

Effect of Mineralizer Concentration and Starting Materials on the Characteristics of PZT Powders by Hydrothermal Process

Beom Seok Yang,[†] Ki Seok Yun,* Young Chul Park,** and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

**Sierra Industry Co. LTD., Seoul 135-729, Korea

(Received September 26, 2005; Accepted October 31, 2005)

수열합성법으로 제조된 PZT 분말의 특성에 미치는 광화제 농도와 출발물질의 영향

양범석[†] · 윤기석* · 박영철** · 원창환

충남대학교 급속응고신소재연구소

*한국에너지기술연구원

**㈜씨에라 인더스트리

(2005년 9월 26일 접수; 2005년 10월 31일 승인)

ABSTRACT

The effect of reaction parameters in the characteristic of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powders by hydrothermal process was investigated in this study. In the preparation of PZT, the types of starting material and concentration of mineralizer on phase fraction and morphology was investigated respectively. Regardless the types of Pb precursor, PZT was able to synthesize ranging from 7 to 20 on KOH concentration and from 13.01 to 13.55 on pH of solution. The particle size of the PZT powders can be controlled by the mineralizer concentration and various types of precursor.

Key words: Hydrothermal process, Particle size, Mineralizer, Phase fraction

1. 서 론

높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기기계 적에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 현 산업계에서 매우 큰 관심을 받고 있다. 또한 압전변압기, 초음파 모터, 압전 액추에이터 등과 같은 고효율 압전 디바이스 분야로의 응용에 관한 연구가 점점 증가되는 경향이 있으며, 이에 부응할 압전 세라믹스에 관한 연구도 계속 이루어지고 있다.

대표적인 압전세라믹스인 PZT계 세라믹스의 전기적 성질은 출발물질의 특성 및 제조조건에 많은 영향을 받으며, 조성의 변화에 의하여 물성이 크게 변한다. 특히 Zr:Ti = 52:48 성분인 위치를 경계로 하여 Tetragonal phase와 Rhombohedral phase로 나뉘지는 Morphotropic Phase Boundary(MPB)에서 예외적으로 높은 압전효과를 나타낸다고 알려져 있다.^{1,2)} Isupov³⁾는 그 원인을 MPB영역에서

는 single phase의 경우보다 polarization 과정 중에 domain의 orientation이 더 크게 일어나기 때문이라고 하였으며, 이 상경계 조성을 중심으로 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁴⁾

일반적으로 PZT를 제조하는 방법은 산화물을 혼합하여 고온에서 고상반응을 유도하는 방법⁵⁾이 널리 사용되고 있으나, 이 경우 반응과정에서 중간상들인 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 가 생성될 수 있으며 이로 인해 PZT조성이 불균일하게 되고 전기적 특성에 영향을 미치게 된다.⁶⁾ 이러한 일반적인 고상반응법으로 PZT를 제조할 경우의 상공존의 이유를 Kakegawa 등⁷⁾은 피치 못하는 화학조성의 불균일성 때문이라고 하였으며, 그 외에도 열역학적 안정성,⁸⁾ 내부응력⁹⁾ 등 여러 가지 이론들이 제시되고 있다. 하지만 습식법의 경우 화학조성의 균일성이 높아져서 상공존구역이 상당히 좁은 영역에 존재한다고 알려져 있으나¹⁰⁾ 구체적인 연구결과를 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 수열합성법을 통하여 상경계 조성인 Zr:Ti = 52:48의 조성으로 PZT를 제조함에 있어 출발물질에 따른 제조조건 및 입자 제어 등에 대한 경향성을 고찰하고 이때의 상분율 및 격자상수를 조사하여 습식법으로 제조된 PZT의 특성을 고찰하고자 한다.

[†]Corresponding author : Beom Seok Yang

E-mail : ybsoonb@yahoo.co.kr

Tel : +82-42-821-6591 Fax : +82-42-822-9401

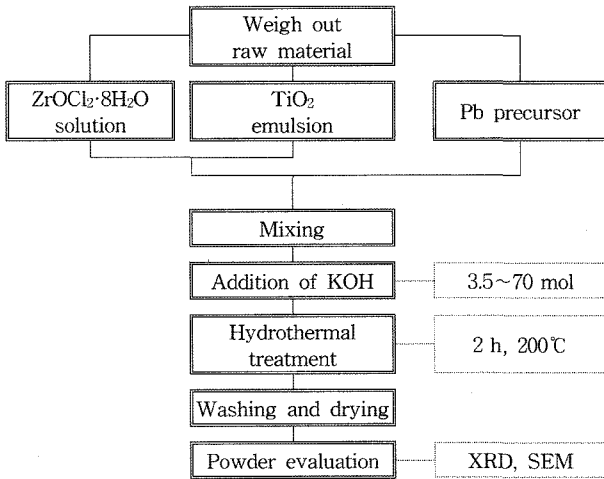


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

2. 실험 방법

출발물질은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 , 그리고 Pb원으로 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$ 를 사용하였다. TiO_2 는 입자크기 30~50 nm의 anatase형 분말을 DEGUSSA에서 구입하여 사용하였으며, 광화제(mineralizer)는 KOH를 사용하였다.

Fig. 1에 PZT 분말의 제조공정도를 나타내었다. 우선 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 그리고 각각의 Pb 출발물질들을 미리 계산된 결과에 따라 칭량한 후 증류수에 넣고 1시간 이상 격렬하게 교반하여 각각의 수용액 및 혼탁액을 제조하였다. 제조된 TiO_2 의 혼탁액과 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 수용액을 먼저 혼합하여 혼합용액을 제조하고 Pb출발물질 수용액에 서서히 적하하여 최종 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 teflon beaker에 옮겨 담은 후 KOH를 실험 목적에 맞게 첨가하였으며, 이때 급격한 pH 변화를 방지하기 위하여 수용액 상태로 서서히 적하하였다.¹¹⁾ 광화제 투입이 완료된 혼합수용액을 수열합성반응기에 장입하고 200°C에서 2시간동안 반응을 진행시켰다. 이때 부식에 의한 불순물 혼입을 방지하기 위하여 수열합성반응기의 내부 vessel은 teflon 재질을 사용하였고, impeller는 nickel 재질을 채용하였다. 본 실험에서 사용된 수열합성반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

반응 완료 후 vessel 내부의 온도가 80°C 이하로 떨어져 내부압력이 상압상태가 되었을 때 반응물을 수거하였으며 pH가 7.5 이하의 범위가 될 때까지 수세를 실시하고 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 최종 분말을 얻었다.

실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, JSM-5410)을 사용하였다.

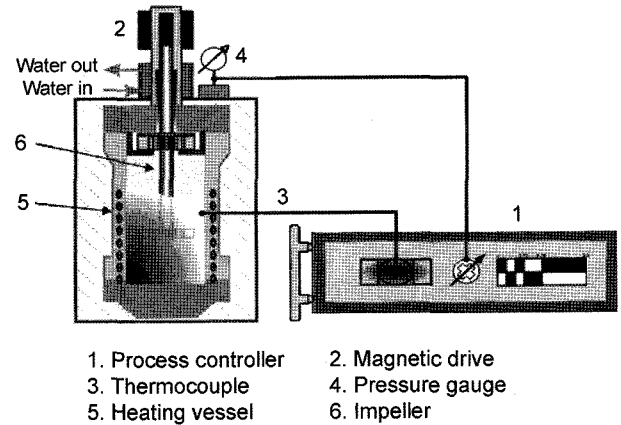


Fig. 2. Schematic diagram of hydrothermal reactor.

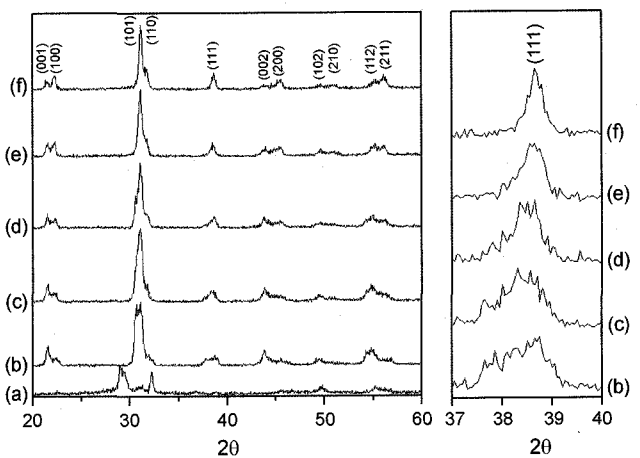


Fig. 3. XRD patterns of PZT powders synthesized by $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ as a starting material with various KOH mol ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, (d) 20 mol, (e) 35 mol, and (f) 50 mol.

3. 결과 및 고찰

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 와 함께 KOH를 광화제로 사용하여 실험한 결과 Pb의 출발물질의 형태에 따라 반응여액의 pH 및 제조된 입자크기가 미세한 차이가 있었으며 이를 Pb 성분의 출발물질에 따라 요약하면 다음과 같다. Fig. 3에 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, TiO_2 를 출발물질로 사용하고 광화제인 KOH의 몰비를 3.5~50몰까지 변화시키면서 합성한 PZT 분말의 XRD patterns을 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 3.5몰의 광화제 농도에서는 PZT의 합성이 불가능 하였고 7몰에서 20몰까지의 범위에서는 전형적인 perovskite형 PZT의 제조가 가능하였다. 그러나 광화제가 35몰 이상일 경우 (111)면의 peak가 서서히 오른쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 이전의 연구결과¹²⁾에서 나타내었듯이 KOH에서 유리된 K^+ 이온이 PZT격자 내로 혼입되어 격자의 distortion이 발생했기

때문으로 사료된다. 따라서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 및 TiO_2 와 함께 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 를 출발물질로 사용하고 $200^\circ C$ 에서 2시간 동안 수열합성반응을 진행할 경우 단일상의 PZT를 합성할 수 있는 KOH의 농도범위는 7~35몰이었으며, 이때의 pH는 13.01~13.91이었다.

Fig. 4에 KOH 몰비 변화에 따라 합성된 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 3.5몰의 광화제 농도에서는 PZT의 합성이 불가능하였으며, 입자형태도 부정형이었다. 그러나 7몰에서부터 35몰까지는 cubic 형태의 입자형태를 보이고 있으며 전체적으로 고르게 분산된 것을 알 수 있다. 입자의 크기는 7몰일 경우 평균 $1 \mu m$ 에서 14몰일 경우 $4 \mu m$

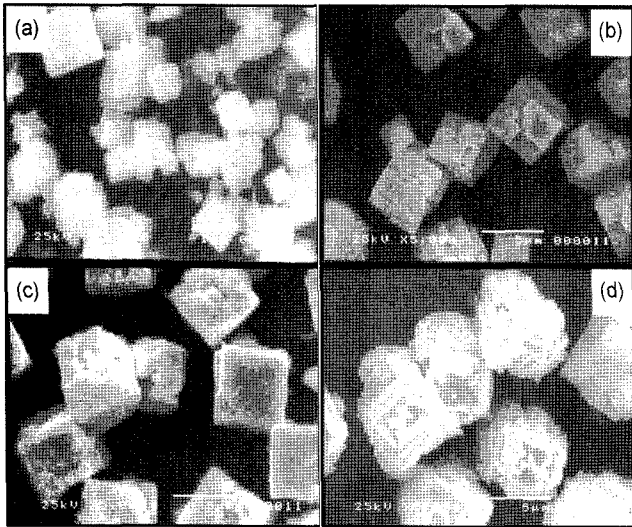


Fig. 4. SEM photographs of PZT powders with KOH mole ratio; (a) 7 mol, (b) 14 mol, (c) 35 mol, and (d) 50 mol.

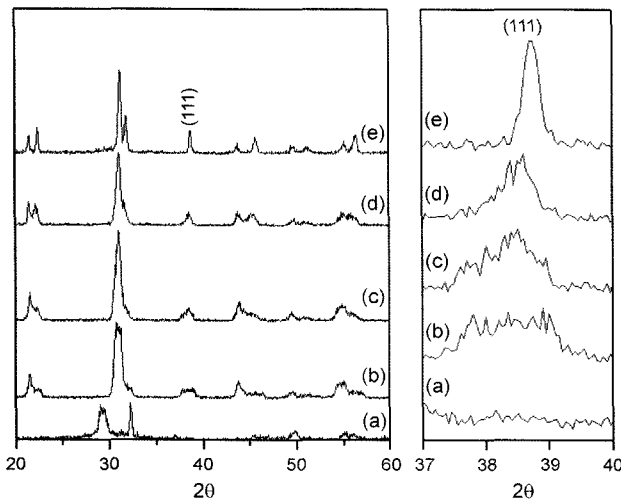


Fig. 5. XRD patterns of PZT powders synthesized by $Pb(NO_3)_2$ as a starting material with various KOH mol ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, (d) 30 mol, and (e) 35 mol.

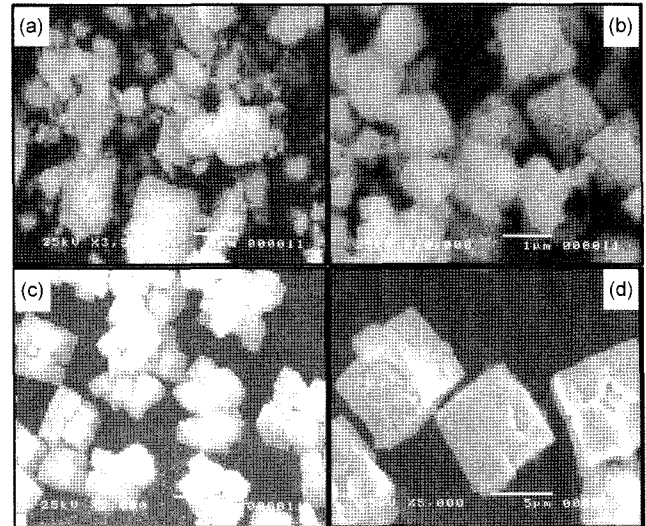


Fig. 6. SEM photographs of PZT powders synthesized by $Pb(NO_3)_2$ as a starting material with various KOH mol ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, and (d) 30 mol.

그리고 30몰일 경우 약 $4.5 \mu m$ 로 광화제의 농도가 증가할수록 입자크기가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 광화제가 50몰 이상일 경우 입자형태가 구형에 가까운 형태를 보였다.

Fig. 5는 $Pb(NO_3)_2$ 를 사용하여 광화제의 농도를 변화시키면서 합성한 PZT 분말의 XRD patterns이다. 광화제의 농도가 3.5몰일 경우 pH는 11.83으로 12이하였으며 PZT 합성이 불가능하였다. 그리고 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 의 경우와 같이 광화제의 농도가 35몰까지 증가하여 pH가 13.87에 이르면 K^+ 의 도핑에 기인한 peak의 shift 현상이 나타난다. 따라서 안정하게 PZT를 제조할 수 있는 광화제 몰비범위는 7몰에서부터 30몰 미만의 범위이었으며 이때의 pH 범위는 12.91~13.69이었다. Fig. 6은 KOH 농도 변화에 따라 제조된 분말의 SEM 사진이다. 입자의 크기는 광화제 농도가 7몰일 경우 $0.9 \mu m$ 에서 광화제의 몰비가 증가할수록 $4 \mu m$, $5 \mu m$, $7.5 \mu m$ 로 단계적으로 커지는 경향을 보였다.

Fig. 7은 $Pb(OH)_2$ 를 Pb의 출발물질로 사용하여 광화제의 농도를 변화시켜 가면서 합성한 PZT 분말의 XRD patterns이다. 앞서의 두 출발물질과 다른 점은 3.5몰의 광화제 농도에서도 PZT를 합성할 수 있다는 것인데 그 이유는 pH의 차이 때문인 것으로 사료된다. 즉, 같은 광화제 몰 농도라 하더라도 pH가 12.5일 경우는 PZT의 합성이 가능하고 11.86으로 12보다 낮을 경우는 PZT를 합성할 수 없었다. 하지만 광화제의 몰비가 30몰로 높아지면 앞서의 두 출발물질들과 동일하게 peak의 이동 현상이 나타났다. 따라서 $Pb(OH)_2$ 의 경우 PZT를 제조할 수 있는 광화제의 몰비 범위는 3.5~20몰이고 이때의 pH는 12.5~13.55이었다.

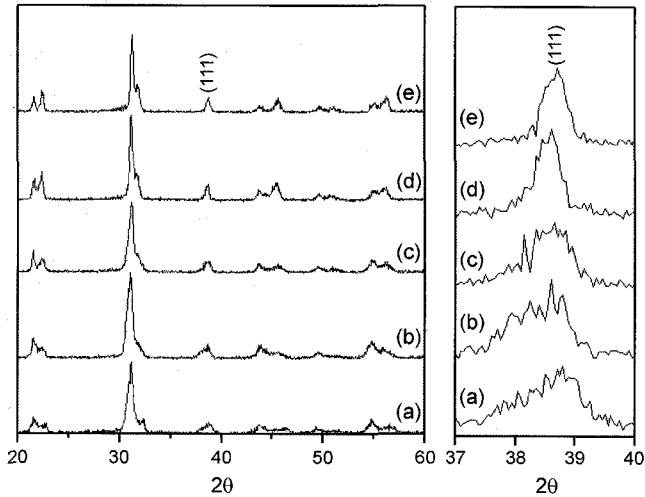


Fig. 7. XRD patterns of PZT powders synthesized by $Pb(OH)_2$ as a starting material with various KOH mol ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, (d) 20 mol, and (e) 30 mol.

Fig. 8은 $Pb(OH)_2$ 를 Pb 출발물질로 사용한 경우, 광화제의 농도 변화에 따라 합성된 분말의 SEM 사진이다. 입자의 크기는 광화제 몰비가 3.5몰일 경우 $0.45 \mu m$ 서 몰비 7몰일 경우 $1.75 \mu m$, 30몰일 경우 $4.75 \mu m$ 로 단계적으로 커지는 경향을 보였으며, 이것은 본 연구에서 사용한 Pb의 출발물질에서 모두 동일하게 나타나는 경향이였다.

Pb의 출발물질과 광화제의 농도에 따른 실험결과를 종합해 볼 때 수열합성법에 의한 PZT의 단일상 제조 여부에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 광화제의 농도 즉, pH

이였으며, 이때 출발물질의 종류에 관계없이 공통적으로 안정한 PZT를 제조할 수 있는 조건은 KOH 7~20몰의 범위이고 pH는 13.01~13.55이였다. 또한 광화제 농도의 증가에 따라 제조된 PZT powder의 입자크기는 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 본 실험에 의해 제조된 가장 작은 입자크기는 $0.45 \mu m$, 가장 큰 입자크기는 $7.5 \mu m$ 이였으며, 광화제의 몰비 및 출발물질의 종류를 달리함으로써 입자크기의 제어가 가능하였다. Fig. 9에 광화제 농도 및 Pb 출발물질의 종류에 따른 입자크기를 그래프로 나타내었다.

한편 본 실험에서 지금까지 제조된 PZT 분말들은 정방정상과 능면정상이 공존할 것으로 예상되므로 이를 XRD

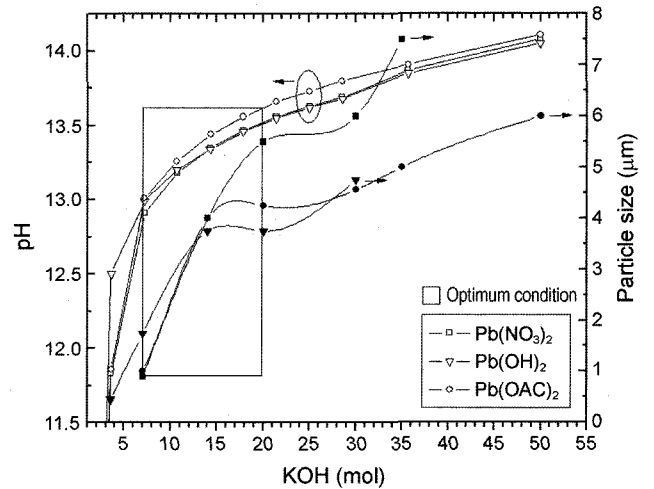


Fig. 9. Particle size of PZT powders as a function of starting materials and mol ratio of mineralizer.

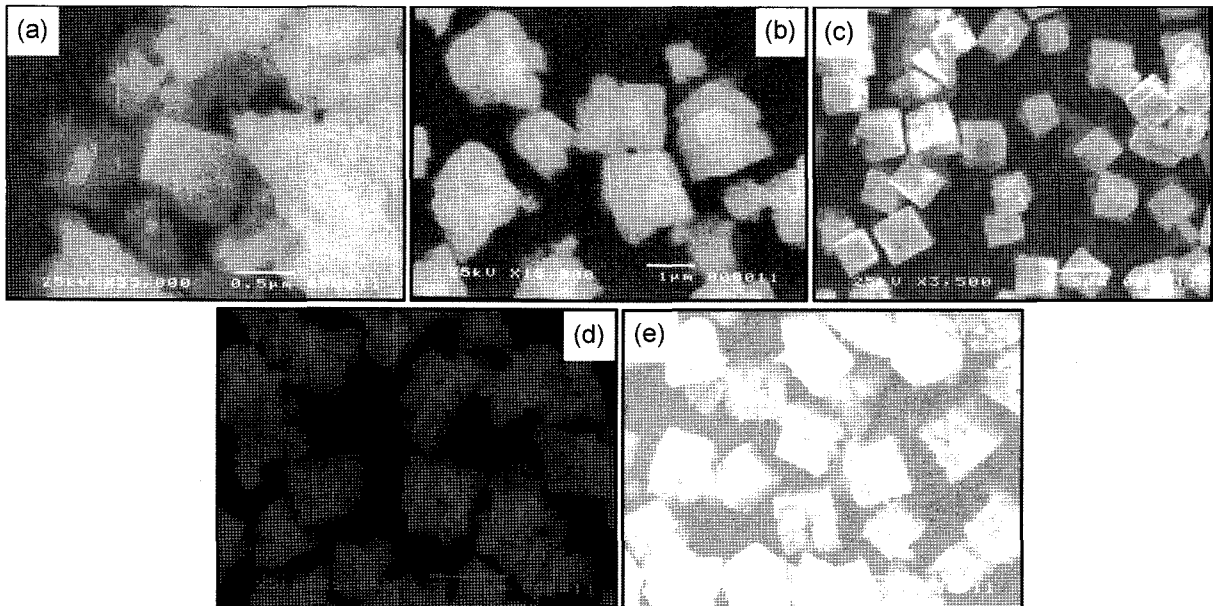


Fig. 8. SEM photographs of PZT powders synthesized by $Pb(OH)_2$ as a starting material with various KOH mol ratio; (a) 3.5 mol, (b) 7 mol, (c) 14 mol, (d) 20 mol, and (e) 30 mol.

분석을 통하여 확인하고 격자상수를 계산하여 광화제의 영향을 세부적으로 살펴보고자 한다. 다른 연구자들의 연구결과에 따르면 PZT의 정방정상과 능면정상이 공존하는 영역은 2~3 mol%에서 15 mol%에 이르기까지 연구결과가 다양하다.¹⁰⁾ 이는 이들의 실험에서 제조된 PZT 출발원료의 순도 및 열처리 조건이나 제조방법 등이 서로 상이하여 이에 따른 조성의 균일성이 각기 다르기 때문이다.

제조된 PZT 분말의 상분율을 구하기 위해 Pb의 출발물질에 따라 7몰의 동일한 광화제 농도로 각각 제조된 분말을 900°C로 2시간 하소한 후 XRD 분석결과를 Fig. 10에 나타내었고 이때의 상분율을 Table 1에 나타내었다. 이때 상분율의 계산은 아래 식을 적용하였으며,¹³⁾ 이때 $I_{r(200)}$, $I_{t(200)}$, $I_{t(002)}$ 는 각각의 peak 강도(intensity)이다.

$$X_r = \frac{I_{r(200)}}{I_{t(200)} + I_{r(200)} + I_{t(200)}} \quad (1)$$

$$X_t = 1 - X_r \quad (2)$$

여기서, X_r : mol fraction of rhombohedral phase
 X_t : mol fraction of tetragonal phase

Table 1. Mol Fraction of PZT Powders Synthesized by various Precursor After Calcination at 900°C

Precursor	Rhombohedral phase (%)	Tetragonal phase (%)	pH of reactants
Pb(NO ₃) ₂	48.94	51.06	12.91
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	52.54	47.46	13.01
Pb(OH) ₂	23.91	76.91	12.99

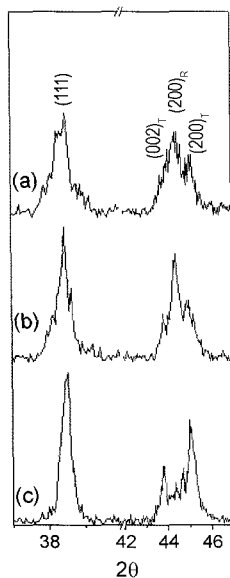


Fig. 10. XRD patterns of PZT powders synthesized by given precursor with 7 mol of KOH after calcination at 900°C; (a) Pb(NO₃)₂, (b) Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, and (c) Pb(OH)₂.

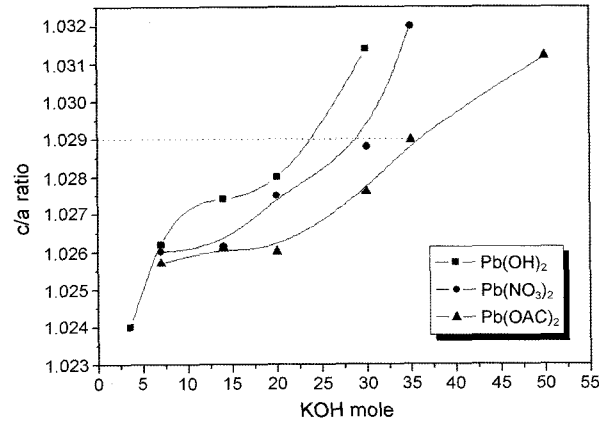


Fig. 11. c/a ratio as a function of KOH mol.

Table 1과 Fig. 10에서 보이는 것처럼 Pb의 출발물질에 관계없이 모두 정방정상과 능면정상이 공존하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 습식법에서는 화학조성의 균일성(chemical homogeneity)이 높아져서 상공존 구역이 1 mol% 정도로 고상반응법의 10~15 mol% 보다 상당히 좁은 영역에서 존재한다는 연구결과¹⁰⁾와 연관 지어 볼 때, 본 실험에서 제조된 PZT 분말은 출발물질의 종류에 관계없이 목적했던 Zr/Ti = 52/48의 조성으로 제조되었음을 간접적으로 보여주는 결과라고 사료된다.

Fig. 11에 KOH의 농도에 따라 각각 다른 Pb 출발물질로 제조된 분말의 격자상수를 계산하여 그래프로 나타내었다. 광화제의 농도가 늘어날수록 제조된 분말의 tetragonality, 즉 (002)_t면인 c축과 (200)_t면인 a축의 비율인 c/a가 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 K이 도핑 되지 않은 분말들과 도핑 된 분말들의 경계선이 1.029의 c/a값을 기준으로 결정되고 있는데 이 결과는 1.029를 기준으로 K의 PZT 내 도핑 여부를 판단할 수 있음을 나타낸다. 1.029 이하에서의 광화제 농도 증가에 따른 tetragonality의 증가는 분말 표면에 존재하는 OH⁻ 및 출발물질에서 유리된 organic group의 영향으로 사료된다.

4. 결 론

수열합성법으로 TiO₂, ZrOCl₂·8H₂O 그리고 Pb원으로 Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, Pb(OH)₂, Pb(NO₃)₂를 출발물질로 사용하여 PZT를 합성한 결과는 다음과 같다. PZT의 단일상 제조 여부에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 광화제의 농도 즉, pH 이었으며 Pb의 출발물질의 종류에 관계없이 단일상의 PZT를 제조할 수 있는 광화제의 몰비는 7~20 몰의 범위이고 이때의 pH는 13.01~13.55이었다. 또한 PZT의 입자크기에 영향을 미치는 가장 중요한 변수 역시 광화제의 농도였으며 광화제의 농도 증가에 따라 입자크기도 비례하여 증가하였고 광화제의 농도와 출발물질의 중

류를 달리하여 0.45 μm 에서 7.5 μm 까지 입자크기의 제어가 가능하였다. 또한 제조된 PZT 분말은 모두 목적인 상경계영역의 조성으로 제조되었으며, 격자상수의 계산결과 1.029의 c/a 값을 기준으로 K의 PZT 내 도핑 여부를 판단할 수 있었다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, U.S. Pat. 2708244 1955.
2. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc., London, 1971.
3. V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State*, **12** 1084-88 (1970).
4. J. K. Lee, K. H. Lee, B. H. Lee, and Y. R. Go, "The Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Powders by a Chemical Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [6] 37-41 (1985).
5. M. H. Lee, I. C. Wang, W. K. Choo, and B. H. Lee, "Study on the Development of Piezoelectric Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **15** [3] 141-48 (1978).
6. E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazoli, R. S. Nasar, and E. Longo, "Mechanism of Phase Formation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6] 1563-68 (1996).
7. K. Kakekawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki, "A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$," *Solid State Commun.*, **24** 769-72 (1997).
8. P. Ari-Gur and Benguigui, "X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition," *Solid State Commun.*, **15** 1077-79 (1974).
9. T. Kala, "Contribution to the Study of Tetragonal and Rhombohedral Phase Coexistence in the PbZrO_3 - PbTiO_3 System," *Phys. Stat. Sol.(a)*, **78** 277-82 (1983).
10. S. Takahashi, "Internal Bias Field Effects in Lead Zirconate-Titanate Ceramics Doped with Multiple Impurities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** [1] 95-101 (1981).
11. Y. Deng, L. Liu, Y. Cheng, C. Nan, and S. Zhao, "Hydrothermal Synthesis and Characteristics of Nanocrystalline PZT Powders," *Mater. Lett.*, **57** 1675-78 (2003).
12. B. S. Yang, H. H. Lee, and C. W. Won, "Characteristics of PZT Powders Synthesized by Hydrothermal Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [7] 516-20 (2005).
13. C. I. Cheon and H. G. Kim, "Effects of Chemical Inhomogeneity on Phase Coexistence in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ceramics at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 1027-33 (1990).