감사드립니다.

참고문헌

- [1] B. Jaffe et al., Academic Press, London, (1971) 115.
- [2] R. W. Schwartz, D. A. Payne and A. J. Holland, Ceramic Powder Processing Science, 2nd Inter. Conf. Proc. (1988)

- 165.
- [3] K. D. Budd, S. K. Dey and D. A. Payne, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73 (1986) 711.
- [4] O. Yamaguchi, A. Narai, T. Komatsu, and K. Shimizu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [10] (1986) C-256.
- [5] M. H. Lee, Y. H. Park and C. K. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [2] (1987) C-35.
- [6] Y. H. Lee, A. Halliyal and R. E. Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [4] (1987) 668.
- [7] T. Liu, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 3698.
- [8] 平田好洋 外, “噴霧 熱分解法 β -アルシナ粉體の 焼結性”, *日本化学會誌*, 11 (1980) 1703.
- [9] H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65(1986) 1399.
- [10] Y. Kanno et al., *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3067.
- [11] “Least Squares Unit Cell Refinement Program”, by Appleman and Evans (1973)
- [12] G. Shirane et al., *J. Phys. Soci. Japan*, 6 [4] (1951) 265.
- [13] Swanson et al., *NBS Circular*, Vol. 5 (1955) 539.
- [14] R. J. Lang, *J. Acoust. Soc. Am.*, 34 [1] (1962) 6.
- [15] 久保光輝一郎 外, “粉體理論と應用”, 九善株式會社, (1982) 34.
- [16] R. a. Swalin, “*Thermodynamics of Solids*”, Wiley-Intersci. Publ., (1961) 220.
- [17] Akio Kato et al., *Iron Oxide Powder & J. Powder & Powdermetalurgy*, 24[2] (1977) 219.