

아세틸 트라이뷰틸 구연산 가소제를 이용한 PVC 겔 기반 마찰전기 나노발전기 개발

박도혜¹, 박효식², 이주혁^{1,2} 

¹ 대구경북과학기술원 기초학부

² 대구경북과학기술원 에너지공학과

Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Acetyl Tributyl Citrate Gels Based Trielectrical Nanogenerator

Dohye Park¹, Hyosik Park², and Ju-Hyuck Lee^{1,2}

¹ School of Undergraduate Studies, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu 42988, Korea

² Department of Energy Science & Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu 42988, Korea

(Received September 6, 2022; Revised September 16, 2022; Accepted September 19, 2022)

Abstract: A trielectrical nanogenerator (TENG) is a device that converts mechanical energy into electrical energy, and has been considered as a substitute for continuous power supply due to its high performance, simple structure and eco-friendliness. Recently, it is important to develop a TENG using a non-toxic material in order to use it as a power source for wearable, attachable, and body-embeddable electronics. Here, we developed a human friendly TENG using polyvinyl chloride (PVC) gel containing acetyl tributyl citrate (ATBC), a non-toxic plasticizer. PVC gels were fabricated using various ratios of PVC and ATBC, and optimized by investigating dielectric properties, surface potential, output performance, and durability. The PVC gel based TENG generates output signals of 73 V and 4.3 μ A, i.e., a 5-fold enhancement in the output power compared to pristine PVC-based TENG. In addition, the PVC gel can be stretched over 500% of strain. This study is expected to be helpful in the future development of non-toxic wearable TENG.

Keywords: Trielectrical nanogenerator, PVC gel, Acetyl tributyl citrate, Non-toxic, Wearable device

마찰전기 나노발전기(triboelectrical nanogenerator, TENG)는 접촉대전(contact electrification)과 정전기 유도(electrostatic induction) 현상을 바탕으로 물리 에너지(진동, 마찰, 바람, 음파 등)를 전기에너지로 변환하는 전력 공급원이다. 충전과 교체가 필요한 배터리와 달리,

TENG는 일상에서도 지속적인 전력 공급이 가능하고, 단순한 구조로도 작동이 가능하여 웨어러블, 인체부착형 그리고 인체삽입형 기기에 이용할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 측면에서 TENG는 차세대 친환경 전력 공급원으로 주목받고 있다 [1]. 기존 개발된 유연한 TENG는 PDMS [2], 실리콘 고무 [3]를 기반으로 개발되었으며, 최근 개발된 신축성이 있는 TENG의 경우에는 하이드로겔(hydro-gel) [4] 및 이온겔(ion-gel) [5]을 사용한 것이 보고되었다. 하이드로겔이나 이온겔을 이용한 TENG의 경우에는 높은 투과율과 신축성을 가졌지만 누출과 탈수 등의 문제로 인해 강력

✉ Ju-Hyuck Lee; jhlee85@dgist.ac.kr

Copyright ©2023 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.

한 캡슐화 방법이 필요하고, 이는 전극의 기계적 안정성 및 통합을 손상시킬 수 있다 [6]. 2022년에 보고된 가소화된 폴리염화 비닐(polyvinyl chloride, PVC) 겔을 기반으로 개발한 TENG는 우수한 신축성을 가지고 있으며, 누출 방지를 위한 추가적인 캡슐화 공정이 필요가 없다 [6]. PVC 겔은 투명하고 신축성이 우수하며, 다른 물질과 접촉 시 접촉대전 현상에 의하여 전자를 얻기 쉬운 negative triboelectric 특성을 가지고 있어 웨어러블 TENG의 재료로 적합하다 [7,8]. 또한, 소재 및 공정 비용이 저렴하며 장기적으로 안정성을 지니고 있고 내화성을 지닌다는 장점도 있다 [9]. 각종 고분자들의 TENG의 특성을 평가한 연구에서는 PVC가 다른 고분자에 비해 높은 출력과 전하 밀도를 보였다 [10]. PVC에 가소제를 첨가한 PVC 겔을 사용한 TENG는 가소제의 분자량, 작용기 등에 따라 재료의 전기적, 광학적, 그리고 물리적 특성을 제어 할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구는 인체에 무독성이 입증된 아세틸 트리부틸 시트레이트(acetyl tributyl citrate, ATBC)를 PVC와 일정 비율로 합성하여 마찰전기 나노발전기를 제작하였다. ATBC는 생분해성 가소제로, 식품 포장재, 장난감, 약물 첨가제에 널리 쓰이는 재료이다 [11]. 미국 식품의약청에 따르면, 구강으로 섭취하는 약물의 경우에도 소량으로 ATBC가 들어가는 경우가 있을 정도로 안전하기 때문에 추후 인체에 사용 가능하다. 본 연구에서 사용한 ATBC는 전자를 얻는 특성이 있는 에스테르기가 4개 존재하여 가소제를 첨

가지지 않은 PVC보다 마찰대전열에서 음성(negative)으로 확인되었다. 본 연구에서는 PVC와 ATBC를 1:3으로 혼합한 PVC 겔 기반의 TENG에서 최고 출력(≈ 73 V, 4.3μ A)을 얻었으며, 1:1로 혼합한 PVC 겔에서 632%에 가까운 변형률을 보였다. 또한, ATBC의 농도가 증가할수록 유전상수가 증가하였고, 1:4 비율에서 최대 11.3 (at 5 Hz)을 나타내는 것을 확인하였다.

그림 1(a)는 사용한 본 연구에서 사용한 PVC와 ATBC 가소제의 분자 구조 및 PVC ATBC gel의 화학적인 구조를 나타낸다. PVC 겔은 그림 1(b)와 같이 PVC 파우더 (scientific polymer products)와 ATBC(sigma-aldrich) 가소제를 tetrahydrofuran (THF) (DAEJUNG) 용매 50 mL에 첨가하여 55°C에서 20시간 동안 녹인 후, 유리 접시에 부은 뒤 3일 동안 THF가 증발되도록 실온에 놓아 형성하였다. 이 때 PVC 파우더와 ATBC의 질량 비율은 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5가 되도록 하였고 각각의 PVC gel 두께는 500 μ m이다.

그림 2(a)와 같이 개발된 PVC 겔 기반 TENG의 상부는 알루미늄 전극과 유전물질 나일론으로 구성되어 있고, 하부는 ITO/PEN 필름과 유전물질로 ATBC를 첨가한 PVC 겔로 구성되었다. PVC ATBC gel TENG는 앞서 합성한 PVC 겔을 세로 2.5 cm, 가로 3 cm로 잘라 ITO/PEN 위에 위치시킨 후 위의 나일론(가로 2 cm, 세로 2 cm) 과 수직 접촉 분리 모드로 출력을 측정하였다 [12]. 수직 접촉 분리 모드를 위해서 가진기(Labworks Inc.), 함수 생성기

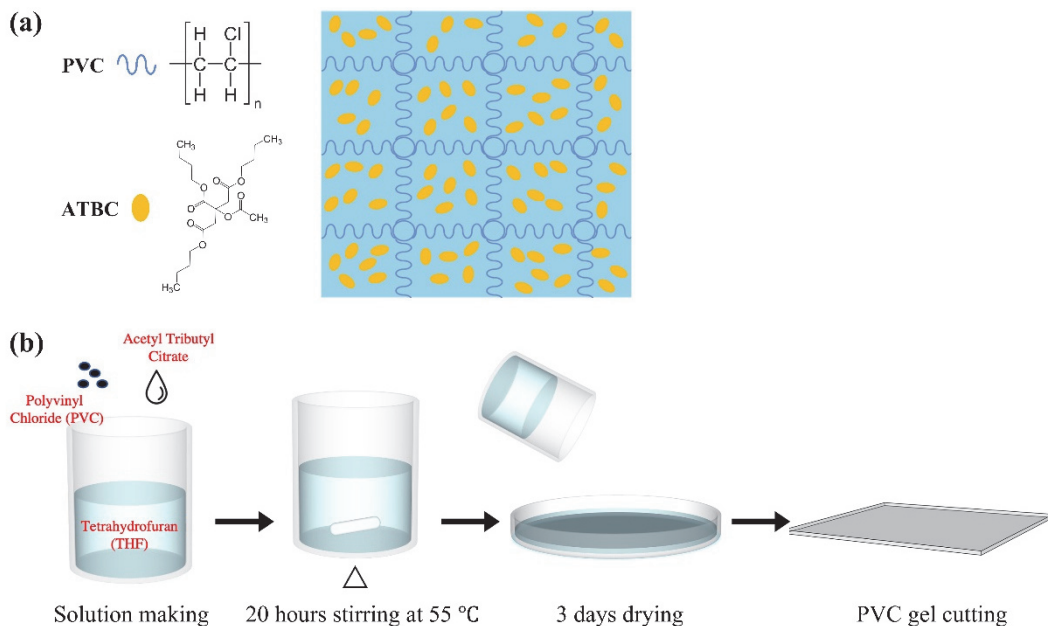


Fig. 1. (a) PVC ATBC gel chemical structure and (b) PVC gel synthesis method.

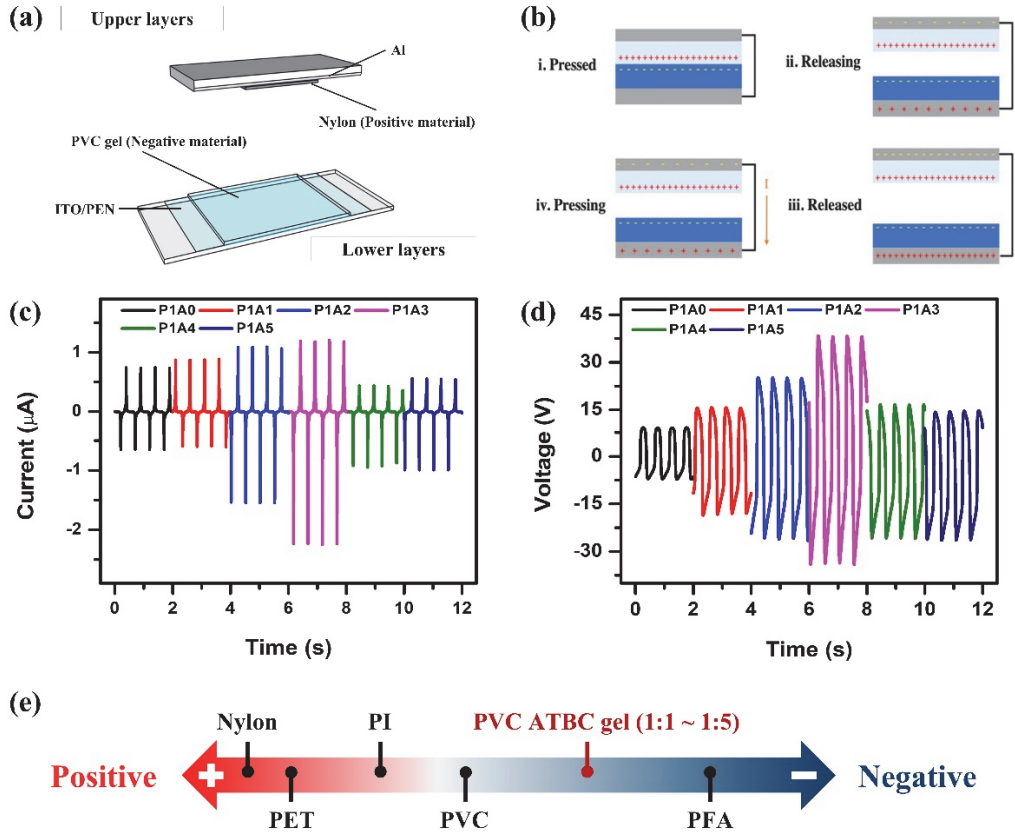


Fig. 2. (a) Structure of the triboelectric nanogenerator in vertical contact-separation mode, (b) working mechanism of triboelectric nanogenerator, (c) output current by the ratio of PVC and ATBC, (d) output voltage by the ratio of PVC and ATBC, and (e) triboelectric series relative to the synthesized PVC gel.

(KEYSIGHT), 그리고 선형 전력 증폭기(Labworks Inc.)를 사용하였다. 이 때 위 전극과 아래 전극을 수평으로 유지한 후 10 N의 힘으로 1초에 2회 수직 방향으로 접촉시켰다. 수직 접촉 분리 모드 TENG 구동원리는 접촉 대전과 정전기 유도의 결합된 효과로 해석할 수 있으며, 이는 그림 2(b)에 개략적으로 표현하였다 [13]. 외력이 가해지면 유전체와 PVC 겔이 서로 접촉하게 되어, 접촉대전 효과에 의해 나일론은 양전하를 띠고 PVC 겔은 음전하를 띠게 된다. 외력이 제거되면 나일론이 PVC 겔 표면에서 멀어지면서, PVC 겔과 나일론 사이의 전기장의 크기가 증가하여 PVC 겔 방향 전극의 전자를 밀어내고 외부 회로를 통해 전류가 흐른다. 나일론이 PVC 겔과 다시 접촉하면 전기장의 크기가 감소하여 외부 회로를 통해 전류가 역방향으로 흐르게 된다.

PVC 겔 기반 TENG의 출력 전류와 전압 결과를 그림 2(c), (d)에 나타내었다. 출력 전류는 PVC와 ATBC의 비율이 1:3일 때까지 증가(≈ 73 V, 4.3 μA)하다가 이후 급격히 감소하였다. 순수한 PVC보다 (16 V, 1.4 μA) 전체적인

출력이 크게 증가함을 알 수 있었다. 또한, 마찰전기 나노발전기에서 마찰대전열(triboelectric series)의 위치가 표면 전하 밀도와 연관이 있기 때문에 제작한 PVC ATBC 겔을 nylon, PET, PI, PVC, PFA와 비교하였으며, 그 결과는 그림 2(e)와 같다. PVC ATBC 겔은 nylon, PET, PI, PVC 보다 음(negative)의 위치에 있고, PFA에 비해서는 양(positive)의 위치에 있음을 확인할 수 있었다. 그 이유는 ATBC에 위치한 전기음성도가 큰 에스테르기가 4개 포함되어 있기 때문에 가소제의 농도가 증가할수록 마찰대전열이 점점 음의 위치로 이동하는 것으로 판단하였다.

PVC와 ATBC의 비율에 따라 각각 LCR 미터(HIOKI)로 저항과 정전 용량을 5 Hz 기준으로 측정 후 비저항 값(그림 3(a))과 유전 상수 값(그림 3(b))을 계산하였다. 유전 상수 값은 가소제의 농도가 증가함에 따라 대체로 증가하는 경향을 보였으나 PVC:ATBC의 질량비율이 1:5일 때 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. PVC:ATBC의 비율이 1:4인 경우와 1:3인 경우, 각각 순수한 PVC보다 유전 상수가 대략 5.5배, 5배 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 가소제에

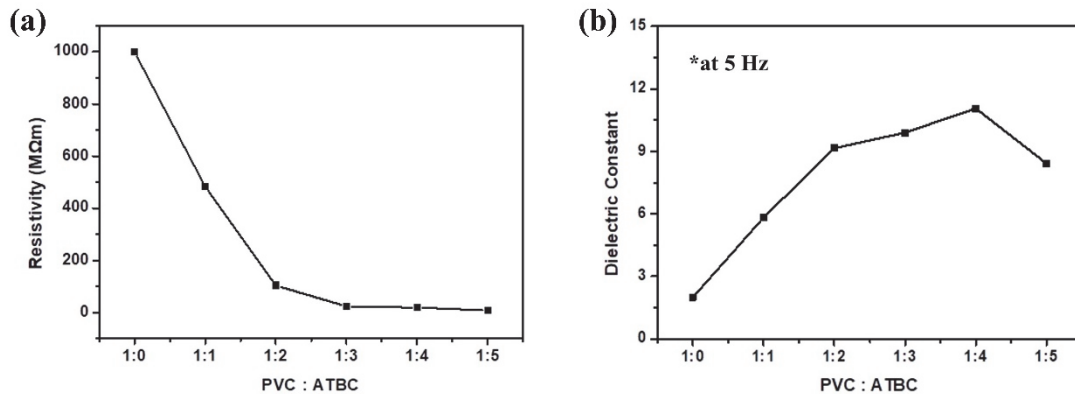


Fig. 3. (a) Electrical resistivity of PVC gel by the ratio of PVC and ATBC and (b) dielectric constant of PVC gel by the ratio of PVC and ATBC.

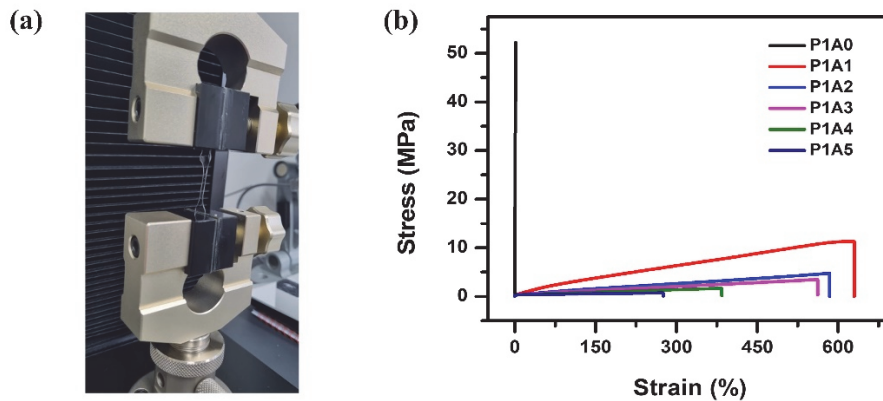


Fig. 4. (a) Photo image of mechanical property characterization of PVC gel using UTM and (b) stress-strain curves of PVC gel by the ratio of PVC and ATBC.

의한 PVC 고분자 사슬의 쌍극자 회전으로부터 기인함을 알 수 있다 [14]. 또한 1:5의 비율에서 유전 상수가 감소한 이유는 ATBC의 큰 분자량으로 인해 PVC와의 상호작용이 오히려 감소했기 때문으로 분석할 수 있다. 그림 3(a)에서 가소제의 양이 증가할수록 비저항 값이 감소함을 볼 수 있는데, 가소제의 양이 증가할수록 PVC gel 내부로 흐르는 전류(leakage current) 양이 늘어나게 된다. 그 결과 PVC gel 표면의 마찰 전하밀도가 감소되어 PVC ATBC TENG의 출력 감소에 영향을 주었을 것으로 판단된다 [15].

합성된 PVC ATBC gel의 응력-변형도를 측정하기 위해서 universal testing machine (UTM) (SALT) (그림 4(a))을 사용했으며, 그 결과는 그림 4(b)에 나타내었다. PVC 겔의 응력-변형도 선도에서 볼 수 있듯이 1:1의 비율에서 1:5로 ATBC 가소제의 양이 증가함에 따라 영률(Young's modulus)이 감소, 즉 보다 부드러워짐을 확인하였다. 이는 가소제의 비율이 증가하는 만큼 PVC 고분자 사슬사이

에 더 많은 가소제가 침투하게 되고 그로 인해 PVC 사슬 간의 상호작용이 감소하기 때문이다 [16].

본 연구에서는 인체에 무해한 TENG를 개발하기 위해 PVC 겔에 사용되는 ATBC 가소제의 효용성을 탐구하였다. PVC와 ATBC 가소제의 질량비율을 1:1부터 1:5까지 합성한 PVC ATBC gel로 수직 접촉 분리 모드 TENG를 개발하였다. 설계된 TENG는 1:3의 질량 비율로 합성된 PVC 겔에서 출력이 가장 높게 나왔으며, 응력-변형도 선도에서의 강도를 함께 고려한 결과 최적의 가소제 농도는 ATBC의 질량 비율이 PVC에 비해 2배~3배일 경우인 것으로 판단된다. 향후 생리학 조건에서의 ATBC의 누출 정도 및 함량에 따른 생물학적 유해성 평가가 추가적으로 이루어진다면 본 연구에서 개발한 PVC ATBC gel TENG는 웨어러블, 인체부착형, 인체삽입형 기기 등에서 전력 공급원으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Ju-Hyuck Lee

<https://orcid.org/0000-0001-5383-5894>

감사의 글

본 연구는 한국연구재단이 지원하는 신진연구지원사업 (2020R1C1C1007436)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] W. Kim, D. Kim, I. Tcho, J. Kim, M. Kim, and Y. Choi, *ACS Nano*, **15**, 258 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09803>]
- [2] G. Li, G. Wang, Y. Cai, N. Sun, F. Li, H. Zhou, H. Zhao, X. Zhang, J. Han, and Y. Yang, *Nano Energy*, **75**, 104918 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104918>]
- [3] Y. Shao, C. Luo, B. Deng, B. Yin, and M. Yang, *Nano Energy*, **67**, 104290 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104290>]
- [4] X. Pu, M. Liu, X. Chen, J. Sun, C. Du, Y. Zhang, J. Zhai, W. Hu, and Z. L. Wang, *Science Advances*, **3**, e1700015 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700015>]
- [5] W. Liao, X. Liu, Y. Li, X. Xu, J. Jiang, S. Lu, D. Bao, Z. Wen, and X. Sun, *Nano Research*, **15**, 2060 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3797-x>]
- [6] H. Park, S. Oh, D. Kim, M. Kim, C. Lee, H. Joo, I. Woo, J. Bae, and J. Lee, *Advanced Science*, **9**, 2201070 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202201070>]
- [7] Z.L. Wang, *ASC Nano*, **7**, 9533 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn404614z>]
- [8] J. W. Bae, M. Yeo, E. J. Shin, W. H. Park, J. E. Lee, B. U. Nam, and S. Y. Kim, *RSC Advances*, **5**, 94919 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA15304B>]
- [9] M. Ito and K. Nagai, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 260 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2006.11.003>]
- [10] Z. Zhao, L. Zhou, S. Li, D. Liu, Y. Li, Y. Gao, Y. Liu, Y. Dai, J. Wang, and Z. Wang, *Nature Communications*, **12**, 4686 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25046-z>]
- [11] A. Takeshita, J. Igarashi-Migitaka, K. Nishiyama, H. Takahashi, Y. Takeuchi, and N. Koibuchi, *Toxicol. Sci.*, **123**, 460 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr178>]
- [12] C. Wu, A. C. Wang, W. Ding, H. Guo, and Z. L. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1802906 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201802906>]
- [13] J. Luo and Z. L. Wang, *EcoMat*, **2**, e12059 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/eom2.12059>]
- [14] M. Ali, T. Ueki, D. Tsurumi, and T. Hirai, *Langmuir*, **27**, 7902 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la2009489>]
- [15] J. Kim, H. Ryu, J. H. Lee, U. Khan, S. S. Kwak, H. Yoon, and S. Kim, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903524 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201903524>]
- [16] P. H. Daniels, *J. Vinyl and Additive Technology*, **15**, 219 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.20211>]