

## Synthesis and characterization of perovskite nano-sized (Pb, La)TiO<sub>3</sub> powder using mechano chemical process

Borami Lim, Jae-Kyo Yang, Dong Suk Lee\*, Tae Hyung Noh\*, Jung Hye Seo\*\*, Youn Seoung Lee\*\*, Hee Taik Kim and Yong-Ho Choa†

Functional Nano-Materials Research Lab., Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

\*R&D Center, Innochips Technology, Ansan 425-852, Korea

\*\*Dept. of Information Communication Eng., Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received July 22, 2008)

(Accepted August 4, 2008)

**Abstract** Mechano Chemical Process (MCP) skips the calcinations steps at an intermediate temperature that is always required in the conventional solid-state reaction because forming phase from raw powder is activated by mechanical energy. In this study, we prepared (Pb, La)TiO<sub>3</sub> nanopowder with perovskite structure by only high energy MCP. Especially, the PLT nanopowder was synthesized without any thermal treatment using oxides, not salts as raw powder. This process is also very simple due to dry milling method, unnecessary to dry of powder. The oxide powder was milled up to 12 hr at intervals of an hour using MCP and the pure PLT phase of perovskite structure was formed after milling time of 3 hr. And the average particle size was 20 nm with narrow distribution after milling time of 3 hr from raw powder of several  $\mu$ m with inhomogeneous distribution.

**Key words** PLT, Perovskite structure, Mechano chemical process, Nanoparticle materials, Room temperature synthesis

## 기계화학공정을 이용한 Perovskite 구조의 (Pb, La)TiO<sub>3</sub> 나노 분말 합성 및 특성

임보라미, 양재교, 이동석\*, 노태형\*, 서정혜\*\*, 이연승\*\*, 김희택, 좌용호†

한양대학교 기능성 나노재료 연구실, 안산, 426-791

\*(주) 이노칩 테크놀로지 부설연구소, 안산, 425-852

\*\*한밭대학교 정보통신학전공, 대전, 305-719

(2008년 7월 22일 접수)

(2008년 8월 4일 심사완료)

**요약** 기계화학공정(MCP; Mechano Chemical Process)은 원료 분말이 기계적인 에너지로 인해 상 형성이 활성화되기 때문에 기존의 볼밀링을 이용한 고상반응에서 필수적인 높은 온도에서의 하소 공정이 필요하지 않다. 본 연구에서는 고 에너지 MCP 방법을 이용하여 perovskite 구조를 가지는 PLT 나노 분말을 제조하였다. 특히, 일반적으로 출발물질로 염을 이용하는 것과 달리 산화물을 원료 분말로 사용하여 어떠한 열처리 공정 없이 PLT 나노 분말을 합성하였다. 또한 건식으로 밀링을 하여 분말 건조 공정이 필요 없어서 공정이 간단하다. MCP 밀링은 시간 별로 12시간까지 진행하였으며, 제조된 분말의 상 분석과 결정면 분석 결과 3시간 이후에는 perovskite 구조의 순수한 PLT 상을 형성하였다. 또한 마이크로 크기의 원료 분말이 밀링 3시간이 지나자 약 20 nm 크기의 균일한 나노 입자가 생성되었다.

### 1. 서론

현대사회에 있어서 전자·정보통신과 같은 최첨단 산업은 기술 혁신과 개발이 끊임없이 요구되고 있다. 따라서 이러한 산업에 사용되는 첨단기기의 성능 향상이 필요하며, 이와 같은 기기들에 적용되는 첨단소재에 관한 연구

가 요구되는 실정이다. 그 중 레조네이터(Resonator), 세라믹 필터(Ceramic Filter), 초음파 모터(Ultrasonic Motor), 액츄에이터(Actuator) 등에 널리 활용되는 압전(Piezoelectric) 세라믹스 재료로 복합 perovskite 구조를 가진 BaTiO<sub>3</sub>계와 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>계가 많이 사용되었지만, Pb의 높은 함량으로 인한 환경적인 문제 때문에 Pb<sup>2+</sup>의 일부를 La<sup>3+</sup>로 치환한 (Pb, La)TiO<sub>3</sub>계에 관한 연구의 필요성이 증가하고 있다[1]. 기존의 PLT 분말은 고상반응법[2]이나 졸겔법(Sol-Gel), 공침법(Co-precipitation)을 이용한 화학적인 방법[3, 4]으로 제조되었다. 이러한 방법들은

†Corresponding author

Tel: +82-31-400-5650

Fax: +82-31-418-6490

E-mail: choa15@hanyang.ac.kr

순수한 perovskite 결정구조를 얻기 위해서 비교적 높은 온도(600~900°C)에서 하소하는 중간공정이 필요하다[5]. 그러나 Pb 성분의 높은 휘발성으로 인해 조성이 손실되고 결과적으로 전기적 특성의 감소가 우려되기 때문에 상온에서의 합성에 관한 연구가 요구되고 있다.

최근 나노 크기의 세라믹 분말을 합성하는 새로운 기술이 다양한 강유전체 분말 제조에 성공적으로 적용되었다. 이 기술의 가장 큰 특징은 일반적인 고상반응법에서 요구하는 높은 온도에서의 하소 대신 밀링할 때 생성되는 기계적인 에너지에 의해 산화물 원료 분말의 상 합성 반응이 활성화된다는 점이다. Kong 등[6]은 기계적인 활성화에 의해 시작되는 혼합 산화물의 상 형성 반응에는 기본적인 세 단계가 있음을 설명하였다. 기계화학공정 동안 기계적인 에너지가 불과 분말 사이에서 높은 강도와 압력의 충돌로 전환되어 분말이 분쇄된다. 이로써 첫 번째 단계에서 이 높은 압력으로 분말을 분쇄되면서 비정질화가 일어난다. 두 번째 단계에서는 고상반응에 의해 핵이 생성되며 perovskite 상이 형성되기 시작한다. 이어서 결정화가 진행되면서 PZT 분말이 생성된다. 또한 계속적인 고 에너지 밀링은 구조적인 결점과 전위를 유발한다. 이런 요소들이 실온 근처에서 밀링 분말의 확산과 원자 재배열을 촉진한다. 그러므로 기계화학적 활성화에 의한 상 형성 반응은 높은 온도에서 여러 계면간의 반응과 확산에 의해 조절되는 기존의 고상반응법과 완전히 다른 과정을 거친다[5-7].

기계적 활성화 기술의 주요 장점으로는 첫째, 쉽게 취급할 수 있는 산화물 분말을 출발물질로 사용하고, 중간 온도에서의 하소 공정이 필요 없기 때문에 제조 공정이 간단하다. 둘째, 상온에서 진행되므로 Pb의 휘발로 인한 조성 손실에 대한 우려도 없으며, 건식 밀링이므로 별도의 건조 공정이 필요 없다. 셋째, 나노 크기로 기계화학적으로 형성된 세라믹 분말은 기존의 고상반응법으로 제조된 분말보다 더 좋은 소결 특성을 보인다. 마지막으로 고 에너지 밀링으로 제조된 나노 분말은 상 형성 온도를 낮춤으로써 원료 분말의 반응성을 더 향상시킨다[6-8].

본 연구에서는 열처리 공정 없이 기계화학공정(MCP)을 이용하여 원료 산화물 분말(PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>)의 밀링만으로 perovskite 구조를 갖는 PLT 나노 분말을 합성하고자 하였다. 불의 크기와 개수 및 불과 분말의 질량비를 일정하게 하고 MCP 밀링 시간만 변화시켜서 생성되는 분말의 상 변화, 결정성 및 입자크기와 형태를 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

원료 물질로 PbO는 99.5%(단석산업), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 99.9%

(이영세라캠), TiO<sub>2</sub>는 98%(코스모 화학) 순도의 분말을 사용하였으며, 0.9 : 0.05 : 1의 몰비로 혼합하였다. 이 때, 지르코니아로 코팅된 용기와 불을 사용하여 불순물의 혼입을 최소화하였으며, 불은 지름 10 mm와 5 mm를 2 : 1의 질량비로 섞어서 밀링하였다. 40 ml 용기에 불과 분말의 질량비를 18 : 1로 투입한 후 뚜껑과 용기 사이에 가스켓을 넣어 밀링할 때 생성되는 열과 화학반응이 밖으로 나가지 않도록 장치에 고정시킨다. 실험에서 사용한 장치는 SPEX mill 8000M-15(SPEX SamplePrep LLC, United State)로 vibrational shake mill이라고도 불리며 MCP 공정 연구에 가장 널리 쓰이고 있다. 보통 밀링 장비의 단순한 원운동과 달리 상하좌우로의 직선운동과 '8' 혹은 '∞' 형태로 축이 돌아가며 움직임에 따라 마치 용기가 진동하는 것처럼 보인다. 앞에서 설명한 형태로 움직이는 용기 내부에서는 분말, 불, 용기 간의 무수한 충돌이 일어나게 되어 용기 내부에 큰 기계적 에너지가 발생하게 된다[9]. 밀링 속도는 1060 cycles/min으로 고정했다. 밀링 시간에 따른 perovskite 구조 생성 및 입자의 크기의 경향성을 알아보기 위해 분말을 시간 별로 각각 0시간, 1시간, 2시간, 3시간, 12시간 동안 밀링을 진행하였다.

밀링 후 얻어진 분말은 밀링 시간에 따른 상의 변화 및 PLT 상의 형성을 X-Ray Diffractometer(XRD; Rigaku, D/MAX-2500)를 통해 분석하였다. 또한 분말의 입자 형상과 크기의 변화 및 결정성을 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM; Hitachi, S-4800)와 High Resolution Transmission Electron Microscope(HR-TEM; JEOL, JEM-3010)를 이용하여 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 원료 산화물 분말을 MCP를 이용해서 시간 별로 밀링한 PLT 나노 분말의 XRD 패턴 분석 결과이다. Fig. 1(a)는 MCP 밀링 없이 원료 분말인 PbO와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 TiO<sub>2</sub>가 혼합되어 있는 것으로 각각의 상의 뚜렷하고 반가폭이 작은 피크를 통해 높은 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 원료 산화물 분말을 1시간 동안 밀링했을 경우 PLT 상이 나타나기 시작하였다. 그러나 짧은 반응 시간으로 인해 아직 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 공존하고 있었으며, 또한 원료분말들이 혼합되어있던 Fig. 1(a)와는 다르게 회절 피크의 강도가 1/10 이하로 급격히 감소하며 broad해지는 현상이 관찰되었다. 또한 1시간 밀링시 PLT와 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 각각의 주 피크 크기가 비슷하지만, 2시간 밀링 이후에는 PbO (111)의 피크 크기가 점차 감소하면서 PLT의 피크 크기가 상대적으로 증가했음을 알 수 있었다. Fig. 1(d)에서

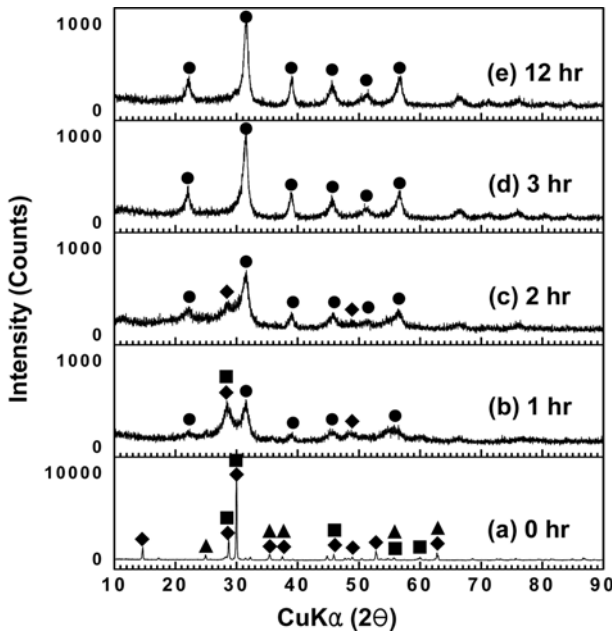


Fig. 1. XRD patterns of raw powder and PLT powder milled for different time using MCP method.

보는 바와 같이 3시간 동안의 밀링 후에는  $22.1^\circ$  (100),  $31.5^\circ$  (101),  $38.9^\circ$  (111),  $45.7^\circ$  (200),  $50.9^\circ$  (210),  $56.8^\circ$  (211)의 위치에서 PLT 피크가 확인되면서

perovskite 구조의 PLT 나노 분말이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이후 12시간까지 밀링 시간을 증가시켜도 XRD 패턴에는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, PLT 이외의 다른 상도 관찰되지 않았다. 또한 Scherrer 식[10]을 사용하여 계산한 PLT 나노 분말의 평균 입자크기는 3시간 밀링하였을 경우 약 20 nm를 나타내었다. 12시간 밀링한 분말의 경우도 XRD 회절피크와 마찬가지로 입자크기에서도 별다른 차이점을 발견할 수 없었다.

원료 분말 및 시간 별로 MCP를 이용하여 밀링한 PLT 나노 분말의 FE-SEM 이미지는 Fig. 2와 같다. 초기 원료 분말을 혼합한 Fig. 2(a)는 서브- $\mu\text{m}$  크기의 입자가 혼합되어 있으며, 1시간 동안 밀링한 후 상대적으로 입자의 크기는 감소하였으나, 여전히 불균일한 입도분포를 보이고 있다. 그러나 3시간 밀링한 후의 PLT 분말은 수십 nm 크기로 보이는 입자들이 응집한 형상으로 개개의 입자들은 구형에 가까운 형상을 보이고 있다. 또한 3시간보다 짧은 밀링 시간에서 관찰된 서브- $\mu\text{m}$  크기의 입자가 혼합된 불균일한 입도분포는 관찰되지 않고 매우 균일한 나노 크기의 입자들로 존재함을 확인할 수 있었다. Fig. 2(d)의 12시간 밀링된 분말의 경우 Fig. 2(c)의 3시간 밀링한 분말과 마찬가지로 수십 nm 크기의 입자들이 응집한 형상을 나타내었으나, 밀링 시간의 증가에 따른 더 이상의 입자크기 감소는 관찰되

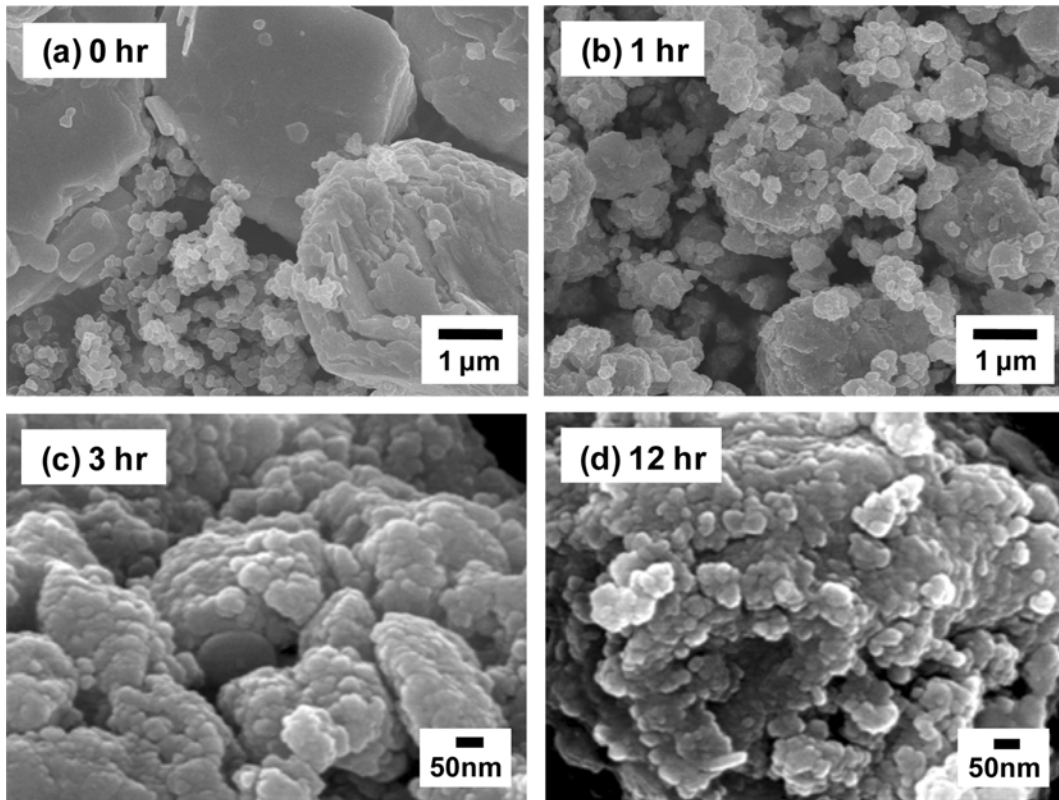


Fig. 2. FE-SEM images of raw powder and PLT powder milled for different time using MCP method.

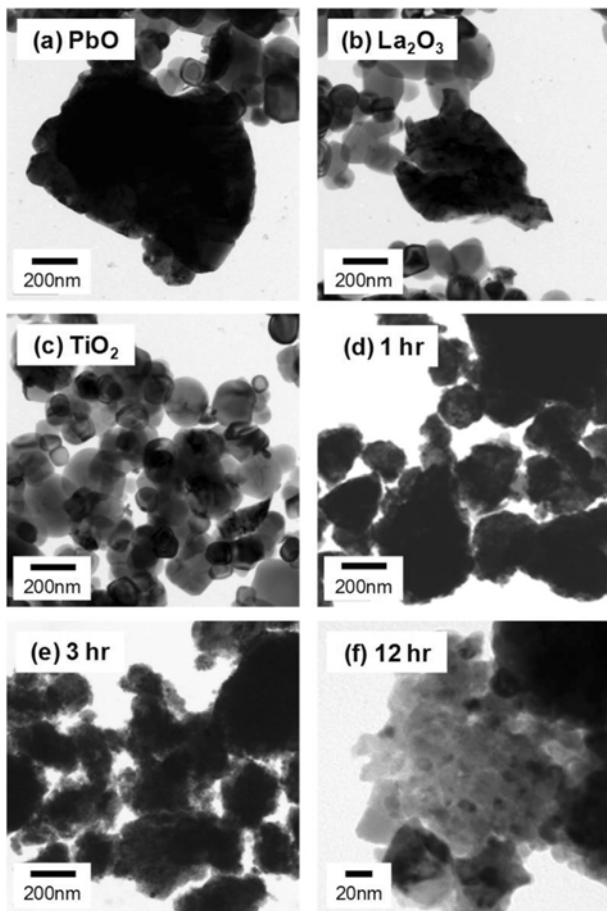


Fig. 3. TEM images of raw powder and PLT powder milled for different time using MCP method.

지 않았다.

Fig. 3은 각각의 원료 분말과 밀링 시간에 따른 PLT 나노 분말의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다. PbO와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 서브~수  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 구형과 각형의 불균일한 형상의 입자로 구성되어 있는 반면 TiO<sub>2</sub> 원료 분말은 구형으로 균일한 입도 분포를 나타내었다. 한편 1시간 동안 밀링한 후의 HR-TEM 이미지는 앞서 관찰한 FE-SEM 이미지와 마찬가지로 불균일한 입도분포를 나타내고 있다. 이는 짧은 밀링 시간으로 인해 입자의 분쇄가 충분히 이루어지지 않은 것으로 보인다. 반면 3시간 동안 밀링한 분말의 경우 수십 nm 크기의 1차 입자들이 응집하여 서브  $\mu\text{m}$  크기의 2차 입자를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 12시간 동안 밀링한 분말도 약 20 nm 크기의 입자들이 응집하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과는 앞서 XRD로부터 Scherrer 식을 이용하여 계산된 입자크기와 잘 일치한다.

Fig. 4는 각각 1시간 동안 밀링된 분말과 3시간 동안 밀링된 분말의 SAD(selective area diffraction) 패턴 분석 결과이다. 1시간 동안 밀링된 분말의 경우 (101), (111), (200), (211)면이 관찰되었다. 여기서 한 가지 주

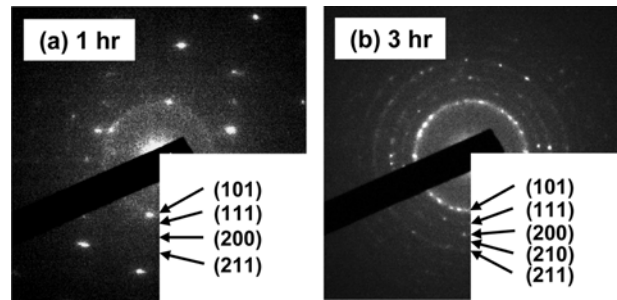


Fig. 4. SAD patterns of PLT powder milled for different time using MCP method.

목할 만한 점은 Fig. 4(a)에서 보여주는 패턴이 마치 비정질상이나 수 nm 크기의 입자에서 나타나는 것처럼 희미하고 선명하지 못하다는 것이다. 특히 (111)면과 (200)면은 한 두 개의 점을 이루어져 있다. 앞서 FE-SEM과 HR-TEM의 결과로부터 1시간 밀링한 분말의 경우 서브~수  $\mu\text{m}$  크기의 입자가 혼합되어 있다는 사실을 확인하였다. 그러나 이렇게 큰 입자 크기에도 불구하고 희미한 링 패턴은 MCP 밀링 시작 후 혼합 분말 혹은 PLT 분말의 비정질화가 진행되었음을 고려해 볼만하다. 한편 3시간 동안 밀링한 후의 분말은 상대적으로 선명한 패턴을 보이고 있으며, 관찰된 결정면 역시 (101), (111), (200), (211)면 외에 추가적으로 (210)면이 관찰되었다. 이는 MCP 밀링이 진행됨에 따라 재결정화가 발생한 것으로 생각된다.

고 에너지 밀링 공정에서의 상 형성에 관한 mechanism은 매우 복잡한 것으로 알려져 있으며, 또한 이러한 현상에 대한 정확한 이론적인 증명은 밝혀지지 않았다. 단지 일반적으로 고 에너지 밀링의 경우 밀링 중 세 단계에 걸쳐 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다[5]. 첫 번째 단계에서 입자의 분쇄와 일부 비정질화가 진행되고, 두 번째 단계에서 고상반응에 의한 핵 생성과 상 형성이 이루어지며, 그 후 결정화가 진행된다. 마지막 단계에서는 결정구조에서 결함과 전위가 발생하는 것으로 알려져 있다[5]. 그러나 밀링 시간이 너무 길어질 경우 공정 중 오염의 가능성이 증가하게 되므로 지나치게 긴 밀링 시간은 바람직하지 않다. 그리하여 이러한 고 에너지 밀링의 특성을 고려할 때, 밀링은 두 번째 단계까지만 진행이 되도록 제어하는 것이 바람직하며, 이를 위한 밀링 시간은 각각의 원료 분말의 특성과 더불어 분말의 양, 용기의 크기와 사용된 볼의 크기와 양 역시 중요한 요인으로 작용하게 된다. 앞서 관찰된 결과들을 종합하면, 이번 연구에서는 3시간의 밀링 시간이 PLT 나노 분말을 제조하기 위해 최적의 밀링 시간으로 판단되며, 이보다 짧은 시간에서는 PbO와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미반응 상과 비정질상이 관찰되었으며, 그 이상의 긴 시간에서는 별다른 차이가 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

기계화학공정(MCP; Mechano-Chemical Process)을 이용하여 각각의 산화물 원료 분말을 perovskite 구조를 가지는 PLT 나노 분말로 성공적으로 합성하였다. 밀링 시간이 3시간 미만일 경우 PLT 상뿐만 아니라 PbO가 미반응상으로써 공존함을 확인하였고, 비정질화 역시 일부 진행되었음을 확인하였다. 한편 3시간 이상의 밀링 후에는 미반응상의 존재 없이 순수한 PLT 상이 형성되었으며, PLT의 결정화 역시 진행되었다. 혼합된 원료 분말의 크기가 서브~수  $\mu\text{m}$  크기의 불균일한 분포를 나타내었던 것에 비해 3시간 이상의 밀링 후에는 수십 nm 크기의 입자들이 응집하여 2차 입자를 형성하고 있었다. 이러한 결과는 Scherrer 식을 이용하여 계산된 입자크기와 잘 일치하며, 3시간 밀링한 분말의 경우 약 20 nm였다. 이번 연구에서는 3시간 미만의 경우 입자의 분쇄와 일부 비정질화가 진행되었으며, 3시간 이상의 경우 핵 생성과 상 형성이 이루어진 것으로 사료된다. 결론적으로, MCP를 이용한 PLT 나노 분말의 합성은 3시간 이상의 밀링 시간이 필요하며, 합성된 분말은 균일하고 미세한 입자 크기를 가지고 있어서 소결 반응시 소결 온도를 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단의 에너지·자원기술개발사업과 BK21 사업에 의하여 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] T.-Y. Kim and H.M. Jang, "B-site vacancy as the origin

- of spontaneous normal-to-relaxor ferroelectric transitions in La-modified  $\text{PbTiO}_3$ ", Applied Physics Letters 77 (2000) 3824.
- [ 2 ] R. Tickoo, R.P. Tandon, N.C. Mehra and P.N. Kotru, "Dielectric and ferroelectric properties of lanthanum modified lead titanate ceramics", Materials Science and Engineering B94 (2002) 2.
- [ 3 ] J. Chen, X. Xing, R. Yu, J. Deng and G. Liu, "Microstructural characterization of sol-gel derived  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ferroelectrics", Journal of Alloys and Compounds 388 (2005) 309.
- [ 4 ] L. Seveyrat, M. Lemerrier, B. Guiffard, L. Lebrun and D. Guyomar, "Temperature dependence of macroscopic and microscopic PZT properties studied by thermo-mechanical analysis, dielectric measurements and X-ray diffraction", Ceramics International In press.
- [ 5 ] X. Junmin, J. Wang and T. Weiseng, "Synthesis of lead zirconate titanate from an amorphous precursor by mechanical activation", Journal of Alloys and Compounds 308 (2000) 139.
- [ 6 ] L.B. Kong, J. Ma, T.S. Zhang, W. Zhu and O.K. Tan, " $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics via reactive sintering of partially reacted mixture produced by a high-energy ball milling process", Journal of Materials Research 16 (2001) 1636.
- [ 7 ] S. Singh, O.P. Thakur, C. Prakash and K.K. Raina, "Improved piezoelectric properties via mechano-chemical activation in modified PCT ceramics", Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 8.
- [ 8 ] S.H. Ng, J.M. Xue and J. Wang, "High temperature piezoelectric strontium bismuth titanate from mechanical activation of mixed oxides", Materials Chemistry and Physics 75 (2002) 131.
- [ 9 ] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma and F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique", Progress in Materials Science 53 (2008) 217.
- [10] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", 2<sup>nd</sup> edition (Addison-Wesley, Canada 1978).