

(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 세라믹스의 유전 및 전기열량 특성

한종대¹, 류주현^{1,a}, 정영호^{2,b}

¹ 세명대학교 전기공학과

² 한국교통대학교

Electrocaloric Effect of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Ceramics

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

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

² Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received January 13, 2017; Revised February 24, 2017; Accepted March 12, 2017)

Abstract: The electrocaloric effect in 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃+0.06KNbO₃+0.9 wt% G.F.ferroelectricceramics was observed in terms of the temperature change (ΔT) of the fabricated ceramics, Curie temperature T_c , and applied electric field. The specimens were fabricated by a conventional solid-state reaction. T_c appeared near 165~170°C. The P-E hysteresis showed a tendency to slim down with a temperature increase and finally was slimmest near 150°C. With the increase of temperature, the polarization revealed a gradual decrease, and a sharp decline near T_c . When an electric field of 45 kV/cm was applied, the largest polarization was shown. The maximum value of the temperature change ($\Delta T=0.31^\circ\text{C}$) was obtained at 165°C under an applied electric field of 45 kV/cm.

Keywords: Electrocaloric effect, ECE, PZT, P-E hysteresis loops, Temperature change, ΔT

1. 서론

현재 냉각시스템에서 사용되고 있는 프레온 가스와 같은 온실가스 사용을 줄여야 하고, 고직접회로에서의 높은 전류밀도로 인한 발열문제는 현재의 팬(fan) 냉각 방식만으로는 만족스럽게 해결되기 어렵기 때문에 최근 10여년 동안 기존의 냉각방식이 아닌 새로운 냉각 방식에 대한 관심이 고조되고 있다 [1,2]. 최근 세계일류기업에서 생산한 스마트폰에서 화재가 발생하여 전 세계에 판매된 스마트폰을 회수하는 사태가 일어난 것

만 봐도 친환경적이고 에너지효율이 높은 새로운 방식의 냉각기술개발이 시급한 실정임을 알 수 있다.

이러한 이유로 전기열량효과(electrocaloric effect, ECE)를 이용한 냉각방식이 최근에 주목받고 있다. 전기열량효과란 강유전물질에 전계를 인가하거나 철회할 때 생기는 엔트로피의 변화와 온도의 변화를 말한다. 전기열량 효과에 대한 실험은 rochele salt에 대하여 1930년대에 시작되었고, 강유전체에서 발생하는 전기열량효과는 1950년대에서 1970년대까지 큰 관심을 끌었으나 그 효과가 크지 않아 이것을 실질적인 냉각 기술에 적용하기에는 많은 어려움이 있어왔다. 일반적으로 강유전 특성을 갖는 물질들은 특정온도에서 상유전체로 변화하는 상전이 온도(curie temperature, T_c)를 지니고 있으며, 여기에서 엔트로피의 변화가 가장 크다고 알려져 있다. Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)계의 강유전체는 뛰어난 전기열

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

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

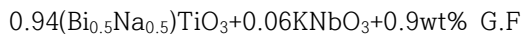
Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

량 효과를 나타내고 있다. Mischenko 등은 PZT 박막 필름에서 12°C 이상의 냉각온도 변화를 보여주었다 [3]. 하지만, Lead (Pb)계열의 화합물은 고온 소성 과정에서 PbO성분의 휘발로 인하여 인체에 유해하고 환경오염을 발생시켜 사용이 점차 제한되고 있어, PbO성분을 포함하지 않은 Pb-free(무연) 압전 세라믹스의 전기열량 효과에 대한 연구가 큰 관심을 끌고 있다 [4,5]. Bi(Na,K)TiO₃ 조성의 무연 압전세라믹스는 우수한 강유전 특성과, 낮은 상전이온도를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에 PZT계의 강유전 물질을 대체하기 위한 촉망받는 물질이다.

따라서, 본 연구에서는 우수한 전기열량효과를 갖는 무연압전세라믹스 조성을 개발하기 위하여 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃+0.06KNbO₃ 조성의 시편을 제작하고 전기열량효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 아래의 조성식을 사용하여 시편을 제작하였다.



G.F (glass frit)는 저온소결을 위하여 첨가하였다. 99% 이상의 순도를 가지는 Bi₂O₃, Na₂CO₃, TiO₂, K₂CO₃, Nb₂O₅ 재료를 조성식에 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 0.9 wt% G.F의 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, 1,150°C에서 2시간 소성하였다. 소성된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마하고 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포한 후, 600°C에서 10분간 열처리하였다. 열처리된 시편은 Sawyer-Tower회로를 이용하여 20 ~ 200°C 온도 범위에서 5°C마다 히스테리시스 곡선을 측정하였고, 온도변화 ΔT는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

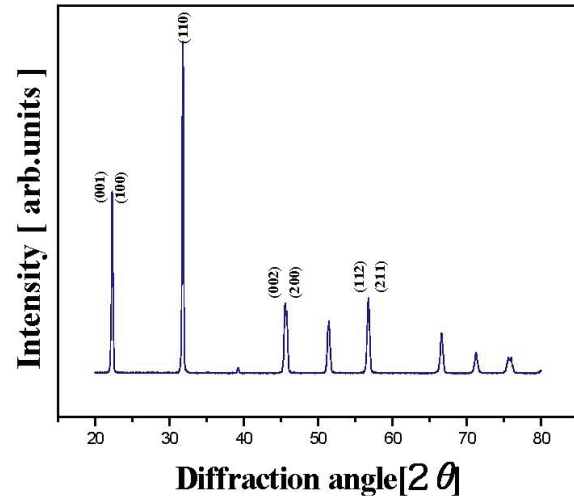


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramic.

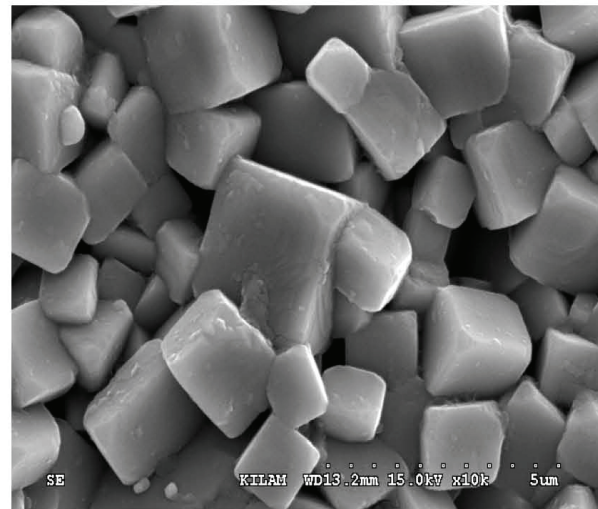


Fig. 2. SEM pattern of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramic.

그림 1은 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃+0.06KNbO₃세라믹스의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타내고 있으며, 2차상은 나타나지 않았다.

그림 2는 시편의 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 미세구조 사진을 관찰한 것이다. 시편의 그레인 사이즈는 선형간섭법에 의하여 측정하였으며, 평균 그레인 사이즈는 1.11 μm인 것을 알 수 있다.

그림 3은 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸

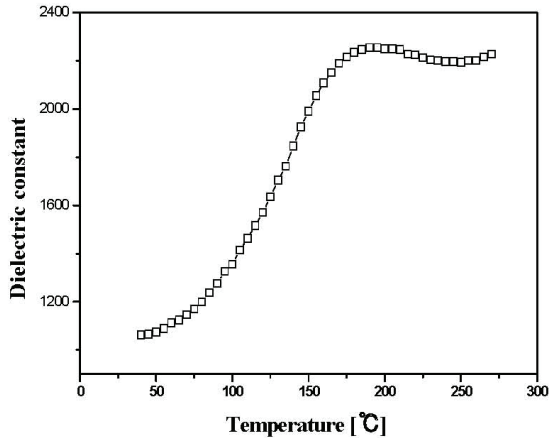


Fig. 3. The temperature dependence curve of dielectric constant in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic.

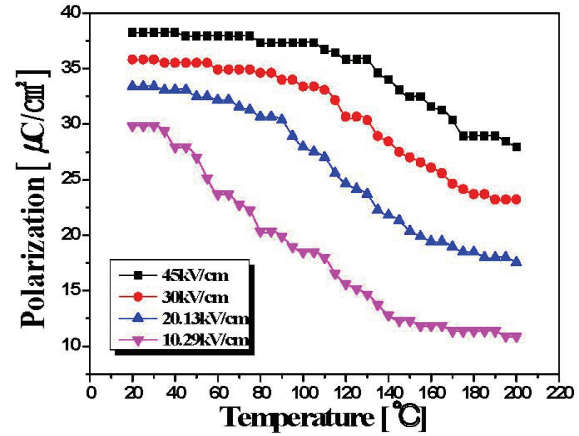


Fig. 5. The Polarization versus Temperature curve of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic.

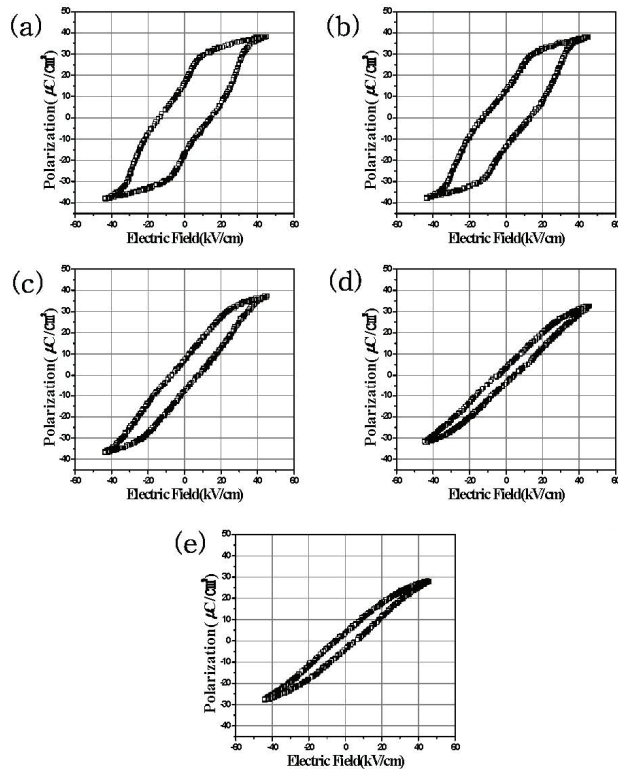


Fig. 4. The P-E hysteresis loop of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic. (a) 20°C, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 150°C, and (e) 200°C.

것이다. T_c 는 165~170°C 부근에서 관찰되었다.

그림 4는 시편의 온도를 변화시킬 때 인가된 전계에 따른 시편의 P-E히스테리시스 곡선을 나타낸다. 모든

히스테리시스 곡선은 20~200°C의 온도범위에서 측정되었으며, 측정온도가 증가할수록 곡선이 가늘게 되는 경향을 나타내었다. 그림에서 측정온도 20°C부터 히스테리시스 곡선 중간부가 들어 간 것으로 보아 이 시편에는 반강유전상(anti-ferroelectric)이 미세하게 포함된 것을 알 수 있었다. 이에 대한 연구는 추후에 더 필요하다 하겠다. 특히 상전이온도 T_c 부근에서 급격히 가늘어지는 곡선이 나타났으며, 이러한 결과는 측정온도가 상전이온도 T_c 를 지나면서 시편들이 강유전체(ferroelectric)에서 상유전(paraelectric)체로 변화했기 때문으로 사료된다.

그림 5는 여러 가지 인가전계에서 온도에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 앞에서 측정한 히스테리시스 곡선에 의하여 얻어졌다. 분극 값은 온도의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 측정온도 150°C 부근에서 분극이 급격하게 감소하는 경향은 이 역시 강유전상에서 상유전상으로 변화하기 때문인 것으로 사료된다. 분극은 45 kV/cm의 전계가 가해졌을 때 가장 큰 값을 나타냈으며, 온도에 따라 완만하게 감소하였다.

그림 6은 인가 전계변화에 따른 시편의 분극-온도 미분계수의 변화 그래프이다. 이 결과는 그림 6의 잔류분극-온도 곡선으로 부터 매트랩(MATLAB)을 이용하여 polinomial fitting으로 구하였다. 이 미분 계수는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 경향을 보였으며, 상전이 온도를 지나서 급격하게 증가하는 경향을 보였다.

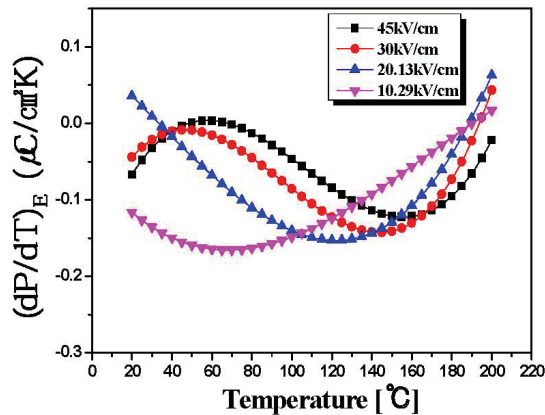


Fig. 6. The $(dP/dT)E$ versus Temperature curve of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramic.

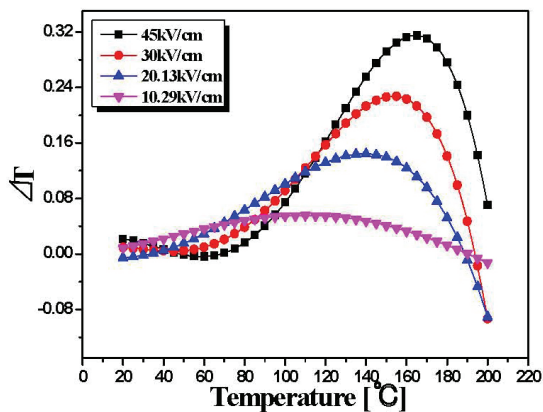


Fig. 7. The temperature change of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramic.

그림 7은 인가된 전기장에 따른 시편의 온도변화 ΔT 를 나타낸다. 간접 측정된 온도변화 ΔT 는 다음의 맥스웰 방정식(Maxwell relation)을 이용하여 계산하였으며, 시편의 열용량은 $2.80 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ 를 이용하였다.

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

본 연구에서 제작된 시편의 ΔT 는 45 kV/cm의 전계를 인가하였을 때 165°C의 온도에서 0.31°C로 매우 높은 값을 보였다. 실제 PCB기판의 부품 온도가 60°C 이상으로 상승할 때, 이 온도 부근부터 냉각을 시켜주어야 하므로, 본 연구에서 제작한 시편의 전기열량효과를 실용화하기 위해서는 ΔT 가 최대가 되는 온도를 100°C 정도 낮추어 주어야 할 것이다. 따라서 조성을

좀 더 개량하고, 절연강도를 높여 높은 전계에서 파괴되지 않는 시편을 제작한다면 실제 응용가능성이 높을 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 전기열량효과를 갖는 무연 압전 세라믹스 조성을 개발하기 위하여, $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + 0.06KNbO_3$ 조성에 G.F를 첨가하여 시편을 제작하고, 전기열량효과를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. P-E 히스테리시스 곡선은 온도가 증가할수록 가늘어지는 경향을 보였는데 T_c 부근인 150°C 부근에서 급격하게 가늘어진 것을 알 수 있었다.
2. 여러 가지 인가전계에서 온도에 따른 분극은 45 kV/cm의 전계가 가해졌을 때 가장 큰 값을 나타냈으며, 온도가 증가함에 따라 분극은 감소하기 시작하다가 T_c 부근에서부터 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다.
3. 온도변화 ΔT 는 Maxwell 방정식을 사용하여 계산되었고, 45 kV/cm의 전계를 인가하였을 때, 165°C에서 0.31°C로 최댓값을 나타냈다.

감사의 글

2016년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음.

REFERENCES

- [1] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *Int. J. Refrig.*, **40**, 174 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007>]
- [2] D. Q. Xiao, Y. C. Wang, R. L. Zhang, S. Q. Peng, J. G. Zhu, and B. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **57**, 182 (1998). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00204-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00204-1)]
- [3] M. Valant, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 980 (2012); **57**, 182 (1998).
- [4] C. M. Ra, J. H. Yoo, S. H. Choi, and Y. W. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 375 (2015) [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2014.28.6.375>]
- [5] S. H. Shin, J. H. Yoo, and D. C. Shin, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 797 (2014) [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.27.12.797>]