

## 기계화학공정에 의한 (Pb, La)TiO<sub>3</sub> 나노 분말의 합성 및 소결 특성 연구

이영인 · 구용성 · 이종식 · 좌용호\*  
한양대학교 정밀화학공학과

### Research on Synthesis and Sintering Behavior of Nano-sized (Pb, La)TiO<sub>3</sub> Powders Using Mechano Chemical Process

Young-In Lee, Yong-Sung Goo, Jong-Sik Lee, and Yong-Ho Choa\*

Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-971, Korea  
(Received January 21, 2010, Revised February 16, 2010, Accepted February 23, 2010)

**Abstract** In this study, we successfully synthesized a nano-sized lanthanum-modified lead-titanate (PLT) powder with a perovskite structure using a high-energy mechanochemical process (MCP). In addition, the sintering behavior of synthesized PLT nanopowder was investigated and the sintering temperature that can make the full dense PLT specimen decreased to below 1050°C by using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder as sintering agent. The pure PLT phase of perovskite structure was formed after MCP was conducted for 4 h and the average size of the particles was approximately 20 nm. After sintered at 1050 and 1150°C, the relative density of PLT was about 93.84 and 95.78%, respectively. The density of PLT increased with adding Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the specimen with the relative density over 96% were fabricated below 1050°C when 2 wt% of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added.

**Keywords** : Lanthanum-modified lead-titanate, Perovskite structure, Ferroelectric ceramic, Sintering agent

### 1. 서 론

압전 세라믹스 소재는 전기적 에너지를 기계적 에너지로, 또는 그 반대로 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 특성을 갖고 있는 재료로서, 레조네이터(Resonator)와 세라믹 필터(Ceramic filter) 등의 통신기기, 초정밀 액츄에이터(Actuator), 초음파 모터(Ultrasonic motor), 그리고 트랜스듀서(Transducer)의 핵심 소재로 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 최근 전자 산업의 급속적인 발전과 기업간 경쟁 심화로 인해 더욱 더 특성이 우수하면서도 경제성이 있는 압전 세라믹스 소재의 개발에 대한 필요성이 강조되고 있다.

대표적인 압전 세라믹스 소재 중 하나인 PbTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체이며, 실온에서

격자 상수  $a=3.90 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1.06$ 을 갖는 정방정계 결정으로 490°C에서 입방정으로 상전이 된다[1-2]. 상전이 온도가 높기 때문에 고온·고주파용의 안정한 압전 소자로 유망하나, 다공질로서 치밀하고 기계적으로 강한 소결체를 얻기 어렵고, 충분한 결합계수를 얻기 위해서는 고온에서의 분극처리가 필요하다는 단점으로 인해 실용소자로의 제조가 용이하지 않다[3]. 따라서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 MnO<sub>2</sub>를 소량 첨가하거나, Pb<sup>2+</sup> 이온의 일부를 희토류나 알칼리류 원소로 치환하여 소결 및 분극 처리를 용이하게 하는 연구가 이루어지고 있으며, 특히 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>(PLT)의 조성을 갖는 소재의 특성이 우수한 것으로 알려져 있다[4].

기존의 PLT 분말은 고상반응법이나 졸겔법(Sol-Gel), 공침법(Co-precipitation)을 이용한 화학적인 방법에 의해 제조되었다[5-7]. 이러한 방법들은 순수한

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

perovskite 결정구조를 얻기 위해서 비교적 높은 온도 (600~900°C)에서 하소하는 중간공정이 필요하다[8]. Pb 성분의 높은 휘발성으로 인해 조성이 손실되기 쉬워 압전·유전 특성의 감소가 발생할 수 있다. 이러한 문제점으로 인해 상온 또는 낮은 온도에서 상형성이 가능한 합성 기술에 관한 연구가 요구되고 있다.

PLT 압전 소자에 있어 또 하나의 중요한 사항은 저온 소결이다. 소형화가 용이한 적층형 압전소자의 제작에 있어 전도성 페이스트는 압전소재와 동시소결을 거쳐야 한다. 일반적인 PLT 압전 세라믹스는 소결온도가 1200°C로 매우 고온이기 때문에 표면 전도층의 전극재료는 용융점이 높은 Ag/Pd의 페이스트가 사용된다. Pd는 매우 고가의 귀금속이며, 전기 전도도도 우수하지 못하기 때문에 제작된 소자의 특성과 경제적인 관점을 고려할 때 Cu 및 Ag 전극을 사용할 필요가 있다. 또한 1200°C에서의 동시 소결은 환경적으로 유해한 PbO의 휘발을 유발할 수 있어 소결체 조성의 변화와 환경오염의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 상기와 같은 문제점을 해결하고 성능, 가격 및 환경적으로 우수한 압전 소자를 제작하기 위해서는 PLT의 소결온도를 1050°C 이하로 낮추는 것이 필요하다.

본 연구에서는 PLT 분말 합성에 있어 기존 공정의 단점을 극복하기 위해 기계화학공정(Mechano Chemical Process, MCP)을 이용하여 PLT 나노분말을 합성하였고, 합성된 분말의 소결성을 소결조제의 첨가를 통해 향상시키는 연구를 수행하였다. 건조 및 하소의 공정없이 원료 산화물 분말의 밀링만으로 페로브스카이트 구조를 갖는 PLT 나노분말을 합성하였으며, 소결온도에 따른 소결체의 결정구조, 미세구조 및 소결밀도의 변화를 관찰함으로써 제조된 나노분말의 소결 특성을 파악하였다. 더 나아가 제조된 나노분말의 소결성을 향상시켜 저온 소결이 가능하도록 하기 위해, 소결조제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 PLT 나노분말을 합성하였으며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 소결체의 특성 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

산화물 형태의 PbO(99.5%, 단석산업), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.7%, 이영 세라켄)과 TiO<sub>2</sub>(98%, 코스모 화학)을 출발원료로 사용하였고, PLT 나노분말 합성을 위한

MCP 장비로는 vibrational shake mill의 한 종류인 SPEX mill(8000M-15, SPEX samplePrep. LLC, US)을 사용하였다. Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>의 조성을 갖도록 원료 분말을 칭량하여, 볼과 함께 용기에 장입하였다. 이때 불순물의 혼입을 최소화하기 위해 지르코니아로 코팅된 볼과 용기를 사용하였으며, 볼은 지름 10 mm와 5 mm를 2:1의 질량비로 섞어서 사용하였다. MCP 공정은 볼과 분말을 18:1의 질량비로 투입한 후, 1060 cycles/min의 밀링속도로 1시간 및 4시간 동안 실시하였다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼합된 분말의 경우, PLT 원료 분말에 약 10 μm 크기의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(99.9%, Aldrich chemical)을 각각 0.5, 1, 2 wt%의 비율로 첨가한 후, PLT 나노분말 제조 시와 같은 조건으로 MCP를 실시하였다. 상기와 같이 제조한 나노분말은 오토 프레스(Auto series, Carver Inc.)를 이용하여 300 MPa의 압력으로 성형하여 지름 10 mm의 디스크 형태로 제작하였다. 제작된 시편은 박스로(Box furnace)를 이용하여 대기중에서 1000°C, 1050°C와 1150°C의 온도로 3시간 동안 소결을 실시하였다. 소결 시 승온속도는 5°C/min으로 제어하였다. 제조한 분말 및 각 온도에서 소결한 소결체의 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 이용하여 분석하였고, 미세구조는 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2100F)으로 관찰하였다. 소결한 시편의 밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 사용하여 겉보기 밀도와 부피 밀도를 측정하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 4시간 동안 MCP를 실시하여 제조한 PLT 나노분말의 FE-SEM과 TEM 사진이다. 산화물 형태의 원료분말이 서브-수 μm의 크기를 갖는 구형 및 각형의 불균일한 형상이었는데 반해, MCP 후에는 약 20~30 nm 크기의 입자가 응집체를 형성하며 존재하는 것을 알 수 있다. 매우 균일한 입도를 갖는 것으로 관찰되며, 개개의 입자는 구형에 가까운 형상을 보이고 있다.

MCP로 제조한 PLT 나노분말 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 PLT 나노분말에 일정 비율로 첨가한 후 MCP를 사용하여 합성한 나노분말의 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)에서 보는 바와 같이, 원료 산화

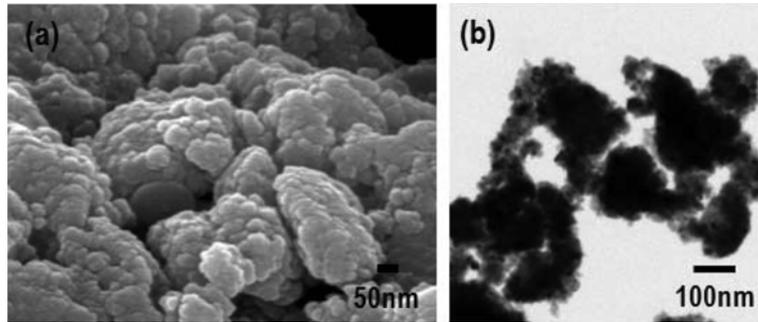


Fig. 1. (a) FE-SEM and (b) TEM images of PLT nanopowder synthesized by MCP method for 4h.

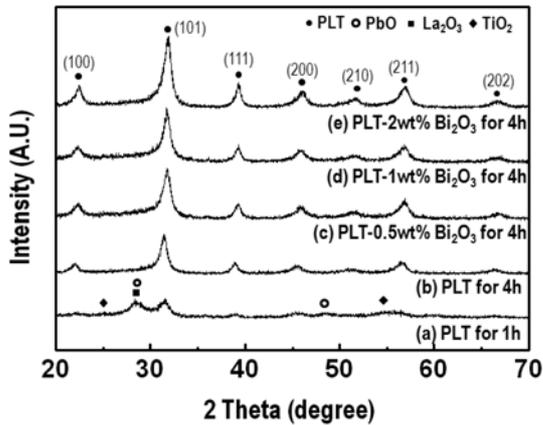


Fig. 2. XRD profiles of the (a,b) PLT and (c-e) PLT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders synthesized by MCP for (a) 1h and (b-e) 4h.

물을 1시간 동안 MCP 밀링한 경우 PLT 상이 관찰되기 시작하지만 짧은 반응시간으로 인해 PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 원료 분말의 회절 패턴은 MCP를 4시간 동안 실시하였을 경우 완전히 사라졌으며, 22.2, 31.5, 39.0, 45.7, 50.9, 그리고 56.8°에서 명확하게 PLT의 회절 패턴이 나타남에 따라 페로브스카이트 구조를 갖는 순수한 PLT가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다(그림 2(b)). 그림 2(c)-(e)는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 0.5, 1, 2 wt%를 첨가하여 MCP를 4시간 동안 실시한 후 분석한 XRD 결과이다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 MCP를 실시한 경우에도 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하지 않은 분말(그림 2(b))과 거의 유사한 XRD 패턴이 관찰되었고, 이를 통해 혼합에 의한 제 2상의 생성 없이 페로브스카이트 구조의 PLT가 형성되었음을 확인하였다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD 패턴은 확인할 수 없

었으며, 이는 첨가된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 PLT에 고용되었기 때문이라고 판단된다. 이에 대한 근거로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 PLT 회절패턴이 고각(high angle)으로 이동된 것을 관찰할 수 있었으며, XRD 분석결과로부터 입방정 결정구조로 산정하여 격자상수의 변화를 계산한 결과, 순수한 PLT의 경우 3.993 Å였으며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1 wt% 첨가된 경우에는 3.960 Å이었다. 이러한 분석결과로부터 Pb<sup>2+</sup>(r=0.119 nm) 이온보다 상대적으로 작은 Bi<sup>3+</sup>(r=0.103)이온의 치환으로 격자상수가 감소되어 XRD 패턴의 이동이 발생되었음을 확인하였다[9]. XRD 패턴으로부터 합성된 분말의 크기는 XRD 패턴으로부터 얻은 주 피크의 반가폭을 통해 Scherrer 식을 이용하여 계산하였다[9]. 계산 결과, 합성된 PLT 분말은 약 20 nm의 크기로 확인되어 그림 1의 FE-SEM과 TEM 분석 결과와 일치하였으며, 이는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 후에도 크게 변하지 않았다.

MCP로 제조된 PLT 나노분말의 소결 특성을 확인하기 위해 분말을 성형한 후, 시편을 1050°C와 1150°C에서 3시간 동안 소결하였다. 그림 3은 각각의 온도에서 소결한 시편의 표면과 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 1050°C에서 소결한 시편의 경우, 약 150 nm의 평균 결정립 크기를 보이며, 입자간의 네킹(necking)이 형성되었으나 약간의 내부 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 소결온도가 1150°C로 증가함에 따라 결정립 성장에 의해 평균 결정립 크기가 약 4배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 치밀화도 상당히 진행되어 기공이 대부분 사라진 것으로 관찰되었다. 1050°C와 1150°C에서 소결한 시편의 소결밀도를 아르키메데스법을 이용하여 측정된 결과, 각각 7.29와 7.44 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타내었으며, 측정된 시편의 밀도와 Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>의

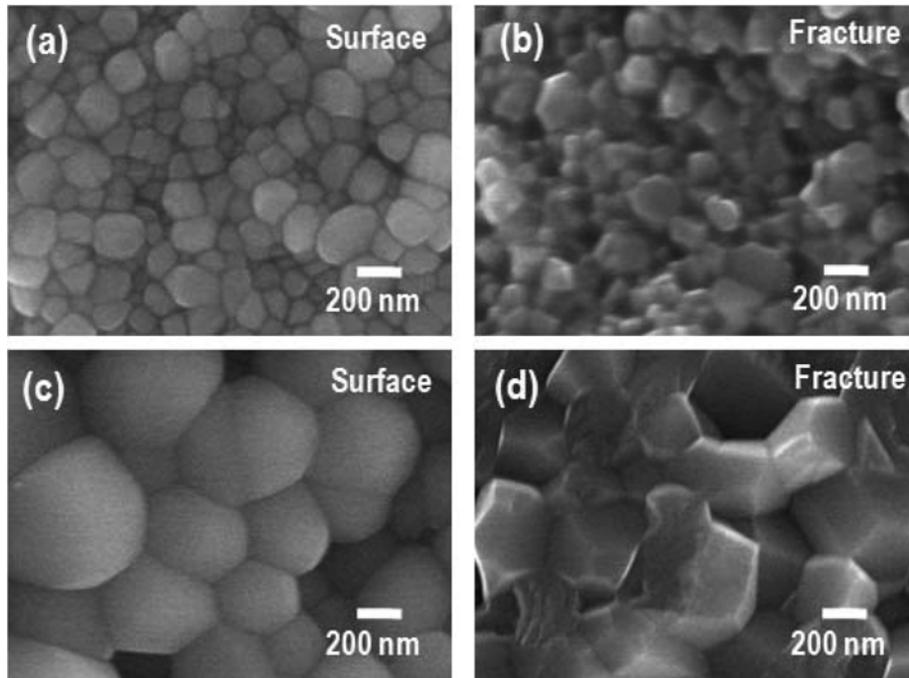


Fig. 3. FE-SEM images of PLT sintered at (a, b) 1050°C and (c, d) 1150°C for 3h.

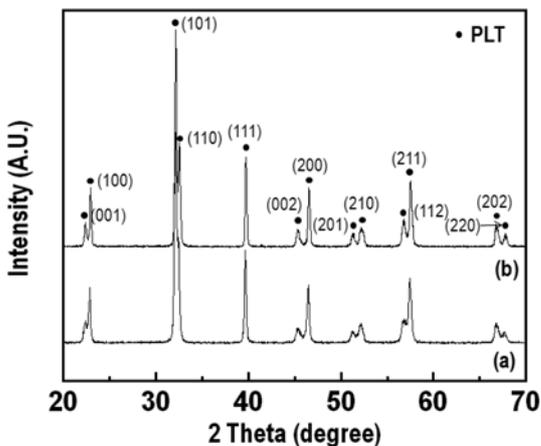


Fig. 4. XRD profiles of PLT sintered at (a) 1050°C and (b) 1150°C for 3h.

이론밀도인  $7.77 \text{ g/cm}^3$ 을 통해 계산한 상대밀도는 각각 93.8과 95.8%이었다(그림 7). 이러한 결과는 그림 3의 FE-SEM 분석으로 관찰된 미세구조와 잘 일치하였으며, 1150°C에서 소결된 시편이 1050°C의 시편에 비해 더 치밀화 되었음을 확인할 수 있었다. 그림 4는 소결 후 PLT 소결체의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. 1050°C와 1150°C에서 소결한 시편

모두 순수한 PLT 상으로 확인되었으며, 다른 불순물 및 2차상의 회절 패턴은 나타나지 않았다. PLT 나노분말의 XRD 패턴을 나타낸 그림 2와 비교하여 회절피크의 강도가 매우 증가되었음을 확인할 수 있었고, 정방성(tetragonality)이 증가하여, (001)과 (100), (101)과 (110), (002)과 (200), (201)과 (210), (112)과 (211), 그리고 (202)과 (220)의 분리(split) 현상이 관찰되었다. 소결 온도가 1150°C로 증가함에 따라 분리현상의 피크 높이와 골 깊이가 1050°C와 비교하여 더욱 높아진 것을 관찰할 수 있었다. XRD 분석 결과를 이용하여 계산된 1050°C와 1150°C에서 제작한 소결체의 정방성( $c/a$ )은 각각 1.02와 1.04였으며, 따라서 분리현상의 피크 높이와 골 깊이의 증가는 소결온도의 증가에 따라 정방성이 더욱 향상되었기 때문에 나타난 것으로 확인되었다.

상기와 같이 MCP로 합성된 PLT 나노분말은 1050°C에서 충분히 치밀화되지 못하여 상대적으로 낮은 밀도를 나타내었다. 따라서 전술한 바와 같이 PLT 분말이 완전히 치밀화될 수 있는 소결온도를 낮추기 위해  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  분말을 소량 첨가하여 소결을 실시하였다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 용융점이 817°C로 낮기 때문에 PLT와 혼합하여 소결하게 되면 액상을 형성하게 된

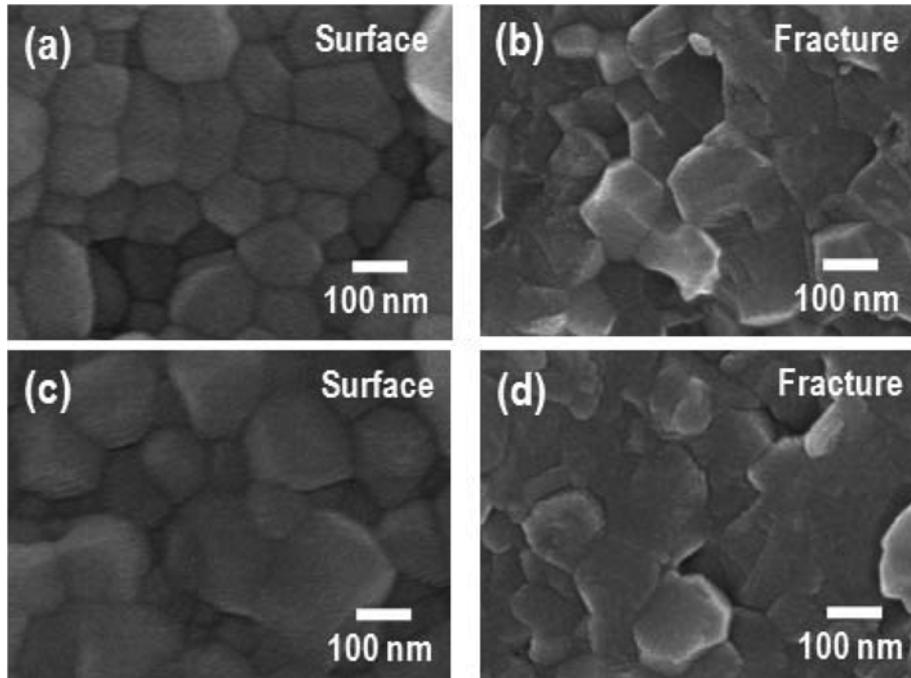


Fig. 5. FE-SEM images of PLT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1000°C for 3h: (a, b) 0.5 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c, d) 2 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

다. 소결 시 액상이 형성되면 액상은 고상에 비해 빠른 확산 속도를 갖기 때문에 같은 소결온도와 시간에서 더 높은 소결밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있다. 그림 5는 PLT 원료분말에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 0.5와 2 wt%를 첨가하여 MCP를 4시간 실시하여 나노분말을 제조한 후, 1000°C에서 소결하여 그 미세조직을 FE-SEM으로 분석한 사진이다. 0.5 wt%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우, 평균 결정립 크기는 약 200 nm로, 같은 온도에서의 PLT 소결체와 비교하여 약 50 nm 정도 크게 관찰되었으며, 기공 또한 거의 관찰되지 않았다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 2 wt%로 증가하여 제조한 소결체의 미세조직은 0.5 wt%의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 비해 결정립 성장이 일어난 것을 명확히 관찰할 수 있었고, 이는 증가된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 의해 액상소결이 더욱 활발히 일어났기 때문이라고 사료된다.

그림 6은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, 제작된 시편은 모두 PLT 상으로 확인되었으며, 2차 상 및 기타 불순물 상은 관찰되지 않았다. XRD 분석결과로부터 계산된 정방성 (c/a)은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에

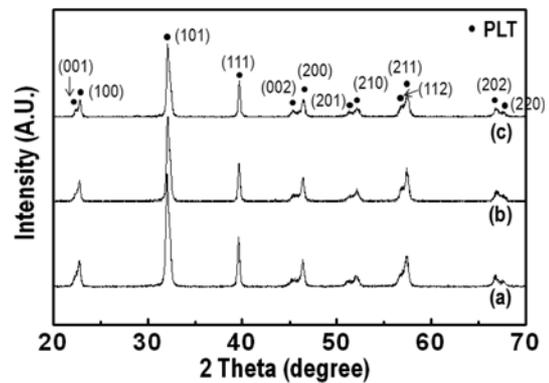


Fig. 6. XRD profiles of PLT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1000°C for 3h: (a) 0.5 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 1 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) 2 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

따라 증가하는 경향을 보였고, 이는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 보고와 같이 반경이 작은 이온의 치환으로 인해 격자상수와 조성의 변화로 인한 것으로 사료된다[10].

PLT 분말과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 PLT 분말의 각 온도에서의 소결밀도를 그림 7에 정리하여 그래프로 나타내었다. 같은 온도에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 소결 밀도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 2 wt%의

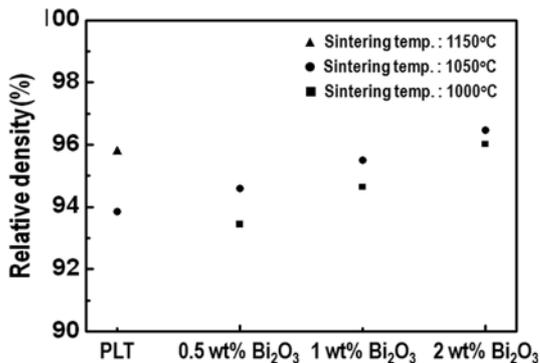


Fig. 7. Relative density of sintered PLT and PLT-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우, 1050°C와 1000°C의 소결온도에서 상대밀도가 각각 96.46과 96.01%로 더욱 높은 온도인 1150°C에서 소결한 PLT 분말의 상대밀도(95.78%) 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 Cu 전극과의 동시 소결이 가능한 1050°C 이하로 소결온도를 낮추어도 건전한 미세조직을 갖는 소결체를 제조할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

MCP를 이용하여 PLT 나노분말과 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼합된 PLT 나노분말을 성공적으로 합성하였다. 합성된 분말은 별도의 하소 공정 없이 기계적 에너지에 의해 순수한 PLT 상으로 합성되었으며, 약 20 nm의 입자 크기와 균일한 입도분포를 갖는 것으로 확인되었다. 합성된 분말의 성형 및 소결을 통해 미세조직 및 결

정구조의 변화를 확인하여 소결특성을 파악하였고, 1150°C의 소결온도에서 95.8%의 상대밀도를 갖는 소결체를 제조하였다. 소결조제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따른 소결특성의 변화를 관찰한 결과, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2 wt%를 첨가한 경우 1000°C의 저온소결에서도 96% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있음을 확인하였고, 향후 고가의 Pd계 전극재료를 저가의 Cu로 대체할 수 있는 가능성을 제시하였다.

#### 참고문헌

- [1] G. H. Jonker and J. H. van Santen: Chem. Weekblad, **43** (1947) 672.
- [2] S. M. Park, M. S. Kim and C. T. Lee: J. Korean Ind. Eng. Chem., **11** (2000) 917 (*Korean*).
- [3] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo: J. Res. Nat. Bur. Stand., **56** (1955) 239.
- [4] T. Y. Kim and H. M. Jang: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 3824.
- [5] R. Tickoo, R. P. Tandon, N. C. Mehra and P. N. Kotru: Mater. Sci. Eng. B-Soild, **94** (2002) 2.
- [6] J. Chen, X. Xing, R. Yu, J. Deng and G. Liu: J. alloys and compounds, **388** (2005) 309.
- [7] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng, C. H. Chew and L. M. Gan: J. Materials Science, **34** (1999) 1943.
- [8] X. Junmin, J. Wan and T. Weiseng: J. alloys and compounds, **308** (2000) 139.
- [9] B. D. Cullity: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Pub. Co., Canada (1978).
- [10] H. Zhang, S. Jiang, K. Kajiyoshi and J. Xiao: J. Am. Ceram. Soc. **93** (2010) 750.