

Dielectric Properties in Composite of Ion-Conductive Polymer and PZT Particles

朴相浩* · 姜大夏†
(Sang-Ho Park · Dae-Ha Kang)

Abstract - Dielectric and conductive frequency spectra in 0.01 Hz-13 MHz range have been measured for the composite consisting of PZT inclusions dispersed in LiClO₄-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 dielectric function and we could obtain various parameters related to the above two kinds of polarizations and discussed about the parameters.

Key Words : Frequency Spectra, Composite, Electrode Polarization, Interfacial Polarization

1. 서 론

최근 이온전도성 고분자에 대한 연구로서 그 전도기구를 이해하고 높은 직류전도도의 달성을 위하여 산화폴리에틸렌(PEO), 산화폴리프로필렌(PPO) 등과 LiClO₄, NaCF₃SO₄ 과 같은 알칼리 금속염으로 복합시킨 고분자/금속염에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-6] 폴리에테르계의 고분자에서는 양이온의 분리도가 높고 분리된 이온들은 고분자 분자의 마이크로브라운 운동에 의하여 이동능력을 갖게 된다. 이와 같은 사실은 Vogel-Fulcher 함수에 따르는 온도 의존성에 의해 밝혀져 있다.[7] 직류전도도는 주로 이온성 캐리어 밀도의 증가 때문에 염농도의 증가와 함께 증가한다. 그 농도가 1%를 초과하면 직류전도도는 그 증가가 둔화되기 시작하여, 분리 이온의 용해에 의해 마이크로브라운 운동이 억제되는 경향이 있으므로, 감소하게 된다.[1] 이러한 전해질의 전도기구로서는 삼투이론(percolation theory)이 있다. 이 이론에 의한 삼투모델(percolation model)은 결합본드에 의해 연결되어 있는 사이트간의 호핑(hopping)확률이 공간적으로 분포되어 있다는 측면에서 매질의 무질서를 설명한다. 고분자 전해질에서는 매질이 무질서할 뿐만 아니라 동적 운동을 이행한다. Ratner 등[2]은 호핑확률의 재생 면에서 동적운동을 고려하는 동적결합 삼투이론을 개발하였다. 이와 같은 이온전도성 고분자의 분산매 내에 강유전 세라믹스의 파우더를 도입하면 압전 및 초전성을 띄게 된다.[7-9] 이러한 복합체에 대하여 조성을 적당히 함으로써 이 복합체의 특성을 예측하는 것이 최종 연구목표라고 할

수 있다.[10-13]

본 연구에서 분산체로서 사용한 PZT는 자발분극 뿐 만 아니라 강유전율을 나타내는 대표적인 강유전체이다.

이 강유전체와 이온전도성 고분자와의 복합체는 유전특성 및 도전특성을 나타내므로 복합체의 시험에 유익한 재료라고 할 수 있다.

본 연구에서는 PZT/Li_PEO 복합체의 실험에서 얻어진 유전특성 및 도전특성에서 나타나는 전극분극 및 계면분극 현상을 복합체의 복합칙을 이용하여 분석함으로써 그 특성을 규명하고 계면분극을 이용한 강유전체 미립자의 유전율 측정법을 제시하고자 한다.

2. 실험 및 결과

2.1 실험

본 연구에서 사용된 시료의 분산매로서는 저분자량의 액체 산화폴리에틸렌(PEO:분자량 400) 중에 0.1 mol%의 과염산리튬(LiClO₄)을 첨가하여 제조하였으며, 분산체로서 PZT L-1(입경 7 μ m) 및 PZT H-8(입경 2 μ m)의 파우더를 사용하였다.

이 분산매와 분산체를 혼합하여 24시간 이상 각반하고 시료내의 수분 등을 제거하기 위하여 진공건조기 내에서 120 °C로 12시간 건조한 후 실온으로 서서히 냉각시켰다.

이렇게 하여 준비한 복합체 시료를 그림 1과 같이 직경 125 μ m의 실리카 파이버 스페이서를 사용하여 스텐레스 전극(상부:15 mm ϕ , 하부:20 mm ϕ)사이에 넣고 샌드위치 상태로 하였다. 이 시료 및 전극을 진공셀에 넣고 120 °C까지 서서히 가열함으로써 시료내의 공기 및 잔여 수분을 제거한 후 다시 실온으로 냉각하여 유전특성 및 도전특성의 측정을 행하였다. 측정 주파수의 범위는 1 Hz-13 MHz로 하였으며 복소유전율 및 복소도전율로 나타내었다.

† 교신저자, 正會員 : 釜慶大學 電氣制御計測工學部 教授 · 工博
E-mail : daeha@pknu.ac.kr

* 正會員 : 蔚山技能大學 電氣科 助教授
接受日字 : 2005年 9月 13日
最終完了 : 2005年 12月 13日

측정장치는 HP4192 및 실험실 제작 유전측정장치(저주파용)를 사용하였다.

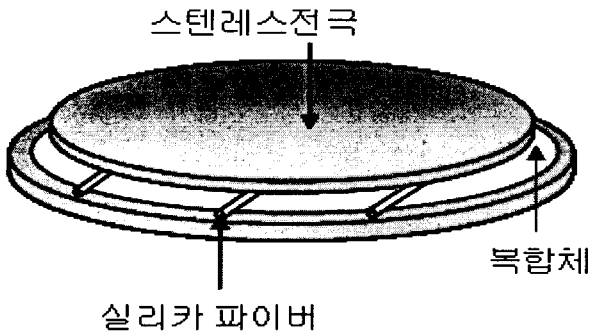


그림 1. 시료 및 전극
Fig. 1. sample and electrodes

2.2 실험 결과

그림 2는 실험결과의 예로서 PZT L-1/Li_PEO 복합체의 유전특성을 나타낸 것이며 (a)는 유전율의 실수부, (b)는 유전율의 허수부를 나타낸다. 유전율의 실수부 ϵ' 는 고주파 영역(1 MHz 이상)에서 거의 일정값을 나타내나 주파수의 감소에 따라 급격히 증가한 후 그 증가가 둔화되는 현상을 나타낸다. 주파수가 더욱 감소하면 유전율의 실수부는 다시 급증하고 약 10 Hz 이하에서 그 증가가 둔화되는 현상을 수반하고 있다. 체적분율 ϕ 의 의존성은 약 1 kHz를 기점으로 고주파 쪽에서는 실수부의 크기가 $\phi=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ 의 순으로 나타났으며 저주파 영역에서는 그 역순으로 나타났다. 유전율의 허수부 ϵ'' 는 약 10 kHz 근방에서 주파수의 변화에 따라 그 경사가 변화하고 있으며 저주파 영역인 약 10 Hz 근방에서 피크 현상을 수반하고 있다. 또 체적분율 의존성은 실수부와 동일한 순서를 나타낸다. 이와 같은 유전현상은 측정 주파수 범위에서 유전완화가 고주파 영역 및 저주파영역의 2단계로 일어남을 의미한다. 고주파 영역에서 발생하는 유전완화는 계면분극에 의한 것으로서 PZT의 분산입자와 Li_PEO사이의 계면에 이온이 축적되어 PZT입자에 분극을 유발하는 현상이다.[14]

저주파 영역에서 발생하는 유전완화는 보통의 이온 전도성 고분자에서 발견되는 전극분극에 의한 것으로서 전극 근처에 이온이 축적되어 나타나는 현상이다. 따라서 고주파 영역에서는 PZT입자의 체적분율 ϕ 증가에 따라 계면분극에 의한 복합체의 유전율이 증가하며 저주파 영역에서는 ϕ 증가에 따라 전극분극의 양을 좌우하는 이온농도가 상대적으로 감소하므로 복합체의 유전율이 감소하는 것으로 유전율의 체적분율 ϕ 의존성을 설명할 수 있다.

이상의 현상은 PZT H-8/Li_PEO 복합체에 있어서도 동일하게 나타났다. 그림 3은 좀더 자세히 알아보기 위하여

PZT L-1/Li_PEO복합체의 체적분율 $\phi=0.3$ 의 경우에 있어서 유전 및 도전특성을 함께 나타낸 것이다. 도전특성은 식(1)에 의해 변환하였으며 그림의 좌축이 유전특성 우축이 도전특성이다.

$$\sigma = j\omega\epsilon^* = \sigma' + j\sigma'' \tag{1}$$

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 유전율의 허수부 ϵ'' 의 경사변화가 도전율의 실수부 σ' 의 감소로 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 분산매내의 PZT 분산입자가 이온의 확산을 억제함을 의미한다. 또한 전극분극 현상이 도전

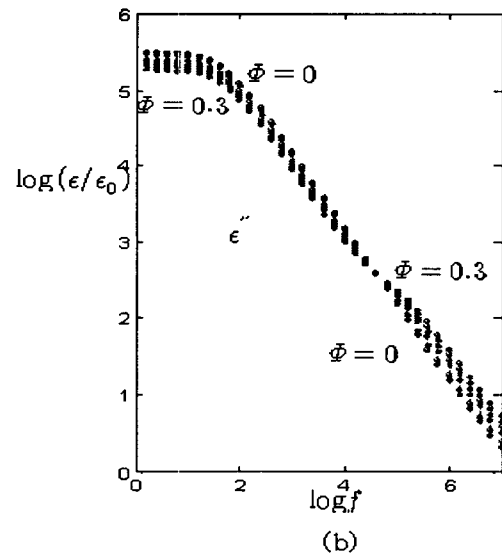
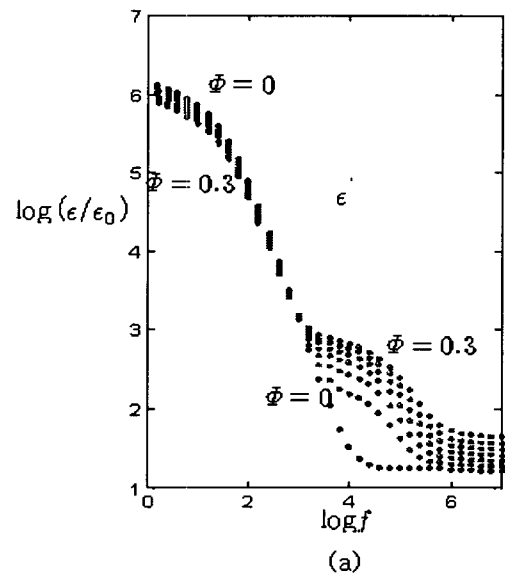


그림 2. PZT L-1/Li_PEO 복합체의 유전특성

(a): 유전율의 실수부 (b): 유전율의 허수부

Fig. 2. Dielectric properties of the coposite PZT L-1/Li_PEO.

(a): real part of dielectric constat

(b): imaginary part of dielectirc constant.

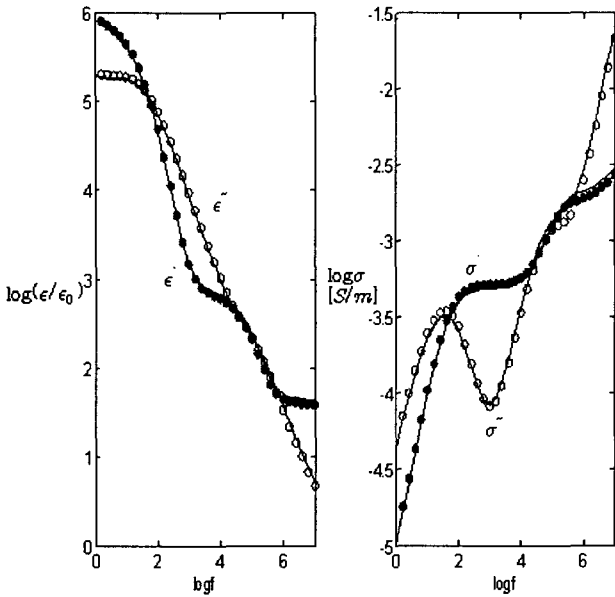


그림 3. PZT L-1/Li_PEO복합체(φ=0.3)의 유전 및 도전특성
 Fig. 3. Dielectric and conductive spectra of the composite PZT L-1/Li_PEO(φ=0.3)

율의 실수부 ϵ' 의 감소 및 허수부의 피크를 수반하는 도전 완화를 초래한다는 사실을 알 수 있다. 즉 전극 근방에 축적되는 이온들은 더 이상 확산할 수 없게 되어 도전을 감소시킨다.

이상의 유전현상 및 도전현상을 정량적으로 분석하기 위하여 식(2)의 경험식[3]을 사용하여 관측 스펙트라의 재현을 시도하였다.

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1+(j\omega\tau)^{\beta})^{\alpha}} + \frac{\Delta\epsilon_{if}}{(1+(j\omega\tau_{if})^{\beta_{if}})^{\alpha_{if}}} + \frac{\sigma_{dc}}{j\omega} \left(1 - \frac{1}{1+(j\omega\tau_{el})^{\gamma_{el}}}\right) \quad (2)$$

첫째 및 둘째 항은 Havriliak-Negami함수[15]를 적용한 것이며 고분자에 있어서 세그멘탈 모드의 유전완화를 나타낸다. 셋째 항은 계면분극과 관련된 유전완화를 나타내며 넷째 항은 전극분극과 관련된 도전완화이다. 이 식에서 ϵ_{∞} 는 순간유전율, $\Delta\epsilon$ 는 세그멘탈 모드의 완화강도, α 와 β 및 γ 는 유전완화 및 도전완화의 완화 시간폭을 나타낸다. 또한 첨자 if 및 el 은 각각 계면분극 및 전극분극을 나타낸다. 또 식(2)는 식(1)을 사용하여 복소 도전율로 나타낼 수 있다. 한편 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 고분자의 세그멘탈 모드에 의한 유전완화 현상이 뚜렷이 나타나지 않았으므로 측정 주파수범위를 더욱 넓혀 Li_PEO 즉 체적분율 $\phi=0$ 인 경우에 대하여 그 유전특성을 측정하였다. 그림 4는 그 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 계면분극에 의한 완화 현상은 나타나지 않았으며 저주파에서의 전극분극 및 고주파에서의 세그멘탈 모드에 의한 유전완화 현상이 나타났다. 이 유전특성에 대하여 식(2)에서

계면분극과 관련된 셋째 항을 제외한 나머지 항을 사용하여 커브피팅을 행하였으며 그 결과는 그림의 실선과 같다. 피팅 결과가 관측치와 잘 일치하고 있다. 이 커브피팅 결과 얻어진 파라미터들을 다시 식(2)에 대입하고 복합체의 유전 및 도전 스펙트라에 대하여 커브피팅을 행하였다.

그림 3의 실선은 그 결과를 나타낸 것이며 관측치와 잘 일치하고 있다. 이 커브피팅 결과로부터 계면분극과 관련된 파라미터들을 얻을 수 있었다.

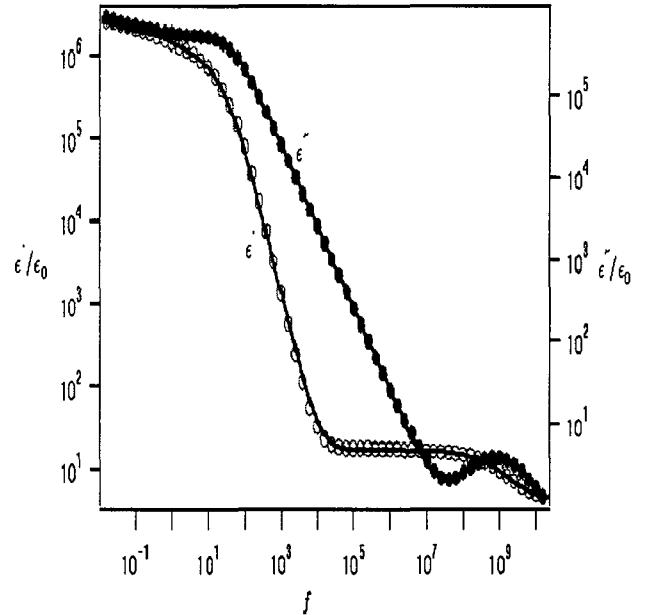


그림 4. 분산매 Li_PEO의 유전특성
 Fig. 4. Dielectric spectra of the matrix Li_PEO

3. 결 토

본 연구에서 사용한 복합체는 연속매질인 분산매(Li_PEO)와 구형 분산체(PZT)로써 구성되어 있는 2상 분산계로 볼 수 있다. 이와 같은 분산계에 대하여 가장 일반적으로 알려져 있는 복합칙은 식(3)의 Rayleigh식[10]이다.

$$\epsilon = \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 + 2\phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - \phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \epsilon_1 \quad (3)$$

여기서 ϵ 은 복합체의 유전율, ϵ_1 은 분산매의 유전율, ϵ_2 는 분산체의 유전율을 나타내며 ϕ 는 분산체의 체적분율을 나타낸다. 이 Rayleigh식은 분산 입자간의 상호작용을 고려하지 않은 것으로서 체적분율 ϕ 가 작은 경우에만 실제와 일치하는 것으로 알려져 있다. 이러한 입자간의 상호작용을 고려한 식이 Bruggeman식[8]으로서 식(4)와 같으며 이 식은 Hanai 등[14]에 의해 복소유전율로 확장되었다.

$$\left(1 - \phi \left(\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon_1}\right)\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (4)$$

이 두 식 중 Rayleigh식에서의 복합체의 유전율 ϵ_c 은 쉽게 구할 수 있으나 Bruggeman 식에서는 ϵ_c 을 단독으로 분리할 수 없으므로 사용하기 어려운 형태로 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 복합체의 유전율 ϵ_c 을 수치 해석적으로 구하기로 하고 그 수치 해석법을 제 3.1절에서 소개하기로 한다.

3.1 수치해석

본 연구에서는 일반적으로 널리 알려진 근사해법 중의 하나인 Newton-Raphson법을 이용하기로 한다. 이 Newton-Raphson법은 식(5)와 같은 형의 방정식 해를 구하는 반복법 중의 하나이다.

$$f(x) = 0 \tag{5}$$

여기서 함수 f 는 미분 가능한 연속함수이다. 이 Newton-Raphson법에서 n 회째의 근사해 $x(n)$ 과 참값 x 와의 오차를 $\Delta x(n)$ 이라 하면 $x = x(n) + \Delta x(n)$ 이므로 식(3.3)은 식(6)과 같이 쓸 수 있다.

$$f(x) = f(x(n) + \Delta x(n)) \tag{6}$$

함수 f 가 몇 번이고 미분 가능하면 식(7)과 같이 $x(n)$ 을 중심으로 Taylor급수 전개가 가능하다.

$$f(x) = f(x(n)) + \Delta x(n) \cdot f'(x(n)) + \frac{\Delta x(n)^2}{2} f''(x(n)) + \frac{\Delta x(n)^3}{6} f'''(x(n)) + \dots = 0 \tag{7}$$

식(7)에서 $\Delta x(n)^2$ 이후의 항을 무시하면 식(8)을 쓸 수 있다.

$$f(x(n)) = -f'(x(n)) \cdot \Delta x(n) \tag{8}$$

이 식을 Newton-Raphson법의 수정방정식이라 하며 이 식으로부터 오차 $\Delta x(n)$ 을 구할 수 있다. 따라서 $n+1$ 회째의 근사해는 식(9)로 주어진다.

$$x(n+1) = x(n) + \Delta x(n) \tag{9}$$

이 Newton-Raphson법을 Bruggeman식 (4)로부터 복합체의 유전율 ϵ_c 을 구하는데 적용하기로 한다. 우선 식(4)를 식(5)의 형으로 바꾸면 식(10)과 같이 된다.

$$f(\epsilon) = (1 - \Phi) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_1} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 - \epsilon_1} = 0 \tag{10}$$

이 식에서 ϵ_1 및 ϵ_c 은 식(11) 및 식(12)와 같이 극좌표 형식

으로 변환할 수 있다.

$$\epsilon_1 = \epsilon_1' - j\epsilon_1'' + \frac{\sigma_1}{j\omega} = \epsilon_{10} e^{-j\theta_1} \tag{11}$$

$$\epsilon_{10} = (\epsilon_1'^2 + (\epsilon_1'' + \frac{\sigma_1}{\omega})^2)^{\frac{1}{2}}$$

단,
$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{\epsilon_1'' + \frac{\sigma_1}{\omega}}{\epsilon_1'}$$

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_c e^{-j\theta} \tag{12}$$

단,
$$\epsilon_c = (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{\frac{1}{2}} \quad \theta = \tan^{-1} \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

따라서 식(10)은 식(13)과 같이 2변수 함수로 주어진다.

$$f(\epsilon_c, \theta) = (1 - \Phi) \left(\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{10}} \right)^{\frac{1}{3}} e^{-j(\theta - \theta_1)} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_c e^{-j\theta}}{\epsilon_2 - \epsilon_{10} e^{-j\theta_1}} = 0 \tag{13}$$

PZT 입자의 유전율은 $\epsilon_2' \gg \epsilon_2''$ 이므로 허수부 ϵ_2'' 를 무시하고 $\epsilon_2 = \epsilon_2'$ 로 하였다. 또 식(13)은 식(14)와 같은 형의 복소함수로 변환할 수 있다.

$$f(\epsilon_c, \theta) = Re(\epsilon_c, \theta) - jIm(\epsilon_c, \theta) \tag{14}$$

여기서 함수 f 의 실수부 Re 와 허수부 Im 는 각각 식(15)와 식(16)으로 정리된다.

$$Re(\epsilon_c, \theta) = \epsilon_c \left[(1 - \Phi) \left(\epsilon_2 \cos \frac{\theta}{3} - \epsilon_{10} \cos \left(\frac{\theta}{3} + \theta_1 \right) \right) + \epsilon_{10} \cos \left(\theta + \frac{\theta_1}{3} \right) \right] - \epsilon_{10} \epsilon_2 \cos \frac{\theta_1}{3} = 0 \tag{15}$$

$$Im(\epsilon_c, \theta) = \epsilon_c \left[(1 - \Phi) \left(\epsilon_2 \sin \frac{\theta}{3} - \epsilon_{10} \sin \left(\frac{\theta}{3} + \theta_1 \right) \right) + \epsilon_{10} \sin \left(\theta + \frac{\theta_1}{3} \right) \right] - \epsilon_{10} \epsilon_2 \sin \frac{\theta_1}{3} = 0 \tag{16}$$

이 함수 Re, Im 에 Newton-Raphson법의 수정방정식을 적용하면 식(17)과 같이 된다

$$\begin{pmatrix} Re(\epsilon_c(n), \theta(n)) \\ Im(\epsilon_c(n), \theta(n)) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial Re}{\partial \epsilon_c} & \frac{\partial Re}{\partial \theta} \\ \frac{\partial Im}{\partial \epsilon_c} & \frac{\partial Im}{\partial \theta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \epsilon_c(n) \\ \Delta \theta(n) \end{pmatrix} \tag{17}$$

이 식에서 $\frac{\partial Re}{\partial \epsilon_c}, \frac{\partial Re}{\partial \theta}$ 및 $\frac{\partial Im}{\partial \epsilon_c}, \frac{\partial Im}{\partial \theta}$ 는 미분 후 각 변수에 대하여 $\epsilon_c = \epsilon_c(n), \theta = \theta(n)$ 와 같이 대입한 미계수에

다. 이 식(17)로부터 식(18)을 구할 수 있다.

$$\begin{pmatrix} \Delta \epsilon_c(n) \\ \Delta \theta(n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial Re}{\partial \epsilon_c} & \frac{\partial Re}{\partial \theta} \\ \frac{\partial Im}{\partial \epsilon_c} & \frac{\partial Im}{\partial \theta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Re(\epsilon_c(n), \theta(n)) \\ Im(\epsilon_c(n), \theta(n)) \end{pmatrix} \quad (18)$$

그러므로 n+1회재의 $\epsilon_c(n+1)$ 및 $\theta(n+1)$ 은 식(19) 및 식(20)으로 구해진다.

$$\epsilon_c(n+1) = \epsilon_c(n) + \Delta \epsilon_c(n) \quad (19)$$

$$\theta(n+1) = \theta(n) + \Delta \theta(n) \quad (20)$$

따라서 Bruggeman식에 있어서 복합체의 유전율 ϵ 은 식(21)에 의해 구할 수 있다.

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_c(n+1) \cos(\theta(n+1)) - j\epsilon_c(n+1) \sin(\theta(n+1)) \quad (21)$$

3.2 복합체에 의한 유전특성의 검토

본 연구에서는 PZT/Li_{1-x}PEO 복합체의 유전특성을 Rayleigh 식과 Bruggeman식을 기초로 하여 그 타당성을 검토하였다. 검토방법으로서 식(2)에 의한 피팅결과에서 얻어진 파라미터 중 전극분극과 관련된 파라미터를 제외한 후 나머지 파라미터를 사용하여 데이터를 재생한다. 이렇게 하여 재생된 데이터는 고분자 분산매의 유전특성과 이 복합체의 계면분극 현상만을 반영한다. PZT L-1 분산입자의 유전율을 주파수에 무관한 것으로 가정하여 $\epsilon_2/\epsilon_0 = 1180$ 을 사용하고, 분산매의 유전율 $\epsilon_1 = \epsilon'_1 - \epsilon''_1 + \sigma_{dc}/j\omega$ 에 대하여는 커브 피팅 결과 얻어진 파라미터를 사용하여 계산한 후 식(3) 및 (4)에 대입하면 Rayleigh식 및 Bruggeman식에 의한 복합체의 유전율을 구할 수 있다. 그림 5는 복합체 PZT L-1/Li_{1-x}PEO, $\phi = 0.3$ 에 대하여 식(3) 및 식(4)에 의한 계산결과를 나타낸다. O는 복합체 유전율(실수부)의 재생 데이터를 나타낸 것이며 점선 및 실선은 각각 Rayleigh식 및 Bruggeman식에 의한 계산결과를 나타낸다. Bruggeman식이 Rayleigh식보다 실제의 데이터를 잘 재현하고 있음을 알 수 있다, 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 사용한 분산매인 Li_{1-x}PEO는 10 MHz - 10 GHz 범위에서 세그멘탈 모드의 유전완화가 나타나며 이 주파수 범위에서는 $\epsilon'_1 \gg \sigma_{dc}/\omega$, $\epsilon'_1 \gg \epsilon''_1$ 이다. 또 계면분극에 의한 유전완화도 나타나지 않고, 실제적으로 $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ 이므로 복합체의 유전율은 거의 세그멘탈 모드의 평형유전율 $\epsilon_\infty + \Delta\epsilon$ 및 체적분율 ϕ 에만 의존한다. 따라서 본 연구자들은 그림 3의 고주파영역에서 관측된 복합체의 유전율에 대하여 Bruggeman 식 (4)에 의해 커브피팅을 행하였다.

이 때 분산매의 유전율 ϵ_1 은 평형유전율을 사용하였으며 피팅 파라미터는 ϵ_2 로 하였다. 그림 6은 그 결과를 나타낸다.

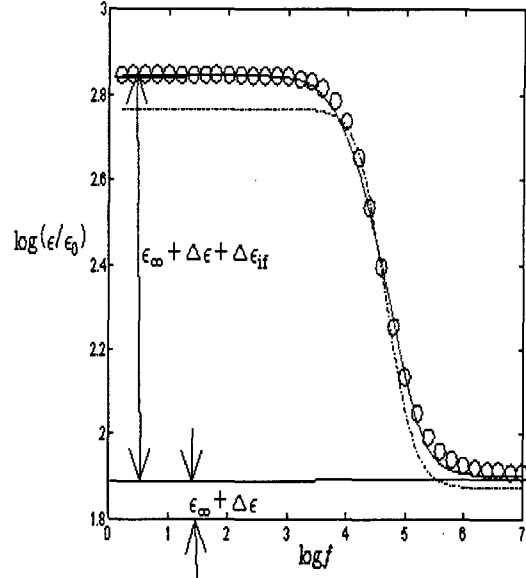


그림 5. 복합체 PZT L-1/Li_{1-x}PEO, $\phi=0.3$ 의 유전율(실수부) 재생 데이터와 피팅 결과
Fig. 5. The reproduced dielectric constant(real part) data of the composite PZT L-1/Li_{1-x}PEO ($\phi=0.3$)

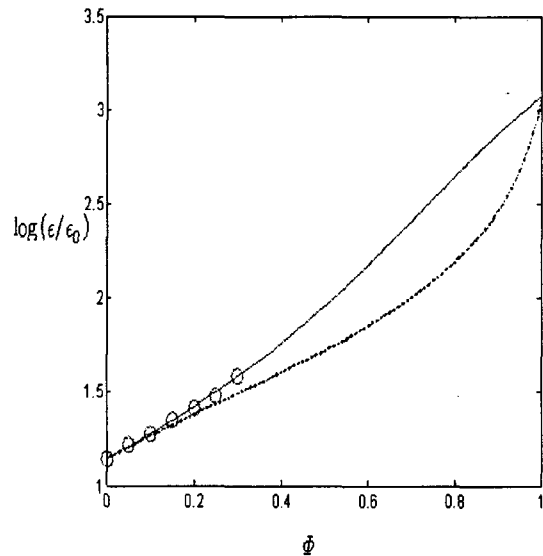


그림 6. 복합체 PZT L-1/Li_{1-x}PEO의 고주파 유전율과 Bruggeman식에 의한 커브피팅 결과
Fig. 6. The dielectric constant of the composite PZT L-1/Li_{1-x}PEO in high frequency range and curve-fitting result by Bruggeman equation

O는 관측치이며 실선은 Bruggeman식에 의한 피팅결과로서 아주 잘 일치함을 알 수 있다. 이 커브피팅 결과로부터

$\phi=1$ 즉, 분산체 미립자의 유전율을 결정할 수 있음을 알 수 있다. 그림의 점선은 비교를 위하여 Rayleigh식에 의한 계산결과를 나타낸 것으로서 ϵ_2 는 Bruggeman식에 의한 피팅 결과값을 사용하였다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 체적분율이 작은 경우에는 관측치와 일치하나 체적분율이 큰 경우에는 잘 일치하지 않음을 알 수 있다.

그러나 이상과 같이 분산체 미립자의 유전율을 결정함에 있어서, 복합체의 고주파 유전율과 세그멘털 모드의 평형 유전율만을 사용할 경우 상당한 오차가 발생할 가능성이 있다. 본 연구에서와 같이 액체 고분자의 분산매에 고체 분산 미립자를 복합시킬 경우 체적분율이 커지면 복합체가 고형화 되어 실험 자체가 불가능해진다. 따라서 실제적으로 실험을 위한 복합체의 체적분율에는 한계가 존재하여 실험은 저체적분율에 국한된다. 이럴 경우 체적분율 $\phi=1$ 에서 결정되는 분산체 미립자의 유전율 결정에 오차의 가능성이 커진다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 이상의 방법과 계면분극을 이용하는 방법을 동시에 적용하여 분산체 미립자의 유전율 결정에 그 정확도를 높였다. 이 계면분극을 이용하는 방법은 관측치로서 $\epsilon_\infty + \Delta\epsilon + \Delta\epsilon_{if}$ 를 사용하며 분산매의 유전율 ϵ_1 은 식(22)를 사용한다.

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1+(j\omega\tau)^\beta)} + \frac{\sigma_d}{j\omega} \quad (22)$$

여기서 사용되는 각종 파라미터는 식(2)에 의한 피팅결과를 사용하였다. 분산체 미립자의 유전율 결정방법은 식(22)의 ϵ_1 을 Bruggeman식 (4)에 대입하여 복합체의 유전율 ϵ

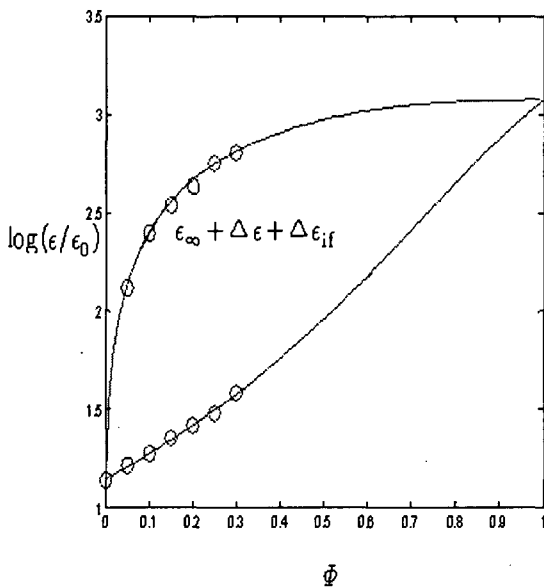


그림 7. 계면분극을 이용하여 PZT L-1미립자의 유전율을 결정하기 위한 커브피팅 결과

Fig. 7. The curve-fitting result for determination of dielectric constant of PZT L-1 particle

관측치 $\epsilon_\infty + \Delta\epsilon + \Delta\epsilon_{if}$ 에 피팅하는 것이다. 이 때 피팅 파라미터는 분산체 미립자의 유전율 ϵ_2 가 된다.

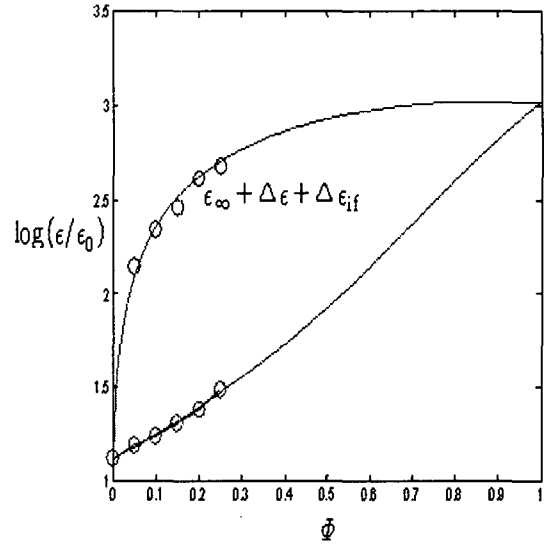


그림 8. 계면분극을 이용하여 PZT H-8 미립자의 유전율을 결정하기 위한 커브피팅 결과

Fig. 8. The curve-fitting result for determination of dielectric constant of PZT H-8 particle

이상에서 설명한 2가지 방법을 동시에 적용하여 피팅한 결과는 그림 7 및 그림 8과 같다. 그림 7은 분산체가 PZT L-1인 경우이고 그림 8은 PZT H-8인 경우이다. 두 가지 방법에 의한 피팅결과가 관측치와 잘 일치하며 $\phi=1$ 에서의 ϵ_2 가 같은 점에 수렴함을 알 수 있다. 이렇게 하여 결정된 분산체 미립자의 유전율은 PZT L-1의 경우가 1180, PZT H-8의 경우가 1050으로 평가되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.1%의 과염산리튬(LiClO₄)을 첨가시킨 산화폴리에틸렌 분산매에 PZT 미립자를 분산시켜 작성한 복합체에 대하여 유전율 및 도전율의 주파수 특성을 측정하였다. 이 복합체의 유전율 및 도전율의 주파수특성은 전극분극 현상과 계면분극 현상을 나타내었다. 이 주파수특성은 일련의 경험식에 의해 잘 재현되었으며 전극분극 및 계면분극과 관련된 파라미터들을 얻을 수 있었다. 또 이 파라미터들에 의한 분석 결과에 의하면 Bruggeman식이 Rayleigh식보다 실제의 데이터와 잘 일치하였으며 이들 파라미터와 Bruggeman식을 이용하여 PZT미립자의 유전율을 결정할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 부경대학교 연구년 교수지원에 의하여 연구되었습.

참 고 문 헌

- [1] M. Watanabe and N. Ogata: Polymer Electrolyte Review-1(Elsevier, Amsterdam,1989) Chap. 3
- [2] M. A. Ratner: Polymer Electrolyte Review (Elsevier, Amsterdam, 1989) Chap. 7
- [3] T. Furukawa, M. Imura and H. Yuruzume, "Broad band Conductive Spectra of Polypropylene Oxide Complexed with LiClO₄", Jpn. J. Phys., Vol. 36, pp.1119-1125, 1997.
- [4] Yoichi Tominaga and Hiroyuki Ohno,"Lithium ion conduction in linear- and network-type polymers of PEO/sufonamide salt hybrid",Electrochimica Acta, Vol. 45, Issue 19, pp.3081-3086, 2000.
- [5] Hiroyuki Ohno,"Molten salt type electrolytes", Electrochimika Acta, Vol. 46, Issues 10-11, pp.1407-1411, 2001.
- [6] Hiroyuki Ohno,"Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids", Electrochimica Acta, Vol. 50, Issues 2-3, pp. 255-261, 2004.
- [7] T. Frukawa, K. Ishida and E. Fukada, "Piezoelectric Properties in the Composite Systems of mers and PZT Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 50, pp. 4904-4912, 1979.
- [8] D. K. Das-Gupta, "Piezoelectricity and pyroelectricity", Key Engineering Matrials,Vol. 92-93, pp. 1-14, 1994.
- [9] H. W. Chan, W. K. Zhang, Y. Zhang and C. L. oy, "Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Titanate/polyvinylidene Fluoride-trifluoroethylene 0-3 Composites", IEEE Trans. DEL., Vol. 5, pp. 505-512, 1998.
- [10] Lord Reyleigh, "On the Influence of Obstacles Arranged in Rectangular Order upon the Properties of a Medium", Phil. Mag. Vol. 34, pp. 481-502, 1892.
- [11] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogonen Substanzen", Annalen der Physik. Vol. 24, pp. 636-679, 1935.
- [12] W. R. Tinga, W. A. G. Voss and D. F. Blossy, "Generalized Approach to Multiphase Dielectric Mixture Theory", J. Appl. Phys. Vol. 44, pp. 3897-3902, 1973.
- [13] Koji Asami, "Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy", Progress in Polymer Science, Vol. 27, No. 1, pp. 1617-1659, October, 2002.
- [14] T. Hanai and K. Sekine, "Theory of dielectric relaxations due to the interfacial polarization for two-component suspensions of spheres", Colloid Polym. Sci. Vol. 264, pp. 888-895, 1986.
- [15] S. Havriliak and S. Negami, "A Complex Plane

Analysis of α -dispersion in Some Polymer Systems", J. Polym. Sci.-C, Vol. 14, pp. 99-117 1966.

저 자 소 개



박 상 호 (朴 相 浩)

1967년 1월 26일생. 1991년 원광대학교 전기공학과 졸업. 1997년 전북대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2001년 부경대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 2000년- 현재 울산기능대학 전기과 조교수.

Tel : 052)290-1561 Fax : 052)290-1505

E-mail : peter0106@kopo.or.kr



강 대 하 (姜 大 夏)

1948년 12월 17일생. 1975년 부산대학교 전기공학과 졸업. 1980년 부산대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1990년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1975-1980 한국전력 부산전력 관리처. 1980-현재 부경대학교 전기제어계측 공학부 교수. 1987-1988 일본 이화학연구소 초청 연구원. 2004-2005 동경이과대학 객원교수.

Tel : 051)620-1432 Fax : 051)620-1425

E-mail : daeha@pknu.ac.kr