

## 수열 합성법을 이용한 PZT 분말 제조에 영향을 미치는 인자

정성택, 서경원, 목영일, 최승철\*  
아주대학교 화학공학과  
아주대학교 재료공학과\*

### Parameters Affecting the Preparation of PZT Powder by Hydrothermal Synthesis

S.T.Jung, K.W.Seo, Y.I.Mok, S.C.Choi\*  
Dept. of Chem. Eng., Ajou Univ.  
Dept. of Mat. Eng., Ajou Univ.\*

#### 서론

기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 그 역으로 변환시켜주는 압전재료는 가스라이터의 착화소자나 압전부저(buzzer)등에 사용되며, 그 외에 공진자(resonator), 압전필터(filter) 등의 전자제품에 널리 사용된다[1,2]. 이러한 압전성을 나타내는 재료중 가장 널리 이용되는 것이 페롭스카이트구조를 갖는 PZT계 세라믹스이다. PZT계 세라믹스의 전기적 성질은 출발물질의 특성 및 제조조건에 많은 영향을 받으며, 조성의 변화에 의하여 물성이 크게 변한다[2,3,4]. 특히 최대의 유전 및 압전 특성을 가지고 있는 Zr/Ti = 52/48인  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  세라믹(PZT)은 기존에 사용되던  $\text{BaTiO}_3$ 보다 큰 압전성을 나타내며, 큐리온도가  $300^\circ\text{C}$  이상으로 열에 대한 안전성이 뛰어나 상업적으로 널리 사용되고 있다[5]. 이러한 PZT 분말은 고상법, 졸-겔법, 공침법, 그리고 수열합성법으로 제조되고 있다[6,7].

수용액으로부터의 침전 생성에 의한 방법중 하나인 수열합성법은 금속염, 산화물, 수화물 혹은 금속 분말을 용액상태나 현탁액 상태에서 합성하거나 결정 성장을 성장시키는 방법으로서 먼저 용해도가 낮은 결정을 고온 고압하에 용해시키고, 그 용액에서 안정된 새로운 결정입자를 석출시키는 방법을 말한다[2,8,9].

본 연구에서는 PZT세라믹스를 수열합성공정을 이용하여 제조하였고 수열 반응시 각 성분의 조성비와 반응온도 및 광화제의 농도와 양, 그리고 반응시간을 변화시켜 합성에 영향을 주는 인자들을 찾아내며, PZT제조를 위한 수열합성의 최적조건을 조사하였다.

#### 실험

PZT합성에 사용된 시약은 특급시약인  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Shinyo社),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Junsei社),  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (Aldrich社),  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  (Junsei社) 와  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Junsei社)을 출발물질로 사용하였고, KOH (Shinyo社)를 광화제로 사용하였다. 수열합성을 위해 사용한 반응기(autoclave)는 내부의 부식 방지를 위해 테프론 라이너를 부착시킨 1000ml용량의 고압반응기를 사용하였다.

PZT 분말의 합성조건에 대한 출발물질의 영향을 알아내기 위하여, 네 가지 유형의 조합(Table 2)으로 수열반응시켰으며, 반응시약의 조제는 0.5M의 B수용액과 0.5M의 C 수용액을 혼합시킨 후, 고압반응기에 이 혼합용액과 0.5M의 A 수용액을 넣고 광화제로서 5M 과 10M KOH용액을 첨가하여 수열 반응시켰다. 알콕사이드(Alkoxide)계의 시약은 에탄올을 용매로 사용하였다.

Table 1. Combination of starting materials for the hydrothermal reactions

Type	Starting Materials			Mineralizer
	A	B	C	
I	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	KOH
II	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	KOH
III	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	KOH
IV	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	KOH

또한, PZT분말 제조시 요구되는 수열반응 온도를 알아내기 위하여 각각 130, 150, 180, 200, 220°C로 수열반응시켜 온도변화에 따른 영향을 조사하였으며, 광화제의 첨가량을 10, 20, 30, 50 vol%로 변화시켜 광화제 첨가량에 따른 영향도 확인하였다. 또한 반응시간의 변화에 따른 합성의 영향을 알아보기 위해 1, 2, 5, 10 시간으로 수열반응시켰다.

생성된 물질은 먼저 10% 초산 수용액과 에탄올로 세척하고 증류수로 충분히 반복 세척해서 여과시킨 후 건조시켰다. 완전히 건조된 시료를 XRD 와 SEM을 이용해서 물성의 특성을 비교·분석하였다.

## 결과 및 토론

수열합성공정을 통해 제조한 PZT분말은 입자의 크기가  $3\mu\text{m}$ 이하로 비교적 결정상이 균일한 입방체의 분말로 확인됐다. 수열합성을 이용한 PZT분말제조는 수열반응 온도, 광화제의 첨가량과 반응시간에 크게 영향을 받았다. 또한, 합성조건은 출발물질의 종류에 따라 다소 차이를 보였다.

일반적으로 PZT분말을 수열합성하기 위해서는 일정한 수열합성 온도가 요구됨을 알 수 있었는데, Fig. 1 에서 알 수 있듯이 10M의 KOH용액을 20 vol% 첨가하여, Type I 과 Type II의 조합으로 수열합성한 경우, 모두 150°C에서는 결정성장이 미약한 무정형의 형태가 되는 반면에 180°C에서는 결정상이 나타남으로서 안정된 PZT결정이 수열반응을 통해 합성됐음을 보여준다.

또한 광화제의 첨가량도 수열합성의 중요한 인자임을 확인하였다. Type III 의 조합으로 수열합성시켰으며, 180°C의 수열반응조건에서는 광화제로서 10M KOH용액을 10 vol% 첨가하여 반응시킨 합성물은 완전 무정형의 형태

로 나타나며, 20 vol%를 첨가하여 반응시켰을 때는 PbO의 결정상이 미약하게 발달된 무정형의 형태이다. 또한, 광화제를 30 vol% 와 50 vol%를 첨가했을 때는 안정된 PZT의 결정상을 얻을 수 있었다. Fig. 2 는 Type I의 조합으로 광화제를 달리하여 수열합성시킨 분말의 SEM 사진이다. 광화제 10M의 KOH를 20 vol% 첨가하여 반응시킨 (a)는 주된 입자의 크기가  $3\mu\text{m}$ 인데 반해, 50 vol%첨가하여 반응시킨 (b)는  $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 크기를 갖으며, 응집 현상이 관찰되었다. 광화제의 양이 많이 첨가될수록 입자의 크기가 작아지는 경향이 있음을 알 수 있었는데, 그 이유는 입자의 생성 속도가 상대 과포화에 크게 의존하기 때문에 반응온도와 광화제 첨가량이 증가할수록 상대 과포화도가 증가해서 급격하게 많은 핵이 생성되어 입자의 크기가 작아진 것으로 사료된다

반응시간의 변화에 대한 영향은 Type IV의 조합으로, 10M의 KOH용액을 20 vol% 첨가하여  $150^\circ\text{C}$  조건으로 1시간 반응시켰을 때는 합성물은 PbO의 결정상이 미약하게 생성된 무정형의 형태를 나타내며, 2시간 반응시켰을 때는 PbO의 결정상은 사라지며 PZT의 결정상이 발달된 상태를 보이고 있다. 반응시간을 길게 하여 5시간, 10시간을 반응시켰을 때는 모두 안정된 PZT의 결정상을 얻을 수 있었다. 시간의 변화에 따른 PZT결정의 (1 0 1) 면에 대한 회절강도의 변화를 Fig. 3 에 나타내었다.

출발물질의 조합에 따라서도 PZT분말의 합성조건이 다소 차이를 보였는데 Type III의 조합으로 수열반응시켰을 때, 합성온도를 낮출 수 있었으며 광화제의 첨가량을 줄일 수 있었다.

### 참고문헌

- [1] 金鐘宜 : 월간세라믹스, 3, [21], 78~93 (1990).
- [2] S. T. Jung, K. W. Seo, Y. I. Mok, and S. C. Choi : Theories and Applications of Chem. Eng., 1, [2], 1393~1396 (1995).
- [3] D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko, and M. Xiong : *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101, [10], 1090~1094 (1993).
- [4] Hideyuki Kanai, Osamu Furukawa, Hidekazu Abe and Yohachi Yamashita : *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, [10], 2620~2624 (1994).
- [5] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe : Academic Press, (1917).
- [6] William J. Dawson : *Ceramic Bulletin*, 67, [10], 1673~1678 (1988)
- [7] Humin Cheng, Jiming Ma, Bin Zhu and Yuhong Cui : *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, [3], 625~629 (1993).
- [8] 김문영, 신흥자 : *요업재료의 과학과 기술*, 9, [3], 258~293 (1994).
- [9] 정성택, 서경원, 목영일, 최승철 : 아주대학교 공학연구소 논문집, 제 18집(1995).

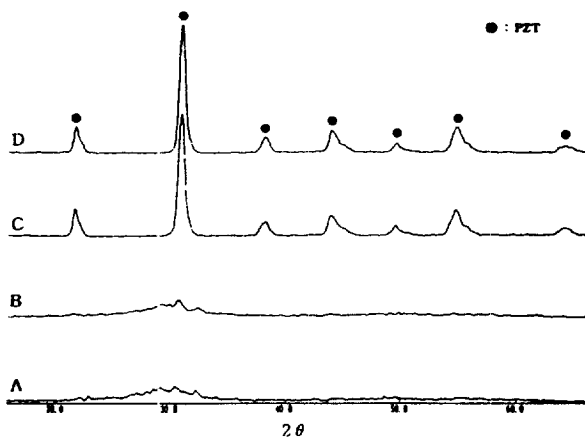


Fig. 1. XRD patterns of products formed at different temperature ( A : 150°C, Type I B : 150°C, Type II C : 180°C, Type I D : 180°C, Type II, reaction time : 2hrs , 10M KOH 20vol% ).

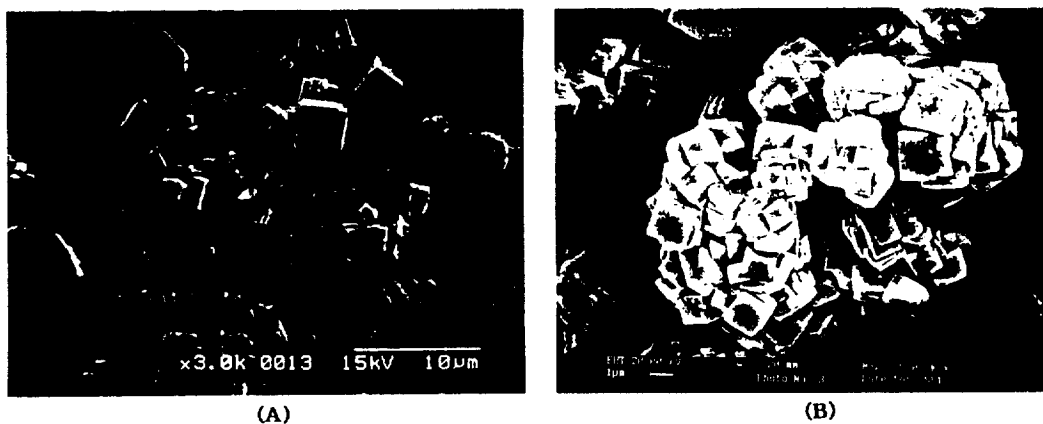


Fig. 2. SEM micrographs of PZT powders formed by the hydrothermal reaction (A: 10M KOH 20vol% B : 10M KOH 50vol% , using Type I, 2 hrs , at 180°C ).

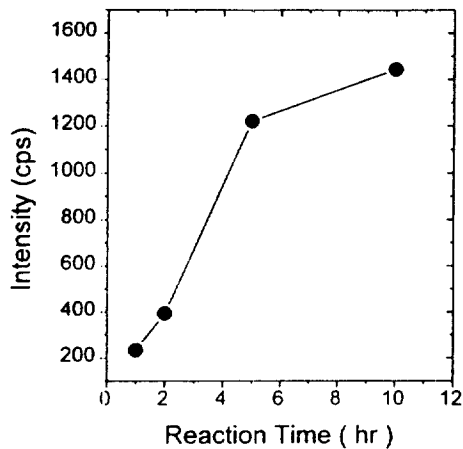


Fig. 3. Intensity changes of (1 0 1) phase with reaction time.