

수산에타놀법에 의한 PbTiO₃분말의 합성

최희락 · 이 봉* · 문창권

부경대학교 재료공학과, *부경대학교 고분자공학과

Preparation of Lead Titanate Powders from Oxalates

HEE-LACK CHOI, BONG LEE* AND CHANG-KWAN MOON

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

KEY WORDS: Ceramic powder 세라믹분말, Lead titanate 티탄산납, Oxalates 수산염

ABSTRACT: PbTiO₃ was prepared by addition of lead-titanium mixed aqueous solution to an ethanol solution of oxalic acid. The influence of various ripening factors was investigated. On the basis of the results in the mono-component system, we studied the foramation of PbTiO₃ phase with various ripening conditions. The PbTiO₃ phase formation was accelerated with the ripening time, temperature and ultrasonic irradiation.

1. 서 론

PbTiO₃는 전기기세식, 전기광학적 제품에 광범위하게 사용되고 있는 Pb(Zr,Ti)O₃와 Pb(La,Zr,Ti)O₃의 주성분이며 콘덴서와 시미서트용 BaTiO₃계의 Curie점 shifter로 사용되고 있다. PbTiO₃는 일반적으로 PbO 및 TiO₂의 분말을 이용한 고상법으로 제조되지만, 고상법은 원료의 입경이 비교적 크기 때문에 반응성이 낮고 합성하는데 고온을 필요로 하고, 분쇄, 혼합과정을 필요로 한다. 그리고 이러한 공정과정에서, 불순물이 혼입되기 쉬운 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 용액상태에서 성분이 혼합되는 조건만 갖추면, 화학양론조성에 가깝게되고 순도도 높아지는, 여러 가지 액상법으로 PbTiO₃의 분말이 제조되고 있다(Jiming Ma, 1992; Calzade, 1993). 이와 같은 액상법중에서는 Sol-Gel법과 침전법이 많이 사용되고 있다. Sol-Gel법은 현재까지는, 상업적으로는 원료비용이 너무 높고 침전법은 Sol-Gel법보다 입자크기는 조금 크지만, 실제 생산에서는 매우 유리하다.

침전법에 의한 PbTiO₃ 분말의 제조(Nand, 1991, Jiming Ma, 1991; Marillet, 1992; G.M. H vande Velde 1976; 1977; Awano, 1989)는 많은 연구자에 의해 이루어지고 있다. 그 중에서도 수산 침전법에 의한 것도 몇 개가 있다. 수산침전법으로 제조한 염은 다른 염에 비하여 여과하기 쉬우며, 열분해 온도가 낮은 특징을 가지고 있다. 이 과정은 티타늄과 납의 수산염을 침전시켜 소성예의해 PbTiO₃ 분말을 조제하는 것이다. 티타늄과 납의 수산복염은 주로 2가지의 방법으로 제조(G.M. H van de Velde 1976; 1977; Awano, 1989)되고 있다. 하나는 TiCl₄, H₂C₂O₄과 NH₄OH 용액으로 만든 수산암모늄티타늄용액에 Pb(NO₃)₂ 용액을 넣는 방법(G.M. H van de Velde, 1977)으로 티

타늄과 납의 수산복염이 생성한다. 그러나 불순물로서 Cl가 문제가 되어 700℃~800℃까지 가열하면 염화물이 생성한다(Awano, 1989). 또한 수산납과 수산화티타늄이 공침하는 문제가 있다. 또 하나의 방법은 질산납과 옥시수산티타늄의 혼합용액을 수산으로 침전시키는 방법(Awano, 1989)이 있다. 이 방법에 의해 비정질의 침전물이 생성되나, 이것을 납과 티타늄의 수산복염으로 생각하는 사람도 있다. 그러나 지금까지 이 방법에 대한 보고에서는 침전물을 소성하여 얻어지는 산화물에 관심이 집중해 있고, 전구체인 침전생성물 및 그 침전반응의 기구에 대해서는 거의 조사되어 있지 않다.

본 논문에서는 앞에서 보고한(최, 1997) 수산티타늄과 수산납의 각각의 침전반응의 결과와 비교하며 2성분계에서의 침전생성물 및 숙성효과를 명확하게 하고자 했다. 다시 말해 침전물의 숙성효과에의한 Perovskite상의 합성에 미치는 영향을 검토했다. 또한 침전물의 숙성반응에 초음파를 조사하여 그 효과를 고찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에 본 실험의 순서도를 나타냈다. 침전제로서는 0.028mol/l의 수산에타놀 용액 100ml를 사용하였고, TiCl₄ 용액에서 아래와 같이 제작한 같은 농도의 TiO(NO₃)₂ 수용액 100ml를 침전제에 넣었다. 시판의 TiCl₄(500g)을 얼음으로 냉각시키며 TiCl₄수용액을 만든다. TiCl₄ 수용액 일부(200ml)를 5배로 희석시켜 암모니아수를 넣어 水酸化티타늄의 침전물을 만든다. 이 침전물을 수차례 증류수로 세척하여 여과한 다음 농질산용액(500g)에 용해하여 TiO(NO₃)₂ 용액을 얻었다. 이 TiO(NO₃)₂ 용액중의 Ti의 농도를 중량 분석한 결과 0.028mol/l였다. 이 용액에 같은 농도의 Pb(NO₃)₂ 수용액을 혼합하여 출발용액으로

했다. Pb와 Ti의 蓚酸鹽이 에탄올에 녹지 않는 것과 침전제인 수산이 에탄올에 잘 용해되는 점 (용해도: 24g / 100g EtOH)을 이용하여 수산염의 침전생성에는 蓚酸에탄올 용액을 이용했다. 초음파는 침전이 생성한 후에 조사하였다. 반응온도는 40℃, 60℃로 항온조에서 온도를 일정하게 유지하였다. 초음파 발생 장치는 Branson, model 1450이며, 초음파의 조사조건은 20kHz-24.5W이다. 얻어진 침전물을 원심분리하여, 3회 세척하여 실온에서 건조하여, XRD(理學電氣, RU-200, CuK α, 40kV-40mA), FT-IR(日立295), TG/DTA(眞空理工, M7000 -TGD), ICP로 특성을 분석하였다. 숙성조건이 다른 각각의 시료를 각 소성온도 (500℃~700℃)까지 10℃/min속도로 승온하여 그 온도에서 1시간 유지하였다. 로냉한 후에 시료의 결정상을 X선 회절(XRD)에 의해 조사하였다.

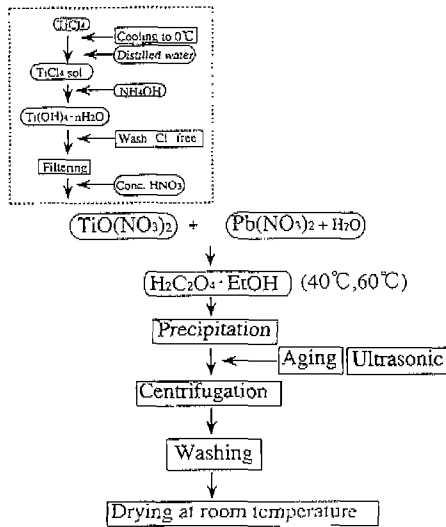
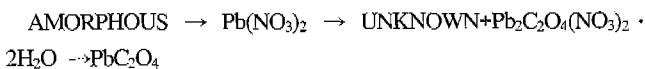


Fig. 1 Flow chart of experiment

3. 결과 및 고찰

3.1 침전숙성생성물

40℃에서 기계적교반(M.S.)하에 숙성시킨 침전물의 X선회절 패턴의 숙성시간에 따른 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 1시간 숙성한 침전물을 세척하여 건조한 결과 질산납이 혼재하고 있는 것을 알 수가 있다. 숙성시간이 길어지면 질산납의 피크가 감소하여, 24시간에는 중간결정상(아직 미동정상임)I가 나타난다. Fig.3에는 60℃의 숙성반응에서의 침전물의 X선패턴을 나타낸다. 침전물은 초기에는 질산납이 생성되고, 3시간에는 I상(40℃, 24시간숙성시의 X선패턴) + Pb₂C₂O₄(NO₃)₂·2H₂O가 생성한다. 60℃에서 숙성시간이 길어지면 Pb₂C₂O₄(NO₃)₂·2H₂O의 피크는 작아져서 6시간 후에는 수산납이 생성하여 12시간에는 결정상의 피크는 대부분 수산납이다. 이 숙성반응은 결정상만을 생각하면 다음과 같은 경로를 거친다고 생각할 수가 있다.



지금부터 편리상 Pb(NO₃)₂(PN), Pb₂C₂O₄(NO₃)₂·2H₂O(PCN), PbC₂O₄(PC), Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂·H₂O(TC) 라고 부른다.

이 침전의 숙성 중에는 티타늄성분의 결정상이 생성하고 있지 않으므로 이 조건에서는 비정질의 상태로 존재하고 있다고 생각된다.

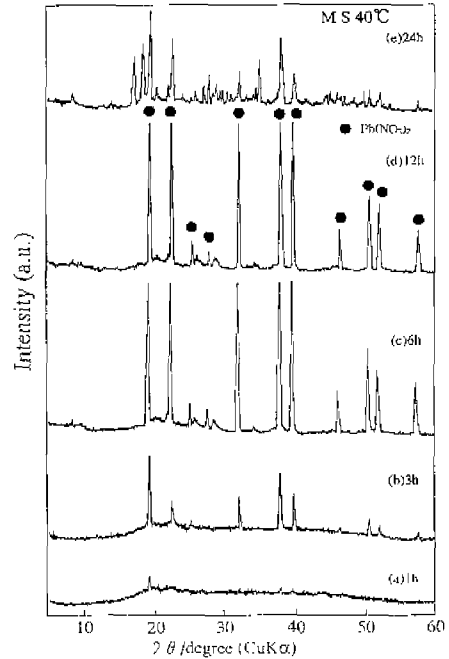


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the precipitates with various ripening times at 40℃, M. S.:(a) 1h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h

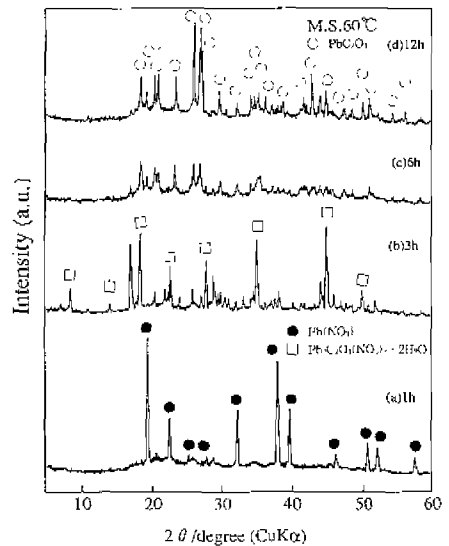


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the precipitates with various ripening times at 60℃, M.S.:(a) 1h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h

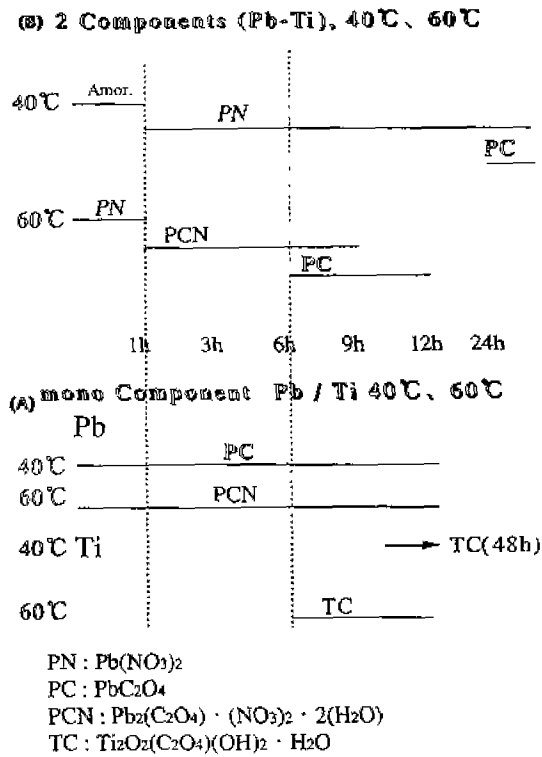


Fig. 4 Diagram of the crystalline phase of the precipitate with various temperatures. (A) monocomponent (B) 2 components

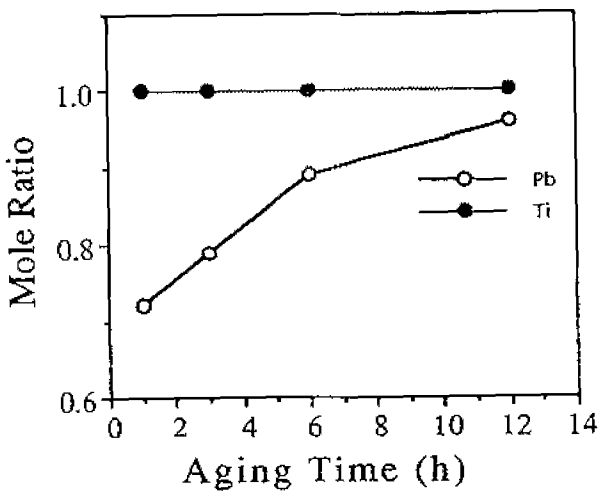


Fig. 5 Variation of the Ti(●) and Pb(○) ratio with various aging time at 60°C.

Fig. 4에 2성분과 단성분에서의 침전생성물을 비교해 보았다. 숙성시간이 1~3시간에서는 납의 단성분에서 PC와 PCN이 동시에 생성한다. 2성분의 경우에는 PCN과 단성분에는 생성하지 않았던 PN이 생성한다. 또 단성분의 경우 PC와 PCN의 생성은 숙성반응이 진행될수록 PCN의 비율이 증가하는 경향을 나타

내었으나, 2성분의 경우에는 6시간 후에 PC와 PCN이 결정상으로 생성한다. 한편 티타늄성분에 주목하면 단성분에서는 12시간에 결정화를 하지만 2성분이 되면 결정화가 늦어져 40°C, 24시간 및 60°C, 12시간의 침전숙성조건에서는 결정상으로 나타나지 않는다. 납의 단성분에서의 결정상인 PC, PCN은 2성분이 되면서 초기에는 비정질의 상태로 존재하고 있다. 일반적으로 결정질보다 비정질이 용해도가 높으므로, 2성분의 초기에 납성분이 용액 중에 숙성후의 결정상(PC, PCN)의 상태보다 용존량이 많은 것을 생각할 수가 있다. 용존해있는 이온이 세척시의 에타놀의 첨가에 의해, 에타놀에 대해 용해도가 낮은 PN으로 석출하였다고 생각된다.

일반적으로 혼합성분의 존재에 의해 결정화의 속도는 변화하지만 억제하는 방향으로 작용은 경우가 많다(결정성장 1987). 혼합성분에 의한 영향은 복잡하여 명확한 해석은 힘들지만 민감하게 영향을 받고있는 것은 확실하다. 이 숙성반응계에서도 납과 티타늄성분은 서로의 존재에 의해 결정화가 늦어진다고 생각할 수가 있다.

Fig.5에 60°C의 숙성반응시 각시간에 대한 침전물의 티타늄과 납의 이온농도비의 ICP분석결과를 나타낸다. 1시간의 숙성에서는 납과 티타늄의 몰비는 0.72 : 1이며, 12시간에서는 0.96 : 1이었다. 따라서 침전초기에는 납성분이 완전하게 침전되지 않았지만 숙성이 진행됨에 따라 납성분의 비가 증가하여, 침전물의 성분비가 이론조성에 가까워지는 것을 나타내고 있다. 한편, 용액중의 금속이온농도변화를 ICP로 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. 납과 티타늄의 농도비는 1시간숙성에서는 1.32 : 1이며 12시간숙성에서는 1.02 : 1이었다. 침전물의 부속성분이 용액 중에 존재하고 있는 것을 알 수가 있다. 숙성반응이 진행됨에 따라 용액중의 잔류금속이온농도가 작아진다. 티타늄의 성분에 주목하여 최종적으로 안정한 옥시수산티타늄의 용해도를 조사해보면 20°C에서 물과 에타놀에 대하여 각각 0.017 ppm(H₂O)과 0.0039ppm(EtOH)였다. 최초의 결정성이 거의 없는 침전물이 용해하여 서서히 용해도가 낮은 TC로 변화해 가는 것을 생각할 수가 있다.

Table 1 Variations of the Pb and Ti concentration in solution with various aging time and mechanical stirring at 60°C

Aging time	Pb	Ti
1h	76.68 × 10 ² ppm	13.62 × 10 ² ppm
12h	250.5ppm	56.9ppm

3.2 초음파조사의 영향

Fig. 6과 Fig. 7에 각각 40°C와 60°C에서 초음파조사(U.S.)하에서 숙성 반응한 결과를 나타낸다. 40°C에서는 처음에는 비정질과 PN이 6시간숙성에서는 PCN이 생성한다. 12시간숙성에서는 PCN과 PC의 혼합물이 생성되었다. 60°C의 초음파조사에서는 40°C보다 숙성반응은 빨리 진행하여 40°C에서는 6시간에서 12시간까지 존재하는 PCN상이 60°C에서는 생성시간이 3시간 정도 빨라져 6시간 후에는 이미 없어졌다. 이 숙성반응의 조건

중에서 가장 반응이 빨리 진행된다고 생각되는 60°C, 12시간에서는 PC와 TC가 분리되어 생성되어 납과 티타늄성분은 각각의 반응거동을 보이고 있다. 또한 초음파조사시의 용액중의 Pb와 Ti의 속성시간에 따른 농도변화를 Table 2에 나타냈다. 초음파조사에서의 속성반응이 촉진되어 용액중의 금속이온농도가 낮아졌다. 결과적으로 납성분과 티타늄성분의 결정화하는 시간을 단축하는 효과를 가져왔다.

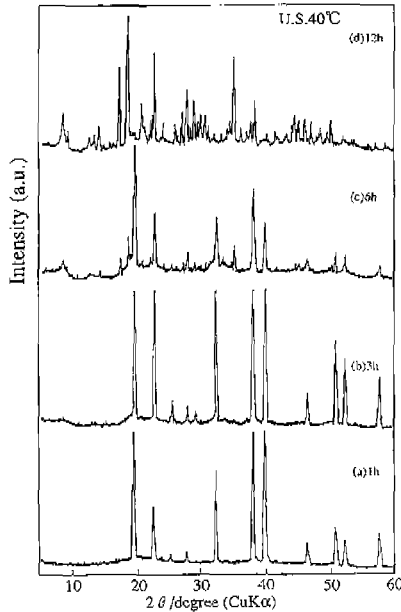


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the precipitates with various ripening times at 40°C, U.S.;(a) 1h, (b) 3h, (c) 9h, (d) 12h

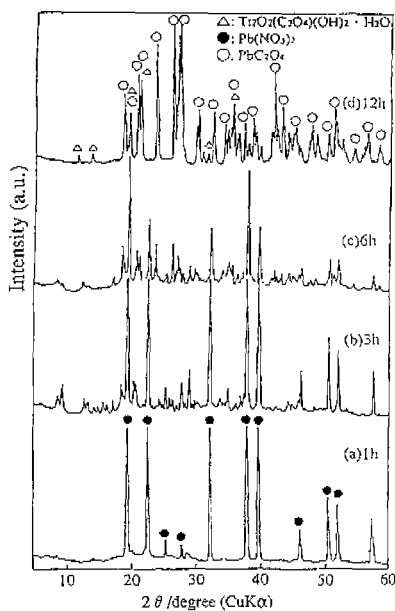


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the precipitates with various ripening times at 60°C, U.S.;(a) 1h, (b) 3h, (c) 9h, (d) 12h

Table 2 Variations of the Pb and Ti concentration in solution with various aging time and ultrasonic stirring at 60°C

Aging time	Pb	Ti
1h	870.3ppm	157.1ppm
12h	212.3ppm	50.7ppm

3.3소성에 의한 PT의 생성과 속성

Fig. 8에 60°C, 12시간의 속성한 침전물의 TG/DTA의 결과를 나타낸다. 이때의 침전물의 결정상은 수산화납이며 티타늄은 비정질로서 존재한다. DTA는 220°C와 330°C부근에서 발열피크가 있다. 이 발열피크의 원인을 조사하기 위해 200°C, 250°C, 410°C에서 급냉한 시료의 X선회절결과를 Fig.9에 나타낸다. 생성물은 200°C와 250°C에서는 PC, 410°C에서는 PbO였다. 여기서 납과 티타늄의 단성분의 가열변화를 정리하면 다음과 같다.

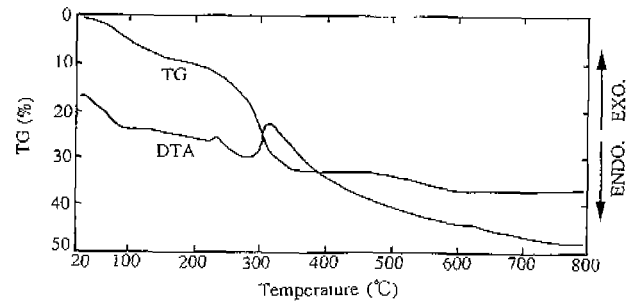


Fig. 8 TG/DTA curves of the precipitate which is ripened for 12hours with mechanical stirring at 60°C

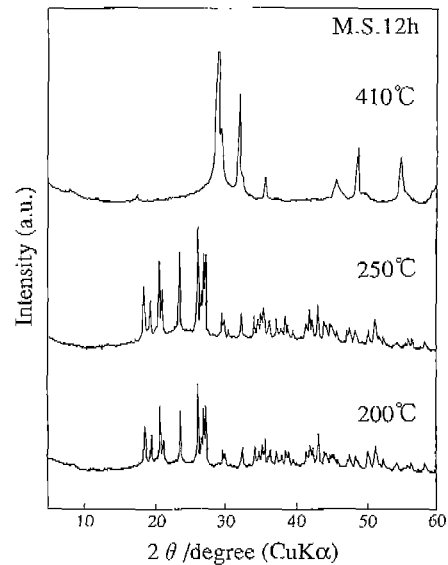


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of the precipitates quenched from various temperatures: (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 410°C

TC : amorphous(330°C) → TiO₂(410°C)
 PC : PbO(410°C)
 PCN : PN+amorphous → Pb(NO₃)₂ · 5PbO(410°C) → PbO(550°C)

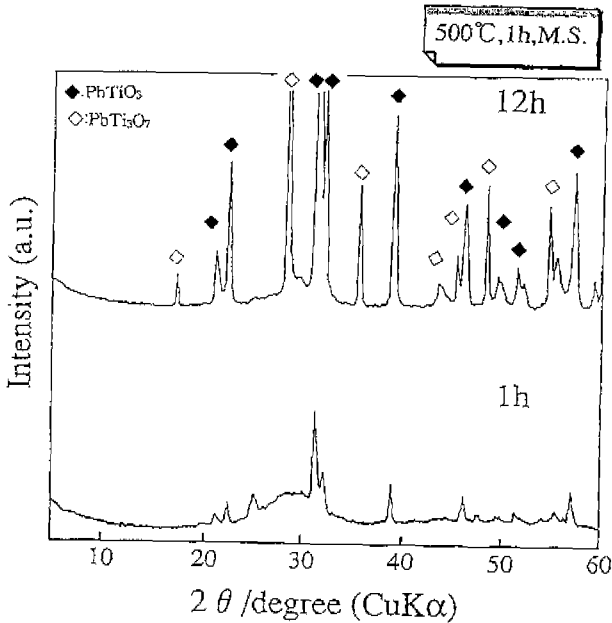


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of the precipitates ripened for 1h and 12h with mechanical stirring (M.S.). The sample were heated for 1h at 500°C.

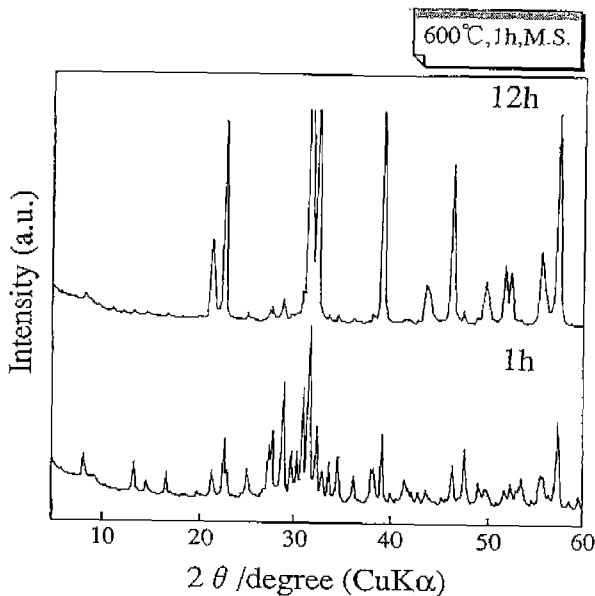


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of the precipitates ripened for 1h and 12h with M.S. The samples were heated for 1h at 600°C.

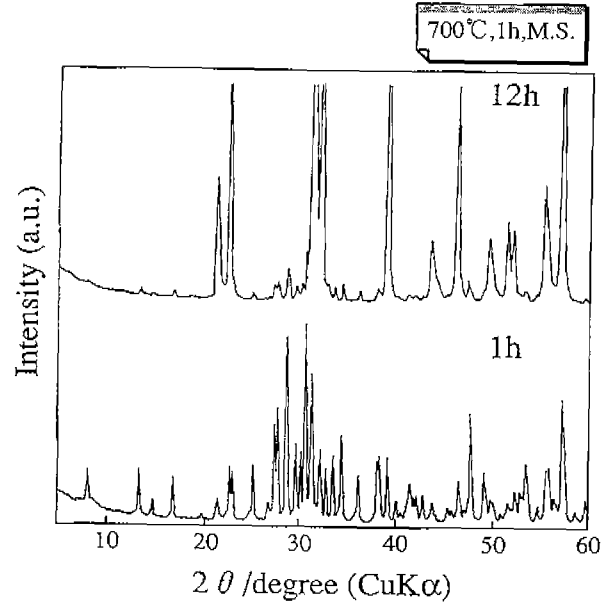


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of the precipitates ripened for 1h and 12h with M.S. The samples were heated for 1h at 700°C.

이 가열반응에서는 납성분은 결정상으로 나타나지만 티타늄 성분은 410°C까지는 결정상으로 나타나지 않는다. 또 220°C에서의 발열피크는 납성분은 PC는 이 온도영역까지는 변화하지 않는 것으로부터 티타늄성분에 의한 것으로 생각할 수가 있다. 330°C의 발열피크는 PC의 분해과정에서의 연소에 의한 것이다. 다음은 이들을 분말PT의 합성온도 영역부근에서의 상의 변화를 검토했다.

60°C, 기계적교반에서 1시간과 12시간 숙성한 침전물을 500°C, 600°C, 700°C에서 1시간 가열하여 그 결정상의 변화를 조사했다. Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12에 각 조건에서의 소성시료의 X선회절 패턴을 나타낸다. 500°C에서는 1시간 숙성의 침전물은 결정상으로 PT와 비정질이 존재하고 있으며 12시간 숙성한 시료와 비교해보면 PT의 생성량이 적다. 이것은 침전분말의 화학분석결과를 생각해 보면 1시간숙성 시료 중에 납성분이 상대적으로 부족했던 것으로부터 기인한 것이라 생각된다.

Table 3 Summary of the crystalline phase. The sample were ripened with M.S. for 1hour and 12hours and heated at 500°C, 600°C, 700°C for 1hour.

	1h	12h
500°C	PbTiO ₃ amorphous	PbTiO ₃ PbO amorphous
600°C	PbTiO ₃ PbTi ₃ O ₇ (人)	PbTiO ₃ PbTi ₃ O ₇ (小)

속성반응이 진행됨에 따라 Pb : Ti의 조성비는 1 : 1에 가깝게 되어 PT의 생성량도 많아진다. 소성온도가 높아지면 비정질의 상태로 존재하던 티타늄성분이 반응하여 $PbTi_3O_7$ 의 생성량도 증가한다. Table3에 이들을 정리해 보았다. 결정상으로는 $PbTiO_3$, PbO , $PbTi_3O_7$ 가 생성되며, 속성시간에 따라 이들의 생성비가 달라진다. 다음은 초음파조사에 의한 소성시의 생성상의 변화를 관찰하기 위하여, 주 생성상인 $PbTiO_3$ 와 $PbTi_3O_7$ 의 상대적인 양비를 구해보았다. Fig.13에 초음파조사와 기계적교반시의 침전분말의 각 소성온도에서의 $PbTiO_3$ 결정상의 $PbTi_3O_7$ 결정상에 대한 상대적인 양비($PbTiO_3 / (PbTiO_3+PbTi_3O_7)$)의 변화를 X선의 피크면적으로 구하여 나타내었다. 각각 대상으로한 피크는 $PbTiO_3$ 는 $d=3.90(100)$, $PbTi_3O_7$ 은 $d=2.89(211)$ 이다. 각 소성온도에서 초음파조사에 의한 속성시간이 길수록 $PbTiO_3$ 의 상대적인 생성량이 많은 것을 알 수가 있다. 이것도 소성전의 분말의 조성의 차이에 의한 것이라 추정할 수가 있다. Fig.14, Fig.15에 각각 60℃, 초음파조사 12시간 속성에 의한 침전물을 500℃, 1시간 소성한 분말의 X선회절피크와 SEM(日立 FT-S4000) 관찰의 결과를 나타냈다. 이제까지의 수산법에서는 약 600℃에서 1 μ m 정도의 $PbTiO_3$ 가 합성되었으나, 위의 조건에서 약 500nm의 단일상의 $PbTiO_3$ 를 얻을 수가 있었다.

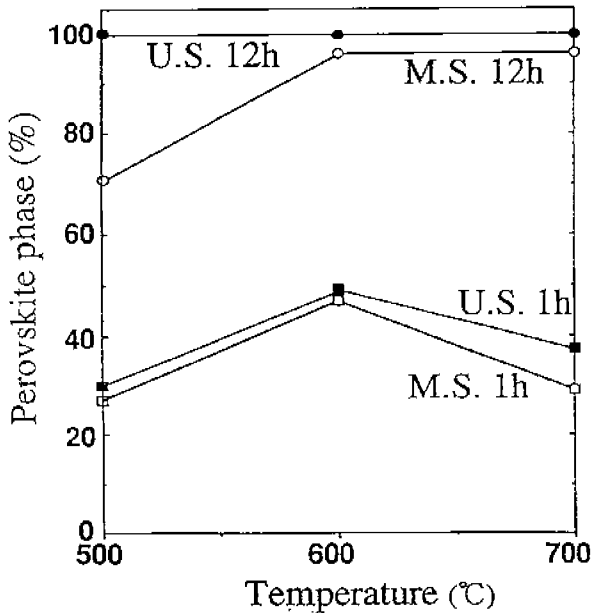


Fig. 13 Changes of the ratio of $PbTiO_3$ to $PbTi_3O_7$ at various temperatures

4. 결 론

$TiO(NO_3)_2$ 수용액과 수산에타놀용액간의 침전물은 비정질로서 침전하나 속성에 의해 $Pb(NO_3)_2$, $Pb_2C_2O_4(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, PbC_2O_4 , $Ti_2O_3(C_2O_4)(OH)_2 \cdot H_2O$ 가 결정상으로 석출한다. 각 결정상의 생성시간이 단성분계에서보다 2성분계에서 늦어지는 것

을 알 수가 있었다. 침전물은 침전초기에 Pb성분이 7668ppm 정도로 용액에 용존하여 이온조성에서 벗어났어 나 속성에 의해 이온조성에 접근하였다. 속성반응은 초음파조사에 의해 촉진되는 효과를 가져왔다. 침전물의 속성시간이 짧은 분말은 소성시에 $PbTiO_3$ 의 생성율이 낮고, 속성시간이 길어질수록 $PbTiO_3$ 의 생성율이 증가했다. 본 반응조건에서는 60℃, 초음파조사12시간의 속성 반응시킨 침전물로 소성에 의해 500℃, 1시간에서 입경이 약 500 nm인 단일상의 $PbTiO_3$ 를 합성하였다.

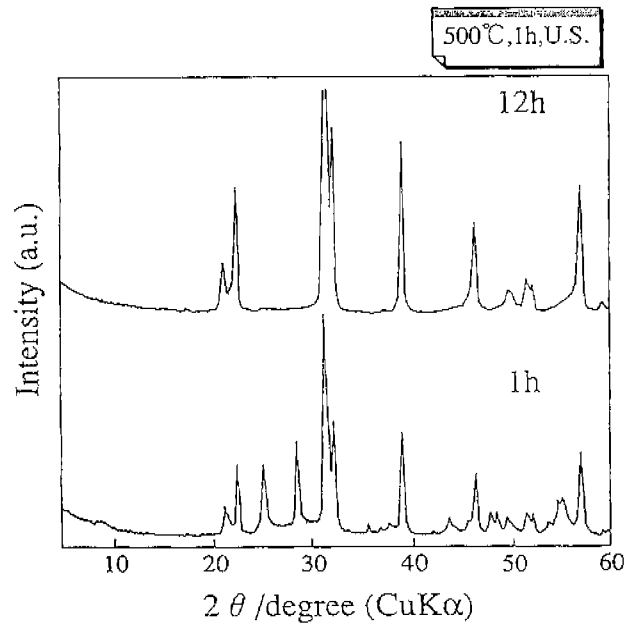


Fig. 14 X-ray diffraction patterns of the precipitates ripened for 1h and 12h with ultrasonic stirring (U.S.) at 60℃. The sample were heated for 1h at 500℃.

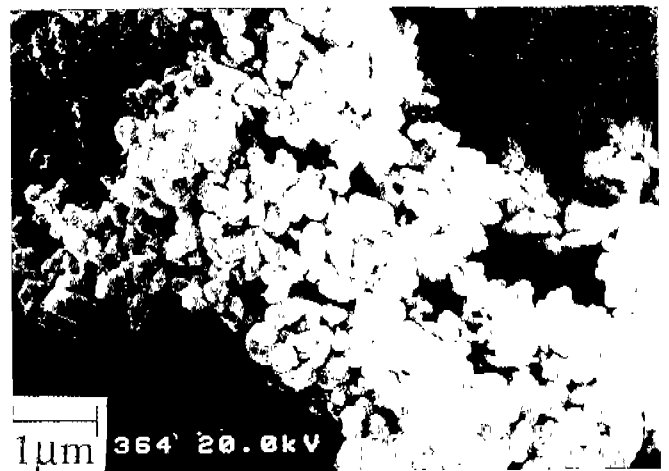


Fig. 15 Scanning electron micrograph $PbTiO_3$ powders

감사의 글

본 연구는 부경대학교 기성회연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 최희락(1997). "Ti₂O₂(C₂O₄)(OH)₂ · H₂O의 제조 및 특성평가", 한국해양공학회지, Vol. 11, pp 44~48.
- 최희락(1997). "Pb₂C₂O₄(NO₃)₂ · 2H₂O의 제조 및 특성평가", 한국해양공학회지, Vol. 11, pp 49~54.
- Awano, M., Takagi, H.(1989). "Synthesis of very fine PbTiO₃ powder and its sinterability" Powder Metallurgy International, Vol. 21, No.6, pp 23~24.
- Calzada, M. L., Fruto, J. de(1993). "Mechanism of formation of ferroelectric lead titanate based ceramics by wet chemical methods" Mat. Res. Bull., Vol. 28, pp 967~974.
- G.M.H. van de Velde(1977). "The oxalato complexes of titanium (IV)- Mononuclear Ti(OH)₂(C₂O₄)₂²⁻ in solution", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 39, pp 1357~1362.
- G.M.H. van de Velde, Orange P. J. D.(1976). "Thermal decomposition of lead titanyl oxalate tetrahydrate", Thermo chimica Acta., Vol. 14, pp 269~278.
- G.M.H. van de Velde, Venselaar J.(1977). "The oxalato complexes of titanium(IV)- Precipitation with lead(II) in 0.5M NaClO₄ solution", J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 39, pp 1363~1368.
- Jiming Ma, Di Qiang(1991). "Preparation of fine PbTiO₃ powders by hydrolysis of alkoxide", Chem. Mater., Vol. 3, pp 1006~1009.
- Jiming Ma, Humin Cheng(1992). "Stability of PbTiO₃ powders in queous and nonaqueous liquids", Powder Technology, Vol. 73, pp 157~161.
- Marillet, J., Bourret D.(1992). "Crystallization of lead titanate PbTiO₃ in gel-derived solder glasses", J. Non-Crystal. Sol., Vol. 147, pp 266~270.
- Nandi, A. K.(1991). "Structure of sol-gel derived PbTiO₃ dried lead titanate gel", Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 32, No. 4, pp 157~160.
- 大川章哉(1987). "결정성장",裳華房.

1999년 8월 16일 원고 접수

2000년 1월 12일 수정본 채택