

기포탑반응기에서 가스 SENSOR재료인 PZT 분말의 합성(I)

현 성 호*
Hyun, Seong-Ho.
김 정 환**
Kim, Jeong-Hwan

Abstract

A synthesis process for PZT powder using NH_3 gas as a precipitator in a bubble column reactor was experimentally successful in developing a production process of piezoelectric ceramic PZT powder.

Also as a reaction by coprecipitation, the crystallized PZT ceramic powder at the condition of over pH 9 could be attained. The time needed for reaction on the condition of NH_3 gas flow rate=0.5 l/min, Ar gas flow rate=2.0 l/min, Feed flow rate=2.33 ml/sec was less than five minutes, so it could synthesize PZT powder for such a few moments. And the synthesized PZT powder was 0.17 μm in diameter on an average.

1. 서 론

최근에 가스사용량이 늘어남에 따라 이로인한 화재 또한 매년 증가추세에 있다. 특히 가스폭발로 인한 화재의 경우 대형사고로 확산되는 경우가 대부분이기 때문에 인명 및 재산피해가 무척 심각한 형편이다. 따라서 이에 대한 예방책으로서 가스감지기에 대한 개발이 활발한 진행중에 있다. 그 결과 기체의 흡착이나 접촉 등에 의해 반도체나 고체전해질의 전기전도도의 변화를 이용한 기체감지기능소자를 개발하였으며, 초기에는 탄광이나 화학공장의 재해방지를 위하여 가연성 기체나 유독성기체의 검출, 기체분석을 목적으로 이용

되었으나 근년에 들어와 일반가정의 도시가스누출에 기인하는 폭발을 방지하기 위한 경보기용으로 응용되게 되었다. 현재까지 개발된 대표적인 기체감지 산화물소자로는 SnO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrO_2 계, (Ba, La) TiO_3 복합산화물 등을 들 수 있다. 하지만 현재 국내에서 생산되고 있는 가스 sensor 재료로서 초전재료분말의 경우 거의 외국에 의존하고 있는 실정이며, 국내의 경우도 대량생산은 어려운 지경에 있다. 초전재료는 전기 energy와 기계 energy가 변환소자로서의 기능, 즉 소위 압전효과를 가지고 있는 ceramics로 1947년 S. Roberts¹⁾가 BaTiO_3 에서 압전성을 발견한 것이 효시가 되며, 이러한 ceramics로는 전형적인 perovskite구조를 가지는 ABO_3 형 물질로서 가공성이 좋고, 용도가 광범위하다. 특히 perovskite 구조를 가진 PbTiO_3 와 PbZrO_3 의 고용체인 이성

* 경민전문대학 소방안전관리과 교수, 공학박사
** 강원대학교 재료공학과

분계 $Pb(Zr, Ti)O_3$ ceramics(일명 PZT)는 압전 ceramics의 대명사처럼 쓰이고 있으며²⁾, 이러한 PZT ceramics가 $BaTiO_3$ 보다 좋은 점은 압전성이 없어지는 온도, 즉 Curie 온도가 $300^\circ C$ 로 $BaTiO_3$ 의 $120^\circ C$ 보다 월등히 높다는 것과 조성에 따라서 결정상이 변하지만 조성만 결정되면 온도에 따라서 Curie 점까지는 형성된 결정상이 변하지 않는 장점을 가진 재료이기 때문이다. 더구나 현대에 와서 PZT재료에 La, MnO_2 등을 첨가함으로써 PTC효과를 나타내므로 저항변화를 이용한 gas sensor, thermistor, Varistor 등에 폭넓게 응용되는 fine ceramics인 것이다^{3,4)}.

이의 제조를 위한 공정은 출발원료 물질에 따라 약간씩의 상이한 점이 있으나 크게 건식법과 습식법으로 구분할 수 있다. 건식법의 경우 대표적인 것이 고상반응에 의한 것으로서 분해 생성될 수 있는 원료물질을 혼합하여 하소 및 소성시킴으로써 해당물질을 제조하는 것이다. 하지만 이 방법은 장시간의 milling과 혼합도중 Ball mill 재료로부터 불순물 등에 문제가 있으며, 소성도중 원하지 않는 상(phase)이 생성케되는 불리한 점이 있다⁵⁻⁸⁾.

따라서 이와같은 건식법의 문제점을 해결기위한 방법으로 액상합성법, 화합물 침전법, 가수분해법, 습식직접합성법, 수열법, sol-gel법 등⁹⁻¹²⁾과 같은 습식합성 방법이 개발되게 되었다. 하지만 이들 방법들은 공통적으로 고가의 원료 또는 수열합성 등의 고압 및 긴 유지시간이 필요하며, particle size의 제어가 용이치 않는 등 공업화에 어려움이 많다.

이상의 여러 제조공정들중에서 경제성의 측면에서 공업화의 가능성이 높은 공정은 침전법이라고 볼 수 있다. 그러나 언급한 바와 같이 모두 각각 장단점이 있으며, 침전법의 가장 큰 단점은 그 침전과정에 많은 시간이 소요되며 침전조작상의 기술적인 문제로 인해 연속공정이 어렵고 침전조업시 기술상의 난점이 대두될 것으로 예견된다. 바로 이러한 점이 침전법 공정의 공업화에 걸림들이 되는 것이다.

따라서 본 연구에서는 이와같은 측면에서 기존 습, 건식법에서의 여러 문제점을 보완할 수 있는

새로운 PZT의 제조방법으로, 특히 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 계에서 강유전성¹³⁾을 나타내는 Zr : Ti가 52 : 48인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 을 model로 하여 기존의 침전제로서 NH_4OH 대신에 직접 기상의 NH_3 gas를 이용하여 연속생산공정의 도입을 시도해 보고자 하였으며, 그에 따른 실용화를 위해 기액 반응에 매우 효과적인 화학반응기인 기포탑반응기를 이용하여 초미립 고순도의 가스 sensor재료인 PZT 분말을 제조하고자 하였다. 또한 이로부터 생성된 침전물로부터 PZT분말이 생성되어 가는 과정을 X-RD로 조사하며, SEM으로부터 입도와 입형을 알아보려고 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 침전생성에 미치는 산화, 환원 반응

침전은 용해도적보다 높은 용질 농도의 경우 생성되지만 이의 용해도는 공통이온, pH, 착화합물의 생성이나 산화환원 등에 의해 영향을 받는다. 그 중 원소나 화합물의 산화환원반응은 금속의 부식에 있어서의 연구를 기초로 두고 있으며 본 연구의 반응계에서처럼 산화환원반응은 침전생성에 영향을 미치기도 한다.

Fig. 1은 Pb, Zr, Ti 세 금속 성분에 대한 pH-Potential diagram을 복합적으로 나타낸 것이다¹⁴⁾. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 Pb의 경우 $pH=8.0$, Ti 및 Zr은 각각 0.5와 -0.5이하에서 corrosion을 형성하게 되어 본 pH-Potential diagram에서는 Pb의 침전 pH 영역이 Ti 및 Zr에 비해 지나치게 높기 때문에 공침상을 기대하기는 어려울 것으로 생각된다. 한편 기상의 NH_3 gas를 사용하여 PZT를 합성하는 본 반응계는 NH_3 gas가 H_2O 에 용해하여 NH_4^+ 이온과 Hydronium 이온을 생성하여 이는 근본적으로 NH_4OH 를 침전제로 사용하는 경우와 동일할 것으로 사료된다. 그러나 단순히 $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$ 및 $TiCl_4$ 의 혼합용액에 NH_3 를 도입하는 경우 Pb ion은 pH 8이 상에서 침전이 완료되는 반면 Ti와 Zr ion은 pH 0.5 이하에서 침전이 완료되므로 단상의 PZT를 얻기 위해서는 Pb의 침전조건을 낮추거나 Ti 및 Zr의 pH 영역을 높임으로서 공침을 시키거나 또

는 복합화합물로서 얻어내야 한다. 그러나 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 TiCl₄의 혼합용액에서는 단일 용액에서와 달리 pH=3-9의 범위에서 Ti가 Ti₂O₅(OH)₆⁴⁻ 이온으로 존재케되며 용액에 존재하는 Pb⁺² 이온 및 Zr⁴⁺ 이온과 결합하여 복합산화물을 생성하게 되면 단상의 PZT가 얻어지는 것을 예상해 볼 수 있는 것이다.

2-2. PZT의 조성 및 전기적 특성

Pb(Zr, Ti)O₃계는 orthorhombic인 PbZrO₃와 tetragonal인 PbTiO₃의 완전고용체이며, 이와같은 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 고용체를 형성하는데 대한 반응기구는 출발물질의 입도 및 반응도에 따라 다르므로¹⁵⁻¹⁸⁾ 정설화된 이론은 없다. 그러나 고온에서는 결정구조가 입방정인 상유전상(paraelectric phase)으로 존재한다. 상온에서는 조성(Zr/Ti)에 따라 결정구조가 반강유전상(anti-

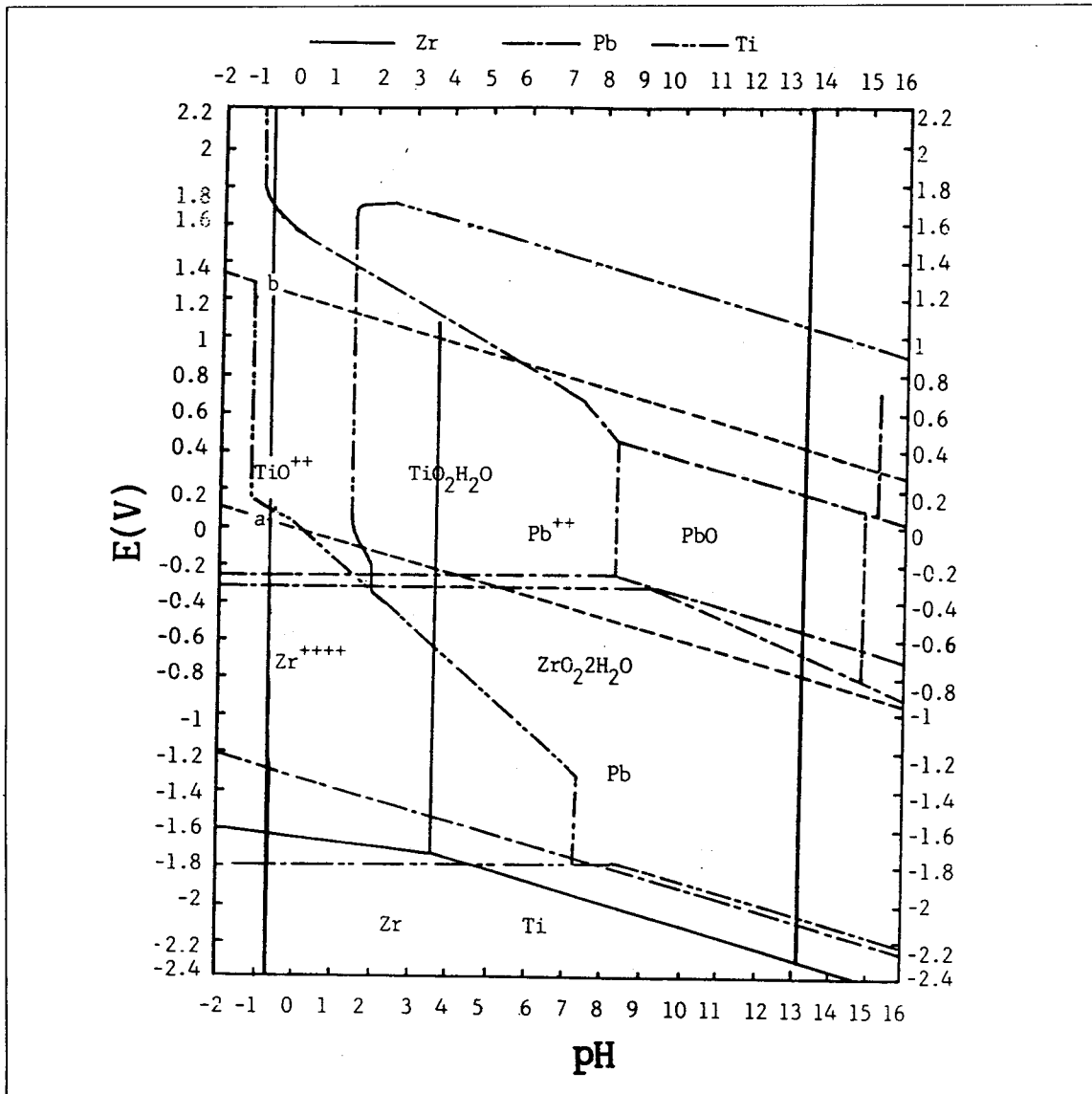
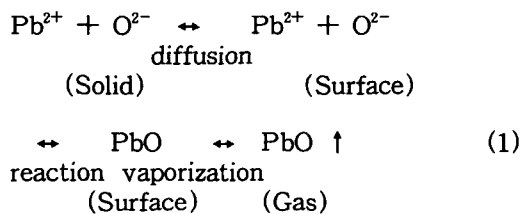


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the Pb, Zr and Ti system at 25°C.
 a) $2H_2O=O_2 + 4H^+ + 4e^-$ b) $H_2=2H^+ + 2e^-$

ferroelectric phase)인 사방정(orthorhombic), 강유전상(ferroelectric phase)인 능면체정(rhombohedral), 그리고 강유전상인 정방정(tetragonal)으로 변화한다. Pb(Zr, Ti)O₃계의 고용체는 이원상태도에 나타내는 바와 같이¹⁹⁾ PbZrO₃ 성분에 극히 가까운 곳을 제외한 대부분의 조성에서 강유전상을 나타내지만, 특히 Zr/Ti가 52:48의 성분조성에서 정방정상(tetragonal phase)과 능면체정상(rhombohedral phase)의 경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 나타나며, 이러한 상경계 조성에서 최대의 유전 및 압전특성을 나타낸다¹³⁾. 상경계(MPB)는 특정조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 정방정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있으며 이 부근의 조성을 가진 것은 넓은 온도 범위에 걸쳐서 특성의 변화가 거의 없고, 조성비에 따라서만 제특성(諸特性)이 변화하는 특징이 있다.

Perovskite 구조를 갖는 물질들에서 결합생성에 영향을 미치는 인자들은 주로 원료의 순도와 첨가제의 양 그리고 소결조건이다. 특히, PZT의 경우에는 PbO의 증발성 때문에 소결분위기가 중요하게 작용하며 PZT의 공기중 소결시 발생하는 defects는 다음식 (1) 과 같이 나타낼 수 있다²⁰⁾.



위 고정은 양이온(Pb²⁺)과 음이온(O²⁻)이 1:1의 비로 휘발하는 과정을 나타내나 일반적으로 PZT는 intrinsic p-type 전기전도를 나타내므로 항상 산소 과잉(super oxidation) 상태로 되어 있는 상태이며 이는 결합반응식에 의해



로 나타난다.

그리고 식 (2)에서의 PbO의 휘발은 소결시 분위기분말에 의해 억제된다. 단일상 PZT고용체의

PbO휘발범위는 0.8-5.0 mol%인 것으로 보고되고 있으며 상경계 영역에서는 약 0.8 mol% 휘발시까지 단일상의 PZT고용체를 유지하는 것으로 알려져 있다. 또한 PbO가 부족하면 PZT중에서 유리된 ZrO₂가 석출하므로 소결시 PbO의 증발에 특히 주의해야 한다.

이상에서 살펴본 바와 같이 PZT ceramics의 경우 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐 정방정상과 능면체정상이 공존하는 영역으로 되어 있지만 그 중 특히 최대의 유전 및 압전특성을 나타내는 조성을 Zr/Ti가 52:48인 점을 고려하여 본 연구에서는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃을 제조코자 한다.

3. 실험방법

3-1. 원료 물질

본 실험에서 PZT를 합성하기 위해 사용한 원료물질은 Table 1에 나타낸 바와 같으며 수용액의 제조는 다음과 같이 수행하였다.

- Pb(NO₃)₂ 수용액은 Pb(NO₃)₂ 분말을 증류수에 일정량 용해 시켰으며 10ml를 피펫으로 분취하여 beaker에 옮기고 가열하여 수분을 증발시킨 후 PbO의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- ZrOCl₂ 수용액은 ZrOCl₂·8H₂O 분말을 증류수에 일정량 용해시켰으며 10ml를 피펫으로 분취하여 beaker에 옮기고 충분한 NH₄OH (5N이상) 수용액을 가해 침전시킨후 여과 세척하여 900℃에서 3시간 가열한 후 ZrO₂의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- TiCl₄ 수용액은 ice bath에서 TiCl₄에 냉각된 증류수를 천천히 적하하여 그 수용액을 만들었으며 ZrOCl₂의 경우와 마찬가지로 TiO₂의 량으로서 그 농도를 결정하였다.
- 그 밖의 시약으로서 암모니아수는 5N-NH₄OH를 사용하였다.

3-2. 실험절차

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 2의 flow chart와 같으며 기포탑반응기에서 PZT ceramics를 합성하기 위한 실험장치는 Fig. 3과 같으며 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 NH₃ gas와 carrier

Table 1. Feed material for the production of PZT powder.

Material	Purity	Supplier	Grade
TiCl ₄	99%이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	99%이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
Pb(NO ₃) ₂	99%이상	Japan J. Chem. Co.	G.R.
NH ₄ OH	28%이상	Domestic D.P.Co. Ltd.	G.R.
NH ₃ gas	99%이상	Domestic P.Chem. Co.	
Ar gas	99%이상	Domestic P.Chem. Co.	

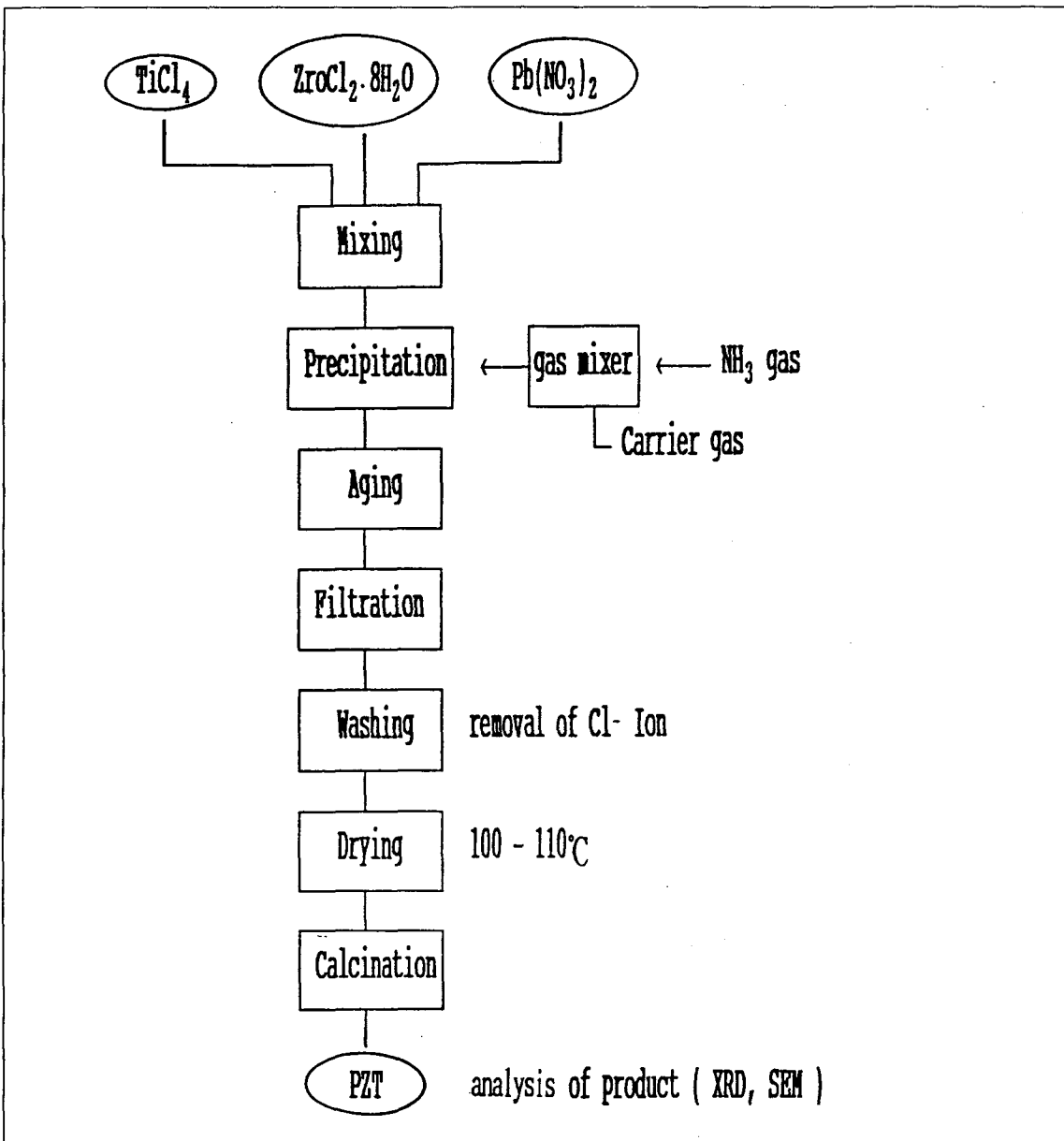


Fig. 2. Flow chart for the synthesis of PZT with NH₃ gas as a precipitator in a bubble column reactor.

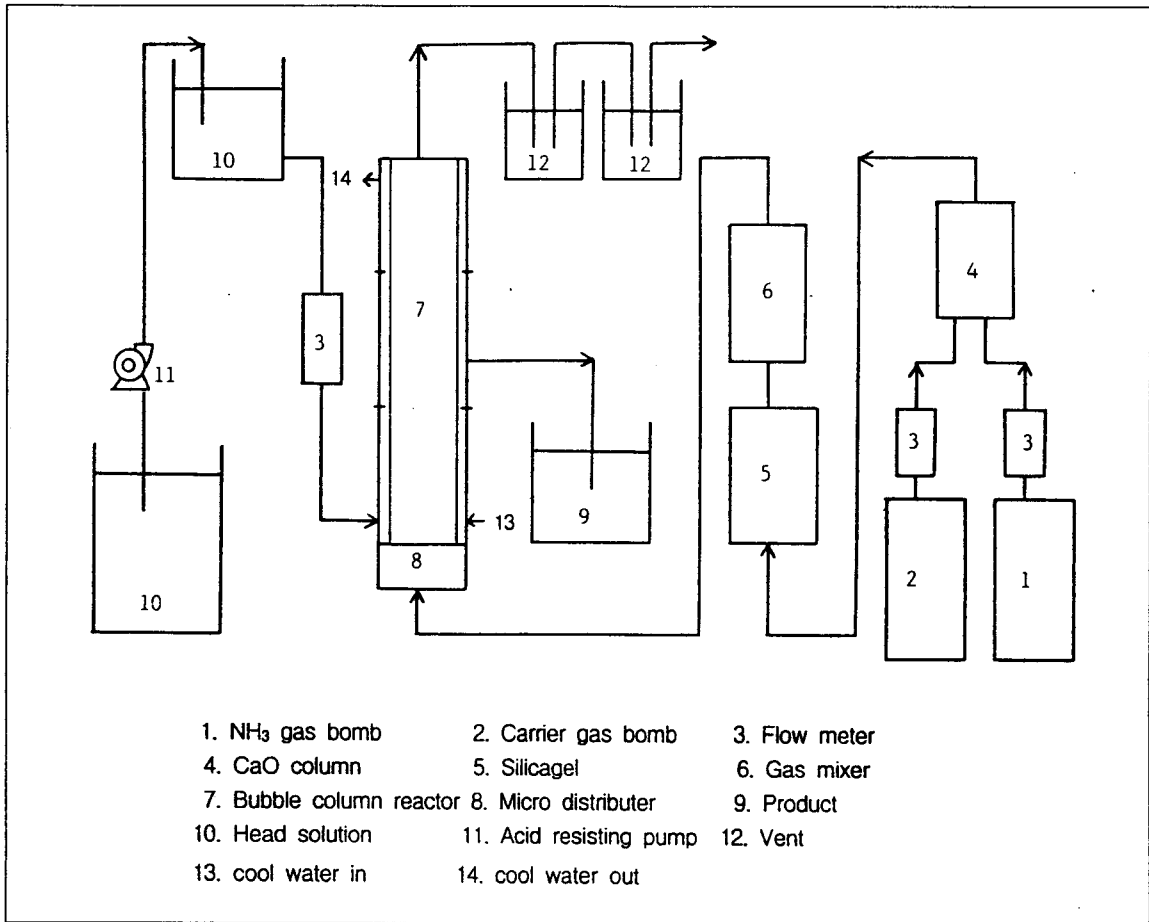


Fig. 3. Schematic flow diagram for synthesis of PZT powder in a Bubble column reactor.

gas를 동시에 주입하면서 기포탑반응기에서 반응시켰다. 또한 Fig. 4는 기포탑반응기에서 gas를 주입하여 bubbling 시키기 위한 장치를 sketch한 것이다. 먼저 제조된 시료용액을 반응장치에 넣고 일정시간 동안 Ar gas로 bubbling 시키면서 교반하여 완전히 혼합되도록 한 다음 맨처음의 pH와 온도를 기록한 후 NH₃ gas를 서서히 붙여 넣으면서 반응시킨 후 일정 pH에 도달하였을 때 반응이 완결된 것으로 보고 NH₃ gas의 주입을 차단한 후 다시 한번 일정시간동안 bubble하여 그 침전물을 여과하고 이 침전물은 AgNO₃를 이용하여 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을때까지 묽은 암모니아수를 사용하여 세척한 후 100~110℃에서 건조하였고, 이러한 건조분말을 800℃에서 3시간 동안 소성하여 합성여부를 위해 XRD 및 SEM 분석을

행하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. Pb-Zr-Ti system의 침전반응에 대한 전체적 경향성

앞서 Pb-Zr-Ti system에 대한 pH-potential diagram에서 검토해 본 결과에서와 같이 Pb의 경우 pH=8.0, Ti 및 Zr은 각각 0.5와 -0.5이하에서 침전을 형성하게 되어 Pb의 침전 pH영역이 Ti 및 Zr에 비해 큰 차이를 나타내기 때문에 공침상을 기대하기는 어려움이 있을 것이다. 따라서 기상 NH₃를 사용하여 PZT를 합성하는 본 반응계는 먼저 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂ 및 TiCl₄ 수용액에 각각 NH₄OH를 첨가할 경우 pH의 변화에 따른 침

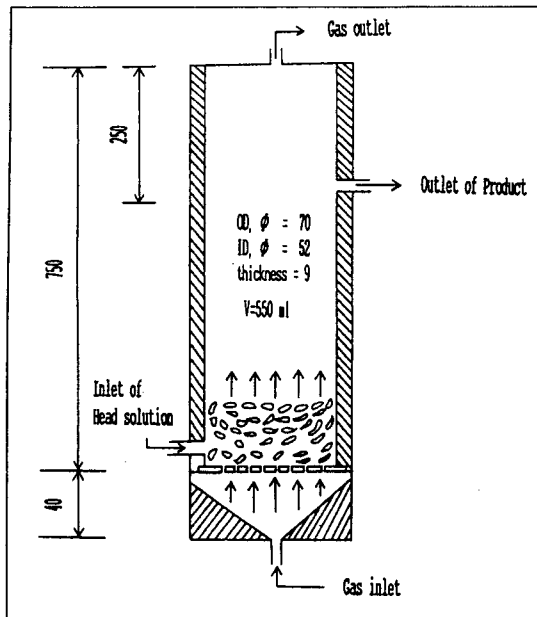


Fig. 4. Detailed sketch of the bubble column reactor in this study.(dimension : mm).

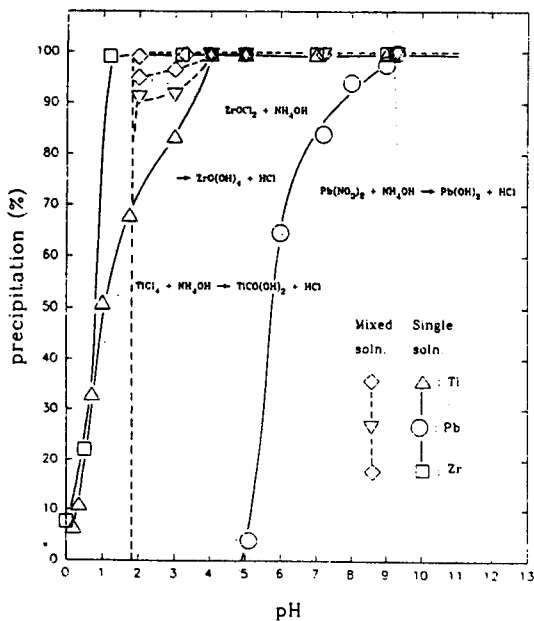
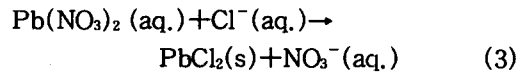


Fig. 5. pH effect on the precipitation of the Pb^{2+} , Zr^{4+} and Ti^{4+} ion in various solution.

전 생성량의 변화를 조사하였다.

Fig. 5는 앞서 이론적 고찰에서 검토한 바에 따라 0.632mol/l의 $Pb(NO_3)_2$ 용액, 0.105mol/l의 $ZrOCl_2$ 용액, 0.656mol/l의 $TiCl_4$ 용액을 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 의 조성이 되도록 조합한 몰농도 0.0158mol/l의 $Pb(NO_3)_2-ZrOCl_2-TiCl_4$ 혼합용액에 각각 NH_4OH 를 주입하면서 pH의 변화에 따라 침전반응을 진행시키며 각 pH 조건에서의 여액에서 각각 Pb, Zr 및 Ti를 분석하여 침전량의 변화를 도기한 것이다. 그리고 이 결과와 비교기 위해 단일 성분용액의 침전변화를 각각 조사하여 도시하였다. 먼저 $Pb(NO_3)_2$ 단일용액의 경우 낮은 pH에서는 침전이 생성되지 않으며 pH5 근처에서 침전이 생성되기 시작하고 pH9 근처에서 침전 생성이 종결된다. 그러나 $ZrOCl_2$ 용액 및 $TiCl_4$ 수용액에 NH_4OH 를 주입하는 경우에는 NH_4OH 를 첨가함과 동시에 침전이 생성되어지며 각각 pH 1.0 및 4.0 부근에서 gel화가 일어나며 $TiO(OH)_2$ 침전 생성 반응은 종결된다. 이상과 같은 pH 변화에 따른 침전율의 변화거동은 NH_3 가스를 사용하면서 pH 변화에 따른 침전율의 변화거동과 거의 일치됨을 확인하였다. 한편 이와는 달리 $Pb(NO_3)_2-ZrOCl_2-TiCl_4$ 혼합 용액의 경우 NH_4OH 를 주입하기 전에 $Pb(NO_3)_2$, $ZrOCl_2$ 및 $TiCl_4$ 의 혼합계에서 (3)의 반응으로 생성되는 $PbCl_2$ 침전물을 없애주기



위해 $PbCl_2$ 의 용해도(=0.99)에 맞추어 과량의 초순수를 가해 줌으로서 $PbCl_2$ 의 생성을 피했다. 이와 같은 투명한 용액에 NH_4OH 를 주입하는 경우 NH_4OH 의 첨가량에 따른 pH의 변화 및 용액 내에 발생하는 물리적 현상의 변화는 $ZrOCl_2$ 및 $TiCl_4$ 만의 경우와는 전혀 다른 양상을 보여주었다. 이 경우 NH_4OH 를 가하는 초기에는 $ZrOCl_2$ 및 $TiCl_4$ 단독용액의 경우와는 달리 침전이 생성되지 않다가 pH 2.0 부근에서 Pb, Zr 및 Ti가 공히 모두 침전을 형성한다는 것을 알 수 있다. 이는 Pb가 염화물인 $ZrOCl_2$ 및 $TiCl_4$ 의 농도가 높아짐에 따라 반응 개시시기에 존재치 않던 $PbCl_2$ 의 생

성에 따른 것으로 사료된다. 하지만 pH=9.0에서 형성되는 침전물은 오히려 Pb(OH)₂-gel로 예측할 수 있는 것이다. 왜냐하면 PbCl₂ 및 Pb(OH)₂의 용해도적 상수가 각각 1.6×10⁻⁵ 및 1.2×10⁻¹⁵인 점을 보더라도 쉽게 생각할 수 있는 문제이다²¹⁾. NH₄OH를 침전제로 사용하는 Pb(NO₃)₂-TiCl₄-ZrOCl₂ 혼합용액 계의 이러한 침전거동은 예상할 수 있는 바와 같이 기상의 NH₃를 침전제로 사용하는 경우에 대해서도 역시 유사하게 얻어졌다. 단지 Pb성분이 pH=8.5 이상에서 침전이 완료되는 점에 있어 약간의 차이가 생겼었다. 그러나 이상에서 언급한 바와 같이 기상의 NH₃ gas와 NH₄OH를 사용하더라도 공통적인 문제점이 존재한다. 이는 Pb의 침전 완료 pH 조건과 Zr 및 Ti성분의 침전 완결 pH 조건의 차이가 크다는 점이다.

4-2. 기포탑반응기에서 NH₃ gas에 의한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 합성

4-2-1. pH의 영향

(i) batch system

기포탑 반응기에서 NH₃ gas를 침전제로 하여 PZT를 합성함에 있어서 적절한 pH조건을 조사하기 위하여 먼저 batch system에서 0.632mol의 Pb(NO₃)₂ 수용액 25ml에 대해 0.105mol의 ZrOCl₂ 수용액 78.47ml와 0.656mol의 TiCl₄ 수용액 11.56ml를 혼합하여 전체 반응혼합용액의 1 batch 부피는 400ml로 하였다. 그리고 Pb(NO₃)₂ 및 ZrOCl₂ 중의 Pb⁺², Zr⁺⁴ 이온이 대기중의 CO₂ gas와 반응하는 것을 방지하기 위하여 기포탑 반응기에서의 inert 분위기를 형성하기 위하여 Ar (or N₂) gas를 2.0 l/min의 속도로 주입하며 약 5분간 bubbling시킨 후 NH₃ gas를 0.5 l/min로 주입하면서 실험을 실시하여 pH 5.0, 7.0, 8.0, 9.0, 9.5, 10.1에서 침전물을 각각 분취하여 여과 세척한 후 건조하고 소성하여 X-선 회절분석을 실시하였다.

Fig. 6에서 도시한 바와 같이 pH 9.0이하인 8.0, 7.0 및 5.0에서는 침전물에서 미반응의 여러가지 다상(多狀)이 같이 나타나고 있지만 pH 9.0 이상에서는 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 단독상이 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 앞서의 결과에서와 마

찬가지로 Pb(NO₃)₂-ZrOCl₂-TiCl₄ 혼합용액이 pH 9.0 이상에서 Pb, Zr 및 Ti가 모두 침전을 형성하나, 단독용액의 경우는 Pb의 반응 pH 영역이 Ti 및 Zr에 비해 현저한 차이를 보이기 때문에 적정 침전 pH보다 낮은 경우는 Pb가 침전이 완결되지 못한 까닭으로 여러가지 다상으로 나타나는 것으로 사료된다. 기존 공정의 경우도^{22~24)} PZT의 침전 pH 조건을 9~10으로 조사한 바 본 연구에서와 비슷한 결과를 나타내고 있다.

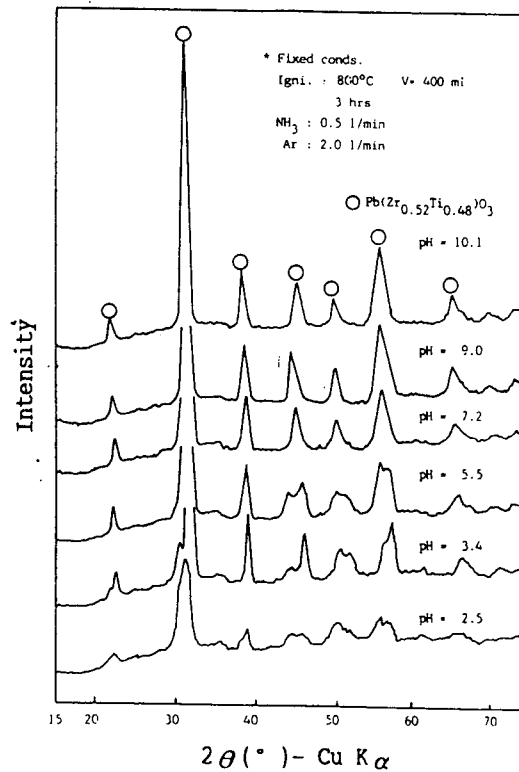


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder of the precipitate obtained under various pH conditions by gaseous NH₃.

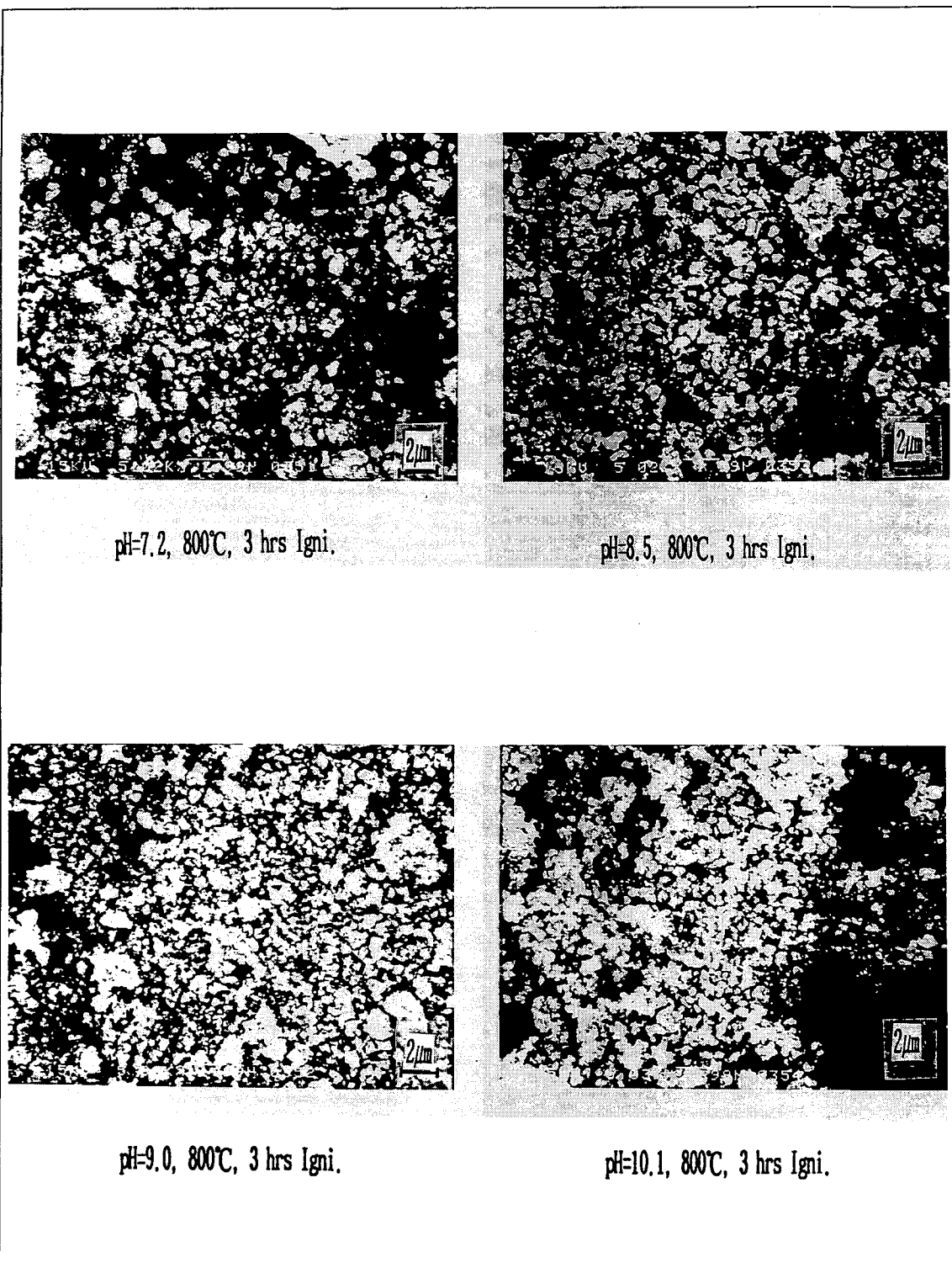


Fig. 7. Scanning electronic micrographs of the obtained powders at various pH.

따라서 이후의 실험은 pH 9.0에서 NH₃ gas의 도입을 중단하고, Ar 가스만을 1시간 가량 도입하여 inert분위기하의 교반을 시킨 후 반응을 종결시켰다. 그리고 이와같이 NH₃ gas를 침전제로 사용하는 경우 pH가 합성한 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 입도에 미치는 영향을 조사하고자 pH 8.0, 9.0, 9.5 및 10.1의 경우에서 얻은 침전물을 세척·여과·건조한 후 600℃에서 3hr 하소하여 얻은 분말을 주사 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타나는 바와 같이 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃의 입도는 매우 미세하나 pH 10.1과 같이 pH가 지나치게 높은 경우는 약간의 응집현상을 발견할 수가 있었으며 입도는 구형이었다.

〈ii〉 continuous system

Fig. 8은 기포탑반응기에서 연속공정을 위해 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow되는 반응물의 pH 및 그 pH에 따른 침전율을 조사하였다. Fig. 8은 Ar gas flow rate 2.0 l/min, NH₃ gas flow rate 0.5 l/min의 조건하에 Feed flow rate를 1.33ml/sec, 1.67ml/sec 및 2.33 ml/sec로 변환시키며 반응시간에 따라 기포탑반응기로부터 overflow되는 생성물의 pH를 조사한 것이다.

Fig. 8에 도시된 바와 같이 pH 9.0에 도달되는 시간은 공히 5분 미만으로 그중 1.33ml/sec와 같이 유속이 지나치게 느린 경우 본 반응계에서는 침전제로 사용되는 NH₃ gas가 반응계에 과량으로 투입됨으로 인해 NH₃ gas의 손실량이 많게 되어 경제적이지 못하기 때문에 Feed flow rate는 2.33ml/sec가 적절할 것으로 사료된다.

Fig. 9는 overflow되는 침전물로부터 Pb, Zr 및 Ti에 대한 각각의 침전 진화율을 조사한 것이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 Pb의 경우 Zr 및 Ti와는 전혀 다른 pH영역을 형성하고 있으나 pH=9.0 부근에서는 3가지 물질이 모두 침전완결되는 것을 알 수 있으며, 그 거동은 batch 반응기에서 NH₄OH를 가하면서 침전반응을 진행시킨 것과 약간의 차이가 있었다.

이와같은 현상은 앞서 이론적 고찰에서 Pb(NO₃)₂-ZrOCl₂·8H₂O-TiCl₄의 pH-potential diagram에서와 같이 혼합용액의 경우 Pb가 염화

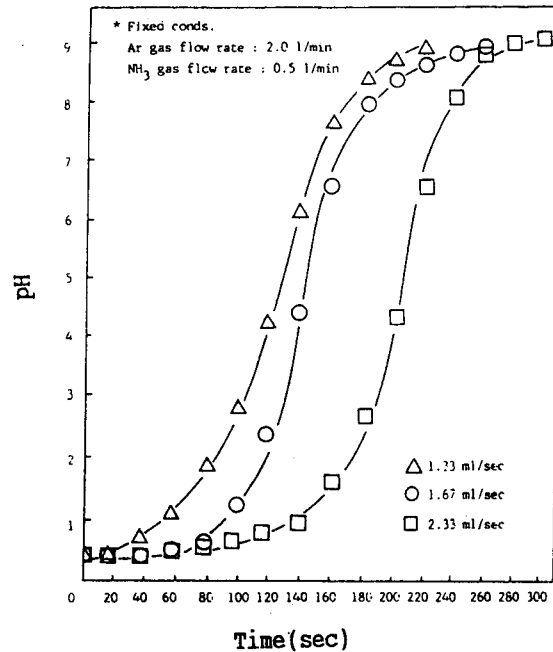


Fig. 8. pH of overflow from the bubble column reactor according to reaction time.

물과 반응함으로써 낮은 pH에서는 PbCl₂가 생성되지만 높은 pH에서는 Pb(OH)₂ gel로 존재할 수 있음을 알 수 있는 것이다.

4-2-2. 제조된 PZT의 물리적 특성

Fig. 10은 기상의 NH₃ gas를 침전제로 사용하여 기포탑반응기로부터 제조된 PZT와 기존 시제품 PZT의 X-선 회절분석도이다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 거의 동일하게 나타남을 알 수 있다. 한편 Fig. 11는 본 연구에서 NH₃ gas를 침전제로 이용해서 제조된 PZT와 외국산 PZT분말에 대한 미세구조를 관찰하기 위한 주사 전자현미경 사진으로서 본 연구에서 제조된 PZT가 기존제품에 비해 훨씬 미세함을 알 수 있다. 또한 Fig. 12는 본 연구에서 제조된 PZT와 기존 시제품 PZT 입도를 비교키 위해 sample 10개를 대상으로 입도 분석을 실시한 결과이다. Fig. 12에 나타난바와 같이 본 연구에서 제조된 PZT는 평균 입경이 0.17μm로서 기존 시제품의 1.01μm보다 훨씬 미세함을 알 수 있다.

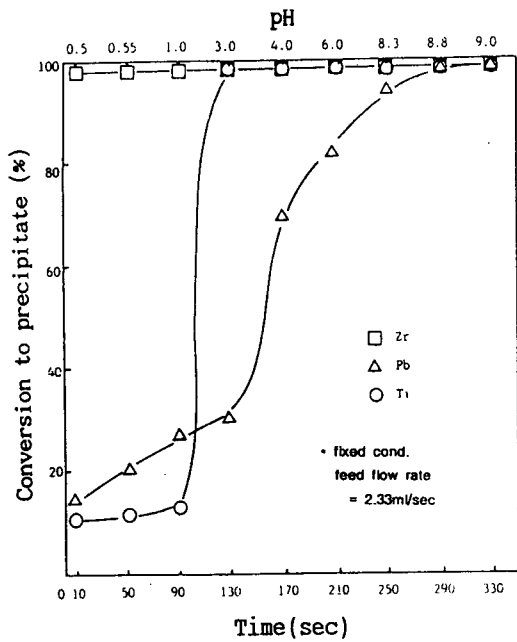


Fig. 9. Conversion to precipitate overflow from the bubble column reactor according to reaction time.

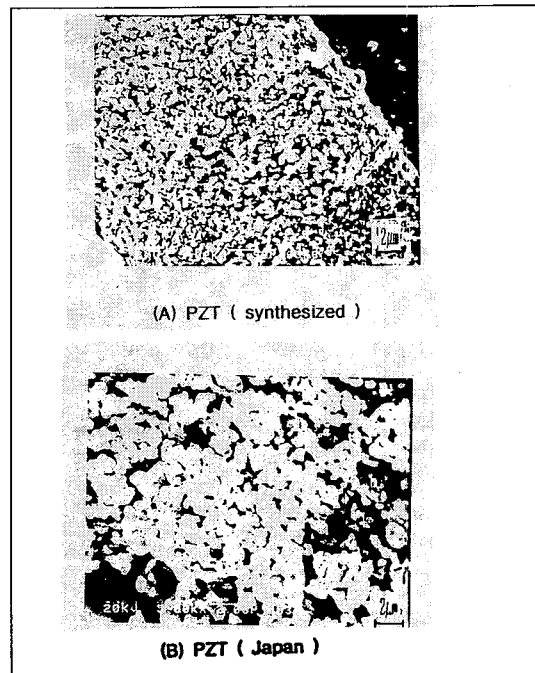


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the calcined powders of synthesized PZT by gaseous NH₃ and manufactured PZT.

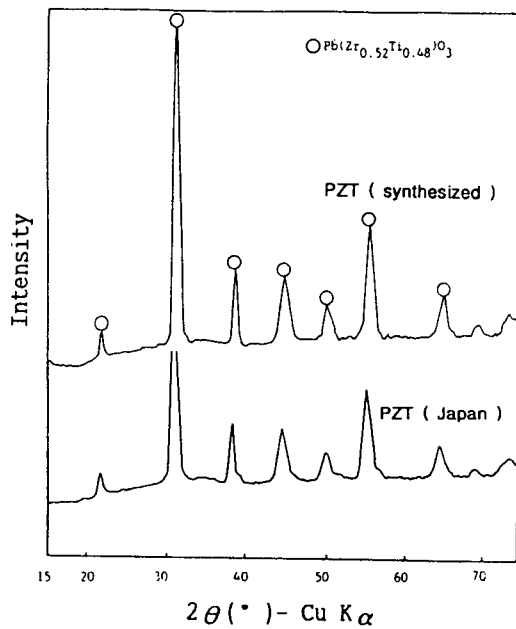


Fig. 10. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder of synthesized PZT by gaseous NH₃ and manufactured PZT.

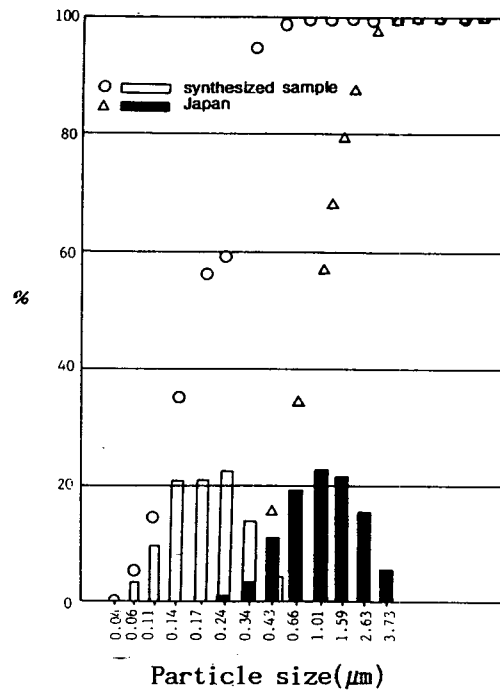


Fig. 12. The comparison of particle size distribution of the PZT in synthesized sample and Japan.

5. 결 론

이상의 실험결과로부터 bubble column reactor에서 $Pb(NO_3)_2-ZrOCl_2-TiCl_4$ system에 직접 기상의 NH_3 gas 침전제로 사용하는 본 연구의 합성방법을 통해 화학양론적으로 균일한 초미립의 PZT분말을 성공적으로 합성할 수 있었다. 또한 공침법에 의해 반응이 완료된 후, pH=9 이상에서 결정성 PZT 세라믹스의 분말을 얻을 수 있었으며, 그때의 반응조건으로는 NH_3 gas flow rate=0.5 l/min, Ar gas flow rate=2.0 l/min, Feed flow rate=2.33 ml/sec가 적절하며, 그 조건하에서 반응에 소요되는 시간은 5분 미만으로 극히 짧은 시간에 합성이 가능하였으며, 여기서 합성된 PZT powder는 평균입경 0.17 μ m이었다. 따라서 이상의 실험결과로부터 추후 이에대한 공침법 공정을 체계적으로 조사하고자 한다.

참 고 문 헌

1. Roberts, S, Phys. Rev. 72, 890~5 (1947).
2. B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution Ceramics", J. Appl. Phys., 25, 809-810 (1954).
3. T. Tanaka, Ferroelectrics, 40, 167 (1982).
4. L.E. Cross, Am. Ceram. Soc. Bull., 63(4), 586 (1984).
5. A.L. Stuijts, "New Fabrication Methods for Advanced Electronic Materials", Science of Ceramics, 5 (1970).
6. W.R. Eubank et al., "Some Factors Influencing the Dielectric Properties of Barium Titanates", J. Am. Ceram. Soc., 35 (1) (1952).
7. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particles Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites", J. Am. Ceram. Soc., 54(1), 1971.
8. O. Yamaguchi and M. Yasumoto, J. Jap. Soc. of Pow and Pow metal., 1(1972).
9. M.E.A. Hermans, "The importance of Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels", Science of Ceramics, 5(1970)
10. V.R. Parkar and M.S. Multani, "High-Density PZT Material", Mat. Res. Bull., 14 (1979).
11. P.A. Haas et al., Science of ceramics (1973).
12. D.M. Ibrahim and H.W. Hennicke, "Preparation of Lead Zirconate by a Sol-Gel Method", Trans. J. Br. Ceram. Soc., 80 (1981).
13. J.V. Biggers and S. Venkatanaramani, Mat. Res. Bull., 13, 719 (1978).
14. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions", 2nd, NACE, Huston, p.217, 226, 489 (1974).
15. T. Matsuoka et al, J. Am. Ceram. Soc., 55, 2, 108 (1972).
16. Toshiaki Murakami et al, J. Am. Ceram. Soc., 56, 6, 291 (1973).
17. B.V. Hiremath, Angusl. Kingon and James V. Biggers, J. Am. Ceram. Soc., 66(11), 790 (1983).
18. S. Venkataramani and J.V. Biggers, Am. Ceram. Soc. Bull., 59(4), 462 (1980).
19. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramic, Academic Press (1971).
20. R.L. Holman and R.M. Fulrath, J. Appl. Phys., 44(12), 5227 (1973).
21. R.C. Buchanan, J. Boy, J. Electrochem. Soc. 132(7), 1671 (1985).
22. David W. Johnson, J. Am. Ceram. Bull., 60 (2), 221 (1981).
23. J. Thomson, J. Am. Ceram. Bull. 53(5), 421 (1974).
24. D.A. Northrop, J. Am. Ceram. Soc. 51(7), 357 (1968).