

압전나노소재 기반의 플렉서블 에너지 하베스팅 소자 연구동향

박귀일*

경남과학기술대학교 에너지공학과

Recent Progress in Flexible Energy Harvesting Devices based on Piezoelectric Nanomaterials

Kwi-II Park*

*Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH),
33 Dongjin-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, 52725, Republic of Korea*

(Received March 27, 2018; Revised April 2, 2018; Accepted April 11, 2018)

Abstract Recent developments in the field of energy harvesting technology that convert ambient energy resources into electricity enable the use of self-powered energy systems in wearable and portable electronic devices without the need for additional external power sources. In particular, piezoelectric-effect-based flexible energy harvesters have drawn much attention because they can guarantee power generation from ubiquitous mechanical and vibrational movements. In response to demand for sustainable, permanent, and remote use of real-life personal electronics, many research groups have investigated flexible piezoelectric energy harvesters (f-PEHs) that employ nanoscaled piezoelectric materials such as nanowires, nanoparticles, nanofibers, and nanotubes. In those attempts, they have proven the feasibility of energy harvesting from tiny periodic mechanical deformations and energy utilization of f-PEH in commercial electronic devices. This review paper provides a brief overview of f-PEH devices based on piezoelectric nanomaterials and summarizes the development history, output performance, and applications.

Keywords: Energy harvesting, Piezoelectric, Nanogenerator, Flexible electronics, Self-powered system

1. 서 론

최근 개인 전자기기의 휴대성이 강조됨에 따라 웨어러블(Wearable) 디바이스 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 데이터 표시, 교환, 처리 및 저장 등의 기능을 수행하는 전자부품들인 전자회로, 프로세서, 메모리 등을 경량화, 소형화 및 플렉서블화하는 연구가 주를 이루고 있다[1-8]. 이러한 전자기기를 구동하기 위한 플렉서블(Flexible) 에너지 소자에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 특히 외부 전력을 통한 충전과정없이 자연적으로 발생하는 에너지를 수확/변환하여 전력을 공급하는 에너지 하베스팅 소자(Energy harvesting device)에 대한 연구가 각광을 받고 있다[9-12].

이 중에서도 압전효과[기계적 응력에 따라 결정구조 내에서나 도메인 상에서 분극(Polarization)을 일으켜 비대칭적인 전하분포로 인해서 전위 차이를 발생시키는 현상]을 바탕으로 제안된 압전기반의 에너지 생성소자(Piezoelectric energy harvester)는 바람 및 태양 등과 같은 외부 신재생에너지원(Outdoor renewable energy resource)이 제공되지 않는 상황에서도 미세한 움직임에 의해 발생하는 진동, 굽힘 및 하중 등의 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환할 수 있는 차세대 에너지 생성소자로 주목받고 있다(그림 1) [13-17].

일반적으로 압전특성을 나타내는 물질에는 Polyvinylidene fluoride(PVDF)와 Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)]와 같은 폴리머[18-25], 우르자이트(Wurtzite)

*Corresponding Author: Kwi-II Park, TEL: +82-55-751-3884, FAX: +82-55-751-3889, E-mail: kipark@gntech.ac.kr

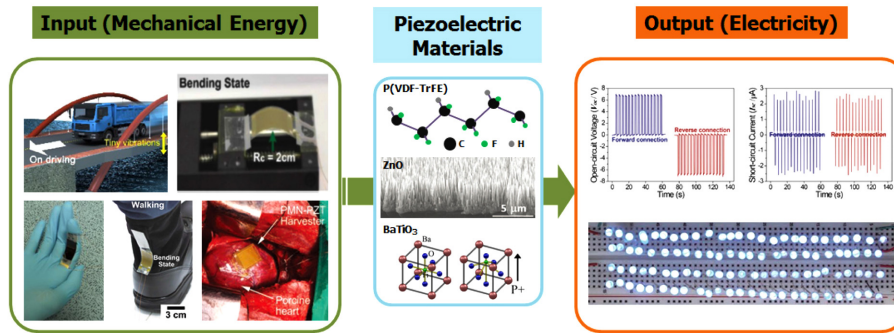


Fig. 1. Piezoelectric energy harvesting technology that converts into electricity from mechanical energy resources (Reproduced with permission from ref. [26, 34, 36, 52, 56-58]. Springer Nature, Wiley-VCH, American Chemical Society and Elsevier).

결정구조의 ZnO[26-31], 그리고 페로브스카이트(Perovskite) 결정구조를 가지는 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 및 BaTiO_3 등의 세라믹 물질들[32-36]이 대표적이며, 기술적 한계(페로브스카이트 구조의 세라믹 나노구조체 합성이 어렵다는 점, 세라믹 소재는 고온 결정화 과정이 필요하고 잘 깨지는 특성으로 인해 플라스틱 기판으로의 구현이 불가능하다는 점)으로 인해, ZnO 나노소재[나노선(Nanowire), 나노섬유(Nanofiber) 및 나노선 어레이(Nanowire array)]와 압전폴리머를 플라스틱 기판에 구현하여 개발된 플렉서블 압전 에너지 생성소자인 나노발전소자(Nanogenerator)에 대한 연구가 2006년을 시작으로 2012년까지 주를 이루어왔다. 2012년 이후에는 나노발전기의 발전성능 향상을 위해 높

은 압전상수를 가지는 페로브스카이트 결정구조의 압전세라믹소재를 이용한 연구가 BaTiO_3 나노입자[34]를 사용하여 시작되었으며, $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ [37, 38], $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ - $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BCTZ) [39] 및 $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) [40] 나노입자를 적용한 연구가 뒤를 이었다. 최근에는 압전 나노선[41, 42], 나노튜브(Nanotube)[43-45] 및 어레이[46]를 이용한 나노발전소자에 대한 연구도 보고되고 있다.

본 논문에서는 압전나노소재를 적용한 플렉서블 에너지 하베스팅 소자를 소개하고 발전성능 및 응용분야에 대해 기술하였다. 먼저, ZnO 압전나노선을 이용한 에너지 하베스팅 소자들에 대해 기술하였으며, 물질 본래의 유연한 특성을 가진 압전폴리머 소재를 적용한 발전소자에 대해 기

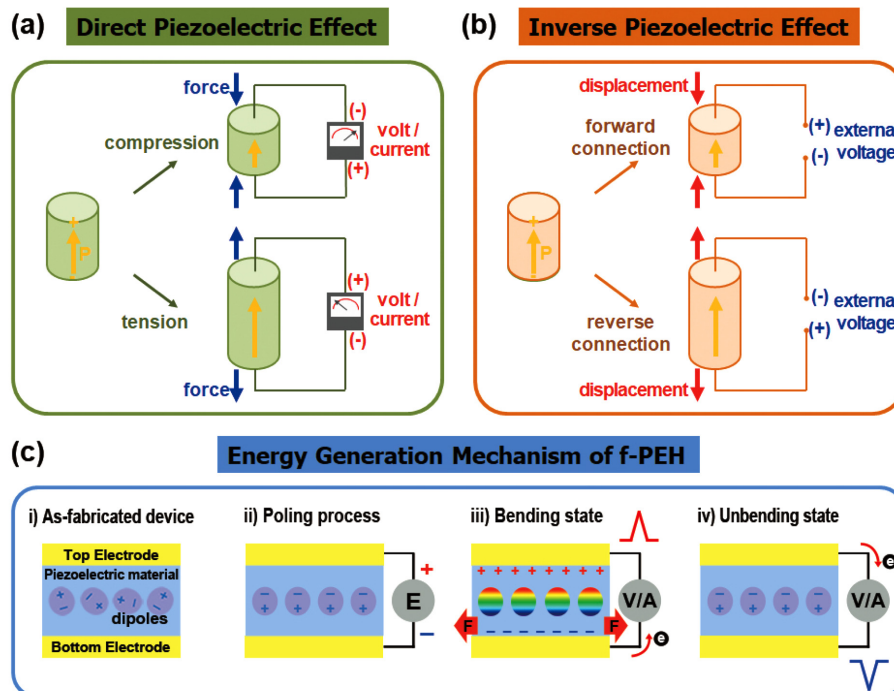


Fig. 2. The direct (a) and inverse (b) piezoelectric effect in a cylindrical piezoelectric material. (c) Energy generation mechanism of a piezoelectric energy harvesting device (Reproduced with permission from ref. [39] published by the Royal Society of Chemistry).

술하였다. 또한, ZnO 및 압전폴리머에 비해 높은 압전특성을 가지는 페로브스카이트 결정구조의 압전세라믹 나노소재(나노입자, 나노선 및 나노튜브)를 이용한 발전소자 개발사례에 대해 기술하였다. 마지막으로 압전나노소재 기반의 발전소자들을 이용하여 응용분야로의 적용사례에 대해 설명하였다.

2. 압전나노소재 기반의 플렉서블 에너지 하베스팅 소자

2.1. 플렉서블 에너지 하베스팅 소자의 에너지 생성 원리

그림 2에 압전효과(Direct piezoelectric effect)와 역압전효과(Inverse piezoelectric effect)를 설명하기 위한 그림을 나타내었다. 압전소재에 외부 힘이 인가되어 기계적 변형(인장 및 압축)이 발생하면 압전소재 내부에 존재하는 양/음이온의 상대적 위치 변화로 인해 전위(Electric potential)가 상·하부 전극에 각각 생성되고 순간적인 표면 전하밀도(Surface charge density) 변화에 따라 외부회로를 통해 전자들이 이동하여 전기가 생성된다(그림 2(a)). 반대로, 외부전압을 압전소재의 상·하부에 인가하여 전위차(Electric potential difference)를 형성할 경우, 소재 내의 이온들의 변위(Displacement)로 인해 전기 극성에 따라 수축 또는 팽창하게 된다(그림 2(b))[47].

플렉서블 압전발전소자가 전기 에너지를 만들어내는 원

리는 그림 2(c)에 나타내었다. 압전소자는 발전성을 극대화하기 위해 압전소재 내부에 존재하는 도메인[Domain: 동일한 방향성을 가지는 쌍극자(Dipole)들로 구성된 영역]을 동일한 방향으로 배열하기 위한 과정인 폴링(Poling)을 실시한다. 플렉서블 압전발전소자가 휘어지면 압전소재는 인장 응력에 의한 기계적 변형으로 압전포텐셜이 형성되고 전극 내의 자유전자는 외부 회로를 통해 흘러 결과적으로 피크(Peak)형태의 전기 신호가 측정된다. 인가했던 응력이 제거되면 상부 전극에 축적된 전자들이 처음 위치인 하부전극으로 이동하게 되며, 반대 극성의 전기 신호가 측정된다. 압전소자가 굽혀지고 펴지는 과정을 반복하게 되면 양의 전기신호와 음의 신호가 반복적으로 생성된다[34, 39].

2.2. ZnO 나노선 기반의 플렉서블 압전발전소자

압전기반의 플렉서블 에너지 하베스팅 소자는 미국 조지아 공대(Georgia Institute of Technology)의 한 연구팀에서 최초로 제안되었으며, 압전소재로 ZnO 나노선을 사용하였다. 화학기상 증착법을 통해 기판에 수직 성장된 ZnO 나노선들이 AFM(Atomic force microscope) 팁(Tip)에 의해 구부러질 때마다 전압 및 전류가 생성되는 것을 발견한 뒤(그림 3(a))[26], 플라스틱 기판에 단일 ZnO 나노선을 전사하여 플렉서블 압전 에너지 하베스팅 소자인 나노발전소자를 개발하였다(그림 3(b))[27]. 연구팀은 생체역학

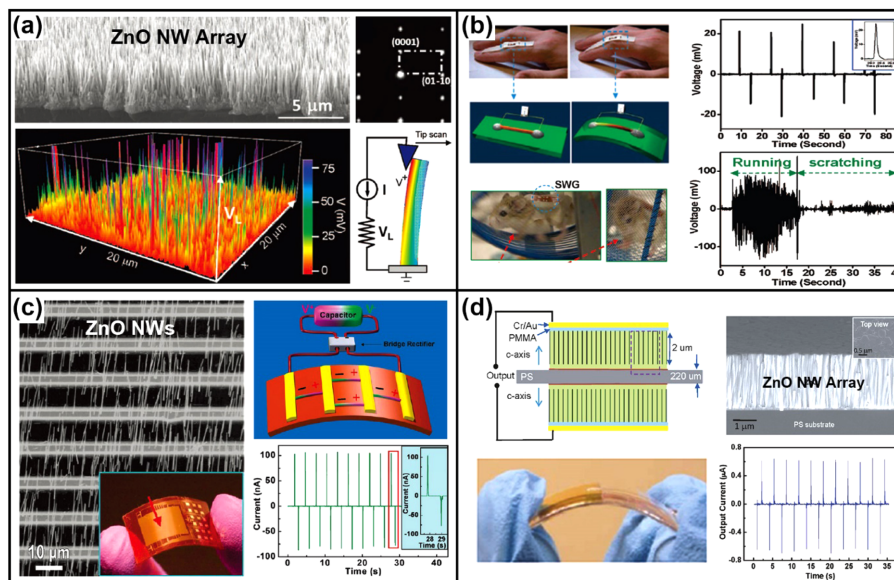


Fig. 3. (a) Vertically grown ZnO nanowires array. Schematic diagram and the collected electric signals when a ZnO single nanowire was deformed by an AFM tip (Reproduced with permission from ref. [26]. Copyright (2009) American Chemical Society). (b) Nanogenerator based on a ZnO single nanowire (Reproduced with permission from ref. [27]. Copyright (2009) American Chemical Society). (c) Horizontally aligned ZnO nanowires based flexible energy harvester (Reproduced with permission from ref. [30]. Copyright (2010) American Chemical Society). (d) Nanogenerator made of the densely packed ZnO nanowires array which were vertically grown onto a flexible substrate (Reproduced with permission from ref. [31]. Copyright (2011) American Chemical Society).

적 에너지(Biomechanical)로부터 전기에너지를 수확하는 실험도 수행하여, 손가락, 햄스터의 등, 살아 있는 쥐의 횡경막과 심장에 각각 부착하여 에너지 발전이 가능함을 확인하였다[27-28].

2010년에는 ZnO 나노선들을 다양한 구조와 형태로 연결하여 전자기기를 구동할 수 있을 만큼의 높은 전압과 전류(약 3 V의 전압 및 100 nA의 전류)를 생성하는 나노발전소자를 개발하여 LED(Light emitted diode)와 LCD(Liquid crystal display)를 작동하는데 성공하였다(그림 3(c))[30]. 이어진 연구에서는 ZnO 나노선 어레이를 2 μm 길이로 매우 치밀하게 성장시켜 마치 박막과 비슷한 상태로 플라스틱 기판 양면에 구현하였다(그림 3(d)). 제작된 소자는 약 10 V의 전압, 약 0.6 μA 의 전류, 약 10 mW/cm^2 의 출력전력을 달성하였다[31].

2.3. 압전폴리머 나노구조체를 적용한 플렉서블 압전발전소자

물질 본래의 고유한 플렉서블한 특성을 가진 압전폴리머를 이용한 나노발전소자에 대한 연구에서는 PVDF와 P(VDF-TrFE)를 사용하였다. 그림 4(a)는 전기방사법(Electrospinning)을 이용하여 압전폴리머인 PVDF를 나노섬유(nanofiber) 형태로 기판에 구현하여 나노발전소자를 개발한 결과를 보여주고 있다[18]. 압전효율을 향상시키기 위해 나노섬유를 뽑아내면서, 기계적으로 인장시키고 전기적인 폴링공정을 실시하였다. 단일 PVDF 나노섬유에서

생성된 전압 및 전류는 박막형태로 구현되었을 때보다 높은 값인 약 30 mV와 4 nA가 측정되었다. 또한, 전기방사법을 이용하여 약 100 nm의 직경을 가지는 PVDF 나노섬유들을 다양한 기판에 분사한 뒤, 외부 음파로부터 에너지를 생성할 수 있는 소자를 개발한 결과도 보고 되었다[48]. 두께 및 탄성계수 값의 차이가 있는 플렉서블 기판(PET, PEN 및 종이)를 이용해 압전발전소자를 제작하고 생성 전압을 평가하여 기판에 따른 발전성능을 비교 및 분석한 결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 그림 4(c)는 PVDF 압전폴리머를 다공성 나노구조체 형태로 구현하여 음파에 의한 에너지 수확 가능성을 확인한 결과로 박막형태의 소자에 비해 발전성능이 5배 향상됨을 확인하고 그 결과를 보고하였다[19]. 그림 4(d)는 양극 산화 알루미늄(Anodic aluminum oxide, AAO) 템플릿을 통해 수직 배열된 P(VDF-TrFE) 나노선 어레이 기반의 압전발전소자를 보여주고 있으며, 제작된 에너지 생성소자는 반복적인 수직 하중에 의해 약 3 V의 전압과 5.5 nA의 전류를 생성하였다[49].

2.4. 압전세라믹 나노소재를 적용한 플렉서블 압전발전소자

2.4.1. 나노입자를 적용한 소자 개발 사례

압전나노입자와 탄소나노소재를 폴리머 물질인 Polydimethylsiloxane(PDMS)에 섞어 제작된 압전 나노복합물질(Piezoelectric nanocomposite)을 이용하여 개발된 나노복합물질 기반의 플렉서블 압전발전소자[34]가 2012

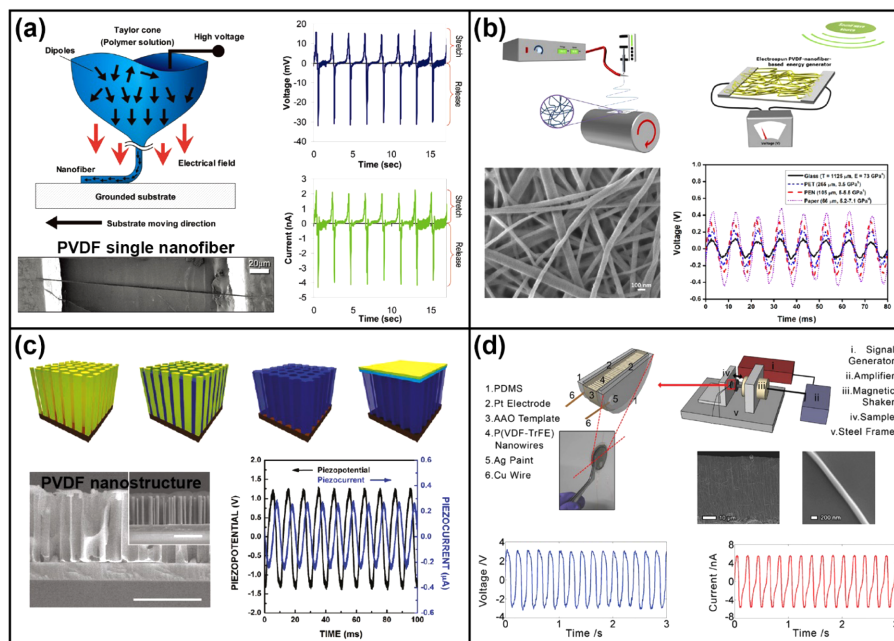


Fig. 4. Piezoelectric energy harvester based on a PVDF single nanofiber (a), the electrospun PVDF nanofibers (b) and the vertically aligned PVDF nanostructures (c) (Reproduced with permission from ref. [18, 19, 48]. Copyright (2010, 2011, 2014) American Chemical Society). (d) Template-assisted grown P(VDF-TrFE) nanowires-based nanogenerator (Reproduced with permission from ref. [49]. Wiley-VCH).

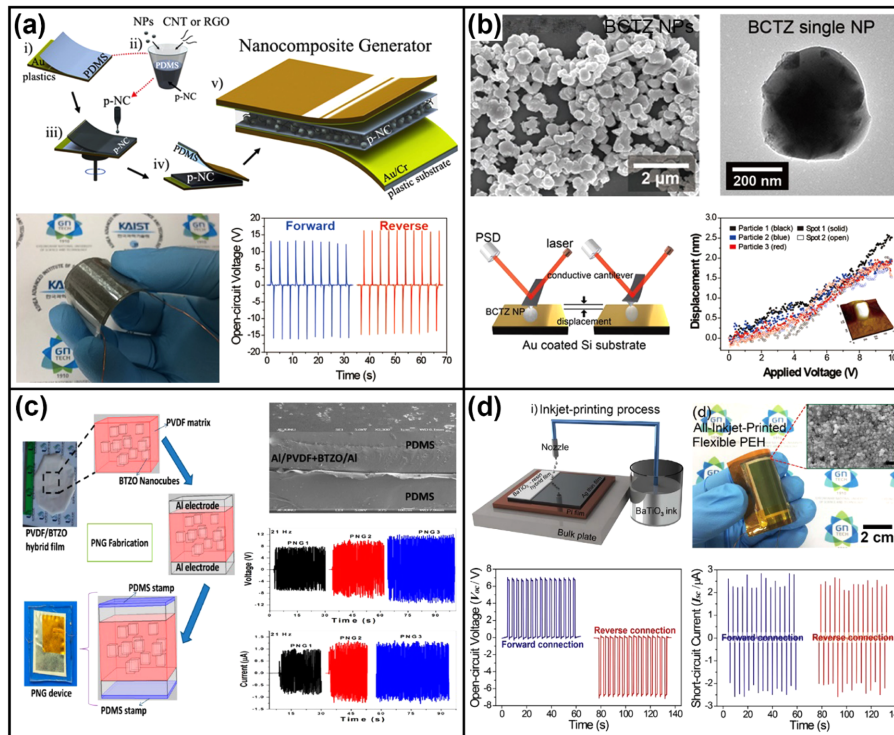


Fig. 5. (a) Piezoelectric nanocomposite-based flexible energy harvester made of BCTZ nanoparticles and CNTs (Reproduced with permission from ref. [34, 39]. Wiley-VCH and Royal Society of Chemistry). (b) Schematic diagram and measurement results of the PFM analysis of a BCTZ single nanoparticle (Reproduced with permission from ref. [39] published by the Royal Society of Chemistry). (c) Piezoelectric hybrid film-based flexible energy harvester by employing the BZT nanocubes and the PVDF piezo-polymer (Reproduced with permission from ref. [50]. Copyright (2015) American Chemical Society). (d) All-inkjet-printed flexible piezoelectric generator based on BaTiO₃ nanoparticles (Reproduced with permission from ref. [52]. Elsevier).

년에 제안된 이후로 이와 유사한 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되었다. 그림 5(a)는 고상 합성법을 통해 합성된 비납계 고효율 압전소재인 BCTZ 나노입자 기반의 플렉서블 압전발전소자를 개발한 결과를 나타낸 것이다[39]. 나노복합체 기반의 소자제작기술은 압전 나노복합물질을 단순 저비용의 스핀코팅 공정만을 이용해 소자 제작이 가능하며 대면적으로도 소자제작이 가능한 기술로, 기존에 2012년 이전에 보고된 나노발전소자 제작기술의 단점을 극복한 기술로 주목을 받고 있다. BCTZ 나노입자 기반의 에너지 소자는 기존에 보고된 나노복합체 기반의 플렉서블 압전발전소자들보다 높은 발전성능(약 15 V의 전압과 약 0.8 mA의 전류)을 보였으며, 제작된 소자를 이용해 상용 전자기기를 구동함은 물론, 운동센서로의 적용가능성을 확인하였다. 이 연구에서는 압전소재인 BCTZ 나노입자의 재료분석 외에도 단일 압전나노입자의 압전특성을 평가하였다(그림 5(b))[39]. PFM(Piezoresponse Force Microscope) 분석기법을 통해 BCTZ 단일 나노입자에 외부전압을 인가하고 동시에 생성되는 압전변위(Piezoresponse displacement)를 측정하여 약 220 pm/V의 압전 전하상수(Piezoelectric charge constant)값을 가짐을 확인하였다. 무기

(Inorganic) 압전소재와 유기(Organic) 압전폴리머를 복합화한 나노섬유 기반의 플렉서블 압전발전소자도 보고되고 있으며, 그림 5(c)는 BZT 압전나노입자를 압전폴리머인 PVDF에 분산시켜 개발한 소자와 측정결과를 보여주고 있다[50]. 용융염 합성법(Molten salt method)을 통해 합성된 BZT 나노큐브(Nanocube)를 다양한 중량비(Weight percent)로 PVDF에 분산시켜 하이브리드 압전복합체를 제조하고 상/하부 전극을 형성하여 소자를 제작하였다. 약 11 N의 외부 하중에 의해 약 11.9 V의 전압과 1.35 mA의 전류가 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 연소합성법(Combustion synthesis method)를 통해 제조된(Na_{0.5}, K_{0.5})NbO₃ (NKN) 압전입자를 P(VDF-TrFE)에 분산시킨 뒤, 전기방사하여 제작된 유기-무기 압전나노섬유를 소자에 적용한 사례도 보고되었다[51]. 전극이 형성된 플라스틱 기판에 압전나노섬유를 수평 배열하여 제작된 압전발전소자는 반복적인 굽힘에 약 1.0 V의 전압과 약 80 nA의 전류를 생성하였다. 그림 5(d)는 간단한 잉크젯 프린팅 공정(Inkjet-printing process)만을 이용해 개발된 플렉서블 압전발전소자와 발전성능을 나타낸 것이다[52]. 150 nm 크기의 BaTiO₃ 압전나노입자가 분산된 잉크(ink)와 유기물

을 플라스틱 기판에 차례로 도포하여 대면적 형태의 유기-무기 하이브리드 압전후막을 제조하고, 상·하부 전극과 보호막을 구현한 뒤, 플렉서블 압전발전소자를 개발하였다. 제작된 소자는 반복적인 굽힘에 의해 약 7 V의 전압과 약 2.5 μA 의 전류를 생성하였으며, 외부저항을 이용해 도출된 출력전력은 약 0.42 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 였다. 본 연구에서는 기존에 보고된 플렉서블 압전발전소자 제작기술들이 상용화 되는데 한계로 지적되었던 고온공정 및 전사공정 없이 잉크젯 프린팅 공정만으로 경량의 고효율 소자를 제작하였으며, 나노발전소자 기술을 상용화하는데 가장 적합한 기술로 평가받고 있다. 또한, 잉크젯 프린팅 기술은 원하는 형태로 특정 영역에 코팅이 가능하므로, 나노발전소자 분야뿐만 아니라 플렉서블 반도체, 배터리 및 센서 등의 분야로 적용이 가능한 기술로 알려져 있다.

2.4.2. 나노선을 적용한 소자 개발 사례

압전나노입자에 비해 나노선의 합성이 용이하지 않아서 많은 연구결과가 보고되고 있지는 않지만, BaTiO₃, PZT 및 PMN-PT 등의 압전나노선을 수열합성법을 통해 합성하고 이를 나노복합체 기반의 압전발전소자에 적용한 사례들이 보고되었다. 그림 6(a)는 고효율 압전소재로 알려져 있는 (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ (PMN-PT) 압전나노선을 PDMS 폴리머와 섞어 금속이 증착된 플라스틱

기판에 스핀 코팅하여 제작된 압전발전소자를 보여주고 있다[41]. PDMS 기상(Matrix) 내에서 잘 분산될 수 있는 압전나노선만을 사용하여 제작된 플렉서블 압전발전소자의 발전성능을 평가한 결과, 4 V에서 8 V까지의 전압과 1.6 μA 에서 2.3 μA 까지의 전류가 측정되었다. 이후에는 단일 압전나노선의 압전특성 및 발전성능을 평가하는 방법들이 보고 되었지만, 재현성 및 신뢰성이 떨어진다는 평가를 받고 있었다. 국내 한 연구팀에서는 단일 압전나노선의 압전특성을 평가하기 위한 재현성 및 신뢰성이 높은 방법을 제안하였고, 제안된 방법을 이용해 PMN-PT 단일 압전나노선의 생성 전압 및 전류를 측정하였다(그림 6(b))[53]. 전극(Au)이 패터닝된 플라스틱 기판에 PMN-PT 압전나노선을 분산시키고, 압전나노선의 양끝단과 Au 전극선을 FIB 공정을 통한 Pt 증착으로 연결하였다. PMN-PT 단일 압전나노선으로 이루어진 압전발전소자의 발전성능을 반복적으로 구부러가며 평가한 결과, 약 8 mV의 전압과 약 1.5 nA의 전류가 생성됨을 확인하였다. 그림 6(c)는 2단계 수열합성과정을 거쳐 합성된 BaTiO₃ 압전나노선을 나노복합체 기반의 압전발전소자에 적용한 사례를 보여주고 있다[42]. 제작된 소자의 생성전압 및 전류는 각각 약 6 V 및 350 nA로 기존에 보고된 BaTiO₃ 압전나노입자 기반의 나노복합 발전소자에 비해 높은 성능을 나타냄을 확인하였다. 최근에는 임의로 배열된 압전나노선들을 기반으로

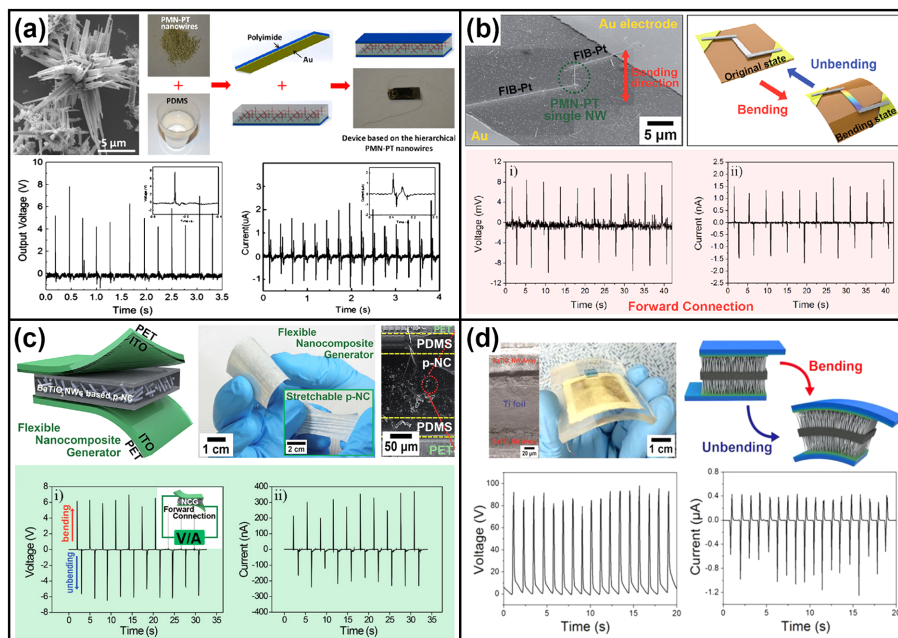


Fig. 6. (a) Flexible energy harvester fabricated by spin-coating of piezoelectric composite based on PMN-PT nanowires and PDMS elastomer (Reproduced with permission from ref. [41]. Copyright (2013) American Chemical Society). (b) Output performance of a PMN-PT single nanowire-based nanogenerator (Reproduced with permission from ref. [53] published by the Royal Society of Chemistry). (c) Nanocomposite generator based on only piezoelectric BaTiO₃ nanowires (Reproduced with permission from ref. [42] published by the Royal Society of Chemistry). (d) Photograph, schematic and measurement results of a BaTiO₃ nanowires array-based energy harvester (Reproduced with permission from ref. [46]. Cambridge University Press).

한 나노복합체 전발전소자의 발전 성능한계를 극복하기 위해, 수직 성장된 BaTiO₃ 압전나노선 어레이를 Ti 기판 위에 구현하고 이를 이용해 압전발전소자를 제작한 결과가 보고되었다(그림 6(d))[46]. 산화 처리된 Ti 기판을 수산화나트륨(NaOH) 용액과 함께 수열합성 반응을 시켜 Sodium titanate 나노선 어레이를 제조하고, Ba 소스를 넣고 2단계 수열합성 공정을 통해 수직 성장된 BaTiO₃ 압전 나노선 어레이를 제조하였다. 압전나노선 어레이 기반의 압전발전소자를 제작하기 위해, BaTiO₃ 압전나노선 어레이 위에 폴리우레탄(Polyurethane) 에폭시를 코팅한 뒤, 전극층을 형성하고 PDMS 폴리머로 최종 패키징하였다. 제작된 압전발전소자를 반복적으로 구부릴 경우, 약 90 V의 높은 전압과 약 1 μ A의 전류가 생성되는 것을 확인하였다.

2.4.3. 나노튜브를 적용한 소자 개발 사례

압전나노튜브는 애노다이징 공정을 통해 구현된 양극 산화 알루미늄 또는 TiO₂ 나노튜브 구조체(template)에 압전물질을 포함하는 용액(Solution)을 침투(Infiltration)시키거나 합성하여 제조가 가능하다. 양극 산화 알루미늄 나노 구조체에 PZT 압전용액을 침투 및 열처리하여 제조된 PZT 압전나노튜브를 플렉서블 압전발전소자로 적용한 결과가 보고되었다[44]. 59 μ m의 길이, 210 nm의 직경 및

37 nm의 벽두께를 PZT 압전나노튜브는 PDMS 폴리머와 1:100 부피비율로 섞여 소자제작에 사용되었으며 풀링공정을 거쳐 발전성능을 평가한 결과, 반복적인 굽힘에 의해 약 1.52 V의 전압과 54.5 nA의 전류가 측정되었다. 또한, Ti mesh에 양극 산화 및 수열합성 공정을 통해 제조된 BaTiO₃ 압전나노튜브 어레이를 이용한 압전발전소자를 개발한 결과가 보고되었다[45]. 플렉서블한 특성을 향상시키고자 Ti 기판 대신에 mesh 형태의 기판을 사용하였으며, 양극 산화 과정을 통해 TiO₂ 나노튜브 구조체를 제작하고 Ba 소스를 첨가한 연속적인 수열합성을 통해 최종적으로 BaTiO₃ 나노튜브 어레이를 제조하였다. 나노튜브 어레이층은 PDMS 폴리머를 이용해 보호되고 투명전극이 코팅된 플라스틱 기판을 적층하여 압전발전소자를 제작하였다. 반복적인 굽힘과 펴짐에 따라, 10.6 V의 전압과 1.1 μ A의 전류가 측정되었으며, 외부 저항을 연결하여 약 1 μ W/cm²의 출력전력이 생성됨을 확인하였다.

2.5. 플렉서블 압전발전소자를 이용한 응용 실험

압전나노소재 기반의 압전발전소자를 실생활로의 적용 가능성을 평가하기 위한 여러 시도가 있었으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 초기 연구에서는 압전발전소자에서 생성되는 전압 및 전류 값이 낮아 저전력 전자소자를 구

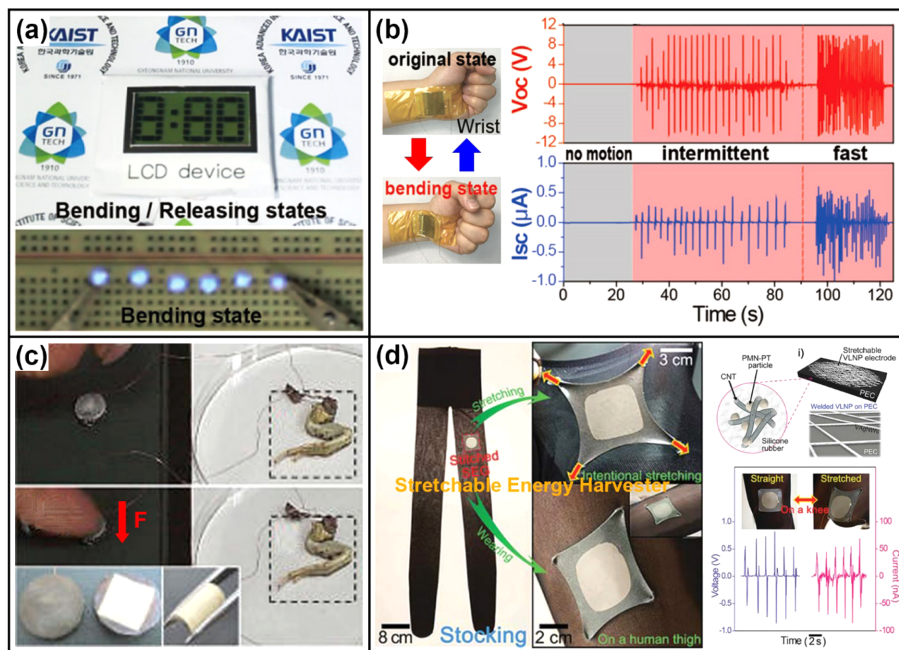


Fig. 7. (a) Captured images of commercial electronic devices (LCD and LEDs) operated by the electricity generated from BCTZ nanoparticles-based flexible energy harvester (Reproduced with permission from ref. [39] published by the Royal Society of Chemistry). (b) Recorded electrical signals from a motion sensor based on a piezoelectric energy device (Reproduced with permission from ref. [39] published by the Royal Society of Chemistry). (c) Photograph showing the stimulation of frog's sciatic nerve by electrical energy harvested from PZT nanowire array (Reproduced with permission from ref. [54]. Copyright (2013) American Chemical Society). (d) Photographs and the generated output signals of stretchable nanocomposite generator attached onto a stocking (Reproduced with permission from ref. [55]. Wiley-VCH).

동하기는 불충분하여 정류 및 축전과정을 거쳐, 전력원으로 사용될 수 있다는 가능성을 보여주는 것이 전부였다. 하지만, 압전나노소재의 압전특성 향상을 위한 조성 및 형상 최적화 연구와 압전발전소자의 발전성능 향상을 위한 소자구조 및 공정 설계 연구가 이뤄지면서, 발전성능이 향상된 소자에 대한 연구결과가 다수 보고됨은 물론, 다양한 응용 실험들이 진행되었다. 그림 7(a)는 BCTZ 압전나노소재 기반의 압전발전소자를 이용해 응용 실험을 수행한 결과로, 반복적인 굽힘에 의해 생성된 전력을 이용해 LCD 및 LED 전자소자들을 정류 및 축전 과정없이 실시간으로 구동한 것을 보여주고 있다[39]. 또한, 압전발전소자를 손목에 부착하여 움직임에 따른 생성전압 및 전류의 상대적인 값 차이를 이용해 움직임 센서로의 적용 가능성을 확인한 실험을 수행하였다(그림 7(b))[39]. 그림 7(c)는 PZT 압전나노선 어레이를 이용해 제작된 압전발전소자를 이용한 응용 실험결과로, 소자의 매우 높은 전기신호(209 V 및 17.8 μ A)를 개구리의 좌골신경(Sciatic nerve)를 전기적으로 자극하는데 사용하여 의학분야로의 적용 가능성을 보여준 결과이다[54]. 그림 7(d)는 인장가능한(Stretchable) 압전발전소자를 이용하여 의류 및 인체에 부착하여 사람의 움직임에 의해 늘어날 경우, 에너지를 생성할 수 있다는 것을 재현한 실험을 보여주고 있다[55]. 압전나노입자가 분산된 압전나노복합체의 상/하부에 은(Ag) 나노선 기반의 인장가능한 전극을 도포하여 약 200%까지 늘어나도 기계적/전기적 안정성을 보이면서 약 4 V의 전압과 500 nA의 전류를 생성할 수 있는 소자를 개발하여 응용 실험을 실시하였다. 인장가능한 압전발전소자가 부착된 스타킹(Stocking)을 착용하고 무릎을 굽힐 때마다, 약 0.7 V의 전압과 50 nA의 전류를 생성하는데 성공하여, 웨어러블한 에너지생성소자로의 적용 가능성을 확인하였다.

3. 결 론

본 논문에서는 압전나노소재를 적용하여 플렉서블 압전발전소자를 개발한 연구결과들을 소개하였다. 연구초기에 제안된 ZnO 압전나노선 및 압전폴리머 나노소재 기반의 플렉서블 압전발전소자들이 가지는 발전성능의 한계 및 기술적 한계를 극복하기 위해 고효율 압전특성을 가지는 페로브스카이트 결정구조의 압전세라믹 나노소재를 이용한 압전발전소자들이 보고되었다. BaTiO₃ 압전나노입자를 단순 저비용의 스펀코팅 공정을 이용해 나노복합체 기반의 소자를 개발한 연구결과를 시작으로, 다양한 소재와 형태 및 제작 공정기술을 통해 발전성능이 향상된 소자들이 개발되었으며 상용화가 가능할 것으로 판단되는 제작기술들도 보고되고 있다. 특히, 압전나노소재를 분산시킨 용액

을 원하는 기판에 도포하여 소자를 제작하는 기술인 잉크젯 프린팅 기술은 압전나노소재 기반의 압전발전소자들이 가지는 장점들(간단한 공정으로 대면적 소자제작이 가능하며 높은 발전성능 및 우수한 기계적 안정성을 가짐)과 압전박막 기반의 소자들이 가지는 장점들(뛰어난 유연성과 감도를 가지며 얇고 가벼움)을 모두 가진 플렉서블 압전발전소자를 개발할 수 있게 하는 기술이라 생각된다. 현재는 초기 연구단계로 최적의 압전 잉크를 선택하고 프린팅 조건을 설정하는 기본 연구가 수행되어야 할 것으로 사료되며, 발전성능을 극대화할 수 있는 압전발전소자의 구조를 설계하는 연구와 무기 압전나노소재와 유기 압전폴리머를 복합화한 하이브리드 후막에 대한 연구도 수행되어야 할 것으로 판단된다. 압전나노소재 기반의 플렉서블 에너지 발전소자는 상시 공급이 가능한 미세한 기계적 변형에 의해 전기 에너지를 생성하는 전력소자임으로 언제 어디서나 사용이 가능해야 할 웨어러블 개인 전자기기들(스마트 폰, 워치 및 안경)과 정기적인 배터리 교체가 어려운 무선통신 센서들의 보조 전력원으로 사용이 가능하다. 최근에는 플렉서블 압전발전소자 자체를 건축물, 교량 및 배관 등의 기계적 이상징후를 실시간으로 모니터링하는 센서로 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있어, 압전발전 소자기술의 기술적, 경제적 및 산업적 파급효과는 매우 크다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2016R1C1B1006456).

References

- [1] S. Kim, J. H. Son, S. H. Lee, B. K. You, K.-I. Park, H. K. Lee, M. Byun and K. J. Lee: Adv. Mater., **26** (2014) 7480.
- [2] H. G. You, K.-I. Park and K. J. Lee: Trends in Metals & Materials Engineering, **28** (2015) 4.
- [3] H. Fanga, J. Zhao, K. J. Yu, E. Song, A. B. Farimani, C.-H. Chiang, X. Jin, Y. Xue, D. Xu, W. Du, K. J. Seo, Y. Zhong, Z. Yang, S. M. Won, G. Fang, S. W. Choi, S. Chaudhuri, Y. Huang, M. A. Alam, J. Viventi, N. R. Aluru and J. A. Rogers: Proceedings of the National Academy of Sciences USA, **113** (2016) 11682.
- [4] Y. K. Lee, K. J. Yu, Y. Kim, Y. Yoon, Z. Xie, E. Song, H. Luan, X. Feng, Y. Huang and J. A. Rogers: ACS Appl. Mater. Interfaces, **9** (2017) 42633.
- [5] E. Song, H. Fang, X. Jin, J. Zhao, C. Jiang, K. J. Yu, Y.

- Zhong, D. Xu, J. Li, G. Fang, H. Du, J. Zhang, J. M. Park, Y. Huang, M. A. Alam, Y. Mei and J. A. Rogers: *Adv. Electron. Mater.*, **3** (2017) 1700077.
- [6] E. Song, Y. K. Lee, R. Li, J. Li, X. Jin, K. J. Yu, Z. Xie, H. Fang, Y. Zhong, H. Du, J. Zhang, G. Fang, Y. Kim, Y. Yoon, M. A. Alam, Y. Mei, Y. Huang and J. A. Rogers: *Adv. Funct. Mater.*, (2017) doi.org/10.1002/adfm.201702284.
- [7] L. Tian, Y. Li, R. C. Webb, S. Krishnan, Z. Bian, J. Song, X. Ning, K. Crawford, J. Kurniawan, A. Bonifas, J. Ma, Y. Liu, X. Xie, J. Chen, Y. Liu, Z. Shi, T. Wu, R. Ning, D. Li, S. Sinha, D. G. Cahill, Y. Huang and J. A. Rogers: *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017) 1701282.
- [8] D. J. Joe, S. Kim, J. H. Park, D. Y. Park, H. E. Lee, T. H. Im, I. Choi, R. S. Ruoff and K. J. Lee: *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1606586.
- [9] C. Beggs: *Energy: Management, Supply and Conservation*, Elsevier, Oxford (2002).
- [10] G. J. Aubrecht: *Energy: Physical, Environmental, and Social Impact*, Pearson Education, London (2006).
- [11] S. P. Beeby, M. J. Tudor and N. M. White: *Meas. Sci. Technol.*, **17** (2006) R175.
- [12] Z. L. Wang and W. Wu: *Angew. Chem. Int.*, **51** (2012) 11700.
- [13] S. Priya, D. J. Inman: *Energy Harvesting Technologies*, Springer Science, New York (2009).
- [14] Z. L. Wang: *Nanogenerators for Self-powered Devices and Systems*, Georgia Institute of Technology, Atlanta (2011).
- [15] K.-I. Park, C. K. Jeong, N. K. Kim and K. J. Lee: *Nano Convergence*, **3** (2016) 12.
- [16] C. Dagdeviren, P. Joe, O. L. Tuzman, K.-I. Park, K. J. Lee, Y. Shi, Y. Huang and J. A. Rogers: *Extreme Mech. Lett.*, **9**(Part1) (2016) 269.
- [17] U. Khan, R. Hinchet, H. Ryu and S.-W. Kim: *APL Mater.*, **5** (2017) 73803.
- [18] C. E. Chang, V. H. Tran, J. B. Wang, Y. K. Fuh and L. W. Lin: *Nano Lett.*, **10** (2010) 726.
- [19] S. Cha, S. M. Kim, H. Kim, J. Ku, J. I. Sohn, Y. J. Park, B. G. Song, M. H. Jung, E. K. Lee, B. L. Choi, J. J. Park, Z. L. Wang, J. M. Kim and K. Kim: *Nano Lett.*, **11** (2011) 5142.
- [20] Z. Pi, J. Zhang, C. Wen, Z.-B. Zhang and D. Wu: *Nano Energy*, **7** (2014) 33.
- [21] Y. Cho, J. B. Park, B.-S. Kim, J. Lee, W.-K. Hong, I.-K. Park, J. E. Jang, J. I. Sohn, S. N. Cha and J. M. Kim: *Nano Energy*, **16** (2015) 524.
- [22] J.-H. Lee, H.-J. Yoon, T. Y. Kim, M. K. Gupta, J. H. Lee, W. Seung, H. Ryu and S.-W. Kim: *Adv. Funct. Mater.*, **25** (2015) 3203.
- [23] S. S. Won, M. Sheldon, N. Mostovych, J. Kwak, B.-S. Chang, C. W. Ahn, A. I. Kingon, I. W. Kim and S.-H. Kim: *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015) 202901.
- [24] I. Katsouras, K. Asadi, M. Li, T. B. van Driel, K. S. Kjaer, D. Zhao, T. Lenz, Y. Gu, P. W. Blom, D. Damjanovic, M. M. Nielsen and D. M. de Leeuw: *Nat. Mater.*, **15** (2016) 78.
- [25] D. Singh, A. Choudhary and A. Garg: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (2018) 2793.
- [26] M.-P. Lu, J. Song, M.-Y. Lu, M.-T. Chen, Y. Gao, L.-J. Chen and Z. L. Wang: *Nano Lett.*, **9** (2009) 1223.
- [27] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu and Z. L. Wang: *Nano Lett.*, **9** (2009) 1201.
- [28] Z. Li, G. Zhu, R. Yang, A. C. Wang and Z. L. Wang: *Adv. Mater.*, **22** (2010) 2534.
- [29] Z. L. Wang, R. Yang, J. Zhou, Y. Qin, C. Xu, Y. Hu and S. Xu: *Mater. Sci. Eng.*, **R70** (2010) 320.
- [30] G. Zhu, R. Yang, S. Wang and Z. L. Wang: *Nano Lett.*, **10** (2010) 3151.
- [31] Y. Hu, Y. Zhang, C. Xu, L. Lin, R. L. Snyder and Z. L. Wang: *Nano Lett.*, **11** (2011) 2572.
- [32] Y. Qi and M. C. McAlpine: *Energy Environ. Sci.*, **3** (2010) 1275.
- [33] K.-I. Park, S. Xu, Y. Liu, G. T. Hwang, S. J. L. Kang, Z. L. Wang and K. J. Lee: *Nano Lett.*, **10** (2010) 4939.
- [34] K.-I. Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G. T. Hwang, G. Zhu, J. E. Kim, S. O. Kim, K. Kim do, Z. L. Wang and K. J. Lee: *Adv. Mater.*, **24** (2012) 2999.
- [35] K.-I. Park, J. C. K., J. Ryu, G.-T. Hwang and K. J. Lee: *Adv. Energy Mater.*, **3** (2013) 1539.
- [36] K.-I. Park: *Inorganic-based Piezoelectric Energy Harvesting Device for Fully Flexible Self-powered System*, Ph. D. Dissertation, KAIST (2014).
- [37] J. H. Jung, M. Lee, J. I. Hong, Y. Ding, C. Y. Chen, L. J. Chou and Z. L. Wang: *ACS Nano*, **5** (2011) 10041.
- [38] J. H. Jung, C. Y. Chen, B. K. Yun, N. Lee, Y. Zhou, W. Jo, L. J. Chou and Z. L. Wang: *Nanotechnol.*, **23** (2012) 375401.
- [39] C. Baek, J. H. Yun, J. E. Wang, C. K. Jeong, K. J. Lee, K. I. Park and D. K. Kim: *Nanoscale*, **8** (2016) 17632.
- [40] C. Baek, J. E. Wang, S. Ryu, J.-H. Kim, C. K. Jeong, K.-I. Park and D. K. Kim: *RSC Adv.*, **7** (2017) 2851.
- [41] S. Xu, Y. W. Yeh, G. Poirier, M. C. McAlpine, R. A. Register and N. Yao: *Nano Lett.*, **13** (2013) 2393.
- [42] K.-I. Park, S. B. Bae, S. H. Yang, H. I. Lee, K. Lee and S. J. Lee: *Nanoscale*, **6** (2014) 8962.
- [43] Z. H. Lin, Y. Yang, J. M. Wu, Y. Liu, F. Zhang and Z. L. Wang: *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (2012) 3599.
- [44] W.-S. Jung, Y.-H. Do, M.-G. Kang and C.-Y. Kang: *Curr. Appl. Phys.*, **13** (2013) S131.
- [45] E. L. Tsege, G. H. Kim, V. Annappureddy, B. Kim, H.-K. Kim and Y.-H. Hwang: *RSC Adv.*, **6** (2016) 81426.
- [46] C. Baek, H. Park, J. H. Yun, D. K. Kim and K.-I. Park: *MRS Adv.*, **2** (2017) 3415.
- [47] I. R. Henderson: *Piezoelectric Ceramics: Principles and Applications*, APC International, Pennsylvania (2002).
- [48] B.-S. Lee, B. Park, H.-S. Yang, J. W. Han, C. Choong, J. Bae, K. Lee, W.-R. Yu, U. Jeong, U.-I. Chung, J.-J. Park and O. Kim: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014) 3520.

- [49] R. A. Whiter, V. Narayan and S. Kar-Narayan: Adv. Energy Mater., **4** (2014) 1400519.
- [50] N. R. Alluri, B. Saravanakumar and S.-J. Kim: ACS Appl. Mater. Interfaces, **7** (2015) 9831.
- [51] H. B. Kang, C. S. Han, J. C. Pyun, W. H. Ryu, C.-Y. Kang and Y. S. Cho: Compos. Sci. Technol., **111** (2015) 1.
- [52] J. Lim, H. Jung, C. Baek, G.-T. H. J. Ryu, D. Yoon, J. Yoo, K.-I. Park and J. H. Kim: Nano Energy, **41** (2017) 337.
- [53] C. Baek, J. E. Wang, S. Ryu, J.-H. Kim, C. K. Jeong, K.-I. Park and D. K. Kim: RSC Adv., **7** (2017) 260.
- [54] L. Gu, N. Cui, L. Cheng, Q. Xu, S. Bai, M. Yuan, W. Wu, J. Liu, Y. Zhao, F. Ma, Y. Qin and Z. L. Wang: Nano Lett., **13** (2013) 91.
- [55] C. K. Jeong, J. Lee, S. Han, J. Ryu, G. T. Hwang, D. Y. Park, J. H. Park, S. S. Lee, M. Byun, S. H. Ko and K. J. Lee: Adv. Mater., **27** (2015) 2866.
- [56] G.-T. Hwang, J. Yang, S. H. Yang, H.-Y. Lee, M. Lee, D. Y. Park, J. H. Han, S. H. Lee, C. K. Jeong, J. Kim, K.-I. Park and K. J. Lee: Adv. Energy Mater., **5** (2015) 1500051.
- [57] C. K. Jeong, S. B. Cho, J. H. Han, D. Y. Park, S. Yang, K.-I. Park, J. Ryu, H. Sohn, Y.-C. Chung and K. J. Lee: Nano Res., **10** (2017) 437.
- [58] D. H. Kim, H. J. Shin, H. Lee, C. K. Jeong, H. Park, G.-T. Hwang, H.-Y. Lee, D. J. Joe, J. H. Han, S. H. Lee, J. Kim, B. Joung and K. J. Lee: Adv. Funct. Mater., **27** (2017) 1700341.