



## 유전체를 활용한 초고속 에너지 충/방전 소자 기술

최현수<sup>1</sup>, 류정호<sup>2</sup>, 윤운하<sup>3</sup>, 황건태<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> 부경대학교 재료공학과

<sup>2</sup> 영남대학교 신소재공학부

<sup>3</sup> 한국재료연구원 기능세라믹연구실

### Recent Progress in Dielectric-Based Ultrafast Charging/Discharging Devices

Hyunsu Choi<sup>1</sup>, Jungho Ryu<sup>2</sup>, Woon-Ha Yoon<sup>3</sup>, and Geon-Tae Hwang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

<sup>2</sup> School of Materials Science & Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

<sup>3</sup> Department of Functional Ceramics, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

(Received May 4, 2022; Revised May 9, 2022; Accepted May 9, 2022)

**Abstract:** Energy storage capacitors based on dielectric ceramics with superior polarization properties and dielectric constant can provide much higher output power density due to their very fast energy charging/discharging rates, which are particularly suitable for operating pulsed-power devices. For an outstanding energy storage performance of dielectric capacitor, a large recoverable energy density could be derived by introducing a slim polarization-electric field hysteresis loop into dielectric materials by various technical approaches. Many research teams have explored various dielectric capacitor technologies to demonstrate high output power density and ultrafast charging/discharging behavior. This article reviews the recent research progress in high-performance dielectric capacitors for pulsed-power electronic applications.

**Keywords:** Dielectric capacitor, Aerosol deposition, Multilayer ceramic layer, Textured grain growth, Energy storage

### 1. 서론

화석연료의 고갈과 환경오염 문제로 인해 운송, 상업, 민간, 군사 시스템의 전기화가 진행되고 있고, 유전 커패시터, 전기화학 커패시터, 배터리와 같은 에너지 저장 기술이 활발히 연구되고 있다. 이 중에서 특히, 유전체 커패시터는 저장된 에너지를 짧은 시간 내에 모두 방출할 수 있는 특성으로 인해 펄스 전력원으로 사용 가능하다 [1]. 그림

1(a)에서 유전 커패시터, 전기화학 커패시터, 배터리는 서로 다른 에너지 저장 원리와 충/방전 과정에 의해 에너지 저장밀도와 전력 출력밀도에 상당한 차이가 있음을 확인할 수 있다 [2]. 배터리는 높은 저장 밀도를 제공하지만 전하 캐리어가 느리게 이동하여 충/방전 속도가 느리다는 단점 때문에 주로 장기간 동안 안정적으로 에너지를 공급하는데 사용된다. 이와 달리 전기화학 커패시터는 비교적 빠른 충/방전 사이클을 가지고 중간 정도의 에너지 밀도와 향상된 전력 밀도를 보여주지만 충/방전 과정에 수 초에서 수십 초가 소요되어 펄스 전력 시스템에서 이용하기에는 충분히 빠르지 못하다 [3-5]. 유전체 커패시터는 높은 전력출력 밀도특성으로 ns~ms의 빠른 방전시간을 가지고 있는데, 이러한 특징을 기반으로 펄스 전력 시스템용 에너지

✉ Geon-Tae Hwang; [gthwang@pknu.ac.kr](mailto:gthwang@pknu.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.

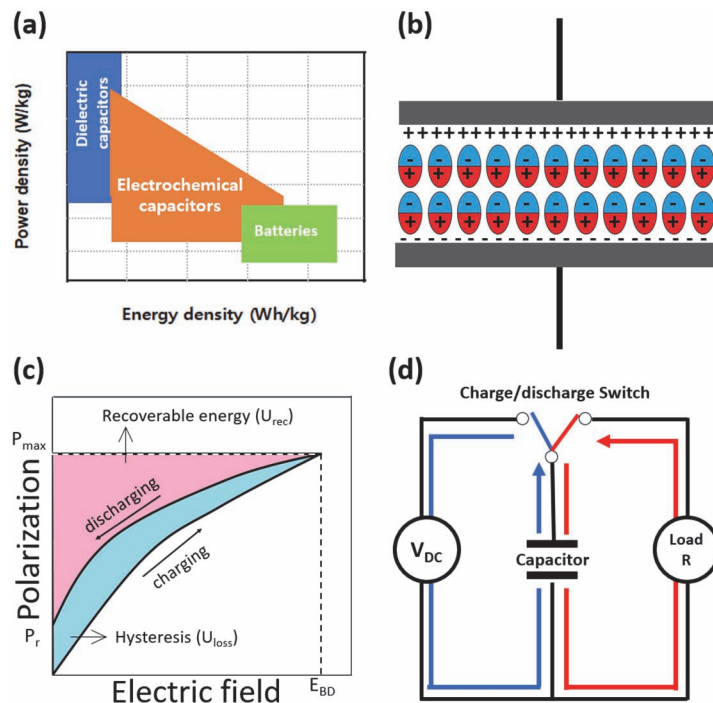
지 저장 소자로 사용하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 그림 1(b)처럼 유전체 커패시터는 전기장에서 분극의 정렬에 의해 정전기장 형태로 에너지를 저장한다. 충전된 에너지는 강한 전기 펄스를 생산하기 위해 빠르게 방출되지만 저장된 에너지 중 일부는 전하 이동으로 인한 유전 손실과 누설전류에 의해 사라지게 된다 [6,7]. 이러한 특성으로 인해 실제 응용에 있어서 유전체 커패시터의 에너지 저장 효율( $\eta$ )은 전력 출력밀도만큼 중요하다. 강유전체처럼 에너지 일부를 소실하는 비선형 유전체의 경우 그림 1(c)처럼 polarization-electric field (P-E) 이력곡선에서 충/방전 사이의 유효면적을 적분하여 유전체에 저장된 총 에너지 ( $U_{rec}+U_{loss}$ ), 출력 가능한 에너지( $U_{rec}$ ), 에너지 손실 ( $U_{loss}$ )을 계산할 수 있는데, 유전율, 분극 정도, 파괴 전기장의 크기가 클수록 유전체 재료는 더 큰 에너지 밀도를 가질 수 있다 [8]. P-E 이력곡선을 이용하는 방법 외에도 고속 스위칭 회로를 이용하여 방전될 때의 전력 출력밀도를 계산할 수 있다. 그림 1(d)처럼 두 개의 평행 금속판 사이에 위치한 유전체층으로 이루어진 커패시터는 충전회로를 빠르게 연결/분리하는 펄스방전 동작을 통해 에너지 방전 밀도를 결정할 수 있다 [9]. 이를 위해 초기에 외부 전력원에 의해 커패시터가 충전되고 이후에 저장된 에너지는 부

하저항을 통해 방전되는데, 이때의 전압파형이 오실로스코프에 기록되며 전력 출력밀도는 시간에 따른 전압의 파형변화를 이용해 계산할 수 있다 [10].

일반적으로 높은 전기장에서 충전을 진행하면 더 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있지만 누설전류 및 유전 손실에 의해 충전되는 에너지의 손실을 야기한다 [11]. 이러한 손실은 커패시터의 발열로 이어져 열적 안정성과 수명의 저하로 이어지기 때문에 유전체 재료는 낮은 누설전류 및 유전 손실을 가져야 높은 에너지 저장효율을 달성할 수 있다. 고체 유전 커패시터는 우수한 절연특성으로 인해 더 높은 전압에서도 작동할 수 있고, 전기화학 커패시터 및 배터리보다 긴 수명과 우수한 열적/기계적 안정성을 가진다 [12]. 본 리뷰에서는 펄스전력 발생을 위한 유전체 기반 커패시터의 최근 연구 동향에 대해 다루고자 한다.

## 2. Aerosol deposition 공정을 이용한 강유전 커패시터 개발

Aerosol deposition (AD) 공정은 세라믹 원료분말을 저진공 상태에서 노즐을 통하여 기판에 고속충돌 시켜 고밀



**Fig. 1.** (a) Ragone plot to compare power density and energy density of dielectric capacitors, electrochemical capacitors, and batteries, (b) schematic of a dielectric capacitor between two metal electrodes with oriented electric dipoles, (c) the concept of recoverable energy storage density and energy storage loss from P-E hysteresis loop of dielectric material, and (d) schematic diagram of charging-discharging measurement system for dielectric capacitor.

도의 필름을 형성하는 방법이다. AD 공정을 통하여 세라믹 분말을 분사하면 높은 운동에너지로 기판과 충돌하여 분말입자가 파괴 및 변형되어 나노입자 크기의 비정질 상과 유사한 매우 무질서한 결정립을 형성하게 된다 [13]. 특히, AD 공정을 활용하여 강유전 세라믹 필름을 코팅하면 매우 작은 결정립의 형성으로 인해, 인공적으로 완화형(relaxor) 강유전체 특성이 발현되고 P-E 곡선의 슬림화가 이루어진다. 이러한 특성을 이용하면 높은 에너지 밀도와 초고속 방전특성을 가지는 유전체 커패시터를 제작할 수 있다.

## 2.1 비납계의 준완화 강유전체 커패시터

일반적으로 완화형 강유전 특성은  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) 계열의 강유전체에서 발현되는 것으로 널리 알려져 있다. 하지만 PMN에 포함된 중금속인 납은 인체에 매우 유해하여 사용이 금지되는 추세이다. 2018년 한국재료연구원의 연구팀은 납을 포함하지 않는 비납계 강유전 재료를 사용하여 완화형 강유전 특성을 인공적으로 유도함으로써 커패시터의 에너지 밀도를 향상하는 연구를 진행하였다 [14]. 본 연구에서는 AD 공정을 이용해  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  (KNNLN) 필름을 제작하였는데, 후속 열처리를 통해 나노 결정립을 형성하여 인공적인 완화형 강유전 특성을 부여하였다. 기존에 연구되었던 AD 코팅된 비납계  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 는 에너지 효율은 높지만 전력출력 밀도에서 낮은 값을 보였고, 스크린 프린팅 된  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ 는 낮은 에너지 밀도와 높은 손실을 보였다. 본 연구에서의 AD 공정으로 제작된 KNN 기반 강유전체는 우수한 열적 안정성, 분극 내피로성, 전기적 특성을 보여주었다. 그림 2(a)의 XRD 분석 결과에서는 코팅 직후의 KNNLN 필름은 사방정계의 페로브스카이트 상을 나타냈고, 600°C에서 열처리된 필름에서는 의사 입방정계인 순수한 페로브스카이트 상의 형성과 동시에 피크의 강도가 증가하여 결정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 높은 에너지 출력밀도를 얻기 위해서는 높은 상대유전율( $\epsilon_r$ ), 낮은 유전 손실( $\tan\delta$ ), 높은 절연파괴 강도가 필요하다. 그림 2(b)처럼 코팅된 직후 KNNLN 필름의  $\epsilon_r$ 은 1 KHz에서 65였지만 열처리된 필름의 내부에는 미세한 결정립이 형성되어  $\epsilon_r$ 이 679로 크게 증가하였다. 그림 2(c)에서처럼 열처리 전 KNNLN 필름은 1,200 kV/cm의 전기장 하에서  $P_{\max}=13.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $U_{\text{rec}}=3.8 \text{ J}/\text{cm}^3$ 로 작은 값을 보인 반면, 열처리된 필름의 경우 우수한 분극특성 및 슬림한 이력곡선 특성으로 1,400 kV/cm에서  $P_{\max}=62.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $U_{\text{rec}}=23.4 \text{ J}/\text{cm}^3$ 로 완화형 강유전체처럼 우수한 특성을

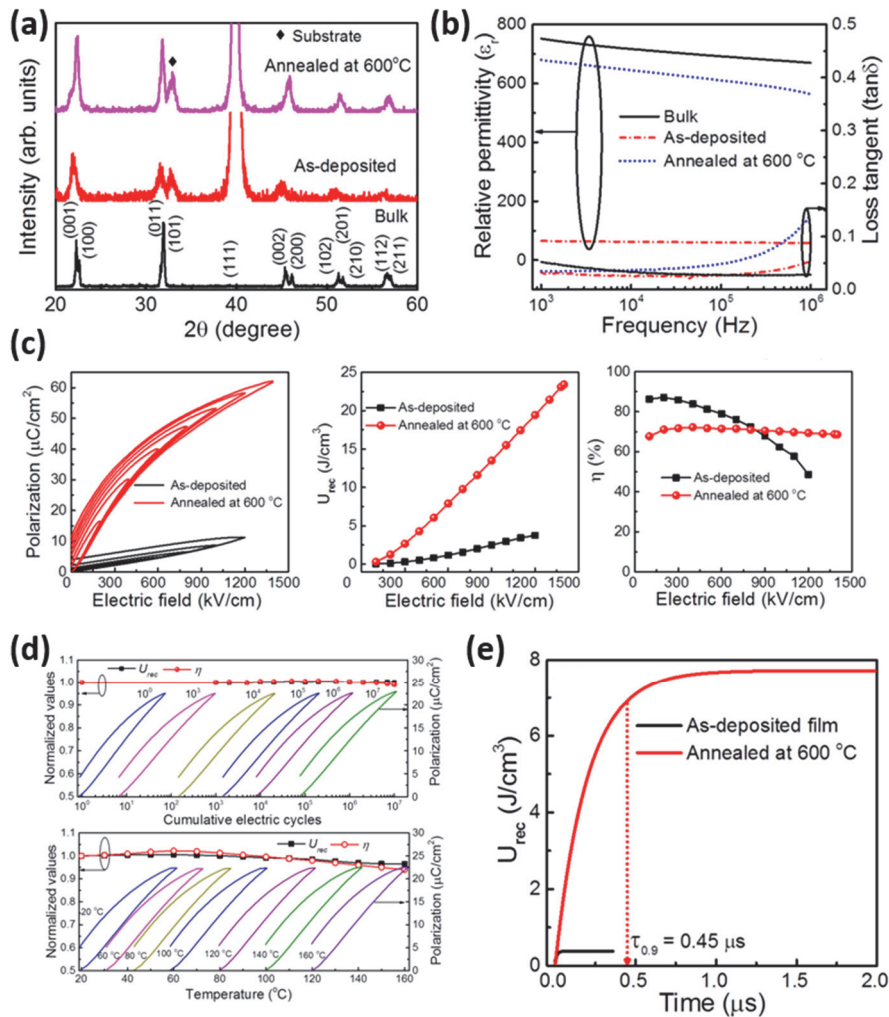
보여주었다. 실제 응용에 있어서 중요한 에너지 저장 효율을 측정할 결과 열처리 전 필름은 전기장이 높아짐에 따라 48.6%까지 떨어지는 반면 열처리된 필름은 70% 정도로 효율을 일정하게 유지하였다. 한편, 강한 전기피로 내구성과 온도안정성은 에너지 저장 소자의 중요한 특성이다. 600°C에서 열처리된 KNNLN 필름의 피로거동을 분석하기 위해 700 kV/cm 전기장에서 삼각 양극파형을 사용하여 1 kHz 주파수로  $10^7$  사이클을 인가하였고, 온도는 160°C까지 가열하며 특성 변화를 분석하였다. 그림 2(d)처럼  $10^7$  사이클 이후  $U_{\text{rec}}$ 은 0.3%,  $\eta$ 은 1.6%의 변화를 나타냈고, 60°C까지는 슬림한 이력특성을 나타내다가 온도가 증가할수록 면적이 점차 증가하였다. 160°C까지의 측정에서는  $U_{\text{rec}}$ 은 4% 이하,  $\eta$ 은 8%의 변화로 비교적 우수한 온도 안정성을 보여주었다. 코팅 직후의 KNNLN 필름은 비정질 상으로 인한 상유전과 같은 거동에 의해 그림 2(e)와 같이 0.02 $\mu\text{s}$ 의  $\tau_{0.9}$ (저장된 에너지가 90% 방전될 때 필요한 시간인) 값을 나타냈지만 500 kV/cm에서 0.4  $\text{J}/\text{cm}^3$ 로 작은 에너지 밀도를 보였다. 열처리된 필름에서는  $U_{\text{rec}}=7.7 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,  $\tau_{0.9}=0.45 \mu\text{s}$ 의 값으로 에너지 밀도가 비약적으로 향상되었고, 이때의  $\tau_{0.9}$  값은 폴리머 기반 필름보다 더 짧았다. KNNLN 필름의 전력밀도는 500 kV/cm에서 38  $\text{MW}/\text{cm}^3$ 로 우수한 값을 보여주었는데, 이는 AD KNNLN 필름이 고출력 커패시터에 응용 가능한 유망한 재료가 될 수 있음을 의미한다.

## 2.2 자가 충전형 유연 에너지 저장소자

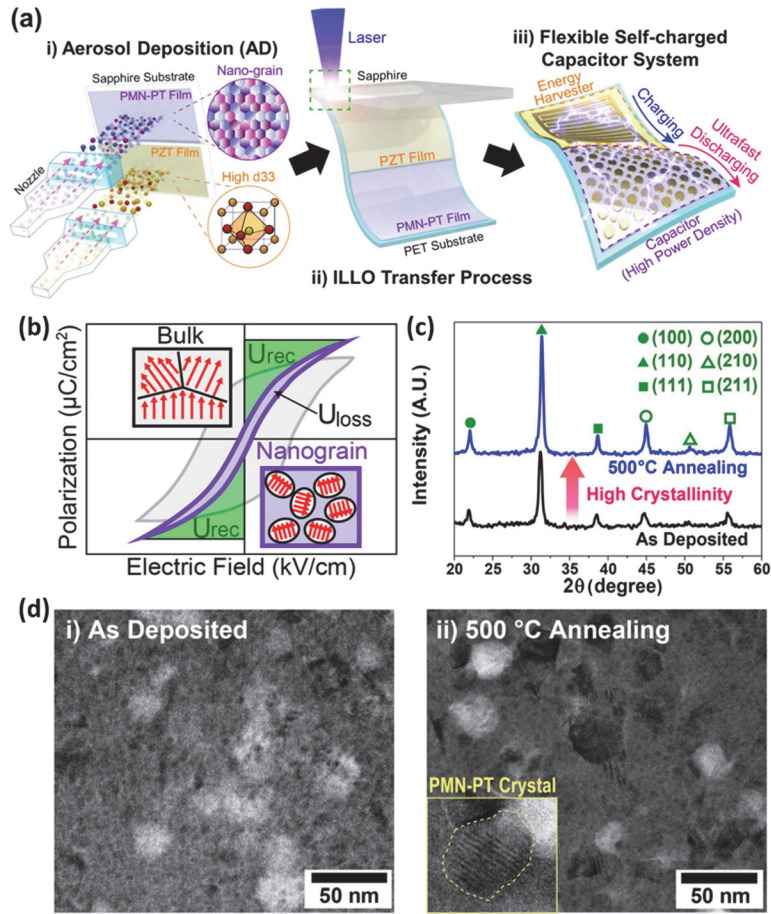
가까운 미래에는 웨어러블 전자기기가 많이 이용될 것으로 기대되는데, 이러한 웨어러블 기기의 전력 공급을 위해 에너지 생성소자와 에너지 저장소자를 하나로 통합하려는 시도가 이루어지고 있다. 2021년 부경대학교의 연구팀은 PZT 압전 하베스터와 완화형 강유전체인  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) 커패시터를 유연한 플라스틱 기판 위에 통합하여 구현함으로써 자가충전이 가능한 유연 에너지 저장장치를 개발하였다 [15]. 높은 압전 특성의 PZT 필름은 작은 기계적 변형에도 전기 에너지를 생성할 수 있고, PMN-PT 필름 기반의 커패시터는 완화형 강유전 특성으로 인해 에너지 저장밀도가 높은 장점이 있다. 그림 3(a)는 자가 충전형 유연 에너지 저장 소자의 전체적인 제작공정을 보여준다. 먼저 AD 공정을 통해 PZT와 PMN-PT 필름을 사파이어 기판에 코팅한다. 이후 코팅된 PZT, PMN-PT 필름은 각각 900°C, 500°C에서 열처리되어 입자성장/결정화에 의해 압전특성 및 강유전 특성을 향상시켰다. 다음으로 레이저 리프트 오프 공정을 이용해

결정화된 세라믹 필름을 사파이어 기판에서 유연한 플라스틱 기판으로 전사하였다. 레이저 리프트 오프 공정은 308 nm 엑시머(XeCl) 레이저를 사파이어 기판 뒷면에 조사하여 세라믹층과 사파이어 기판의 계면 접착력을 약화시키는 방법으로, 물리적 균열이나 변형 없이 PZT, PMN-PT 필름을 사파이어 기판으로부터 안전하게 분리할 수 있다. 일반적으로 PMN 계열의 물질은 강유전체 영역에서의 나노단위의 국소적인 분극영역이 형성되어 강유전 완화 작용이 일어나며, AD 공정을 이용해 초기 조성은 그대로 유지하면서 나노 크기 결정립의 강유전체 필름을 코팅하여 완화 작용을 강화하였다. 그림 3(b)처럼 열처리된 PMN-

PT 필름은 열처리 전 샘플에 비해 얇은 P-E 이력곡선을 가져 고성능 펄스전력 커패시터에 유리하다. 그림 3(c)의 XRD 분석 결과 열처리된 PMN-PT 필름은 이차상 없이 순수한 페로브스카이트 상을 가지고 있었고 결정성 또한 향상되었다. 그림 3(d)는 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 PMN-PT 필름의 미세구조를 보여준다. 코팅된 직후의 PMN-PT 필름은 비정질 구조를 가지고 있었지만, 500°C에서 열처리된 PMN-PT 필름은 나노 결정립의 수가 현저히 증가하였다. AD 공정 이후 상대적으로 낮은 온도에서의 열처리 공정은 나노 결정립의 성장을 일으키고 좁은 P-E 이력 고리를 유지하면서 유전특성을 크게 높일 수 있다.



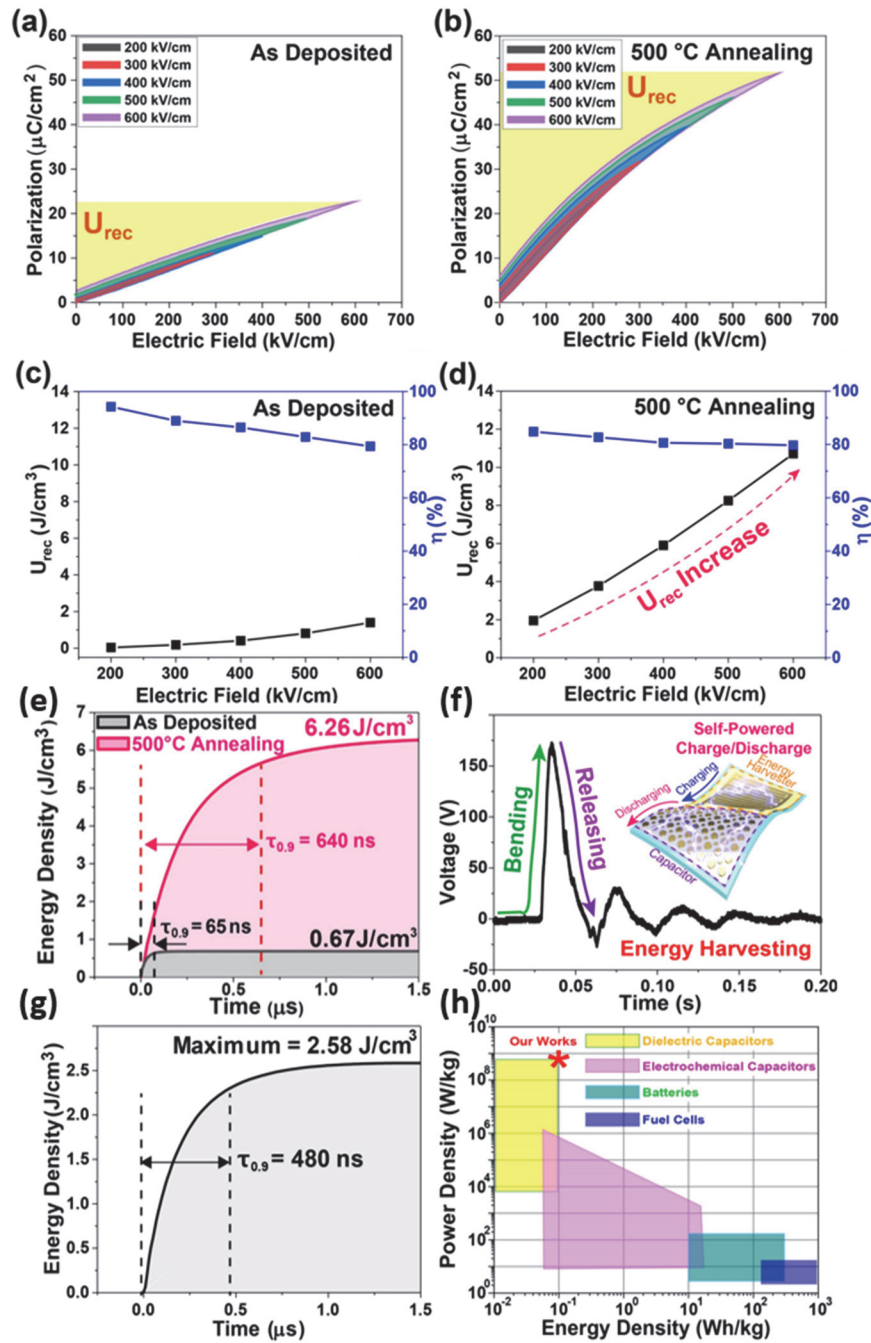
**Fig. 2.** (a) XRD patterns of bulk ceramic, as-deposited, and annealed AD KNNLN thick films, (b) frequency-dependent dielectric properties of bulk and film-based KNNLN materials, (c) unipolar P-E loops of as-deposited and annealed KNNLN films (the P-E curves were used to calculate the recoverable energy density and energy storage efficiency), (d) unipolar P-E curves and the corresponding normalized values of  $U_{rec}$  and  $\eta$  with fatigue cycles and thermal stability measurement of annealed KNNLN film, and (e) the calculated discharge energy density of KNNLN films from the charge/discharge curves [14] (Copyright 2018, American Chemical Society).



**Fig. 3.** Fabrication process of flexible self-charging and ultrafast discharging capacitor system, (b) schematic illustrations of typical P-E curves for large-grained and nanograin films and their corresponding energy storage properties, (c) XRD patterns of as-deposited and annealed PMN-PT thick films, and (d) the high resolution TEM images of (d-i) as-deposited and (d-ii) annealed PMN-PT thick films [15] (Copyright 2021, American Chemical Society).

유전체 커패시터의 에너지 손실은 P-E 이력곡선에서 닫힌 영역의 값으로 정의할 수 있는데, 커패시터 재료는 높은 유전상수 및  $P_{max}$ , 낮은  $P_r$ , 우수한 절연특성,  $U_{rec}$ 과  $\eta$ 를 최대화하기 위한 얇은 분극 이력곡선을 필요로 한다. 그림 4(a)처럼 코팅 직후 PMN-PT 커패시터는 600 kV/cm의 전기장에서  $P_{max}=22.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r=2.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 낮은 값을 가지고 상유전체와 유사한 이력 곡선을 보인다. 반면 열처리된 샘플은 그림 4(b)처럼 향상된  $P_{max}=51.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r=6.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 완전형 강유전체 형태의 이력곡선을 보인다. 열처리 공정을 통해 PMN-PT의 결정성을 높여 강유전성을 회복하고,  $P_{max}$ 와  $P_r$ 의 값 차이는 크게 증가하여 에너지 저장밀도를 개선하였다. 그림 4(c), (d)는 코팅 직후 및 열처리된 PMN-PT 필름에 인가된 전기장에 따른  $U_{rec}$ 과  $\eta$ 를 보여준다. 600 kV/cm의 전기장에서 열처리 전/후의  $U_{rec}$  값은 각각  $1.4 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,  $10.7 \text{ J}/\text{cm}^3$ 로 열처리 후

약 7.6배 증가하였고, 더 안정적인  $\eta$  특성을 보여주었다. 고속 스위칭 충/방전 방법으로 방전과정에 대한 시간 함수로서의 에너지 밀도 곡선을 측정하였는데, 그림 4(e)처럼 열처리 전의 PMN-PT 필름은 600 kV/cm에서  $U_{rec}=0.67 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,  $\tau_{0.9}=65\text{ns}$ 이었고, 어닐링된 필름은  $U_{rec}=6.26 \text{ J}/\text{cm}^3$ ,  $\tau_{0.9}=640\text{ns}$ 의 값을 보여주었다. 자가충전형 유연 에너지 저장장치의 작동 메커니즘은 PZT 압전 하베스터의 굽힘 운동에 의해 발생된 전기 에너지는 PMN-PT 커패시터 충전에 의해 사용된다. PZT 하베스터를 손으로 구부렸을 때, 그림 4(f)처럼 최대 172 V의 전압이 생성되었다. 소자의 굽힘 동작으로 생성된 전기에너지는 PMN-PT 커패시터로 전달되어 충전되었는데, 커패시터는 그림 4(g)처럼  $U_{rec}=2.58 \text{ J}/\text{cm}^3$ 의 에너지 밀도 및  $\tau_{0.9}=480\text{ns}$ 로 에너지를 빠르게 방출하였는데, 이때의 출력전력 밀도가  $5.38 \text{ MW}/\text{cm}^3$ 로 계산되었다. 그림 4(h)에서 나타나듯이 비슷한 에너지 밀도



**Fig. 4.** P-E loops of (a) as-deposited and (b) annealed PMN-PT thick film capacitors. The calculated energy storage properties of (c) as-deposited and (d) annealed PMN-PT thick films. (e) The time-domain profiles of discharged energy density of as-deposited and annealed PMN-PT capacitors at 600 kV/cm. (f) The generated electric voltage from PZT harvester under bending motion of human fingers. (g) The discharged energy density from the capacitor system after self-charging operation. (h) Ragone plot for comparison of specific energy and power densities of flexible PMN-PT capacitor with other energy storage devices [15] (Copyright 2021, American Chemical Society).

를 가진 다른 에너지 저장 시스템과 비교해서 높은 전력 밀도를 달성했다. 유연한 고성능 압전 에너지 하베스터와 초고속 충/방전, 고출력의 커패시터를 통합하는 접근 방식은

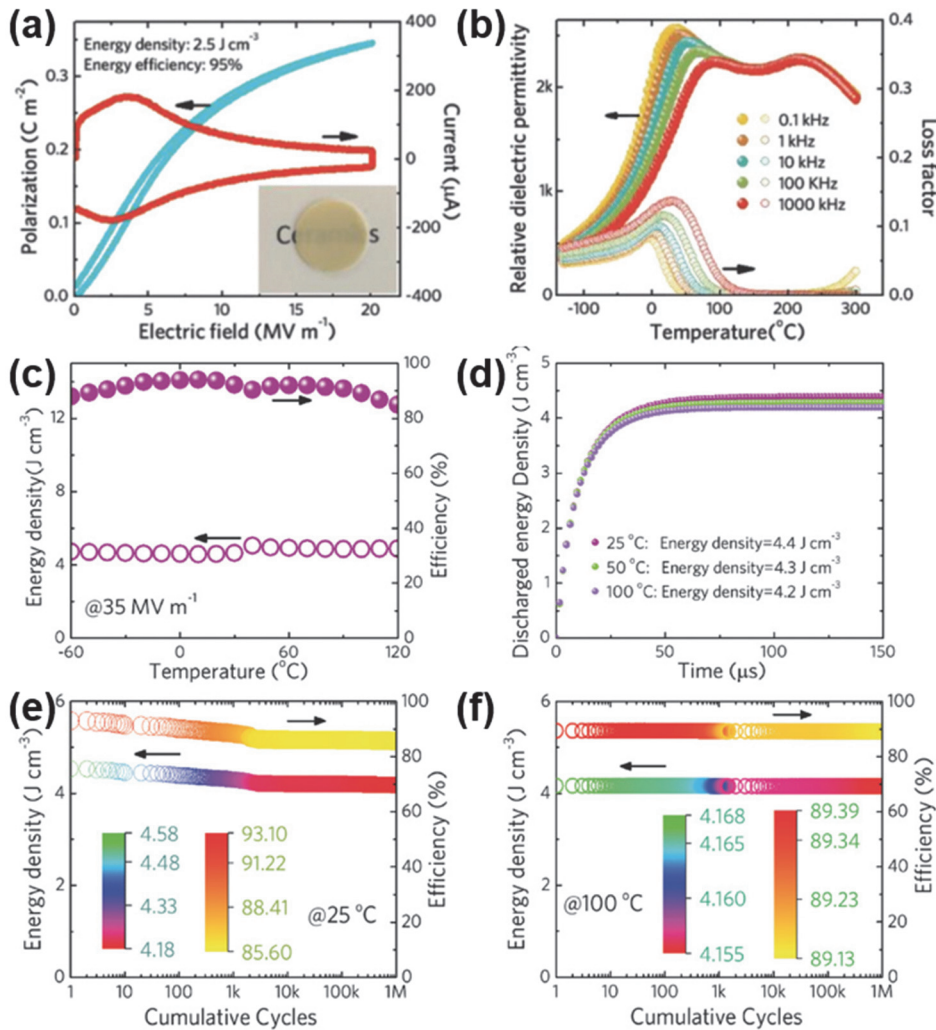
유연한 스마트 전자 제품을 구동할 수 있는 새로운 방법을 제시하였다.

### 3. 다층 세라믹 에너지 저장 커패시터

유전체의 전기적 파괴강도가 높을수록 더 높은 전기장에서 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는데, 일반적으로 유전체 필름의 두께가 감소할수록 파괴 전기장이 증가하기 때문에 유전체의 두께 감소는 파괴강도와 에너지 밀도를 향상시키기 위한 좋은 방법이다 [16]. 하지만 세라믹의 부피가 감소함에 따라 에너지 용량은 낮아지게 되므로, 충분한 에너지를 필요로 하는 전자 기기에 응용하기 위해서는 얇은 세라믹층을 적층한 다층 커패시터 구조를 활용하는 것이 유리하다.

### 3.1 반강유전체를 활용한 다층 세라믹 커패시터

에너지 충/방전 과정 동안 잔류분극이 작은 반강유전체의 활용은 유전체 세라믹의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 효과적인 방법이 될 수 있다. 일반적으로 반강유전체는 P-E 이력곡선에서의 큰 이력에 의해 에너지 손실이 높아 낮은 에너지 효율을 보이고, 손실된 전기 에너지는 열에너지로 변환되어 유전체 세라믹에 온도 상승을 유발하여 파괴 전기장을 급격하게 감소시킨다. 2018년 호주 울런공 대학교 연구팀은 (Na,Bi)TiO<sub>3</sub> (NBT) 기반 세라믹을 사용하여 높은 에너지 밀도와 고효율을 달성하였고, 테이프 케스



**Fig. 5.** (a) The unipolar-type P-E hysteresis loop and the current–electric field curve of NBT-SBT MLCC, (b) the dielectric constant and loss values as functions of temperature and frequency, (c) energy density and efficiency of NBT-SBT MLCC as dependence of temperature, (d) the energy discharge behaviors at various temperatures with load resistance of 500  $\Omega$ , (e) the energy density and efficiency of NBT-SBT MLCC as functions of cycling operations at room temperature, and (f) the energy density and efficiency of NBT-SBT MLCC as functions of the cycling operations at 100°C [17] (Copyright 2021, John Wiley & Sons, Inc).

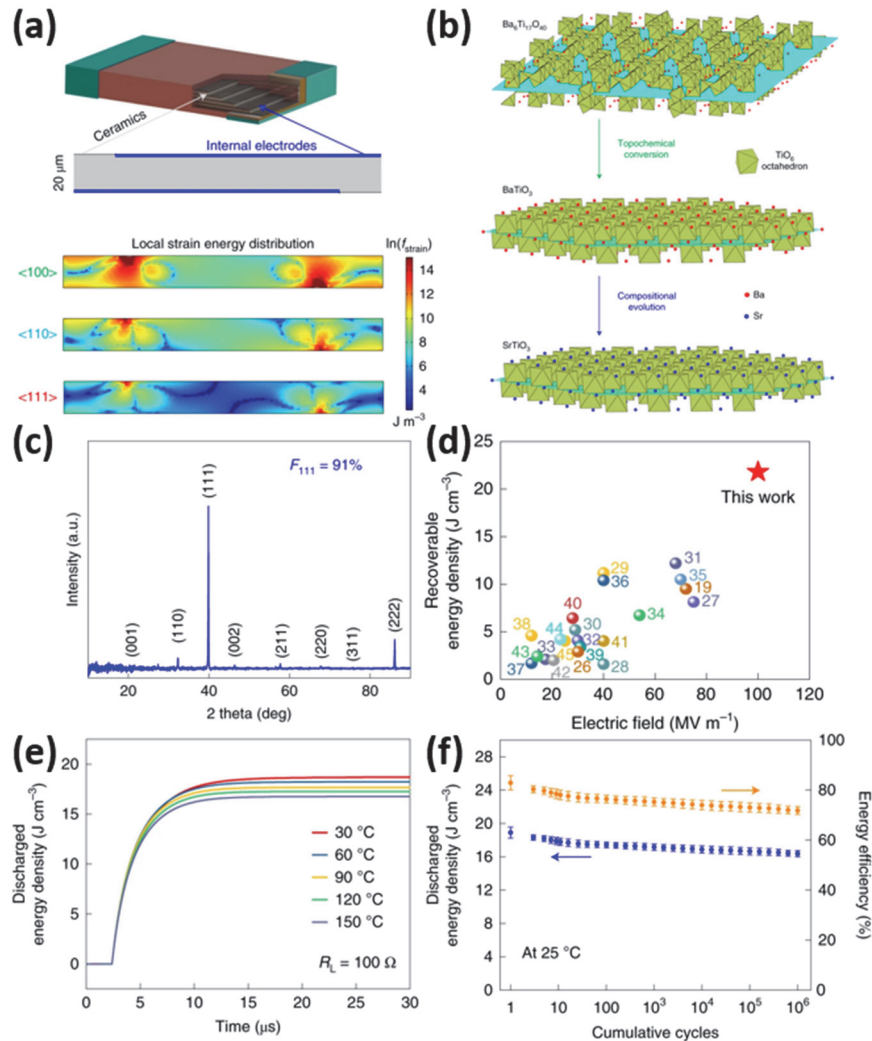
팅으로 다층 세라믹 커패시터를 제작하여 낮은 기공률과 미세한 입자의 세라믹층을 만들어 파괴 전기장을 향상시킬 수 있었다 [17].  $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3-x(\text{Sr,Bi})\text{TiO}_3$  (NBT-xSBT) 세라믹에서 최적의 조성을 찾은 결과 SBT 함량이 증가하면 P-E 이력곡선에서 최대분극의 크기와 이력현상 모두 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이력현상이 거의 없는 P-E 고리는  $x$ 가 0.45보다 작을 때 얻을 수 있었고, 특성평가를 위해 이력현상은 낮지만 분극특성이 우수한 NBT-0.45SBT 세라믹을 선정하였다. NBT-0.45SBT 세라믹은 그림 5(a)처럼 파괴 전기장이 20 MV/m까지 향상되었고, 20 MV/m에서 우수한 에너지 저장 밀도와 에너지 효율을 보였다. 그림 5(b)의 그래프에서는 온도에 따른 유전율의 변화가 완만하고 주파수에 따른 유전율이 눈에 띄게 변화하는 전형적인 유전체 완화 거동특성을 보여주었다. 이는 재료 내부에 완화형 강유전체와 유사한 나노 크기의 강유전체 또는 반강유전체 영역이 있음을 나타낸다. 퀴리 바이어스 방정식에 따른 NBT-0.45SBT 유전체의 완화 정도인 파라미터  $\gamma$ 의 값은 1.85로 높은 완화특성을 보여주었고, 이 특성으로 인해 넓은 온도범위에서 2,000보다 큰 유전율을 나타내어 고온환경 적용에 유리하다. 에너지 밀도를 더욱 높이기 위해 테이프 캐스팅 공정으로 Pt 전극을 포함하는 NBT-0.45SBT 필름을 10층로 쌓아 다층 구조의 커패시터를 제작하였다. 제작된 다층 커패시터는 기공율이 낮아 파괴 전기장이 상온에서 72 MV/m까지 증가하였고, 72 MV/m에서  $9.5 \text{ J/cm}^3$ 의 에너지 밀도와 92%의 에너지 효율을 보여주었다. 그림 5(c), (d)는 35 MV/m에서 에너지 밀도와 효율을 온도의 함수로 보여주는데,  $-60 \sim 120^\circ\text{C}$  온도 범위에서 10% 미만의 변화를 확인할 수 있었다. 온도가 더 상승하면 고온에서 열적으로 활성화된 전자 또는 이온의 호핑 과정이 촉진되어 P-E 이력현상이 크게 증가하여 효율성이 감소된다. 그림 6(e), (f)는 25,  $100^\circ\text{C}$ 에서 사이클링 신뢰성 테스트 결과  $10^6$  사이클까지 에너지 밀도와 효율에서 충분한 신뢰성을 보여주었고, 상온에 비해 고온에서 더 향상된 신뢰성을 보여주었다. 반강유전체 세라믹은 반강유전체-강유전체 상전이로 인해 큰 내부 응력과 미세 균열이 발생할 수 있지만 본 연구에서는 완화형 강유전상을 내부에 형성하여 상전이를 크게 억제하였다. NBT-SBT 세라믹의 높은 에너지 저장 밀도는 잔류분극의 크기가 낮은 반강유전체의 특성에서 기인한다. NBT-0.45SBT 다층 세라믹 커패시터는 높은 에너지 밀도와 에너지 효율을 달성하고 우수한 열적 안정성과 사이클링 신뢰성을 보여주어 고전력 에너지 저장 장치에 널리 쓸 수 있다. 본 연구 결과처럼 반강유전체와 완화형 강유전체의 특성을 조합하면 전기차 등에 응용 가능한 고성능 무연 유전체 커패시터의 개발을 기대할 수 있다.

### 3.2 결정 배향형 다층 구조 커패시터

세라믹 유전체에 인가된 전기장에 의해 발생된 변형과 탄성 에너지는 유전체 세라믹의 전기-기계적 파괴 강도에 큰 영향을 미친다. 취성재료인 페로브스카이트 강유전 세라믹은 인장 변형에 의해 마이크로 크랙이 쉽게 생성되며 절연파괴 확률 또한 높아진다. 2020년 중국 시안 자오퉁대학교 연구팀은 다층 강유전 커패시터의 결정방향을 최소 전기변형 방향인  $\langle 111 \rangle$  방향을 따라 배향하여 페로브스카이트 유전체의 전왜 변형율을 낮춰 파괴 전기장을 향상시켰다 [18]. 그림 6(a)처럼 70 MV/m 전기장에서의  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  배향방향을 따라 단일층 유전체에 대한 시뮬레이션 결과, 탄성에너지의 분포가 전극의 선단에 집중되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $\langle 111 \rangle$  배향 샘플의 경우  $\langle 100 \rangle$  배향 샘플에 비해 탄성 에너지 밀도가 2배 정도 낮은 것을 확인할 수 있었는데, 이를 통해 파괴강도가 크게 향상되는 것을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 마이크로미터 스케일의 큰 종횡비를 갖는 플레이트 형태의 템플릿 입자를 활용한 결정립 배향방법으로  $\langle 111 \rangle$  배향된 NBT-SBT 세라믹을 제조하였다. 먼저 그림 6(b)처럼 산소 팔면체에 평행한 층을 가지는 층상구조의  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  플레이트를 합성한 후 2단계의 topochemical 미세결정 변환에 의해  $\langle 111 \rangle$  배향  $\text{BaTiO}_3$  마이크로 플레이트에서  $\langle 111 \rangle$  배향  $\text{SrTiO}_3$  마이크로 플레이트로 변환되었다. 내부에 Pt 전극이 있는 10개의 NBT-SBT층은 테이프 캐스팅에 의해  $\langle 111 \rangle$  배향 및 미배향의 다층 세라믹으로 제작되었고, 그림 6(c)에서는  $\langle 111 \rangle$  배향된 샘플의 (111)면 회절피크 강도가 증가함을 보여주었다. 페로브스카이트 결정은  $\langle 111 \rangle$  방향을 따라 가장 낮은 전왜계수를 가지기 때문에 NBT-0.35SBT 다층 세라믹은 동일한 전기장에서의 변형률은  $\langle 111 \rangle$  배향 시료(0.19%)가 미배향 시료(0.55%)보다 낮다. 배향된 시료는 전기장에 의한 인장변형이 크게 감소되어 더 높은 파괴 전기장을 가진다. 이에 따라 마이크로 크랙의 발생 확률 및 균열에 의한 절연파괴를 감소시키고, 기공 주변의 국소 전기장을 감소시켜 전기적 파괴강도 특성이 향상된다. 페로브스카이트 강유전체의 분극은 전기장이 증가함에 따라 점차 포화되고 이에 따라 높은 전기장에서는 유전율의 감소가 동반되며, 전기장의 크기와 에너지 밀도 사이에는 선형적 관계가 있다. 배향된 시료는 미배향된 시료보다 파괴 전기장이 큰 특성을 가지고 있으며, 미배향된 시료의 파괴 전기장 전까지는 유사한 에너지 저장 거동을 보여주는데, 이는 NBT-0.35SBT의 결정구조상 결정방향에 따른 유전상수의 크기가 등방인 특성을 가지고 있기 때문이다.  $\langle 111 \rangle$  배향된 NBT-SBT 다

층 세라믹의 에너지 밀도는  $21.5 \text{ J/cm}^3$ 로 그림 6(d)처럼 미배향 및 다른 최신 에너지 저장 유전체 세라믹보다 우수한 성능을 보였고, 에너지 효율 또한 약 80%로 배향되지 않은 세라믹과 동일한 수준을 보였다. 실제 응용에 중요한 에너지 방전 특성, 온도 안정성, 사이클링 신뢰성도 분석을 진행하였는데, 에너지 방전특성은 RC회로를 사용하여  $100 \text{ MV/m}$  전기장에서 분석한 결과 그림 6(e)처럼 상온에서  $18.7 \text{ J/cm}^3$ 로 P-E 이력곡선을 사용하여 측정된 값과 유사함을 확인하였다. 온도가 상온에서  $150^\circ\text{C}$ 로 증가하면 에너지 방전 밀도가 10% 정도 감소하였지만 비교적 우수

한 온도 안정성을 보였다. 그림 6(f)에서  $10^6$  사이클 후 에너지 밀도는 12%, 효율은 14% 정도 소폭 감소함으로써 <111> 배향된 NBT-SBT 다층 세라믹은 훌륭한 사이클링 신뢰성을 보여주었다. 본 연구에서 <111> 입자 배향을 통해 NBT-SBT 다층 세라믹의 전기적 파괴강도를 성공적으로 높였다. 이는 실제 고출력 에너지 저장기능에서 중요한 특성이며, 이러한 배향법은 응용분야에서 엔트로피 변화를 확대하기 위해 높은 파괴 전기장을 필요로 하는 다양한 기능성 세라믹에 적용될 수 있다.

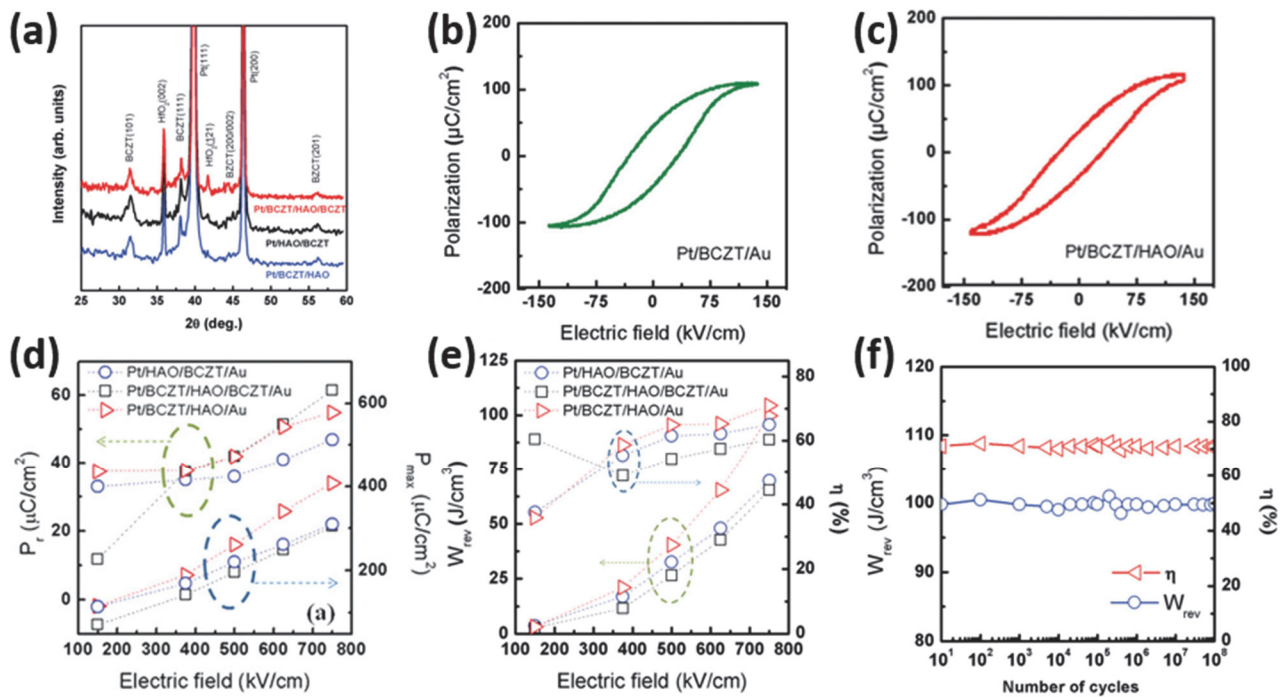


**Fig. 6.** (a) Schematics of an NBT-SBT MLCC and local elastic energy densities for <100>, <110>, and <111>-oriented single layer, (b) F fabrication process of <111>-oriented  $\text{SrTiO}_3$  templates, (c) XRD patterns of the <111>-textured NBT-SBT ceramic, (d) comparison of the energy densities for <111>-textured NBT-SBT MLCC and previously reported dielectric ceramics, (e) energy discharge behavior of MLCC with various temperatures, and (f) discharge energy density and efficiency with dependence on cycle number [18] (Copyright 2021, American Chemical Society).

### 3.3 강유전체-유전체층을 통한 에너지 저장 장치

2019년 포르투갈 CF-UM-UP의 연구팀은 (111) 배향으로 BCZT 필름의 강유전체 분극특성을 향상하고, Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>-BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (BCZT) 박막과 HfO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HAO) 박막을 적층한 강유전체-유전체 복합체 구조로 제작하여 에너지 저장성능을 향상시켰다 [19]. BCZT 박막은 ns 단위의 초고속 스위칭 속도와 함께 높은 자발적 분극특성을 가지고 있어 에너지 저장분야 응용에 적합하다. Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 성장 템플릿으로 작용하면 그림 7(a)의 XRD 분석 결과처럼 (111)으로 주 배향된 BCZT 필름이 제작되었다. 그림 7(b), (c)의 P-E 이력곡선을 통해 제작된 필름이 강유전체 특성을 가지고 있음을 확인하였고, 여기에 유전체층을 삽입하면 이력곡선이 얇아지고 기울어져서 더 작은 이력손실로 높은 에너지 저장효율을 얻는데 유리하다. 보통 에피택시 필름이나 단결정은 도메인 배향을 방해하는 결정립계가 없어서 다결정 필름보다 높은 분극을 나타낸다. 또한 HAO를 강유전체층과 상부 전극 사이에 삽입하면 계면에서의 상호 확산을 감소하여 계면

의 질을 향상할 수 있으며, 도메인의 방향이 비교적 쉽게 바뀌게 되어 우수한 분극특성을 얻을 수 있다. 따라서 Pt/BCZT/HAO/Au 커패시터는 Pt/BCZT/Au 커패시터에 비해 에너지 저장특성 및 방전밀도가 향상되었다. Pt/BCZT/Hao/Au 커패시터는 그림 7(d)처럼 전기장에 따라 P<sub>max</sub> 값은 72.6% 증가하는 반면 P<sub>r</sub>은 31.8% 증가하기 때문에, P<sub>max</sub>-P<sub>r</sub> 값은 크게 증가하고 이에 따라 P-E 이력곡선의 형태는 직선형으로 변화한다. 그림 7(e)처럼 Pt/BCZT/Hao/Au 커패시터는 750 Kv/cm에서 99.8 J/cm<sup>3</sup> 에너지 저장밀도와 71.0% 에너지 저장효율을 가진다. 실제 응용을 위한 반복적인 사이클링 안정성 검증을 위해 10<sup>8</sup> 사이클까지 측정된 결과, 그림 7(f)처럼 Pt/BCZT/Hao/Au 커패시터의 에너지 저장 특성은 비교적 일정하게 유지되었다. HAO층의 삽입은 외부 전기장을 상쇄하는 탈분극장을 제공하여 P-E 이력고리를 슬림화할 수 있는데, HAO층을 BCZT와 상부전극 사이에 위치시켜 에너지 손실이 적은 직선형태의 이력곡선을 달성하였다. 본 연구 결과를 통해 강유전체-유전체층을 복합화하는 것이 유전체 커패시터의 성능을 향상시키는 효과적인 방법임을 보여준다.



**Fig. 7.** (a) XRD patterns of dielectric multilayer with different architectures, (b), (c) P-E curves for different architecture of dielectric capacitors, (d) P<sub>r</sub> and P<sub>max</sub> and (e) E<sub>c</sub> values with different applied electric field, (f) energy storage density and energy storage efficiency as a function of the operation cycles for the Pt/BCZT/HAO/Au capacitors [19] (Copyright 2019, John Wiley & Sons, Inc).

#### 4. 결론

본 리뷰에서는 높은 에너지 밀도와 초고속의 충/방전 속도를 보여주는 유전체 기반 커패시터에 관한 최신 연구동향에 대해 살펴보았다. 유전체 커패시터는 전기장에서의 분극특성을 이용해 에너지를 저장하고 매우 빠른 방전 동작으로 펄스 전력 시스템에 사용될 수 있다. AD 공정을 통해 강유전체 필름에 인공적인 완화형 유전특성을 부여하면 높은 에너지 밀도와 낮은 에너지 손실을 가지는 에너지 저장장치를 개발할 수 있었다. 또한 다층 구조의 세라믹 커패시터를 제작하여 유전체의 파괴 전기장을 향상하면 에너지 저장용량을 높일 수 있었고, 결정립의 배향을 통해서도 파괴 전기장을 향상할 수 있었다. 유전체 커패시터 에너지 저장장치는 우수한 온도 안정성과 사이클링 신뢰성을 보여주는데, 이는 전기차 및 하이브리드 자동차, 레이더 송신기, 고출력 마이크로파 등 고전력 펄스가 필요한 제품에 응용될 수 있다 [20]. 현재 펄스 전력 시스템에 대한 수요가 계속 증가함에 따라, 향후 높은 유전율, 우수한 분극 특성, 낮은 유전 손실, 큰 파괴 전기장, 높은 피로 내구성, 열 안정성을 보유한 유전체 재료가 개발된다면 다양한 응용 분야에서 널리 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### ORCID

Geon-Tae Hwang

<https://orcid.org/0000-0001-6151-3887>

#### REFERENCES

- [1] T. R. Jow, F. W. MacDougall, J. B. Ennis, X. H. Yang, M. A. Schneider, C. J. Scozzie, J. D. White, J. R. MacDonald, M. C. Schalnath, R. A. Cooper, and S.P.S. Yen, *Proc. 2015 IEEE Pulsed Power Conference (PPC)* (IEEE, Austin, USA, 2015) p. 1-7. [DOI: <https://doi.org/10.1109/PPC.2015.7297027>]
- [2] F. Han, G. Meng, F. Zhou, L. Song, X. Li, X. Hu, X. Zhu, B. Wu, and B. Wei, *Sci. Adv.*, **1**, 1500605 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500605>]
- [3] Prateek, V. K. Thakur, and R. K. Gupta, *Chem. Rev.*, **116**, 4260 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00495>]
- [4] Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, S. Zhang, M. T. Lanagan, and H. Liu, *Adv. Mater.*, **29**, 1601727 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201601727>]
- [5] K. Yao, S. Chen, M. Rahimabady, M. S. Mirshekarloo, S. Yu, F.E.H. Tay, T. Sritharan, and L. Lu, *IEEE Trans. Ultrason. Eng.*, **58**, 1968 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2011.2039>]
- [6] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, and C. R. Bowen, *Materials*, **8**, 8009 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma8125439>]
- [7] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn, and H. C. Zur Loye, *Materials*, **2**, 1697 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2041697>]
- [8] B. Peng, Q. Zhang, X. Li, T. Sun, H. Fan, S. Ke, M. Ye, Y. Wang, W. Lu, H. Niu, J. F. Scott, X. Zeng, and H. Huang, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1500052 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201500052>]
- [9] B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, and Q. M. Zhang, *Science*, **313**, 334 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1127798>]
- [10] F. Guan, Z. Yuan, E. W. Shu, and L. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 052907 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3079332>]
- [11] T. D. Huan, S. Boggs, G. Teyssedre, C. Laurent, M. Cakmak, S. Kumar, and R. Ramprasad, *Prog. Mater. Sci.*, **83**, 236 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.05.001>]
- [12] K. Uchino, J. H. Zheng, Y. H. Chen, X. H. Du, J. Ryu, Y. Gao, S. Ural, S. Priya, and S. Hirose, *J. Mater. Sci.*, **41**, 217 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-7201-0>]
- [13] C. K. Park, S. H. Lee, J. H. Lim, J. Ryu, D. H. Choi, and D. Y. Jeong, *Ceram. Int.*, **44**, 20111 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.303>]
- [14] M. Peddigari, H. Palneedi, G. T. Hwang, K. W. Lim, G. Y. Kim, D. Y. Jeong, and J. Ryu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 20720 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05347>]
- [15] M. Peddigari, J. H. Park, J. H. Han, C. K. Jeong, J. Jang, Y. Min, J. W. Kim, C. W. Ahn, J. J. Choi, B. D. Hahn, S. Y. Park, W. H. Yoon, D. S. Park, D. Y. Jeong, J. Ryu, K. J. Lee, and G. T. Hwang, *ACS Energy Lett.*, **6**, 1383 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00170>]
- [16] C. Neusel, H. Jelitto, D. Schmidt, R. Janssen, F. Felten, and G. A. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 113 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.028>]
- [17] J. Li, F. Li, Z. Xu, and S. Zhang, *Adv. Mater.*, **30**, 1802155 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201802155>]
- [18] G. Wang, Z. Lu, Y. Li, L. Li, H. Ji, A. Feteira, D. Zhou, D. Wang, S. Zhang, and L. M. Reaney, *Chem. Rev.*, **121**, 6124 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>]
- [19] J.P.B. Silva, J.M.B. Silva, M.J.S. Oliveira, T. Weingärtner, K. C. Sekhar, M. Pereira, and M.J.M. Gomes, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1807196 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201807196>]
- [20] A. B. Amar, A. B. Kouki, and H. Cao, *Sensors*, **15**, 28889 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s151128889>]