

비납계 BCTZ 압전세라믹과 압전폴리머로 제작된 하이브리드 나노복합체 기반의 플렉서블 에너지 하베스팅 소자

박성철, 이재훈, 김연규, 박귀일 

경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

Flexible Energy Harvesting Device based on Hybrid Piezoelectric Nanocomposite made of Lead-Free BCTZ Ceramic and Piezo-polymer

Sung Cheol Park, Jae Hoon Lee, Yeon-gyu Kim, and Kwi-II Park

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Kyungpook National University (KNU), Daegu 41566, Korea

(Received October 12, 2021; Accepted October 13, 2021)

Abstract: Piezoelectric energy harvesting technologies, which can be used to convert the electricity from the mechanical energy, have been developed in order to assist or power the wearable electronics. To realize non-toxic and biocompatible electronics, the lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ (BCTZ) nanoparticles (NPs) are being studied with a great attention as flexible energy harvesting device. Herein, piezoelectric hybrid nanocomposites were fabricated using BCTZ NPs-embedded poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] matrix to improve the performance of flexible energy harvester. Output performance of the fabricated energy device was investigated by the well-optimized measurement system during the periodically bending and releasing motions. The generated open-circuit voltage and the short-circuit current of the piezoelectric hybrid nanocomposite-based energy harvester reached up to ~ 15 V and ~ 1.1 μA , respectively; moreover, the instantaneous power of 3.5 μW is determined from load voltage and current at the external load of 20 $\text{M}\Omega$. This research is expected to cultivate a new approach to high-performance wearable self-powering electronics.

Keywords: Piezoelectric, Energy harvesting, BCTZ, P(VDF-TrFE), Nanocomposite

지난 수십 년간 웨어러블(wearable) 기기의 시장 수요가 급증함에 따라 저전력 및 무선 전자기기 관련 기술이 각광 받기 시작하였다 [1-3]. 현재 많은 전자기기들이 배터리에 저장되어 있는 전기화학적 에너지를 전력원으로써 사용하는데, 배터리는 방전 시 교체 혹은 재충전이 필요하다는 한

계점으로 인해 웨어러블 전자기기의 발전이 지체되고 있다. 이에 대한 해결방안으로써 열전(thermoelectric), 광전(photoelectric), 압전(piezoelectric), 마찰전기(triboelectric) 현상 등을 통해 열, 빛, 진동, 그리고 전자기 등의 낭비되는 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 하베스팅 기술(energy harvesting technology)이 많은 관심을 끌고 있으며 [4,5], 에너지 하베스팅 기술은 주변의 소모성 에너지로부터 전기적 에너지를 스스로 생산 가능하여 웨어러블 전자기기의 대체 전력원으로써 많은 이목을 끌고 있다 [6]. 다양한 에너지 하베스팅 기술 중에서, 압전효과를 이용한

✉ Kwi-II Park; kipark@knu.ac.kr

Copyright ©2022 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.

에너지 하베스팅 기술은 기계적 응력이 인가되었을 때 소재 내부에서 발생하는 전위차에 의해 외부 회로를 통해 전기가 흐르는 현상을 이용한 에너지 변환 기술로, 우리 주변 환경에서 언제 어디서나 공급될 수 있다는 장점을 가짐에 따라 활용도가 높다고 알려져 있다. 이에 따라 태양, 바람, 지열 등 외부 신재생 에너지를 수확할 수 없는 환경에서 사용되는 기기에 접목시킬 수 있어 전자기기의 외부 전력원을 대체할 수 있는 유력한 방안으로 주목받고 있다 [7-9]. 특히, 플렉서블(flexible)한 형태의 압전 에너지 하베스터(piezoelectric energy harvester)는 미세한 기계적 변형에도 전기적 에너지를 생산 가능하여 웨어러블 및 생체의료(Bio-medical) 전자기기로의 적용도 가능한 것으로 알려져 있다 [10-12].

고성능 플렉서블 압전 에너지 하베스터의 개발을 위해 압전 특성이 우수한 페로브스카이트(perovskite) 결정구조의 세라믹 소재가 연구되어 왔으며 [13-15], 최근에는 스마트 및 웨어러블 전자기기에 접목시키기 위해 비납계(lead-free) 압전세라믹 소재를 사용한 생체 친화성 에너지 하베스터에 대한 연구가 다수 보고되고 있다 [16-18]. 다양한 비납계 압전세라믹 가운데, $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (BCTZ)는 압전 특성이 우수하며 지각에 풍부한 성분으로 구성되어 있어 많은 연구자들의 이목을 끌고 있으며 [19,20], 비납계 압전 소재들 가운데 비교적 우수한 압전 상수(piezoelectric charge constant, $d_{33} \approx 620$ pC/N)를 가져 고성능 압전 에너지 하베스터 개발에 유리하다 [21]. BCTZ는 BaTiO_3 기반의 세라믹 고용체(ceramic solid solution)로, Ca와 Zr 원자가 Ba와 Ti 원자 자리에 각각 치환되어 있는 격자 구조를 가지며, Ca와 Zr이 치환형 불순물 역할을 함으로써 기존 BaTiO_3 세라믹에 비해 결정립(grain) 크기가 크며, 이로 인해 도메인(domain)의 회전 저항이 감소하여 압전 특성이 향상된다 [22]. 또한, BCTZ는 특정 조성에서 가장 우수한 압전 특성을 나타내는데, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ 의 조성비에서 MPB(morphotropic phase boundary) 조성을 만족하여 가장 우수한 압전 특성을 나타낸다 [22-24]. BCTZ를 다양한 형태의 나노구조체(nanostructure)로 합성하여 압전 에너지 하베스터에 적용시키는 연구가 다수 보고되었으며 [25-27], 2016년에는 BCTZ 나노입자(nanoparticle)를 polydimethylsiloxane (PDMS) 폴리머 기상(matrix)에 분산시켜 제작한 나노복합체(nanocomposite)를 에너지 하베스터에 적용한 연구가 보고되었다 [28]. 하지만 PDMS를 기상으로 한 나노복합체 기반의 에너지 하베스터는 전자기기의 대체 전력원으로 적용시키기에는 발전 성능이 부족하다는 한계가 있다.

본 연구에서는 BCTZ 압전세라믹 기반의 에너지 하베스

터의 출력성능을 향상시키기 위해, 나노복합체의 폴리머 기상으로써 압전폴리머인 Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)]를 사용한 나노복합체 기반의 고성능 에너지 하베스터를 제작하고 성능 평가를 수행하고자 한다. 압전 특성이 우수한 P(VDF-TrFE)는 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 압전폴리머 기반의 공중합체(copolymer)로, 나노복합체의 기상으로 적용시켜 고성능 에너지 하베스터를 제작하는 연구가 다수 보고된 바 있다 [9,29,30]. BCTZ 세라믹 나노입자를 고상 합성법을 통해 합성하고 P(VDF-TrFE) 압전폴리머 기상에 분산시킨 뒤, 플렉서블한 ITO-coated PET 기판 상에 스프인코팅하여 후막 형태의 압전 나노복합체를 제조하였다. 합성된 BCTZ 나노입자는 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 통해 순수 페로브스카이트 결정 구조임을 확인하였고, 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 분석을 통해 약 300 nm의 평균 직경의 다면체 형상임을 확인하였다. BCTZ 나노입자가 P(VDF-TrFE) 기상에 분산된 나노복합체 기반의 압전 에너지 하베스터는 2단계 폴링(poling) 공정을 거친 후, 반복적이고 규칙적인 굽힘 응력이 인가되는 조건에서 성능 평가를 진행하였다. 외부 저항(external resistor)을 연결하여 부하 전압(load voltage) 및 부하 전류(load current)를 측정하여 순간전력(instantaneous power)을 도출하였으며, 약 20 MΩ의 외부 저항에서 3.5 μW의 최대 순간전력을 보이는 것을 확인하였다. 제작된 에너지 하베스터는 3,000회의 반복적인 굽힘 변형을 통해 출력성능을 평가하였으며, 전압 신호의 큰 변화가 없는 것을 통해 소재의 기계적 안정성이 우수함을 확인하였다.

BCTZ 나노입자는 세라믹 분말 합성 공정에 가장 널리 사용되고 있는 고상 합성법을 이용해 합성하였다. $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ (BCTZ) 나노입자를 합성하기 위해 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, ≥99%), $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Sigma-Aldrich, 97%), $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Sigma-Aldrich, 80 wt% in 1-butanol)를 사용하였다. 먼저, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 와 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 순수(deionized water)에 용해하고 100°C에서 교반하여, Ba, Ca 전구체(precursor) 용액을 제작하였다. Ti, Zr 전구체 용액 제작을 위해, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 와 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 를 에탄올(Samchun, 99.5%)과 혼합하여 80°C에서 교반하였다. Ti, Zr이 혼합된 용액은 NH_4OH (Sigma-Aldrich, 28.0% NH_3 in H_2O)를 사용하여 가수분해(Hydrolysis)를 진행하였다. Ba, Ca 전구체 용액을 가수분해된 Ti, Zr 전구체 용액과 혼합한 후, 용매가 완전히 증발할 때까지 100°C에서 교반하였다. 용매가 모두 증발한 후 석출된 백색의 분

말을 막자 사발을 사용하여 분쇄하고 1,250°C, 1,300°C, 그리고 1,350°C에서 6시간 동안 하소(calcination)를 각각 실시하여 BCTZ 분말을 합성하였다.

P(VDF-TrFE) (Poly-K Inc., PVDF/PTrFE=70/30 mol%) 분말을 아세톤(Daejung, >99.8%), 디메틸포름아미드(Daejung, >99.5%)가 70:30의 부피비로 혼합된 용매에 용해시킨 후, 상온에서 24시간 동안 교반하였다. BCTZ 나노입자들을 P(VDF-TrFE) 폴리머 용액과 혼합시킨 후 30°C에서 24시간 동안 교반하였다. BCTZ 나노입자와 P(VDF-TrFE)의 질량비는 0에서부터 30까지 다양하게 설정하여, 압전 에너지 하베스터에 가장 최적의 질량비를 확인하고자 하였다. 제조한 용액을 3×4 cm² 면적의 ITO-coated PET (thickness, 178 μm, Sigma-Aldrich) 기판 상에 30초간 1,500 rpm으로 스핀코팅 후 80°C에서 10분간 건조하였으며, 총 3회 스핀코팅하여 약 20 μm 두께의 압전 복합체층을 제작하였다. P(VDF-TrFE) 압전폴리머의 β상 형성을 위해 145°C로 가열한 상태로 2시간 30분을 유지하여 결정화 후 급냉하였다. 그 후 상부 전극을 형성하기 위해 Ag 나노선 용액(1 wt% in Ethanol, Ditto-Technology Co.)을 스핀코팅 하였다. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 사용하여 패시베이션(passivation) 후 상·하부 전극에 전도성 에폭시(silver-based conductive epoxy, CW2400, Chemtronics Co.)로 구리 도선을 연결하여 에너지 하베스터를 완성하였다. 최종적으로 압전 나노복합체 내부의 도메인을 정렬시키기 위해 2단계 폴링 공정을 실시하였다. 1차 폴링은 120°C에서 300 kV/cm의 전기장을 3시간 동안 인가하였으며, 2차 폴링은 70°C에서 100 kV/cm의 전기장을 1시간 동안 인가하였다 [9,31,32].

제작된 압전 에너지 하베스터의 전기적 출력성능 평가를 위해 자체 제작된 굽힘 장치(bending machine system, SnM)를 사용하였으며, 설정한 변위(displacement)에 따른 기계적 굽힘 응력을 인가하였다. 본 장치를 사용하여 규칙적이고 반복적으로 일정한 응력을 인가하였으며, 소자에서 생성되는 전압 및 전류 신호는 전위계(Electrometer, Keithley 6514)에 의해서 실시간으로 측정되었다.

BCTZ 나노입자의 고상 합성 과정은 그림 1(a)에 나타내었다. 그림 1(b)는 합성된 나노입자의 형상을 보여주고 있으며, 하소 전 및 하소 온도에 따른 입자의 형상을 확인할 수 있다. SEM 분석을 통해 하소 온도는 입자의 형상에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며, 약 200~450 nm 크기의 분포를 가지는 불규칙적인 형상의 나노입자가 합성되었음을 확인하였다. 그림 2(a)는 XRD 패턴을 통해 하소 온도에 따른 나노입자의 결정 구조를 보여주고 있다. 1,250°C와 1,300°C에서 하소를 진행한 나노입자의 경우 페로브스카이트 결정구조에 의한 피크(Peak)와 이차상(secondary phase)에 의한 피크가 관찰되었다. 참고 자료와 비교하여 피크들을 분석한 결과, 페로브스카이트 결정구조를 갖는 나노입자가 합성된 동시에 Ba₃Ca₂Ti₂O₉ 이차상이 함께 형성되었음을 확인하였다 [33]. 선행 연구 결과에 따르면 Ba₃Ca₂Ti₂O₉는 BCTZ 합성을 위한 하소 과정에서 열처리 온도가 낮을 때 형성되는 이차상이며, 열처리 온도를 더 높일 시 Ba-site의 Ca²⁺에 대한 고용도(solid solubility)가 높아져 이차상을 제거 가능하다 [34]. 따라서, 이차상을 제거하기 위해 1,350°C에서 하소를 실시하였으며, 그 결과 피크의 분리 혹은 분할이 없는 입방정계 페로브스카이트 구조의 순수 BCTZ 나노입자가 합성되었음을

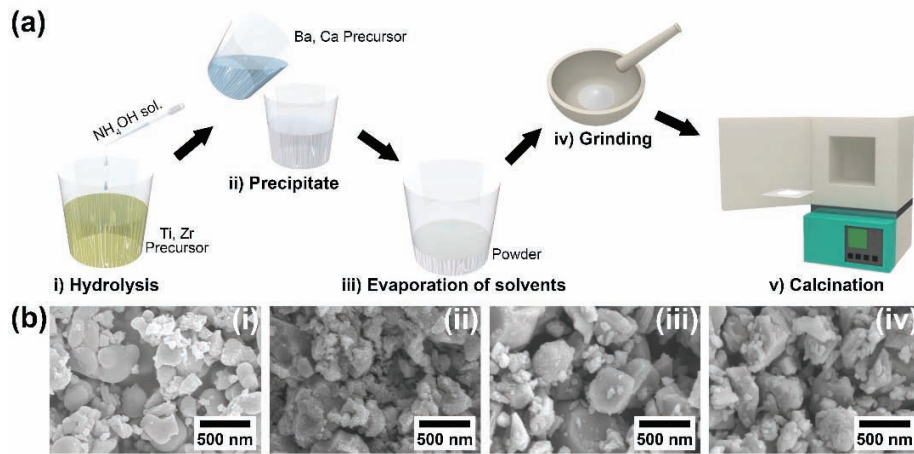


Fig. 1. (a) Schematic illustration for the preparation steps of the BCTZ nanoparticles (NPs) synthesized by using a solid-state method and (b) scanning electron microscope (SEM) images of synthesized particles (i), calcined particles at 1,250°C (ii), 1,300°C (iii), and 1,350°C (iv).

확인하였다 [28]. 그림 2(b)는 BCTZ 단일 나노입자를 TEM 으로 촬영한 high resolution TEM (HRTEM) 이미지이며, 그림 2(c)는 합성된 BCTZ 나노입자의 결정 구조를 분석하기 위해 입자의 표면을 고배율로 촬영하여 격자 무늬를 보여주고 있다. 격자 무늬에서 직접 측정된 면 간 거리는 3.987 Å이었으며, XRD 패턴으로부터 계산된 (100)면의 면

간 거리와 일치하는 값을 확인하였다. 이와 같이 XRD와 TEM 분석을 수행하여, 합성된 입자가 페로브스카이트 결정 구조의 압전 BCTZ 세라믹 나노입자임을 확인 가능하였다.

그림 3(a)는 BCTZ 나노입자와 P(VDF-TrFE)로 구성된 압전 나노복합체를 기반으로 한 플렉서블 에너지 하베스터의 제작 과정 모식도를 보여주고 있다. P(VDF-TrFE)는

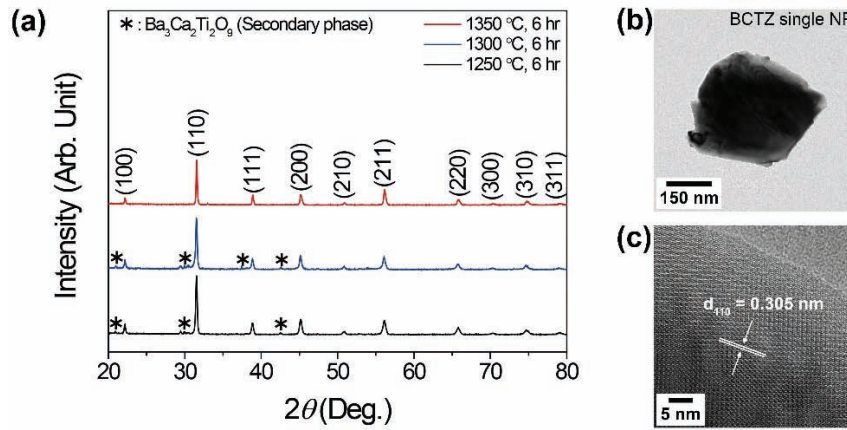


Fig. 2. (a) XRD patterns of synthesized particles calcined at 1,250°C, 1,300°C, and 1,350°C, (b) HRTEM image of a BCTZ single NP, and (c) magnified scale with lattice fringes.

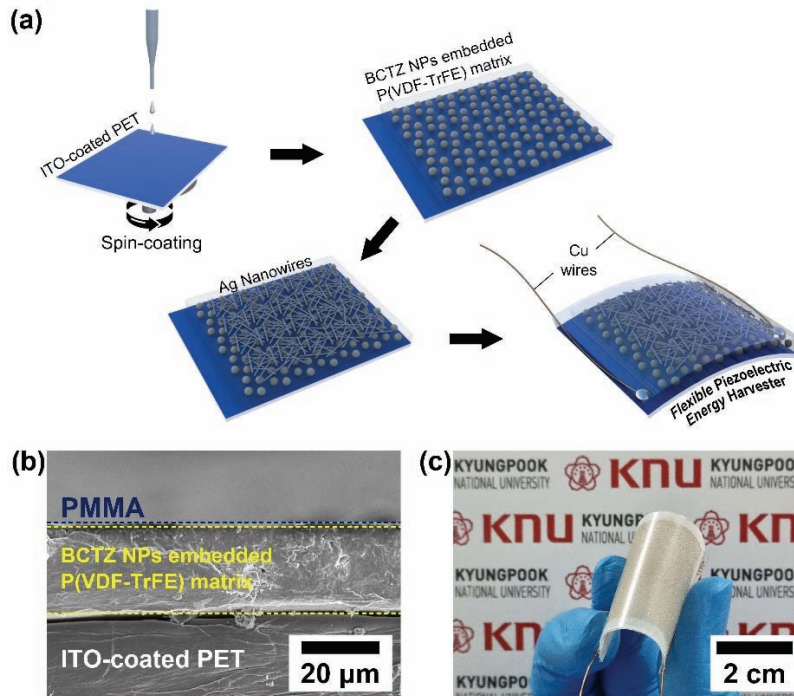


Fig. 3. (a) Fabrication procedure for flexible piezoelectric energy harvester (f-PEH) consisting of the BCTZ nanoparticles and P(VDF-TrFE) matrix, (b) cross-sectional SEM image of nanocomposite-based f-PEH, and (c) a fabricated actual f-PEH bent by human fingers with a size of 3×4 cm².

높은 유전 상수(dielectric constant), 낮은 전기 전도도 (electrical conductivity)로 인해 우수한 유전 강도 (dielectric strength)를 가지므로 전기적 특성이 우수한 압전 나노복합체를 구현하는 데 적합하다 [31]. 본 연구에서 사용된 P(VDF-TrFE)는 PVDF:PTrFE=70:30 mol%의 조성을 가지는데, 위 조성의 경우 상유전성(paraelectric) α 상에서 강유전성(ferroelectric) β 상으로의 상전이(phase transition)에 유리하여 압전 특성이 우수하다 [35,36]. 압전 나노복합체를 에너지 하베스터에 적용시키기 위해 스펀 코팅 공정을 이용하였으며, BCTZ 나노입자를 P(VDF-TrFE) 용액과 혼합 후 30°C에서 24시간 이상 교반하여 세라믹 입자가 폴리머 기상에 균일하게 분산된 압전 나노복합체를 제작하였다. 에너지 하베스터의 하부 전극으로 ITO가 사용되었으며, 상부 전극으로는 투명 전극으로 널리 사용되고 있는 Ag 나노선이 사용되었다. 그 후, 출력 전압 및 전류 측정과 폴링 공정을 수행하기 위해 구리 선을 상·하부 전극에 전도성 에폭시를 사용하여 연결하였다. 폴링 공정은 압전 소재인 BCTZ와 P(VDF-TrFE)의 도메인을 정렬하여 압전 신호를 유도하기 위해 진행하였다. BCTZ의 압전 상수와 P(VDF-TrFE)의 압전 상수의 부호가 반대이므로, 반대 방향의 전기장을 두 차례에 걸쳐 인가하는 2단계 폴링 공정을 수행하였다. 그림 3(b)는 BCTZ 나노입자 함량이 20 wt%인 압전 나노복합체를 기반으로 한 에너지 하베스터의 단면을 보여주고 있다. ITO-coated PET 기판 상에 약 20 μm 두께의 나노복합체 후막층이 형성되어 있는 것을 확인 가능하며, 그 위에 약 1 μm 두께의 PMMA 보호층이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 또한 에너지 하베스터를 구성하는 각 소재층의 두께, 탄성계수(Young's modulus, $E_{PMMA}=2.855$ GPa, $E_{composite}=1.85$ GPa, $E_{PET}=2.3$ GPa), 그리고 포아송 비(Poisson's ratio,

$\nu_{PMMA}=0.36$, $\nu_{composite}=0.28$, $\nu_{PET}=0.43$)를 이용하여 소재의 윗면과 기계적 중립면(mechanical neutral plane) 사이의 거리($h_{neutral}$)를 계산 가능하며, 식은 아래와 같다 [9,31,37].

$$h_{neutral} = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{E}_i t_i (\sum_{j=1}^i t_j - \frac{t_i}{2})}{\sum_{i=1}^N \bar{E}_i t_i} \quad (1)$$

\bar{E}_i 는 상단에서부터 i 번째 층에 있는 소재의 유효 탄성계수를 나타내고, t_i 는 i 번째 소재의 두께를 나타낸다. 유효 탄성계수는 탄성계수와 포아송 비를 사용하여 $\bar{E}_i = E_i / (1 - \nu_i^2)$ 식으로 계산 가능하며, 소재의 두께는 각각 $t_{PMMA}=1$ μm , $t_{composite}=20$ μm , $t_{PET}=178$ μm 이다. 기계적 중립면은 윗면에서 약 93.14 μm 거리에 위치하였으며, 이는 중립면이 PET 기판의 내부에 위치함을 의미한다. 에너지 하베스터의 이러한 구조적 특성은 압전 소재층에 더 효율적으로 변형을 일으키므로 굽힘 변형을 이용한 압전 에너지 하베스팅에 유리하다. 그림 3(c)는 압전 나노복합체를 플렉서블한 기판 상에 구현하여 제작된 에너지 하베스터를 보여주고 있으며, 활성 면적은 약 2.5×3.5 cm^2 이다. 이전에 보고된 샌드위치 구조의 에너지 하베스터와 비교하였을 때, 본 연구에서 제안한 압전 나노복합체 후막을 기반으로 하는 에너지 하베스터는 상부 전극에 Ag 나노선을 사용함으로써 기계적 유연성이 우수하였다 [9,16,31].

완성된 플렉서블 압전 에너지 하베스터의 출력 성능을 평가하기 위해 기계적 굽힘 장치를 사용하였다. 자체 제작된 기계적 굽힘 장치를 사용하여 규칙적이고 반복적인 기계적 변위를 인가하였으며, 이에 따른 에너지 하베스터의 출력 성능을 측정하는 과정이 그림 4(a)에 나타나 있다. 그림 4(b)는 BCTZ 나노입자가 P(VDF-TrFE) 기상에 20 wt%

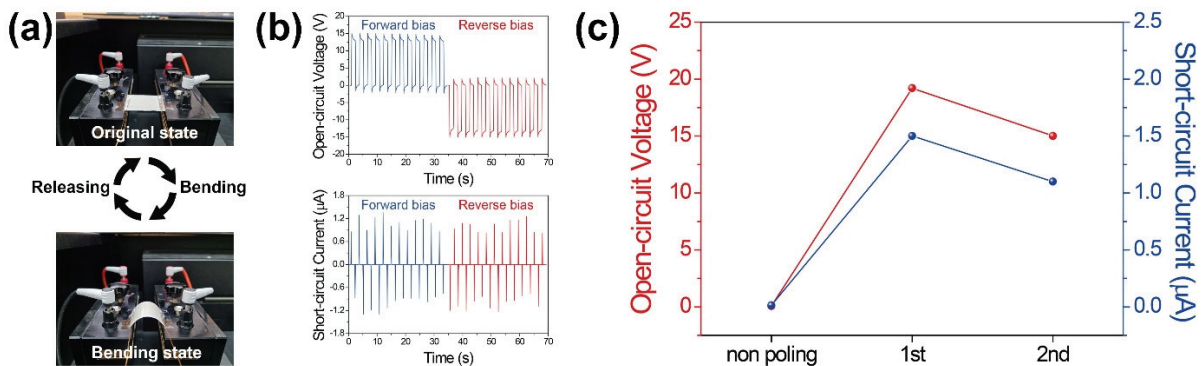


Fig. 4. (a) Photographs of the measurement system for characterizing the output performance of f-PEH, (b) the measured open-circuit voltage (top) and short-circuit current (bottom) generated by the bending/releasing motion of the f-PEH, and (c) output voltage and current signals during bending/releasing cycles according to 2-step poling process.

분산되어 있는 압전 나노복합체 기반의 에너지 하베스터에 2단계 폴링을 수행한 후, 소자에 1 cm의 변위를 가하였을 때 측정된 개방 전압(open-circuit voltage)과 단락 전류(short-circuit current)를 보여주고 있다. 제작된 소자는 각각 반대방향의 전계를 두 번에 걸쳐 인가하는 2단계 폴링을 실시하였다. 폴링 조건은 실험 과정에 기술한 조건 하에서 진행하였으며, 폴링 후 소자는 약 15 V의 전압과 약 1.1 μA 의 전류를 생성하였다. 순수 P(VDF-TrFE) 기반의 에너지 하베스터와 BCTZ 함량이 0·10·30 wt%인 나노복합체 기반의 에너지 하베스터들은 2단계 폴링 공정 도중에 유전파괴(dielectric breakdown) 현상이 발생하였다. 이와 같은 현상이 발생하는 명확한 원인을 확인하기 어려우나, 나노복합체 내부에 존재하는 기공(Pore) 혹은 BCTZ 나노입자의 응집(aggregation) 등 다양한 요인이 영향을 미쳤을 것으로 예상하였다. 유전파괴 현상이 발생하지 않고 2단계 폴링에 성공한 경우에는 1차 폴링에 의한 출력 성능보다 2차 폴링에 의한 출력 성능이 더 감소하는 문제가 발생하였다. 이러한 양상을 그림 4(c)에서 보여주고 있으며, 2단계 폴링 공정을 진행하는 동안 에너지 하베스터의 발전 성능을 평가한 결과를 보여주고 있다. 1단계 폴링 공정 후 19 V의 전압과 1.5 μA 의 전류 신호를 생성하였으나, 2단계 폴링 공정 후 전압 및 전류 신호가 각각 15 V와 1.1

μA 로 감소하였다. 이는 적절하지 못한 폴링 조건으로 인해 도메인의 정렬이 흐트러지거나 BCTZ 나노입자와 P(VDF-TrFE) 기상 사이에서 발생하는 계면 분극(interface polarization) 현상 등이 나노복합체의 압전 특성에 영향을 미쳐 발생한 것으로 보인다 [38].

제작된 에너지 하베스터의 출력 전력을 평가하기 위해 외부 저항을 100 k Ω 에서 1 G Ω 까지 달리 하여 부하 전압과 부하 전류를 측정하였다. 그림 5(a)는 인가되는 저항이 증가함에 따라 부하 전압은 점차 증가하고 부하 전류는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 순간 전력은 부하 전압과 부하 전류의 곱으로 계산 가능하며, 그림 5(b)에 따르면 최대 순간 전력은 약 20 M Ω 에서 약 3.5 μW 임을 확인하였다. 그림 5(c)는 에너지 하베스터에 가해지는 변위(displacement)와 변형 속도(strain rate)에 따른 출력 성능을 보여주고 있다. 변위가 증가함에 따라 전압 신호가 5 V에서 15 V까지 증가하였으나, 변형 속도의 변화에는 일정한 출력 성능을 나타내었다. 이를 통해 본 연구에서 제작된 에너지 하베스터는 미세한 기계적 변형에도 전기적 신호를 생성 가능하며 다양한 굽힘 속도의 조건에서도 안정적인 출력 성능을 유지 가능함을 확인하였다. 그림 5(d)는 반복적인 굽힘 변형 조건에서 소자의 출력 전압을 측정한 결과이다. 3,000회의 굽힘 변형 동안 생성된 전압 신호가 일정하게 유지되었으며, 이

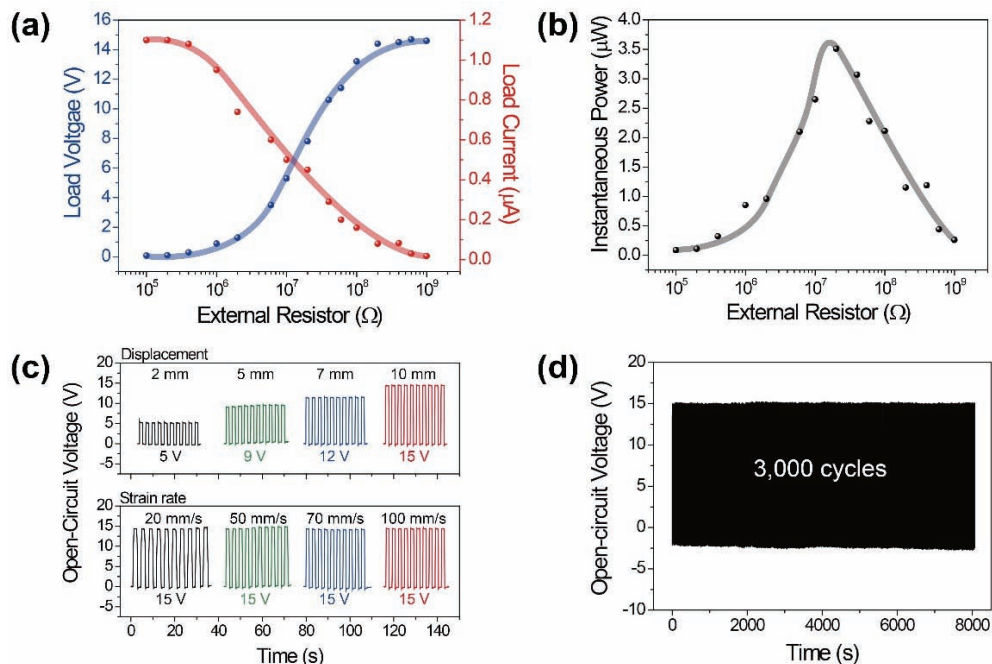


Fig. 5. (a) Generated output voltage and current under varied external resistance loadings in the range from 100 k Ω to 1 G Ω , (b) calculated instantaneous output power with respect to the load, (c) open-circuit voltage variation with various displacements and strain rates of the f-PEH, and (d) the test results for the durability of the fabricated f-PEH under periodical bending/releasing conditions for up to 3,000 cycles.

는 제작된 압전 에너지 하베스터의 우수한 기계적 안정성을 나타내어 반영구적 전력원으로 사용 가능함을 보여주었다.

본 연구에서는 고상 합성법을 이용해 제조한 비납계 압전세라믹인 BCTZ 나노입자를 P(VDF-TrFE) 압전폴리머 기상에 분산시킨 나노복합체를 사용하여 플렉서블 압전 에너지 하베스터를 제작하였다. 동일한 측정 조건에서 압전 세라믹의 함량에 따른 소자 발전성능의 경향성을 확인하기 위해 0, 10, 20, 30 wt%의 BCTZ가 포함된 소자를 제작하였으나, 폴링 공정 중 발생한 유전파괴로 인하여 BCTZ의 함량이 20 wt%인 에너지 하베스터를 제외한 소자들의 성능 평가를 진행하지 못하였다. BCTZ 함량이 20 wt%인 에너지 하베스터는 2단계 폴링 공정을 수행하여 압전세라믹과 압전폴리머의 도메인을 동일한 방향으로 정렬하였으며, 이를 통해 에너지 하베스터의 압전 신호를 유도하였다. 기계적 굽힘 장치를 사용하여 1 cm의 변위를 규칙적으로 인가하였을 때 에너지 하베스터에서 생성된 전압 및 전류 신호를 측정할 결과, 1차 폴링 후 19 V의 전압과 1.5 μ A의 전류를 생성하였으나 2차 폴링 후 출력 전압 및 전류 신호가 각각 15 V와 1.1 μ A로 감소하였으며, 약 20 M Ω 의 외부 저항이 연결된 상태에서 3.5 μ W의 최대 출력 전력을 보였다. 2단계 폴링 공정을 통한 고성능 에너지 하베스터를 구현하기 위해 폴링 공정 조건의 최적화 실험이 진행되어야 할 것으로 판단되며, 최적화에 성공할 시 미세한 기계적 변형에도 강한 전기적 신호를 생성하는 고성능의 자가발전 시스템을 구현 가능할 것이다. 또한, 이는 웨어러블 전자기기 및 생체 의료 전자기기의 반영구적(semi-permanent) 전력원으로 적용 가능할 것으로 생각된다.

ORCID

Kwi-II Park

<https://orcid.org/0000-0002-9140-6641>

감사의 글

본 연구는 2021년도 정부(교육부, 과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No.2019R111A2A01057073, No.2021R1A4A2001658)을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] L. M. Swallow, J. K. Luo, E. Siores, I. Patel, and D. Dodds, *Smart Mater. Struct.*, **17**, 025017 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/2/025017>]
- [2] C. Erdmier, J. Hatcher, and M. Lee, *J. Med. Eng. Technol.*, **40**, 141 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3109/03091902.2016.1153738>]
- [3] M. Mardonova and Y. Choi, *Energies*, **11**, 547 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.3390/en11030547>]
- [4] Z. L. Wang and W. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11700 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201201656>]
- [5] C. Dagdeviren, Z. Li, and Z. L. Wang, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **19**, 85 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-071516-044517>]
- [6] Y. Qi and M. C. McAlpine, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1275 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c0ee00137f>]
- [7] U. Khan, R. Hinchet, H. Ryu, and S. W. Kim, *APL Mater.*, **5**, 073803 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4979954>]
- [8] D. Choi, M. Y. Choi, W. M. Choi, H. J. Shin, H. K. Park, J. S. Seo, J. Park, S. M. Yoon, S. J. Chae, Y. H. Lee, S. W. Kim, J. Y. Choi, S. Y. Lee, and J. M. Kim, *Adv. Mater.*, **22**, 2187 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200903815>]
- [9] C. K. Jeong, C. Baek, A. I. Kingon, K. I. Park, and S. H. Kim, *Small*, **14**, 1704022 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201704022>]
- [10] J. Li and X. Wang, *APL Mater.*, **5**, 073801 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4978936>]
- [11] F. Ali, W. Raza, X. Li, H. Gul, and K. H. Kim, *Nano Energy*, **57**, 879 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.012>]
- [12] G. T. Hwang, M. Byun, C. K. Jeong, and K. J. Lee, *Adv. Healthcare Mater.*, **4**, 646 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.201400642>]
- [13] K. I. Park, S. Xu, Y. Liu, G. T. Hwang, S.J.L. Kang, Z. L. Wang, and K. J. Lee, *Nano Lett.*, **10**, 4939 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl102959k>]
- [14] K. I. Park, J. H. Son, G. T. Hwang, C. K. Jeong, J. Ryu, M. Koo, I. Choi, S. H. Lee, M. Byun, Z. L. Wang, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, 2514 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201305659>]
- [15] S. Xu, Y. W. Yeh, G. Poirier, M. C. McAlpine, R. A. Register, and N. Yao, *Nano Lett.*, **13**, 2393 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl400169t>]
- [16] C. K. Jeong, K. I. Park, J. Ryu, G. T. Hwang, and K. J. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2620 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201303484>]
- [17] Q. Yang, D. Wang, M. Zhang, T. Gao, H. Xue, Z. Wang, and Z. Xiong, *J. Alloys Compd.*, **688**, 1066 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.131>]
- [18] K. I. Park, S. B. Bae, S. H. Yang, H. I. Lee, K. Lee, and S. J. Lee, *Nanoscale*, **6**, 8962 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c4nr02246g>]
- [19] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and G. Zang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2942 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03907.x>]
- [20] Y. Zhang, J. Glaum, C. Groh, M. C. Ehmke, J. E. Blendell, K. J. Bowman, and M. J. Hoffman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 2885 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13047>]
- [21] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, and W. Cao, *Mater. Sci. Eng.*, **89**, 1 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.01.002>]
- [22] S. Ye, J. Fuh, and L. Lu, *J. Alloys Compd.*, **541**, 396 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.002>]

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.084>
- [23] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>]
- [24] H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7401 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.7401>]
- [25] W. Wu, L. Cheng, S. Bai, W. Dou, Q. Xu, Z. Wei, and Y. Qin, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 7332 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta10792b>]
- [26] L. Cheng, M. Yuan, L. Gu, Z. Wang, Y. Qin, T. Jing, and Z. L. Wang, *Nano Energy*, **15**, 598 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.003>]
- [27] Y. Zhang, J. Glaum, M. C. Ehmke, K. J. Bowman, J. E. Blendell, and M. J. Hoffman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 1287 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14103>]
- [28] C. Baek, J. H. Yun, J. E. Wang, C. K. Jeong, K. J. Lee, K. I. Park, and D. K. Kim, *Nanoscale*, **8**, 17632 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c6nr05784e>]
- [29] J. Nunes-Pereira, V. Sencadas, V. Correia, J. G. Rocha, and S. Lanceros-Méndez, *Sens. Actuators, A*, **196**, 55 (2013). [DOI: <https://doi.org/doi:10.1016/j.sna.2013.03.023>]
- [30] T. Siponkoski, M. Nelo, J. Palosaari, J. Peräntie, M. Sobocinski, J. Juuti, and H. Jantunen, *Composites, Part B*, **80**, 217 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.018>]
- [31] S. S. Ham, G. J. Lee, D. Y. Hyeon, Y. G. Kim, Y. W. Lim, M. K. Lee, J. J. Park, G. T. Hwang, S. Yi, C. K. Jeong, and K. I. Park, *Composites, Part B*, **212**, 108705 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108705>]
- [32] Y. J. Kwon, D. Y. Hyeon, and K. I. Park, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 371 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.6.371>]
- [33] O. Jongprateep, T. Khongnakhon, P. Jantaratana, and S. Rugthaicharoencheep, *Appl. Mech. Mater.*, **575**, 231 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.575.231>]
- [34] V. S. Puli, D. K. Pradhan, D. B. Chrisey, M. Tomozawa, G. L. Sharma, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, *J. Mater. Sci.*, **48**, 2151 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6990-1>]
- [35] Y. Liu, H. Aziguli, B. Zhang, W. Xu, W. Lu, J. Bernholc, and Q. Wang, *Nature*, **562**, 96 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>]
- [36] R. Gregorio Jr. and M. M. Botta, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **36**, 403 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199802\)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199802)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S)]
- [37] E. El. Shafee, and S. M. Behery, *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 740 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.005>]
- [38] M. Arous, H. Hammami, M. Lagache, and A. Kallel, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 4428 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2007.02.076>]