

티탄산바륨 덴드라이트 나노구조체 기반 플렉서블 압전 나노발전소자

배 수 빈^{*,1)}

¹⁾ 국방과학연구소 제4기술연구본부

Flexible Piezoelectric Nanocomposite Generator Devices based on BaTiO₃ Dendrite Nanostructure

Soo Bin Bae^{*,1)}

¹⁾ The 4th Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 20 August 2014 / Revised 29 January 2015 / Accepted 27 February 2015)

ABSTRACT

In this paper, the flexible piezoelectric nanocomposite generator(NCG) device based on BaTiO₃ nanostructures was fabricated via simple and low-cost spin coating method. The BaTiO₃ nanostructures synthesized by self-assembly reaction showed dendrite morphologies. To produce the piezoelectric nanocomposite(p-NC layer) which acts as an electric energy source in NCG device, the piezoelectric nanopowders(BaTiO₃) were dispersed in polydimethylsiloxane(PDMS). Sequently, the p-NC layer was inserted in two dielectric layer of PDMS; these layers enabled the NCG device flexibility as well as durability prohibiting detachment(exfoliation) for significantly mechanical bending motions. The fabricated NCG device shows average maximum open circuit voltage of 6.2 V and average maximum current signals of 300 nA at 20 wt% composition of BaTiO₃ nanostructures in p-NC layer. Finally, the flexible energy harvester generates stable output signals at any rate of frequency which were used to operate LCD device without any external energy supply.

Key Words : Energy harvesting(에너지 수확), Flexible nano-generator(유연한 나노발전기), Piezoelectric(압전), BaTiO₃(티탄산바륨)

1. 서론

급격한 산업화 및 인구증가로 인해 에너지 소비량

이 꾸준히 증가함에 따라 화석연료 고갈 및 지구온난화, 이산화탄소 배출, 오존층 파괴 등과 같은 심각한 환경 문제가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위해 재생 가능하고 자연 및 생명체 등으로부터 공급될 수 있는 기계적인 에너지를 이용하여 전기적 에너지로 변환하는 에너지 하베스팅(Energy harvesting) 기술이 각광

* Corresponding author, E-mail: suvyny@naver.com
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

을 받고 있다^[1,2]. 압전특성을 기반으로한 나노발전소자는 에너지 하베스팅 기술을 구현하는 소자으로써, 소자내의 압전 결정물질들이 기계적으로 응력을 제공하였을 때, 전기적인 전하(Electrical Charges)를 발생시킨다. 압전 나노발전소자(Nanocomposite generator, NCG)는 기존 벌크형태 혹은 박막형태의 압전소자에 비해 에너지 효율이 수십 배 이상 높고, 미세한 압력과 진동 등의 자극으로도 구동이 가능한 장점을 가지고 있다^[3]. 뿐만 아니라, 얇고 유연한 기판을 이용해 제작하므로, 소형화 및 경량화가 가능하여 유비쿼터스(Ubiquitous) 시대에 맞는 차세대 에너지 하베스팅 소자로 각광을 받고 있다. 따라서, 유연한 형태로 만든 압전 나노발전소자는 주로 전원을 공급하기 위한 압전 센서 목적으로 개발되고 있고^[4] 소형 발전기, 자동차의 2차 발전장치, 입는 컴퓨터 및 인체 삽입 가능한 소자 등 넓은 범위에 걸쳐 활용할 수 있을 것으로 기대된다^[5].

군수분야에서 압전 나노발전소자는 군용 LED 조명이나 무전기 혹은 군복에 탈부착 가능한 입는 컴퓨터 등에 활용할 수 있다. 압전 나노발전소자는 군화 밑창 혹은 군복의 무릎 관절 부분 등에 장착하거나, 장갑 등에 장착하여 전기 에너지를 발생시켜 사용할 수 있다. 사병 개인이 휴대하는 배터리의 무게는 약 10 kg 정도인데, 압전 나노발전소자 적용 시 이를 대폭 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

최초의 압전 나노발전소자 제작기술은 미국 조지아 공대의 왕종린 교수팀에서 제안되었으며, 압전효과를 나타내는 물질로써, 우르짜이트 결정구조를 가지는 산화아연(ZnO)을 사용하였다^[6,7]. 하지만, 현재까지 보고된 나노발전소자의 출력은 본격적인 응용에는 어려운 낮은 값으로, 고효율의 소자 구현을 위해서 더 높고 안정적인 전력 생산이 필요한 상황이다. 최근의 나노발전소자 연구의 대부분이 ZnO 나노선을 이용하고 있지만, 반도체 산화물인 ZnO 나노선의 압전 특성은 상대적으로 낮아 고효율을 위한 에너지 하베스팅을 위해서는 보다 높은 압전특성을 가지는 새로운 압전 나노소재의 개발이 필요한 실정이다.

Wurzite 구조의 ZnO에 비해 높은 압전상수를 가지나 Perovskite 구조의 압전소재는 나노구조로 성장이 어려워 관련 연구가 미진한 상황이지만, 최근 들어 Fig. 1과 같은 Perovskite 구조의 압전소재도 나노구조로 성장이 가능함이 제시되고 있다. 그 중에서도 BaTiO₃는 상대적으로 높은 압전상수를 가지며 납 성분이 포함

되어 있지 않아 환경친화적인 압전소재로 인체 적용에 가장 유력한 후보로 제시되고 있다^[8-10].

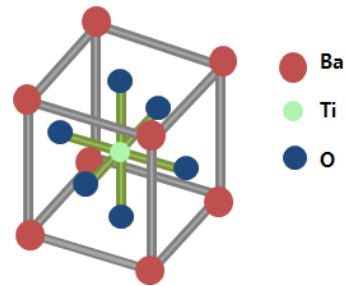


Fig. 1. Structure of Perovskite BaTiO₃

기존에는 BaTiO₃를 비롯한 ZnO, PMN-PT 등의 압전소재는 nanowire, nanorods 및 nanotube 등의 1차원 구조체가 전기적, 광학적, 그리고 자기적인 성질이 벌크상태일 때보다 확실히 다른 성질을 보여주었기 때문에 여기에 대한 많은 연구 및 노력이 투자되었다. 하지만 아직까지 다방향성의 BaTiO₃ dendrite의 압전 특성에 대해서는 연구된 바가 없다. 본고에서는 수열합성 방법을 적용하여 다방향성 BaTiO₃ dendrite를 합성하고, 이를 사용하여 유연한 압전 소자를 제작하여 선형모터로 소자에 기계적 에너지를 부여하고 출력 특성을 평가하는 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 BaTiO₃ 나노구조체 합성

BaTiO₃는 Na₂Ti₃O₇ nanowire을 수열 합성하고, 이를 바륨 이온과 반응시켜 합성하였다. Na₂Ti₃O₇ nanowire을 합성하기 위해, 2 g의 TiO₂를 10 M의 NaOH 수용액 40 ml에 넣고 1시간 동안 교반하였다. 반응액을 오토클레이브에 담은 후 160 °C 온도에서 72 시간 동안 수열반응 시킨 후, 상온에서 냉각하였다. 수열반응 후 반응액 내의 고체 침전물을 걸러낸 후, 물 및 에탄올로 세척하고 Centrifuge를 통하여 Na₂Ti₃O₇ nanowire를 얻었다. 포집된 Na₂Ti₃O₇ Nanowire 2 g을 0.10 M Ba(OH)₂ 용액 200 ml에 혼합하여 1시간 동안 교반한 후, 90 °C 온도로 24 시간 동안 PP(polypropylene) 용기 내에서 반응시켰다. 반응 후 고체 침전물을 걸러내고, 물, 에탄올 및 아세트산 수용액으로 세척한 후 건조하여 BaTiO₃ dendrite 파우더를 얻었다.

2.2 압전 나노발전소자 제작

2단계 수열합성을 통해 제조된 BaTiO₃를 이용하여 나노복합물질 기반의 압전 나노발전소자를 제작하였다. 먼저 경화제와 10:1로 혼합된 폴리머 물질 (polydimethylsiloxane, PDMS)를 Si wafer에 50 μm 두께로 스핀코팅(spin coating) 한 후 85 °C에서 10분 동안 Oven에서 경화시켜 유전층을 형성한다. 그 위에 BaTiO₃ dendrite와 PDMS를 혼합하여 제조한 압전나노복합물질(piezoelectric nanocomposite, p-NC)를 PDMS가 코팅된 Si wafer위에 150 μm 두께로 스핀코팅 한 후 다시 50 μm 두께의 유전층을 스핀코팅하여 PDMS/p-NC/PDMS/Si wafer로 만들어 상온에서 하루 동안 완전 경화 시킨다. 이 때 압전 나노복합물질에서 PDMS 내에서 BaTiO₃ dendrite의 비율은 10, 20, 30 wt%로 각각 제조하였다. 완전 경화된 PDMS/p-NC/PDMS 층을 3 cm × 3 cm 크기로 자르고 Si wafer 기판에서 떼어내어 투명전극(indium tin oxide, ITO)가 코팅된 125 μm와 175 μm 두께의 플라스틱 기판(PET 필름) 사이에 부착하면, 나노복합물질 기반의 압전발전소자가 생성된다. 출력전압과 전류를 측정하기 위하여 구리 도선을 상·하부 플라스틱 기판의 ITO 층에 전도성 접착제(silver paste, Chemtronics)로 부착한다. 마지막으로, 압전발전소자의 쌍극자 분극을 유도하는(dipole polarization) 폴링(poling) 과정을 거쳤다^[11]. 본 연구에서는 140 °C 온도에서 1.5 kV 전기장 하에서 12시간 동안 폴링과정을 거친 후 발전특성을 평가하였다.

3. 결과 고찰

본 논문에서 합성된 Na₂Ti₃O₇는 Fig. 2의 주사전자현미경(SEM) 사진에서 안정적으로 종횡비가 10 이상이고, 4 ~ 10 μm 길이의 비슷한 형상의 nanowire로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Na₂Ti₃O₇ nanowire 전구체로 BaTiO₃를 합성하였을 때, Fig. 2의 SEM 이미지에서 알 수 있듯이 BaTiO₃ dendrite가 형성되었다.

BaTiO₃의 형상(morphology)은 바륨 공급원의 경우 용액 상에서 이미 이온형태로 녹아 있기 때문에, 티타늄 전구체 상태에 의하여 가장 크게 영향을 받는다^[12]. 그리고 Ba(OH)₂의 농도 및 pH, 그리고 합성온도에 따라 BaTiO₃의 구체적인 형상(morphology)이 결정된다^[13,14]. 층상구조의 티타네이트인 Na₂Ti₃O₇ nanowire는 Ti(OH)_n의 배출이 쉬워 나노구조체의 BaTiO₃의 자가조립에 유

리하다. 본 실험에서 Na₂Ti₃O₇ nanowire는 Fig. 3과 같이 Ba(OH)₂의 OH⁻이온에 의해 공격을 받아, Ti(OH)_n이 용액 내에 있는 Ba²⁺와 반응하고 자가조립이 일어나 BaTiO₃ dendrite의 구조를 형성하였다.

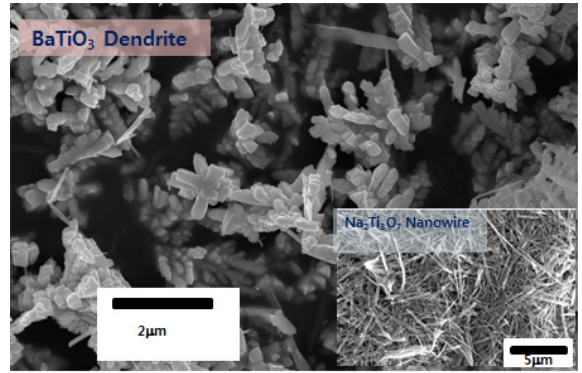


Fig. 2. BaTiO₃ prepared from Na₂Ti₃O₇

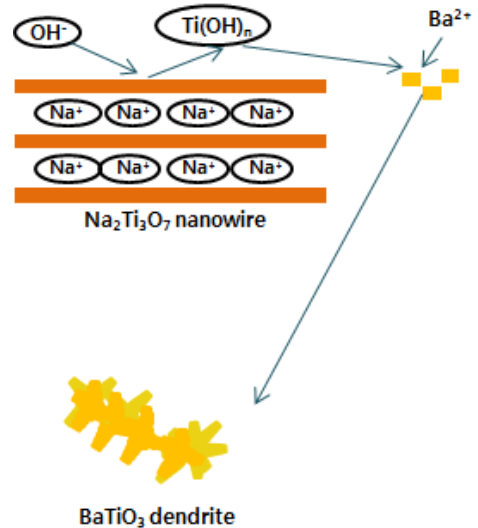


Fig. 3. The formation of BaTiO₃ dendrite

합성된 BaTiO₃ 압전 세라믹 물질의 결정화는 전기 에너지를 수집하고, 높은 에너지 전환율을 실현하는데 있어서 매우 중요하다. 이것은 XRD 그래프를 해석함으로써 판단할 수 있는데, Fig. 4의 XRD 그래프는 분명하게 식별 가능한 BaTiO₃의 Peak를 보여주며 이는 BaTiO₃ 결정이 형성되었다는 것을 의미한다. 그리고 이 그래프에서 BaCO₃나 TiO₂ 등의 부가 생성물 없이 BaTiO₃만 생성되었다는 것을 알 수 있다.

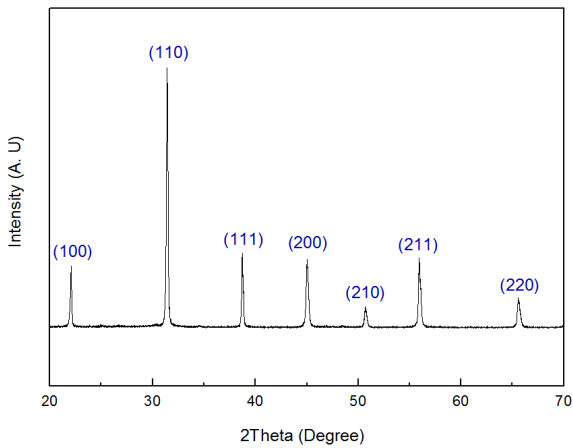


Fig. 4. XRD graph of BaTiO₃ dendrite

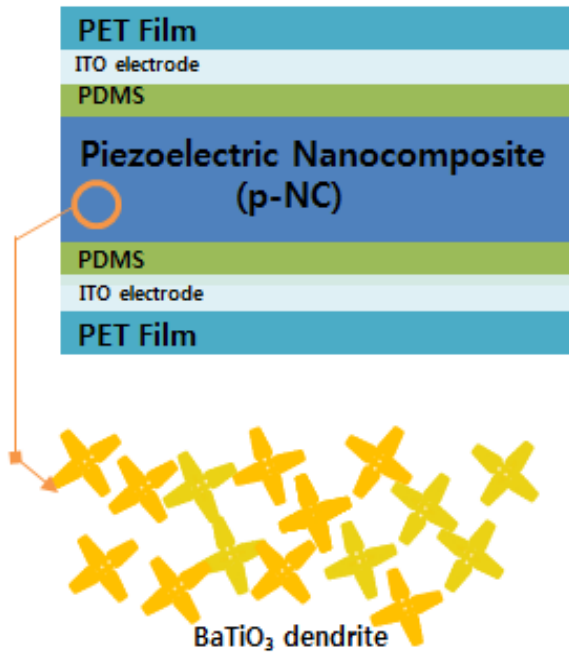


Fig. 5. Structure of NCG device based on BaTiO₃ dendrite

BaTiO₃ dendrite가 적용된 압전 나노발전소자의 압전 성능을 평가하기 위해 Fig. 5와 같이 ITO가 코팅된 플라스틱 기판인 Polyethylene terephthalate(PET)기판 사이에 PDMS/p-NC/PDMS 층이 끼워져 있는 형태로 제작되었다. 압전 나노복합물질(p-NC)층의 위아래에 덮여 있는 PDMS 고분자 층은 풀링과정 중에 전기절연체로

작용함으로써 소자에 전기적 안정성을 부여할 뿐만 아니라, 접착성이 뛰어나 잘 떨어지지 않기 때문에 소자를 반복적으로 굽히고 피는 것이 가능하고, 이 때 가해지는 응력을 견딜 수 있어, 소자 내에서 박리가 일어나지 않는다^[15]. 제작한 압전 나노발전소자는 Fig. 6과 같이 잘 구부러질 수 있고, 이를 통한 전력 생산이 가능하다.



Fig. 6. Flexible piezoelectric NCG device based on BaTiO₃ dendrite

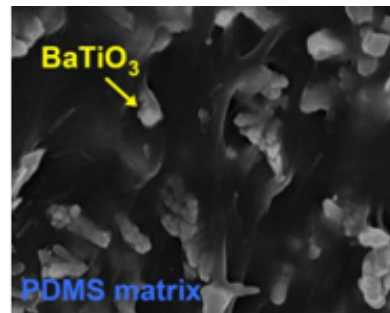


Fig. 7. The cross-sectional SEM image of NCG device based on BaTiO₃ dendrite

p-NC 층 내에 BaTiO₃ dendrite가 분산이 잘 되었는지 여부를 판단하기 위하여 p-NC 층을 세로 단면으로 잘라 Fig. 7과 같이 SEM 이미지를 관찰하였다. 여기서 BaTiO₃ dendrite는 분산제(dispersing agent) 없이도 PDMS에 응집 없이 잘 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

압전 나노발전소자의 전기적 출력 특성은 Fig. 8과 같이 선형모터(linear motor)를 적용하여 소자에 주기적인 굽힘 및 펴짐을 부여할 수 있는 장치를 사용하여 평가하였다.

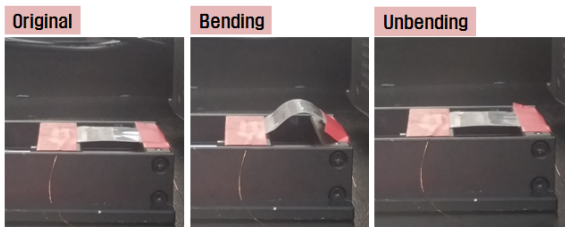


Fig. 8. Image of Piezoelectric NCG Device at Original State, Bending State, Unbending State

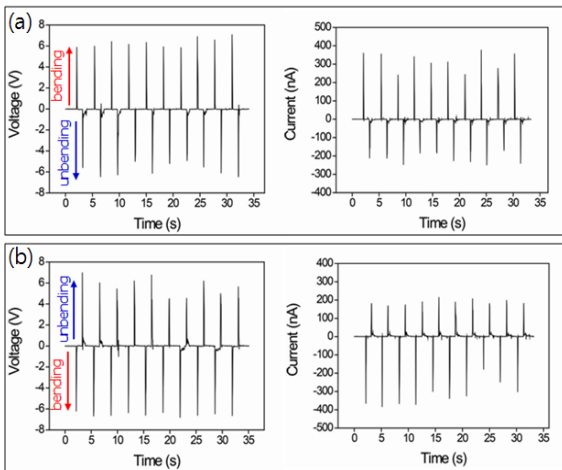


Fig. 9. The open-circuit voltage and short-circuit current generated from the NCG device based on BaTiO₃ dendrite in the forward (a) and reverse (b) connections

3 cm × 3 cm 사이즈의 BaTiO₃ dendrite 기반 압전 나노발전소자는 Fig. 9와 같이 기계적 변형에 의해 발생시키는 최대 평균값은 개방전압(open-circuit voltage)이 6.2 V, 단락전류(short-circuitcurrent)가 300 nA로 측정된다. 동 결과는 상당히 높은 수준의 출력 특성을 나타내는 것이라고 판단된다. BaTiO₃ dendrite는 다방향성을 가져 표면적이 넓고, PDMS에 분산이 잘 되어 압전 특성이 크게 향상될 수 있다. 기존 BaTiO₃ 나노입자(nanoparticle)로 만든 소자는 최대 출력전압이 약 0.17 V 수준으로, 유연한 고분자의 매트릭스 상에서 분산이 안 되고, 응집이 잘되어 효율이 높은 압전 소자 제작에 어려움이 있었다^[11].

측정된 전압 및 전류신호가 압전 나노발전소자의 압전효과에 의해서 생성되는 것인지를 검증하기 위해 측정 장비의 극성들을 역방향(reverse)으로 연결하여 측정

하는 Switching Polarity Test를 실시하였다. 역방향으로 연결하여 평가 시 Fig. 9(b)와 같은 그래프가 얻어졌다. 굽힘 및 펴짐에 의해 측정된 전압 및 전류 신호가 Fig. 9(a)에서 정방향 시의 출력 신호와 동등한 크기의 출력 신호가 반대방향으로 발생 되었고, 이는 출력신호가 온전히 압전 나노발전소자로부터 발생한 것임을 의미한다.

압전 나노발전소자에서 압전나노물질의 중량비를 최적화하는 것은 효율이 높은 우수한 소자를 만드는 데에 매우 중요하다. Table 1에는 압전 나노발전소자의 p-NC층에서 BaTiO₃ dendrite 비율이 10 ~ 30 wt%에 따른 소자들의 평균 출력전압 및 전류를 측정된 결과가 나와 있다. BaTiO₃ dendrite의 분율이 20 wt%까지는 압전물질 증가에 따른 압전특성 향상으로 출력전압과 전류가 증가하지만, 20 wt%를 넘어서는 비율에서는 감소하는 결과를 보인다. 이 현상은 너무 많은 양의 압전물질이 PDMS 내에 섞이게 되면 유전상수의 급격한 증가로 인해, 전기-기계 결합 효과(electromechanical coupling effect)가 감소하게 되어, 낮은 출력특성을 나타내기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1. The average electrical signals of the NCG device at 10, 20, 30 wt% of BaTiO₃ dendrite in p-NC layer

BaTiO ₃ dendrite (wt%)	출력 전압 (V)	출력 전류 (nA)
10	5.5	205
20	6.2	300
30	5.2	203

변형 주파수에 따라 압전 나노발전소자의 출력특성이 일정하게 나오는지를 조사하기 위하여 주파수를 0.3에서 5 Hz로 변화시켜가며 출력특성을 평가하였다. 출력전압이 주파수 변화에 영향을 받지 않을수록, 소자의 안정성이 크다고 할 수 있다. Fig. 10에서 주파수가 증가함에 따라 출력전압의 주기가 짧아지는 것을 볼 수 있으며, 주파수가 증가하여도 출력전압의 감소는 일어나지 않으므로 안정적으로 구동됨을 확인할 수 있다. 자연에서 얻을 수 있는 바람, 파도 등의 주파수는 0.1 ~ 수 Hz 정도이며, 사람이 빠른 걸음으로 보행 시 약 2 Hz 정도의 주파수를 가지는 것으로

알려져 있으며, 동 소자는 자연 및 사람으로부터 발생하는 운동 에너지에서 안정적인 구동이 가능하다는 것을 의미한다.

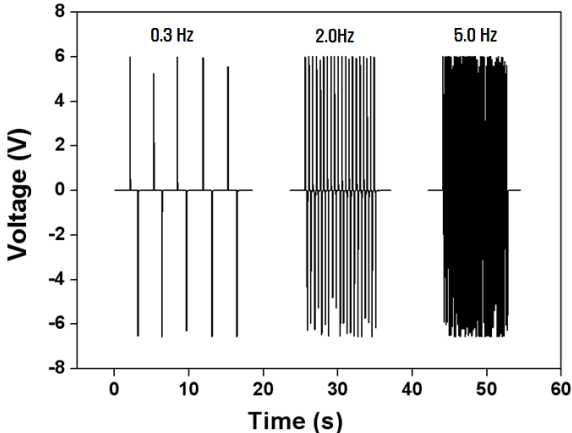


Fig. 10. Output voltage of the NCG device based on BaTiO₃ dendrite according to frequency

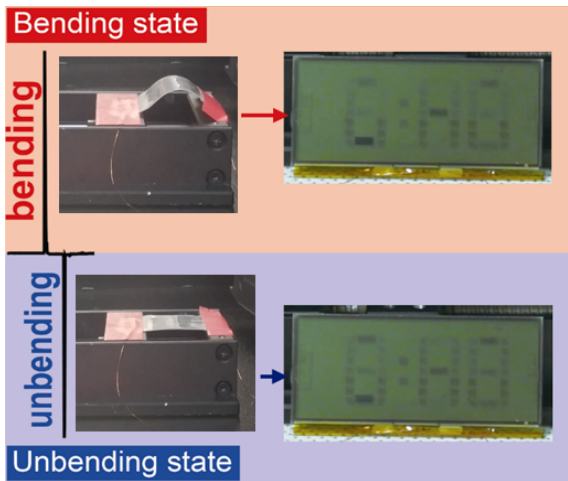


Fig. 11. LCD device is operated when the NCG device based on BaTiO₃ dendrite is deformed by bending and unbending

본 압전 나노발전소자의 실효성을 평가하기 위하여 소자에 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)를 연결하여 실시간으로 구동이 가능한지를 확인하였다. 액정 디스플레이는 연결되는 극성과는 상관없이 작동이 가능한 비극성(non-polar) 소자이므로, Fig. 11과 같이 압전 나노발전소자가 굽혀지고 펴질 때 생성되는

양(positive)과 음(negative)의 전기신호에 의해 모두 구동되는 것을 확인 할 수 있었다. 즉 BaTiO₃ dendrite가 적용된 동 압전 나노발전소자는 전자기기의 구동전력으로 충분히 사용 가능하다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서 우리는 수열합성법으로 제조한 BaTiO₃ 나노구조체(dendrite)를 사용하여 유연한 형태의 압전 나노발전소자를 제작하였다. 동 소자는 평균 최대 6.2 V의 전압 및 300 nA의 전류 특성을 보였다. 이러한 높은 출력특성을 도출할 수 있었던 이유는 BaTiO₃ dendrite가 다방향성을 가지고, 표면적이 넓고 PDMS에 분산이 잘 되어 압전 특성을 크게 향상될 수 있었기 때문으로 판단된다. 압전 나노발전소자는 다른 외부적 에너지 공급 없이 LCD를 구동할 수 있었고, 주파수가 증가하여도 출력전압이 안정적으로 나타났다. 동 소자는 납 성분이 없기 때문에 친환경적이면서 생체 적용이 가능하고, 대면적으로 제작 가능하며 경제적인 제조가 가능하기 때문에, 군용 전력 보급품 및 군사용 전원 및 다양한 군사제품으로의 적용이 가능할 것으로 전망된다.

References

- [1] G. J. Aubrecht, "Energy: Physical, Environmental, and Social Impac," Pearson Education, London, 3rd edn., pp. 2-15, 2006.
- [2] S. Priya and D. J. Inman, "Energy Harvesting Technologies," Springer Science, New York, pp. 3-39, 2009.
- [3] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu and Z. L. Wang, "Converting Biomechanical Energy into Electricity by a Muscle-Movement-Driven Nanogenerator," Nano Lett., Vol. 9, No. 3, pp. 1201-1205, 2009.
- [4] S. M. Kang, K. J. Park and H. S. Kim, "Circuit Component Requirements for Energy Scavenging System", Trans. KIEE, Vol. 57, No. 10, pp. 1-7, 2008.
- [5] 이수진, 김상우, 함영복, "압전에너지 하베스팅 기술동향 및 전망," KISTI 분석 보고서, 2013.

- [6] Z. L. Wang and J. H. Song, "Piezoelectric Nanogenerators based on Science," Vol. 312, No. 5771, pp. 242-246. 2006.
- [7] S. Xu, B. J. Hansen and Z. L. Wang, "Piezoelectric-Nanowire-Enabled Power Source for Driving Wireless Microelectronics," Nat. Commun., Vol. 1, no. 93, DOI:10.1038/mcomms 1098, 2010.
- [8] A. Koka, and H. A. Sodano "High-Sensitivity Accelerometer Composed of Ultra-Long Vertically Aligned Barium Titanate Nanowire Arrays," Nat. Commun., Vol. 4, No. 2682, DOI 10.1038/ncomms 3682, 2013
- [9] K. I. Park, S. B. Bae, S. H. Yang, H. I. Lee, K. Lee and S. J. Lee, "Lead-free BaTiO₃ Nanowires-based Flexible Nanocomposite Generator," Nanoscale, Vol. 6, pp. 8962-8968, 2014.
- [10] J. B. Park, B. J. Kelly, G. H. Kenner, A. F. Vonrecum, M. F. Grether, W. W. Coffeen, Piezoelectric Ceramic Implants - In vivo Results. J. Biomed. Mater. Res., Vol. 15, pp. 103-110, 1981.
- [11] K. I. Park, M. B. Lee, Y. Liu, S. Moon, G. T. Hwang, G. Zhu, J. E. Kim, S. O. Kim, D. K. Kim, Z. L. Wang, and K. J. Lee "Flexible Nanocomposite Generator Made of BaTiO₃ Nanoparticles and Graphitic Carbons," Adv. Mater., Vol. 24, pp. 2999-3004, 2012.
- [12] W. Hertl, "Kinetics of Barium Titanate Synthesis," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 10, pp. 879-883, 1988.
- [13] N. Bao, L. Shen, G. Srinivasan, K. Yanagisawa, and A. Gupta, "Shape-Controlled Monocrystalline Ferroelectric Barium Titanate Nanostructures: From Nanotubes and Nanowires to Ordered Nanostructures," J. Phys. Chem. C, Vol. 112, No. 23, pp. 8634-8642, 2008.
- [14] Q. Feng, M. Hirasawa, and K. Yanagisawa "Synthesis of Crystal-Axis-Oriented BaTiO₃ and Anatase Platelike Particles by a Hydrothermal Soft Chemical Process," Chem. Mater., Vol. 13, pp. 290-296, 2001.
- [15] C. K. Jeong, I. S. Kim, K. I. Park, M. H. Oh, H. M. Paik, G. T. Hwang, K. S. No, Y. S. Nam and K. J. Lee, ACS Nano, Vol. 7, No. 12, pp. 11016-11025, 2013.