

저온소결 $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 세라믹스의 전기열량 효과

라철민¹, 류주현^{1,a}, 최승훈¹, 김용운²

¹ 세명대학교 전기공학과

² 세경대학교 소방안전구급과

Electrocaloric Effect of Low Temperature Sintering $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ Ceramics

Cheol-Min Ra¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, Seung-Hun Choi¹, and Yong-Woon Kim²

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

² Department of Fire and Disaster Safety Rescue, Saekyung University, Youngwall 230-714, Korea

(Received February 2, 2015; Revised April 2, 2015; Accepted May 6, 2015)

Abstract: In this study, in order to develop the composition ceramics with the excellent electrocaloric properties, $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ceramics were fabricated by the conventional solid-state method. Electrocaloric effects of $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics were investigated and discussed using the characteristics of P-E hysteresis loops at wide temperature range from room temperature to 220°C. The temperature change ΔT due to the electrocaloric effect was calculated by Maxwell's relations, and reached the maximum of ~ 0.19 at 190°C under applied electric field of 30 kV/cm.

Keywords: Electrocaloric effects, Ceramics, PLZT, Ferroelectric

1. 서론

현재 지구온난화에 따라 지구의 온도는 점점 올라가고 있다. 그로 인해 냉장고와 에어컨 등의 사용빈도가 높아지고 있으며, 각종 냉각장치에 냉매제로 사용되는 프레온 가스 또한 사용량이 늘어나고 있는 추세이다. 프레온 가스는 오존층의 파괴와 온실효과를 일으키는 주요 원인으로 잘 알려져 있다. 지구환경을 보호하기 위해서 프레온 가스를 대체할 물질을 개발하는 것이 시급하다 [1]. 그러나 현재까지도 프레온 가스를 완벽하게 대체할 물질을 찾지 못하고 있는 것이 현실이다. 새로운 냉각기술로서 전기열량 효과 (electrocaloric

effect)는 많은 연구자들의 관심을 받고 있다. 전기열량 효과는 강유전체에서 상유전체로 넘어가는 온도에서 나타나는 특징으로서, 단열 상태에서 전계를 인가했을 때 유전체의 온도가 변화하는 것을 말하며, 전기열량 효과는 기존의 냉각 기술보다 효율적이고 소형화가 가능하고, 특히 냉매제로 프레온을 사용하지 않기 때문에 친환경적이라는 장점이 있다. 전기열량 효과는 강유전 물질에 전계를 인가하거나 철회하면서 생기는 엔트로피의 변화와 온도의 변화를 말한다 [2]. 엔트로피 또는 온도의 변화는 상전이 온도에서 가장 크다는 것은 잘 알려져 있다. 현재 이러한 전기열량 효과를 적용하기 위해서 낮은 큐리온도(T_c)를 갖는 강유전체에 대한 연구가 진행되고 있다. $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)계의 강유전체는 뛰어난 전기열량 효과를 나타내고 있다. 예를 들어, Mischenko 등은 PZT 박막필름에서 12°C 이상의 냉각온도 변화를 보여주었고, Lu 등은 PLZT 박막 필름과 폴리머 필름에 120 MV/m, 160 MV/m의 전계

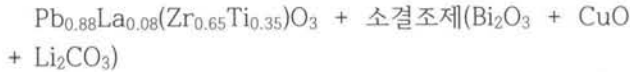
a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

를 인가하여 각각 40 K, 20 K의 냉각온도 변화를 얻었다 [3-5].

따라서 본 연구에서는 우수한 전기열량 효과 (electrocaloric effect)를 갖는 강유전 세라믹스를 개발하기 위해서 $(\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 조성에 Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 를 첨가하여 시편의 강유전 특성과 전기열량 효과를 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 볼을 이용해 24시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조에서 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 950°C 에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 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 relation을 이용하여 간접적으로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 950°C 의 소결온도에서 소결된 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 시편은 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타냈으며, 시편은 43° 에서 46° 에서 삼방정계(rhombohedral phase)상을 나타내었다.

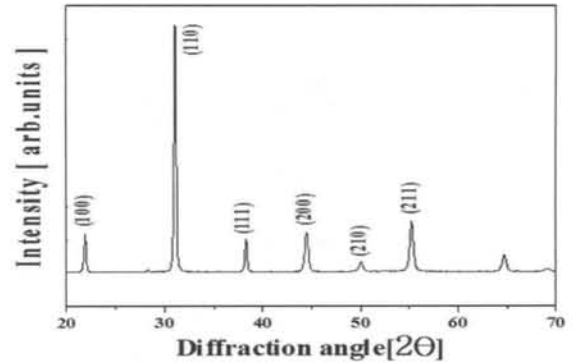


Fig. 1. X-ray diffraction pattern (XRD) of the PLZT ceramic.

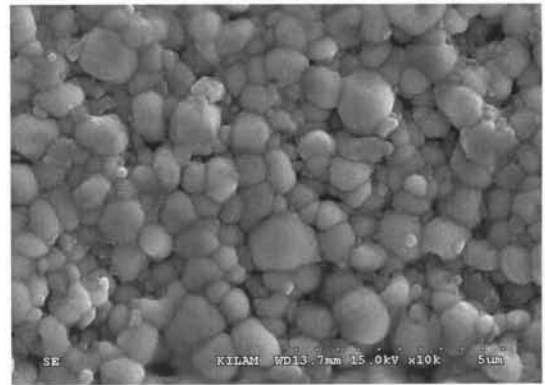


Fig. 2. The scanning electron microscopy (SEM) of the PLZT ceramic.

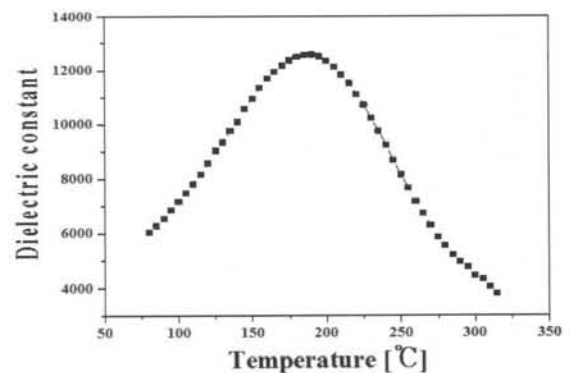


Fig. 3. Temperature dependence of dielectric constant of specimen.

그림 2는 950°C 에서 소결된 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다. 그레인 사이즈는 선형간섭법에 의하여 측정되었었으며, 시편의 평균 입경 크기는 $\sim 1.94 \mu\text{m}$ 이상의 크기를 나타내었다.

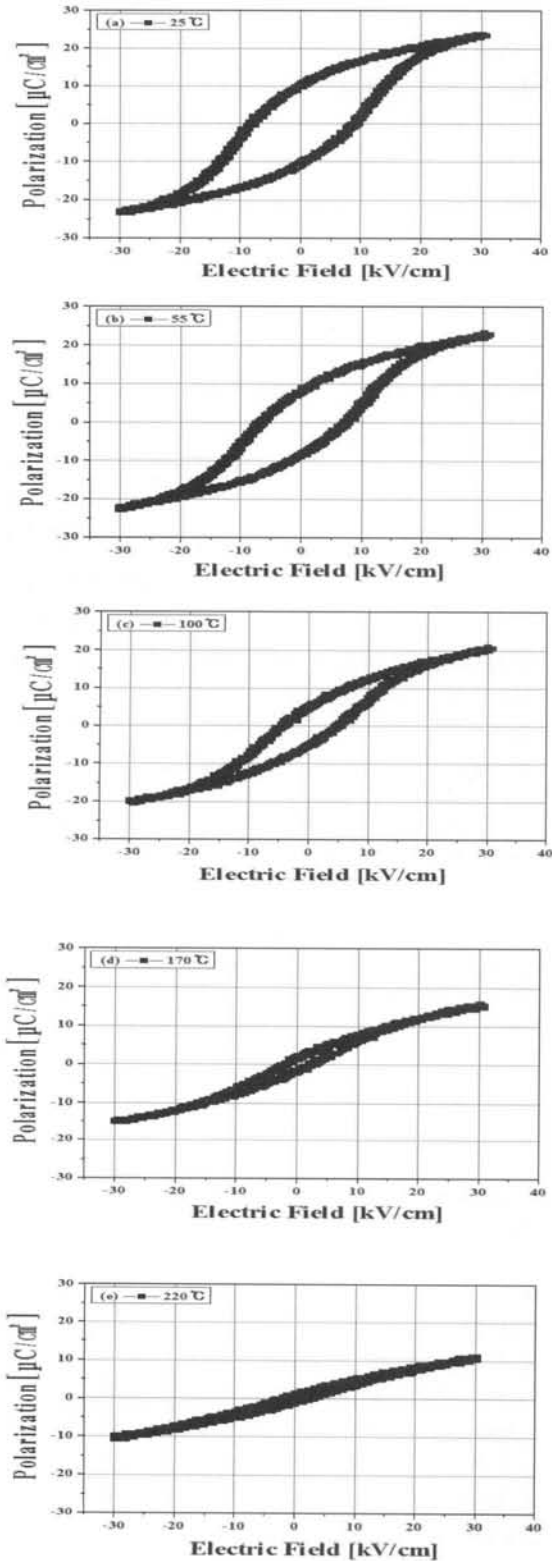


Fig. 4. P-E hysteresis loops of PLZT ceramic as a function of temperature variation.

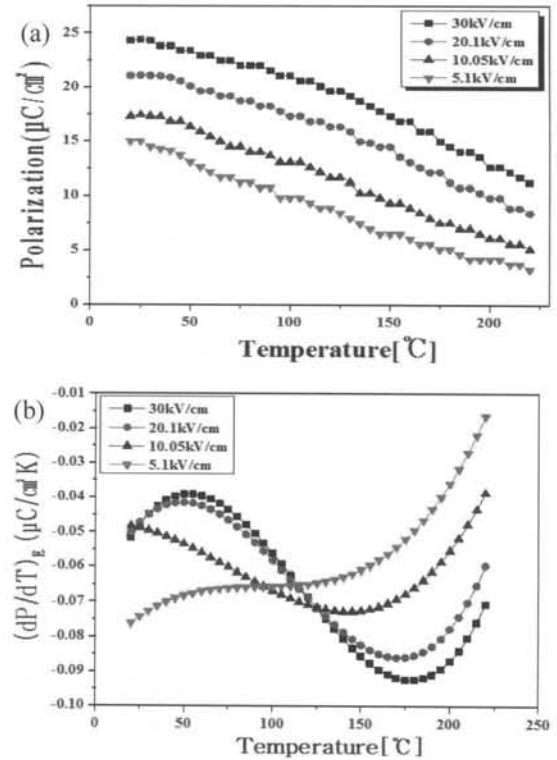


Fig. 5. The (a) Polarizations and (b) $(dP/dT)_E$ of PLZT ceramic as a function of temperature change under applied electric fields.

그림 3은 950°C에서 소결된 PLZT 세라믹의 유전상수 온도의존성을 나타낸 것이다. 큐리온도(T_c)는 190°C 부근에서 확인되어졌다. 큐리온도(T_c) 부근에서 완만한 상전이가 이루어진 것으로 보아 완화형 강유전체임을 알 수 있다. 큐리온도(T_c)에서 유전상수의 최댓값은 12,571을 나타내었다.

그림 4는 950°C에서 소결된 시편의 온도에 따른 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 온도가 증가할수록 항전계는 작아지고 잔류 분극 또한 작아지는 것을 알 수 있다. 특히 (c)와 (d)는 잔류 분극이 큰 쪽으로 작아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 시편의 온도가 큐리온도(T_c)를 넘어가면서 강유전상에서 점점 상유전상으로 변화하였기 때문으로 사료된다.

그림 5(a)는 전계를 인가한 후 시편의 온도에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 분극은 감소하는 경향을 나타내었다. 25°C에서 100°C까지는 완만한 기울기를 나타내는 반면에 100°C에서 220°C까지는 급격한 기울기 변화를 나타내고 있다. 이 결과

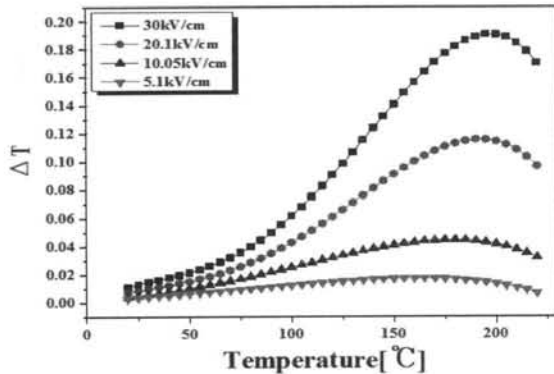


Fig. 6. The ΔT of PLZT ceramic as a function of temperature change under applied electric fields.

는 시편의 온도가 큐리온도(T_c)를 넘어가면서 온도가 증가할수록 강유전상에서 상유전상으로 바뀌기 때문으로 사료된다.

그림 6은 전계에 따른 온도 변화 (ΔT)를 나타낸 것이다. ΔT 는 히스테리시스 곡선을 이용해서 비간접 측정하여 Maxwell 방정식을 이용하여 계산되어 졌다.

$$\Delta T = -T \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E(T, E)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$$

여기서 ΔT 는 가역단열온도 변화, $C_E(T, E)$ 는 시편의 열용량, E_1 과 E_2 는 각각 초기 그리고 마지막으로 인가된 전계이다. 예를 들면, Maxwell 방정식 $(\partial P / \partial T)_E = (\partial S / \partial E)_T$ 에서, $(\partial P / \partial T)_E$ 의 값은 $P(T)$ 데이터의 숫자로 나타낸 미분으로부터 얻어질 수 있으며, 각각 다른 온도에서 측정된 P-E 히스테리시스 곡선 데이터로부터 계산된다.

시편의 열용량은 $2.74 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ 를 이용하여 측정되었다. 그림 6에서 30 kV/cm의 전계를 인가했을 때 190°C의 온도에서 온도 변화(ΔT)는 $\sim 0.19^\circ\text{C}$ 로 가장 큰 값을 나타내었고, 기울기는 온도가 상승함에 따라서 급격하게 상승하였다. 하지만 5.1 kV/cm의 전계를 인가했을 때 ΔT 는 $\sim 0.01^\circ\text{C}$ 로 최솟값을 나타내었고, 기울기는 거의 완만하게 나타났다.

본 연구에서는 두께 0.5 mm 시편을 30 kV/cm에서 측정된 실험이라, ΔT 가 작았다. 만약, 박막으로 제작하여 절연내력을 높여서 전계를 200 kV/cm 이상 인가하면 ΔT 가 5°C 이상 나타날 것으로 예상된다 [6].

4. 결론

본 연구에서는 950°C의 저온에서 소결된 $(\text{Pb}_{0.38}\text{La}_{0.08})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ 세라믹스의 electrocaloric 특성 및 강유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편은 삼방정계(rhombohedral phase)상을 나타내고 있으며, 평균 입경 사이즈는 $1.94 \mu\text{m}$ 를 나타내었다.
2. 히스테리시스 곡선은 온도가 증가할수록 슬림하게 되었으며, 항전계와 잔류분극 또한 점점 작아지는 경향을 나타내었다.
3. 온도별 분극 변화 곡선은 상온에서 100°C까지 서서히 작아지는 곡선을 나타냈으며, 100°C에서부터는 급격한 기울기를 보이며 감소하였다.
4. 온도별 ΔT 는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산되었고, 30 kV/cm의 전계를 인가할 때 190°C에서 $\sim 0.19^\circ\text{C}$ 로 가장 큰 온도 변화를 나타내었다.

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] Y. Bai, G. P. Zheng, and S. Q. Shi, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1866 (2011).
- [3] J. H. Qiu and Q. Jiang, *Phys. Lett. A*, **372**, 7191 (2008).
- [4] X. C. Zheng, G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20 (2012).
- [5] J. Parui, S. B. Krupanidhi, *Phys. Stat. Sol.*, **2**, 230 (2008).
- [6] I. J. Roh, B. K. Kwon, H. G. Moon, J. S. Kim, and C. Y. Kang, *Journal of Sensor Science and Technology*, **23**, 224 (2014).