

Tailoring Cu₂O filler contents in PDMS matrix for enhanced triboelectric energy harvesting

Jinyoung Lee and Sungwook Mhin[†]

Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea

(Received September 11, 2025)

(Revised September 15, 2025)

(Accepted September 16, 2025)

Abstract In this study, polydimethylsiloxane (PDMS)-Cu₂O composites were fabricated to enhance the triboelectric performance of triboelectric nanogenerators (TENGs), and the effects of synthesis conditions and filler content were systematically investigated. Cu₂O nanoparticles were synthesized through an alkaline precipitation followed by ascorbic acid reduction, and their crystallinity and microstructure were tailored by controlling the synthesis temperature. XRD and SEM analyses revealed that higher synthesis temperatures promoted more uniform particle size distribution. When incorporated into the PDMS matrix, the Cu₂O fillers significantly improved the output performance of the TENG devices. The pristine PDMS-based TENG exhibited a voltage of 119 V and a current density of 28.69 mA/m², whereas the composite with 7 wt% Cu₂O achieved 410 V and 44.76 mA/m², corresponding to approximately 3.4- and 1.6-fold enhancements, respectively. Dielectric measurements confirmed that the effective permittivity of the composites increased with Cu₂O loading, directly contributing to enhanced charge storage capability. Moreover, the well-dispersed Cu₂O particles generated micro-scale surface roughness, which enlarged the effective contact area, while interfacial charge trapping at the Cu₂O-PDMS boundary contributed to reduced charge recombination and improved output stability.

Key words Triboelectricity, Nanogenerator, Cu₂O, Filler, PDMS, Energy harvesting

마찰전기 에너지 하베스팅 성능 향상을 위한 PDMS/Cu₂O 복합체의 합성 공정 조건 및 함량 조절

이진영, 민성욱[†]

동국대학교 에너지신소재공학과, 서울, 04620

(2025년 9월 1일 접수)

(2025년 9월 15일 심사완료)

(2025년 9월 16일 게재확정)

요약 본 연구에서는 마찰 에너지 변환 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)의 출력 성능 향상을 위하여 Cu₂O 필러가 도입된 폴리디메틸실록산-Cu₂O 복합체를 제작하고, 합성 조건 및 함량 변화에 따른 구조적·전기적 특성을 체계적으로 분석하였다. Cu₂O는 알칼리 조건에서 전구체의 수산화 반응 및 아스코르빈산 환원 반응을 거쳐 합성되었으며, 합성 온도 변화에 따라 입자의 크기 및 입도 분포가 조절되었다. XRD 및 SEM 분석 결과, 합성 온도 증가와 함께 입도 분포가 균일해지는 경향이 확인되었으며, 이를 PDMS 매트릭스에 적용하여 복합체를 제조하였다. 출력 특성 평가 결과, 순수 PDMS 기반 소자는 평균 119 V의 전압과 28.69 mA/m²의 전류 밀도를 나타낸 반면, Cu₂O 7 wt% 첨가 시 전압은 410 V, 전류 밀도는 44.76 mA/m²로 각각 약 3.4배 및 1.6배 향상되었다. 유전을 측정 결과, Cu₂O 첨가에 따라 유효 유전율이 상승하였으며, 이는 전하 저장 능력 증대에 직접적으로 기여하였다.

[†]Corresponding author
E-mail: swmhin@dgu.ac.kr

1. 서 론

웨어러블 전자기기, 사물인터넷(IoT) 센서 등에서 구동 전력의 자립화가 요구됨에 따라 외부 환경으로부터 발생하는 기계적 에너지를 전기에너지로 변환하는 에너지 하베스팅 기술이 각광받고 있으며, 그 중 마찰 에너지 변환 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)는 단순한 구조, 저비용 공정, 다양한 소재 선택성 및 넓은 설계 자유도로 인해 응용 잠재력이 크다고 할 수 있다 [1,2]. TENG의 출력은 마찰대전 계면에서 생성·저장되는 전하의 양과 손실 메커니즘(재결합, 누설)에 의해 좌우되며, 이는 궁극적으로 마찰층 소재의 유전특성, 표면 형상(거칠기) 및 계면 공학 등에 의해 결정된다[3,4]. 유연 고분자인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)은 우수한 기계적 유연성, 높은 전기 절연성, 화학적 안정성, 성형 용이성으로 인해 TENG의 마찰층 재료로 가장 널리 사용되어 왔다. 그럼에도 불구하고 낮은 고유 유전율, 화학적 불활성, 그리고 낮은 표면 거칠기라는 본질적 한계 때문에, 계면에서 생성 가능한 전하밀도와 저장 용량이 제한되고 실제 접촉 면적도 충분히 확보되기 어렵다[5-7]. 더불어 계면 전하 트래핑(trapping) 부재로 인해 생성 전하의 유지 시간이 짧아 출력 안정성이 저하되며, 반복적인 접촉-분리 과정에서의 전하 누설-재결합이 누적되어 장기 내구성이 저감되는 문제가 보고되어 왔다[5-7]. 이러한 이유로 PDMS 기반 TENG의 출력 향상은 플라즈마 적용 표면텍처링, 불소계/극성기 기능화 등 다양한 공학적 전략에도 불구하고 구조적·물성적 상충 관계에 자주 부딪힌다[8,9]. 이러한 상충 관계를 해결하기 위해 고분자 매트릭스 내 무기 나노필러의 도입은 PDMS의 한계를 보완할 수 있는 합리적 접근으로 간주된다[5-7]. 무기 필러는 유전분극을 통해 복합체의 유전응답을 증대시키고, 입자-고분자 계면에서의 깊은/얕은 트랩 준위를 제공하여 전하 유지력을 향상시키며, 입자 삽입에 따른 표면 미세요철 형성으로 실효 접촉 면적을 확대할 수 있다는 장점을 가지고 있다[9,10]. 다만, 금속산화물의 높은 전도도 때문에 필러 함량이 임계(percolation) 이상이 되면 전도 경로가 생겨 전하 누설이 가속화될 수 있으므로, 결정성·결함밀도·함량·분산성의 정밀 제어가 필수적이다[5-7]. 본 연구에서는 PDMS의 상기 한계를 극복하기 위해 Cu_2O (cuprous oxide)를 선택하여 PDMS- Cu_2O 복합체 기반 TENG를 개발하였다. Cu_2O 는 상대적으로 높은 유전응답과 결정성/결함(산소 공공 등) 조절 용이성, 저온 화학합성을 기반으로 하는 입자 형태·크기의 제어 가능성으로 인해 계면 트랩 밀도와 분극 반응을 공학적으로 최적화하기에 적합하다. 특히 합성 및 결정 성장 조건에 따라 결정립 크기, 표면 결함 분포, 우세 노출면이 달라지며, 이는 PDMS와의 계면에서 형성되는

전하 트랩의 에너지 준위 분포와 밀도, 그리고 복합체의 유효 유전율에 직결된다. 이에 본 연구에서는 합성 온도를 달리한 Cu_2O 의 결정학적 특성과 미세구조를 관찰하고, 이를 PDMS- Cu_2O 복합체로 구현하여 전압과 전류 등 TENG 지표를 비교하여 결정성-결함-분산성-성능의 상관성을 도출하였다. 이를 통해 PDMS 단독의 구조적 한계를 넘어서는 무기 필러 공학 기반의 일반 설계 지침을 제안한다.

2. 실험 방법

Cu_2O 입자는 과포화법(supersaturation method)을 이용하여 합성하였다. 먼저, 전구체 용액(A 용액)은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1 g을 탈이온수 200 mL에 완전히 용해하여 준비하였다. 별도로 NaOH 0.4 g을 탈이온수 40 mL에 용해하여 B 용액을 제조하였다. 합성 반응은 500 rpm으로 교반되는 상태에서 A 용액에 B 용액을 천천히 점적하여 첨가함으로써 진행되었으며, 이 과정에서 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 침전이 형성되었다. 이어서, 환원제 역할을 하는 아스코르빈산을 탈이온수에 용해한 용액을 첨가하고 동일한 교반 조건에서 60분간 반응을 유지하였다. 반응 온도는 25°C, 50°C, 80°C로 달리 설정하여 입자의 결정성 및 크기 변화를 유도하였다. 합성된 입자는 원심분리(8,000 rpm, 15분)를 통해 회수하였으며, 탈이온수를 사용하여 분산 및 원심분리를 세 번 반복하여 잔류 전구체 및 부산물을 제거하였다. 최종적으로 세정된 침전은 80°C에서 건조하여 안정한 Cu_2O 분말을 획득하였다. 합성된 Cu_2O 분말은 X-ray Diffraction(XRD, Empyrean, Malvern panalytical)를 통해 결정구조를 관찰하였으며, Scanning Electron Microscopy(SEM, JSM-7610F PLUS, JEOL)을 통해 합성된 분말의 미세구조를 관찰하였다.

합성된 Cu_2O 분말은 PDMS와 혼합한 후 기계적으로 교반하여 균일한 슬러리를 제조하였다. 혼합 용액은 페트리 접시에 부어 성형하였으며, 160°C에서 1시간 동안 열경화 과정을 거쳐 필름을 제작하였다. 경화된 PDMS 필름은 2 cm × 2 cm의 균일한 크기로 절단한 뒤, 상·하부 전극 역할을 하는 알루미늄 박막에 부착하여 접촉-분리(contact-separation) 모드의 TENG 소자를 제작하였다. 알루미늄 전극은 양면 테이프를 이용하여 아크릴 기판 위에 고정하였으며, 기판의 네 모서리에는 스프링 장치를 위한 구멍을 뚫었다. 상·하부 알루미늄 전극에는 도전성 와이어를 각각 연결하여 전기적 신호를 수집할 수 있도록 하였고, 두 전극 사이의 간격은 2 mm로 유지하여 안정적인 접촉-분리 동작이 가능하도록 하였다.

제작된 TENG의 성능은 2 Hz의 구동 주파수와 50 N의 하중 조건에서 측정하였다. 전압, 전류 및 전하 이동

특성은 Preamplifier(model 6514, Keithley)와 오실로스코프(MDO3024, Tektronix)를 이용하여 분석하였다. 마찰대전층의 유전상수는 임피던스 분석기(IM 3570, Hioki)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 Cu₂O 합성 공정을 나타낸다. Cu₂O의

합성은 알칼리 조건에서 전구체의 수산화 반응과 이어지는 환원 과정을 통해 이루어진다. 먼저, 아세트산구리(Cu(CH₃COO)₂·H₂O) 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하면 구리 이온이 수산화이온과 반응하여 수산화구리(Cu(OH)₂) 침전을 형성한다. 이어서, 환원제 역할을 하는 아스코르빈산(C₆H₈O₆)이 (Cu(OH)₂)를 환원시키면서 구리(I) 산화물(Cu₂O)이 생성된다. 이 과정에서 아스코르빈산은 탈수소화되어 디하이드로아스코르빈산(C₆H₆O₆)으로 전환되며, 반응 부산물로 물이 형성된다. 이러한 반

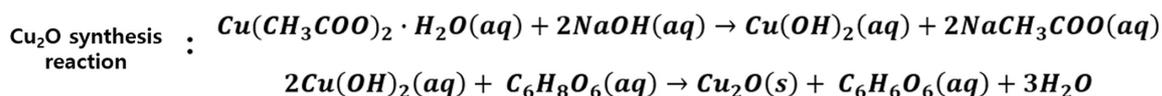
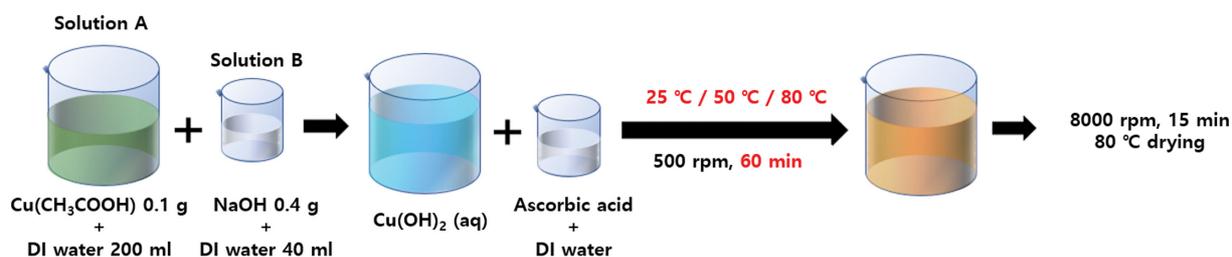


Fig. 1. Schematic illustration of the Cu₂O synthesis process.

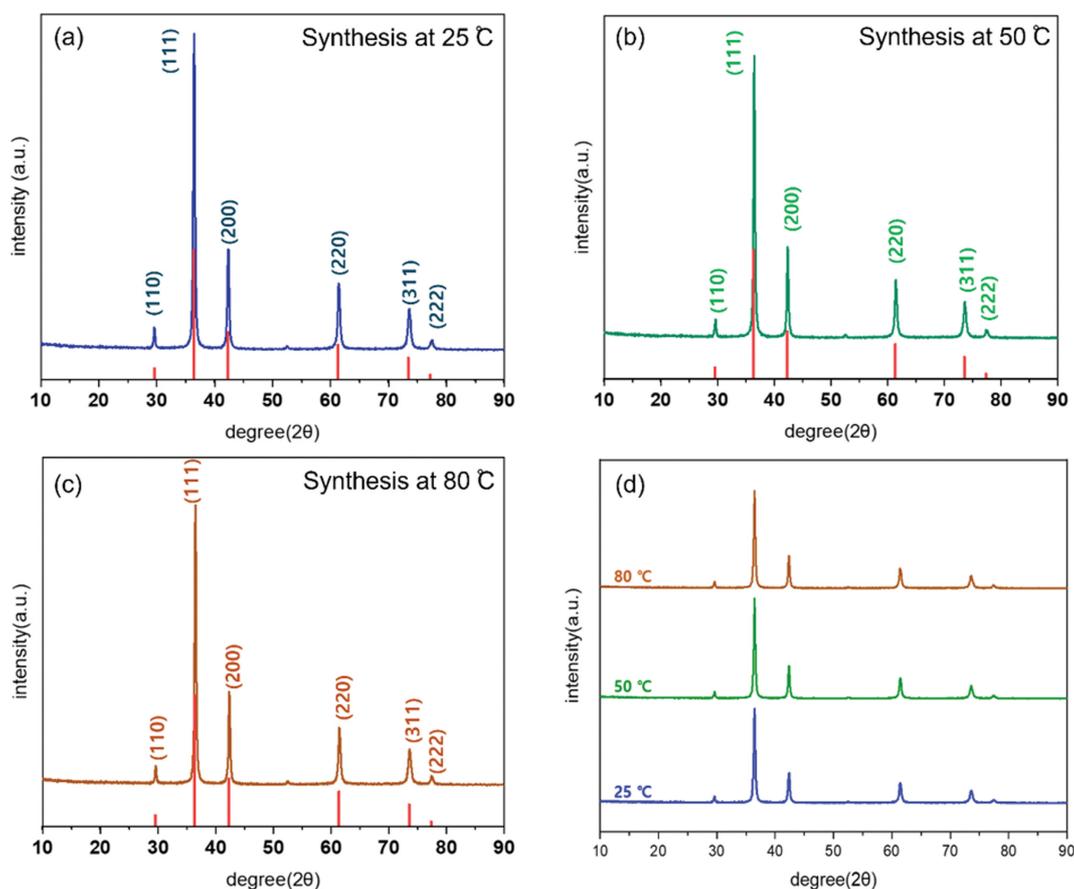


Fig. 2. XRD patterns of Cu₂O synthesized at different temperatures (25, 50, and 80°C).

응 경로를 통해, 구리(II) 전구체는 단계적으로 구리(I) 산화물로 전환되며, 안정한 Cu_2O 나노입자의 합성이 가능하다. 특히 아스코르빈산은 친환경적이며 온화한 환원제로서, 전자 전달 과정에서 과도한 환원이나 금속 구리의 직접 형성을 억제하여 균일한 Cu_2O 결정 성장을 유도하는 특징을 가진다[11]. 따라서 본 합성 메커니즘은 알칼리 매질에서의 수산화 반응 \rightarrow 아스코르빈산 환원 반응 \rightarrow Cu_2O 생성이라는 일련의 과정을 통해, 구조적 안정성과 크기 제어가 가능한 Cu_2O 나노입자를 얻을 수 있는 효율적인 합성 경로로 이해될 수 있다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 합성 온도에 따라 제조된 Cu_2O 입자의 결정 구조를 XRD로 분석하였다. 합성 온도와 무관하게 (110), (111), (200), (220), (311), (222) 면에서 뚜렷한 회절 피크가 확인되었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 SEM 분석을 통해 Cu_2O 입자의 합성 온도에 따른 미세구조를 관찰하였다. 25°C 에서 합성된 분말은 전형적인 정육면체 구조를 가지고 있었으며, 입자의 크기는 100~150 nm로 관찰되었다. 합성 온도가

50°C 로 증가하면 입자들이 비교적 균일한 입자 크기와 정육면체 형태를 나타냈으며, 이는 Cu_2O 의 전형적인 결정 성장 거동과 일치한다[12]. 80°C 에서 합성된 시료는 전형적인 정육면체 구조를 가지고 있었으나, 결정 크기의 감소가 관찰되었다. 결론적으로, 합성 온도와 무관하게 XRD 결과와 마찬가지로 정육면체의 미세구조를 가지고 있었으나, 합성 온도의 증가와 함께 결정립 크기의 감소를 확인할 수 있었다. 또한, 입도가 합성 온도의 증가와 함께 균일해지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 합성 온도가 입도 및 형상 균일도에 직접적인 영향을 미친다는 점을 보여주며, 이는 이후 PDMS 매트릭스 내 분산성과 계면 특성에도 중요한 변수로 작용한다. 합성 온도에 따른 Cu_2O 의 결정구조 및 미세구조 분석을 통해 작은 입자 크기를 통한 비표면적 증가 효과 및 균일 크기 분포를 가진 합성 공정 조건을 최적화하였고, 이 공정 조건에서 도출된 Cu_2O 분말을 PDMS의 필러로 적용하였다.

Figure 4는 PDMS- Cu_2O 복합체 기반 TENG의 출력

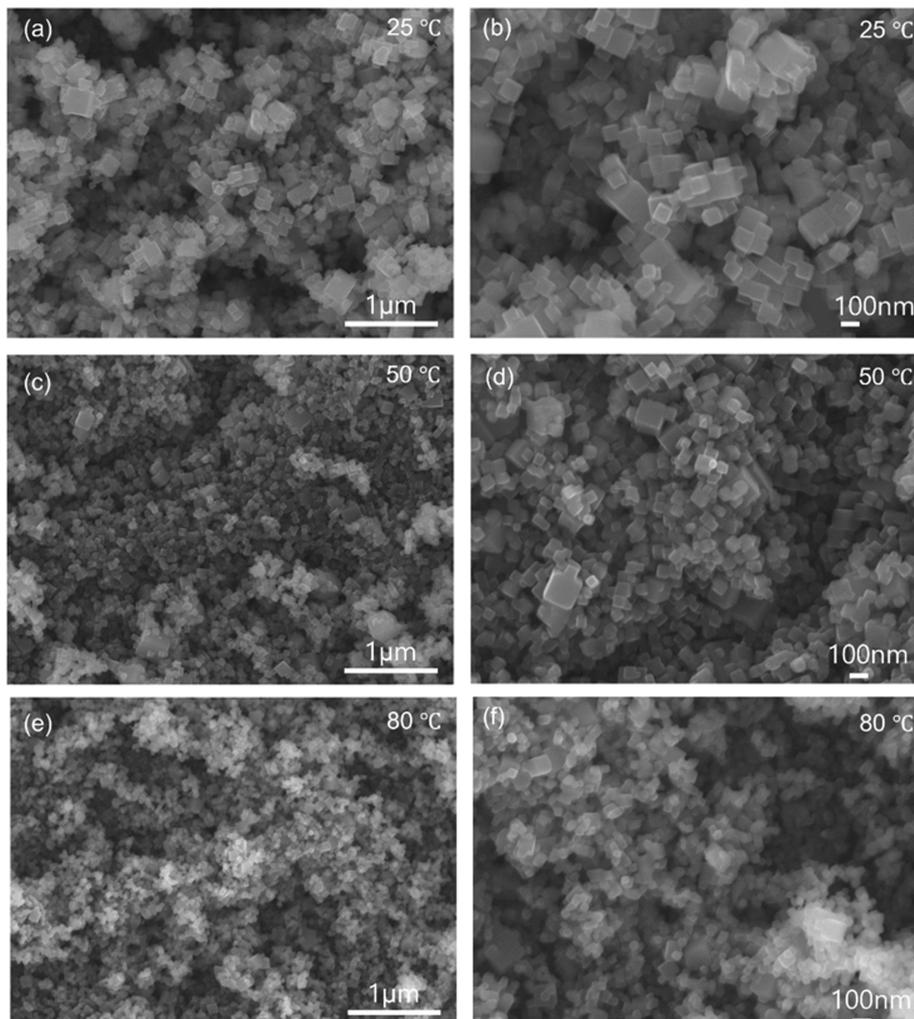


Fig. 3. SEM images of Cu_2O particles obtained at different synthesis temperatures: (a, b) 25°C , (c, d) 50°C , and (e, f) 80°C .

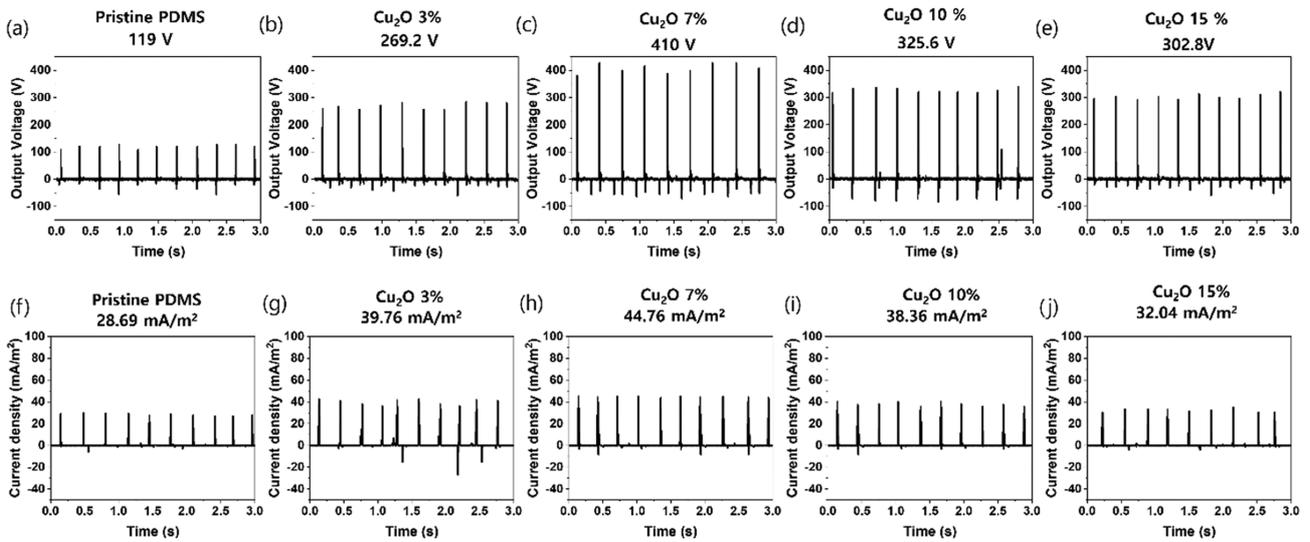


Fig. 4. Output performance of PDMS-Cu₂O composite-based TENG: (a-e) output voltage and (f-j) current density.

특성을 보여준다. 순수 PDMS 소자의 도출 전압은 평균 119 V, 전류 밀도는 28.69 mA/m²로 나타났으나, Cu₂O 필러가 도입됨에 따라 출력은 뚜렷한 향상을 보였다. 3% 첨가 시 전압은 269.2 V, 전류 밀도는 39.76 mA/m²로 증가하였으며, 특히 7% 첨가 조건에서는 전압이 410 V, 전류 밀도가 44.76 mA/m²까지 상승하여 각각 약 3.4배 및 1.6배의 향상을 나타냈다. 이는 Cu₂O가 PDMS 매트릭스 내에서 균일하게 분산되며, 전기적·구조적 보조 효과를 극대화한 결과로 해석된다. 반면, 필러 함량이 10%와 15%로 더 증가할 경우 도출 전압은 각각 325.6 V와 302.8 V, 전류 밀도는 38.36 mA/m²와 32.04 mA/m²로 감소하였다. 이는 필러 간 응집으로 인한 불균일 분산 및 전하 누설 경로의 형성으로 인해 오히려 성능이 저하된 것으로 볼 수 있다. 따라서 PDMS-Cu₂O 복합체의 최적 필러 함량은 7%이며, 이 조건에서 도출 전압과 전류 밀도 모두 최대값을 기록하였다.

Cu₂O 필러 함량 조절을 통한 TENG 성능 제어 메커니즘을 확인하기 위해 Cu₂O 함량에 따른 유전율 측정 및 분석을 진행하였다. Figure 5에서 확인할 수 있듯이, 순수 PDMS의 유전율은 약 2.1 수준으로 제한적이었으나, Cu₂O가 도입됨에 따라 복합체의 유효 유전율은 함량 증가에 비례하여 상승하였다. 특히 7 wt% 첨가 시 유전율은 약 3.1로 증가하였으며, 이는 전하 저장 용량의 증대와 직결되어 도출 전압 향상에 크게 기여한 것으로 판단된다. 더 높은 함량인 15 wt% 조건에서는 유전율이 4 이상으로 증가하였지만, 과도한 필러 첨가에 따른 응집과 전하 누설 경로의 형성으로 인해 실제 출력 특성은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 단순히 유전율의 절대적 크기보다는 필러 분산성과 계면 안정성이 출력 성능을 좌우하는 중요한 요소임을 시사한다.

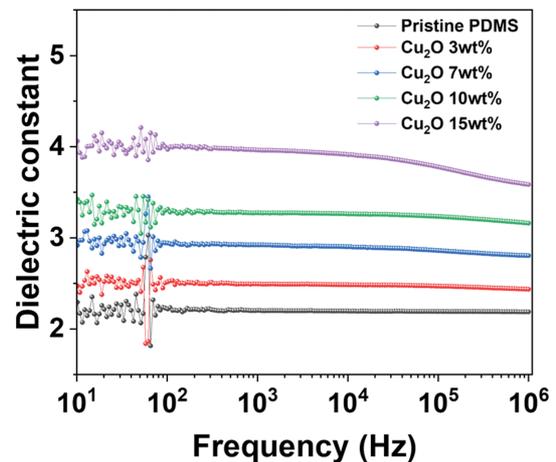


Fig. 5. Dielectric constants of PDMS-Cu₂O composites with varying Cu₂O filler contents.

앞서 살펴본 실험적 결과들을 바탕으로 해석하자면, Cu₂O 입자의 균일한 분산 및 상대적으로 작은 크기는 PDMS 표면에 미세요철 구조를 형성하여 상대 전극과의 실질적 접촉 면적을 확대하였고, 이로 인해 동일한 구동 조건에서도 더 많은 마찰대전 전하가 발생한 것으로 사료된다. 또한, Cu₂O와 PDMS 계면에서의 전자 준위 차이에 의해 형성되는 트랩 준위가 발생 전하의 포획·유지에 기여할 가능성이 있다. 이러한 계면 분극 현상은 Figure 5에서 나타난 고주파수 영역으로의 이동 시 유전율 감소 경향과도 일치하며, 이는 Maxwell-Wagner 분극에 따른 전하 보존 효과로 해석될 수 있다[5]. 결과적으로 이러한 효과는 전하 재결합 손실 억제 및 출력 안정성 향상에 기여했을 것으로 판단된다. 결론적으로 PDMS-Cu₂O 복합체 기반 TENG의 출력 특성은 필러의 함량과 분산

균일도에 크게 의존하며, 최적 조건인 7 wt%에서 도출 전압과 전류 밀도가 모두 극대화되었다. 이는 Cu_2O 필러의 결정학적·형태학적 제어가 단순한 첨가 효과를 넘어, 유전 응답 증대, 표면 거칠기 향상, 그리고 계면 트래핑 강화라는 복합적 메커니즘이 유기적으로 작용했음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu_2O 필러의 합성 조건 및 함량 조절을 통해 PDMS- Cu_2O 복합체 기반 TENG의 출력 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 합성 온도에 따라 Cu_2O 의 입자 크기 및 입도 분포가 변화하였으며, 그 결과 PDMS 매트릭스 내 분산성과 계면 특성에도 중요한 영향을 미쳤다. 특히 Cu_2O 7 wt% 첨가 조건에서 전압 410 V, 전류 밀도 44.76 mA/m^2 로 가장 우수한 출력 특성을 기록하였으며, 이는 순수 PDMS 대비 각각 약 3.4 배 및 1.6배 향상된 수치이다. 성능 향상은 유전율 증가에 따른 전하 저장 능력 증대, 표면 요철 형성에 의한 접촉 면적 확대, 계면 트래핑 효과에 의한 전하 재결합 억제 등 복합적 메커니즘에 의해 달성된 것으로 해석된다. 그러나 필러 함량이 과도하게 증가하면 입자 응집과 전하 누설 경로 형성으로 인해 성능이 저하되는 현상도 확인되었다. 따라서 최적 필러 함량과 합성 조건의 제어는 고성능 TENG 구현에 핵심적인 요소임을 알 수 있다. 본 연구는 PDMS 기반 TENG의 구조적 한계를 극복할 수 있는 무기 필러 설계 전략을 제시하였으며, 향후 웨어러블 전자기기 및 자가발전형 에너지 하베스팅 소자로의 응용 가능성을 뚜렷하게 보여준다.

References

- [1] D. Liu, Y. Gao, L. Zhou, J. Wang and Z. L. Wang, “Recent advances in high-performance triboelectric nanogenerators”, *Nano Res.* 16 (2023) 11698.
- [2] A.M. Nazar, Y. Narazaki, A. Rayegani and F.R. Sardo, “Recent progress of triboelectric nanogenerators as self-powered sensors in transportation engineering”, *Measurement* 203 (2022) 112010.
- [3] Y. Wang, Y. Yang and Z.L. Wang, “Triboelectric nanogenerators as flexible power sources”, *npj Flex. Electron.* 1 (2017) 10.
- [4] X. Pu, C. Zhang and Z.L. Wang, “Triboelectric nanogenerators as wearable power sources and self-powered sensors”, *Natl. Sci. Rev.* 10 (2023) nwac170.
- [5] K. Lee, J.H. Ryu, B. Kim, C.Y. Chung, O. Kwon, K. Jung, H.S. Han, S. Mhin and K.M. Kim, “Rational design of materials and multilayered structures in triboelectric nanogenerators to enhance energy-harvesting efficiency”, *Chem. Eng. J.* 520 (2025) 166062.
- [6] K. Lee, J.H. Ryu, H.S. Han, B. Kim, K. Jung, I.Y. Moon, O. Kwon, C.Y. Chung, S. Mhin and K.M. Kim, “Boosting triboelectric performance of PDMS-based nanogenerators through dual-filler embedded triboelectric layers”, *J. Alloys Compd.* 1010 (2025) 177114.
- [7] K. Lee, H.S. Han, J.H. Ryu, S. Kang, K. Jung, Y.-K. Kim, T. Song, S. Mhin and K.M. Kim, “Laser-driven formation of $\text{ZnSnO}_3/\text{CNT}$ heterostructure and its critical role in boosting performance of the triboelectric nanogenerator”, *Carbon* 212 (2023) 118120.
- [8] W.-G. Kim, D.-W. Kim, I.-W. Tcho, J.-K. Kim, M.-S. Kim and Y.-K. Choi, “Triboelectric nanogenerator: structure, mechanism, and applications”, *ACS Nano* 15 (2021) 258.
- [9] R. Guo, H. Luo, S. He, X. Xia, T. Hou, H. Wang, C. Chen, D. Zhang and Y. Zi, “Performance metrics of triboelectric nanogenerator toward record-high output energy density”, *Energy Environ. Sci.* 18 (2025) 4893.
- [10] Y. Wang, H. Du, H. Yang, Z. Xi, C. Zhao, Z. Qian, X. Chuai, X. Peng, H. Yu, Y. Zhang, X. Li, G. Hu, H. Wang and M. Xu, “A rolling-mode triboelectric nanogenerator with multi-tunnel grating electrodes and opposite-charge-enhancement for wave energy harvesting”, *Nat. Commun.* 15 (2024) 6834.
- [11] F. Davar, Z. Fereshteh and M. Salavati-Niasari, “Synthesis, characterization and stability of Cu_2O nanoparticles produced via supersaturation method considering operational parameters effect”, *J. Ind. Eng. Chem.* 22 (2015) 34.
- [12] D. Huo and W. Liu, “Controlled synthesis of Cu_2O nanorods in aqueous solution using gallic acid as both reductant and crystal growth modifier”, *Catal. Commun.* 170 (2022) 106494.