

저온소결 8/65/35 PLZT 세라믹의 전기열량 효과

최승훈, 라철민, 류주현^a

세명대학교 전기공학과

Electrocaloric Effect of 8/65/35 PLZT Ceramics Sintered at Low Temperature

Seung-Hun Choi, Cheol-Min Ra, and Ju-Hyun Yoo^a

Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received August 25, 2015; Revised September 16, 2015; Accepted September 21, 2015)

Abstract: In this study, in order to develop the composition ceramics with the excellent electrocaloric properties, 8/65/35 PLZT ceramics were fabricated by the conventional solid-state method with the addition of Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 and the variation of sintering temperature from 930°C to 990°C . The XRD pattern of all specimens indicated general perovskite structure and the rhombohedral phase were observed. Curie temperature (T_c) of all specimens was observed in the vicinity of about 190°C . Density, coercive field and remnant polarization of the specimen sintered at 950°C was 7.55 g/cm^3 , 8.895 kV/cm , $11.22 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$, respectively. EC effect of PLZT ceramics was measured by indirect method and the temperature change ΔT due to the electrocaloric effect was calculated by Maxwell's relations. ΔT of ceramic sintered at 950°C was 0.21°C under application of 40 kV/cm at 190°C .

Keywords: Electrocaloric effects, Ceramics, PLZT, Ferroelectric, ΔT

1. 서론

지구의 온난화가 진행되는 동안 산업 전반에 걸쳐 에어컨, 냉장고, 냉동 및 극저온 냉각장치인 증기 압축 (vapour compression) 장치들의 수요는 증가하고 있으며, 이와 함께 에너지의 사용량 또한 급격히 증가하였다 [1]. 특히 증기 압축 장치들의 냉매제는 프레온 가스로 오존층의 파괴의 주요 원인이며 지구온난화의 주범이다. 이들 냉각장치들은 효율이 매우 낮아서 적절한 냉각 및 냉동하기 위해서 더 많은 에너지가 투입되어야 한다. 환경 문제를 해결하기 위해서는 냉각장치의 효율 증대와 대체 냉각기술을 기반으로 지속 가능한

응용 냉각소자의 개발이 시급하다 [2,3]. 이러한 문제에 대처하기 위한 여러 가지 냉각기술 중에서 자기열량 효과(magnetocaloric effect)와 전기열량 효과 (electrocaloric effect, ECE)는 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 냉각기술로서 많은 관심을 받아 왔다. 전기열량 효과는 기존의 냉각기술보다 효율적이고 소형화가 가능하고, 특히 냉매제로 프레온을 사용하지 않기 때문에 친환경적이라는 장점이 있다 [4]. 전기열량 효과는 강유전 물질에 전계를 인가하거나 철화하면서 생기는 엔트로피의 변화와 온도의 변화를 말한다. 최근 Mischenko가 48 MV/m 의 전계를 인가하여 12 K 이상의 온도 변화를 얻은 거대 전기열량 효과를 발표한 후 많은 연구들이 진행되었으며, Lu 등은 PLZT 박막필름과 폴리머 필름에 120 MV/m , 160 MV/m 의 전계를 인가하여 각각 40 K , 20 K 의 냉각 온도 변화를 얻었다 [5].

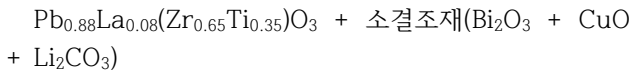
본 연구에서는 우수한 전기열량 효과를 갖는 강유전

^a Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

특성의 PLZT(8/65/35) 세라믹스를 일반적인 산화물 혼합법으로 제작하여 온도에 따른 전기열량 특성을 고찰하고 세라믹스에 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 를 첨가하여 저온소결하고 소결온도에 변화를 주어 그에 따른 유전 및 전기열량 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성식에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} g까지 측정하였으며, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 불을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 850°C 의 온도로 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 를 첨가하여 24시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하고, 직경 17 ϕ 의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600°C 에서 3시간 동안 결합체를 태워버린 후 각각 930°C , 950°C , 970°C , 990°C 에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag 전극을 스크린 프린트 방법으로 도포하여 600°C 에서 10분간 열처리 하였다. 소결된 시편의 미세구조와 회절 패턴은 scanning electron microscopy (SEM, S-2400, Hitachi, Japan)로 측정되었다. 시편의 히스테리시스 곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 $20^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 5°C 마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT 는 Maxwell's relations을 이용하여 간접적으로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $930^\circ\text{C} \sim 990^\circ\text{C}$ 의 소결온도 변화에 따른 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타내고 있다. 시편의 평균 입경 크기는 각 (a) $1.16 \mu\text{m}$, (b) $1.22 \mu\text{m}$, (c) $1.1 \mu\text{m}$, (d) $1.34 \mu\text{m}$ 를 나타내었고, 990°C 에서 최댓값을 나타내었다.

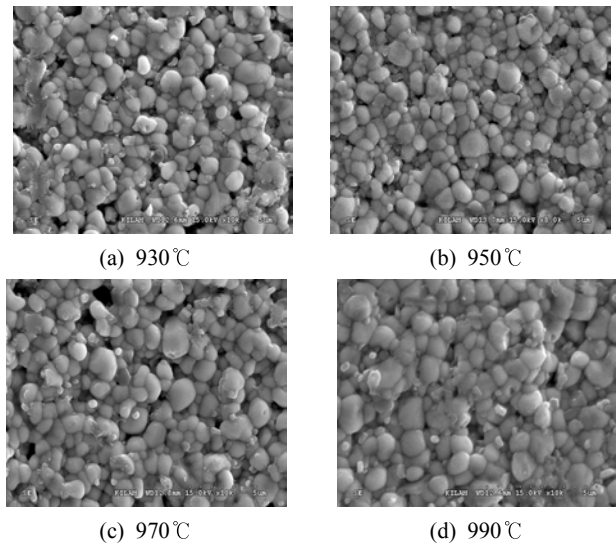


Fig. 1. The scanning electron microscopy (SEM) of the PLZT ceramics with sintering temperature change.

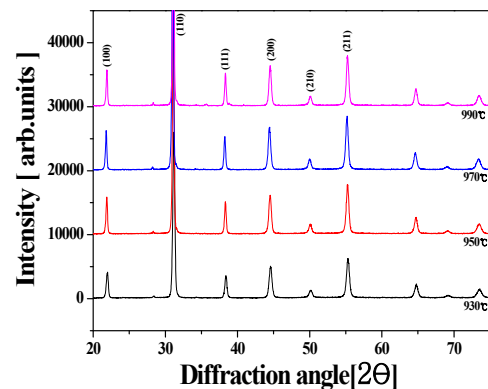


Fig. 2. X-ray diffraction pattern (XRD) of the PLZT ceramics with sintering temperature change.

이러한 결과는 Bi_2CO_3 , CuO , Li_2CO_3 가 소결재로 첨가되면서 액성을 형성하여 치밀성을 향상시키고, 입성장을 유도한 것으로 사료된다.

그림 2는 $930^\circ\text{C} \sim 990^\circ\text{C}$ 의 소결온도 변화에 따른 시편의 X-ray 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편은 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타내었고, 2차상은 관찰되지 않았다.

그림 3은 $930^\circ\text{C} \sim 990^\circ\text{C}$ 의 소결온도 변화에 따른 시편의 확대된 X-ray 회절 패턴을 나타내고 있다. 모든 시편들은 삼방정계(rhombohedral phase)상을 나타내

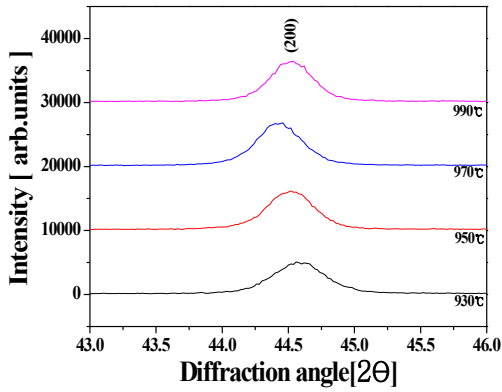


Fig. 3. X-ray diffraction pattern (XRD) of the PLZT ceramics with sintering temperature change.

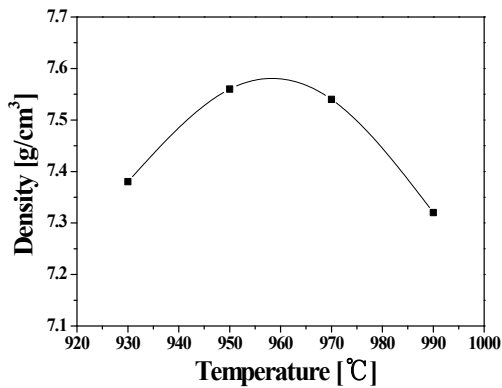


Fig. 4. Density of the PLZT ceramics with sintering temperature change.

었으며, 이러한 결과는 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 가 소결성을 향상시켰기 때문에 저온소결이 가능한 것으로 사료된다.

그림 4는 930°C~990°C의 소결온도 변화에 따른 시편의 밀도를 나타내고 있다. 950°C에서 최댓값 7.56 g/cm³를 나타낸 후 소결온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 소결조제 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 의 첨가에 따른 액상의 형성으로 인해 소결작용을 촉진시켰기 때문에 증가하다가 액상의 과다형성으로 인해 밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

그림 5는 930°C~990°C의 소결온도 변화에 따른 시편의 간접 측정된 온도 변화 ΔT 를 나타내고 있다. 모든 시편의 온도 변화 ΔT 는 Maxwell's relations을 통

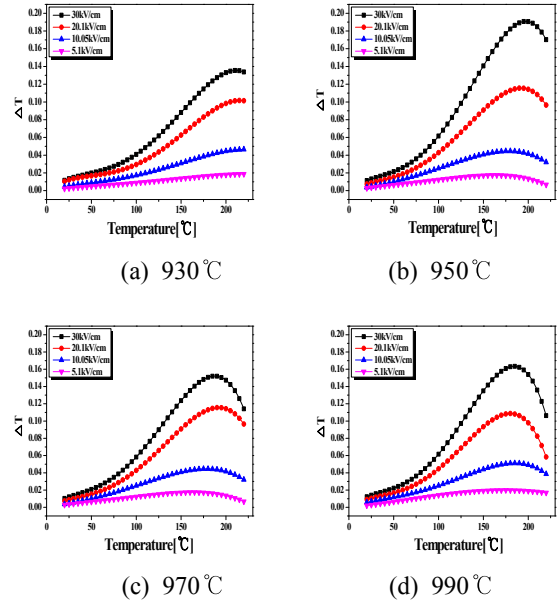


Fig. 5. The ΔT of PLZT ceramics as a function of temperature change under applied electric fields.

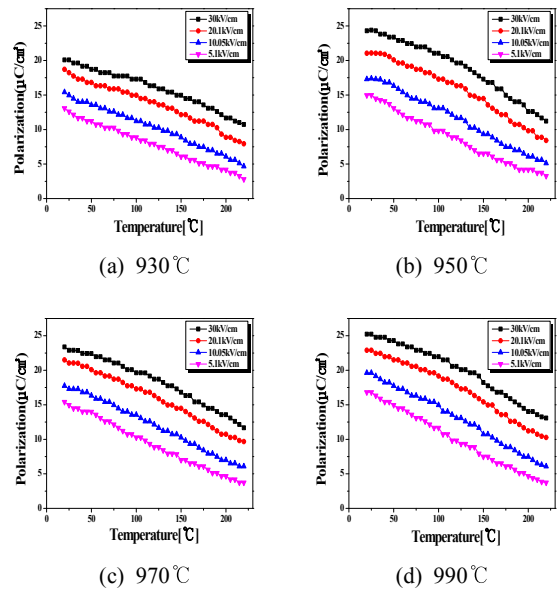


Fig. 6. Polarization-Temperature curve of specimens with sintering temperature change.

해 계산되어졌으며, 시편의 열용량은 $2.74 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ 를 이용하였다. 30 kV/cm의 전계를 인가하고

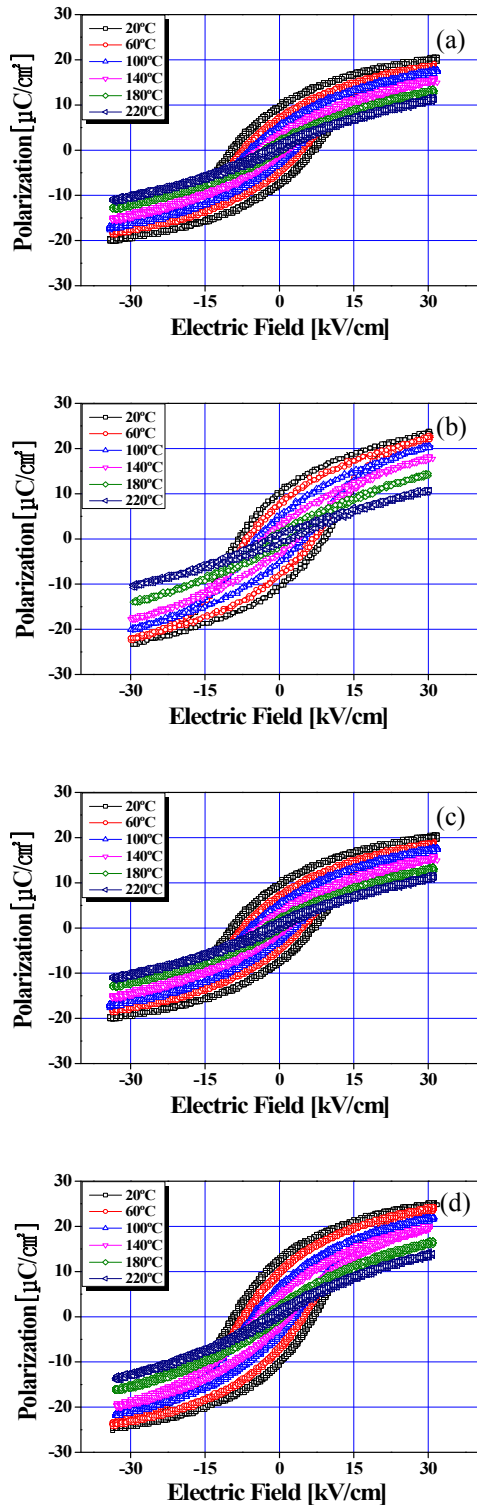


Fig. 7. P-E hysteresis loops of specimens with sintering temperature change. (a) 930°C, (b) 950°C, (c) 970°C, and (d) 990°C.

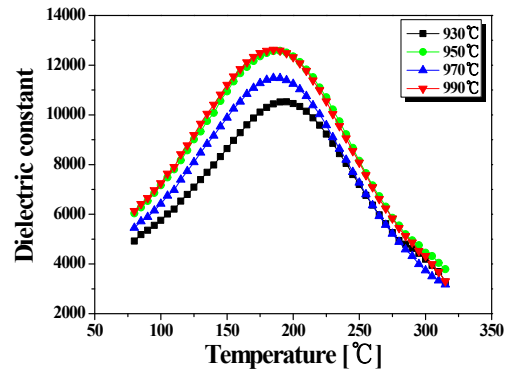


Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of specimens with sintering temperature change.

측정온도가 큐리온도(T_c) 부근일 때 최댓값을 보였다. 소결온도가 증가함에 따라서 ΔT 는 각각 0.13°C, 0.19°C, 0.15°C, 0.16°C을 나타내었고, 모든 시편에서 전계가 증가할수록 ΔT 가 증가하였다.

그림 6은 소결온도 변화에 따른 시편들의 P-T 곡선을 나타내고 있다. P-T 곡선의 데이터는 히스테리시스 곡선으로부터 얻어졌으며, 각각의 시편은 20°C~220°C의 온도범위에서 5°C마다 측정되었다. 모든 시편에서의 분극 값은 30 kV/cm의 전계를 주었을 때 가장 큰 값을 나타냈으며, 25°C~100°C까지는 완만한 기울기를 나타내는 반면 100°C~220°C까지는 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 측정온도가 큐리온도(T_c)를 넘어서면서 강유전체에서 상유전체로 상이 변화하였기 때문으로 사료된다.

그림 7은 소결온도 변화에 따른 P-E 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 모든 히스테리시스 곡선은 20°C에서 220°C의 온도범위에서 측정되었다. 온도가 증가할수록 항전계와 잔류분극은 감소하였고, T_c 온도부근에서 보다 더 슬림해진 곡선을 보였으며, 이러한 결과는 측정온도가 상전이 온도 T_c 를 지나면서 시편이 강유전체에서 상유전체로 변화하였기 때문으로 사료된다. 소결온도에 따른 시편들의 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)는 각각 20°C의 측정온도에서 8.875 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 11.22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 10.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 11.91 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 8.67 kV/cm, 8.895 kV/cm, 7.665 kV/cm, 8.19 kV/cm를 나타내었다.

그림 8은 소결온도 변화에 따른 시편의 유전상수 온도 의존성을 나타내고 있다. 큐리온도(T_c) 부근에서 완

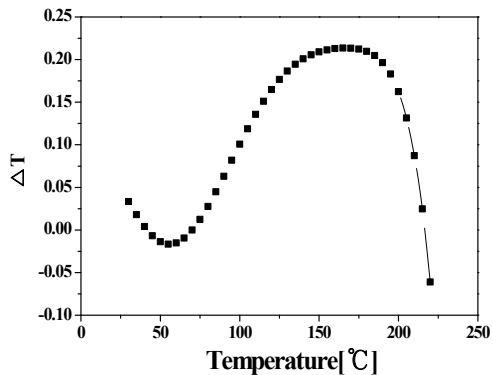


Fig. 9. The ΔT of PLZT ceramics as a function of temperature under applied 40 kV/cm of specimen sintered at 950°C.

만하게 상전이가 이루어진 것으로 보아 완화형 강유전체임을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라서 큐리온도 (T_c)는 낮은 온도로 이동하였고, 각각 195°C, 190°C, 185°C, 185°C의 T_c 를 나타내었다. T_c 에서 유전상수의 최댓값은 12.571을 나타내었다.

그림 9는 950°C에서 소결된 시편의 ΔT 를 나타내고 있다. 30 kV/cm의 전계를 인가하였을 때, 0.19°C의 온도를 나타내었지만, 전계를 40 kV/cm로 올렸을 때의 ΔT 는 최댓값 0.21°C를 나타내었다. 따라서 인가하는 전계의 크기에 따라 온도 변화를 더 증가시킬 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 저온소결하고 우수한 전기열량 효과를 갖는 냉각 소자용 완화형 강유전체 세라믹스를 개

발하기 위해서 8/65/35 PLZT 세라믹스의 소결온도에 변화를 주어 그에 따른 유전 및 전기열량 특성을 관찰하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. X-ray 회절 패턴은 모든 시편에서 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, 삼방정계를 나타내었다.
2. 모든 시편의 큐리온도는 190°C 부근에서 관찰되었으며, 온도별 분극 변화 곡선은 온도가 증가할수록 감소하였고, 이 결과는 강유전체에서 상유전체로 상전이가 이루어진 것으로 보아 완화형 강유전체임을 확인하였다.
3. 시편의 온도 변화 ΔT 는 Maxwell's relations을 사용하여 계산되었고, 간접측정을 통하여 950°C에서 소결된 시편에 30 kV/cm의 전계를 인가할 때 ΔT 는 0.19°C로 가장 큰 온도 변화를 나타내었으며, 40 kV/cm 전계를 인가할 때 ΔT 는 0.21°C로 가장 큰 온도 변화를 나타내었다.

950°C의 소결온도에서 소결된 8/65/35 PLZT 세라믹스는 낮은 소결온도와 우수한 온도 변화 ΔT 를 보여, 전기열량 냉각소자로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] Y. S. Kim, J. H. Yoo, Y. H. Jeong, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 801 (2013).
- [2] J. Parui, S. B. Krupanidhi, *Phys. Stat. Sol.*, **2**, 230 (2008).
- [3] J. H. Qiu and Q. Jiang, *Phys. Lett. A*, **372**, 7191 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2008.10.042>]
- [4] X. C. Zheng and G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-011-9673-4>]
- [5] Y. Bai, G. P. Zheng, and S. Q. Shi, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1866 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.038>]