



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0012641
(43) 공개일자 2016년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 41/187 (2006.01) H01L 41/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0094487

(22) 출원일자 2014년07월25일

심사청구일자 2014년07월25일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

남산

서울특별시 강남구 삼성로 212 20-1003(대치동, 은마아파트)

허준

서울특별시 성북구 안암로 5가 고려대학교 KU-KIST 융합대학원

김중현

서울특별시 성북구 안암로 5가 고려대학교 KU-KIST 융합대학원

(74) 대리인

특허법인충현

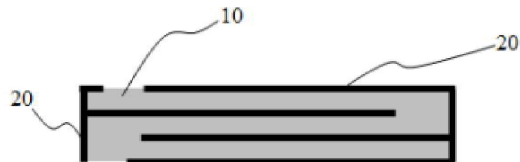
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 압전 에너지 하베스팅용 세라믹 조성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 압전 에너지 하베스터

(57) 요약

본 발명은 압전 특성이 우수함과 동시에 낮은 유전율을 가지며, 저온 소결 공정으로 압전체 제조가 가능한 것을 특징으로 하는 신규 조성의 압전 에너지 하베스팅용 세라믹 조성물과 이를 이용한 압전체 및 압전 에너지 하베스터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 12PRTD-C059916-02

부처명 국토교통부

연구관리전문기관 한국건설교통기술평가원

연구사업명 미래철도기술개발사업

연구과제명 철도차량 적용을 위한 압전하베스팅 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한양대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.30 ~ 2014.07.30

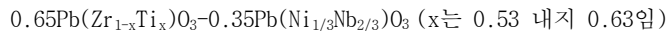
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 갖는 압전 세라믹 분말 및 CuO 분말을 포함하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물:

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CuO 분말은 0.5 내지 3.0 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 x는 0.54 내지 0.57인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물.

청구항 5

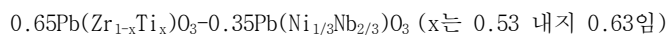
제2항에 있어서,

상기 CuO 분말은 1.0 내지 2.0 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물.

청구항 6

하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 갖는 압전 세라믹 분말 및 CuO 분말을 포함하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체:

[화학식 1]



청구항 7

제6항에 있어서,

상기 CuO 분말은 0.5 내지 3.0 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 x는 0.54 내지 0.57인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 CuO 분말은 1.0 내지 2.0 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체.

청구항 11

제6항에 따른 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 포함하는 1층 이상의 압전층 및 상기 압전층의 상면, 하면 또는 내부에 형성되는 전극층을 포함하는 압전 에너지 하베스터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전극층은 은, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하여 형성된 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스터.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전극층은 은, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속과 팔라듐의 합금이고,

상기 합금 내 팔라듐의 함량은 1 내지 10%인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스터.

청구항 14

(a) 하기 [화학식 1]의 조성이 되도록 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 포함하는 원료 분말을 혼합한 후 습식 볼-밀링을 수행하여 혼합물을 형성하는 단계;

(b) 상기 혼합물을 건조 후 800 내지 1,000 °C에서 열처리하여 제1 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 제1 압전 세라믹 분말에 CuO 분말을 첨가한 후에 습식 볼-밀링을 수행하고, 건조하여 제2 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계;를 포함하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물의 제조방법:

[화학식 1]

$0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (x는 0.53 내지 0.63임)

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 (c) 단계의 제1 압전 세라믹 분말에 첨가되는 CuO 분말은 0.5 내지 3 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물의 제조방법.

청구항 16

(a) 하기 [화학식 1]의 조성이 되도록 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 포함하는 원료 분말을 혼합한 후 습식 볼-밀링을 수행하여 혼합물을 형성하는 단계;

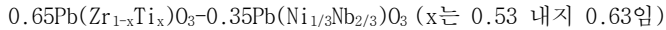
(b) 상기 혼합물을 건조 후 800 내지 1,000 °C에서 열처리하여 제1 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계;

(c) 상기 제1 압전 세라믹 분말에 CuO 분말을 첨가한 후에 습식 볼-밀링을 수행하고, 건조하여 제2 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 제2 압전 세라믹 분말을 압축 성형 후, 700 내지 950 °C에서 열처리하는 단계;를 포함하는 에너지 하

베스트용 세라믹 압전체의 제조방법:

[화학식 1]



청구항 17

제15항에 있어서,

상기 (c) 단계의 제1 압전 세라믹 분말에 첨가되는 CuO 분말은 0.5 내지 3 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 에너지 하베스트용 압전체의 제조방법.

청구항 18

(a) 하기 [화학식 1]의 조성이 되도록 PbO, ZrO₂, TiO₂, NiO 및 Nb₂O₅를 포함하는 원료 분말을 혼합한 후 습식 볼-밀링을 수행하여 혼합물을 형성하는 단계;

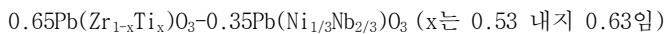
(b) 상기 혼합물을 건조 후 800 내지 1,000 °C에서 열처리하여 제1 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계;

(c) 상기 제1 압전 세라믹 분말에 CuO 분말을 첨가한 후에 습식 볼-밀링을 수행하고, 건조하여 제2 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계;

(d) 상기 제2 압전 세라믹 분말을 압축 성형한 압전체를 이용하여 1층 이상의 압전층을 제조한 후, 상기 압전층의 상면, 하면 또는 내부에 전극층을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 압전층과 전극층을 700 내지 950 °C에서 동시에 열처리하는 단계;를 포함하는 압전 에너지 하베스터의 제조방법:

[화학식 1]



청구항 19

제18항에 있어서,

상기 (c) 단계의 제1 압전 세라믹 분말에 첨가되는 CuO 분말은 0.5 내지 3 mol%의 함량인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스터의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 전극층은 은, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하여 형성된 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스터의 제조방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 전극층은 은, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속과 팔라듐의 합금이고,

상기 합금 내 팔라듐의 함량은 1 내지 10%인 것을 특징으로 하는 압전 에너지 하베스터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 기계적 에너지를 이용하여 전기 에너지를 생성, 저장하는 압전 에너지 하베스터에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 압전 특성이 우수함과 동시에 낮은 유전율을 가지며, 저온 소결 공정으로 압전체 제조가 가능한 것을 특징으로 하는 신규 조성의 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물과 이를 이용한 압전체, 이의 제조방법 및 이

를 포함하는 압전 에너지 하베스터에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 압전 재료란 기계적인 에너지와 전기적인 에너지를 상호 교환해주는 스마트 물질이다. 전기적인 에너지를 기계적인 에너지로 바꿔주는 성질은 카메라, 초음파 생성기, 스피커, 트랜스듀서 등 여러 가지 분야에 사용되고 있으며, 또한, 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 바꾸어주는 특성은 센서, 에너지 하베스터 등에 사용되고 있다.
- [0003] 에너지 하베스팅이란 버려지는 에너지를 인간에게 유용한 전기 에너지로 변환시켜 필요할 때 다시 사용할 수 있게 해주는 기술이며, 최근 석유 에너지의 고갈, 에너지 가격 상승 등으로 인해 크게 각광받고 있다. 에너지를 변환시키는 방법에 따라 태양, 풍력, 조력 등 여러 에너지원들을 전기 에너지로 변환시킬 수 있다.
- [0004] 특히, 압전 에너지 하베스팅은 기계적인 에너지를 전기적인 에너지로 변환시키는 압전체를 이용하는 것으로서, 다른 에너지원에 비해서 진동 등의 기계 에너지원은 날씨와 환경의 영향을 거의 받지 않으며 인간의 생활 범위가 가까이에 얼마든지 설치할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 작은 에너지 변환 효율로 인하여 에너지 밀도가 높은 재료가 요구되고 있으며 이로 인해 제창된 이론적인 압전 재료의 에너지 밀도 u 는 다음과 같다.
- [0005] $u = 1/2(d_{33} \times g_{33})(F/A)^2$ 식(1)
- [0006] 상기 식(1)에서 d_{33} 와 g_{33} 는 압전 상수이며, g_{33} 는 다시 d_{33} 를 유전율로 나눈 값으로 표현된다. F 는 가해진 힘, A 는 압전체의 면적이므로 따라서 에너지 밀도를 증가시키기 위한 압전 재료의 조건은 높은 d_{33} 와 낮은 유전율이라고 단순화시킬 수 있다. 높은 d_{33} 와 낮은 유전율을 가지는 재료를 얻기 위해 일반적으로 Rhombohedral, Tetragonal, PseudoCubic을 가지는 PZT와 relaxor의 고용체에서 구조를 변화시키며 특성 변화를 관찰하여 그 중 압전 하베스팅에 적합한 조성을 찾는 방법이 연구되고 있다.
- [0007] 또한, 더욱 높은 압전 특성을 이용하고 본래 절연 물질인 압전체의 특성 때문에 제한적인 전류값으로 인해 낮아지는 전력량을 증가시키기 위해 압전체를 적층형 구조로 쌓아 압전 에너지 하베스터로 인해 얻어지는 전력을 증가시키는 방법도 연구되고 있다.
- [0008] 이러한 적층형 에너지 하베스터의 경우는 테이프-캐스팅 및 프린팅(Tape-casting and printing)의 동시 소결 방법이 있다. 테이프-캐스팅 및 프린팅 방법은 PZT와 폴리머를 혼합한후 얇게 테이프로 뽑은 후 그 위에 Pd 등의 전극 물질을 프린팅 한 후 여러 층을 접착하고 폴리머를 태워 날린 후 동시 소결하는 공정이다. 이 경우에는 테이프-캐스팅된 세라믹-폴리머 복합체를 얇게 테이프처럼 매우 얇은 층을 만들 수 있는 장점이 있지만, 공정이 복잡하고 또한 프린트 공정이 어렵기 때문에 제조단가가 비싼 단점을 갖고 있다.
- [0009] 한편, HTCC(High Temperature Co-firing Ceramic) 공정을 적용하여 높은 온도(약 1200 °C 이상 정도의 온도)에서 소결할 때는 높은 온도에서 견딜 수 있고 전도성이 좋은 금속으로는 Pt, Pd 등의 희귀 종류의 금속밖에 없기 때문에 일반적으로 가격이 고가인 희귀금속(주로 Pt, Pd 등)이 전극 소재로 사용될 수밖에 없는 단점이 있다.
- [0010] 따라서, 상기 공정에서 소결 온도를 낮출 수 있다면, 은, 구리 또는 알루미늄 등 가격이 비교적 낮은 금속을 전극으로 사용할 수 있어 공정에서의 가격을 상당히 낮출 수 있을 것이므로 이러한 저온 소결 공정에서도 우수한 압전 특성을 보이는 압전체의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명은 높은 압전 상수(d_{33})와 낮은 유전율을 가지면서 제조공정상 저온 소결로 압전체 제조가 가능한 신규한 조성의 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물과 이를 이용한 압전체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 압전층에 상기 신규한 조성의 에너지 하베스터용 세라믹 압전체를 포함하고, 전극 소재로 고가의 희귀 금속을 이용하지 않는 압전 에너지 하베스터 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 갖는 압전 세라믹 분말과 CuO 분말을 포함하여, 우수한 압전 특성과 낮은 유전율을 가짐과 동시에 저온 소성 공정으로 압전체 제조가 가능한 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물을 제공한다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (x 는 0.53 내지 0.63임)
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 CuO 분말은 0.5 내지 3.0 mol%의 함량일 수 있으며, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 mol%의 함량일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 x 는 0.54 내지 0.57일 수 있고, 바람직하게는 0.55일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 [화학식 1]은 바람직하게 $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 갖는 압전 세라믹 분말과 CuO 분말을 포함하는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 포함하는 1층 이상의 압전층 및 상기 압전층의 상면, 하면 또는 내부에 형성되는 전극층을 포함하는 압전 에너지 하베스터를 제공한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전극층은 은, 구리 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속으로 형성된 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 하기 (a) 내지 (c) 단계를 포함하는 압전 에너지 하베스트용 세라믹 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0022] (a) 하기 [화학식 1]의 조성이 되도록 PbO, ZrO₂, TiO₂, NiO 및 Nb₂O₅를 포함하는 원료 분말을 혼합한 후 습식 볼-밀링을 수행하여 혼합물을 형성하는 단계,
- [0023] (b) 상기 혼합물을 건조 후 800 내지 1,000 °C에서 열처리하여 제1 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계,
- [0024] (c) 상기 제1 압전 세라믹 분말에 CuO 분말을 첨가한 후에 습식 볼-밀링을 수행하고, 건조하여 제2 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제2 압전 세라믹 분말의 조성물을 제조한 후에, 하기 (d) 단계를 더 수행하여 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0026] (d) 제2 압전 세라믹 분말을 압축 성형 후, 700 내지 950 °C에서 열처리하여 압전체를 형성하는 단계.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제2 압전 세라믹 분말의 조성물을 이용하여 하기 (d) 내지 (e) 단계를 더 수행하여 압전 에너지 하베스터를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0028] (d) 상기 제2 압전 세라믹 분말을 압축 성형한 압전체를 이용하여 1층 이상의 압전층을 제조한 후, 상기 압전층의 상면, 하면 또는 내부에 전극층을 형성하는 단계,
- [0029] (e) 상기 압전층과 전극층을 700 내지 950 °C에서 동시에 열처리하는 단계.
- 발명의 효과**
- [0030] 본 발명에 따른 특정 조성을 갖는 PZT-PNN 세라믹 분말 조성물을 이용하면 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 저온 소성 공정으로 제조가 가능하고, 이를 이용하여 압전 에너지 하베스터 제조시 저가의 전극 소재를 활용할 수 있는 장점이 있어 에너지 하베스터의 제조 단가를 크게 낮출 수 있다. 또한, 저온 소성 공정이 적용이 가능함에도 불구하고 우수한 압전특성을 갖는 에너지 하베스트용 세라믹 압전체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 에너지 하베스터를 개략적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 압전체의 압전 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 CuO 분말의 첨가에 따른 저온 소성으로 제작된 압전체의 압전 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0033] 본 발명은 에너지 하베스팅을 위한 고성능 세라믹 조성물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가지는 압전 세라믹 분말과 CuO 분말을 포함하고, 높은 $d_{33} \times g_{33}$ 값을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (x 는 0.53 내지 0.63임)
- [0036] 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물에 포함된 압전 세라믹 분말은 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT)에 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN)이 첨가된 것으로, 즉, PZT에 PNN을 소량 첨가하여 PZT의 압전 특성을 향상시킨 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]의 압전 세라믹 분말에서, 상기 x 는 0.54 내지 0.57인 것이 바람직하다.
- [0038] 이는 에너지 하베스팅을 위해서는 높은 에너지 밀도, 즉, 높은 $d_{33} \times g_{33}$ 값이 요구되어, x 가 0.58일 때 압전 특성과 함께 유전 특성이 최대이다. 그러나, $d_{33} \times g_{33}$ 값은 $g_{33}=d_{33}/\text{유전율}$ 로 표현되므로 높은 압전 상수와 함께 낮은 유전율도 필요한 바, 이 조건은 MPB 구조보다 Ti 비율이 감소한 PseudoCubic 구조가 보다 적합하다. 따라서, x 가 0.55일 때 $16,500 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 의 높은 $d_{33} \times g_{33}$ 값을 얻을 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명에 따른 에너지 하베스터용 세라믹 조성물은 상기 [화학식 1]로 표시되는 세라믹 분말에 CuO를 첨가제로 더 포함하며, 상기 첨가제의 함량은 0.5 내지 3.0 mol%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1.0 내지 2.0 mol%로 포함될 수 있다. 상기 첨가제를 포함하면, 압전 에너지 하베스터용 세라믹 압전체를 저온 소결 공정으로 제조할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0041] (a) 하기 [화학식 1]의 조성이 되도록 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 를 포함하는 원료 분말을 혼합한 후 습식 불-밀링을 수행하여 혼합물을 형성하는 단계,
- [0042] (b) 상기 혼합물을 건조 후 800 내지 1,000 °C에서 열처리하여 제1 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계,
- [0043] (c) 상기 제1 압전 세라믹 분말에 CuO 분말을 첨가한 후에 습식 불-밀링을 수행하고, 건조하여 제2 압전 세라믹 분말을 형성하는 단계.
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (x 는 0.53 내지 0.63임)
- [0046] 먼저, [화학식 1]로 표시되는 PZT-PNN 압전 세라믹 분말은 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO 및 Nb_2O_5 의 원료 파우더를 준비하여 혼합한 후, 하소(Calcination)하는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0047] 상기 원료 파우더는 하소 후 PZT-PNN 압전 세라믹 분말이 $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (x 는 0.53 내지 0.63) 조성을 갖도록 혼합한다. 상기 원료 파우더가 혼합된 후 고온에서 하소되면 안정한 ABO_3 구조의 페로프스

카이트 분말인 PZT-PNN이 제조된다. 또한, 상기 하소 과정은 800 내지 1000 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 2 내지 5 시간 동안 진행될 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물은 CuO가 소결을 도와주는 첨가제로 더 포함될 수 있다. 즉, 상기 CuO 파우더가 0.5 내지 3 mol%로 압전 세라믹 분말인 PZT-PNN에 더 첨가될 수 있고, 볼 밀링 공정 등의 과정에 의하여 압전 세라믹 분말인 PZT-PNN과 혼합된다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제2 압전 세라믹 분말의 조성물을 제조한 후에, 하기 (d) 단계를 더 수행하여 에너지 하베스터용 세라믹 압전체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0050] (d) 이를 압축 성형 후, 700 내지 950 °C에서 열처리하여 압전체를 형성하는 단계.

[0051] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제2 압전 세라믹 분말의 조성물을 이용하여 하기 (d) 내지 (e) 단계를 더 수행하여 압전 에너지 하베스터를 제조하는 방법을 제공한다.

[0052] (d) 상기 제2 압전 세라믹 분말을 압축 성형한 압전체를 이용하여 1층 이상의 압전층을 제조한 후, 상기 압전층의 상면, 하면 또는 내부에 전극층을 형성하는 단계,

[0053] (e) 상기 압전층과 전극층을 700 내지 950 °C에서 동시에 열처리하는 단계.

[0054] 적층형 압전체를 구현하기 위해서는 통상적으로 전극과 압전 재료가 여러 층으로 구성되어야 한다. 이때 소성 전에 전극과 압전체를 교대로 배치한 후, 소성 공정에서 전극과 압전 재료가 동시에 소성되어야 한다. 동시 소성을 위해서는 전극이 상변화를 하는 녹는점이 압전 재료의 소성온도보다 높아야 한다. 기존의 적층형 압전 에너지 하베스터에 사용된 압전 재료는 주로 PZT를 포함한 재료이며, 소성 온도는 1100 내지 1250 °C로 대부분 전극의 녹는점보다 높은 편이다. 따라서, 적층된 PZT 압전층 사이에는 상기 소성 온도에서 녹지 않고 기존 특성을 유지할 수 있는 전극 재료가 필요하였다.

[0055] 따라서, 전극의 녹는점을 높이기 위해서 고가의 전극 재료인 Pd를 많이 함유한 전극재료가 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 Pd의 사용량이 증가할수록 압전 에너지 하베스터의 가격이 증가된다. 따라서, PZT계 재료에 새로운 첨가물을 첨가하여 소성 온도는 낮추면서도 압전 특성은 동등 수준 이상으로 유지하려는 연구가 계속되어 왔다. 압전 재료의 소성 온도가 첨가물에 의해 낮아지게 되면 전극 물질에 값이 비싼 Pd 함량을 줄여 제조 단가를 많이 낮출 수 있다.

[0056] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 에너지 하베스터용 세라믹 압전체는 950 °C이하의 저온 소결로 제조가 가능하며, 이는 Pd 함량이 낮아 녹는점이 낮은 저온 전극 물질을 사용할 수 있도록 해준다.

[0057] 또한, 본 발명은 상기 에너지 하베스터용 세라믹 압전체를 포함하는 압전 에너지 하베스터에 관한 것이다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 에너지 하베스터를 개략적으로 나타내는 단면도이다.

[0059] 하기 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 압전 에너지 하베스터는 압전층(10) 및 상기 압전층의 상면 및 하면, 또는 내부에 형성된 전극층(20)을 포함한다. 상기 압전층(10)은 1층 이상의 여러 층으로 구성될 수 있으며, 상기 에너지 하베스터용 세라믹 압전체를 포함한다.

[0060] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물은 저온 소성으로 압전체 형성이 가능하므로, 상기 전극층(20)은 Pd 뿐만 아니라, Pd 함량이 낮아 저온에서 상변화를 할 수 있는 전극 물질을 사용할 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명에 따르면 저온 전극 재료를 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 은, 구리 또는 알루미늄 등의 금속을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 은으로 전극 층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 저온 전극 재료와 Pd의 합금을 사용할 수 있으며, 상기 합금에서 Pd의 함량은 10% 이하일 수 있다.

- [0062] 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터는 상술한 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물을 이용하여 압전층을 제조하고, 상기 압전층의 상면 및 하면 중 적어도 일면에 전극층을 형성하여 적층체를 마련한 후 저온에서 동시 소성하여 제조한다.
- [0063] 상기 동시 소성 온도는 950 ℃이하 일 수 있고, 바람직하게는 900 ℃이하 일 수 있다. 상기 동시 소성은 950 ℃ 이하에서 수행될 수 있어 저온 전극 재료를 사용 할 수 있으며, 후술하는 실시예에서 확인할 수 있는 바와 같이, 낮은 저온 전극 재료를 사용하더라도 전극층의 전도 특성 및 소결체의 압전 특성이 저하되지 않는다.
- [0064] 이하, 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명의 범위가 하기에 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] (1) PbO, ZrO₂, TiO₂, NiO, 및 Nb₂O₅ 원료 파우더를 하기 조성이 되도록 칭량하여 습식(에탄올 또는 증류수 이용)으로 볼-밀링(Ball-Milling) 공정을 12시간 수행하였다. 이때, ZrO₂ 및 TiO₂는 하기 [표 1]에 기재된 바와 같은 조성을 갖도록 칭량하였다.
- [0067] 이후 건조과정을 거쳐 도가니에 담아 하소(Calcination)열처리를 880 ℃에서 4시간 진행하여 0.65Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃-0.35Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃의 PZT-PNN 조성상을 합성하였다.
- [0068] 상기 PZT-PNN 압전 세라믹 분말에 CuO 파우더를 0.5 mol% 비율이 되도록 첨가하고, 혼합 공정으로 습식 볼-밀(Ball-milling) 공정을 24시간 진행하고, 드라잉하여 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물을 제조하였다.
- [0069] (2) 드라잉을 통해 얻어진 파우더(조성물)를 압축 성형 후 950 ℃에서 4시간 동안 소결 열처리하여 압전체를 제작하였으며, 완성된 압전체의 크기는 직경 12.5 mm, 두께 0.88 mm의 디스크 형태이다.
- [0070] (3) 또한, 상기 압축 성형된 압전체의 상면 및 하면에 전극을 도포한 후 950 ℃에서 4시간 동안 동시에 소결 열처리하였으며, 4 kV/mm 전압으로 폴링(Poling)을 하였다.
- [0071] 실시예 2 내지 5
- [0072] CuO 파우더 비율이 각각 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 mol%인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0073] 비교예 1
- [0074] CuO 파우더를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0075] 비교예 2 내지 10
- [0076] 조성을 하기 [표 2]와 같이 한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 또한, 압전체의 제조시에 CuO 파우더를 첨가하지 않은 조성물로 950 ℃ 소결온도에서 압전체의 제조시 압전체 형성이 이루어지 않음을 비교예 1에서 확인하여, 비교예 2 내지 10은 1200 ℃의 온도에서 소결하였다.
- [0077] 실험예 : 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 10의 압전 특성을 측정하여 하기 [표 1], [표 2] 및 도 2에 나타내었다.

[0078] (1) 특성 측정에 사용된 장비는 d_{33} 미터(Micro-Epsilon Channel Product DT-3300, Raleigh, NC)와 임피던스 분석기 (impedance analyzer, Agilent Technologies HP 4294A, Santa Clara, CA)를 사용하였다.

[0079] (2) 소성 후 아르키메데스의 원리를 이용하여 상대밀도를 측정한 결과 실시예 1은 85 % 이상, 실시예 2 내지 5는 모두 96% 이상으로, 모든 세라믹이 잘 소성되었다. 또한, 비교예 1을 제외한 비교예 2 내지 10 역시 모두 96 % 이상으로 세라믹이 잘 소성되었다.

[0080] (3) 먼저, 비교예 2 내지 10의 결과에서, d_{33} 와 유전율이 최대가 되는 Ti=0.57, 0.58 조성은 높은 d_{33} 와 함께 유전율 또한 최대를 보였으나, Ti=0.55인 지점에서 d_{33} 의 소폭 감소는 있었으나, 함께 유전율이 크게 감소하여 $d_{33} \times g_{33}$ 값이 $16,391 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 으로 가장 큰 값을 보여 조성상으로는 Ti=0.55인 경우가 에너지 하베스터에 가장 적합한 특성을 보였다.

[0081] (4) 이에 따라서 본 발명의 발명자들은 $x=0.55$ 인, 에너지 하베스팅에 가장 적합한 $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 조성을 본 발명의 실시예 조성물로 선택하였으며, 저온 소결 공정 적용을 위해서 CuO를 첨가하기로 하였다.

[0082] 결국, 본 발명에 따른 압전 세라믹 조성물은 다음과 같이 표시할 수 있다.

[0083] $0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + y \text{ mol\% CuO}$ ($0.5 < y < 3.0 \text{ mol\%}$)

표 1

구분	소결온도 (°C)	y (CuO)	x (Ti)	상대밀도 (%)	d_{33} (pC/N)	유전율	$d_{33} \times g_{33}$ ($10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$)
실시예 1	950	0.5	0.55	85.6	310	1191	9110
실시예 2		1.0		98	466	1616	15168
실시예 3		1.5		98.2	475	1607	15853
실시예 4		2.0		98.9	485	1749	15187
실시예 5		3.0		98.2	480	1779	14623

표 2

[0085]

구분	소결온도 (℃)	y (CuO)	x (Ti)	상대밀도 (%)	d ₃₃ (pC/N)	유전율	d ₃₃ ×g ₃₃ (10 ⁻¹⁵ m ² /N)
비교예 1	950	0	0.55	68	—	—	—
비교예 2	1200		0.53	99	300	1217	8346
비교예 3			0.54	98.3	380	1250	13100
비교예 4			0.55	97.9	460	1460	16391
비교예 5			0.56	97.6	570	2450	14600
비교예 6			0.57	95.8	600	3150	12900
비교예 7			0.58	97.4	600	3564	11410
비교예 8			0.60	96.1	530	3366	9425
비교예 9			0.61	96.3	510	3276	9395
비교예 10			0.63	98	410	2576	7370

[0086] 상기 [표 1], [표 2] 및 하기 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물은 950 °C, 종래보다 낮은 온도에서 소성한 결과임에도 불구하고 매우 우수한 압전 특성 및 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 1200 °C에서 소성한 결과와 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

[0087]

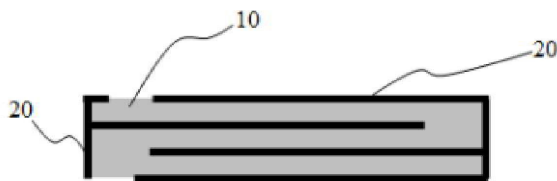
즉, 본 발명에 따른 압전 에너지 하베스터용 세라믹 조성물은 950 ℃ 이하의 저온에서 소성이 가능하며, CuO가 1.5 mol % 첨가되었을 때 압전상수값 475, $d_{33} \times g_{33}$ $15,853 \times 10^{-15}$ m²/N에 육박하는 우수한 특성의 압전 재료를 제조 가능함을 확인하였다.

[0088]

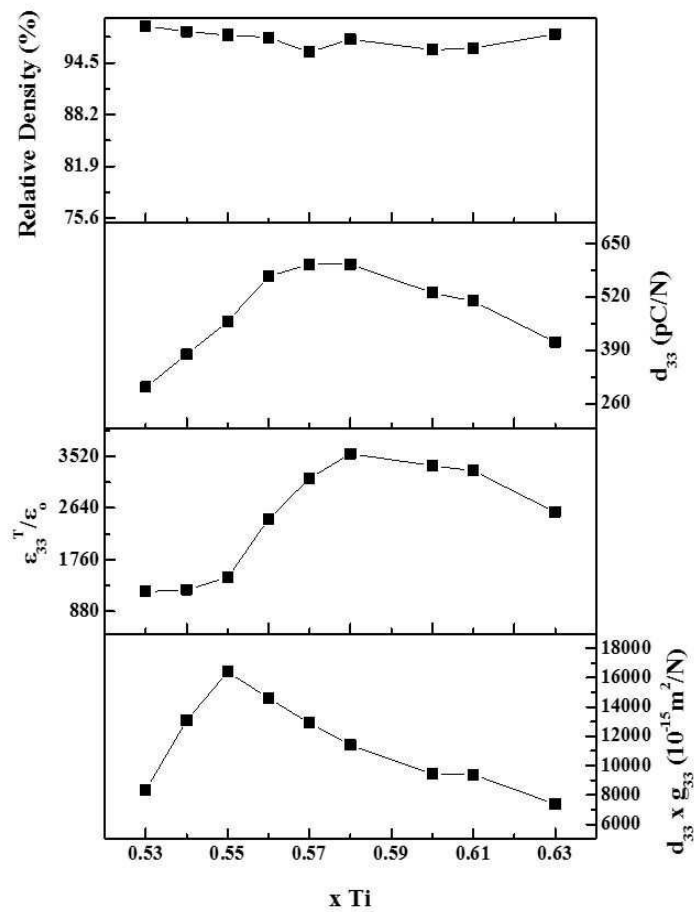
이런 낮은 소성온도가 가능한 압전 재료를 실제 압전 부품에 사용할 경우 내부 전극 재료로써 Pd 함량이 10 %이하 또는 Pd가 없는 100 % Ag만으로도 특성 구현이 가능하다.

도면

도면1



도면2



도면3

