

[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}]TiO₃ 무연 세라믹스의 전기열량 효과

한종대¹, 류주현^{1,a}, 정영호^{2,b}

¹ 세명대학교 전기공학과

² 한국교통대학교 전기공학과

Electocaloric Effect of [Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}]TiO₃ Lead-free Ceramics

Jong-Dae Han¹, Ju-Hyun Yoo^{1,a}, and Yeong-Ho Jeong^{2,b}

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

² Department of Electrical Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received January 30, 2015; Revised March 24, 2015; Accepted March 24, 2015)

Abstract: In this work, in order to develop the ceramics with an excellent electrocaloric effect, [Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}]TiO₃ ceramics were fabricated by conventional solid state reaction method. The ceramics was observed as rhombohedral phase by X-ray diffraction patterns. To investigate the electrocaloric effect of the ceramics, P-E hysteresis loops were measured at various temperature. The temperature change ΔT of these ceramics was calculated using the Maxwell's relations. The maximum value of temperature change ΔT was obtained as 0.3 1°C at 165°C under applied electric fields 45 kV/cm.

Keywords: Electrocaloric effect, ECE, BNKT, P-E hysteresis loops

1. 서론

현재, 지구온난화로 인한 지구의 온도 상승으로 각종 냉각장치(냉장고, 에어컨 등)의 수요가 급격히 증가하고 있는 실정이다. 이러한 냉각장치들은 온실효과의 주된 원인이 되는 프레온가스를 이용하기 때문에 여러 가지 환경 문제를 일으키는 주된 원인으로 알려져 있어 사용이 제한되고 있는 실정이다 [1-3]. 또한, 각종 전자장비의 소형화, 경량화, 고집적화에 많은 초점이 맞춰지면서 전자기기들의 발열 문제가 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 환경 친화적이고 높은 에너지 효율을 갖는 냉각기술의 개발이 시급하다. 최근

에 주목받고 있는 새로운 냉각기술은 강유전 특성을 갖는 물질을 이용한 전기열량 효과(electrocaloric effect, ECE)이다. 전기열량 효과란 강유전 물질에 전계를 인가하거나 철회하면서 생기는 엔트로피의 변화와 온도의 변화를 말한다. 전기열량 효과에 대한 실험은 Rochele salt에 대해 1930년대에 시작하였으나, 그 효과는 매우 작아 전기열량 효과를 실질적인 냉각 기술에 적용하기에는 많은 어려움이 있었다. 일반적으로 강유전 특성을 갖는 물질들은 특정 온도에서 상유전체로 변화하는 상전이 온도(Curie temperature, T_c)를 지니고 있으며, 여기서 엔트로피의 변화가 가장 크다고 알려져 있다. Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계의 강유전체는 뛰어난 전기열량 효과를 나타내고 있다. 예를 들어, Mischenko 등은 PZT 박막필름에서 12°C 이상의 냉각온도 변화를 보여주었다 [4,5]. 하지만, 고온으로 소성하는 과정에서의 PbO 성분의 휘발은 인체에 유해하고, 환경오염을 발생시켜 사용이 점차 제한되고 있는

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

b. Corresponding author; yhjeong@ut.ac.kr

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

실정이다. 이러한 이유로 PbO 성분을 포함하지 않은 무연 압전 세라믹스의 전기열량 효과에 대한 연구가 큰 관심을 받고 있다. Bi(Na,K)TiO₃ 조성의 무연 압전 세라믹스는 우수한 강유전 특성과, 낮은 상전이온도를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에 PZT계의 강유전 물질을 대체하기 위한 촉망받는 물질이다 [6-8].

따라서 본 연구에서는 우수한 전기열량 효과를 갖는 조성을 개발하기 위하여 [Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Ti]O₃ + 0.3 wt%Nb₂O₅ 조성에 CuO와 ZnO를 첨가하여 넓은 온도 범위에서 P-E hysteresis loops 특성을 이용하여 전기열량 효과를 조사하였고, 온도의 변화 ΔT는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 아래의 조성 식을 사용하여 실험하였다.



99% 이상의 순도를 가지는 원료를 조성 식에 따라 10⁻⁴ g까지 칭량하였으며, 아세톤을 분산매로 24시간 동안 지르코니아 볼을 사용하여 혼합 및 분쇄하였다. 분쇄한 시료를 80°C에서 12시간 건조 후 건조된 시료를 800°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소된 시료는 CuO와 ZnO의 소결조제를 첨가하여 24시간 동안 재혼합 및 분쇄하였다. 혼합 및 분쇄하여 건조된 시료에 5 wt%의 PVA를 첨가한 뒤, 직경 17 Φ 몰더를 사용하여 15 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 burn-out하여 PVA를 태워버린 후, 1,050°C에서 5시간 소성하였다. 소성된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후, 600°C에서 10분간 열처리 하였다. 열처리된 시편은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 20~200°C 범위에서 각각 5°C마다 히스테리시스 곡선을 측정하였고, 온도 변화 ΔT는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BNKT세라믹의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. XRD 패턴에서 알 수 있는 것처럼 시편은 단일 페로브스카이트 구조를 가지고 있으며, 2차상은 발견되지 않았다.

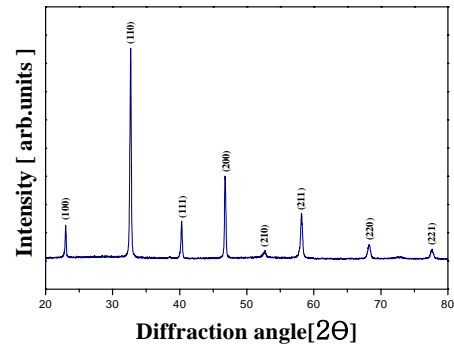


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BNKT ceramic.

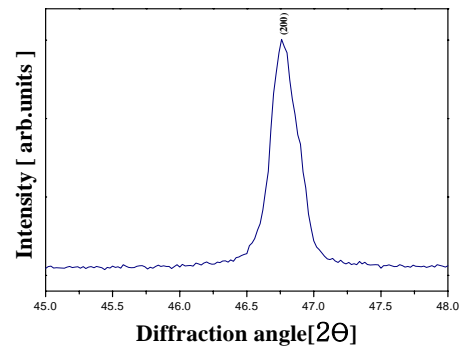


Fig. 2. Expanded X-ray diffraction patterns of BNKT ceramic.

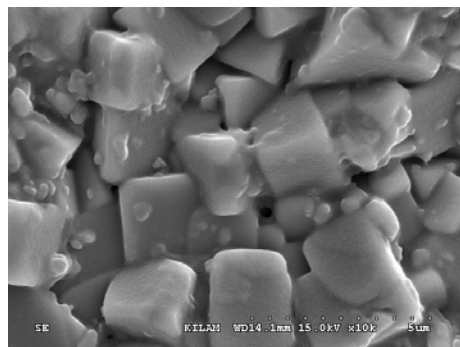


Fig. 3. SEM pattern of BNKT ceramic.

그림 2는 2θ 범위 45~48°의 확대된 XRD 패턴을 나타낸다. 시편은 (200) 피크에서 능면체 (rhombohedral) 상을 보이고 있다.

그림 3은 BNKT 세라믹의 미세구조를 보여주고 있다. 시편의 평균 입자 크기는 선형간섭법에 의하여 측정된

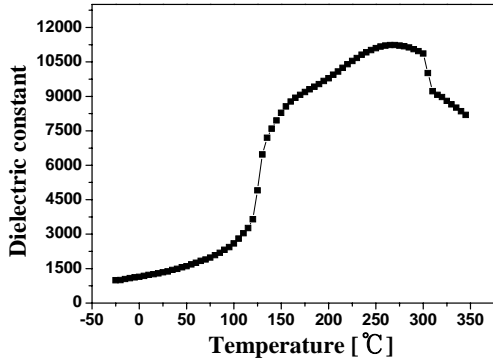


Fig. 4. The temperature dependences of dielectric constants of specimen.

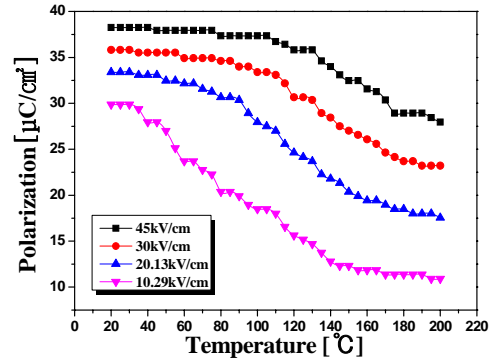


Fig. 6. The polarizations versus temperature curve of specimen with applied electric fields.

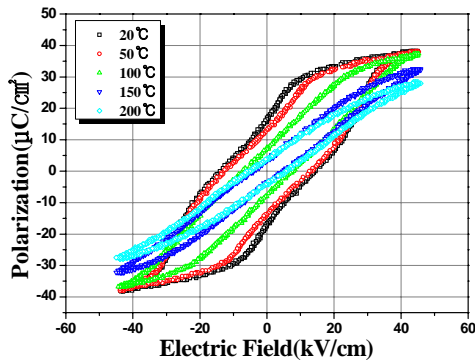


Fig. 5. The P-E hysteresis loop of specimen as a function of variation temperature.

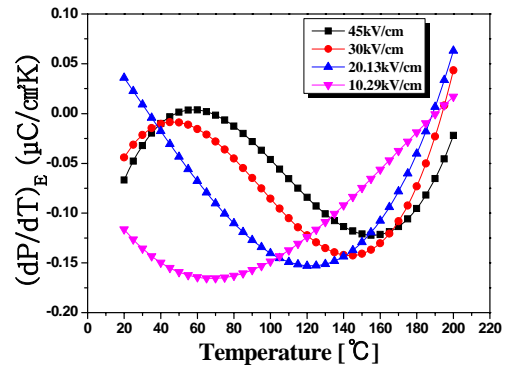


Fig. 7. The $(dP/dT)_E$ versus temperature curve of specimen with applied electric fields.

결과 약 4.41 μm 크기를 나타내었다. 이전에 실험하였던 BCTZ의 그레인 사이즈는 17.2 μm 크기보다 작아졌으나, 온도 변화 ΔT 는 증가한 것으로 보아 입자 크기는 ΔT 에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다 [1].

그림 4는 시편의 유전상수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 강유전상에서 반강유전상으로 넘어가는 온도는 140°C 부근으로 나타난 것으로 보아, 이 온도가 탈분극 온도(T_d)이며 반강유전에서 상유전상으로 넘어가는 큐리온도(T_c)는 250°C 부근으로 나타났다.

그림 5는 다양한 온도에서 측정된 시편의 P-E 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 측정온도가 증가함에 따라 히스테리시스 곡선은 점차 slim해지는 경향을 보이며, 150°C의 측정 온도에서 히스테리시스 곡선은 급격하게

slim해지는데, 이는 시편의 특성이 강유전체에서 반강유전체로 변한 것으로 사료된다.

그림 6은 인가된 전계에 따른 온도에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 앞에서 측정된 히스테리시스 곡선에 의하여 얻어졌다. 분극 값은 온도의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 측정 온도 140°C 부근에서 급격하게 감소하는 경향은 이 역시, 강유전 상에서 반강유전 상으로 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

그림 7은 인가 전계에 따른 시편의 온도에 따른 미분계수의 변화 그래프를 나타낸 것이다. 이 결과는 앞에서 얻어진 잔류분극-온도의 그래프를 매트랩 (MATLAB) 프로그램을 이용하여 polynomial fitting 이용하여 계산되어졌다. 미분 계수는 45 kV/cm의 전계가

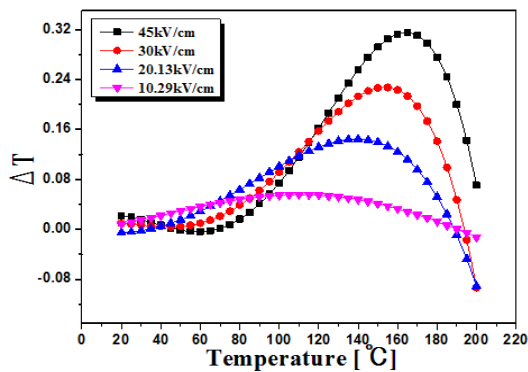


Fig. 8. The temperature change ΔT of specimen as a function of applied electric fields.

인가되었을 때는 145°C 부근까지 감소하다 증가하였고, 30 kV/cm일 때 140°C에서 최솟값에 도달하였다. 20.13 kV/cm의 전계를 인가하였을 때 120°C 부근에서 최솟값에 도달하고, 10.29 kV/cm일 때 70°C에서 최솟값에 도달하였다.

그림 8은 인가된 전계에 따른 시편의 온도 변화 ΔT 를 나타낸다. 온도 변화 ΔT 는 히스테리시스 곡선을 이용한 간접측정 방식으로 아래의 식을 통하여 계산되었다.

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

그림 8에서 온도 변화 ΔT 는 45 kV/cm의 전계를 인가하였을 때, 165°C의 온도에서 0.31°C로 최댓값을 나타내었고, 30 kV/cm의 전계에서 0.22°C로 최댓값을 나타낸 것으로 보아 이전에 연구했던 BCTZ 조성은 같은 30 kV/cm의 전계에서 ΔT 0.15°C 보다 향상된 것을 나타낸다 [1]. 이것은 그림 4에서 보이는 것처럼 측정온도 140°C 부근에서 시편이 강유전체에서 반강유전체로 변하면서 엔트로피의 증가 때문에 온도 변화 ΔT 가 가장 큰 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 무연 $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Ti}]\text{O}_3$ system 시편의 전기열량 효과 특성 및 강유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편은 순수한 패로브스카이트 구조와 능면체상 (rhombohedral) 가지며, 2차상을 발견되지 않았고, 시편의 평균 입경 크기는 4.41 μm 로 나타났다.

2. P-E 히스테리시스 곡선은 온도가 증가할수록 slim해지는 경향을 보였으며, 140°C 부근에서 급격하게 slim해지는 것을 알 수 있었다.

3. 온도에 따른 분극의 변화 특성에서 그래프는 완만하게 감소하다가, 140°C 부근에서 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다.

4. 온도 변화 ΔT 는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산되었고, 45 kV/cm의 전계를 인가하였을 때, 165°C에서 0.31°C로 최댓값을 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

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] X. Jiang, L. Luo, B. Wang, and W. Li, H. Chen, *Ceram. Int.*, **40**, 2627 (2014).
- [3] W. P. Cao, W. L. Li, D. Xu, Y. F. Hou, W. Wang, and W. D. Fei, *Ceram. Int.*, **40**, 9273 (2014).
- [4] J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang, and X. Yao, *J. Alloys Compd.*, **550**, 561 (2013).
- [5] J. H. Qiu and Q. Jiang, *Phys. Lett. A*, **372**, 7191 (2008).
- [6] T. Bai, G. P. Zheng, and S. Q. Shi, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1866 (2011).
- [7] H. Kaddoussi, Y. Gagou, A. Lahmar, J. Belhadi, B. Allouche, J. L. Dellis, M. Courty, H. Khemakhem, and M. E. Marssi, *Solid State Commun.*, **201**, 64 (2015).
- [8] H. Chen, T. L. Ren, X. M. Wu, Y. Yang, and L. T. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 182902 (2009).