

수열법에 의한 PZT분말 합성 연구

최승도 · 박병규 · 이태근 · 이명호*

서울산업대학교 재료공학과, *자동차 부품 연구원

Hydrothermal Synthesis of PZT Powders

S. D. Choi, B. K. Park, T. K. Lee and M. H. Rhee*

Department of Mater. Sci. & Eng., Seoul Nat. Polytech. University.

*Korea Automotive Technology Institute

요 약

수열합성법에 의한 $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ 분말 합성에 대하여 연구하였다. 합성원료로는 Lead acetate trihydrate와 Titanium isopropoxide, Zirconium propoxide를 isopropanol로 희석시킨 후 가수분해시켜 얻은 Ti/Zr 겔을 사용하였고, 광화제로서 KOH(0.5 m, 1 m, 2 m)를 사용하였으며 140°C, 150°C, 160°C의 반응온도에서 합성하였다. 합성된 $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ 분말은 입방체의 형태를 띄고 있었으며 응집된 형태로 나타났다. 1 m과 2 m의 KOH에서는 PZT 합성이 잘 이루어졌으며 1 m의 경우 8시간, 2 m의 경우 1시간 이상의 반응이 필요하였고 0.5 m KOH에선 5일의 반응시간에도 순수한 PZT분말만이 합성되지 않았다. 낮은 반응온도와 짧은 반응시간의 실험조건에선 합성된 분말이 대부분 PZT분말이었으나 미반응 Ti/Zr겔이 상당량 존재하였다. 합성된 PZT분말의 크기는 KOH농도의 증가에 따라 증가하였다. 중간생성물로서 PbO 고용체가 생성되었으며 이는 Ti 고용량이 10% 정도의 큰 것과 3% 정도의 작은 것으로 크게 나눌 수 있었다.

Abstract

Hydrothermal synthesis of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ has been investigated. Syntheses were performed using lead acetate trihydrate as Pb source, Ti/Zr gel by hydrolizing Ti-isopropoxide as Ti and Zr source and Zr-propoxide and KOH (0.5 m, 1 m, 2 m) as mineralizer. The hydrothermal synthesis has been examined at 140°C, 150°C, and 160°C. Synthesized PZT powders showed a rectangular shape and were agglomerate. At 1 m and 2 m KOH concentrations PZT powders were synthesized the respective time of 8 hrs and 1hr but at 0.5 m KOH concentration phase pure PZT powders were not synthesized for 5 days reaction. At the conditions of low temperature and low KOH concentration unreacted Ti/Zr gel remained although synthesized powders were almost PZT. The size of PZT powders increased with KOH concentrations. PbO solid solutions were formed as intermediate phases and these were classified to PbO-10%TiO₂ solid solution and PbO-3% TiO₂ solid solution.

1. 서 론

수열합성법은 다성분계 산화물을 합성하기 위한 수용액 법으로 반응중 압력과 온도를 동시에 가한다는 점에서 다른 수용액법과 쉽게 구분된다. 이 방법의 특성으로는 submicron 단위의 결정질 입자를 반응중 직접 얻을 수 있으므로 고온의 하소과정이

필요치 않고 그에 따른 milling 과정이 필요치 않기 때문에 생성입자의 오염을 방지할 수 있고 공정의 단순화, 가격의 저렴화를 이룰 수 있다. 또한 산화물, 수산화물, 염화물, 질화물 등을 원료로 사용할 수 있으며 입자크기, 입자형상, 화학 양론 등을 비교적 손쉽게 제어할 수 있어 소결온도를 낮출 수 있으므로 세라믹스 미세분말 제작에 우수한 방법이라

할 수 있다. 최근에는 전자 세라믹스 분말 등의 합성에 많은 연구가 수행되고 있으며, 유전체, 압전체 용 분말 합성으로는 생산 초기단계이다.^{1,2)}

페로브스카이트 화합물중 하나인 PZT($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$)는 우수한 압전특성을 갖고 있으므로 각종 필터, 초음파 진동자 등 광범위하게 이용되고 있다.^{3,4)} 제조방법으로는 sol-gel법,⁵⁾ 공침법,^{5,6)} 알콕사이드법,⁷⁾ 수열합성법⁸⁻¹³⁾ 등이 있으며 이상의 여러 가지 장점 때문에 수열합성법에 많은 관심이 집중되고 있다.

PZT 분말의 수열 합성에 관한 연구보고는 초기의 고온합성에서 광화제를 이용한 안전하고 경제적인 저온합성에 대한 연구로 발전했다. Kutty 등⁸⁾은 PbO와 Ti/Zr 젤을 출발원료로 하여 150-350°C에서 6-8시간의 반응으로 PZT를 합성하였다. 생성되는 PZT의 양은 200°C와 230°C에서 각각 25%와 65%였고 PZT생성을 완결하기 위해선 300°C 이상의 온도가 필요하다고 보고하였다. 그는 반응 초기에 Ti가 약 10% 포함된 PbO 고용체를 형성하고 이 고용체가 남은 젤과 반응해 PZT분말을 형성하는 것으로 생각하였다. Beal 등⁹⁾은 PZT형성에 있어서 광화제의 영향을 연구하였다. Ti/Zr 젤보다 10% 과잉 PbO를 300°C 30분의 조건에서 반응시켰다. 이때 사용된 광화제는 NaF, KF, LiF, NaCl, KCl, LiCl 등의 할라이드와 NaOH, KOH, LiOH 등의 수산화물이었다. 상분석, 화학양론, 불순물의 잔류량 등을 분석한 결과 KOH가 가장 우수한 성질을 나타내었으며, 광화제의 농도가 커질수록 입자의 크기가 증가한다고 보고하였다. Humin Cheng¹⁰⁾ 등은 원료물질로 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 를 사용하였고 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.0-1.9$, $\text{Zr}:\text{Ti}=0:10-10:0$, $\text{KOH}=1-5 \text{ mol}$, 100°C-220°C, 2시간의 조건에서 PZT를 합성하였다. 그는 100°C-130°C에서 $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 의 조성과 tetragonal symmetry를 갖는 노란색의 판상 결정질이 중간상으로 생성되었다고 보고하였다. PZT는 150°C 이상에서 형성되지만 Ti와 Zr의 출발조성과 비교하여 Zr이 많은 PZT와 Ti가 많은 PZT가 얻어졌으며 이는 Ti/Zr 젤에서 Ti와 Zr이 불균일하게 섞여있기 때문이라고 하였다. 이 불균일한 PZT는 온도증가에 따라 재결정화에 의해서 균일화되며 광화제 KOH 농도의 증가에 따라서

재결정화가 가속된다고 하였고 PbTiO_3 나 PbZrO_3 가 분리된 상으로 검출되지는 않았다고 보고하였다. Lencka¹¹⁾ 등은 표준상태의 data를 이용한 열역학적 modeling을 통하여 수열합성방법으로 PZT미세입자를 합성할 수 있는 yield diagram과 stability diagram을 제시하여 PZT 제조에 관한 최적의 조건을 제시하였다. Ohba¹²⁾ 등은 PZT에 대한 Pb의 농도가 과포화 상태에 도달해야만 PZT 핵을 형성할 수 있으며 용액 속의 Pb의 양은 KOH의 농도에 의존한다고 하였고 그러므로 PZT의 핵생성 단계에서 충분히 녹을 수 있는 양의 PbO가 고상으로 존재한다면 KOH의 농도에 의해서 PZT의 핵수가 결정되고 불용해 PbO 입자는 PZT 침전의 buffer로서 역할을 한다고 생각하였다.

본 논문은 수열합성방법으로 저온에서의 PZT 미세분말 합성의 적정조건을 결정하고 실제 반응중 반응과정을 관찰하여 PZT 분말 합성기구를 고찰하고자 하였다. 이를 기타 전자세라믹스 미세분말 합성에 응용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 분말 합성

본 실험에서는 출발 원료로 Lead acetate trihydrate($\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical Co., Ltd.)와 혼합된 Ti/Zr 젤을 사용하였다. Ti/Zr 젤은 Titanium isopropoxide($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich Chemical Company, Inc.)와 Zirconium propoxide($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, Aldrich Chemical Company, Inc.)를 isopropanol($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Hayman Limited)로 희석시킨 후 가수분해시켜 얻었다. 제조된 Ti/Zr 젤은 TG 분석결과 약 12%의 수분을 함유하고 있었다. Ti/Zr의 비는 1.08로 유지하였다. pH를 조절하기 위해서 KOH(Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였다. 칭량된 시료를 약 70 g의 deionized 물과 함께 110 ml 용량의 Teflon-lined stainless autoclave(Parr Instrument Co.)속에 넣어 반응시켰다. PbAc_2 의 농도는 0.1 m이었으며 PbAc_2 와 Ti/Zr 젤의 비는 1이었으며 이때 실제 $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ 의 비는 1.14이었다. KOH는 0.5 m, 1 m, 2 m을 첨가하였다. 시료를 넣은 autoclave는 온도편차가 $\pm 3^\circ\text{C}$ 인

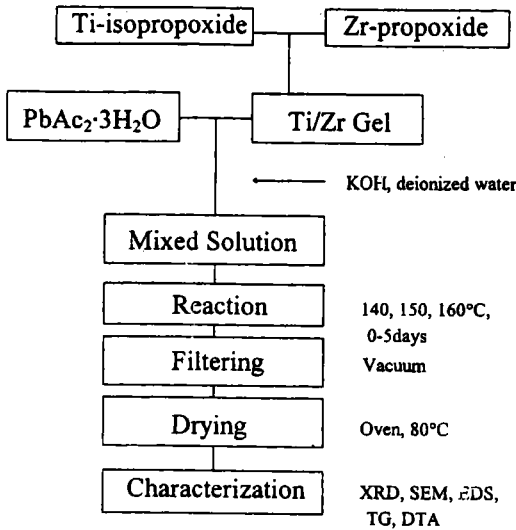


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

oven에 넣어 수열반응시켰으며, 반응유지온도는 140°C, 150°C, 160°C이고 반응유지시간은 0-5일 이었다. 반응 후에 0.22 μm Millipore filter paper (Millipore Co.)를 사용하여 vacuum filtering 하였으며 deionized 물을 사용하여 충분히 세척한 후 80°C의 oven에서 하루동안 건조시켰다.

2-2. 분석

합성물의 결정상을 분석하고 정확한 격자상수 측정을 위하여 X-ray diffraction을 이용하였다. X-ray 분석은 Rigaku DMAX 3C(Rigaku Denki Co. Ltd)로 Ni-filtered Cu-Kα X-선을 이용하였고 stepwidth 0.02°, 측정시간 0.3초로 하였다. XRD pattern들의 data분석은 Rigaku/USA Main Menu v2.8을 이용하였다. 분말의 모양과 크기를 알기 위하여 SEM(JSM-6400 JEOL)을 사용하였으며 EDS를 이용하여 조성을 확인했다. TG와 DTA (TGDTA92 SETRAM)를 이용한 열분석을 통하여 분말합성조건에 따른 감량과 상변화를 측정하였다. 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. KOH 농도의 영향

반응온도 160°C, 반응시간 4시간, Zr/Ti=1.08,

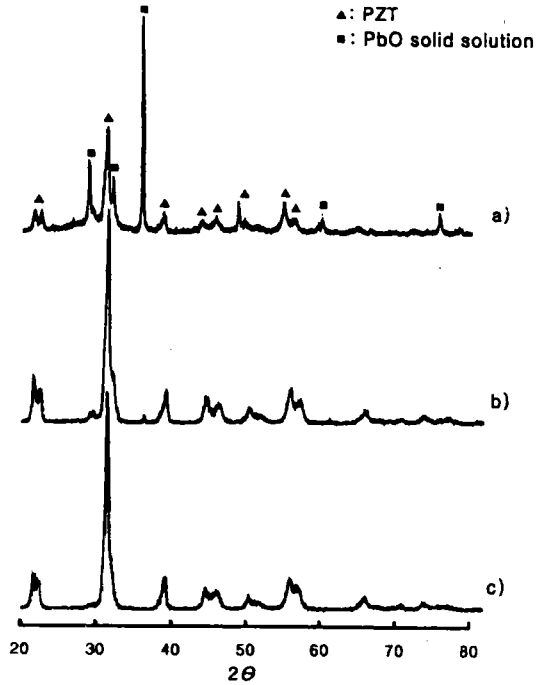


Fig. 2. XRD patterns of PZT powders prepared at various KOH solutions and maintained for 4 hours. a) 0.5 m KOH, b) 1 m KOH, c) 2 m KOH.

Pb/(Ti+Zr)=1.14, PbAc₂=0.1 m의 조건에서 KOH의 농도를 0.5 m, 1 m, 2 m로 변화시켰을 때의 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 이 XRD pattern에서 보면 KOH량이 증가함에 따라서 합성된 PZT의 양이 증가하였으며 KOH 2 mol의 농도에선 순수한 PZT만이 합성되었다. 합성시간 변화에 따른 실험에서 KOH의 농도가 1 m일 때 8시간, 2 m일 때 1시간의 반응으로도 순수한 PZT만을 합성할 수 있었다. 그러나 KOH의 농도가 0.5 m일 경우는 5일의 반응시간에도 순수한 PZT만을 합성할 수 없었다. KOH 농도가 낮고 반응시간이 짧았을 경우 중간생성물이라 여겨지는 PbO 고용체⁷⁾의 회절선이 나타났으며, 이 PbO 고용체의 회절선들은 Ti 고용에 따른 PbO(litharge)의 격자상수의 변화로 인한 것으로 생각되었다.

중간 생성물인 PbO 고용체에 대한 KOH의 영향을 알아보기 위해 반응시간을 0시간으로 줄인 조건에서 합성한 분말의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. KOH의 농도가 증가함에 따라서 생성된 PbO 고용체가 감소하는 것으로 보아 KOH 농도는

중간 생성물인 PbO의 생성속도와 PZT로 합성되는 반응의 완결에 영향을 준다고 생각되었다. Fig. 3의 회절선들 중 PbO(litharge)의 (101)면에 해당하는 회절선은 PbO 고용체 생성시 결정격자의 변형에 의해 각각의 회절패턴에서 2θ의 범위가 28.6-29.3°로 넓어졌으며 이 범위는 2θ값이 작은 것(≈28.7°)와 2θ값이 큰 것(≈29.3°)으로 크게 구별되었다. 이 차이는 PbO 고용체의 Ti고용량에 차이가 있음을 나타내고 있으며 작은 2θ값을 갖는 회절선은 Ti 고용량이 적은 PbO 고용체(이하 PbO(L))에 의한 것이고 큰 2θ값을 갖는 회절선은 Ti고용량이 많은 PbO 고용체(이하 PbO(SS))에 의한 것으로 생각되었다. Fig. 3 a)에선 PbO(L)의 강도가 PbO(SS)의 강도보다 크지만 KOH의 농도가 1 m, 2 m로 증가함에 따라서 PbO(SS)의 강도가 더 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 Ti 이온의 KOH 용액으로의 용해속도가 PbO 고용체 생성시 Ti 이온의 Pb 이온과의 치환속도보다 느리기 때문이며 KOH 농도변화에 따라서 Ti 이온의 용해도 차이로부터 기인하는 것이라 생각되었다.

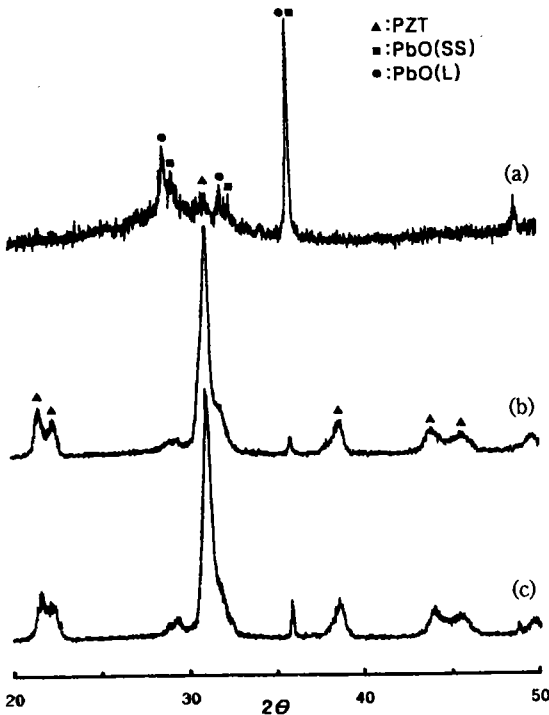


Fig. 3. XRD patterns of PZT powders prepared at various KOH solutions and maintained for 0 hour. a) 0.5 m KOH, b) 1 m KOH, c) 2 m KOH.

Fig. 4에 반응시간 1일, 160°C의 반응온도에서 KOH 0.5 m, 1 m, 2 m 조건의 SEM사진을 나타내었다. KOH 2 m 조건에선 PZT 입자의 크기는 대부분 3-4 μm 정도의 것과 1 μm 정도였으며 1 μm 이하의 입자도 약간 섞여있었다. 1 m에선 대부분이 1 μm 정도였고 1 μm 이하의 입자도 약간 관찰되었으며 0.5 m의 조건에선 대부분이 1 μm 이하의 입자로 구성되어 있었다. 첨가한 KOH의 농도가 증가함에 따라서 입자크기가 약간씩 증가하였음을 알 수 있었고 전체적으로 응집된 상태가 대부분이었으며 합성된 PZT는 KOH 1 m, 2 m의 경우 뚜렷한 정벽을 나타내고 있었다.

3-2. 반응시간의 영향

반응시간에 대한 영향을 보다 잘 고찰하기 위해

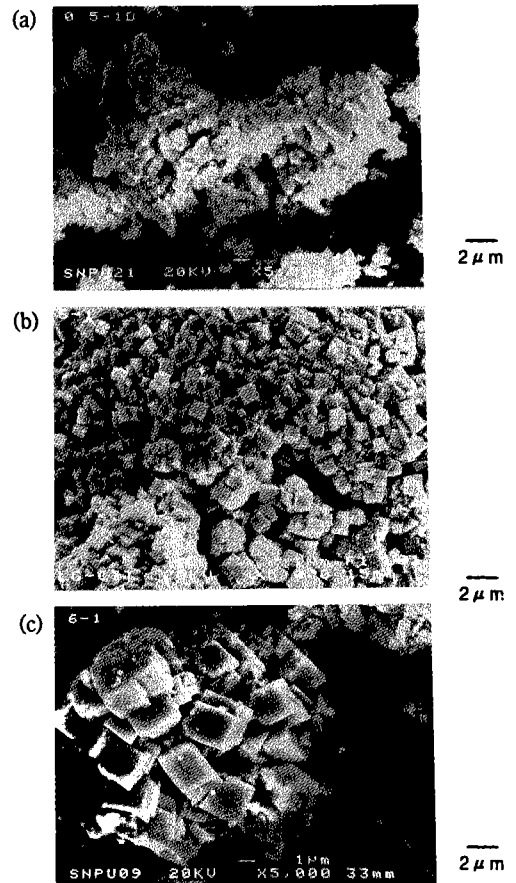


Fig. 4. SEM micrographs of PZT powders prepared at various KOH solutions. a) 0.5 m KOH, b) 1 m KOH, c) 2 m KOH.

서 KOH 농도를 0.5 m로 고정하여 느린 반응속도를 유지하였으며, 반응온도 160°C, Zr/Ti=1.08, Pb/(Ti+Zr)=1.14, PbAc₂=0.1 m의 실험조건에서 반응시간을 1시간에서 3일까지 변화시켰을 때의 합성된 시료의 XRD pattern을 Fig. 5에 나타내었다. 반응시간이 1시간일 경우 PZT 결정의 생성 초기단계이며 중간 생성물인 PbO 고용체들에 해당하는 회절선이 더 높은 강도값을 나타내고 있고 전체적으로는 미반응 물질이 많은 상태이다. 반응이 진행됨에 따라 합성된 PZT의 양은 증가했으며, 중간생성물로서 PbO_(SS)와 PbO_(L)에 해당하는 회절선들이 나타났다. 6시간의 반응시간까지 PbO_(L)은 약간씩 감소하였고 PbO_(SS)는 증가하였으며, 6시간 이상으로 증가함에 따라서 PbO 고용체들은 감소하기 시작했다.

반응시간이 2일 이상으로 증가함에 따라 PbO 고용체에 해당하는 대부분의 회절선이 거의 사라지고 (002)면에 해당하는 회절선과 PZT 회절선만이 관찰되었으며, (002)면에 해당하는 회절선은 XRD data 분석결과 작은 Ti 고용도를 갖는 판상의 PbO 고용체로, 반응시간이 2일 이상으로 증가하면 육안으로 확인할 수 있을 정도로 성장하는 경우도 관찰되었으나 KOH농도가 1m, 2m 일 때는 관찰되지 않았으며 이는 합성 후 남은 과잉의 Pb가 KOH 농도에 따르는 용액의 용해도차이로부터 석출되어 성장한다고 생각되었다. Fig. 6에 PbO 고용체의 SEM 사진을 나타내었다. (002)면에 해당하는 회절선이 사라지지 않고 비이상적인 회절강도를 나타내는 것은 Fig. 6에 나타낸 판상 PbO_(L)의 배향성에 의한것이라 생각되었다.

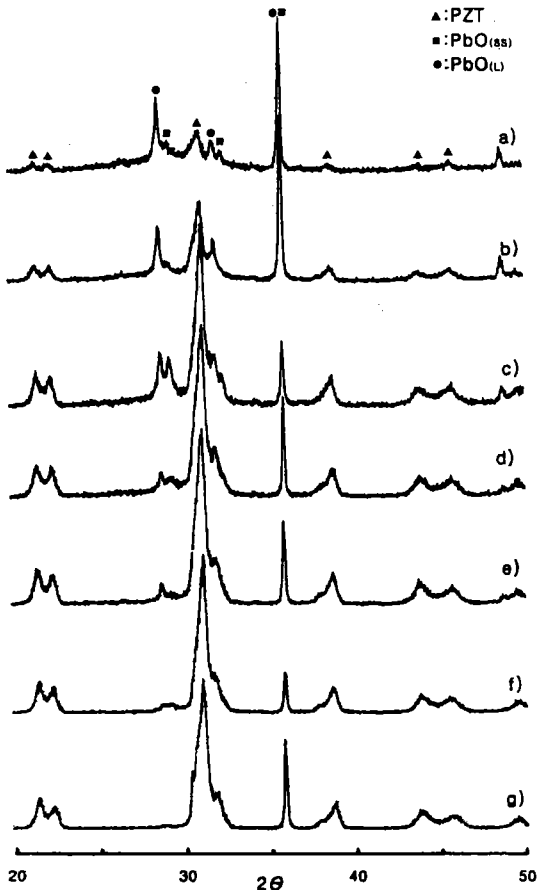


Fig. 5. XRD patterns of PZT powders prepared at 0.5 m KOH solution as a function of time. a) 1 hr, b) 4 hrs, c) 6 hrs, d) 12 hrs, e) 1 day, f) 2 days, g) 3 days.

3-3. 반응온도의 영향

Fig. 7에 반응시간이 0시간, 2m KOH, 140°C, 150°C, 160°C 조건에서 합성된 시료의 XRD pattern을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 PbO 고용체의 양이 줄고 PZT의 양이 늘어났으므로 반응이 가속됨을 알 수 있으며 150°C와 160°C의 회절

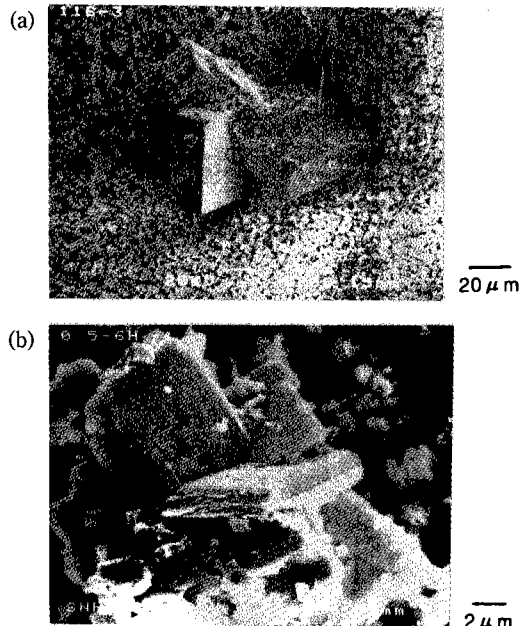


Fig. 6. SEM micrographs of PbO solid solutions. a) PbO_(L), b) PbO_(SS).



Fig. 7. XRD patterns of PZT powders prepared at 2 m KOH solution as a function of temperature. a) 140°C, b) 150°C, c) 160°C.

패턴이 거의 비슷하고 140°C의 회절패턴과는 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

합성된 분말들의 TGA 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 반응시간이 충분히 긴 경우(Fig. 8 a), b), c)) 감량이 거의 없었고 반응시간이 짧은 경우(Fig. 8 d), e), f))에는 100-300°C 사이에서 급격한 감량이 일어났다. 0.5 m KOH에서 3일동안 유지하여 합성한 XRD pattern(Fig. 5 g))에서 보면 PbO 고용체가 존재하고 있는데 Fig. 8 b)에선 감량이 아주 완만하게 나타났다. 그러나 0.5 m KOH에서 6시간 유지한 분말(Fig. 8 d))인 경우 100°C-300°C 사이에 급격한 감량이 일어났으나 3일 유지한 것과 비교하여 PbO 고용체의 2θ값의 변화가 없는 것으로 보아 이 감량은 미반응 젤에 의한 감량으로 사료되었다. 그러므로 PbO 고용체의 회절선 위치변화는 Ti 이온에 의한 것이라 생각할 수 있었다.

합성된 분말에 대한 반응온도의 영향을 고찰하기 위해서 Fig. 8 e)와 f)에 2 m KOH, 0시간의 합성조건에서 반응온도를 각각 150°C와 140°C로 했을 때

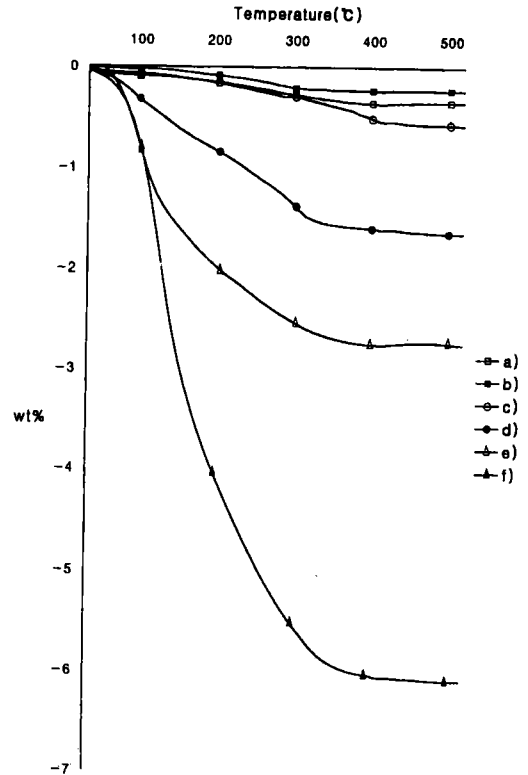


Fig. 8. TGA and DTA curves of PZT powders prepared at a) 2 m-3 days-160°C, b) 0.5 m-3 days-160°C, c) 1 m-1 day-160°C, d) 0.5 m-6 hrs-160°C, e) 2 m-0 hr-150°C, f) 2 m-0 hr-140°C.

합성된 PZT 분말의 TGA 곡선을 나타내었다. 수분의 증발때문인 감량은 실온에서부터 약 400°C 정도까지 계속되었으며 반응온도가 150°C일 때 합성된 분말의 경우 감량이 약 2.5%정도이고 반응온도가 140°C일 때 합성된 분말의 경우 약 6%이었다. 반응온도가 150°C인 경우 합성된 분말은 Fig. 7 b)의 XRD 회절 패턴에 나타내었듯이 대부분이 PZT 분말이었으나 TGA 결과와 비교해 볼 때 감량이 상당히 크므로 합성된 PZT 분말이나 중간생성물인 PbO 고용체 입자의 표면에 흡착된 수분이라기보다는 미반응 젤이 상당량 잔류함으로써 해서 발생하는 감량이라 생각되었다. 반응온도가 140°C일 경우 전체적으로 PZT나 PbO고용체의 합성정도가 낮으므로 수분에 의한 감량이 크게 나타났다. 이는 짧은 반응시간과 낮은 반응 온도, 그에 따르는 짧아진 승온시간에 의한 것으로 이런 합성조건에서는 합성된

PZT의 양이 대부분이더라도 PZT분말의 합성이 용액 속의 모든 Ti/Zr 젤을 소비하며 이루어지고 있지 않고 있다는 것을 알 수 있었다.

3-4. PZT 생성에 관한 고찰

수열합성에 의한 PZT 분말의 합성과정은 출발원료로부터 $PbO_{(L)}$ 이 형성되고 Ti 고용량이 증가함에 따라 $PbO_{(SS)}$ 가 형성된 후 Ti 고용에 따른 격자이완에 의해서 PZT 분말이 형성된다고 생각되었으며 이 합성과정을 고찰하기 위해 Fig. 5의 XRD 패턴중 PbO 고용체들의 회절선을 이용하였다. Fig. 5에서 중간생성물인 PbO 고용체에 해당하는 회절선($2\theta = 28.6-29.3^\circ$)을 고찰하여 볼 때 반응초기엔 PbO (litharge)가 생성됨과 동시에 Ti 이온을 고용하며 낮은 Ti 고용량을 갖는 $PbO_{(L)}$ 을 생성하고 Ti/Zr 젤로부터의 Ti 이온을 계속해서 소비하며 Ti의 고용량이 늘어난 $PbO_{(SS)}$ 가 생성되기 시작함을 알 수 있다(Fig. 5 a), b)). $PbO_{(SS)}$ 의 2θ 값이 29.3° 이상으로 늘어나지 않는 것으로 보아 PbO 고용체의 결정격자를 유지하는데 있어서 Ti 고용량에는 한계가 있음을 알 수 있다. 반응이 4시간에서 6시간으로 진행됨에 따라 PZT의 회절선 강도가 급격히 증가하면서 $PbO_{(SS)}$ 에 해당하는 회절선의 강도가 증가하는 반면 $PbO_{(L)}$ 의 회절선 강도는 거의 일정한 것으로 보아 PZT의 생성은 $PbO_{(SS)}$ 에 의한 것이라 생각되었다(Fig. 5 b), c)). 이는 상대적으로 작은 Ti 이온에 의한 Pb 이온의 치환량이 증가하면서 PbO 결정구조의 이완이 발생하고, 작은 Ti 이온으로의 치환에 의해서 발생하는 결정구조내의 공간으로 Zr 이온이 침입함으로 인해 perovskite PZT 결정이 생성되는 것으로 생각되었으며 $PbO_{(SS)}$ 의 29.3° 에 해당하는 2θ 값은 Ti 이온의 고용량이 $PbO_{(SS)}$ 에서 PZT로 바뀌는 과정에서의 임계값이라 생각이 되었으며 (002)면에 해당하는 2θ 값($=35.8^\circ$)은 일정하게 하나의 값만을 나타내므로 c축으로의 변형에는 한계가 있음을 나타내고 있다. Ti 이온의 고용량은 Y. Matsuo 등¹⁴⁾의 결과를 이용하면 약 10% 정도의 고용량을 나타내었으며 $PbO_{(L)}$ 의 Ti 고용량은 약 3% 정도였다. 반응시간이 6시간을 넘어서는 PbO 고용체들에 해당하는 회절선의 강도가 같이 감소하며 PZT 생성이 종결됨을 알 수 있다.(Fig. 5 d), e), f))

4. 결 론

Pb -acetate 0.1 m과 가수분해반응으로 얻어진 Ti/Zr 젤($Zr/Ti=1.08$, $Pb/(Ti+Zr)=1.14$)을 출발원료로 사용하였으며 광화제로서 KOH의 양을 0.5 m, 1 m, 2 m로 하고 반응온도를 $140^\circ C$, $150^\circ C$, $160^\circ C$ 로 하여 수열합성법에 의한 PZT분말을 합성 실험하였으며 XRD, SEM, EDS, TG, DTA로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 순수한 PZT분말은 $160^\circ C$, 2 m KOH의 조건에서 1시간, $160^\circ C$, 1 m KOH에서는 8시간 이상의 반응에서 얻을 수 있었다.
2. $160^\circ C$, KOH 1 m과 2 m의 조건에서 합성된 PZT 분말은 정벽을 나타내었으며 KOH 농도가 증가함에 따라서 입자의 크기가 증가하였다.
3. 수열합성법에 의해 얻어진 PZT 분말은 반응이 진행됨에 따라 출발원료 $\rightarrow PbO_{(L)} \rightarrow PbO_{(SS)} \rightarrow PZT$ 의 순서로 합성된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", Ceram. Bull., vol. 67, no. 10, 1673-78 (1988).
- 2) S. I. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics", Ceram. Bull., vol. 66, no. 9, 1342-1344 (1987).
- 3) T. Tsurumi, T. Ichihara, T. Ochiai, K. Asaga, and M. Daimon, "Hydrotheraml Synthesis of Semiconductive PZT Solid Solutions and Electromechanical Properties of Sintered Bodies", Nippon Seramikusu Kyokai Ronbunshi, 97[10], 1116-22 (1989).
- 4) T. Tsurumi, T. Ishikura, T. Hayashi, K. Asaga, and M. Daimon, "Fabrication of Grain-Oriented PZT Ceramics from a Hydrothermally synthesized Powder", Nippon Serami-

- kusu Kyokai Ronbunshi, 98[8], 926-29 (1990).
- 5) M. H. Lee, and B. C. Choi, "Crystallization of Lead Titanate Prepared by Wet Chemical Methods", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[9], 2309-11 (1991).
 - 6) Y. P. Ahn, S. H. Choi, and B. W. Lee, "Preparation of PZT Ceramics by Coprecipitation Method", *J. Kor. Ceram. Soc.* vol. 25, no. 2, 168-72 (1988).
 - 7) B. H. Kim, E. S. Choi, S. H. Choi, and T. S. Lee, "Synthesis and sintering Characteristics of Monodispersed PZT Fine Particles", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 1, 67-73 (1991).
 - 8) T. R. N. Kutty, and R. Balachandran, "Direct Precipitation of Lead Zirconate Titanate by the Hydrothermal Method", *Mat. Res. Bull.*, vol. 19, 1479-1488 (1984).
 - 9) K. C. Beal, "Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal Conditions", *Advances in Ceramics*, vol. 21, *Ceramic Powder Science*, The American Ceramic Society, 33-41 (1987).
 - 10) H. Cheng, J. Ma, N. Zhu, and Y. Cui, "Reaction Mechanisms in the Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal Conditions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[3], 625-29 (1993).
 - 11) M. M. Lencka, A. Anderko, and R. E. Riman, "Hydrothermal Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions: Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[10], 2609-18 (1995).
 - 12) Y. Ohba, T. Rikitoku, T. Tsurumi and M. Daimon, "Precipitation of Lead Zirconate Titanate Powders under Hydrothermal Conditions", *J. Ceram. Soc. Jap.*, 104[1], 6-10 (1996)
 - 13) T. Ichihara, T. Tsurumi, K. Asaga, K. H. Lee, and M. Daimon, "Hydrothermal Synthesis of PZT Crystalline Powder and Piezoelectric Property of Ceramics", *Nippon Seramikusu Kyokai Ronbunshi*, 98[2], 150-55 (1990).
 - 14) Y. Matsuo, and H. Sasaki, "PbO-Rich Side of the System PbO-TiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 8, 409-10 (1963).