2005년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2005. 7. 18 - 20

이온전도성 고분자와 PZT미립자의 복합체에 있어서 전극분극과 계면분극 현상

박상호 강대하
울산기능대학 부경대학교

Electrode Polarization and Interfacial Polarization in Composite of Ion conductive Polymer and PZT particles

Sang Ho Park , Dae Ha Kang
Ulsan Polytechnic College Pukyong National University

Abstract -Dielectric and conductive spect frequency spectra in a 1Hz~13MHz range have been measured for the composite consisting of PZT inclusions dispersed in a $LiClO_4$ doped polyethylene oxide(Li_PEO) matrix with various volume fractions. The dielectric and conductive spectra of the composites revealed the relaxations related with electrode polarization and interfacial polarization . The observed spectra were reproduced using the empirical function and we could obtain vairous parameters related to electrode polarization and interfacial polarization.

1. 서 론

최근 이온전도성 고분자에 대한 연구로서 그 전도기구를 이해하고, 높은 직류전도도의 달성을 위하여 산화에틸렌(PEO), 산화프로필렌(PPO)과 $LiClO_4$),$NaCF_3SO_4$과 같은 알칼리 금속염으로 복합시킨 고분자/금속염에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2] 폴리에테르에는 카치온들의 분리도가 높고,분리된 이온들은 고분자분자의 마이크로브라운 운동에 의해 이동능력을 갖게 된다. 이와 같은 사실은 Vogel-Fulcher 함수에 따르는 온도 의존성에 의해 밝혀져 있다. 이와 같은 이온전도성 고분자의 메트릭스내에 강유전세라믹스의 파우더를 도입하면 압전 및 초전특성을 띄게 된다.[3] 이와같은 복합체에 대하여 조성을 적당히 함으로써 이 복합체의 특성을 예측하는 것이 최종연구목표라고 할 수 있다. 본 연구에서 사용한 PZT는 자발분극 뿐만 아니라 고유전율을 나타내는 대표적인 강유전체이다. 이 강유전체와 이온전도성 고분자의 복합체는 유전특성 및 도전특성을 나타내며 복합법칙의 시험에 유익한 재료라고 할 수 있다.

본 연구에서는 Li-PEO/PZT복합체에서 유전특성 및 도전특성으로서 나타나는 전극분극 및 계면분극을 분석하기로 한다.

2. 실험 및 고찰

2.1 실험.....

본 연구에서 사용한 시료는 PZT(L-1: 7 ㎛, H-8: 2 ㎛)의 파우더를 0.1 mol%의 $LiClO_4$ 가 첨가된 저분자량의 액체 PEO(M: 400)중에 혼합하여 준비하였다. 이와 같이 작성된 시료를 직경 125㎛의 실리카 파이버 스페이서를 사용하여 원형 전극 사이에 넣고 샌드위치 상태로 하여 유전특성 및 도전특성의 측정을 행하였다. 측정주파수 범위는 1 Hz ~ 1.3 MHz로 하였으며, 측정결과는 복소유전율 또는 복소도전율로 나타내었다.

2.2 결과 및 고찰..

그림 1은 체적분율이 ϕ=0.25 인 PZT/Li_PEO 복합체의 주파수변화에 대한 유전특성 및 도전특성을 함께 도시한 것이다. 유전특성에는 2 단계의 완화현상이 보인다. 그 하나는 유전율의 실수부 ε' 이 300 Hz근방에서 급격히 증가하여 약 10 Hz에서 레벨오프의 현상을 나타낸다. 이것은 보통 이온전도성 고분자에서 발견되는 전극분극 현상을 나타낸다. 두 번째의 완화현상은 약 50 kHz 근방에서 나타나는 유전율의 허수부 ε'' 의 경사의 변화와 함께 유전율의 실수부 ε' 의 계단적인 증가이다.

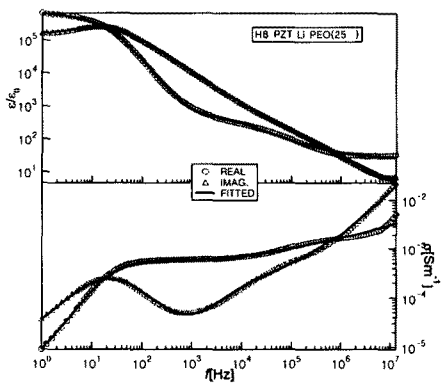

그림 1. PZT/Li_PEO 복합체의 주파수변화에 대한 유전 및 도전특성(ϕ=0.25, 실온)

이것은 PZT의 분산입자와 Li_PEO메트릭스간에 이온이 축적되어 나타나는 계면분극현상이다.[6] 복소유전율 ε^*을 복소도전율 σ^*로 변환하면 계면분극에 관련되는 ε''의 경사변화가 도전율의 감소로 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 메트릭스내의 PZT분산입자가 이온의 확산을 억제함을 의미한다. 또한 전극분극이 도전율의 실수부 σ'의 감소 및 허수부 σ''의 피크를 포함하는 도전완화를 초래한다는 사실을 알 수 있다. 전극 근방에 축적되는 이온들은 더 이상 확산할 수 없게 되어 도전율을 감소시킨다. 이상과 같은 현상의 정량적 분석을 위하여 식(1)과 같은 경험식[1]을 사용하여 관측 스펙트러의 재생을 시도하였다.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(j\omega\tau)^{\beta})^{\alpha}} + \frac{\Delta\varepsilon_{if}}{1+(j\omega\tau_{if})^{\beta_{if}}} + \frac{\sigma_{dc}}{j\omega}\left(1 - \frac{1}{1+(j\omega\tau_{el})^{\gamma_{el}}}\right) \quad \cdots\cdots(1)$$

첫째 및 둘째항은 Harvriliak-Negami 함수[4]를 적용한 것이며 세그멘털 모드의 유전완화를 나타낸다. 셋째항은

계면분극과 관련된 유전완화를 나타내며 넷째항은 전극 분극과 관련된 도전완화이다. 또한 도전율은 식(2)와 같이 식(1)을 변환하여 얻을 수 있다.

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = j\omega\varepsilon^* \quad \cdots\cdots (2)$$

그림 1의 실선은 유전스펙트라 및 도전스펙트라의 관측치에 대하여 커브피팅을 행한 결과로서 매우잘 일치함을 알 수 있다.

본 연구에서 사용한 복합체는 연속매질인 메트릭스(Li_PEO)와 구형 첨가물(PZT)로써 구성되어 있는 2상분산계로 볼 수 있다. 이와 같은 분산계에 대하여 가장 일반적으로 알려져 있는 식은 식(3)의 Rayleigh식이다.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 + 2\psi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - \psi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot \varepsilon_1 \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서 ε_1 은 고분자 메트릭스의 유전율, ε_2 은 PZT강유전체의 유전율, ε 은 복합체의 유전율을 나타내며, ψ는 PZT 입자의 체적분율을 나타낸다.이 Rayleigh식은 첨가물 입자간의 상호작용을 고려하지 않았으므로 체적분율 ψ가 가 낮은 경우에만 일치하는 것으로 알려져 있다. 입자간의 상호작용을 고려한 식이 Bruggeman식이며 Hanai[5]에 의해 식(4)와 같이 복소유전율로 확장 되었다.

$$(1-\psi)\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_1^*}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\varepsilon_2^* - \varepsilon^*}{\varepsilon_2^* - \varepsilon_1^*} \quad \cdots\cdots (4)$$

본 연구에서는 PZT/Li_PEO 복합체의 유전 및 도전 스펙트라를 Rayleigh식과 Bruggeman식을 기초로 하여 그 타당성을 검토하였다. 검토방법으로서 식(1)에서 전극분극의 항인 넷째항을 제외하고 , 나머지항에 대하여 피팅결과 얻어진 각 파라메터를 사용하여 데이터를 재생한다. 이렇게 하여 재생된 데이터는 고분자 메트릭스의 유전특성과 이 복합체의 계면분극 특성만을 반영한다.

PZT의 유전율은 주파수에 무관한 것으로 가정하고 그 값은 $\varepsilon_2/\varepsilon_0$ =950을 사용하고, 메트릭스의 유전율 $\varepsilon_1 = \varepsilon' - \varepsilon'' + \sigma/j\omega$ 에 대하여는 커브피팅에 의해 얻어진 파라메터를 사용하여 구한후, 식(3) 및 식(4)에 대입하면 Rayleigh식 및 Bruggeman식에 의한 복합체의 유전율을 구할 수 있다. 실제적으로 Bruggeman식의 유전율은 수치 해석적으로 계산하였다.

그림2는 재생데이터에 대하여 식(3) 및 식(4)에 사용하여 계산한 결과를 나타낸다. o 은 재생데이터의 유전율을 나타내며 점선 및 실선은 각각 Rayleigh식 및 Bruggeman식에 의해 계산한 결과를 나타낸 것이다. Bruggeman식이 Rayleigh식 보다 실제의 데이터를 잘 재현하고 있음을 알 수 있다.

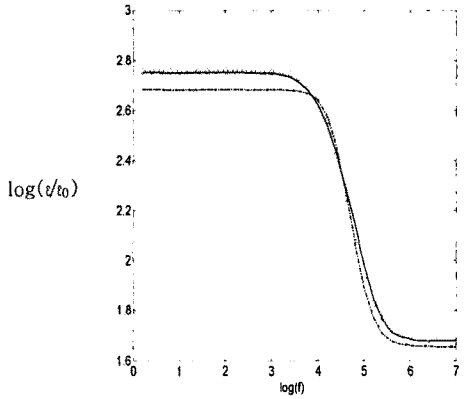

그림 2. 복합체(PZT-H8/Li_P대)의 유전율에 대한 Rayleigh식과 Bruggeman 식에 의한 계산결과

본 연구에서 사용한 복합체의 메트릭스인 Li_PEO유전체는 10 MHz - 10 GHz범위에서 세그멘털 모드의 유전완화가 나타나며, 유전체로서 작용한다. 즉 이 주파수 범위에서는 $\varepsilon_1 > \sigma_1/\omega$, $\varepsilon_2 >> \varepsilon_1$ 의 조건을 사용하면 식(3)은 다음 식으로 된다.

$$\varepsilon = \frac{1+2\psi}{1-\psi}(\varepsilon_1' - j\varepsilon_1'') \quad \cdots\cdots (5)$$

이 식은 복합체의 유전율이, $\varepsilon_2 >> \varepsilon_1$의 조건이 성립되는 한, 체적분율$\psi$에 의존하는 인수에 의해 그 크기가 결정되고 PZT의 유전율에는 무관하며 Li_PEO의 유전율에만 관계됨을 의미한다. 또 복합체의 유전율이 PZT의 유전율보다 훨씬 작다는 사실($\varepsilon < < \varepsilon_2$)을 Bruggeman식에 적용하면 식(6)을 유도할 수 있다.

$$\varepsilon = \frac{1}{(1-\psi)^3}(\varepsilon_1' - j\varepsilon_1'') \quad \cdots\cdots (6)$$

이상의 식(5) 및 식(6)과 같이 고주파에서는 ε_1''가 매우 작으므로 무시하고 Li_PEO의 평형유전율을 ε_1'로 하여 식(3) 및 식(4)를 계산하면 그림 3의 점선 및 실선과 같이 된다. 그림에서 o는 복합체의 고주파유전율의 관측치이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 낮은 체적분율에서는 Rayleigh식과 Bruggeman식이 잘 일치하나 체적분율이 높아지면 Bruggeman식이 관측치와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 그림에서 알 수 있는 바와 같이 복합체의 고주파유전율을 관측함으로써 ψ=1의 유전율, 즉 강유전체 분산입자의 유전율을 결정할 수 있음을 알 수 있다.

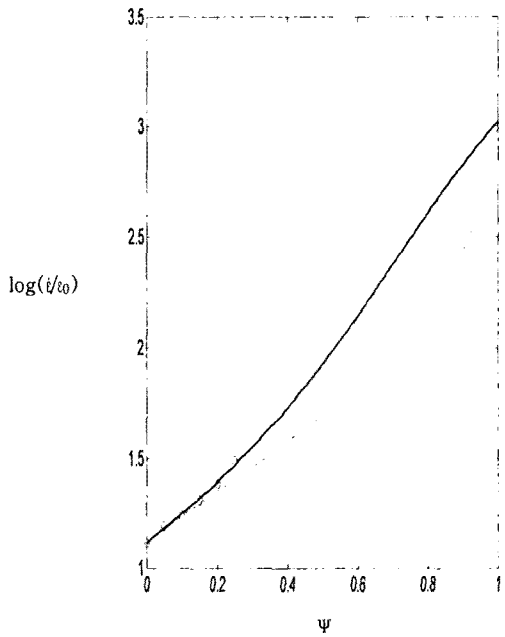

그림 3. 체적분율에 따른 복합체(PZT-H8/Li_PEO)의 고주파 유전율과 Rayleigh식 및 Bruggeman식에 의한 계산결과

3. 결 론

본 연구에서는 0.1mol%의 $LiClO_4$를 첨가시킨 산화폴리에틸렌 메트릭스에 PZT미립자를 분산시켜 작성한 복합체에 대하여 유전율 및 도전율의 주파수특성을 측정하였다.이 복합체의 유전율 및 도전율의 주파수특성은 전극

분극 현상과 계면분극 현상을 나타냈다. 이 주파수특성은 일련의 경험식에 의해 잘 재현되었으며 전극분극 및 계면분극과 관련한 파라메터들을 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] T. Frukawa, M. Imura and H. Yruzume, "Broad-band conductive spectra of polypropylene oxide complexed with $LiClO_4$"Jpn. J. Appl. Phys.,Vol. 36, pp. 119-1125, 1997

[2] T. Frukawa, K. Yasuda and Y. Takahashi, "Dielectric and Conductive Spectra of Coposite of Barium Titanate and $LiClO_4$ -doped Polyethylene Oxide", IEEE Trans. Dielec.Insul Vol. 11, pp.65-71, 2004

[3] H. L. W. Chan, W. K. Zhang and C. L. Choy, "Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Titanate/polyvin- ylidene Fluoride-Trifluoroethylene 0-3 composite", IEEE Trans. DEI., Vol. 5, pp.505-512, 1998

[4] S. Harvriliak and K.Sekine,"A Complex Plane Analysis of α-dispersion in Some Polymer Systems ", J. Polym. Sci.-C, Vol. 14, pp. 99-117, 1966

[5] T. Hanai and K. Sekine, "Thory of dielectric relaxations due to the interfacial polarization for two component-suspensions of spheres",, Colloid & Polymer Sci. 264, pp. 888-895, 1986