

## 수열법에 의한 PLT[(Pb,La)TiO<sub>3</sub>] 분말의 합성

김판채, 최종건

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

## Hydrothermal synthesis of PLT[(Pb,La)TiO<sub>3</sub>] powders

Pan-Chae Kim and Jong-Koen Choi

*Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

요 약 PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3) 분말의 합성을 수열법에 의해 행하였다. 최적의 PLT분말을 얻을 수 있는 합성조건은 반응온도; 250℃, 수열용매; 8M-KOH, 반응시간; 12시간이었으며, Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>의 조성이 x≤0.2일때 단일상의 PLT가 얻어졌다. 수열적으로 얻어진 PLT분말에 있어서 tetragonality(c/a)와 상전이 온도는 고용된 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량의 증가에 따라 감소하였으며, Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2)의 Curie 온도는 약 400℃이었다. 합성분말의 형태는 구상에 가깝고, 입자의 크기는 20~200 nm 범위였다.

Abstract Synthesis of PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3) powders was carried out by hydrothermal method. Optimal conditions for synthesis were 250℃ of reaction temperature, 8M-KOH solution of hydrothermal solvent and 12 hrs of reaction time, and the monolithic Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> particles were obtained with the composition of x≤0.2. The tetragonality(c/a) and the phase transition temperature were decreased by the increment of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in PLT solid solutions, and the Curie temperature of the Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2) was 400℃. The shape of the synthesized particles were nearly spherical and the size was in the 20~200 nm range.

합계수의 이방성, 자발분극 및 초전계수가 큰 것 등의 특징[1]을 가지고 있지만 소결이 어렵다는 점과 고온에서 분극처리를 행하지 않으면 충분한 결합계수가 얻어지지 않는 결점을 가지고 있다. 따라서 이러한 점을 개선하기 위한 방법으로써 PbTiO<sub>3</sub>에 대한 첨가물의 효과가 고상반응법에 의해 연구되었으며 그 결과 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>의 첨가 또는 Pb의 일부를 알칼리토류 원소로 치환할 경우 소결 및 분극처리가 용이하게 되었다는 보고[2-5]가 있으며 특히 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.1~0.3)의 조성이 우수한 것으로 알려져 있다. 한편 실용상에 있어서 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 유전특성은 임경, 미세구조 등에 크게 의존하기 때문에[6,7] PbTiO<sub>3</sub>의 조성, 입도, 형상 등을 제어할 수 있는 새로운 합성법이 검토되어 왔다. 이들 방법중 졸겔법[8-12] 및 공침법[13,14]은 perovskite형의 PbTiO<sub>3</sub>를 합성하기 위해서 500°C 이상의 고온에서 열처리를 필요로 한다. 이에 대하여 수열법에 의한 PbTiO<sub>3</sub>의 합성은 열처리가 필요 없을 뿐만 아니라 수열조건에 따라 조성, 형상 등의 제어가 가능하다는 장점이 있어서 이에 관한 연구[15,16]가 시도되어 왔다.

PbTiO<sub>3</sub> 분말에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 등의 첨가물을 첨가할 경우 부분적인 이차상의 형성을 억제하기 위해서는 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 잘 혼합시켜야 하지만 자발분극이 큰 PbTiO<sub>3</sub> 분말은 자발분극에 의하여 응집되기 때문에 분산시키기 어렵다. 따라서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 PbTiO<sub>3</sub> 결정내에 치환시키고 이차상의 형성을 피하기 위해서는 미리 PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3) 분말을 합성하여 이를 이용한 소결체를 제조하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 소결 및 분극처리가 용이한 PLT분말을 수열법으로 합성하고자 하였으며, 이때 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환량, 수열용매의 농도, 반응온도 등에 따

른 분말의 합성여부를 조사하였다. 그리고 수열적으로 얻어진 단일상의 PLT분말에 대한 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 전기로, 반응용기, 온도제어계 등으로 구성된 수열합성장치를 자체설계 제작하였으며, 여기서 사용된 반응용기의 밀폐방식은 test-tube형을 채택하여 가혹한 수열반응 조건에도 적합하도록 하였다. 한편 시이소(Seesaw)식으로 동작되는 수열합성장치를 이용한 합성실험도 행하였다. 출발원료로는 PbO, TiO<sub>2</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였으며, 수열용매의 탐색은 알칼리성(KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH), 중성(KCl, H<sub>2</sub>O) 및 산성(CH<sub>3</sub>COOH, HCl)용액에 대하여 검토하였다.

PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3) 분말의 수열적인 합성은 PbO, TiO<sub>2</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 소정의 혼합비에 의해 평량한 뒤 수열용매와 함께 반응용기에 충전하고 엄밀히 밀폐하여 수열반응을 행하였으며, 합성실험이 끝나면 로냉시킨 후 200°C에서 급냉시켜 수화물의 형성을 방지하였다. 이와 같이 하여 얻어진 수열합성 PLT분말은 X선회절(XRD) 분석을 이용하여 상분석 및 격자상수를 구하였으며, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 입자의 형태 및 크기를 분석하였고, 또한 시차열분석(DTA)을 이용하여 상전이의 온도를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수열합성장치의 개발

종래의 수열합성장치는 전기로, 압력제어 시스템, 온도제어 시스템, 반응용기를 기본적인 구성요소로 하고 있다. 이들 장치에는 출발원료와 수열용매로 이루어진 계를 고온, 고압상태 하에서 온도차 또는 농도차에 의한 대류현상이 일어나도록 설계 제작된 수직형 또는 수평형으로 고정된 반응용기(autoclave)를 사용하는 것이며 특히 액상의 반응성 및 기상의 침투성과 같은 장점을 동시에 활용할 수 있어 근년 단결정 육성, 세라믹분말의 합성 등에 적극적인 적용이 시도되어 오고 있다. 일반적으로 200°C 부근의 저온영역에서 이루어지고 있는 세라믹분말의 합성에는 수직형에 교반장치 또는 수평형에 회전장치를 부착한 것과 기울기를 조절할 수 있는 경사형의 반응용기가 실험실 및 Pilot plant 규모에서 사용되고 있다. 현재 시판되고 있는 대부분의 수열합성장치는 수직형을 기본으로 하고 있으나 본 연구에서는 상기의 수평형 및 경사형을 고안하여 자체 제작한 뒤 분말합성에 적용시킨 결과 수직형 보다 엄밀한 밀폐가 가능하고 또한 처리능력도 향상시킬 수 있음을 알았다. 그러나 반응용기의 다양한 형식에도 불구하고 수열반응을 위한 대류현상의 유도는 강제교반 또는 온도구배의 형성에 의존할 수 밖에 없었다. 따라서 대량

적인 분말합성에 대응하기 위해서는 반응용기의 조건이

1) 저온영역에서도 대류현상을 인위적으로 유도할 수 있을 것.

2) 반응용기 내부에 온도구배를 형성시킬 수 있을 것.

3) 출발원료의 각각에 대한 비중차를 최소화할 수 있을 것.

4) 수열반응계의 용해 및 석출과정이 host-guest적인 반응이될 수 있을 것.

5) 반응용기의 밀폐상태를 엄밀히 할 수 있을 것.

6) 가혹한 수열반응조건 하에서도 사용할 수 있을 것.

7) 강산성, 강알칼리성 용액 및 부식성 원료의 사용에도 적합할 수 있을 것.

8) 분말제조의 연속공정화에 적합한 구조를 갖을 것 등이 요구된다고 본다.

본 연구에서는 상기의 조건에 만족하는 시이소(Seesaw)형을 기본으로 한 수열합성장치를 고안 제작하였다[17]. 본 장치를 이용한 PLT분말의 수열합성실험을 행한 결과를 Table 1에 나타내었으며, 여기서 수직형, 수평형 및 경사형과 비교하여 시이소형이 보다 반응성 및 분산성이 우수하여 대량합성에 용이한 장점이 있음을 알았다.

Table 1

Characteristics of powder synthesis depending on various type of autoclaves

Description	Vertical	Horizontal	Tilted	Seesaw
Reactivity	Poor	Fair	Good	Excellent
Morphology control	Fair	Fair-good	Fair	Excellent
Dispersion	Poor	Fair	Good	Excellent
Composition control	Fair	Good	Good	Excellent
Scale-up	Fair	Good	Good	Good

### 3.2. PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3) 분말의 합성

고순도의 PLT분말을 수열적으로 얻기 위해서는 특히 수열용매의 선택이 중요하다. 본 연구에서는 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2) 조성의 혼합물을 임의로 선정하여 알칼리성, 중성 및 산성용액에 각각 수열처리하여 수열용매로써의 조건[18]에 만족하는 용액을 탐색하였다. 그 결과 Table 2에서와 같이 알칼리 용액 중에서는 안정성을 나타내었으나 중성과 산성용액 중에서는 용해도가 낮고 PbO, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미반응물로 존재하기 때문에 수열용매로는 부적합함을 알았다.

이상의 실험결과로 부터 KOH와 NaOH용액이 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2)의 분말합성에 적합하였으나, Table 3에서와 같이 이들 용액에 대한 반응온도, 농도 및 시간에 대하여 비교 검토한 결과 KOH가 NaOH용액 보다 저온영역에서 분말합성이 가능하였다. 따라서 본 연구에서는 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2) 분말의 수열적인 합성에 있어서 KOH용액이

가장 효과적인 수열용매임을 알았으며, 이때 최적의 반응시간은 12시간 그리고 실용적인 농도는 8몰이었다.

Fig. 1에는 PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>)의 분말합성에 있어서 x의 값에 따라 250°C의 8M-KOH용액 중에서 12시간동안 수열합성한 PLT분말의 X선회절 분석결과를 나타내었다. 여기서 x=0.2 이상일때는 PLT peak의 위치변동이 없으므로 격자내에 치환되어 들어가는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 일정하고 여분의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 그에 상응하는 TiO<sub>2</sub>와 함께 미반응물로 남는다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, x=0.2 이하인 조건에서는 perovskite구조를 갖는 PLT가 단일상으로 얻어지나, x=0.3이었을 경우는 PLT와 미반응물인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소량 존재하는 것이 확인되었다. 따라서 PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>)는 0.2 < x < 0.3 사이의 조성에 고용한계가 있을 것으로 생각된다.

한편 4M-KOH 용액과 같이 농도가 낮을 경우에는 x=0.1 이상의 조성에서 PLT의 조

Table 2

Result of hydrothermal treatment for the synthesis of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.2) powders in the several solvents

HT solvent	Temperature(°C)	Duration (hr)	Effect of solvent
7M-KOH	250	12	Good
7M-NaOH	250	12	Good
8M-NH <sub>4</sub> OH	250	12	Slight
3M-KCl	250	12	No
H <sub>2</sub> O	250	12	No
conc. CH <sub>3</sub> COOH	250	12	No
3M-HCl	250	12	No

Table 3

XRD analysis results of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2) powders synthesized hydrothermally

HT solvent	Temperature (°C)	Concentration (mole)	Duration (hr)	XRD
KOH	200	8	24	PLT,P,L,T
	250	4	12	PLT,L,T
	250	8	12	PLT
	250	8	5	PLT,L,T
	270	8	10	PLT
NaOH	200	8	24	PLT,P,L,T
	250	8	12	PLT,L,T
	250	10	12	PLT,L,T
	250	8	12	PLT

※ Remarks: PLT = Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2), P=PbO, L=La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=TiO<sub>2</sub>

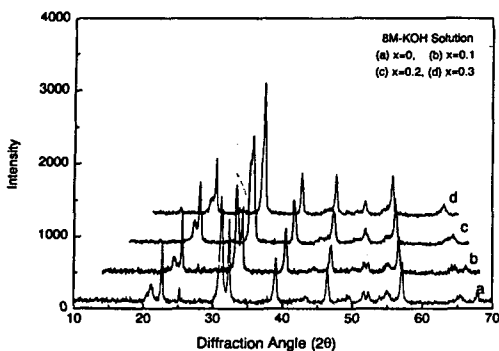


Fig. 1. XRD patterns of PLT ( $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ,  $x=0\sim 0.3$ ) powders synthesized hydrothermally in 8M-KOH solution at 250 °C for 12 hrs.

성에 관계없이 격자내에 치환되어 들어가는  $La_2O_3$ 의 양은 일정하고,  $x=0.2$  이상에서는 미반응물의  $La_2O_3$  및  $TiO_2$ 가 미량 존재하였다(Fig. 2). 이와 같이  $La_2O_3$ 의 고용한계가 수열용매의 농도에 의존하는 것은  $La_2O_3$ 의 용해도가 관련되고 있음을 의미한다. 즉, 4M-KOH 용액에서의  $La_2O_3$ 의 용해도는 PbO의 용해도에 비하여 작기 때문에 PbO와  $TiO_2$ 가 용해 석출과정을 거쳐 일부 용해된  $La_2O_3$ 와 함께 PLT고용체를 형성할 때 PLT 화합물 내에 들어가는  $La_2O_3$ 의 양에 한계가 존재하게 된다. 그러므로  $La_2O_3$ 의 첨가량을 그 이상으로 해 주어도 PLT화합물 내에는 일정량의  $La_2O_3$ 가 고용되며 여분의 첨가량은 PLT분말의 합성에 사용되지 못하고 미반응물로써 남게 된다는 것을 알 수 있다. 또한 분말중에는  $La_2O_3$ 의 미반응물에 상응하는  $TiO_2$ 의 미반응물이 공존하게 된다. 8M-KOH 용액중에서는  $La_2O_3$ 의 용해도가 PbO의 용해도와 큰 차이가 없기 때문에 용매중의  $La_2O_3$ 와 PbO의 농도에 따라 PLT의 고용체가 형성된 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 단일상의 PLT분말은  $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ,

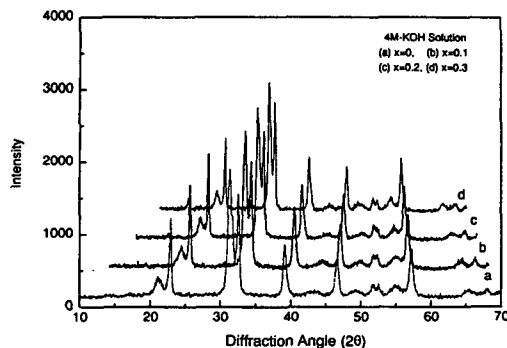


Fig. 2. XRD patterns of PLT ( $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ,  $x=0\sim 0.3$ ) powders synthesized hydrothermally in 4M-KOH solution at 250 °C for 12 hrs.

$x \leq 0.2$ 의 조성이었으며, 그리고 250°C의 8M-KOH 용액중에서 12시간의 수열적인 합성으로 얻을 수 있었다.

### 3.3. PLT( $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ , $x=0.2$ ) 분말의 특성

PLT분말에 있어서  $La_2O_3$ 의 치환량에 따른 격자상수의 변화를 조사한 결과, Fig. 3에서와 같이  $La_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 c축 방향으로의 격자상수 값이 크게 감소하고 있어서 tetragonality(c/a)가 감소하는 것을 나타내 주고 있다. 그러나 4M-KOH 이하의 낮은 농도에서  $x=0.2$  이상의 조성에서는 격자상수의 변화가 없었다. 따라서 PLT ( $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ,  $x=0.2$ )의 고용한계는 수열용매의 농도, 반응온도 등의 수열조건에 따라 변화될 수 있음을 알았다. 한편 상전이의 온도를 조사한 결과,  $PbTiO_3$ 는 약 470°C 부근이지만[16], PLT( $Pb_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ ,  $x=0.2$ )의 경우는 약 400°C 부근으로써 Curie 온도가 낮아진 것을 알았다. 이와 같은 경향은  $La_2O_3$ 를 첨가함에 따라 tetragonality(c/

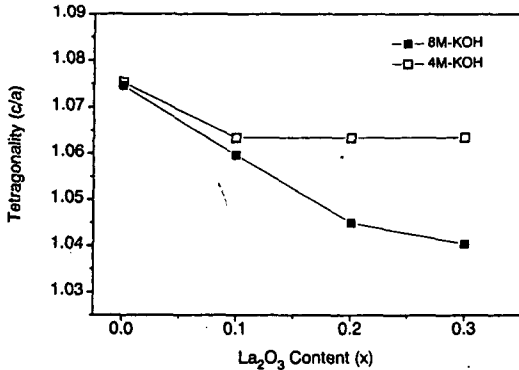


Fig. 3. Change of tetragonality(c/a) as a function of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conternts.

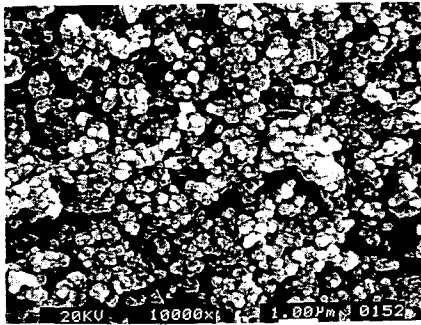


Fig. 4. SEM photograph of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.2) powders synthesized hydrothermally in 8M-KOH at 250°C for 12 hrs.

a)가 감소하기 때문에 상전이의 온도가 감소한다고 생각된다. Fig. 4에는 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> (x=0.2) 분말의 대표적인 주사전자현미경 (SEM) 사진을 나타내었다. 합성분말의 형태는 구상에 가깝고, 그 크기는 20~200 nm의 범위이지만 일반적으로 수열용매의 농도가 높을수록 입자의 크기는 미립화하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

수열합성장치를 자체 개발한 뒤 이 장치를

이용하여 PLT(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>, x=0.1~0.3)분말을 수열법으로 합성하였다. 시이소형의 수열합성장치는 수직형, 수평형 및 경사형을 기본으로 한 수열장치에 비교하여 보다 저온영역, 대량합성 등이 가능한 장점이 있었다.

PbO, TiO<sub>2</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발원료로 하여 단일상의 PLT분말을 합성하였다. 0.2<x<0.3 사이에 고용한계가 존재하였고, x≤0.2 일때 단일상의 PLT가 얻어졌다. 수열적으로 얻어진 PLT분말에 있어서 tetragonality(c/a)와 상전이 온도는 고용된 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량의 증가에 따라 감소하였으며, Pb<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub>(x=0.2)의 Curie 온도는 약 400°C 이었다. 한편 합성분말의 형태는 구상에 가깝고, 입자의 크기는 20~200 nm의 범위였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 '95 특정기초연구과제(95-0300-18-01-3)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] G. Shirane and S. Hoshino, J. Phys. Soc. Jpn. 6 (1951) 265.
- [ 2 ] E.C. Subbarao, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 119.
- [ 3 ] I. Ueda and S. Ikegami, J. Appl. Phys. Jpn. 7 (1968) 236.
- [ 4 ] S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, J. Acoust. Soc. Am. 50 (1971) 1060.
- [ 5 ] H. Banno and S. Saito, J. Appl. Phys. Jpn. 22 (1983) 67.

- [ 6 ] K. Keizer and A.J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol. (a)* 26 (1974) 561.
- [ 7 ] 合田廣治, 桑原誠, 日本セラミックス協會學術論文誌 98 (1990) 864.
- [ 8 ] J.B. Blum and S.R. Gurkovich, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 4479.
- [ 9 ] S.R. Gurkovich and J.B. Blum, *ferroelectrics* 62 (1985) 189.
- [10] Y. Hayashi and J.B. Blum, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2655.
- [11] C. Chen, D.F. Ryder and W.A. Spurgeon, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1495.
- [12] 神谷寛一, 本田英隆, 那須弘行, 日本セラミックス協會學術論文誌 98 (1997) 759.
- [13] A. Safari, Y.H. Lee, A. Halliyal and Newnham, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (1987) 668.
- [14] G.R. Fox, J.H. Adair and R.E. Newnham, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3634.
- [15] S. Kaneko and F. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1739.
- [16] 박선민, 이철태, 김판채, *공업화학* 6(6) (1995) 1101.
- [17] 최종건, 김판채, *특허출원 제97-10217호* (1997).
- [18] 김판채, *한국결정성장학회* 4(2) (1994) 139.