

압전 나노발전기: 에너지 수확 기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.2.17>

신동명, 황윤희

Piezoelectric Nanogenerators: Energy Harvesting Technology

Dong-Myeong Shin, Yoon-Hwae Hwang

Piezoelectric nanogenerators are energy harvesting device to convert a mechanical energy into an electric energy using nanostructured piezoelectric materials. This review summarizes works to date on piezoelectric nanogenerators, starting with a basic theory of piezoelectricity and working mechanism, and moving through the reports of numerous nanogenerators using nanorod arrays, flexible substrates and alternative materials. A sufficient power generated from nanogenerators suggests feasible applications for either power supplies or strain sensors of highly integrated nano devices. Further development of nanogenerators holds promise for the development of self-powered implantable and wearable electronics.

사물인터넷 시대와 에너지 수확

지난 수세기 동안 행성, 자연, 다양한 물체 및 인간은 수많은 정보들을 생산해오고 있지만, 현재까지는 단순히 청각 및 시각을 이용해 정보들을 수집하고 있다. 나노 과학기술의 발전은 현존하는 대부분의 정보들을 실시간으로 관측하고 인터넷 인프라구조를 이용해 서로 교환이 가

능하도록 하였으며, 이를 통해 이른바 ‘지구 신경망 시스템’을 형성시켰다. 이러한 시스템은 기존의 인류-인간 혹은 인류-기계 통신을 뛰어넘어, 인류의 개입이 없는 기계-기계 통신을 가능하게 만들고 있다. 이러한 개념은 1999년 영국의 사업가 Kevin Ashton에 의해 ‘사물인터넷 (internet of things, IoT)’이라는 용어로 처음 소개되었다 (그림 1) [1].

현재 사물인터넷은 신체 착용형 (wearable) 및 신체 이식형 (implantable) 장치들이 도입되면서 급격하게 성장하고 있다. 신체 착용형 및 신체 이식형 장치들은 센서, 운영체제, 논리회로 및 무선 통신 기능이 포함되어있는 초소형 컴퓨터로, 사물인터넷 네트워크 망에서 지능을 갖춘 ‘사물’의 역할을 한다. 통신기능을 갖춘 ‘사물’ 시장은 지난 수십 년 동안 급격한 성장해 왔으며, 2020년이 되면 전세계적으로 500억개의 사물들이 연결될 것으로 예상되고 있다 [2]. 하지만, 보안, 소비자 사생활, 정보의 관리 및 구동전력 관리 등의 극복해야 할 다양한 잠재적인 문제들이 존재한다. 특히, 수 십억 개의 전자기기를 동시에 작동시키려면 상당한 전원공급 및 유지 비용이 발생하므로, 현재의 전원공급 방법을 이용해서는 전자기기를 작동시키기 힘들다. 따라서, 미래의 전원기술은 자연환경의 작은 에너지를 이용해 전기에너지를 ‘수확 (harvesting)’ 할 수

<저자 약력>

- 신동명 박사는 2016년 부산대학교에서 나노소재 전공으로 공학박사학위를 받았으며, 부산대학교에서 박사후연구원으로 연구를 수행하고 있다. 나노바이오센서 및 나노제너레이터 분야에 다수의 논문 및 특허가 있으며, 교육부 장관 표창 (BK21플러스 사업 우수인력), 부산미래과학자상 및 부산대학술상 등 다수의 수상경력이 있다. (dmshin@pusan.ac.kr)
- 황윤희 교수는 1995년 University of Pittsburgh 물리학과에서 응집물질물리 전공으로 이학박사학위를 받았으며, 미국 CCNY-CUNY 대학 박사 후연구원을 거쳐 1997년 9월 부터 부산대학교 교수로 재직중이다. 한국물리학회지인 JKPS 편집간사, 편집위원을 역임하였으며 나노융합산업 조합 SC위원회 위원장, 나노연구협의회 e-Nanoschool 위원장, 운영위원 및 교육위원회 간사직을 수행하고 있다. 나노소재합성, 나노바이오센서 및 나노제너레이터 분야에 다수의 논문 및 특허가 있다. (yhwang@pusan.ac.kr)



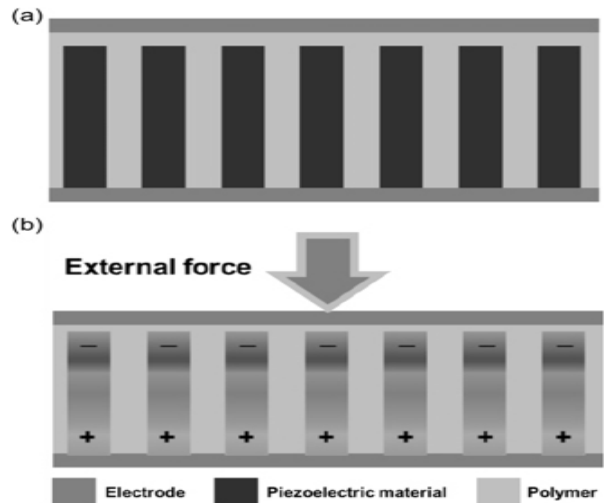
[Fig. 1] Concept of an internet of things (IoT). The internet of things is the network of intelligent things equipped with sensors, electronics, logic circuit and network connectivity from [3].

있어야 하며, 독립성, 지속가능성 및 유지보수의 용이성을 지닌 자가발전형 (self-powered) 소자로 발전할 것으로 기대된다.

기계적인 에너지는 재사용이 가능하고 ‘유비쿼터스 (ubiquitous)’한 에너지원으로, 나뭇잎의 떨림, 물의 흐름, 바람 및 인간의 움직임 등 다양한 형태로 일상생활에서 쉽게 접할 수 있다. 기계적인 에너지를 이용한 에너지 수확은 수력, 풍력 및 조력 발전 등의 대규모 설비를 요하는 플랜트사업 중심으로 이뤄지고 있다. 최근 들어, 전자기기가 휴대성이 높아지고 소형화됨에 따라 전자기기의 가동 전력이 낮아져 작은 에너지를 이용해서도 작동이 가능하게 되었다. 따라서, 일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 작은 에너지를 이용해 전기에너지를 수확할 수 있는 ‘나노에너지 (nanoenergy)’기술이 각광받고 있다 [4]. 지금부터 최근 들어 나노과학기술의 접목을 통해 비약적으로 성장하고 있는 작은 기계적 에너지에서 전기 에너지를 수확할 수 있는 압전 나노발전기 (piezoelectric nanogenerator)에 대한 소개와 이 분야의 최근 연구 동향에 대하여 살펴보고자 하겠다.

압전 나노발전기

압전효과는 외부의 힘에 의해 발생하는 변형에 의해 특정 재료 내에 전하가 축적되어 분극 현상을 나타내는 것으

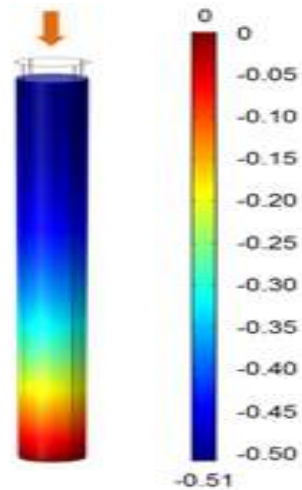


[Fig. 2] Schematic of piezoelectric nanogenerator. (a) before applying compressive force and (b) after applying compressive force from [3].

로 정의할 수 있으며, 아래와 같이 기술할 수 있다.

$$P = Zd + Ex$$

이때, P는 분극, Z는 응력, d는 압전 변형 상수, E는 전기장 및 χ 는 유전 감수율이다. 압전 변형 상수가 클수록 같은 힘을 가했을 때, 더 높은 분극이 발생시킬 수 있다. 압전효과는 석영 (quartz), PZT, 산화아연 (ZnO) 및 티탄산화 바륨 (BaTiO₃) 등의 무기물질과 polyvinylidene fluoride (PVDF), M13 박테리오파지, 뼈, 콜라겐, 펩타이드 등 유기물질에서 나타난다. 압전 나노발전기는 나노구조체인 압전물질을 이용해 기계적 에너지를 전기에너지로 변화시켜줄 수 있는 기기로, 2006년 미국 조지아텍 대학의 Zhong Lin Wang 교수에 의해 처음 소개되었다 [5]. 압전 나노발전기는 그림 2와 같이 압전물질과 두 전극으로 구성되어 있으며, 압전 나노발전기의 성능 및 강도 향상을 위해 압전물질은 유전물질인 고분자로 둘러 쌓여있다. 나노발전기에 응력을 가해주면 압전물질에 분극이 형성되고, 이로 인해 외부회로를 통해 전류가 흘러 전극/고분자와 고분자/압전물질의 경계면에 전하가 축적된다. 가해진 응력을 제거하면, 경계면에 축적된 전자들이 외부회로를 통해 되돌아가면서 반대방향으로 전류를 생성한다. 나노발전기는 주로 우르츠 (Wurtzite) 결정구조를

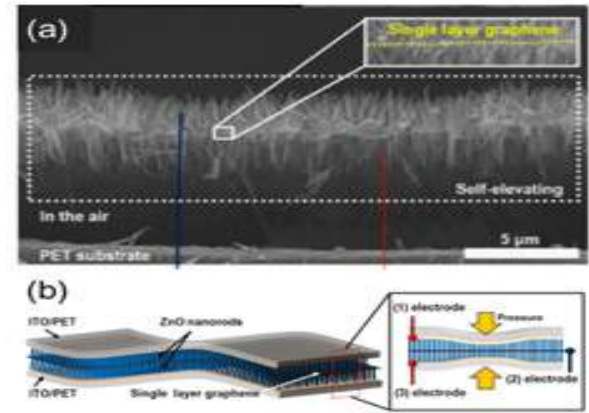


[Fig. 3] Distribution of piezopotential along a ZnO nanorod under axial strain calculated by finite element method. The growth direction of the nanorod is along the c-axis. $L=600\text{nm}$, $d=60\text{nm}$ from [6]. (Copyright 2016 Journal of Visualized Experiments)

지닌 산화아연 나노로드 (nanorod)를 압전물질로 사용한다. 산화아연 나노로드들은 저온 ($<100^\circ\text{C}$)에서 화학적 방법을 이용해 다양한 기판 위에서 쉽게 합성할 수 있으며, 대면적 제작에 용이하다. 또한, 나노구조에 의해 탄성, 강도 및 인성 등 다양한 물성이 향상되어 큰 변형에도 파괴되지 않고 잘 견딜 수 있다. 그림 3과 같이 길이 600nm 와 지름 60nm인 나노로드에 80nN의 수직응력을 가해주면 약 0.5 V의 전압차가 형성된다(그림3).

연구동향

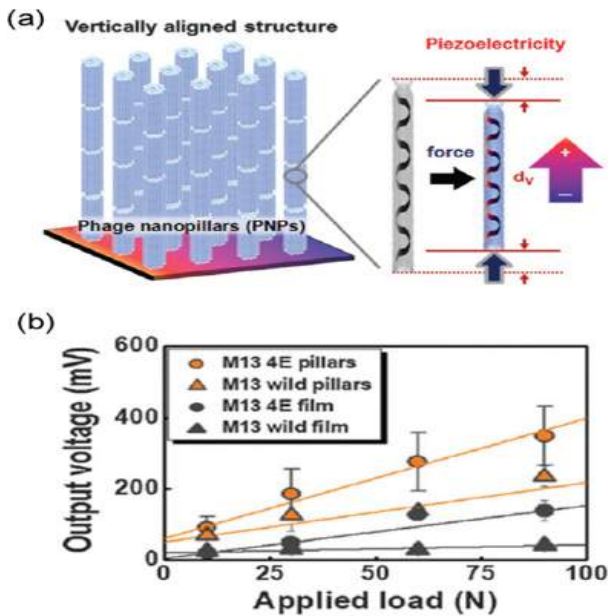
단일 나노로드의 변형을 통해 생성되는 전기에너지 양의 측정은 물질 내의 압전효과를 연구하는 때는 매우 귀중한 결과이다. 하지만, 그 양이 매우 미미하기 때문에, 실용적인 응용을 위해서는 나노로드의 배열(array)을 통해 전력을 향상시켜야 한다. 연구 초기에는 나노로드와 전극 사이에 고분자 층이 없이 두 물질 사이의 쇼트키 장벽(Schottky barrier)을 압력을 가하였을 때 전하가 축적될 수 있는 경계면으로 활용한 연구가 많이 진행되었다. 나노로드의 배열과 '지그재그 (zig-zag)' 구조의 전극을 형성시키고, 이에 초음파와 진동을 통해 기계적인 자극을 가하였다 [7]. 이때, 생성된 전압과 전류는 각각 1 mV



[Fig. 4] (a) SEM images of epitaxial double hetero-structures on graphene. (b) Schematic of the device in which epitaxial double heterostructures are installed from [11]. (Copyright 2015 Elsevier)

와 $\sim 0.5 \text{ nA}$ 였다. 나노발전기의 발전 전력은 고분자물질로 압전 나노로드의 주변을 채우면서 급격하게 증가하기 시작했다. 나노로드의 주변을 PMMA를 이용해 채우고 나노로드의 상부를 산소 플라즈마 처리를 통해 노출 시킨 나노발전기는 $80\sim 100 \text{ mV}$ 의 발전전압과 $4\sim 9\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 발전전류를 나타내었다 [8]. 또한, 나노로드의 주변을 PMMA를 채우고 나노로드의 상부에 $1\mu\text{m}$ 의 PMMA를 남겼을 때에는 발전전압과 발전전류가 비약적으로 증가해 37 V 와 $12 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 을 나타냈다 [9]. 이때 생성된 에너지는 축전기에 저장되어 LED를 밝혔고, 이를 통해 나노발전기의 잠재적인 응용 가능성을 제시하였다.

산화아연 나노로드들은 플라스틱기판과 같은 다양한 기판에서 제작이 가능한데, 이를 이용하면 압축응력뿐만 아니라 굽힘응력을 통해 전기에너지를 수확 가능하다. 유연성 기판 위의 산화아연 나노로드들은 2009년 성균관대 김상우 교수 연구팀에 의해 처음 소개되었다 [10]. 열수용액법을 이용해 산화아연 나노로드 배열을 ITO가 코팅된 polyethersulfone (PES) 기판에 성장시켰고, 상부전극으로는 Pd-Au 전극을 사용하였다. 이때 나노발전기는 0.9kgf 의 압축응력을 가하였을 때, 약 $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 발전전력을 나타냈다. 이후, 탄소나노튜브 및 그래핀 등의 다양한 기능성 전극물질을 이용해 나노발전기의 상부전극을 최적화 시키는 연구가 많이 진행되었다. 또한, 전극뿐만 아니라 나노발전기의 유연성을 증대시키기 위해 PET 및 Kapton 등과 같은 다양한 플라스틱 기판을 사용한 연



[Fig. 5] (a) Schematic of vertically aligned M13 bacteriophage nanopillars. (b) Characterization of the phage nanopillar-based nanogenerator. Comparison of the load-dependent output voltages of the phage nanopillar-based nanogenerator with those of the phage film-based nanogenerator from [12]. (Copyright 2015 Royal Society of Chemistry)

구도 활발히 진행 중이다.

열수용액법을 이용하면 합성조건에 따라 쉽게 다양한 산화아연 나노구조체를 형성할 수 있다. 따라서, 수직 정렬된 나노로드뿐만 아니라 다양한 나노구조체를 이용한 나노발전기에 대한 연구가 많이 진행되었다. 그림 4와 같이 긴 시간동안의 열수용액법을 이용해 산화아연 나노로드/그래핀/산화아연 나노로드 구조체를 제작하고 이를 압전 나노발전기에 응용하였을 때, 같은 면적의 산화아연 나노로드 구조체보다 2배 향상된 발전전력을 수확할 수 있었다 [11]. 또한, 나노벽 (nanowall), 나노꽃 (nanoflower) 및 나노반구 (nanohemisphere) 등의 다양한 나노구조체를 이용해 발전 전압을 향상시킬 수 있었다.

압전 나노발전기는 산화아연 나노구조체 뿐만 아니라 PZT, BaTiO₃, PVDF, ZnSnO₃ 및 PMN-PT 등의 다양한 압전물질을 이용해서 제작되었다. 특히, 신체 이식형 나노발전기 개발을 위해 인체친화적인 신소재물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. M13 박테리오파지는 길이 880nm와 너비 6nm를 가진 나노로드 모양의 바이러

스로 축방향과 수직방향으로 압전효과를 나타내는 것으로 최근에 보고되었다 [12,13]. 그림 5와 같이 축방향으로 정렬된 M13 박테리오파지는 표면 단백질에 내장된 분극이 정렬되어 수직방향으로 정렬된 파지보다 약 4배 높은 발전전압을 나타냈다. M13 박테리오파지의 표면은 유전자 변형을 통해 쉽게 변형이 가능해 발전전압은 더욱 향상될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

결론

이상에서, 최근 들어 나노과학기술의 접목으로 주목 받고 있는 압전 나노발전기의 동작 원리에 대한 간략한 소개와 최근 연구에 대하여 살펴보았다. 나노발전기는 착용형 및 신체 이식형 전자소자에 적용이 가능한 미래 지향적인 기술이다. 하지만 아직까지 나노발전기는 기초 연구 수준에서 LED 혹은 소형시계를 동작시킬 수 있는 전력을 생산하는 등 선행 연구를 통하여 가능성만 입증된 상태이다. 다양한 신소재 압전 나노구조체를 활용하면 압전 나노발전기 연구 분야에서 급속한 발전이 예측된다. 저비용, 고효율의 나노발전기를 성공적으로 개발하게 된다면, 기술의 원천성 확보 및 세계 시장 점유에 매우 유리한 입지를 점할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] <https://www.theguardian.com/media-network/2015/mar/31/the-internet-of-things-is-revolutionising-our-lives-but-standards-are-a-must>, Retrieved on Jul. 7th, 2016.
- [2] <http://www.i-scoop.eu/internet-of-things/>, Retrieved on Jul. 7th, 2016.
- [3] D.M. Shin, Ph.D. Thesis, Pusan National University, Feb. 2016.
- [4] Z.L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang and C. Pan, *Materials Today* 15 (2012) 532-543.
- [5] Z.L. Wang, J. Song, *Science* 312 (2006) 242.
- [6] D.-M. Shin, S.H. Kang, S. Kim, W. Seung, E.L. Tsege, S.-W. Kim, H.K. Kim, S.W. Hong and Y.-H. Hwang, *J. Vis. Exp.* 107 (2016) e53491.
- [7] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science* 316 (2007) 102.
- [8] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, Z.L. Wang, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 366.
- [9] G. Zhu, A.C. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Z.L. Wang, *Nano Lett.* 12 (2012) 3086.
- [10] C. Liu, Y. Wu, S. Fan, *Adv. Mater.* 17, 1652 (2005). M.-Y. Choi, D. Choi, M.-J. Jin, I. Kim, S.-H.S.-W. Kim, J.-Y. Choi, S.Y. Lee, J.M. Kim, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2185.
- [11] D.-M. Shin, E. L. Tsege, S. H. Kang, W. Seung, S.-W. Kim, H. K. Kim, S. W. Hong, Y.-H. Hwang, *Nano Energy* 12, 268 (2015).
- [12] D.-M. Shin, H. J. Han, W.-G. Kim, E. Kim, C. Kim, S. W. Hong, H. K. Kim, J.-W. Oh, Y.-H. Hwang, *Energy Environ. Sci.* 8, 3198 (2015).
- [13] B. Y. Lee, J. Zhang, C. Zueger, W.-J. Chung, S. Y. Yoo, E. Wang, J. Meyer, R. Ramesh, S.-W. Lee, *Nat. Nanotechnol.* 7, 351 (2012).