

고밀도 에너지 저장용 완화형 강유전체폴리머-세라믹 콤포지트

정대용* · 윤석진

한국과학기술연구원 박막재료연구센터

Relaxor Ferroelectric Polymer-ceramic Composites for High Energy Density Capacitor Applications

Dae-Yong Jeong* and Seok-Jin Yoon

Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Sci. & Tech., P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

Pulsed power systems such as electromagnetic and electrothermal guns, directed energy weapons, electromagnetic armor require high energy density capacitors. Energy density of capacitor is determined by the dielectric constant and dielectric breakdown strength. Both to increase the dielectric constant of polymer matrix and to increase the breakdown strength of ceramics, we investigated the relaxor ferroelectric polymer-ceramic composites for energy storage capacitors. Composites have larger dielectric constant than pure polymer. However, breakdown strength becomes lower than pure polymer. With the antiferroelectric ceramic-polymer composites, we can obtain the energy density 3.52 J/cc at a 100 V/um electric field.

Keywords: energy storage capacitor, relaxor ferroelectric, composites

1. 서 론

고에너지 저장밀도형 유전체는 DC-AC 컨버터, AC 인버터 용으로 전력전자모듈 (Power electronic modules)의 DC bus 유전체나 펄스-충방전 시스템등에 널리 이용되고 있다. 특히 고출력 펄스-충방전 시스템은 미래형 군사용품, 예를 들면 전자기총, 전자기탱크, 전자기용 항공발사기, 뿐만 아니라 상업적으로 미래형 자동차등의 고출력 시스템등에도 널리 이용될 수 있다. 이러한 펄스 파워를 이용한 무기에서 유전체의 부피를 줄이기 위해서는 고에너지 저장밀도를 가지는 재료의 개발이 요구되고 있다. 현재까지는 전해질 유전체, 폴리프로필렌 또는 폴리에스터등의 필름형 유전체가 사용되어 왔으나 이것들은 낮은 에너지 저장밀도를 가지고 있다^[1-6]. 이러한 단점 이외에도 전해질형 유전체의 경우 방전속도가 느리며, 500 V 이하의 작동 전압으로 인해 고전압에서 사용하기 위해서는 유전체를 직렬로 연결해야 하는 어려움이 있다.

폴리프로필렌이나 폴리에스터 같은 선형유전체의 경우 저장

되는 에너지는 가해주는 전장(Electric field)에 의해서 인가되는 분극(polarization)에 의해서 결정된다. 선형유전체에 저장되는 에너지는 다음과 같이 식 1로 표현된다^[1].

Stored Electrical Energy

$$= \frac{1}{2}CV^2 \propto \epsilon_0 K(\text{Breakdown Strength})^2 \quad (1)$$

여기에서 C 는 유전율로 Farads, V 는 가해주는 전압(Voltage), ϵ_0 는 자유공간에서의 유전율(dielectric permittivity of free space, $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$), 그리고 K 는 유전상수 (dielectric constant)이다. 식 1에서, 저장되는 에너지를 높이기 위해서는 가해주는 전압을 증가시키거나 유전율을 증가시켜야 한다. 그러나 전압을 증가시키기 위해서는 재료의 절연과파능(dielectric breakdown strength)을 증가시켜야 하는데, 이것은 현실적으로 어려워 재료의 유전율을 증가시켜 저장되는 에너지를 증가시키는 방향으로 주로 연구가 이루어지고 있다^[7].

최근에 유전상수가 40 이상인 완화형 강유전체 폴리머 poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene - chlorofluoroethylene) (PVDF-TrFE-CFE)가 보고되었는데, 이 재료의 유전율은 통상적으로 쓰이는 폴리머 필름유전체의 유전율에 비해서 20-30배

*Corresponding author: dyjeong@kist.re.kr

큰 값으로 폴리머유전체에서는 획기적인 재료로 평가되고 있다^[8-11]. 또한 PVDF-TrFE-CFE 폴리머에 폴리머보다 유전율이 높은 세라믹 재료를 혼합하여 컴포지트를 만들으로써 유전율을 더욱더 증가시킬 수 있어 여러 분야에서 많은 주목을 받고 있다^[12, 13]. 폴리머-세라믹 컴포지트는 폴리머의 높은 절연과 파괴 특성과 세라믹의 높은 유전율을 동시에 이용할 수 있는 이점이 있다. 따라서 본 연구에서는 세라믹과 완화형 강유전체 폴리머 PVDF-TrFE-CFE의 컴포지트를 만들어 에너지 저장능력을 평가하고자 한다.

2. 에너지 저장용 유전체 재료

선형유전체에서 저장되는 에너지는 가해주는 전장과 인가되는 식 1과 같이 표현됨을 알 수 있었다. 한편 유전율(C)은 평행판 유전체(parallel plate capacitor)에서 식 2와 같이 표현된다.

$$C = \epsilon_0 K \frac{A}{t} \tag{2}$$

여기에서 A는 전극의 넓이, t는 유전체의 두께를 나타낸다. 선형유전체의 경우, 유전상수(K)는 인가되는 전기장에 관계없이 항상 일정하며, 저장되는 에너지는 유전체의 절연과 파괴능에 의해 결정된다.

한편, 강유전체 재료는 외부에서 인가되는 전기장 없이도 자발분극을 가지는 재료로, 가해주는 전기장에 의해 분극의 크기와 방향이 바뀌는 특성을 가지고 있다. 강유전체 물질은 전기장에 의해 분극이 변하는 특성으로 인해 통상 높은 유전율을 가지며, 유전율이 일정하지 않고 전기장에 의해 변화하므로 재료의 유전율은 식 3과 같이 일반적인 식으로 표현된다.

$$\epsilon(E) = dP(E)/dE \tag{3}$$

$\epsilon(E)$ 는 전기장에 의해 변화하는 재료의 유전율이며, $dP(E)$ 는 전기장에 의해 변화하는 분극을 나타낸다. 또한 저장되는 에너지는 식 4와 같이 표현된다.

$$e = \int EdD \approx \int EdP = \int \epsilon(E)EdE \tag{4}$$

D는 유전 변위(dielectric displacement), P는 분극을 나타낸다. 식 4에서 저장되는 에너지는 그림 1에서 전압-분극 그래프의 빗금친 면적임을 알 수 있다. 그림 1에서 선형유전체는 낮은 분극값을 가지나 큰 전기장을 가해줄 수 있음을 알 수 있다. 강유전체 재료는 큰 분극값을 가지고 있으나 이력에 의한 손실이 커 실제로 저장되는 에너지는 크지 않음을 알 수 있다. 한편 완화형 강유전체 재료는 일반적인 강유전체 재료가 지니는 이력을 적게 함으로써 높은 에너지를 저장할 수 있는 특성을 지니고 있다. 반강유전체 재료는 적은 전기장에서는 선형유전체의 특성을 보이다가 어느 일정 이상의 전기장에서 강유전체로 변화하는 재료로 저장되는 에너지가 일반 유전체에 비해서

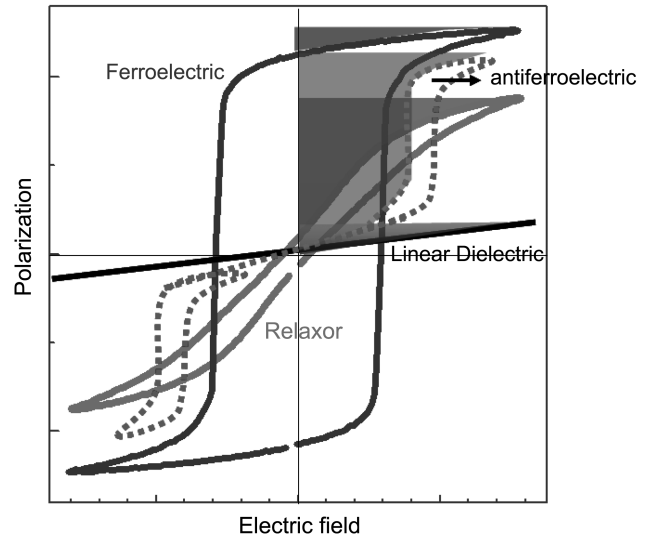


Fig. 1. Comparison of polarization vs. field curves for linear, ferroelectric, relaxor ferroelectric, and antiferroelectric materials. The shaded areas are equivalent to the energy density in the material that can be recovered on discharge.

큰 것을 알 수 있다.

3. 실험방법

본 연구에서는 P(VDF_x-TrFE_{1-x}-CFE_y)(x=70, y=8.1) 폴리머를 이용하였으며, 세라믹은 상온에서 높은 유전율을 가지는 완화형 강유전체 0.95Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-0.05PbTiO₃ (PMN-상온유전율 19,000)과, 비선형 유전특성을 보이는 반강유전체 (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.66}Ti_{0.09}Sn_{0.25})O₃ (AF-25 V/μm에서 반강유전체-강유전체 상전이를 일으키며 상온유전율이 1,000)를 이용하였다^[14]. 이때 사용한 세라믹 분말의 크기는 대략 0.5 μm이다. 세라믹분말의 밀도는 (~8 g/cc) 폴리머에 (1.8 g/cc) 비해 커서 세라믹과 폴리머를 혼합했을 경우 세라믹 분말이 밀도로 침전되어 세라믹과 폴리머가 분리되는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 실험에서는 tape casting법을 이용하여 컴포지트를 제조하였다. 먼저 폴리머분말을 1,4-dioxane에 녹인 후 폴리머 부피의 40%에 해당하는 세라믹 분말을 첨가하고 8시간 볼밀링을 이용하여 혼합하였다. 이때 세라믹과 폴리머의 분리를 방지하기 위해서 세라믹-폴리머의 점도를 조절하였다. 진공을 이용하여 슬러리내에 들어 있는 공기를 제거하고 doctor blade를 이용하여 ~50마이크론 두께의 테잎을 제조하였다. 제조된 테잎은 75°에서 12시간 건조한 후 120°에서 5시간 열처리하여 폴리머의 결정성을 증가시켰다. 전기적 특성 평가를 위해 컴포지트의 양면에 금전극을 sputtering을 이용하여 제조하였다.

에너지밀도는 그림 2의 Sawyer-Tower회로를 이용하여 여러 크기의 전장에 대해서 측정하였다. 구체적으로 1 Hz의 Unipolar 전압을 Trek 609-C-6고전압 dc 증폭기를 이용하여 가해주었다.

측정중에 아크(arc)가 발생하는 것을 억제하기 위해 시료를 절연액체 Fluorinert (FC-40, 3M, St. Paul, MN) 속에 넣었다. 저장되는 에너지 크기는 전장-분극그래프의 면적으로부터 얻었으며, 부피에 대한 에너지 밀도는 계산된 에너지를 전극면적과 시료의 두께를 이용하여 계산하였다.

4. 실험결과 및 토론

P(VDF-TrFE)는 대표적인 강유전체 폴리머로 유전율 ~12 정

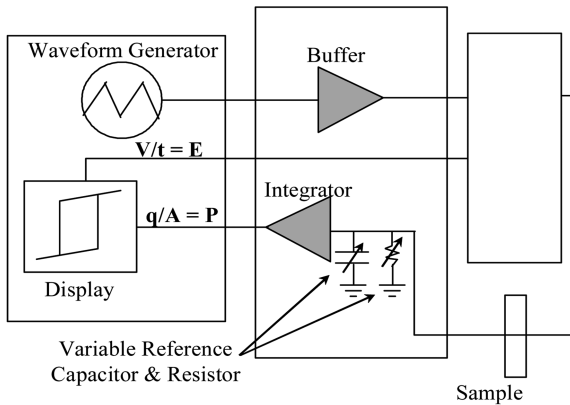


Fig. 2. Sawyer-Tower circuit for measuring polarization of a dielectric materials.

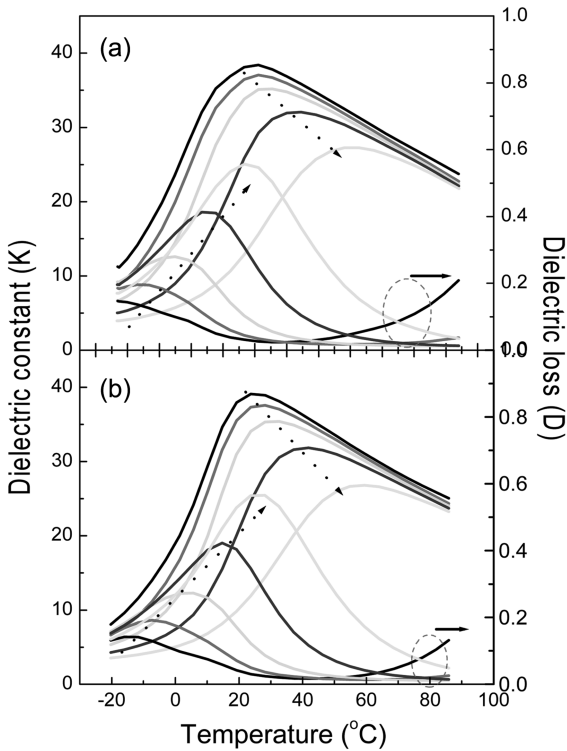


Fig. 3. Dielectric data for PVDF-TrFE-CFE; (a) heating and (b) cooling. Dashed arrow indicates the frequency increase from 100 Hz, 2 kHz, 10 kHz, 100 kHz.

도를 가지며 큰 이력곡선을 나타낸다. 만약 단위부피가 큰 CFE와 같은 단량체를 P(VDF-TrFE)에 결합시키면 강유전체특성이 완화형 강유전체 특성으로 변화한다. 그림 3에서와 같이 PVDF-TrFE-CFE 폴리머는 상온에서 유전율 ~40를 가지며, 현재 에너지 저장용 유전체로 많이 쓰이는 폴리프로필렌의 유전율 3.2보다 훨씬 커서 에너지 저장밀도를 획기적으로 증가시킬 수 있을 것이다. 또한 상온 근처의 넓은 온도범위에서 상전이 특성을 보여 상온에서 안정적으로 사용하기에 유리하다.

그림 4는 가해주는 전기장에 따른 분극특성이다. 전기장에 따른 분극의 이력특성이 없이 매우 얇은 모양의 전기장-분극곡선을 볼 수 있다. 본 연구에서 사용한 PVDF-TrFE-CFE는 300 V/μm에서 에너지 저장밀도 ~6.33 J/cc를 가지며 절연과괴전압은 약 400 V/μm을 보였다.

그림 5-6에서 PVDF-TrFE-CFE 폴리머와 PMN, AF 컴포지트들의 전기장에 의한 분극특성을 나타내었다. 낮은 전기장에서 PMN, AF 컴포지트의 유전율이 각각 170, 90으로 순수한 PVDF-TrFE-CFE 폴리머보다 증가하여 에너지 저장밀도를 증가시킬

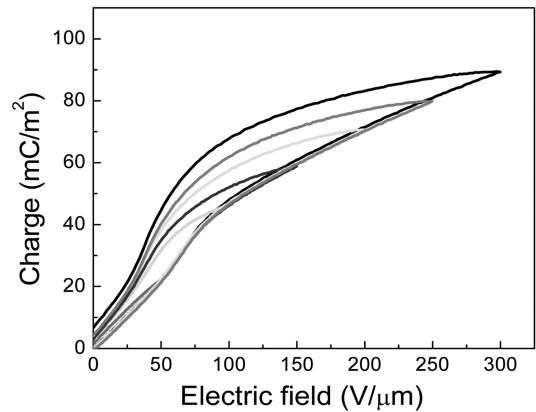


Fig. 4. Unipolar polarization curves of PVDF-TrFE-CFE, which were measured at 1 Hz after 10 cycles.

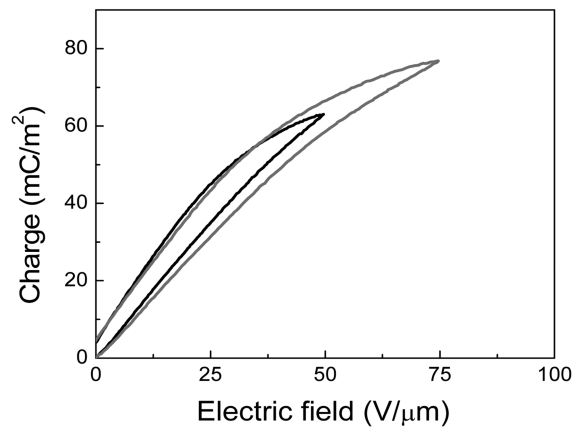


Fig. 5. Unipolar polarization curves of composite with 40 vol% PMN and 60 vol% PVDF-TrFE-CFE, which were measured at 1 Hz after 10 cycles.

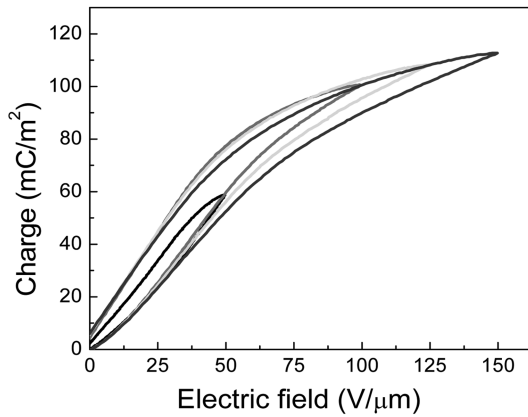


Fig. 6. Unipolar polarization curves of composite with 40 vol% AF and 60 vol% PVDF-TrFE-CFE, which were measured at 1 Hz after 10 cycles.

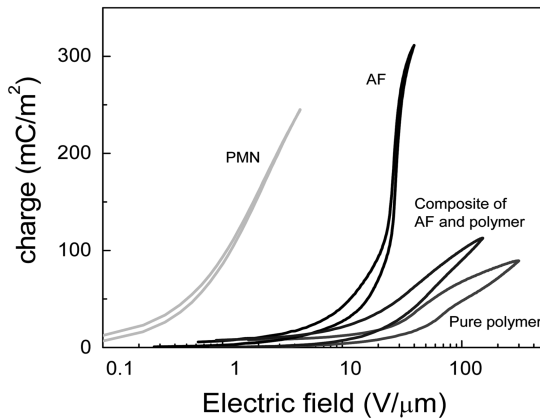


Fig. 7. Comparison of unipolar polarization curves of PMN, AF, composite with AF and PVDF-TrFE-CFE, and pure PVDF-TrFE-CFE.

수 있음을 알 수 있다. 그러나 세라믹 분말이 폴리머의 결합으로 작용함으로써, 절연파괴전압은 순수한 폴리머에 ($\sim 400 \text{ V}/\mu\text{m}$) 비해 $85\text{--}150 \text{ V}/\mu\text{m}$ 로 감소하여 높은 전압에서는 사용하기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 PMN 컴포지트의 절연파괴전압은 AF 컴포지트보다 낮은 값을 보였는데, 이는 외부에서 걸어주는 전기장이 유전율이 큰 세라믹 분말에 인가되어 세라믹과 폴리머의 유전율 차이가 큰 PMN 컴포지트가 낮은 절연파괴특성을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 높은 절연파괴전압을 지니기 위해서는 세라믹과 폴리머의 유전율이 비슷해야 함을 알 수 있다.

반강유전체 물질은 가해주는 전기장에 의해 상전이를 일으키는 물질로 전기장에 따라 유전율이 증가하여 또한 저장되는 에너지 양도 증가시킨다(그림 1). 그러나 상전이가 일어날 때 재료의 부피변화를 동반하며 이로 인해 절연파괴가 일어나기 쉬우며, 이때 절연파괴전압이 상전이가 일어나는 전압보다 매우 크지 않으면 에너지 저장 유전체로 사용되기 어렵다. 따라

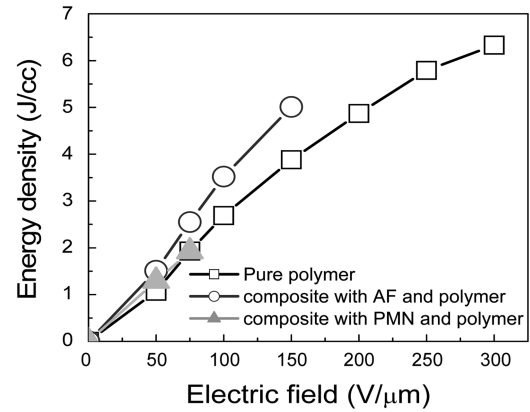


Fig. 8. Calculated energy density according to the electric field: PVDF-TrFE-CFE, composites with AF, PMN and PVDF-TrFE-CFE.

서 반강유전체 폴리머 컴포지트를 이용하여 반강유전체의 절연파괴전압을 높이고자 하였다. 본 연구에서 사용한 순수한 반강유전체는 약 $9 \text{ V}/\mu\text{m}$ 의 전기장에서 상전이를 일으키는 재료로, AF 컴포지트에 걸어주는 전압이 $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ 이상에서는 상전이 특성을 일으킬 것으로 추정하였다. 그러나 그림 6에서와 같이 실제 측정결과에서는 순수한 반강유전체의 상전이와 같이 명확하게 상전이 특성을 확인하기 어려웠다. 그러나 AF 컴포지트는 전기장에 따라 분극의 기울기가 변화하면서 전체적으로 전기장에 따른 분극은 증가함을 알 수 있다. 이런 결과들은 반강유전체 세라믹이 상전이를 일으키지는 않으면서 분극의 양을 증가시킨 것을 말해 준다. 그림 7에서와 같이 저장되는 에너지 양을 계산해 보면 AF 컴포지트는 순수한 폴리머에 비해 낮은 전압에서 비슷한 에너지 저장밀도를 나타내었다. 예를 들면, 순수한 폴리머는 $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 에너지 밀도 3.88 J/cc 를 나타내었으며, AF 컴포지트는 $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ 에서 에너지 밀도 3.52 J/cc 를 나타내었다(그림 8).

5. 결 론

고에너지 저장 유전체를 제조하기 위해서 완화형 강유전체 폴리머 (PVDF-TrFE-CTFE) 세라믹 컴포지트를 tape casting법을 이용하여 제조하였다. 세라믹을 폴리머에 혼합함으로써 순수한 폴리머에서 보다 높은 유전율을 얻을 수 있었으며, 순수한 세라믹보다는 높은 유전파괴전압을 얻을 수 있었다. 컴포지트의 유전파괴전압보다 낮은 전압에서는 순수한 폴리머에 비해 높은 에너지 저장밀도를 나타내었다.

참고문헌

1. M. Rabuffi and G. Picci, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1939 (2002).

2. T. Yagitani, *US Patent* 3,857,073 (1974).
3. A. Yializis and T. A. Miller, *US Patent* 5,731,948 (1998).
4. J.-P. Zheng, T. R. Jow, and P. J. Cygan, *US Patent* 5,636,100 (1997).
5. K. Slenes, P. Winsor, T. Scholtz, and M. Hudis, *Proc. 19th Capacitor and Resistor Technology Symposium '99*, p. 60 (1999).
6. B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, and Q. M. Zhang, *Science* **313**, 334 (2006).
7. E. Aulayner, J. Guillet, C. Hantouche, P. Le. Gonidec, and G. Terzulli, *IEEE 5th Intl. Conf. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, pp. 423-427, Leicester, UK (1995).
8. H. Xu, Z. Chang, D. Olsen, T. Mai, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2360 (2001).
9. Q. M. Zhang, V. Bharti, and X. Zhao, *Science*, **280**, 2101 (1998).
10. H. Xu, Z.Y. Cheng, D. Olson, T. Mai, Q. M. Zhang, and G. Kavarnos, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2360 (2001).
11. F. Xia, Z.-Y. Cheng, H. Xu, Q. M. Zhang, G. Kavarnos, R. Ting, G. Abdul-Sedat, and K. D. Belfield, *Adv. Mater.* **14**, 1574 (2002).
12. Y. Bai, Z. Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, and Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3804 (2000).
13. Q. M. Zhang, H. Li, M. Poh, H. Xu, Z. -Y. Cheng, F. Xia, and C. Huang, *Nature* **419**, 284 (2002).
14. W. Y. Pan, C. Q. Dam, Q. M. Zhang, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **66**, 6014 (1989).