

초임계 유체법을 이용한 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말 제조

김태훈 · 김병규 · 최근목 · 홍석형 · 임대영[†]

배재대학교 재료공학과

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 4월 23일 승인)

Preparation of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Powders by Supercritical Fluid Method

Tae-Hoon Kim, Byoung-Kyu Kim, Keun-Mook Choi, Seok-Hyoung Hong and Dae-Young Lim[†]

Department of Materials Engineering, Paichai University, Dae-Jeon 302-735, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted April 23, 2002)

초 록

일반적으로 Pb-계 복합 perovskite형 산화물들은 그 제조과정에서 중간상으로 알려진 pyrochlore상을 통하여 최종적으로 합성된다. 본 연구에서는 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 를 대상으로 하여 고유전율, 고순도, 입자크기 및 저온 소결에 알맞은 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말을 초임계 유체의 장점과 autoclave 내의 분리 반응 실험으로 285°C, 7.2 MPa의 조건하에서 제조하였고, 제조되어진 분말들의 제반 특성들에 대하여 조사하였다.

ABSTRACT

In general, Pb-based complex perovskite powders have not been directly prepared because pyrochlore that is secondary phase appears. In this study, we tried to prepare $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ which was used to the electronic multicomponent by supercritical fluid method in order to fabricate very active powder not through pyrochlore.

Key words : $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, Supercritical fluid, Electronic multicomponent

1. 서 론

저온 소결과 유전성 향상이라는 두 가지 측면에서 적층형 세라믹콘덴서 재료로서 현재 연구가 활발히 진행되어 오고 있는 재료로는 복합 perovskite 산화물이 있다. 복합 perovskite 결정상을 가지는 산화물들은 이미 잘 알려진 $BaTiO_3$ 에 비하여 고유전율과 저온 소결의 특성을 가지므로 적층 콘덴서와 LC filter 재료 등으로 널리 사용되어지고 있다. 일반적으로 Pb-계 복합 perovskite 산화물들은 제조과정에서 산화물들로부터 직접 제조되지 못하고 중간상인 pyrochlore상과 같은 중간상이 형성된다. 또 이들 산화물들은 PbO의 휘발로 인하여 정밀한 상의 제어가 어렵고, 특히 pyrochlore상과 같은 중간상의 생성은 유전상수를 현저히 저하시키는 요인이 되어 제조에 어려움이 있다.¹⁾ 이와 같은 pyrochlore 상의 생성을 억제하기 위하여 columbite법,²⁾ sol-gel 법,³⁾ pechini process 응용법⁴⁾등과 같은 방법이 제안되었으나, 불순물의 혼입, 하소 공정 중

PbO의 휘발이 심하여 열처리 후 조성이 화학 양론적이지 못하고, 반응공정이 복잡하여 공정의 제어가 어렵다는 문제점이 있다.

초임계 유체는 액체상도 기체상도 아닌 단일의 유체상으로, 액체상의 반응성 및 기체상의 침투성, 낮은 점도, 용질의 높은 확산계수 등의 장점을 가지고 있으며, 이와 같은 반응속도가 빠른 초임계 유체의 특성을 이용하여 고순도, 초미립의 결정질 분말을 비교적 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

본 연구에서는 LC 공진 필터의 유전체 재료로서 900°C 부근에서 ferrite와 동시소결 가능한 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말을 초임계 유체를 이용하여 제조하였다.

2. 실험방법

초임계 유체법을 이용한 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 분말을 제조하기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

출발물질로 사용된 Lead acetate tri-hydrate $[(OCH_3O)_2Pb \cdot 3H_2O]$, iron acetyl-acetonate $[(CH_3COCH=COCH_3)_3Fe]$, nio-bium ethoxide $[(OC_2H_5)_5Nb]$ 를 사용하였으며, 각각의 출발원료를 공동 용매로써 사용된 2-methoxyethanol과

[†]Corresponding author : Dae-Young Lim

E-mail : dylim@mail.pcu.ac.kr

Tel : +82-42-520-5392 Fax : +82-42-520-5390

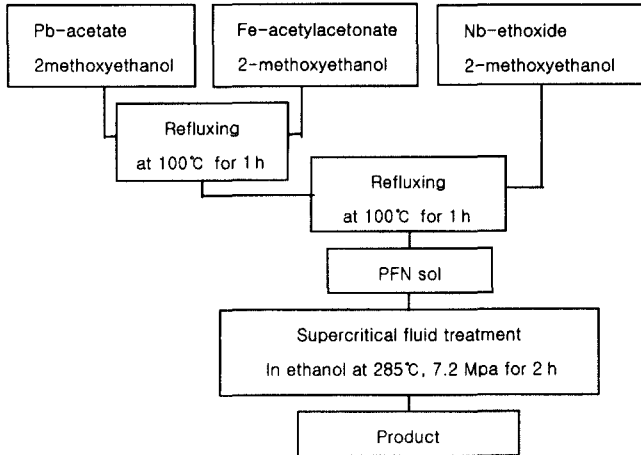


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powder by supercritical fluid.

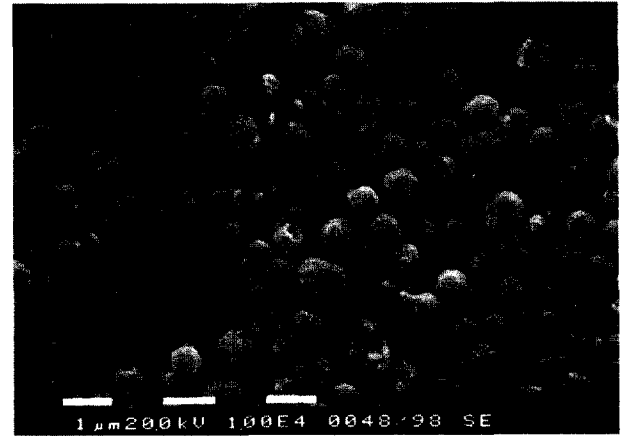


Fig. 2. SEM micrographs of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders which were obtained in ethanol supercritical fluid at 285°C, 7.2 Mpa for 2 h.

0.1 mol/l의 비가 되도록 칭량하여 2구의 둥근 플라스크에 배치한 후, magnetic stirrer가 장착된 hot plate를 이용하여 안정한 sol이 형성될 때까지 1시간 동안 교반하여 분산된 sol을 얻었다.

이와 같이 얻어진 sol 용액을 autoclave를 이용하여 초임계 유체 용매인 에탄올 150 cc와 혼합하여 283°C, 7.2 MPa의 조건에서 2시간 유지시켜 분말을 제조하였다. 본 연구에 사용된 autoclave는 800 cc의 반응기를 갖는 Parr사의 Parr 4842로서 물의 초임계 온도인 400°C, 300기압에서 사용할 수 있도록 stainless로 제작되었다.

제조된 분말의 물리·화학적 특성을 분석하기 위해서 다음과 같은 측정장비를 사용하였다. 제조된 분말의 결정상 생성을 X-Ray Diffractometer(XRD: Shimadzu-XD-D1W, Target: Cu)에 의해 분석하였다. 이때 측정 조건은 전압 30 mV, 전류 30 mA, 2°/min의 scanning 속도로 측정하였다. 제조된 입자의 형태와 크기는 Scanning Electron Microscope(SEM: Topcon-ABT-32)에 의해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 초임계 처리하여 얻은 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말의 형태이다. 초임계 처리하여 얻은 분말은 0.7–1 μm 정도의 크기를 갖는 구형으로 단분산 되어진 결정질의 pyrochlore상이었다.

Fig. 3은 초임계 처리하여 얻은 분말과 이 분말을 500°C, 700°C, 850°C에서 열처리하여 얻은 분말의 XRD 분석 결과이다. 850°C까지 pyrochlore상은 비교적 안정하게 잘 발달되어지는 반면 비교적 저온인 700°C에서 perovskite상과 columbite상이 생성되어지고 상대적으로 pyrochlore상이 거의 지배적인 것을 알 수 있다.

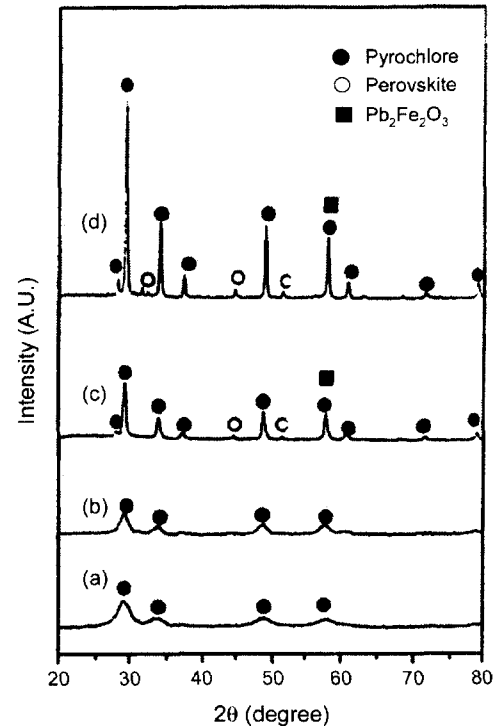


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders which were obtained in ethanol supercritical fluid at 285°C, 7.2 Mpa for 2 h at the various heat treatment for 2 h with 5°C/min; (a) raw powders, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 850°C.

이것은 저온에서부터 안정한 상으로 발달되어진 pyrochlore상에 의하여 perovskite상과 columbite상의 생성이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다.

Shen-Li Fu와 Gung-Fu Chen 등의 연구^{5,6)}에서 perovskite상의 핵생성 및 성장은 columbite상의 생성에 의해 가속되어지므로 안정한 perovskite상을 생성시키기 위해서는

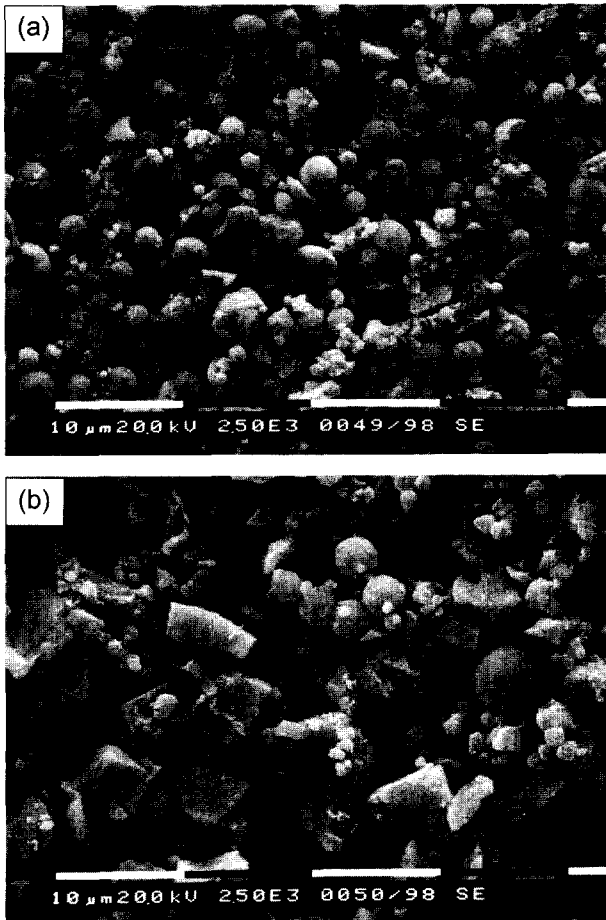


Fig. 4. SEM micrographs of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders which were obtained in ethanol supercritical fluid at 285°C , 7.2 Mpa for 2 h with separation experiment in autoclave; (a) in, (b) out.

저온에서 안정한 columbite상을 생성시켜야 할 것으로 사료되어, 출발 원료 중 반응물인 $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ 와 Nb_2O_5 를 각각 분리하여 초임계 처리실험을 실시하였다.

Autoclave의 반응용기내에 별도의 100 ml 비이커를 장치하여 각각의 lead-iron sol과 niobium sol을 앞의 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{-Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말합성과 동일한 방법으로 제조하여 비이커 내부에 lead-iron sol을 넣고, 에탄올 150 ml와 niobium sol 용액을 혼합하여 비이커 외부의 반응용기에 넣어 앞의 실험과 동일한 조건에서 초임계 처리를 하였다.

Figs. 4, 5는 출발물질의 분리실험에 의하여 얻은 분말의 형태와 XRD 분석 결과이다. 초임계 유체를 이용하여 비이커 안에서 얻어진 분말은 $0.7\text{-}1\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 결정질 perovskite상이었으며, 비이커 외부에서 얻어진 분말은 $5\ \mu\text{m}$ 내외의 각형의 분말과 크기가 $0.7\text{-}1\ \mu\text{m}$ 정도의 구형의 비정질 Nb_2O_5 분말이었다. 이것은 비이커 외부의 niobium sol 용액이 증발하여 비이커 내부의 lead-iron sol 용액과 반응하여 생성되어진 것으로 사료되어진다.

한국세라믹학회지

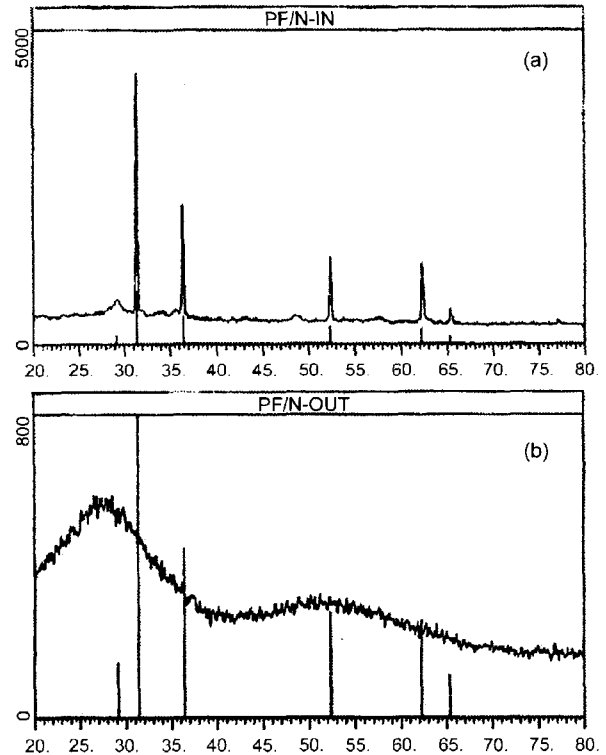


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ powders which were obtained in ethanol supercritical fluid at 285°C , 7.2 Mpa for 2 h with $5^\circ\text{C}/\text{min}$ with separation experiment in autoclave; (a) in, (b) out.

4. 결 론

1. 초임계 유체를 이용한 강유전체 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{-Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 분말합성 연구에서 삼성분 조성을 함께 초임계 처리하여 얻어진 $0.7\text{-}1\ \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 응집된 구형의 형태였으며 결정질 pyrochlore상인 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 이었다. 이 결정질 분말은 열처리 후 perovskite상이 생성되었으나, pyrochlore상이 존재하였다.

2. Pyrochlore상의 생성을 방지하기 위한 autoclave 내의 분리실험에서 반응성이 강한 Nb_2O_5 가 증발하여 lead-iron sol이 배치된 비이커 안에서 반응하여 결정질의 perovskite상의 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 가 얻어졌으며, 비이커 밖에는 비정질의 Nb_2O_5 가 얻어졌다.

3. 초임계 유체를 이용하여 반응 용기 내에서 반응물질을 분리하여 반응시키면 반응 후 생성물의 분리가 가능하며, pyrochlore상과 같은 원하지 않는 중간상의 생성을 효과적으로 조절할 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단의 지원(2000-301-01-2)에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

1. W. R. Buessem and T. I. Prokopowicz, "Electrode and Materials Problems in Ceramic Capacitors," *Ferroelectrics*, **10** 225-30 (1976).
2. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham and J. V. Biggers, "Dielectric and Ferroelectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 - PbTiO_3 System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** 119-24 (1987).
3. H. M. Quek and M. F. Yan, "Sol-gel Preparation and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate Thin Films," *Ferroelectrics*, **74** 95-108 (1987).
4. H. U. Anderson, M. J. Pennel and J. P. Guha, "Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powder," *Ceramic Powder Science, The American Ceramic Society Inc.*, 91-8 (1987).
5. M. Lejeune and J. P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead-magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** 679-82 (1985).
6. P. Roves, "Fabrication and Characterisation of Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate," *Ferroelectrics*, **65** 67-77 (1985).