

용액연소합성방법에 의한 PZT 세라믹의 제조

이상진 · 윤준도 · 권혁보 · 전병세[†]

경남대학교 신소재공학부

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 12월 11일 승인)^{††}

Preparations of PZT Ceramic by Solution Combustion Synthesis

Sang Jin Lee, Jondo Yun, Hyok Bo Kwon and Byung Sei Jun[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted December 11, 2001)^{††}

초 록

본 연구에서는 전구체 용액의 산화환원 발열반응을 이용하여 다성분계 산화물을 제조할 수 있는 용액연소합성법을 이용하여 페로브스카이트 구조 PZT 세라믹스를 합성하고자 하였다. 산화제/환원제 전구체 혼합물의 열분석(DTA/TG) 결과 산화제와 환원제의 열분해 거동의 차이로 인해 214°C와 350°C에서 발열 피크가 나타났다. PZT 세라믹스 합성을 위한 승온 과정에서는 370°C에서 연소반응이 일어났으나, 페로브스카이트로의 상전이는 일어나지 않았다. 용액연소과정 중 산화제와 연료의 열분해 거동을 고려하여 600°C에서 제조한 생성물은 결정크기가 50 nm인 정방정의 단일상으로 이루어진 PZT 세라믹스이었다. 격자 상수를 측정된 결과 a는 3.997±0.001 Å이었으며, c는 4.147±0.001 Å으로 나타났다.

ABSTRACT

In this study, the solution combustion method was employed to synthesize perovskite PZT ceramics. Multicomponent oxides can be prepared by the solution combustion synthesis using redox exothermic reaction of precursor solutions. The results of DTA/TG showed exothermic peaks in 214°C and 350°C. Those were caused by the differences of the thermal decomposition behavior of oxidizer and fuel. The combustion reaction was completed at 370°C during heating procedure, but the product was not transformed into perovskite. The thermal decomposition behavior of both oxidizer and fuel were considered during solution combustion process at 600°C, which showed tetragonal single phase PZT ceramics with 50 nm crystalline size. The lattice constant a was 3.997±0.001 Å and the lattice constant c was 4.147±0.001 Å.

Key words : PZT ceramics, Multicomponent oxides, Solution combustion, Decomposition behavior, Perovskite

1. 서 론

PZT 세라믹스($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)는 정방정 페로브스카이트 구조인 $PbTiO_3$ 와 능면체 페로브스카이트 구조인 $PbZrO_3$ 의 완전 고용체로서 $x=0$ 에서 1¹⁾까지 전 영역에서 고용체를 형성하며, 우수한 압전성과 강유전성을 갖고 있는 복합산화물로서 강유전성 박막 및 압전체로의 응용에 사용되어 왔다.²⁾ 이와 같은 PZT 세라믹스는 Zr/Ti 이온의 조성비에 따라 정방정(tetragonal)상, 능면정(rhombohedral)상 그리고 pyrochlore상 등으로 존재³⁾하며, 정방정상과 능면정상의 상경계 조성(morphotropic phase boundary) 부근인 $x=0.52\sim 0.55$ 조성 범위에서 최대의 압전 특성과 유전 특성, 그리고 전기 기계 결합계수를 나타낸다.^{1,2)}

일반적으로 PZT 세라믹스를 제조하는 방법은 PbO , ZrO_2

그리고 TiO_2 의 산화물을 혼합하여 고상반응을 유도하는 방법이 널리 사용되고 있으나, 이 경우 반응과정에서 중간 상들인 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 생성^{2,4)}으로 인해 PZT 조성이 불균일하게 되고, 정방정상과 능면정상이 공존하게 되어 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 소성 과정에서의 높은 온도로 인해 PbO 가 증발⁵⁾하여 균일한 화학양론비를 유지할 수 없게 되므로 단일상의 페로브스카이트 구조 PZT를 제조하는 것이 어려운 실정이다.

따라서 균일한 조성을 가지는 PZT 세라믹스를 제조하기 위해 졸 겔 방법, 공침법 그리고 수열합성법 등의 화학적 합성 방법⁵⁻⁷⁾들이 개발되었으나, 이러한 방법 또한 Pb, Zr 그리고 Ti의 원료 물질들의 가수분해 속도차이와 침전 속도 차이, 그리고 하소과정에서의 열분해 속도 차이와 같은 문제로 인해 조성의 균일성을 제어하기가 어렵다. 또한 하소 과정에서 응집체의 형성으로 인하여 불균일한 2차 입자가 형성되어 소결성을 저하시킬 수 있다.

이와 같이 PZT 세라믹스를 포함하는 다성분계 복합산화

[†]Corresponding author : bsjun@kyungnam.ac.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

물의 경우 각각의 금속 이온들의 화학양론 조성비를 제어하기가 어려운 실정이다.

그러나 최근에는 세라믹 원료를 합성하기 위해 전구체 용액의 산화환원반응에 의한 자전발열화학반응을 이용하는 용액연소 합성(solution combustion synthesis) 방법이 연구되고 있는데, 이 방법의 장점은 비교적 저가의 전구체를 사용할 수 있고, 전구체 용액을 급속하게 가열함으로써 단일 산화물, 복합 산화물, 금속과 금속산화물의 복합체, 그리고 비산화물과 금속 산화물의 혼합물 등 다양한 범위의 조성을 가지는 균일한 입자들의 제조가 가능하다는 것이다. 특히 다 성분계 복합 산화물의 경우 정량화합물의 제조가 가능하다고 알려져 있다.⁸⁻¹³⁾

따라서 본 연구에서는 전구체 용액의 산화 환원에 의한 급속한 즉석 가열에 의해 복합산화물을 제조할 수 있는 용액연소합성법을 이용하여 단일상의 페로브스카이트 구조 PZT 세라믹스를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 PZT의 용액연소합성을 위한 산화제 전구체로서 금속 질산염인 질산 납($Pb(NO_3)_2$)과 지르코늄 질산염($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) 그리고 환원제(연료) 전구체로서 carbonylhydrazide(CH_6N_4O)를 사용하였으며, Ti^{4+} 성분으로 $TiCl_4$ 용액으로부터 티타늄 질산염($TiO(NO_3)_2$) 용액을 제조¹³⁾하여 전체 산화환원수의 비가 1:1⁸⁾이 되도록 비이커에서 혼합하여 증류수를 이용하여 용해시킨 후 hot plate를 이용해서 가열하여 반응을 유도하였다. 용액연소반응에서의 산화제/환원제 전구체 혼합물의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 시차열중량 분석기(DTA/TGA)를 이용하여 열분석을 행하였으며, 합성한 분말은 엑스선 회절분석기(XRD)로 상분석과 미세입도분석을 하였다. 그리고 실리콘 표준 분말(99.99%, SRM 640C, NIST, U.S.)을 사용하여 회절각을 보정한 후 생성물의 격자상수를 계산하였으며, 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조 분석을 행하였다. Fig. 1에 전체 실험 공정도를 나타내었다.

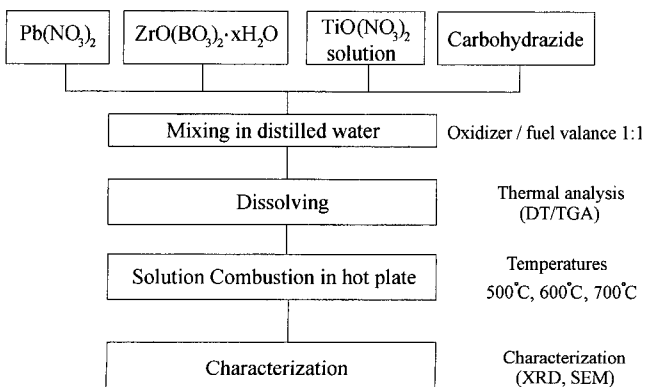


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

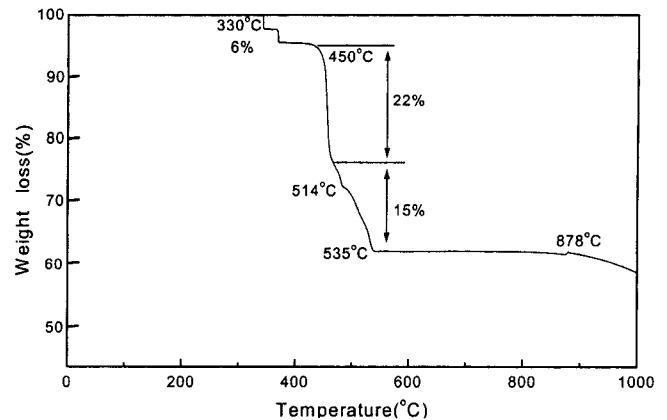


Fig. 2. DT/TGA curves of $Pb(NO_3)_2$ during heating.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체의 열분석

용액연소합성법은 산화제와 환원제로 사용한 전구체 혼합 용액의 산화환원 발열반응에 의한 연소반응을 이용하여 세라믹 원료를 합성하는 방법이다. 따라서 연소반응에 의한 PZT 세라믹스의 합성 과정에서 일어나는 전구체의 열분해 거동을 살펴보기 위하여 산화제로 사용한 질산 납($Pb(NO_3)_2$)과 지르코늄 질산염($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), 티타늄 질산염($TiO(NO_3)_2$) 용액, 그리고 환원제인 carbonylhydrazide 전구체 각각에 대하여 열분석을 하였으며, 이들 전구체를 산화환원수의 비가 1:1이 되도록 혼합한 후 열분석을 행하였다.

열분석 결과 질산 납의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 300°C까지 변화가 보이지 않고 있는데, 이와 같은 결과는 실제로 금속의 무수 질산염(anhydrous nitrates)의 경우에 결정성을 가지고 있으며, 용융온도 부근에서 분해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에서 사용한 질산 납의 경우 용융온도가 470°C이므로 DT/TGA 결과에서도 450°C와 550°C 사이에서 대부분의 분해가 일어난 것으로 생각된다. 그리고 550°C 이상에서 중량변화가 감지되지 않다가 약 880°C에서부터 3%의 중량감소를 보이고 있는데, 이것은 질산염이 분해되어 PbO 가 생성되고, 그리고 고온에서 PbO 형태의 증기압으로 증발하기 시작하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3의 지르코늄 질산염은 100°C 이하에서부터 부착수분의 분해로 생각되는 중량감소가 나타났으며, 400°C까지 전체 중량의 80% 정도 분해가 지속되다가 그 이후 1000°C까지 무게 감소는 나타나지 않았다. Ti^{4+} 이온의 원료로 사용하기 위해 $TiCl_4$ 로부터 제조한 $TiO(NO_3)_2$ 수용액은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 100°C 이하에서부터 분해가 시작되어 260°C까지 90%의 중량감소를 나타내고 있는데, 이와 같은 중량감소는 $TiO(NO_3)_2$ 수용액 중의 수분과 질산염 성분이 분해되어 증발하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러나

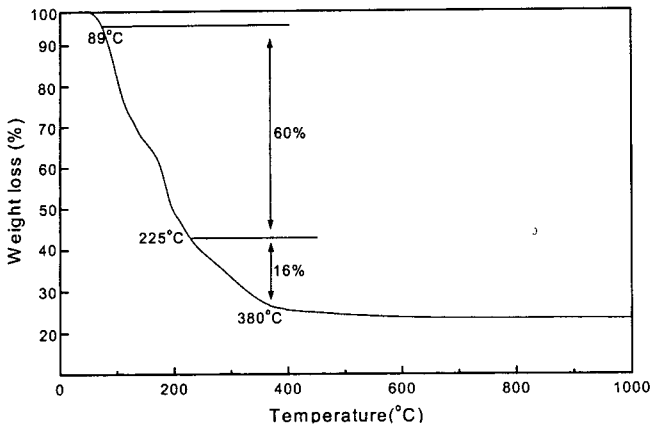


Fig. 3. DT/TGA curves of $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ during heating.

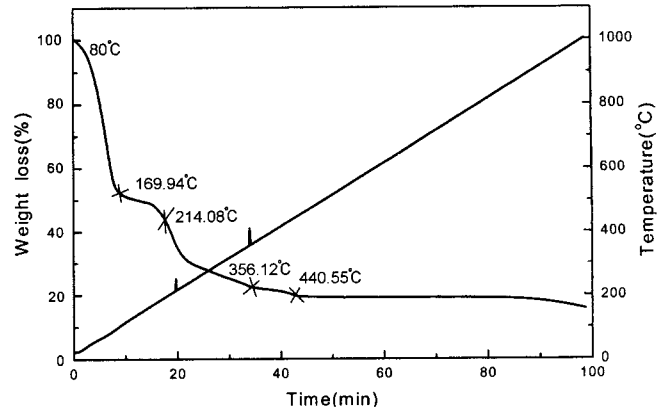


Fig. 6. DT/TGA curves of precursor mixture during heating.

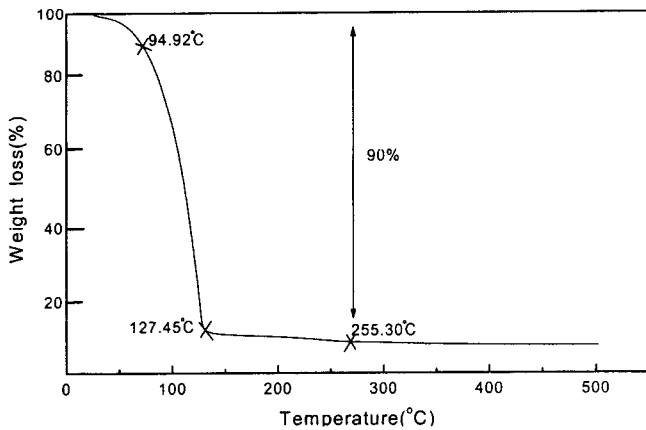


Fig. 4. DT/TGA curves of $TiO(NO_3)_2$ solution during heating.

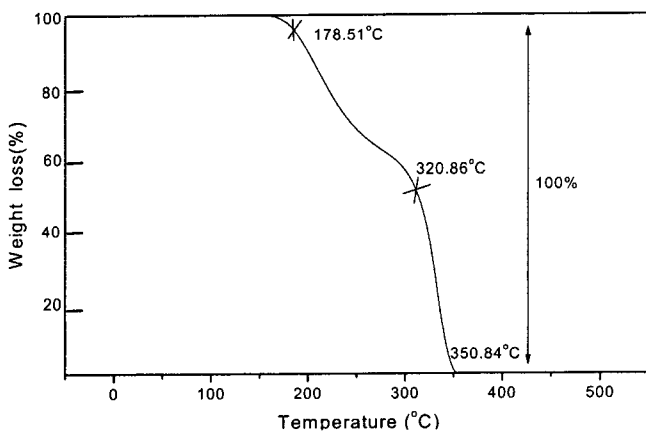


Fig. 5. DT/TGA curves of fuel(carbohydrazide) during heating.

Fig. 5의 환원제인 carbohydrazide의 열분해 결과에서는 $TiO(NO_3)_2$ 수용액의 열분해가 완료되는 온도보다 높은 178°C에서부터 분해가 시작되어 350°C까지 거의 100%의 중량감소를 나타내고 있다.

이상과 같은 산화제와 환원제의 열분해 거동에서 각각 분

해되는 온도가 다르기 때문에, 기체상의 분자나 기들의 산화 환원비가 일정하게 유지되지 못할 것으로 생각된다.

또한 용액연소반응 중에 수증기와 CO_2 기체가 발생하므로 연소반응 중 연료와 산화제로부터 발생된 각종 분자나 기와 같은 활성화된 중간 생성물들이 이미 생성된 H_2O 나 CO_2 와 같은 증기와 표면 반응을 하여 활성화된 분자나 기들이 소멸되고, 발열된 열이 열전도에 의해 방사되어 반응계 내부의 온도가 내려가 연소속도가 저하될 수 있다.^{11,12)}

산화제와 환원제 전구체를 혼합한 경우, Fig. 6에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 100°C 이하에서부터 중량감소가 지속적으로 일어났으며, 440°C 이후에서는 거의 일정하게 유지되었다. 이 결과에서 80°C와 170°C 사이에 약 50%의 중량감소를 보이고 있는데, 이것은 용매로 사용한 증류수와 금속 질산염 중의 수분이 분해되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 170°C와 215°C 사이에서 20%의 중량감소가 나타나고 있는데, 이것은 연료인 carbohydrazide의 분해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같이 열분해 반응이 지속되는 동안 214°C와 350°C에서 두 번에 걸쳐 발열피크가 나타났는데, 이것은 산화제 각각의 분해 온도가 다르기 때문에 연료로부터 분해되어 나오는 기체상들과 각각 다른 온도에서 반응하는 것으로 생각된다. 실제로 산화제와 환원제의 혼합 용액에서 나타나는 발열피크는 S. J. Lee 등의 연구^{11,12)}에 의하면 금속 질산염의 분해로 인해 H_2O , O_2 , N_2 , NO_2 , NO , N_2O , N_2O_4 , HO , H_2O_2 , 그리고 HNO_3 등의 가스가 발생하여, 연료인 carbohydrazide로부터 분해되어 나오는 N_2 , H_2O , CH_4 , H_3N , H_2 , CO , C_2H_6 , C_4H_8 , CH_4O , CHN , C_2H_4 , CH_2O , 그리고 CO_2 등의 가스 상의 분자나 기들이 서로 충돌하여 산화 환원 반응을 하기 때문인 것으로 생각된다. 발열피크가 작게 나타나고 있는 것은 전구체 원료들 각각의 열분해 이력이 서로 달라서 열분해되어 나오는 가스 상의 분자나 기들의 상당량이 외부로 빠져나가 반응에 참여하지 못하였기 때문으로 생각된다.

이와 같은 열분석 결과를 바탕으로 본 연구에서는 PZT 세라믹스를 합성하기 위하여 산화제/환원제 전구체를 Zr/Ti의 비가 52/48이 되도록 혼합하여 500 ml 비이커에서 연소반응 시켰으며, 연소반응 후 생성된 PZT 세라믹스의 결정상과 결정크기, 그리고 생성물의 구조를 살펴보았다.

3.2. PZT 세라믹스의 합성

산화제/환원제 전구체 혼합물을 가열하는 과정에서 열분해 이력의 차이를 최소화하기 위하여 비이커 뚜껑을 닫아서 온도별로 분해되어 나오는 분자나 기체가 비이커 내에 잔류하여 연소반응에 참여할 수 있도록 유도하였으며, 100°C/min의 속도로 승온시켰다.

승온 과정에서 100°C 부근에서부터 수증기가 생성되어 비이커 표면에 증착되었으며, 이것은 용매로 사용한 증류수와 금속 질산염의 수분이 증발하여 생성되는 것으로 생각된다. 그리고 온도 증가에 따라 점점 더 많은 기체상들이 생성되었으며, 용액이 끓어오르다가 200°C 이상에서는 용액의 표면에 거품이 생성되기 시작하였으며, 거품의 가장자리가 타들어가기 시작하였다. 그리고 온도가 370°C에 도달하자 연한 노란빛의 불꽃이 생성되었으며, 비이커 내부에 연기가 가득하였다. 이와 같은 반응은 수 초간 지속되었으나, 이 때의 연소반응은 매우 약하였으며 엑스선 회절 분석 결과 미반응한 $Pb(NO_3)_2$ 가 지배적으로 나타났다. 이와 같은 결과는 전구체의 열분석 결과에서 예상했던 것과 마찬가지로 질산납의 분해 온도인 470°C 보다 낮은 온도에서 반응이 개시되어 PZT로의 상전이에 필요한 에너지가 충분히 주어지지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 hot plate의 온도를 질산납의 분해 온도보다 높은 온도인 500°C, 600°C 그리고 700°C까지 미리 가열한 후 연소반응을 유도하였다.

500°C에서의 반응은 예비실험을 통해 승온 시키면서 반응을 유도한 경우에 비해 반응성은 좋은 것 같았으나 연소반응이 약하게 일어났다. 500°C에서 합성한 생성물의 경우 370°C에서의 반응과는 달리 미 반응한 $Pb(NO_3)_2$ 의 피크는 없었지만 결정상의 분석이 불가능하게 나타났는데, 이와 같은 결과는 페로브스카이트 구조로의 완전한 상전이가 일어나지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

600°C에서 반응을 유도한 경우에는 연소반응이 강렬하게 일어났으며, 그로 인해 생성물들의 일부가 분말 형태로 비산하였다. 이 때 전체 반응이 완결되기까지 소요된 시간은 약 2분이었으며, 생성물은 푸석푸석하여 손가락으로 비벼서 분말로 만들 수 있을 정도로 매우 약하였다. 그러나 700°C에서 반응시킨 경우 연소반응이 폭발적으로 일어나 비이커 내부에 soot 형상의 물질이 증착되었으며, 벌크 또는 분말 형태의 생성물은 얻을 수 없었다. 600°C에서 합성한 생성물을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Fig. 7에서와 같이 다공성의 벌크형태를 갖고 있는 것을 알 수 있다.

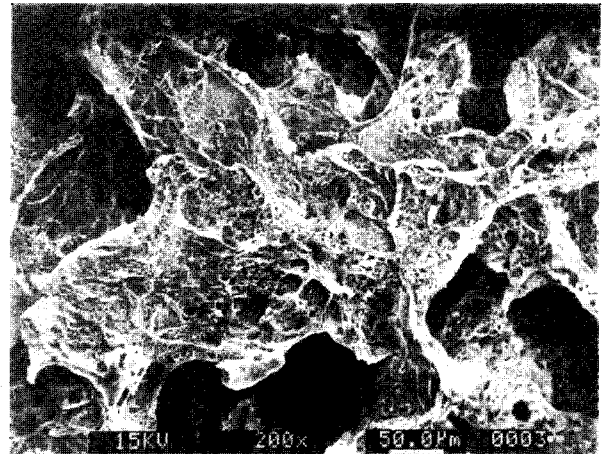


Fig. 7. SEM morphology of the synthesized product by solution combustion.

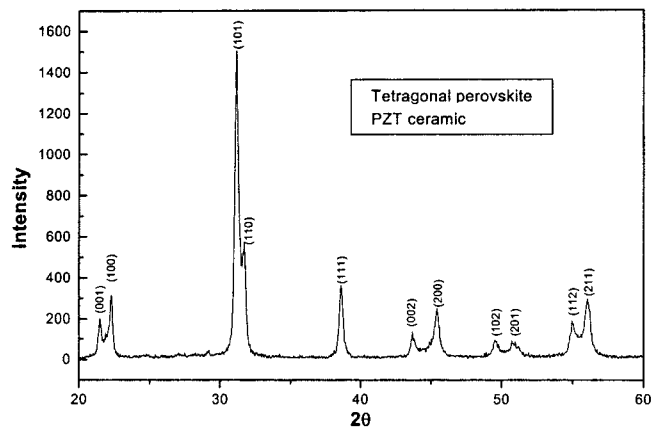


Fig. 8. XRD pattern of the synthesized product at 600°C.

PZT 세라믹스의 제조에 있어서 일반적인 고상법에서는 하소과정에서 $PbTiO_3$ 와 같은 중간상과 미반응의 PbO 가 존재하며, 입방정의 pyrochlore상과 정방정상, 그리고 능면체상이 공존하는 경우가 많다. 또한 1000°C 이상의 온도에서 장시간 소결하면 결정상은 단일구조를 갖게 되지만, 높은 소결 온도로 인해 PbO 의 증기압이 높아져 PZT 조성에 변화를 일으켜 균일한 조성을 유지하기 어렵다. 또한 졸겔법이나 공침법과 같은 습식 화학법의 경우에는 XRD 피크 상에서 정방정상의 (101)면과 (110)면이 겹쳐서 나타나거나, 능면정상이 공존하는 경우가 많이 나타난다.

그러나 본 연구에서 600°C로 합성한 생성물은 Fig. 8의 엑스선 회절분석 결과에서 보는 바와 같이 능면정상이나 pyrochlore 상은 생성되지 않고 정방정의 단일상만으로 이루어진 PZT 세라믹스로 나타났으며, 회절선 너비를 측정하여 입도를 계산한 결과 50 nm의 결정크기를 갖는 것으로 나타났다. 또한 실리콘 표준 분말을 사용하여 생성물의 회절각을 보정한 후 격자상수를 계산한 결과 a와 b는 $3.997 \pm$

0.001 Å이었으며, c 는 4.147 ± 0.001 Å으로 나타났다.

이와 같은 결과에서 알 수 있듯이 용액 연소합성 반응의 경우 산화제와 연료 전구체의 열분해 거동을 고려하여 연소 공정을 제어함으로써 낮은 반응온도에서 다성분계 복합산화물을 합성할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 산화제와 환원제 전구체 혼합물의 열분석(DTA/TG) 결과 214°C와 350°C에서 발열피크가 나타났는데, 이것은 산화제 전구체 각각의 열분해 이력이 서로 달라 연료로부터 분해되어 나오는 기체상과 충돌하여 서로 다른 온도에서 반응을 하기 때문인 것으로 생각된다.

2. PZT 세라믹스를 합성하기 위한 용액의 연소반응 결과 승온 과정 중 370°C에서 반응이 일어난 경우, 미반응의 $Pb(NO_3)_2$ 가 많이 존재하였다. 따라서 전구체의 열분해 이력의 차이를 최소화하기 위하여 미리 가열한 hot plate에서 반응시킨 경우에는 600°C에서 페로브스카이트 구조의 PZT 세라믹스를 얻을 수 있었다.

3. 600°C에서 반응시킨 생성물은 다공성의 벌크 형태이었으며 50 nm의 결정크기를 갖는 정방정 단일상의 페로브스카이트 PZT 세라믹스로 완전히 상전이한 것으로 나타났다. 또한 격자 상수를 측정한 결과 a 와 b 는 3.997 ± 0.001 Å이었으며, c 는 4.147 ± 0.001 Å으로 나타났다.

REFERENCES

1. U. Selvaraj, K. Brooks, A. V. Prasadarao, S. Komarneui, R. Roy and L. E. Cross, "Sol-gel Fabrication of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ Thin Films Using Lead Acetylacetonate as the Lead Source," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1441-1444 (1993).
2. E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazoli, R. S. Nasar and E. Longo, "Mechanism of Phase Formation in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1563-1568 (1996).
3. B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, New York, 1971.
4. S. S. Chandatrey, R. M. Fulrath and J. A. Pask, "Reaction Mechanism in the Formation of PZT Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(7), 422-425 (1981).
5. Y. P. Ahn, B. H. Kim and B. W. Lee, "Powder Preparation and Sintering Properties of PZT-ceramics by Coprecipitation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(1), 54-58 (1988).
6. Y. J. Oh and H. J. Jung, "Sol-gel Processing and Properties of PZT Powders and Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(12), 943-952 (1991).
7. J. H. Park, "Study on Phase Transition Characteristics of PZT According to Powder Processing and Mn Doping Effect," Thesis of Master, Seoul Univ., 1994.
8. J. J. Kingsley and K. C. Patil, "A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle Alpha Alumina and Related Oxide Materials," *Mater. Lett.*, **6**, 426-432 (1988).
9. J. J. Kingsley and L. R. Pederson, "Combustion Synthesis of Perovskite $LnCrO_3$ Powder Using Ammonium Dichromate," *Mater. Lett.*, **18**, 89-96 (1993).
10. Y. Zhang and G. C. Stangle, "Preparation of Fine Multicomponent Oxide Ceramic Powder by a Combustion Synthesis Process," *J. Mater. Res.*, **9**(8), 1997-2004 (1994).
11. S. J. Lee, J. Yun, H. B. Kwon, B. S. Jun and G. L. Messing, "Calculations of Equilibrium Species and Solution Combustion Process for Spray Combustion Synthesis(SCS)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(6), 545-550 (2001).
12. S. J. Lee, J. Yun, H. B. Kwon and B. S. Jun, "Preparations of Nano-scale Mullite Powder from Solution Combustion Synthesis," *J. Kor. Mater. Res.*, **11**(9), 797-801 (2001).
13. M. M. A. Sekar and K. C. Patil, "Combustion Synthesis and Properties of Fine-particle Dielectric Oxide Materials," *J. Mater. Chem.*, **2**(7), 739-743 (1992).