

수열법에 의한 $PbTiO_3$ 분말 합성

박병규 · 이태근 · 이기강*

서울산업대학교 재료공학과

*경기대학교 재료공학과

(1996년 2월 2일 접수)

Hydrothermal Synthesis of $PbTiO_3$ Powders

Byung-kyu Park, Tae-kun Lee and Ki-gang Lee*

Dept. of Mater. Sci. & Eng., Seoul Nat. Polytech. Univ.

*Dept. of Mater. Sci. & Eng., Kyonggi Univ.

(Received February 2, 1996)

요 약

수열합성법에 의한 $PbTiO_3$ 분말 합성에 관하여 연구하였다. 합성의 적정조건을 열역학적 model을 이용하여 예측하였다. 합성 원료로는 lead acetate trihydrate와 titanium dioxide를 사용하였고 mineralizer로 KOH를 사용하였으며 합성은 $160^\circ C$ 의 저온에서 행하였다. 순수한 $PbTiO_3$ 분말은 KOH가 0.5 mol 이상의 높은 pH에서 얻어졌으며 그 모양은 사각기둥 형태였다. KOH가 0.3 mol 이하의 낮은 pH에서 합성된 $PbTiO_3$ 는 격자내에 약간의 수분이 함유되어 있었으며 이 수분에 의하여 c 격자상수가 약간 증가하였다. 이 격자내의 수분은 $400^\circ C$ 까지 annealing하므로써 점차로 제거되었으며 c 격자상수는 원래대로 환원되었다.

ABSTRACT

Hydrothermal synthesis of $PbTiO_3$ has been investigated. A comprehensive thermodynamic model for heterogeneous, reacting solid-aqueous system has been used to predict the optimum condition for the synthesis. Synthesis were performed using lead acetate trihydrate as Pb source, crystalline TiO_2 as Ti source and KOH as mineralizer. The synthesis has been examined at low temperature ($160^\circ C$). Phase pure perovskite $PbTiO_3$ has been obtained at high pH (above 0.5 mol KOH). The morphology of $PbTiO_3$ was acicular shape. It has been found that $PbTiO_3$ synthesized at low pH (below 0.3 mol KOH) contains a significant amount of water which is responsible for a distortion in the c direction. The water is gradually released on annealing the powder to $400^\circ C$ and the normal crystallographic properties are restored.

Key words: Hydrothermal, Lead titanate, Powder synthesis

1. 서 론

수열합성법에 의한 분말 합성은 multicomponent 산화물을 합성하는데 매우 유용한 방법으로 여러 분야에 응용될 수 있으며, 최근 전자세라믹스 분말 등을 합성하는데 많이 연구되고 있고 산업적으로는 유전체, 압전체용 분말 등의 생산 초기 단계이다¹⁾.

이 방법으로 합성하고자 하는 분말은 수용액과 고체 반응물 사이에 homogeneous 또는 heterogeneous 반응에 의해 얻어지며, 반응경로는 온도, 압력, 반응물 등의 변수에 따라 달라진다^{2,3)}. 수열합성법에 의한 분말합성이

기존의 방법과 다른 점은 합성시 온도와 압력을 동시에 가한다는 것이라 할 수 있다. 이 방법은, 원하는 분말을 낮은 온도에서 용액으로부터 직접 얻을 수 있으며 milling 과정과 고온에서의 하소과정이 필요하지 않다는 커다란 장점이 있으며, 이외에 가격이 낮은 원료를 사용할 수 있고, 입자크기, 입자모양, stoichiometry 등을 비교적 손쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있다.

$PbTiO_3$ 는 Curie 온도가 높고, 높은 초전계수, 낮은 유전상수와 높은 분극을 갖는다⁴⁾. 그러므로 $PbTiO_3$ 는 강유전성 perovskite 재료로써 capacitor, ultrasonic transducer와 optoelectric devices로 응용될 수 있다^{5,6)}.

PbTiO₃의 미세입자 제조방법은 화학적 공침법^{8,9}, sol-gel 법^{10,11} 및 수열합성법^{12,13}이 있으며 근래에 여러가지 장점 때문에 수열합성법에 의한 합성에 대한 관심이 매우 높아지고 있다.

최근에 Lencka와 Riman^{14,15}은 표준상태 data를 이용한 열역학적 modeling을 통하여 수열합성 방법으로 PbTiO₃ 미세입자를 합성할 수 있는 yield stability diagram, 즉 수열합성법에 의한 PbTiO₃ 제조에 관한 optimize 된 조건을 제시하였다.

본 논문은 Lencka 등의 modeling을 기초로 하여 수열합성법으로 낮은 온도에서 PbTiO₃ 미세 분말 합성 적정 조건을 결정하고 이를 기타 다른 전자 세라믹스 미세 분말 합성에 응용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. PbTiO₃ 분말합성

본 실험에서는 출발 원료로 lead acetate trihydrate (PbAc₂·3H₂O, Fisher Scientific)와 Titanium dioxide (TiO₂, Degussa)를 사용하였다. TiO₂ powder는 85 vol%의 anatase와 15 vol% rutile로 되어 있었으며 pH를 조절하기 위하여 KOH(Fisher Scientific)를 사용하였다. 칭량된 시료를 약 70 g의 deionized 물과 함께 110 ml의 Teflon-lined stainless autoclave(Parr Instrument Co.) 속에 넣어 반응시켰다. 이때 PbAc₂와 TiO₂의 concentration은 0.1~0.2 mol이었으며 Pb/Ti의 비는 1~1.5이었고 KOH는 0~1 mol 첨가하였다. 시료를 넣은 autoclave는 온도편차가 ±3°C인 oven에 넣어 수열반응시켰으며, 반응온도는 160°C이고 반응시간은 72시간이었다. 반응후에 0.22 μm Millipore filter paper(Millipore Co.)를 사용하여 vacuum filtering 하였으며 deionized 물을 사용하여 충분히 세척한 후 80°C의 oven에서 건조시켰다.

2.2. 분석

합성물의 결정상을 분석하고 정확한 격자상수 측정을 위하여 X-ray diffraction을 이용하였다. X-ray 분석은 Siemens D 500 diffractometer(Siemens Analytical X-ray Instrument)로 Ni-filtered Cu-Kα X-선을 이용하여 결정상 분석은 stepwidth 0.04°로 측정시간 2초로 하였고, 격자상수 측정은 stepwidth 0.01°로 측정시간 10초로 하였으며 표준시료로는 silicon 분말을 사용하였다. XRD pattern들의 data 분석은 DACO microprocessor(Siemens Analytical X-Ray Instrument)를 이용하였다. 분말의 모양과 크기를 알기 위하여 200 kV TEM(Topcon,

Model-002B)을 사용하였으며, TG(Perkin-Elmer) 및 TG-IR(Perkin-Elmer)을 이용한 열분석을 통하여 분말 합성 조건에 따른 감량을 측정하였고, D₂O를 사용하여 제조된 분말의 FTIR(Perkin-Elmer, Model 1720X) 분

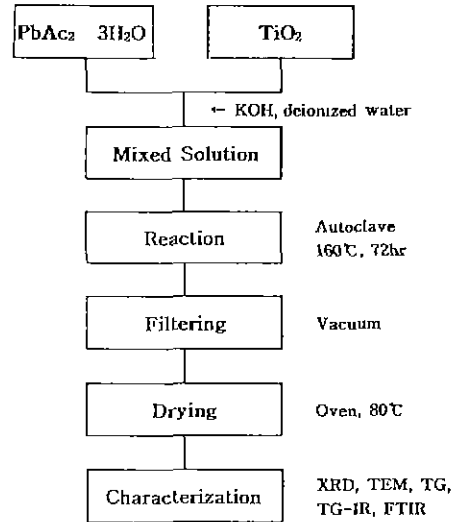


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

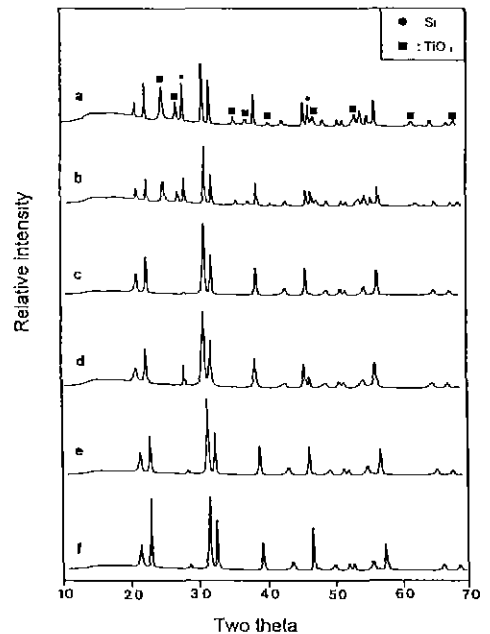


Fig. 2. XRD patterns of PbTiO₃ powders prepared at various KOH solutions.

(a) 0 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.5 M, (f) 1.0 M.

석을 통하여 격자상수에 영향을 주는 원인을 분석하였다. 전체적인 실험 공정도는 Fig. 1과 같았다.

3. 결과 및 고찰

PbAc₂·3H₂O와 TiO₂를 사용하여 160°C에서 수열합성 방법으로 합성된 분말의 첨가된 KOH 변화량에 따른 XRD pattern을 Fig. 2에 TEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 보면 첨가된 KOH양이 0 mol, 0.1 mol일 경우의 XRD pattern은 PbTiO₃ peak 외에 TiO₂(Anatase와 Rutile) peak도 나타났으며, 첨가된 KOH양이 0.2 mol 이상에서는 PbTiO₃ peak만이 나타났다. 그러나 첨가된 KOH양이 0.2 mol, 0.3 mol인 경우는 TEM사진의 EDS 분석 결과 TiO₂ particle이 미량 존재함을 알 수 있었다. 첨가된 KOH양이 0.5 mol, 1 mol인 경우에는 XRD pattern 및 TEM의 EDS 분석에서도 다른 불순물은 전혀 검출되지 않았고 순수한 PbTiO₃만이 존재하였다. 즉 위

의 실험조건에서 순수한 PbTiO₃를 합성하기 위하여는 첨가되는 KOH양이 0.5 mol 이상이 되어야 하며 이는 Lencka와 Riman^{11,15)}이 표준 상태의 열역학적 data를 이용하여 modeling한 결과의 99.99% PbTiO₃ 생성 영역에 해당하는 것이었다.

TEM 사진에서 합성된 PbTiO₃의 입자 크기는 첨가된 KOH 양이 증가할수록 점차 커지는 경향을 보였다. 또한 잘 합성된 PbTiO₃의 형태는 사각기둥 형태로 수열합성 방법으로 합성한 사방정 BaTiO₃의 truncated octahedron¹⁶⁾ 형태의 것과는 다르다는 것을 알 수 있었으며 이는 PbTiO₃의 c/a값(c/a=1.0652)이 BaTiO₃의 것(c/a=1.0110)보다 크기 때문이라 생각되었다.

KOH를 0 mol, 0.1 mol 첨가하여 합성한 미세분말의 X-ray 회절 분석에서 미반응된 TiO₂ peak만 나타나고 Pb화합물의 peak이 나타나지 않은 이유는 세척 과정에서 Pb화합물이 대부분 용해되었기 때문이라 생각되었다. 실제로 세척한 용액의 성분 분석 결과 다량의 Pb가 함

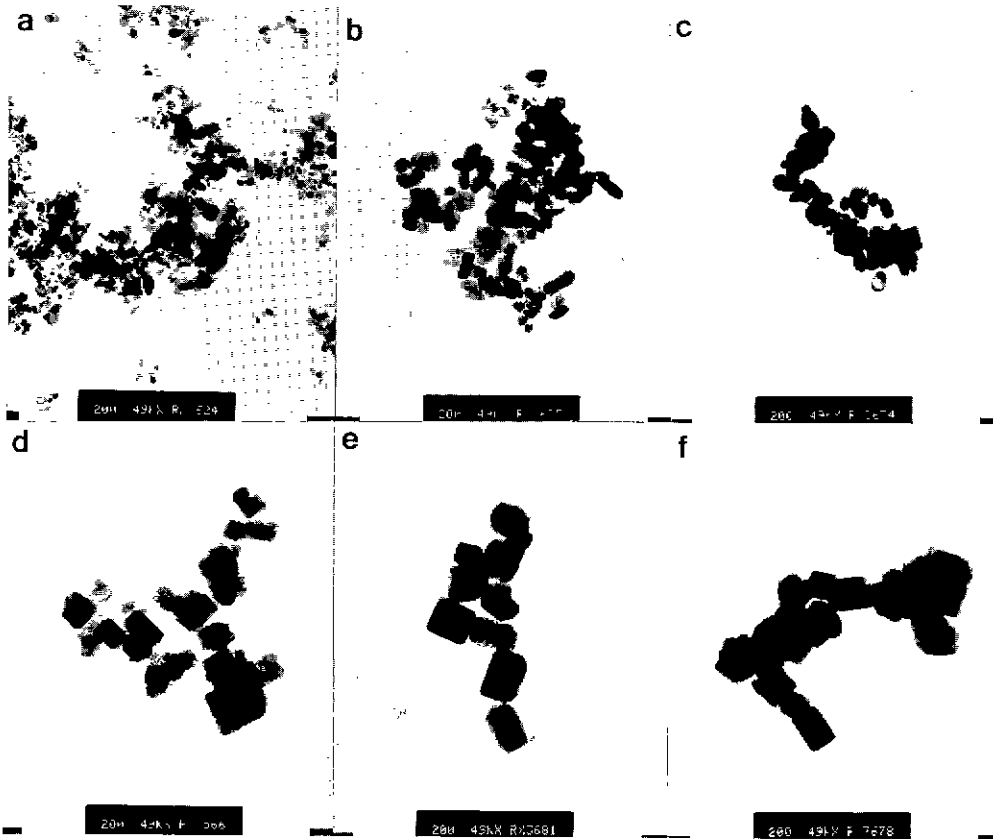


Fig. 3. TEM micrographs of PbTiO₃ powders prepared at various KOH solutions. (a) 0 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.5 M, (f) 1.0 M.

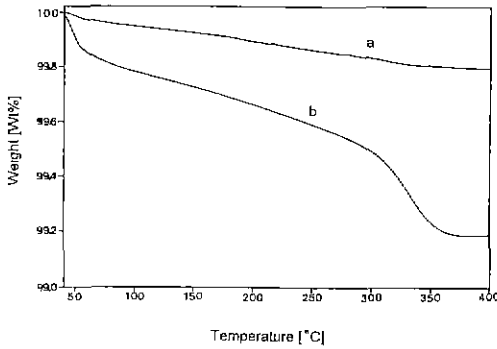


Fig. 4. TGA curves of $PbTiO_3$ powders prepared at (a) 0.5 M, (b) 0.2 M KOH solutions.

Table 1. Lattice Parameter and Weight Loss of Hydrothermal $PbTiO_3$ Powders

KOH (Wt %)	Lattice parameter (Å)		Weight Loss (Wt. %)
	a	c	
0	3.8992	4.1713	1.415
0.1	3.9001	4.1646	1.364
0.2	3.8986	4.1614	0.820
0.3	3.9003	4.1583	0.580
0.5	3.8992	4.1535	0.202
1.0	3.8988	4.1533	0.185

유되어 있었음을 알 수 있었으며, 세척한 용액의 Pb 함량도 첨가된 KOH의 양이 증가할수록 그 양이 감소하였고 KOH를 0.5 mol 이상 첨가하여 합성한 분말을 세척한 용액에서는 Pb가 거의 검출되지 않았다.

합성된 각 미세분말들의 TG 분석 결과는 Fig. 4와 같이 두가지 형태로 나타났다. 즉 첨가된 KOH 양이 많은 분말(0.5 mol, 1 mol)의 경우에는 거의 감량이 없었고(Fig. 4 (a)) 첨가된 KOH 양이 적은 분말(0.3 mol 이하)의 경우에는 300~350°C 사이에서 급격한 감량이 일어났으며(Fig. 4(b)) 전체적인 감량도 첨가된 KOH 양이 적을수록 증가하였다. 이 감량치를 합성된 $PbTiO_3$ 의 격자상수와 함께 Table 1에 나타내었다.

여기서 보면 합성된 $PbTiO_3$ 의 격자상수도 첨가된 KOH 양이 많은 경우(0.5 mol, 1 mol)는 a, c 값이 JCPDS에 나와 있는 것(a=3.899 Å, c=4.1532 Å)과 거의 일치하였으나 첨가된 KOH 양이 적었을 경우에는(0.3 mol 이하) a 격자상수는 JCPDS 값과 거의 일치하였으나 c 격자상수는 첨가된 KOH 양이 적을수록 점차 증가하는 것으로 나타났으며(Fig. 5) 증가된 격자상수 값은 400°C 까지 annealing 하므로써 점차 JCPDS의 값으로 환원되

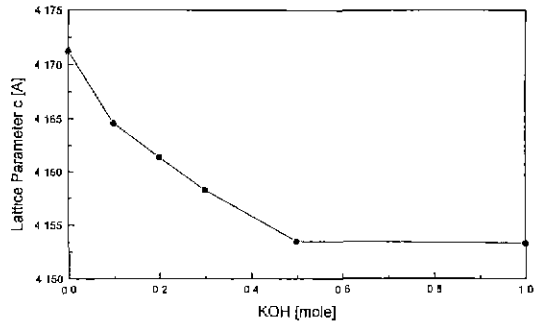


Fig. 5. Lattice parameter c of hydrothermal $PbTiO_3$ powders obtained from different KOH solutions.

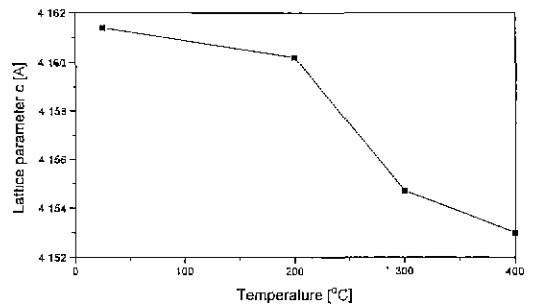


Fig. 6. Lattice parameter c as a function of the annealing temperature prepared at 0.2 M KOH solution.

었다(Fig. 6).

TG 분석 결과의 300~350°C 사이의 감량 peak와 $PbTiO_3$ 의 c 격자상수간에 연관이 있는 것으로 생각되어 상온에서부터 500°C까지 TG-IR을 분석하여 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 합성된 분말의 감량에 기인하는 것은 CO_2 와 H_2O 의 휘발이었다. 특히 CO_2 의 휘발 온도는 TG 분석 결과의 300~350°C의 감량 peak가 나타내는 온도와 일치하였으며 이는 이 온도에서의 감량은 주로 CO_2 에 기인한 것으로 생각되었다. 이 CO_2 는 $PbTiO_3$ 합성시 Pb가 KOH나 공기 중에 존재하는 CO_2 와 결합하여 $PbCO_3$ 상태로 화합물을 형성하기 때문이라 생각되었으며 실제로 $PbTiO_3$ 를 합성한 후 아세트산을 사용하여 세척하면 첨가된 KOH가 적은 분말의 TG 분석 결과에서도 300~350°C 사이의 감량 peak가 훨씬 약하게 나타나는 것으로 확인할 수 있었다. 이 약한 peak는 $PbCO_3$ 가 완전히 세척되지 않아서 나타나거나 격자내에 H_2O 가 존재하기 때문이라 생각되었으며 아세트산으로 충분히 세척한 후에도 $PbTiO_3$ 의 c 격자 상수에 영향을 주는 것으로 미루어 보아 후자의 가능성이 훨씬 높은

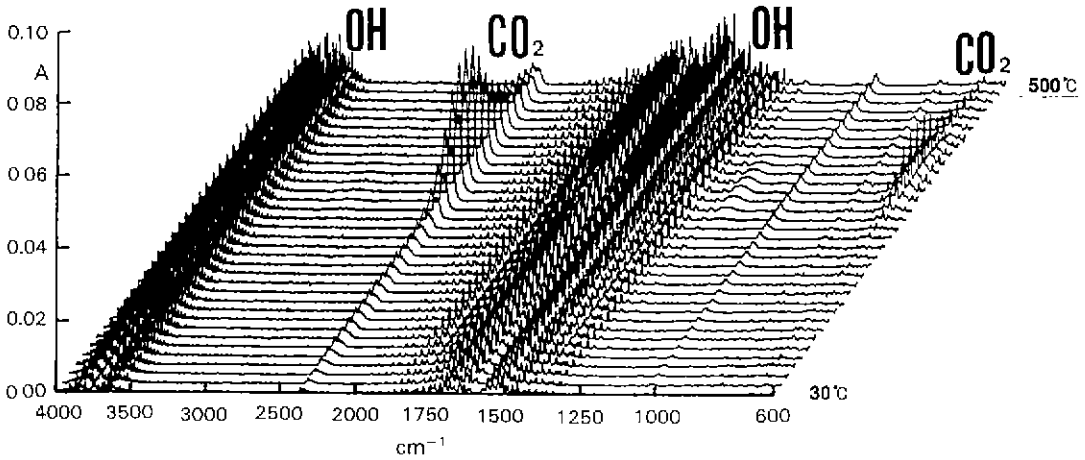


Fig. 7. TG-IR spectra of PbTiO₃ powder prepared at 0.2 M KOH solution.

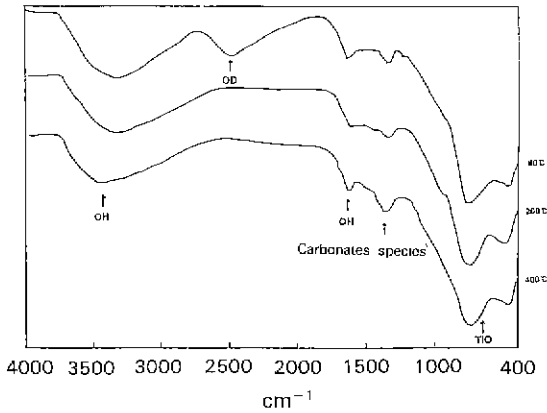


Fig. 8. FT-IR spectra of deuterated PbTiO₃ powder prepared at 0.5 M KOH solution.

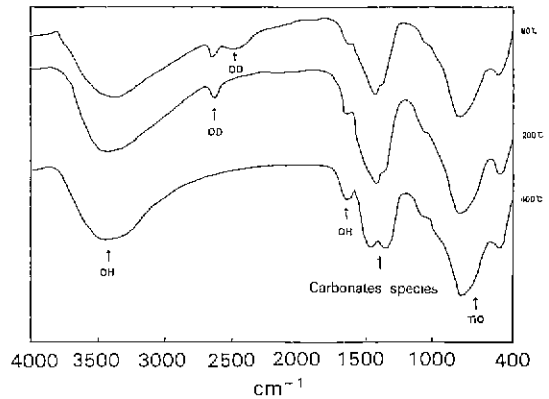


Fig. 9. FT-IR spectra of deuterated PbTiO₃ powder prepared at 0.2 M KOH solution.

것으로 판단되었다. 이를 더 정확하게 확인하기 위하여 Wassers¹⁷⁾의 결과를 응용하였다. 즉 합성된 PbTiO₃ 미세분말을 autoclave 속에서 D₂O를 사용하여 200°C에서 36시간 치환처리한 분말을 각 온도에서 열처리한 후 상온에서 FTIR 분석 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서 3500 cm⁻¹와 1640 cm⁻¹의 OH peak, 2500 cm⁻¹의 OD peak는 powder 표면에 흡착된 수분에 의한 것이며 2600 cm⁻¹의 OD peak는 격자 내에 흡수된 D₂O에 의한 것이며 1440 cm⁻¹의 peak은 PbCO₃나 acetate에 의한 것이며 500 cm⁻¹의 peak은 TiO에 의한 것이다. KOH를 0.5 mol 첨가하여 합성한 분말의 경우 Fig. 8에서와 같이 80°C까지는 2500 cm⁻¹의 OD peak이 존재하였으나 200°C 이상의 온도에서는 나타나지 않았다. 즉 이조건에서 합성된 PbTiO₃의 경우는 격자내에는 OH기

가 존재하지 않아서 c 격자 상수에 영향을 주지 않은 것으로 판단되었다. 그러나 Fig. 9와 같이 KOH를 0.2 mol 첨가하여 합성한 분말의 경우 2600 cm⁻¹의 OD peak가 200°C까지 나타나다가 400°C에서 사라지는 것으로 보아 격자내에 OH기가 존재하여 이것이 PbTiO₃의 c 격자 상수를 증가시키는 원인이라 생각되었다. Table 1에서 KOH를 0.5 mol 첨가하여 합성한 PbTiO₃와 KOH를 1 mol 첨가하여 합성한 PbTiO₃간에 c 격자상수에는 차이가 없는 반면 TG 감량에는 차이가 있는 것은 입자 크기의 영향이라 생각되었다.

KOH를 적게 첨가하여 합성한 PbTiO₃의 c 격자상수가 증가되는 것은 사방정 BaTiO₃가 입자 크기가 미세할 경우 a 격자상수가 증가하여 cubic 형태가 되는¹⁸⁾ 것과는 다른 현상이며 이는 Pb와 Ba의 ionic properties, 즉 tole-

rance factor나 ionic packing 등이 다르기 때문¹²⁾이라 생각되었으며 향후에 BaTiO₃와 PbTiO₃를 연관시켜 연구되어야 할 과제라 사료되었다.

4. 결 론

Pb-아세테이트와 TiO₂를 사용하고 mineralizer로 KOH의 양을 변화시켜 가며, 160°C에서 수열합성법으로 PbTiO₃를 합성하였다. 첨가된 KOH양이 0.5 mol 이상의 높은 pH에서 순수한 PbTiO₃를 합성할 수 있었으며 합성된 PbTiO₃의 모양은 사각기둥 형태였다. 첨가된 KOH양이 0.3 mol 이하의 낮은 pH인 경우, TG 분석 결과에서 300~350°C 온도구간에서 급격한 감량을 보였으며 이는 CO₂ 및 H₂O의 증발에 의한 것이었다. CO₂ 증발은 PbTiO₃로 합성되지 못한 Pb가 PbCO₃의 형태로 존재하기 때문이었으며 H₂O의 증발은 격자내에 OH기가 존재하기 때문인 것으로 생각되었다. 격자내의 OH기의 영향으로, 첨가된 KOH 양이 0.3 mol 이하일 경우 KOH 첨가량이 적을수록 PbTiO₃의 c 격자 상수가 증가하는 경향을 보였으며 이는 400°C의 온도에서 annealing 하므로써 원래 값으로 환원되었다.

감사의 글

본 연구는 94학년도 서울산업대학교 기성회 해외파견 교수 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1673-1678, (1988).
2. S. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1342-1344 (1987).
3. R. Vivekananan and T.R.N Kuty, "Characterization of Barium Titanate Fine Powders Formed From Hydrothermal Crystallization," *Powder Technology*, **57**, 181-192 (1989).
4. G.A. Rossetti, Jr. D.J. Watson, R.E. Newnham and J.H. Adair, "Kinetics of the Hydrothermal Crystallization of the Perovskite Lead Titanate," *J. Cryst. Growth*, **116**, 251-259 (1992).
5. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao and D. Qiang, "Hydrothermal Synthesis of Acicular Lead Titanate Fine Powders," *J. Am Ceram. Soc.*, **75**(5), 1123-1128 (1992).
6. M.J. Kim and E. Matjeric, "Preparation and Characterization of Uniform Submicrometer Lead Titanate Particles," *Chem Mater*, **1**, 363-369 (1989).
7. W.J. Dawson and S.L. Swartz, "Process for Producing Submicron Ceramic Powders of Perovskite Compounds with Controlled Stoichiometry and Particle Size," U.S. Pat. No. 5112433, May 12, (1992).
8. A. Safari, Y.H. Lee, A. Halliyall and R.E. Newnham, "ϕ-3 Piezoelectric Composites Prepared by Coprecipitated PbTiO₃ Powder," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 668-670 (1987).
9. G.R. Fox, J.H. Adair and R.E. Newnham, "Effects of pH and H₂O₂ upon Coprecipitated PbTiO₃ Powders: Part I, Properties of As-Precipitated Powders." *J. Mater. Sci.*, **25**, 3634-3640 (1990).
10. J.B. Blum and S.R. Gurkovich, "Sol-Gel Derived PbTiO₃," *J Mater. Sci.*, **20**, 4479-4483 (1985).
11. S.R. Gurkovich and J.B. Blum, "Preparation of Monolithic Lead Titanate by a Sol-Gel Process"; pp. 12-26 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites* Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley, New York, (1984).
12. S. Kaneko and F. Imoto, "Reactions between PbO and TiO₂ under Hydrothermal Conditions," *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **51**(6), 1739-1742 (1978).
13. K. Kikuta, A. Tosa, T. Yogo and S. Hirano, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Lead Titanate Powder," *Chem. Soc Jpn. Lett.*, 2267-2270 (1994).
14. M.M. Lencka and R.E. Riman, "Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powder," *Chem. Mater.*, **5**(1), 61-70 (1993).
15. M.M. Lencka and R.E. Riman, "Synthesis of Lead Titanate: Thermodynamic Modeling Experimental Verification," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2649-2659 (1993).
16. P.K. Dutta and J.R. Gregg, "Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate," *Chem. Mater.*, **4**(4), 843-846 (1992).
17. Waser, R., "Proton Solubility in Undoped and Fe-doped SrTiO₃: Temperature Dependence and Formation of Defect Associates," *Z. Naturforsch.*, **42a**, 1357-1365 (1987).
18. D. Hennings and S. Schreinemacher, "Characterization of Hydrothermal Barium Titanate," *J. Europ. Ceram Soc.*, **9**, 41-46 (1992).