

## 기포탑반응기에서 연속공정을 이용한 PZT 분말의 합성

현성호 · 김정환 · 허유행\*  
경민대학 소방안전관리과, 서울보건대학\*

### The Synthesis of PZT Using Continuous Process in a Bubble Column Reactor

Seong-Ho Hyun · Jeong-Hwan Kim · Yun-Haeng Hur\*  
Dept. of fire protection management Kyung Min Junior College  
Seoul Health Junior College Sung Nam Korea\*

#### Abstract

A synthesis process for PZT powder using  $\text{NH}_3$  gas as a precipitator in a bubble column reactor was experimentally successful in develop a production process of piezoelectric ceramic PZT powder.

Also as a reaction by coprecipitation, the crystalized PZT ceramic powder at the condition of over pH 9 could be attained. The time needed for reaction on the condition of  $\text{NH}_3$  gas flow rate = 0.5 l/min, Ar gas flow rate = 2.0 l/min, Feed flow rate = 2.33 ml/sec was less than five minutes, so it could synthesize PZT powder for such a few moments. And the synthesized PZT powder was 0.17  $\mu\text{m}$  in diameter on an average.

#### I. 서 론

최근 세라믹스를 원료로 하는 전자산업이 급격한 속도로 발전됨에 따라 세계각국의 많은 연구자들은 정밀원료의 개발 및 그 응용기술 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 국내에서 사용되고 있는 초전재료분말의 경우 거의 외국에 의존하고 있는 실정이며, 국내의 경우도 대량생산은 어려운 지경에 있다. 초전재료는 전기 energy와 기계 energy간의 변환소자로서의 기능, 즉 소위 압전효과를 가지고 있는 ceramics로 1947년 S. Roberts<sup>1)</sup>가  $\text{BaTiO}_3$ 에서 압전성을 발견한 것이 효시가 되며, 이러한 ceramics로는 전형적인 perov-

skite구조를 가지는  $\text{ABO}_3$ 형 물질로서 가공성이 좋고, 용도가 광범위하다. 특히 perovskite구조를 가진  $\text{PbTiO}_3$ 와  $\text{PbZrO}_3$ 의 고용체인 이성분계  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ceramics(일명 PZT)는 압전 ceramics의 대명사처럼 쓰이고 있으며<sup>2)</sup>, 이러한 PZT ceramics가  $\text{BaTiO}_3$ 보다 좋은 점은 압전성이 없어지는 온도, 즉 Curie온도가 300  $^\circ\text{C}$ 로  $\text{BaTiO}_3$ 의 120  $^\circ\text{C}$ 보다 월등히 높다는 것과 조성에 따라서 결정상이 변하지만 조성만 결정되면 온도에 따라서 Curie점까지는 형성된 결정상이 변하지 않는 장점을 가진 재료이기 때문이다. 더구나 현대에 와서 PZT재료에 La,  $\text{MnO}_2$  등을 첨가함으로써 PTC효과를 나타내므로 저항변화를 이용한 gas sensor,

thermistor, Varistor 등에 폭넓게 응용되는 fine ceramics인 것이다<sup>3,4)</sup>.

이의 제조를 위한 공정은 출발원료 물질에 따라 약간씩의 상이한 점이 있으나 크게 건식법과 습식법으로 구분할 수 있다. 건식법의 경우 대표적인 것이 고상반응에 의한 것으로서 분해 생성될 수 있는 원료물질을 혼합하여 하소 및 소성시킴으로서 해당물질을 제조하는 것이다. 하지만 이 방법은 장시간의 milling과 혼합도중 Ball mill 재료로부터 불순물등에 문제가 있으며, 소성도중 원하지 않는 상(phase)이 생성케되는 불리한 점이 있다<sup>5-8)</sup>. 따라서 이와같은 건식법의 문제점을 해결키 위한 방법으로 액상합성법, 화합물침전법, 가수분해법, 습식직접합성법, 수열법, sol-gel법 등<sup>9-12)</sup>과 같은 습식합성방법이 개발되게 되었다. 하지만 이들 방법들은 공통적으로 고가의 원료 또는 수열합성등의 고압 및 긴 유지시간이 필요하며, particle size의 제어가 용이치 않는 등 공업화에 어려움이 많다.

이상의 여러 제조공정들 중에서 경제성의 측면에서 공업화의 가능성이 높은 공정은 침전법이라고 볼 수 있다. 그러나 언급한 바와 같이 모두 각각 장단점이 있으며, 침전법의 가장 큰 단점은 그 침전과정에 많은 시간이 소요되며 침전조작상의 기술적인 문제로 인해 연속공정이 어렵고 침전조업시 기술상의 난점이 대두될 것으로 예견된다. 바로 이러한 점이 침전법 공정의 공업화에 걸림돌이 되는 것이다.

따라서 본 연구에서는 이와같은 측면에서 기존 습·건식법에서의 여러 문제점을 보완할 수 있는 새로운 PZT의 제조방법으로, 특히  $PbZrO_3-PbTiO_3$  계에서 강유전성<sup>13)</sup>을 나타내는 Zr:Ti가 52:48인  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 을 model로 하여 기존의 침전제로서  $NH_4OH$  대신에 직접 기상의  $NH_3$  gas를 이용하여 연속생산공정의 도입을 시도해 보고자 하였으며, 그에 따른 실용화를 위해 기액반응에 매우 효과적인 화학반응기인 기포탑반응기를 이용하여 초미립 고순도의 PZT분말을 제조하고자 하였다. 또한 이로부터 생성된 침전물로부터 PZT분말이 생성되어 가는 과정을 X-RD로 조사하며, SEM으로부터 입도와 입형을 알아보고자 하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 침전생성에 미치는 산화, 환원 반응

침전은 용해도적보다 높은 용질 농도의 경우 생성되지만 이의 용해도는 공통이온, pH, 착화합물의 생성이나 산화환원 등에 의해 영향을 받는다. 그 중 원소나 화합물의 산화환원반응은 금속의 부식에 있어서의 연구를 기초로 두고있으며 본 연구의 반응계에서처럼 산화환원반응은 침전생성에 영향을 미치기도 한다.

Fig. 1.은 Pb, Zr, Ti 세 금속 성분에 대한 pH-Potential diagram을 복합적으로 나타낸 것이다<sup>14)</sup>. Fig. 1.에서 나타난 바와 같이 Pb의 경우 pH = 8.0, Ti 및 Zr은 각각 0.5와 -0.5 이하에서 corrosion을 형성하게 되어 본 pH-Potential diagram에서는 Pb의 침전 pH 영역이 Ti 및 Zr에 비해 지나치게 높기 때문에 공침상을 기대하기는 어려울 것으로 생각된다. 한편 기상의  $NH_3$  gas를 사용하여 PZT를 합성하는 본 반응계는  $NH_3$  gas가  $H_2O$ 에 용해하여  $NH_4^+$  이온과 Hydronium 이

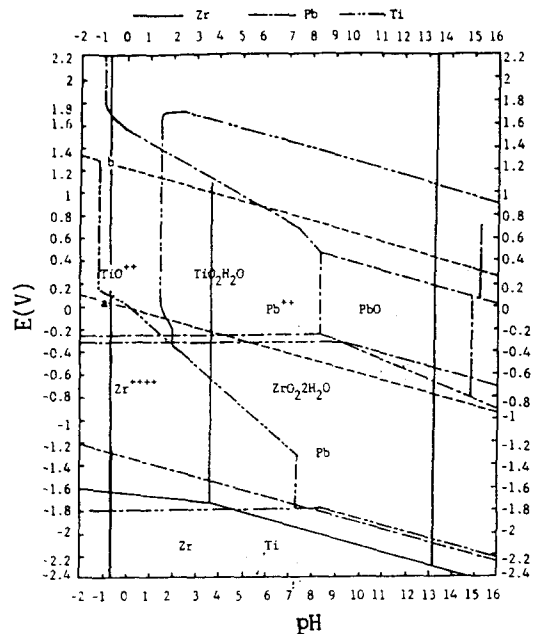


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the Pb, Zr and Ti system at 25°C

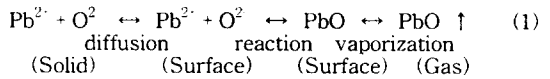
온을 생성하여 이는 근본적으로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 침전제로 사용하는 경우와 동일할 것으로 사료된다. 그러나 단순히  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  및  $\text{TiCl}_4$ 의 혼합용액에  $\text{NH}_3$ 를 도입하는 경우 Pb ion은 pH 8 이상에서 침전이 완료되는 반면 Ti와 Zr ion은 pH 0.5 이하에서 침전이 완료되므로 단상의 PZT를 얻기 위해서는 Pb의 침전조건을 낮추거나 Ti 및 Zr의 pH 영역을 높임으로서 공침을 시키거나 또는 복합화합물로서 얻어내야 한다. 그러나  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  및  $\text{TiCl}_4$ 의 혼합용액에서는 단일용액에서와 달리 pH = 3 - 9의 범위에서 Ti가  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{OH})_6^{4-}$  이온으로 존재되며 용액에 존재하는  $\text{Pb}^{2+}$ 이온 및  $\text{Zr}^{4+}$ 이온과 결합하여 복합산화물을 생성하게 되면 단상의 PZT가 얻어지는 것을 예상해 볼 수 있는 것이다.

## 2. PZT의 조성 및 전기적 특성

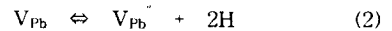
$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계는 orthorhombic인  $\text{PbZrO}_3$ 와 tetragonal인  $\text{PbTiO}_3$ 의 완전고용체이며, 이와같은  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  고용체를 형성하는데 대한 반응기구는 출발물질의 입도 및 반응도에 따라 다르므로<sup>15-18)</sup> 정설화된 이론은 없다. 그러나 고온에서는 결정구조가 입방정인 상유전상(paraelectric phase)으로 존재하다. 상온에서는 조성( $\text{Zr}/\text{Ti}$ )에 따라 결정구조가 반강유전상(antiferroelectric phase)인 사방정(orthorhombic), 강유전상(ferroelectric phase)인 능면체정(rhombohedral), 그리고 강유전상인 정방정(tetragonal)으로 변화한다.  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 계의 고용체는 이원상태도에 나타내는 바와 같이<sup>19)</sup>  $\text{PbZrO}_3$  성분에 극히 가까운 곳을 제외한 대부분의 조성에서 강유전상을 나타내지만, 특히  $\text{Zr}/\text{Ti}$ 가 52:48의 성분조성에서 정방정상(tetragonal phase)과 능면체정상(rhombohedral phase)의 경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 나타나며, 이러한 상경계 조성에서 최대의 유전 및 압전 특성을 나타낸다<sup>13)</sup>. 상경계(MPB)는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 정방정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며 이 부근의 조성을 가진 것은 넓은 온도 범위에 걸쳐서 특성의 변화가 거의 없고, 조성비에 따

라서만 제특성(諸特性)이 변화하는 특징이 있다.

Perovskite 구조를 갖는 물질들에서 결합생성에 영향을 미치는 인자들은 주로 원료의 순도와 첨가제의 양 그리고 소결조건이다. 특히, PZT의 경우에는 PbO의 증발성 때문에 소결분위기가 중요하게 작용하며 PZT의 공기 중 소결시 발생하는 defects는 다음식 (1)과 같이 나타낼 수 있다<sup>20)</sup>.



위 고정은 양이온( $\text{Pb}^{2+}$ )과 음이온( $\text{O}^{2-}$ )이 1:1의 비로 휘발하는 과정을 나타내나 일반적으로 PZT는 intrinsic p-type 전기전도를 나타내므로 항상 산소 과잉(super oxidation)상태로 되어 있는 상태이며 이는 결합반응식에 의해



로 나타난다.

그리고 식 (2)에서의 PbO의 휘발은 소결시 분위기분말에 의해 억제된다.

단일상 PZT고용체의 PbO휘발범위는 0.8~5.0 mol% 인 것으로 보고되고 있으며 상경계 영역에서는 약 0.8 mol% 휘발시까지 단일상의 PZT고용체를 유지하는 것으로 알려져 있다. 또한 PbO가 부족하면 PZT 중에서 유리된  $\text{ZrO}_2$ 가 석출하므로 소결시 PbO의 증발에 특히 주의해야 한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 PZT ceramics의 경우 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 정방정상과 능면체 정상이 공존하는 영역으로 되어 있지만 그중 특히 최대의 유전 및 압전특성을 나타내는 조성은  $\text{Zr}/\text{Ti}$ 가 52:48인 점을 고려하여 본 연구에서는  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 을 제조코자 한다.

## III. 실험방법

### 1. 원료 물질

본 실험에서 PZT를 합성하기 위해 사용한 원료물질은 Table 1에 나타낸 바와 같으며 수용액의 제조는 다음과 같이 수행하였다.

Table 1. Feed material for the production of PZT powder.

Material	Purity	Supplier	Grade
TiCl <sub>4</sub>	over 99%	Japan J. Chem. Co.	G.R.
ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	over 99%	Japan J. Chem. Co.	G.R.
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	over 99%	Japan J. Chem. Co.	G.R.
NH <sub>4</sub> OH	over 28%	Domestic D.P.Co.Ltd.	G.R.
NH <sub>3</sub> gas	over 99%	Domestic P.Chem.Co.	
Ar gas	over 99%	Domestic P.Chem.Co.	

- Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액은 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 분말을 증류수에 일정량 용해 시켰으며 10ml를 피펫으로 분취하여 beaker에 옮기고 가열하여 수분을 증발 시킨 후 PbO의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- ZrOCl<sub>2</sub> 수용액은 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 분말을 증류수에 일정량 용해시켰으며 10 ml를 피펫으로 분취하여 beaker에 옮기고 충분한 NH<sub>4</sub>OH (5N 이상) 수용액을 가해 침전시킨 후 여과 세척하여 900 °C에서 3시간 가열한 후 ZrO<sub>2</sub>의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- TiCl<sub>4</sub> 수용액은 ice bath 에서 TiCl<sub>4</sub>에 냉각된 증류수를 천천히 적하하여 그 수용액을 만들었으며 ZrOCl<sub>2</sub>의 경우와 마찬가지로 TiO<sub>2</sub>의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- 그 밖의 시약으로서 암모니아수는 5N-NH<sub>4</sub>OH를 사용하였다.

2. 실험절차

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 2의 flow chart와 같으며 기포탑반응기에서 PZT ceramics를 합성하기 위한 실험장치는 전보<sup>21)</sup>와 같으며 NH<sub>3</sub>gas와 carrier gas를 동시에 주입하면서 기포탑반응기에서 반응시켰다. 또한 기포탑반응기에서 gas를 주입하여 bubbling 시키기 위한 장치 역시 전보<sup>21)</sup>에서와 동일한 것으로 하였다. 먼저 제조된 시료용액을 반응장치에 넣고 일정시간 동안 Argas로 bubbling 시키면서 교반하여 완전히 혼합되도록 한 다음 맨 처음의 pH와 온도를 기록한 후 NH<sub>3</sub>gas를 서서히 불어 넣으면서 반응시킨

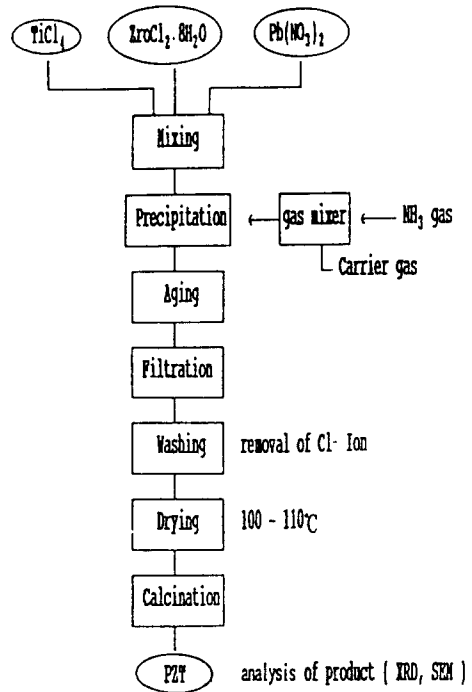


Fig. 2. Flow chart for the synthesis of PZT with NH<sub>3</sub> gas as a precipitator in a bubble column reactor

후 일정 pH에 도달하였을 때 반응이 완결된 것으로 보고 NH<sub>3</sub> gas의 주입을 차단한 후 다시 한번 일정시간동안 bubble하여 그 침전물을 여과하고 이 침전물은 AgNO<sub>3</sub>를 이용하여 Cl<sup>-</sup> 이온이 검출되지 않을때까지 묽은 암모니아수를 사용하여 세척한 후 100~110°C에서 건조하였고, 이러한 건조분말을 800°C에서 3시간 동안 소성하여 합성여부를 위해 XRD 및 SEM분석을 행하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. Pb-Zr-Ti system의 침전반응에 대한 전체적 경향성

앞서 Pb-Zr-Ti system에 대한 pH-potential diagram에서 검토해 본 결과에서와 같이 Pb의 경우 pH = 8.0, Ti 및 Zr은 각각 0.5와 -0.5 이하에서 침전을 형성하게되어 Pb의 침전 pH영역이 Ti 및

Zr에 비해 큰 차이를 나타내기 때문에 공침상을 기대하기는 어려움이 있을 것이다. 따라서 기상 NH<sub>3</sub>를 사용하여 PZT를 합성하는 본 반응계는 먼저 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> 수용액에 각각 NH<sub>4</sub>OH를 첨가 할 경우 pH의 변화에 따른 침전 생성량의 변화를 조사하였다.

Fig. 3은 앞서 이론적 고찰에서 검토한 바에 따라 0.632 mol/L의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>용액, 0.105 mol/L의 ZrOCl<sub>2</sub>용액, 0.656 mol/L의 TiCl<sub>4</sub> 용액을 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 조성이 되도록 조합한 몰농도 0.0158 mol/L의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ZrOCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub>혼합용액에 각각 NH<sub>4</sub>OH를 주입하면서 pH의 변화에 따라 침전반응을 진행시키며 각 pH 조건에서의 여액에서 각각 Pb, Zr 및 Ti를 분석하여 침전량의 변화를 도시한 것이다. 그리고 이 결과와 비교키 위해 단일 성분용액의 침전변화를 각각 조사하여 도시하였다. 먼저 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>단일용액의 경우 낮은 pH에서는 침전이 생성되지 않으며 pH 5 근처에서 침전이 생성되기 시작하고 pH 9 근처에서 침전이 종결된다. 그러나 ZrOCl<sub>2</sub>용액 및 TiCl<sub>4</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH를 주입하는 경우에는 NH<sub>4</sub>OH를 첨가함과 동시에 침전이 생성되어지며 각각 pH 1.0 및 4.0 부근에서 gel화가 일어나며 TiO(OH)<sub>2</sub> 침전 생성 반응은 종결된다. 이상과 같은 pH 변화에 따른 침전율의 변화거동은 NH<sub>3</sub>가스를 사용하면서 pH 변화에 따른 침전율의 변화거동과 거의 일치됨을 확인하였다. 한편 이와는 달리 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ZrOCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> 혼합 용액의 경우 NH<sub>4</sub>OH를 주입하기 전에 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>의 혼합계에서 (3)의 반응으로 생성되는 PbCl<sub>2</sub> 침전물을 없애주기



위해 PbCl<sub>2</sub>의 용해도(= 0.99)에 맞추어 과량의 초순수를 가해 줌으로서 PbCl<sub>2</sub>의 생성을 피했다. 이와 같은 투명한 용액에 NH<sub>4</sub>OH를 주입하는 경우 NH<sub>4</sub>OH의 첨가량에 따른 pH의 변화 및 용액 내에 발생하는 물리적 현상의 변화는 ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> 만의 경우와는 전혀 다른 양상을 보여주었다. 이 경우 NH<sub>4</sub>OH를 가하는 초기에는 ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub> 단독용액의 경우와는 달리 침전이 생성

되지 않다가 pH 2.0 부근에서 Pb, Zr 및 Ti가 공히 모두 침전을 형성 한다는 것을 알수 있다. 이는 Pb가 염화물인 ZrOCl<sub>2</sub> 및 TiCl<sub>4</sub>의 농도가 높아짐에 따라 반응 개시 시기에 존재치 않던 PbCl<sub>2</sub>의 생성에 따른 것으로 사료된다. 하지만 pH = 9.0에서 형성되는 침전물은 오히려 Pb(OH)<sub>2</sub>-gel로 예측할 수 있는 것이다. 왜냐하면 PbCl<sub>2</sub> 및 Pb(OH)<sub>2</sub>의 용해도적 상수가 각각 1.6 × 10<sup>-5</sup> 및 1.2 × 10<sup>-15</sup> 인점을 보더라도 쉽게 생각할 수 있는 문제이다<sup>22)</sup>. NH<sub>4</sub>OH를 침전제로 사용하는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub>-ZrOCl<sub>2</sub> 혼합용액 계의 이러한 침전거동은 예상할 수 있는 바와 같이 기상의 NH<sub>3</sub>를 침전제로 사용하는 경우에 대해서도 역시 유사하게 얻어졌다. 단지 Pb성분이 pH=8.5 이상에서 침전이 완료되는 점에 있어 약간의 차이가 생겼었다. 그러나 이상에서 언급한 바와 같이 기상의 NH<sub>3</sub> 가스와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하더라도 공통적인 문제점이 존재한다. 이는 Pb의 침전 완료 pH 조건과 Zr 및 Ti성분의 침전 완결 pH 조건의 차이가 크다는 점이다.

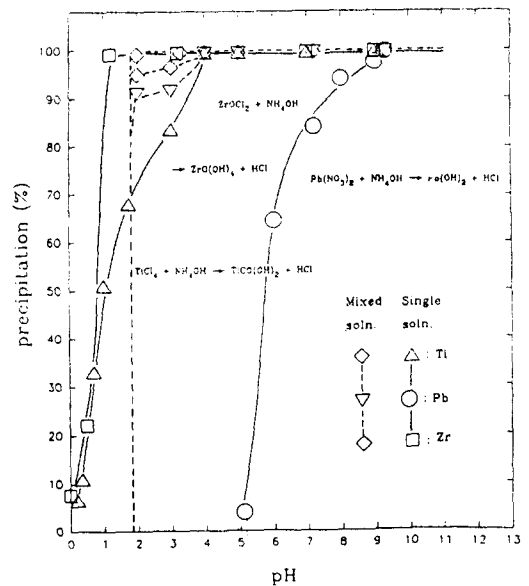


Fig. 3. pH effect on the precipitation of the Pb<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> and Ti<sup>4+</sup> ion in various solution

## 2. 기포탑반응기에서 NH<sub>3</sub>gas에 의한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 합성

### 2-1. pH의 영향

#### < i > batch system

기포탑 반응기에서 NH<sub>3</sub>gas를 침전제로 하여 PZT를 합성함에 있어서 적절한 pH조건을 조사하기 위하여 먼저 batch system에서 0.632mol의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액 25ml에 대해 0.105mol의 ZrOCl<sub>2</sub> 수용액 78.47ml와 0.656mol의 TiCl<sub>4</sub>수용액 11.56ml를 혼합하여 전체 반응혼합용액의 1 batch 부피는 400 ml로 하였다. 그리고 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 ZrOCl<sub>2</sub> 중의 Pb<sup>+2</sup>, Zr<sup>+4</sup>이온이 대기 중의 CO<sub>2</sub>gas와 반응하는 것을 방지하기 위하여 기포탑 반응기에서의 inert 분위기를 형성하기 위하여 Ar(or N<sub>2</sub>)gas를 2.0 L/min의 속도로 주입하며 약 5 분간 bubbling시킨 후 NH<sub>3</sub>gas를 0.5 L/min로 주입하면서 실험을 실시하여 pH 5.0, 7.0, 8.0, 9.0, 9.5, 10.1 에서 침전물을 각각 분취하여 여과 세척 한 후 건조하고 소성하여 X-선 회절분석을 실시하였다.

Fig. 4.에서 도시한 바와 같이 pH 9.0 이하인 8.0, 7.0 및 5.0에서는 침전물에서 미반응의 여러가지 다상(多狀)이 같이 나타나고 있지만 pH 9.0 이상에서는 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 단독상이 나타나고 있다. 이와같은 결과는 앞서의 결과에서와 마찬가지로 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ZrOCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub> 혼합용액이 pH 9.0 이상에서 Pb, Zr 및 Ti가 모두 침전을 형성하나, 단독용액의 경우는 Pb의 반응 pH 영역이 Ti 및 Zr에 비해 현저한 차이를 보이기 때문에 적정 침전 pH보다 낮을 경우는 Pb가 침전이 완결되지 못한 까닭으로 여러가지 다상으로 나타나는 것으로 사료된다. 기존 공정의 경우도<sup>23-25)</sup> PZT의 침전 pH 조건을 9~10으로 조사한 바 본 연구에서와 비슷한 결과를 나타내고 있다.

따라서 이후의 실험은 pH 9.0에서 NH<sub>3</sub>gas의 도입을 중단하고, Argas만을 1시간 가량 도입하여 inert분위기하의 교반을 시킨 후 반응을 종결시켰다. 그리고 이와같이 NH<sub>3</sub>gas를 침전제로 사용하는 경우 pH가 합성한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 입도에 미치는 영향을 조사하고자 pH 8.0, 9.0, 9.5 및 10.1의 경우에서 얻은 침전물을 세척 · 여과 · 건조

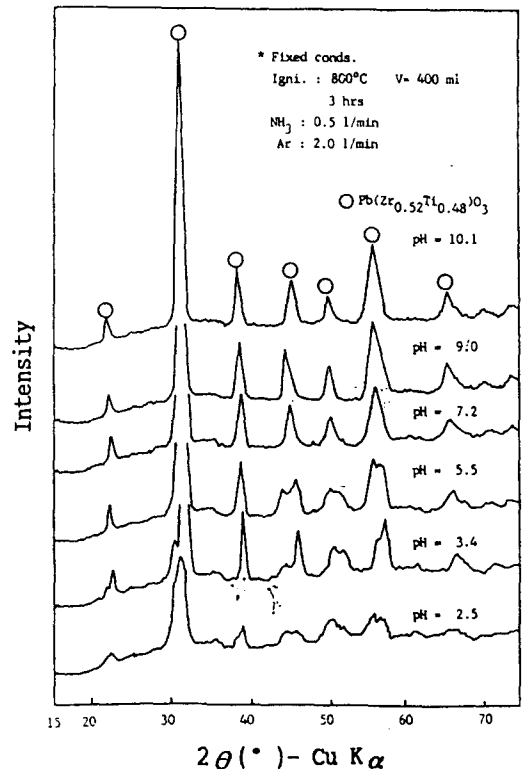


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder of the precipitate obtained under various pH conditions by gaseous NH<sub>3</sub>.

한 후 600°C에서 3 hr 하소하여 얻은 분말을 주사전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 5.에 나타내었다. Fig. 5.에 나타나는 바와 같이 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>의 입도는 매우 미세하나 pH 10.1과 같이 pH가 지나치게 높은 경우는 약간의 응집현상을 발견할 수가 있었으며 입도는 구형이었다.

#### < ii > continuous system

Fig. 6.은 기포탑반응기에서 연속공정을 위해 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow되는 반응물의 pH 및 그 pH에 따른 침전율을 조사하였다. Fig. 6.은 Argas flow rate 2.0 L/min, NH<sub>3</sub>gas flow rate 0.5 L/min의 조건하에 Feed flow rate를 1.33 ml/sec, 1.67 ml/sec 및 2.33 ml/sec로

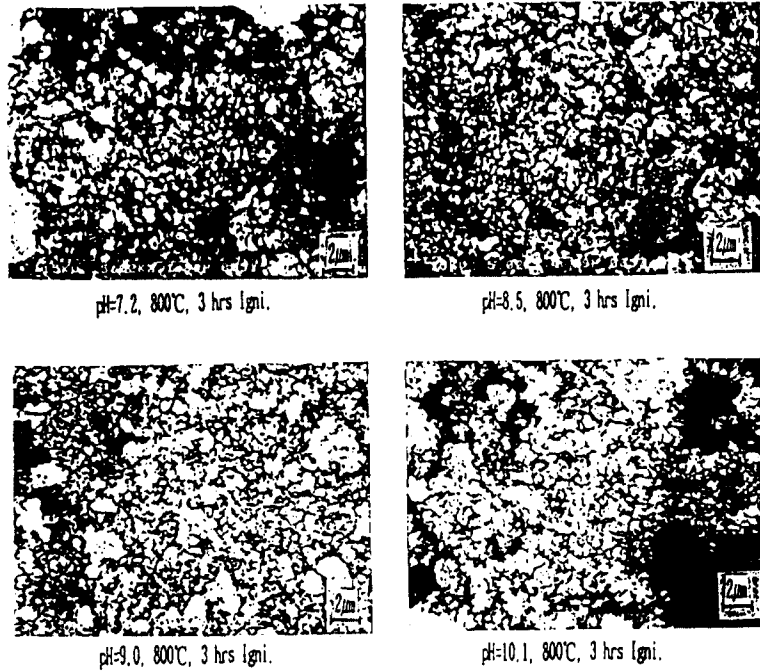


Fig. 5. Scanning electronic micrographs of the obtained powders at various pH

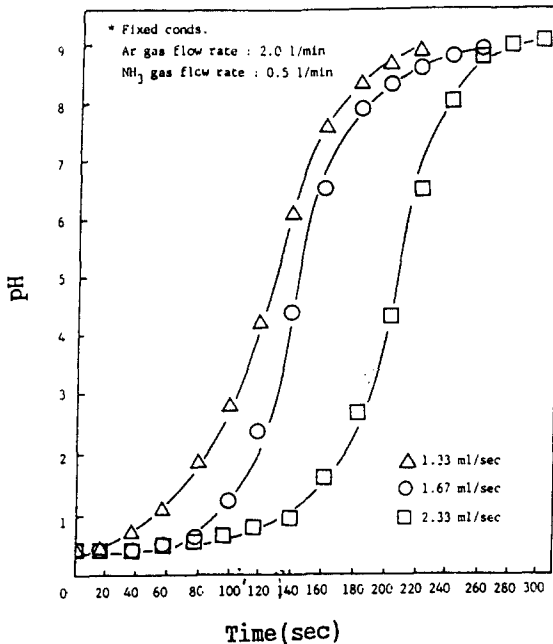


Fig. 6. pH of overflow from the bubble column reactor according to reaction time.

변화시키며 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow 되는 생성물의 pH를 조사한 것이다.

Fig. 6.에 도시된 바와 같이 pH 9.0에 도달되는 시간은 공히 5분 미만으로 그중 1.33ml/sec와 같이 유속이 지나치게 느린 경우 본 반응계에서는 침전제로 사용되는 NH<sub>3</sub>gas가 반응계에 과량으로 투입됨으로 인해 NH<sub>3</sub>gas의 손실량이 많게되어 경제적이지 못하기 때문에 Feed flow rate는 2.33 ml/sec가 적절할 것으로 사료된다.

Fig. 7.은 overflow 되는 침전물로부터 Pb, Zr 및 Ti에 대한 각각의 침전 전화율을 조사한 것이다. Fig. 7.에 나타난 바와 같이 Pb의 경우 Zr 및 Ti와는 전혀 다른 pH영역을 형성하고 있으나 pH = 9.0 부근에서는 3가지 물질이 모두 침전완결 되는 것을 알 수 있으며, 그 거동은 batch 반응기에서 NH<sub>4</sub>OH를 가하면서 침전반응을 진행시킨 것과 약간의 차이가 있었다.

이와 같은 현상은 앞서 이론적 고찰에서 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-TiCl<sub>4</sub>의 pH-potential diagram에서와 같이 혼합용액의 경우 Pb가 염화물과 반응함으로써 낮은 pH에서는 PbCl<sub>2</sub>가 생성되지만 높은

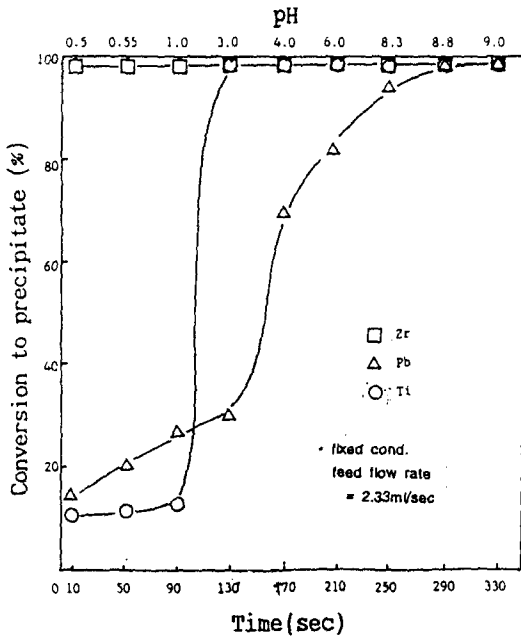


Fig. 7. Conversion to precipitate overflow from the bubble column reactor according to reaction time.

pH에서는  $Pb(OH)_2$  gel로 존재할 수 있음을 알 수 있는 것이다.

2-2. 제조된 PZT의 물리적 특성

Fig. 8은 기상의  $NH_3$  gas를 침전제로 사용하여 기포탑반응기로부터 제조된 PZT와 기존 시제품 PZT의 X-선 회절분석도이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 거의 동일하게 나타남을 알 수 있다. 한편 Fig. 9는 본 연구에서  $NH_3$  gas를 침전제로 이용해서 제조된 PZT와 외국산 PZT분말에 대한 미세구조를 관찰하기 위한 주사 전자현미경 사진으로서 본 연구에서 제조된 PZT가 기존제품에 비해 훨씬 미세함을 알 수 있다. 또한 Fig. 10은 본 연구에서 제조된 PZT와 기존 시제품 PZT 입도를 비교키 위해 sample 10개를 대상으로 입도분석을 실시한 결과이다. Fig. 10에 나타난바와 같이 본 연구에서 제조된 PZT는 평균 입경이  $0.17 \mu m$ 로서 기존 시제품의  $1.01 \mu m$ 보다 훨씬 미세함을 알 수 있다.

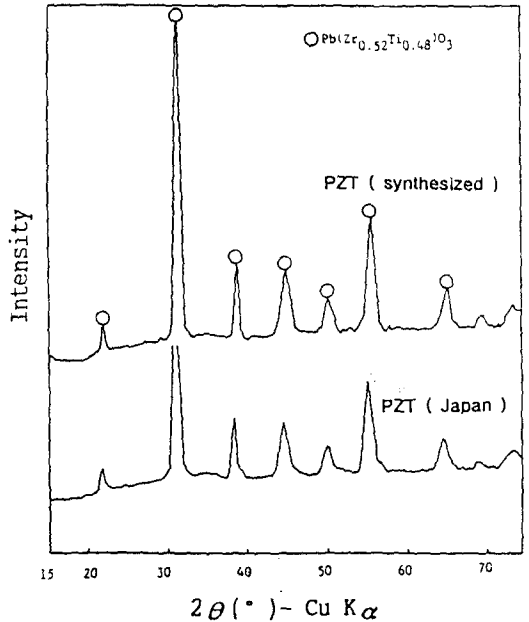


Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder of synthesized PZT by gaseous  $NH_3$  and manufactured PZT.

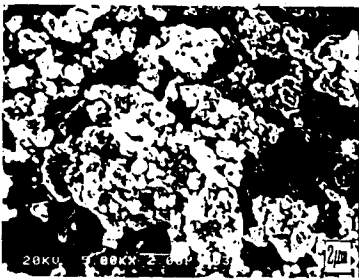
V. 결론

이상의 실험결과로부터 bubble column reactor에서  $Pb(NO_3)_2-ZrOCl_2-TiCl_4$  system에 직접 기상의  $NH_3$  gas를 침전제로 사용하는 본 연구의 합성방법을 통해 화학양론적으로 균일한 초미립의 PZT분말을 성공적으로 합성할 수 있었다. 또한 공침법에 의해 반응이 완료된 후, pH=9 이상에서 결정성 PZT 세라믹스의 분말을 얻을 수 있었으며, 그 때의 반응조건으로는  $NH_3$  gas flow rate = 0.5 L/min, Ar gas flow rate = 2.0 L/min, Feed flow rate = 2.33 ml/sec가 적절하며, 그 조건하에서 반응에 소요되는 시간은 5분 미만으로 극히 짧은 시간에 합성이 가능하였으며, 여기서 합성된 PZT powder는 평균입경  $0.17 \mu m$ 이었다. 따라서 이상의 실험결과로부터 추후 이에 대한 공침법 공정을 체계적으로 조사하고자 한다.





(A) PZT ( synthesized )



(B) PZT ( Japan )

Fig. 9. Scanning electronic micrographs of the calcined powders of synthesized PZT by gaseous NH<sub>3</sub> and manufactured PZT

### 참 고 문 헌

1. Roberts, S : Phys. Re v. 72, 890~895 1947.
2. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo : Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics, J. Appl. Phys., 25, 809-810, 1954.
3. T. Tanaka : Ferroelectrics, 40, 167, 1982.
4. L.E. Cross : Am. Ceram. Soc. Bull., 63(4), 586, 1984.
5. A.L. Stuijts : New Fabrication Methods for Advanced Electronic Materials, Science of Ceramics, 5, 1970.
6. W.R. Eubank et al. : Some Factors Influencing the Dielectric Properties of Barium Titanates, J. Am. Ceram. Soc., 35(1) 1952.
7. G.R. Chol : Influence of Milled Powder

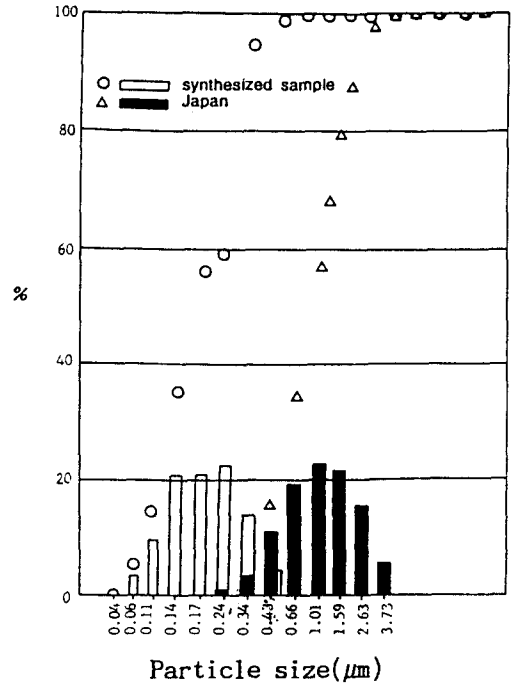


Fig. 10. The comparison of particle size distribution of the PZT in synthesized sample and Japan.

- Particles Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites, J. Am. Ceram. Soc., 54(1), 1971.
8. O. Yamaguchi and M. Yasumoto, J. Jap. Soc. of Pow and Pow metal., 1, 1972.
9. M.E.A. Hermans : The importance of Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels, Science of Ceramics, 5, 1970.
10. V.R. Parkar and M.S. Multani, : High-Density PZT Material, Mat. Res. Bull., 14, 1979.
11. P.A. Haas et al. : Science of ceramics, 1973.
12. D.M. Ibrahim and H.W. Hennicke, : Preparation of Lead Zirconate by a Sol-Gel Method, Trans. Br. Ceram. Soc., 80, 1981.
13. J. V. Biggers and S. Venkatanaramani, Mat. Res. Bull., 13, 719, 1978.
14. Marcel Pourbaix, : Atlas of Electrochemical

- Equilibria in Aqueous solutions, 2nd, NACE, Huston, p217, 226, 489(1974).
15. T. Matsuoka et al, J. Am. Ceram. Soc., 55, 2, 108, 1972.
  16. Toshiaki Murakami et al, J. Am. Ceram. Soc., 56, 6, 291, 1973.
  17. B. V. Hiremath, Angus I. Kingon and James V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc., 66(11), 790, 1983.
  18. S. Venkataramani and J.V. Biggers, Am. Ceram. Soc. Bull., 59(4), 462, 1980.
  19. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramic, Academic Press, 1971.
  20. R.L. Holman and R.M. Fulrath, J. Appl. Phys., 44(12), 5227, 1973.
  21. Hyun Seong Ho, Kim Jeong Hwan and Hur Yun Haeng: The synthesis of BaTiO<sub>3</sub> using continuous process in a bubble column reactor, Korea J. Sanitation, 11(1), 63-70, 1996.
  22. R. C. Buchanan, J. Boy, J. Electrochem. Soc. 132(7), 1671, 1985.
  23. David W. Johnson, J. Am. Ceram. Bull., 60(2), 221, 1981.
  24. J. Thomson, J. Am. Ceram. Bull. 53(5), 421, 1974.
  25. D.A. Northrop, J. Am. Ceram. Soc. 51(7), 357, 1968.