

알칼리계 무연 압전 세라믹과 에폭시 복합소재의 유전 및 압전 특성

윤창호¹, 러득탕², 허대준¹, 안경관³, 이재신^{1,a}

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

² 한국세라믹기술원 전자부품센터

³ 울산대학교 기계공학부

Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkaline Lead-free Piezoceramic-epoxy Composites

Chang-Ho Yoon¹, Duc Thang Le², Dae-Jun Heo¹, Kyoung-Kwan Ahn³, and Jae-Shin Lee^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

² Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic Component Center, Seoul 153-801, Korea

³ School of Mechanical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 5, 2012; Revised May 3, 2012; Accepted May 7, 2012)

Abstract: Lead-free piezoelectric ceramic/epoxy composites with '0-3' connectivity were prepared by cold-pressing with a temperature controlled curing method. A ceramic powder with a composition of $(\text{Na}_{0.51}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ was synthesized by a conventional solid state reaction route. The dielectric and piezoelectric properties of ceramic/epoxy composites were characterized as a function of the volume fraction (ϕ) of piezoelectric ceramics, which was varied from 70 to 95 vol%. The results indicated that the piezoelectric properties of composites were significantly affected by the volume fraction of ceramics. In terms of the piezoelectric properties, specimens showed the best performance at $\phi = 85$ vol%, resulting in the piezoelectric constant d_{33} of 39 pC/N and the figure of merit as a piezoelectric energy harvester ($d_{33} \cdot g_{33}$) of 1.24 pm^2/N .

Keywords: Lead-free piezoelectric, Ceramic-epoxy composite, Alkaline niobate, Energy harvesting, Dielectric properties

1. 서 론

최근 의료용 압전 소재와 압전 에너지 수확 관련 연구가 활발해짐에 따라 압전 세라믹-고분자 복합소재에 대한 관심이 고조되고 있다 [1-10]. 여러 가지 형태의 복합소재 중에서 세라믹 입자가 고분자 매질

에 불연속적으로 분산되어 있는 '0-3'형 구조의 복합소재는 가장 간단한 구조를 가지고 복잡한 형상의 제품을 쉽게 제조할 수 있는 공정 상의 장점이 있어서 많은 연구가 되어 왔다 [11-17]. 그러나 현재까지 보고된 압전 세라믹-고분자 복합소재들은 대부분 납이 포함된 유연계 압전 소재를 이용한다는 문제점을 가지고 있다.

최근 전자산업 및 자동차 분야에서 환경문제에 대

a. Corresponding author: jslee@ulsan.ac.kr

한 관심이 높아짐에 따라 유해물질이 함유된 전자부품이 사용이 제한되고 있다. 현재 주로 사용되는 압전 소재의 경우에도 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)가 주성분인데, 이 소재의 경우 인체에 유해한 납이 중량비로 60% 이상인 문제가 있다. 따라서 이를 대체하기 위한 무연 압전 소재에 대한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있으나 [18,19], 주로 세라믹 소재에 집중되고 있다. 세라믹 압전 소재의 경우 취성이 강해서 유연성이 요구되는 분야에서는 유연성을 가진 세라믹-고분자 복합소재가 필요하지만, 지금까지 무연 압전 세라믹/고분자 복합소재에 대한 연구는 매우 미흡한 편이다. 따라서 본 연구에서는 유연성을 가진 친환경 압전 복합 소재 개발을 위하여 알칼리계 무연 압전 세라믹과 에폭시 수지 복합재료를 제조한 다음, 제조된 압전 복합소재의 유전 특성과 압전 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

일반적인 고상반응법으로 다음 식과 같은 조성을 가지는 무연 압전 세라믹 분말을 합성하였다.

$(K_{0.47}Na_{0.51}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ (KNLNT) 출발원료로 K_2CO_3 (순도 99.0%), Na_2CO_3 (99.9%), Nb_2O_5 (99.95%), Li_2CO_3 (99.9%), Ta_2O_5 (99.9%, Kojundo Chemical, Japan) 분말상 시약을 사용하여 상기 식의 조성을 갖도록 평량한 다음, 무수알코올과 지르코니아 불을 분산매체로 사용하여 24시간 동안 볼밀링 방법으로 혼합하였다. 혼합된 분말을 건조한 다음에 $850^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 유기결합제로 polyvinyl alcohol 수용액을 적당량 첨가하고, 12 mm 직경의 금형을 이용하여 건식 가압법을 이용하여 98 MPa의 압력 하에서 성형하였다. 성형 시료를 $1,100^\circ C$ 에서 4시간 동안 소결하고, 수작업으로 부드럽게 분쇄하였다. 분쇄된 분말 중에서 38 μm 의 개구를 가진 표준 망체를 통과한 입자를 본 연구에 사용하였다.

에폭시 수지(국도화학)와 KNLNT 세라믹 분말을 혼합하여 '0-3'형 복합소재를 제조하였다. 에폭시 수지, 경화제, 세라믹 분말을 methyl-ethyl-ketone (MEK) 용매에 넣고 자석 교반기를 이용하여 분산하면서 젤 상태로 건조하였다. 젤 상태의 혼합물을 금속 금형에 넣고 147 MPa의 압력 하에서 원판형 모양으로 일축 가압 성형한 다음, 건조기에서 충분히 건

조하고, 0.8 mm 두께로 양면 연마하였다. 시료의 양면에 상온용 Ag 후막 전극을 도포한 다음 전기적 특성을 측정하였다. 유전특성은 HP 4194A 임피던스 해석기로 측정하였고, $P-E$ 이력곡선은 개선된 sawyer-tower 회로를 이용하여 측정하였다. 시료를 실리콘 절연유 담긴 상태에서 $80^\circ C$ 로 승온시켜 30분 간 5 kV/mm의 전계 하에서 분극처리 한 다음, Berlincourt d_{33} -meter (IAAS ZJ-2, Beijing, China)를 이용하여 압전상수 d_{33} 를 측정하였다. 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-650FF, Japan)을 이용하여 표면 미세조직을 관찰하였고, X-선 회절분석기 (XRD, RAD III, Rigaku, Japan)을 이용하여 결정구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 세라믹 분말의 함량의 변화시켜 제조한 KNLNT/epoxy 복합소재의 파단면 미세구조를 나타내었다. KNLNT 입자가 에폭시 매질 내에 균일하게 분산되었고, 기공이 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

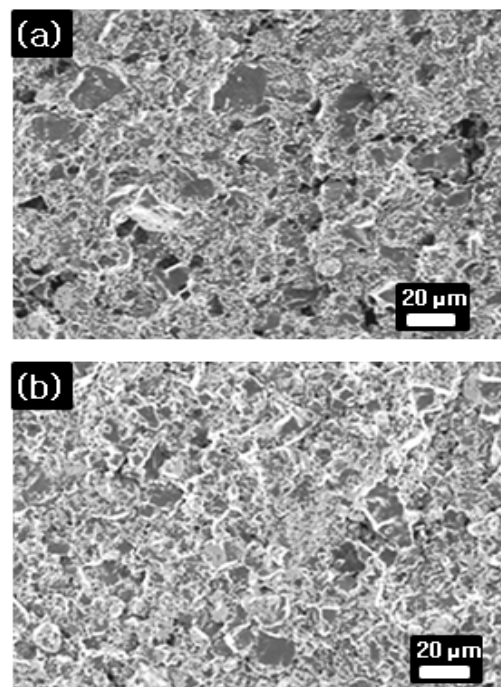


Fig. 1. SEM micrographs of KNLNT/epoxy composites with different volume fractions of (a) $\phi = 0.70$ and (b) $\phi = 0.85$, respectively.

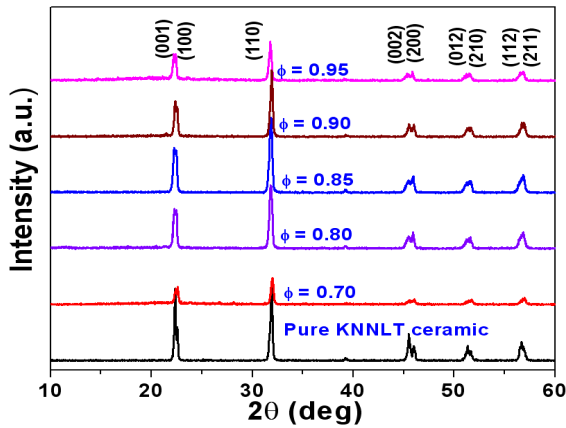


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of KNLNT/epoxy composites for different ceramic contents.

세라믹 함량이 다른 KNLNT/에폭시 복합소재들의 X선 회절 패턴을 그림 2에 나타내었다. 전반적으로 perovskite 결정상을 보이고 46.5도 부근의 회절선인 (002)/(200) 피크가 분리되는 것으로 보아 정방정임을 알 수 있으며, 이러한 결과는 김 등 [20]이 이전에 유사한 조성을 가진 KNLNT 세라믹 소재에 대해 보고한 결과와 일치하는 것이다. 에폭시 상의 경우 뚜렷한 회절선이 나타나지 않는 것으로 보아 비정질 상으로 판단되며, KNLNT 외의 제 2상이 관찰되지 않는 것으로 보아서 제조 과정에서 두 가지 소재 간에 화학반응이 없었던 것으로 판단된다.

본 연구에서는 무연계 복합소재와 유연계 복합소재를 비교하기 위하여 유연계인 $0.2 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.8 \text{Pb}(\text{Zr}_{0.475}\text{Ti}_{0.525})\text{O}_3$ (PMN-PZT)를 이용한 복합소재도 제조하여 서로 특성을 비교하였다. 본 연구에서 선택한 PMN-PZT 세라믹스의 유전 및 압전 특성에 대해서는 이 전의 논문에 자세히 보고한 바 있다 [25]. KNLNT 세라믹 분말과 PMN-PZT 세라믹 분말을 이용한 에폭시 복합소재에 대하여 세라믹 함량에 따른 상온 유전율과 유전손실의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다.

그림 3(a)의 유전율의 변화를 보면 세라믹 함량의 증가와 함께 복합소재의 유전율이 증가하는 경향을 명확하게 확인할 수 있었다. 이 결과는 PZT계 고분자 복합소재에 대한 보고들의 경우 [9, 21-24] 세라믹 함량이 증가함에 따라 유전율이 증가하는 결과들과도 일치하는 현상이다. KNLNT/에폭시 복합소재의 경우 세라믹 함량이 85%일 때 유전율이 138로 최대를 나

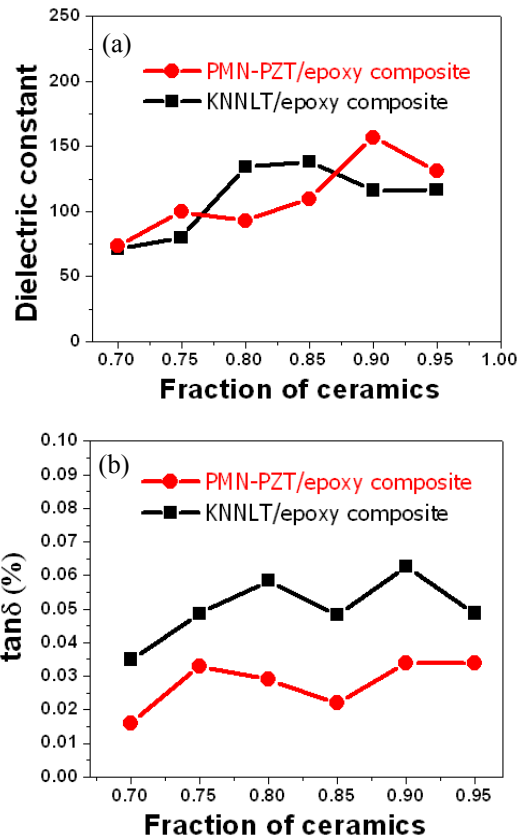


Fig. 3. Effect of ceramic content on the (a) dielectric constant and (b) loss tangent of ceramic/polymer composites.

타낸 반면에 PMN-PZT/에폭시 복합소재는 세라믹 함량이 90%일 때 157로 최대를 나타내었다.

한편, 그림 3(b)의 유전손실의 변화를 보면, 편차가 있지만 대체로 세라믹 함량 증가와 함께 복합소재의 유전손실도 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 PMN-PT/(PVDF-TrFE) 0-3 복합소재에 대한 Lam 등의 연구에서도 보고된 바 있으며 [13], 세라믹 분말의 함량이 증가함에 따라 세라믹 입자와 고분자의 계면 면적이 증가하기 때문으로 생각된다.

세라믹 함량의 변화에 따른 KNLNT/epoxy 복합소재의 $P-E$ 이력곡선의 변화를 그림 4에 나타내었다. $P-E$ 이력곡선을 보면 모두 폐곡선을 나타내었고, 상당한 크기의 잔류분극과 항전계를 나타내어서 강유전성을 가짐을 알 수 있다. 이력곡선으로부터 세라믹 함량의 변화에 따른 잔류분극 P_r 과 항전계 E_c 의 변화를 구하여 그림 5에 나타내었다. 복합소재에서 세라믹

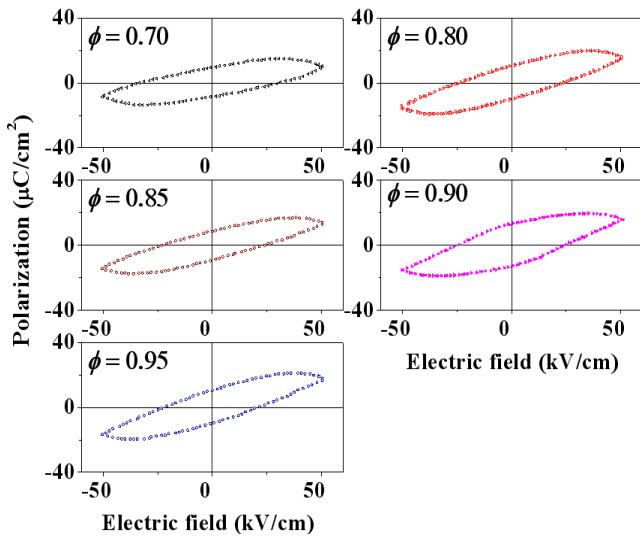


Fig. 4. P - E hysteresis loops of KNLNT/epoxy composites with different volume fractions of ceramic component.

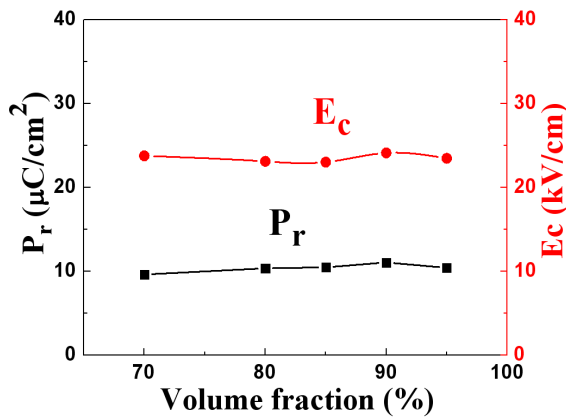


Fig. 5. Effect of ceramic content on the (a) remanent polarization (P_r) and (b) coercive field (E_c) of KNLNT/epoxy composites.

함량의 증가할수록 P_r 과 E_c 가 증가하다가 세라믹 함량이 90%일 때 최대를 나타낸 다음, 그 이상 세라믹 함량을 증가시키면 두 값 모두 감소하였다. 세라믹 함량이 85%일 때 P_r 이 최대치인 $11.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에 도달하였고, E_c 역시 세라믹 함량이 90%일 때 최대치인 $24.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 을 나타내었다.

최근 압전 에너지 수확에 대한 관심이 고조됨에 따라 유연성 고분자 복합소재의 중요성이 점점증하고 있다.

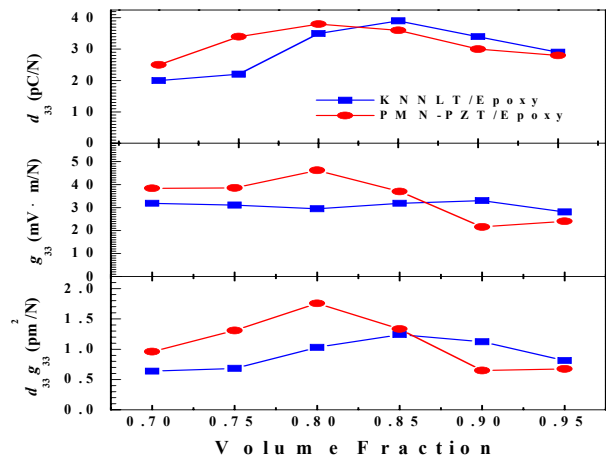


Fig. 6. Effect of ceramic content on the piezoelectric constants (d_{33} and g_{33}) and the figure of merit ($FOM = d_{33} \cdot g_{33}$) in piezoelectric energy harvesting for two different piezoceramic/epoxy composites.

따라서 세라믹 함량의 변화에 따른 에폭시 매질 고분자 복합소재의 압전 에너지 수확의 성능지수를 분석해 보았다. 압전 에너지 수확의 성능지수 FOM (figure of merit)은 다음 식으로 주어진다 [26].

$$FOM(\text{pm}^2/\text{N}) = d_{33} \times g_{33} = \frac{(d_{33})^2}{\epsilon} \quad (1)$$

세라믹 함량 변화에 따른 '0-3'형 KNLNT/epoxy 복합소재와 PMN-PZT/epoxy 복합소재의 FOM의 변화를 그림 6에 나타내었다. 먼저 그림 상단의 압전상수 d_{33} 의 변화를 살펴보면 세라믹 함량이 증가함에 따라 압전상수 d_{33} 가 증가하여 최대를 나타낸 다음 다시 감소하는 경향을 볼 수 있다. PMN-PZT/epoxy 복합소재의 경우 세라믹 함량이 80%일 때 d_{33} 가 38 pC/N으로 최대를 나타내었고, KNLNT/epoxy 복합소재의 경우 세라믹 함량이 85%일 때 d_{33} 가 39 pC/N으로 최대를 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 무연 압전세라믹/고분자 소재의 d_{33} 값은 세라믹 KNLNT의 130-220 pC/N[20] 보다 작은 값이지만, 다른 무연 압전 세라믹/고분자 복합소재의 값들과 비교하면 높은 값이라고 판단된다 [27,28].

압전상수 g_{33} 의 경우 PMN-PZT/epoxy 복합소재의 경우 세라믹 함량이 80%일 때 최대인 46 mVm/N를 나타내었고, KNLNT/epoxy 복합소재의 경우 세라믹

함량의 변화에 크게 민감하지 않은 변화를 나타내었으며 g_{33} 값들은 28-33 mV·m/N이었다. 본 연구에서 얻어진 무연 압전 세라믹/고분자 소재의 g_{33} 값은 KNN계 세라믹의 23-37.4 mV·m/N 값들과 비교하면 [29-31] 비슷한 수준임을 알 수 있고, 다른 무연 압전 세라믹/고분자 복합소재에 대해 보고된 20.7-22.9 mV·m/N 값들과 비교하면 높은 편이다 [32].

이러한 d_{33} 값과 g_{33} 값을 이용하여 구한 그림 6 하단의 FOM을 보면 PMN-PZT/epoxy 복합소재의 경우 세라믹 함량이 80%일 때 $1.75 \text{ pm}^2/\text{N}$ 으로 최댓값을 나타내었고, KNLNT/epoxy 소재의 경우 세라믹 함량이 85%일 때 FOM이 $1.24 \text{ pm}^2/\text{N}$ 으로 최대를 나타내었다. 현재까지 보고된 PZT계 압전소재를 이용한 고분자 복합소재의 FOM은 0.2-7.2 pm^2/N 인 것으로 최근 보고된 바 있다 [17]. 그러나 무연 압전소재를 이용한 복합소재의 FOM에 대해서는 최근 설 등 [9]이 보고한 Li, Ta, Sb 등이 도핑된 KNN계 압전소재와 PVDF 복합소재에 대해 약 $1.05 \text{ pm}^2/\text{N}$ 의 FOM값이 보고되었는데 이와 비교하면 본 결과는 약간 더 우수한 편이다.

4. 결론

본 연구에서는 가압 성형법으로 '0-3'형 무연 압전 세라믹/에폭시 복합소재를 성공적으로 제조하였다. 이용된 KNLNT 세라믹 소재의 함량을 변화시키면서 유연특성, 압전특성, 압전 발전 특성 지수의 변화를 살펴 보았다. 또한 동일한 방법으로 제조한 유연계 PMN-PZT/epoxy 복합소재와 비교 연구도 시도하였다. 그 결과 KNLNT/epoxy 복합소재의 특성이 유연계 소재에 비교하여 크게 뒤지지 않음을 알았다. 세라믹 함량의 경우 체적 기준으로 85%일 때 압전상수와 압전 발전 성능지수가 가장 우수하였다. 이 때 압전 상수 d_{33} 와 g_{33} 는 각각 39 pC/N와 33 mV·m/N였고, 압전 발전의 성능지수인 $d_{33} \cdot g_{33}$ 값은 $1.2 \text{ pm}^2/\text{N}$ 에 이르렀다. 이러한 결과는 비교적 우수한 결과라고 판단하며, 향후 저가적으로 유연성 무연 압전 세라믹 고분자 소재를 대량 제조하는데 크게 기여할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] K. K. Shung, J. M. Cannata, and Q. F. Zhou, *J. Electroceram.*, **19**, 141 (2007).
- [2] I. Patel, E. Siores, and T. Shah, *Sensor. Actuat.*, **A159**, 213 (2010).
- [3] M. Aureli, C. Prince, M. Porfiri, and S. D. Peterson, *Smart Mater. Struct.*, **19**, 015003 (2010).
- [4] P. J. Cottinet, D. Guyomar, B. Guiffard, C. Putson, and L. Lebrun, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **57**, 774 (2010).
- [5] L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard, P. J. Cottinet, and C. Putson, *Sensor. Actuat.*, **A153**, 251 (2009).
- [6] K. L. Ren, Y. M. Liu, X. C. Geng, H. F. Hofmann, and Q. M. M. Zhang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **53**, 631 (2006).
- [7] D. Shen, S. Y. Choe, and D. J. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **46**, 6755 (2007).
- [8] D. Y. Wang, K. Li, and H. L. W. Chan, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **80**, 1531 (2005).
- [9] J. H. Seol, J. S. Lee, H. N. Ji, Y. P. Ok, G. P. Kong, K. S. Kim, C. Y. Kim, and W. P. Tai, *Ceram. Int.*, **38S**, S263 (2012).
- [10] D. A. van den Ende, H. J. van de Wiel, W. A. Groen, and S. van der Zwaag, *Smart Mater. Struct.*, **21**, 015011 (2012).
- [11] P. L. Tan, D. A. Hall, M. A. Williams, and A. K. Wood, *Proceedings of 10th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, **295** (1996).
- [12] W. Thamjaree, W. Nhuapeng, A. Chaipanich, and T. Tunkasirir, *Appl. Phys.*, **A81**, 1419 (2005).
- [13] K. H. Lam and H. L. W. Chan, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1107 (2005).
- [14] A. Petchsuk, W. Supmak, and A. Thanaboonsombut, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 1048 (2009).
- [15] S. F. Mendes, C. M. Costa, V. Sencadeas, and J. S. Nunes, *Appl. Phys.*, **A96**, 1037 (2009).
- [16] D. T. Le, N. B. Do, D. U. Kim, I. K. Hong, I. W. Kim, and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, **38S**, S259 (2012).
- [17] Y. J. Choi, M. J. Yoo, H. W. Kang, H. G. Lee, S. H. Han, and S. Nahm, *Journal of Electroceramics*, published online (2012). DOI 10.1007/s10832-012-9706-7
- [18] K. H. Lam, X. Wang, and H. L. W. Chan, *Compos. Pt., A, Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 1595 (2005).
- [19] S. H. Choy, W. K. Li, H. K. Li, K. H. Lam, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.*, **102**, 114111 (2007).

- [20] M. S. Kim, S. J. Jeong, I. S. Kim, J. S. Song, and Y. W. Oh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 010204 (2009).
- [21] B. M. Jin, D. S. Lee, I. W. Kim, J. H. Kwon, J. S. Lee, J. S. Song, and S. J. Jeong, *Ceram. Int.*, **30** 1449 (2004).
- [22] T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4328 (1982).
- [23] Z. J. Lim H. Y. Gong, and Y. J. Zhang, *Current Appl. Phys.*, **9**, 588 (2009).
- [24] Y. T. Or, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Integ. Ferroelectr.*, **47**, 19 (2002).
- [25] J. S. Hornsby and D. K. Das-gupta, *IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul.*, **11**, 19 (2004).
- [26] S. Priya and D. Inman, *Energy Harvesting Technologies* (Springer, New York, 2008).
- [27] K. H. Lam, X. Wang, and H. L. W. Chan, *Compos. Pt., A, Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 1595 (2005).
- [28] H. G. Lee and H. G. Kim, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2024 (1990).
- [29] G. Han, J. Ryu, C. W. Ahn, W. H. Yoon, J. J. Choi, B. D. Hahn, J. W. Kim, J. H. Choi, and D. S. Park, *J. AM Ceram Soc.*, published online, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05139.x
- [30] K. H. Lam, D. M. Lin, Y. Q. Ni, and H. L. Chan, *Structural Health Monitoring* **8**, 283 (2009).
- [31] Y. Jeong, J. Hong, B. H. Seo, Y. K. Oh, J. Yoo, and L. Hwang, *2010 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics ISAF* (IEEE Xplore, Edinburgh, 2010).
- [32] Z. Y. Shen, J. F. Li, R. Chen, Q. Zhou, and K. K. Shung, *J. AM Ceram Soc.*, **94**, 1346 (2011).