Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 7 pp. 755~760, 1996.

Triethanolamine 착체졸을 이용한 PZT 섬유의 제조

박용일 · 이해욱* · 최용수 · 이종혁 · 김승현 · 김창은
연세대학교 세라믹공학과
*가야대학교 전자세라믹공학과
(1996년 3월 7일 접수)

Preparation of PZT Fibers Using Triethanolamine Complexed Sol

Y. I. Park, H. W. Lee*, Y. S. Choi, J. H. Lee, S. H. Kim and C. E. Kim
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ., Seoul, Korea
*Dept. of Electronic Ceramic Eng., Kaya Univ., Goryong, Korea
(Received March 7, 1996)

요 약

졸겔법을 이용하여 PZT 섬유를 제조하였다. 출발 물질로서는 Titanium isopropoxide, Zirconium n-butoxide, lead acetate trihydrate를 사용하였고 안정화제 및 Pb-acetate 용제로서 TEA(triethanolamine)를 첨가하여 Pb-Ti-Zr 중합졸을 제조하고 농축한 졸로부터 노즐을 통해 연속방사하여 PZT 겔 섬유를 제조하였다. alkanolamine계 화합물의 안정화 효과 및 최적 첨가조건을 조사하였으며 섬유의 졸겔 전이 및 열적 거동을 확인하였고 섬유의 미세구조를 관찰하였다.

ABSTRACT

Sol-gel processing was used to prepare PZT fibers. Titanium isopropoxide, Zirconium n-butoxide and lead acetate trihydrate were used as starting materials and TEA (triethanolamine) was added to form stabilized Pb-Ti-Zr complex alkoxide. Effects of catalysts and various solvents on the state of precursor sol, gelation reaction, fiber spinnability, pyrolysis and crystallization were also investigated.

Key words*: *Sol-gel method, Alkanolamine, TEA complexed sol, PZT fiber, Stabilization

1. 서 론

세라믹스 재료는 기계적 충격 및 열충격에 의해 생기는 응력에 대한 저항이 작은 단점을 가진다. 그동안 이러한 세라믹스 재료의 결함 제거와 초미세공정을 지향하는 전자재료의 요구로부터 세라믹스 재료를 섬유상으로 하여 가소성을 부여하고 전자적 용도로 사용될 수 있도록 하는 무기질 섬유의 개발연구가 진행되어 왔다[1]. PZT는 perovskite 구조를 가진 강유전성 물질로서 높은 curie point(300~350℃)와 자발분극 특성으로 고온에서의 초전센서로서 그 응용 가능성이 매우 크다. 특히 섬유 형태는 초미세전자기구에서 응답성의 향상 및 열용량 감소의 장점으로 매우 선호되는 형태이다. 그러나 전통적인 용융공정을 통한 섬유 제작은 고온에서의 PbO 휘발과 incongruent melting이 장애로 되어 있어, PZT, acetate, methoxyethanol로부터 얻은 solution에 활성화 탄소섬유를 함침하는 방법[2]과 binder phase에 $PbTiO_3$ 및 PZT 분말을 분산시켜 그 슬러리를 압출하는 방법[3], hydrated TiO_2 섬유의 topotactic reaction을 이용하는 방법[1]이 개발되어 있다. 그러나 보다 정밀하고 균일한 조성을 갖는 섬유재의 제조를 위해 졸겔법을 응용하려는 연구가 최근 활발히 진행되어, $LiNbO_3$[5], $BaTiO_3$[6], $PbTiO_3$[7-9], PZT[10], PLZT[11] 등의 강유전성 섬유를 제조하여 hydrophone이나 transducer[11,12]에 이용하려는 시도가 보고되고 있다. Ethylenediamine[13], isopropylamine[14], alkanolamine[15] 등의 질소 주게(nitrogen doner)계열의 안정화제는 코팅 또는 섬유방사에 적합하도록 금속 알콕사이드의 수화반응을 적절히 제어하는 수단으로 사용되고 있으나 수식된 알콕사이드(modified alkoxide)의 구조는 아직 규명되지 않고 있다. Titanium isopropoxide(TIP) 역시 titanium 원자의 전기음성도가 낮아 부분 전하가 크고(δ(Ti) = +0.60), 이온 반경이 크므로(r=0.64 Å) 급격한 가수

격한 가수분해의 제어가 요구되어 왔는데, 일반적으로 β-diketone, alkanolamine 등의 유기화합물을 사용한 안정화가 연구되고 있다. 본 연구에서 사용한 TEA(triethanolamine)의 특징은 다음과 같다. 첫째, 알콕사이드의 알킬기를 치환함으로써 급격한 수화반응 및 축합반응을 제어하여 장기간 안정한 졸을 제조하며 선형 중합 졸 제조에 필요한 H_2O의 양을 lead acetate에 흡착한 3몰의 H_2O로 대체한다[10]. 둘째, lead acetate trihydrate에 대한 TEA의 용해성을 이용하여 공정의 단순화가 가능하다.

본 연구에서는 알콕사이드의 가수분해 및 중축합 반응을 alkanolamine계 안정화제를 통해 제어함으로써 PZT 섬유를 제조하는 공정의 개발에 연구의 중점을 두었다.

2. 실험방법

PZT 섬유의 제조 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. Pb-Ti(PT) 복합 졸은 methanol과 alkanolamine를 혼합한 뒤 5분간 교반시킨 후 titanium alkoxide를 첨가하여 titanium 복합 알콕사이드를 제조하고, Pb-Zr(PZ) 복합 졸은 zirconium n-butoxide(ZNB) 1몰에 대해 isopropanol과 alkanolamine을 10 : 0.5의 몰비로 혼합하여 10분간 교반한 후 zirconium 복합 알콕사이드를 제조한다. 여기에 lead acetate trihydrate를 3회로 나누어 첨가하면서 용해

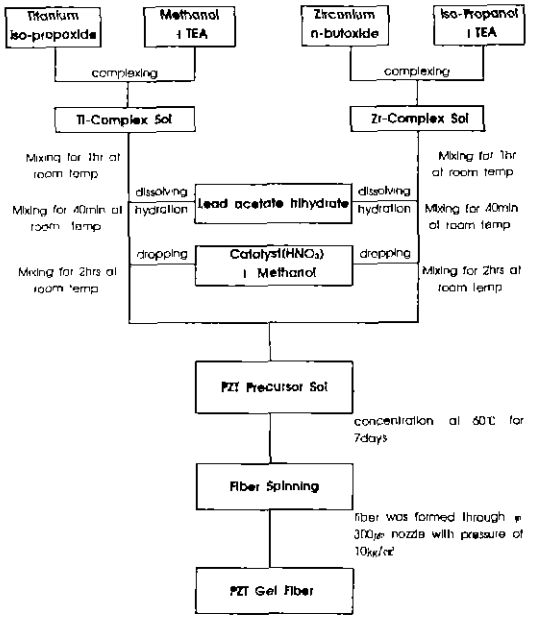


Fig. 1. Flow diagram for PZT fiber processing.

수화 반응시킨 후 촉매와 methanol의 혼합액을 적하시켜 PT, PZ 졸을 제조하였다. 각각의 졸을 다시 2시간 동안 교반시켜 혼합함으로서 PZT 전구졸을 제조하였다.

제조된 전구졸은 입구지름 1.5 cm, 높이 5 cm의 유리병에 넣어 지름 0.7 mm인 4개의 구멍을 뚫은 은박지로 봉하여 60℃의 건조기 내에서 농축하였고, 섬유방사에 적합한 심태의 점도로 농축될 때까지 유리봉을 사용하여 졸의 spinnability를 반복 확인하였으며, 적절한 점도에 도달하였을 때 단면 직경이 300 μm인 노즐을 통해 10 kg/cm²의 압력으로 섬유를 방사하였다. 방사된 섬유는 7일간 상온에서, 120℃에서 3일간 건조 후 1℃/min의 속도로 승온하여 350℃에서 1시간, 700℃에서 1시간 동안 최종 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Alkanolamine 착체에 의한 안정화 효과

본 연구에서는 alkanolamine이 가지는 알콕사이드의 안정화 효과와 반응후 형성된 alkanolaminate-ligand가 분자간 응집성을 억제, 제조된 졸의 장기간 사용을 보장하는 효과, 그리고 lead acetate에 대한 용해성에 주목하여 TIP의 안정화제로 선정하였고, TEA(triethanolamine), DEA(diethanolamine), MEA(monoethanolamine)의 첨가량에 따른 $PbTiO_3$ 및 PZT졸의 안정화 효과를 Fig. 2에 나타내었다. Alkanolamine을 첨가하지 않은 경우 PZT졸은 lead acetate에 흡착한 3몰의 H_2O에 의해 모두 침전하였다. 안정화 효과를 나타내기 시작하는 조성은 TEA의 경우 alkanolamine/TIP몰비(R)가 PT 및 PZ 복합졸이 모두 0.5이었으며, DEA의 경우는 PT가 1.5, PZ가 2.0이었고, MEA의 경우는 PT가 6.0, PZ가 3.0이었다. PZ졸의 경우 PT의 경우와 같이 TEA<DEA<MEA의 순으로 안정화에 필요한 몰수가 증가하고 있는데

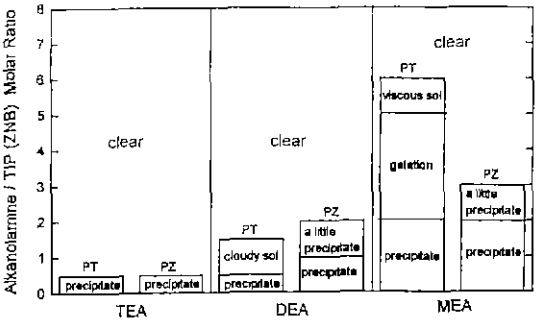


Fig. 2. Effect of alkanolamine additions on state of Pb-Ti complex sol and Pb-Zr complex sol.

이는 입체장애 효과(steric hindrance effect)[17]와 alkanolamine계 화합물의 알킬그룹 치환능력의 차에 의한 것으로 보여진다. 즉, PT졸의 경우와 alkanolamine을 첨가하지 않은 경우 모두 침전하고 있는데, 이는 Pb원으로 사용한 lead acetate trihydrate의 3몰의 H_2O가 Ti 알콕사이드와 급격히 수화반응한 결과이다. TEA의 경우 R=0.5일 때 투명한 졸이 생성되며, 첨가량을 증가시킬수록 안정화 정도가 향상되어 R=3 이상에서는 과량의 물에도 침전하지 않았다. DEA의 경우는 R=0.5일 때 침전이 발생하는데 이는 첨가된 DEA의 양이 소량이라서 Ti 알콕사이드의 알킬 그룹의 치환에 의한 착체형성 효과를 나타내지 못하고 3몰의 H_2O와 수화반응하기 때문이며, R=1.5 이상에서 투명한 졸을 얻을 수 있었다. MEA는 투명한 졸을 얻기 위해서 R=6 이상의 과량이 필요한데 이는 알콕사이드와 반응하여 생성된 monoethanolaminate-ligand의 크기가 TEA, DEA의 경우보다 작아 Ti 원자에 대한 OH^-기의 친핵성 공격(nucleophilic attack)에 대한 입체장애 효과를 충분히 발현하지 못하기 때문이라 생각된다. PZ졸의 경우도 PT의 경우와 같이 TEA<DEA<MEA의 순으로 안정화에 필요한 몰수가 증가하고 있는데 이는 앞서 기술한 바와 같이 입체장애 효과와 alkanolamine계 화합물의 알킬그룹 치환능력의 차에 의한 것이며 실험결과 나타난 titanium과 zirconium 알콕사이드의 안정화 영역의 차이는 다음과 같이 해석할 수 있다. 즉, 알콕사이드가 가수분해되는 첫 단계는 금속원자에 대한 친핵부가과정이며 이는 주로 원자의 양의 부분전하에 의존한다. J. Livage등[18]은 $Ti(OEt)_4$와 $Zr(OEt)_4$에서의 양의 부분전하는 $\delta(Ti)=+0.63$이며 $\delta(Zr)=+0.65$로서 Zr의 반응속도가 Ti보다 빠르지만 금속원자와 결합한 알킬그룹의 분자량이 클수록 금속원자의 부분전하가 감소하는 현상을 관찰하였다. 본 연구에서는 공통용매로서 methanol을 사용하여 Zr 복합졸을 제조할 경우 안정화제로서 alkanolamine을 첨가하여도 Zr의 급격한 수화반응을 제어하지 못하고 침전하였으므로 ZNB에 대하여 용매를 isopropanol로 대치한 결과 Ti의 경우와 비슷한 안정화 영역을 얻을 수 있었다. 이는 TIP는 methanol에, ZNB는 isopropanol에 의해 알킬그룹이 치환되어 결국 $\delta^+(Ti)>\delta^+(Zr)$로 반응속도가 역전되어 안정화에 필요한 H_2O의 양 역시 감소하게 된다고 생각된다. Alkanolamine의 첨가에 의해 옅은 노랑색에서 짙은 노랑색의 투명한 졸이 형성되는데, pH가 증가함에 따라 색이 더욱 짙어지는 경향을 나타내었다. J. Livage등[19]은 acac(acetylacetone)을 착화제로서 TIP에 첨가하여 졸이 노랑색으로 변화하는 것을 관찰한 바 있는데, 이러한 색의 변화는 착화가 진행되면서 acetylacetonate-ligand로부터 Ti 원자쪽으로 전하이동이 발생하여 전자구조의 전이가 발생하기 때문이며, 또 색의 발현은 ligand field의 강도와도 연관을 갖는 것으로 해석하였다. alkanolaminate-ligand 역시 Ti 원자에 대해 같은 역할을 수행하여 졸의 색이 노랑색으로 변화하는 것으로 생각된다. 과량의 유기물은 고상함량을 저하시키며 겔화 및 열처리시 문제점을 유발하여 최종 섬유의 물성에 바람직하지 않으므로 본 연구에서는 5.7%의 적은 함량으로 안정화 효과를 발현하는 TEA를 안정화제로 선택하였다. Fig. 3은 TEA 0.5몰을 첨가하여 제조한 PZT겔 섬유의 사진이다.

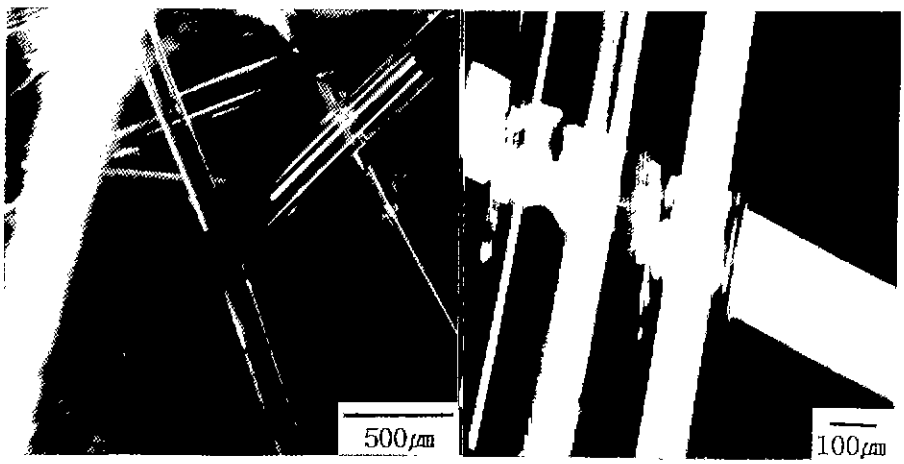


Fig. 3. Photographs of PZT gel fibers; (A) ×40, (B) ×75.

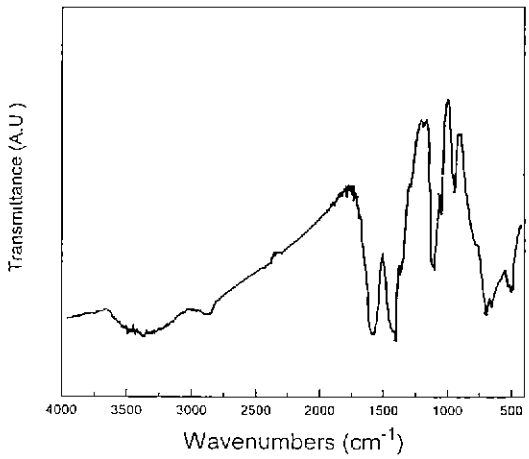


Fig. 4. FT-IR spectra of PZT gel powder at 90℃.

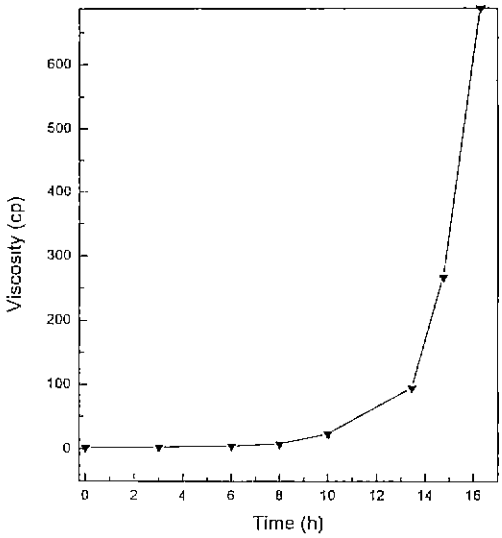
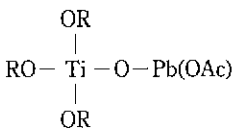


Fig. 5. Viscosity to time curve of PZT sol at 80℃.

3.2. 졸의 구조 및 겔화 거동

Fig. 4는 C=0.1의 조성을 사용한 PZT 전구졸을 90℃에서 건조하여 제조한 겔 분말에 대한 FT-IR 분석결과이다. 3400 cm^{-1} 및 1700 cm^{-1} 부근에서 흡착수 및 OH-에 의한 신축진동피크가 나타나고 있으며 2800 cm^{-1}의 용매에 의한 C-H 신축진동피크 및 1410 cm^{-1}에서 acetyl group(CH_3COO-i-C_5H_7)에 의한 특성피크가 관찰되고 있다. 1570 cm^{-1}에서 나타나고 있는 피크는 lead acetate trihydrate의 1550 cm^{-1} 피크의 shift에 의한 것이며 이는 다음과 같은 구조생성에 기인한다[8].



1100 cm^{-1} 부근에서 TEA에 의해 발현되는 지방족 제3아민의 N-C 특성피크가 관찰되고 있으며 500~700 cm^{-1} 부근에서 Ti-O 특성피크가 나타나고 있다. PZT졸의 겔화에 따른 점도변화를 관찰하기 위해 섬유방사용 졸을 건조기 내에서 80℃로 유지하여 시간 경과에 따른 졸의 점도변화를 Fig. 5에 나타내었다. 14시간이 경과할 때까지는 점도의 증가가 완만하지만 15시간이 경과하면서 점도가 급격히 증가하는 경향을 발견할 수 있는데, 이는 농축이 진행되면서 용매 및 수분이 증발하고 중축합반응이 가속되면서 겔화가 진행되기 때문이며 섬유방사가 가능했던 점도는 약 10^4 cp였다.

3.3. 건조 겔의 열적 거동

Fig. 6은 PZT 겔 섬유의 열시차 및 중량분석 결과이다.

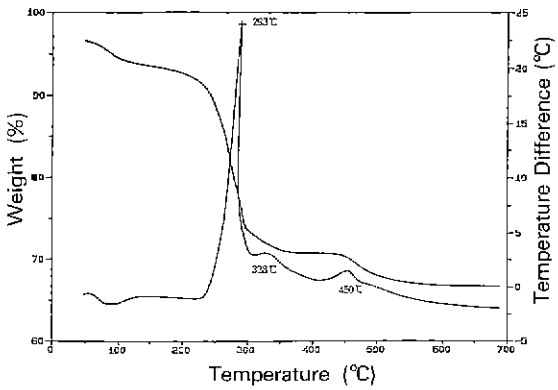


Fig. 6. DT/TG analysis of PZT fibers.

80℃ 부근의 흡열피크는 겔 섬유내에 잔존한 수분의 탈착에 의한 것이며, 293℃의 날카로운 발열피크는 겔 구조의 확대 및 치밀화에 따른 중축합반응 결과 생성된 유기물의 연소에 의한 것으로 약 20%의 중량감소를 수반하고 있다. 450℃의 10~20%의 중량감소를 수반한 발열피크는 ligand를 형성하여 금속원자와 강하게 결합하고 있던 TEA의 연소에 의한 것으로 보여진다. TEA의 발열피크가 너무 작은 것은 그만큼 내부확산의 방해정도가 크며 따라서 유기물 확산에 의한 응력 및 균열의 발생 역시 예측할 수 있다. Fig. 7은 온도에 따른 PZT 분말의 FT-IR 분석결과이다. 1100 cm^{-1} 부근의 TEA에 의한 N-C 특성피크가 550℃까지 관찰되고 있는데 이는 perovskite 상전이 후에도 계속 유기물의 연소가 진행

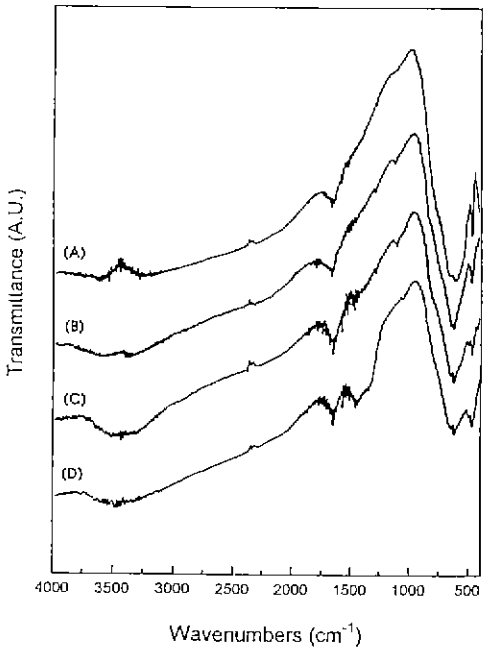


Fig. 7. FT-IR spectra of PZT powders heated at various temperatures; (A) 650℃, (B) 550℃, (C) 450℃, (D) 350℃.

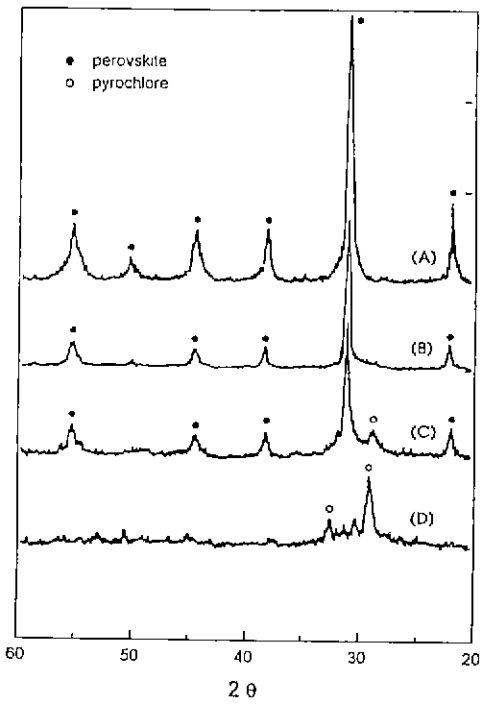


Fig. 8. XRD patterns of PZT powders heated at various temperatures; (A) 650℃, (B) 550℃, (C) 450℃, (D) 350℃.

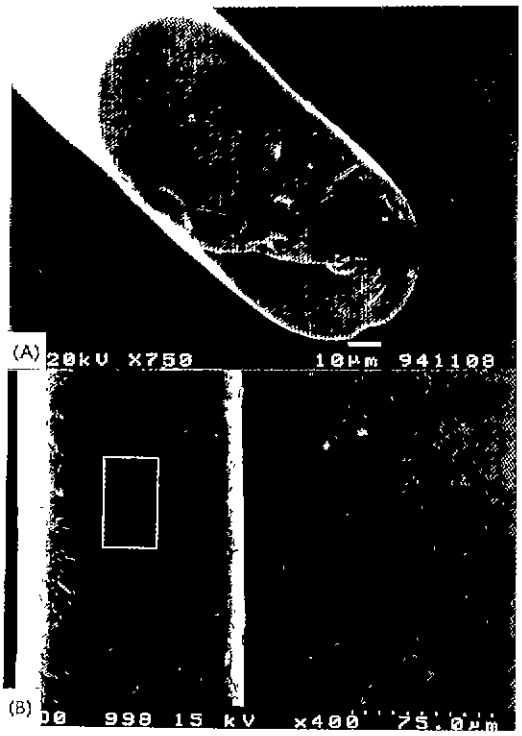


Fig. 9. SEM micrographs of PZT fibers; (A) Gel fiber, (B) Heat-treated at 700℃.

되고 있음을 나타내고 있다. Fig. 8은 PZT 겔 건조분말을 350℃에서 700℃까지 각 온도별로 1시간동안 유지하여 얻은 X선 회절분석결과이다. 350℃에서 pyrochlore 특성피크가 나타나고 있으며 450℃에서 pyrochlore 및 perovskite상이 공존하고 있는 것을 볼 수 있다. 550℃ 이상에서 perovskite 단일상으로 전이하였다.

3.4. 섬유의 미세구조

Fig. 9는 PZT겔 섬유 및 700℃에서 열처리한 섬유의 표면사진이다. 열처리 섬유의 직경은 약 105 μm이며 겔 섬유로부터의 수축율은 약 40~50%였다. 매우 미세한 균열들이 표면 전체에 산재해 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 6 및 Fig. 7의 DT/TG, FT-IR 분석결과에서 관찰한 바와 같이 결정화 진행 중의 유기물 연소에 의한 내부 응력 발생에 의한 것으로 판단되며 따라서 PZT졸-겔 선이 및 섬유의 방사에서 $PbTiO_3$와의 차이점을 발견할 수 없었던 C=0.1의 조성이 열처리과정에서는 문제점을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 그간 제속해서 문제점으로 지적되어 온 PZT의 소결의 난이성 및 기계적 강도 저하[8,10]가 본 연구에서도 확인되고 있다고 할 수

있다. 따라서 강유전성 섬유의 실용화 및 보다 광범위한 응용성 확보를 위해서는 보다 세밀한 열처리 조건의 제어 및 섬유 코팅, composite 응용등의 기계적 강도 극복에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

TEA, DEA, MEA를 각각 첨가하여 PZT 졸의 안정화영역을 비교한 결과 TEA가 가장 소량의 함량으로 안정한 졸을 형성하였다. 안정화 및 섬유방사에 최적의 첨가 조건은 Pb 1몰에 대해 TEA 0.5몰이었다. TEA는 졸의 안정화에 기여하여 장기간 보존이 가능하였고 lead acetate에 대한 용해 효과로 인해 기존의 방법[1-3]에 비해 공정의 단순화가 가능하였다. 열처리한 PZT 섬유는 단면 직경이 약 105 μm였고 수축률은 40~50%였다. 400℃ 부근에서 pyrochlore→perovskite 상전이가 발생하며, 550℃에서 안정한 perovskite 상으로 전이하였음을 확인하였다.

REFERENCES

1. P. Bracke, H Schurmans, and J. Verhoest, "Inorganic Fibers and Composite Materials," Pergamon Press, New York (1984).
2. D.J. Waller, A Safari, R.J Card and M.P O'Toole, "Lead Zirconate Titanate Fiber/Polymer Composites Prepared by a Replication Process," *J Am Ceram Soc*, **73**, 3503 (1990).
3. Y. Chida, T. Nishimura and Y. Oguri, European Patent Appl. No. 248432 A2. (9. Dec. 1987)
4. T Nishi, S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, Sogo Shinkensho Nenpo. (Tokyo Daigaku Kogakubu), **46**, 143 (1987).
5. S. Hirano, T Hayashi, K Nosaki and K. Kato. "Preparation of Stoichiometric Crystalline Lithium Niobate Fibers by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides," *J Am. Ceram Soc.*, **72**, 707 (1989)
6. T. Yoko, K. Kamiya and K. Tanaka, "Preparation of Multiple Oxide $BaTiO_3$ Fibers by the Sol-Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3922 (1990).
7. S.I. Aoki, S C. Choi, D.A. Payne and H. Yanagida, "Sol-Gel Processing of $PbTiO_3$ Fibers," in Better Ceramics Through Chemistry IV, edited by Ulrich et al., pp. 485-490 (1990).
8. K. Kamiya, H Honda, and H. Nasu, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **98**(8), 759-764 (1990)
9. L. Del Olmo and M.L. Calzada, "$PbTiO_3$ Ceramic Fibers Prepared from a Sol-Gel Process as Piezoelectric Materials," *J Non-Cryst Solids*, **121**, 424 (1990).
10. J.M. Boulton, G. Teowee and D.R Uhlmann, "Sol-Gel Derived PZT Fibers," in Better Ceramics Through Chemistry V, edited by D.R. Ulrich et al., pp. 517-523 (1990)
11. V.K. Seth and W.A. Schulze, "Fabrication and Characterization of Ferroelectric PLZT 7/65/35 Ceramic Thin Films and Fibers," *Ferroelectrics*, **112**, 283 (1990).
12. T.R Gururaja, D. Christopher, R.E. Newnham and W A. Schulze, *Ferroelectrics*, **47**, 193 (1983).
13. S. Katayama and M. Sekine, "Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Fibers Fabricated by the Sol-Gel Method Using Metal Alkoxides," in Better Ceramics Through Chemistry IV, edited by Ulrich et al., 897 (1990).
14. U. Selvaraj, A V. Prasadarao, S. Komarneni and R. Roy, *Mat Let.*, **12**, 311 (1991)
15. N. Tohge, M. Tatsumisago and T. Minami, "Preparation of High-Tc Superconducting Oxide Films in the Bi-(Pb)-Ca-Sr-Cu-O System from Stabilized Metal-alkoxides," *J. Non-Cryst Solids*, **121**, 443 (1990)
16. R.C. Mehrotra and R K. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc*, **39**, 677 (1962)
17. C.J. Brinker and G W. Scherer, "Sol-Gel Science," Academic Press, New York, pp. 142-143 (1990).
18. J Livage, M. Henry and C. Sanchez, in Progress in Solid State Chemistry, **18**, 259-342 (1988).
19. Babonneau, A. Leustic and J Livage, "Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of a Modified Titanium Alkoxide," in Better Ceramics Through Chemistry III, edited by Ulrich et al, 317-322 (1988).