

ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 압전 활성층으로 한 나노발전기 소자

임영택¹, 신백균^{1,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

Nanogenerator Device Based on Piezoelectric Active Layer of ZnO-Nanowires/PVDF Composite

Young-Taek Lim¹ and Paik-Kyun Shin^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 21, 2014; Revised June 20, 2014; Accepted October 6, 2014)

Abstract: ZnO nanowires were grown by hydrothermal synthesis process and piezoelectric poly vinylidene fluoride (PVDF) was then coated on top of the ZnO-nanowires by spray-coating technique. The composite layer of ZnO-nanowires/PVDF was applied to an energy harvesting device based on piezoelectric-conversion mechanism. A defined mechanical force was given to the nanogenerator device to evaluate their electric power generation characteristics, where output current density and voltage were examined. Electric power generation property of the ZnO-nanowires/PVDF based nanogenerator device was compared to that of the nanogenerator device with ZnO-nanowires as single active layer. Effect of the ZnO-nanowires on improvement of power generation was discussed to examine its feasibility for the nanogenerator device.

Keywords: ZnO-nanowires, PVDF, Piezoelectricity, Nanogenerator, Energy harvesting

1. 서 론

화석연료의 고갈과 환경오염으로 인한 온실효과 등 100여 년 이상 현대 문명을 주도해 온 에너지 기술은 그 한계에 직면했다. 전 세계적 산업화의 전개는 에너지 소비의 급증을 유발하고 있어, 그린에너지의 연구·개발이 인류 문명의 유지·발전을 위한 최우선 과제로 대두되고 있다. 그린에너지의 대표적인 예로는

태양광에너지를 전기에너지로 변환하는 태양전지를 들 수 있다 [1,2]. 인간이 삶을 영위하며 발생하는 기계적 활동들 즉, 움직임에서 발생하는 기계적 에너지는 때와 장소에 관계없이 일정하게 생성되며, 그러한 에너지는 최근 일상화되고 있는 모바일 전자기기 등의 충전에 매우 효과적인 에너지원이 될 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 기존 전력에너지의 충전이나 대체에너지 공급이 필요 없는 그린 에너지 하베스팅 기술 및 자가발전 에너지원 등의 기술은 그러한 요구에 부응하는 새로운 대안으로 부각되고 있다. 다양한 산업 분야에 응용되어 왔던 압전변환 특성은 일상생활이나 산업현장에서 소비되거나 소실되는 에너지를 유용한 에너지로 재생산할 수 있는 에너지 하베스팅 소

a. Corresponding author; shinsensor@inha.ac.kr

Copyright ©2014 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.

자로 응용될 수 있으며, 최근 눈부신 성과를 달성한 나노기술과 융합되어 나노-압전전자소자 (nanopiezo-electronic devices)로 발전하고 있다 [3,4].

나노-압전전자 소자는 ZnO-나노와이어 등 1차원 구조의 압전성과 반도체성을 기반으로 역학에너지를 전기에너지로 변환하는 나노발전기 (nanogenerator) 소자로 구현되어 가능성을 인정받고 있으나, 그린에너지의 요구 조건에 부응하는 실용화를 위해서는 전력발생 특성을 획기적으로 개선하여야 한다 [5,6]. 최근 대두되고 있는 플렉시블 전자기기의 궁극적인 목표는 입거나 부착할 수 있는 전자기기로의 구현이며, 이는 플렉시블 전력발생기의 필요성으로 연계되고 있다. 유연한 플라스틱 재료에 기반을 둔 전자소자의 연구·개발은 그러한 요구에 부응하기 위함이다.

본 논문에서는 ZnO-나노와이어를 기반으로 하는 나노발전기 소자의 전력발생 특성을 향상시키고 이동형 전력발전기 구현에 적합한 소자를 제작하기 위해, ZnO-나노와이어/PVDF (poly vinylidene fluoride) 복합체를 압전 활성층으로 한 압전-나노발전기 소자를 제안한다. 수열합성법으로 성장된 ZnO-나노와이어 위에 우수한 고분자 압전체인 PVDF를 스프레이 코팅법으로 증착한 복합체를 기반으로 하는 압전-나노발전기 소자를 제작하여 일정량의 기계적 힘을 인가하였을 때 발생하는 전압 및 전류 출력을 측정하고, ZnO-나노와이어 만을 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자의 출력 특성과 비교하였다.

2. 실험 방법

수열합성법에 의한 ZnO-나노와이어의 성장법에서는 촉매층이 필수적이며, 일반적으로는 반도체 특성의 ZnO 박막을 촉매층으로 한다. 본 연구에서는 ZnO-나노와이어를 기반으로 하는 압전-나노발전기 소자를 제작하기 위해, 전극으로서의 역할도 겸할 수 있도록 우수한 전기 전도성을 가지는 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 촉매층으로 사용하였다 [7]. AZO 촉매층은 ITO가 코팅된 유리 기판 위에 DC 스퍼터링 공정을 이용하여 증착하였다. $Al_2O_3(2\%)-Zn(98\%)$ 의 조성을 가지는 AZO 타겟을 사용하고, 100 W DC 전력을 인가하여 $Ar:O_2$ 의 유량비를 40:0.5 sccm으로 하고 5 mTorr의 공정압력, 기판 온도 200°C에서 7분 간의 스퍼터링 공정으로 45 nm 두께의 AZO 촉매층을 증착하였다. 그림 1(a)는 ZnO-나노와이어의 수열합성법에 사용된 합성용액의 제작 과정을 제시한다.

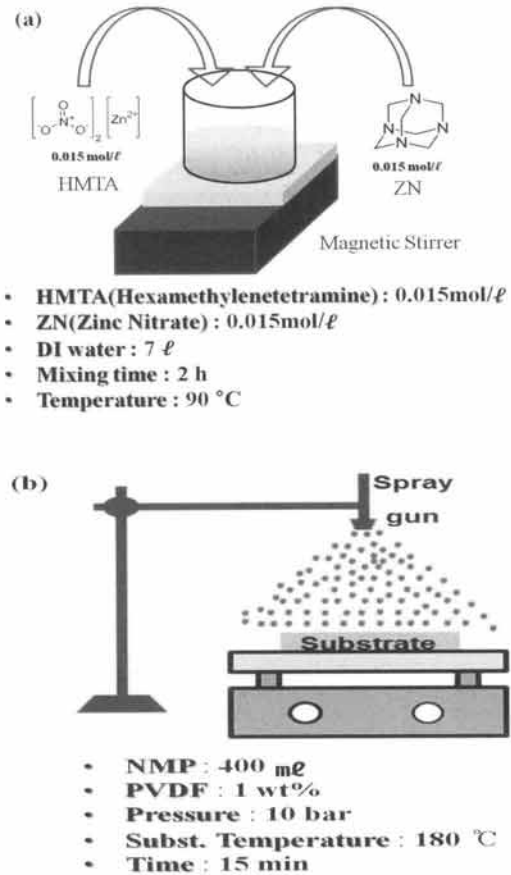


Fig. 1. Preparation of the mixture solution for hydrothermal synthesis of ZnO-nanowires (a) and spray-coating process of PVDF piezoelectric layer (b).

HMTA (hexamethylene tetramine) 및 ZN (zinc nitrate)를 7 l 탈이온수에 각각 0.015 mol/l 첨가하고 자력교반기 (magnetic stirrer) 위에서 2시간 동안 교반한 합성용액으로 수열합성법을 수행하였다. AZO 촉매층이 증착된 ITO/glass 기판을 90°C 합성용액 내에 2~12시간 담가두어 ZnO-나노와이어를 성장시켰다. PVDF 압전층은 180°C 기판에 10 bar 압력으로 전구체 용액을 15분 간 분사하는 스프레이 코팅으로 ZnO-나노와이어 위에 증착하였다. 그 전구체 용액은 유기용매 NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone) 400 ml에 1 wt%-PVDF (Sigma-Aldrich; cas N/B: 24937-79-9) 펠렛을 용해시켜 제조하였다. 그림 1(b)에 스프레이 코팅법에 의한 PVDF 압전층의 제작 과정을 제시한다. 마지막으로 진공증착법에 의해 Au 박막을 PVDF 위에 상부 전극으로 증착하였다.

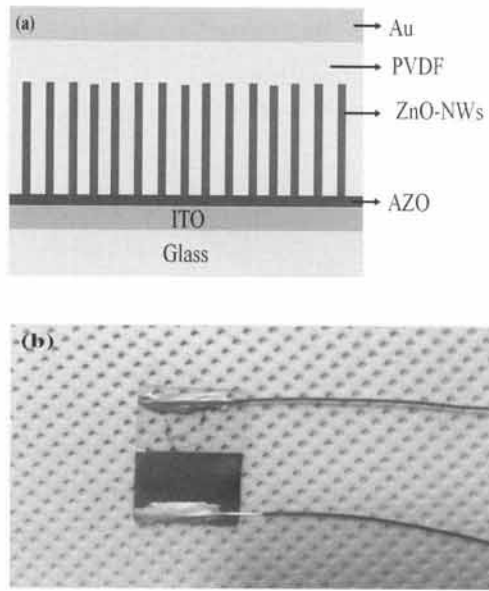


Fig. 2. Structure (a) and image (b) of the piezo-electric nanogenerator device with ZnO-nanowire/PVDF composite as active layer.

그림 2에 AZO/ITO를 하부전극, ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 압전활성층, Au를 상부전극으로 하는 압전-나노발전기 소자의 구조와 사진을 제시한다. PVDF 압전층이 압전-나노발전기의 전력발생 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 동일한 구조를 가지되 PVDF 없이 ZnO-나노와이어만을 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자도 제작하였다. 수열합성법에 의한 ZnO-나노와이어의 성장 특성은 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)으로 분석하였다. PVDF 압전층의 물성은 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy)법으로 조사하였다. ZnO-나노와이어/PVDF 압전복합층을 기반으로 한 압전-나노발전기 소자의 전기적 출력 특성은 1 kg/s의 일정한 기계적 힘을 인가하였을 때 발생하는 전압 및 전류 출력을 오실로스코프(Agilent; DSO-X-2000 A)로 측정하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링법으로 증착된 AZO 박막을 촉매층으로 하고 수열합성법으로 성장시킨 ZnO-나노와이어의 성

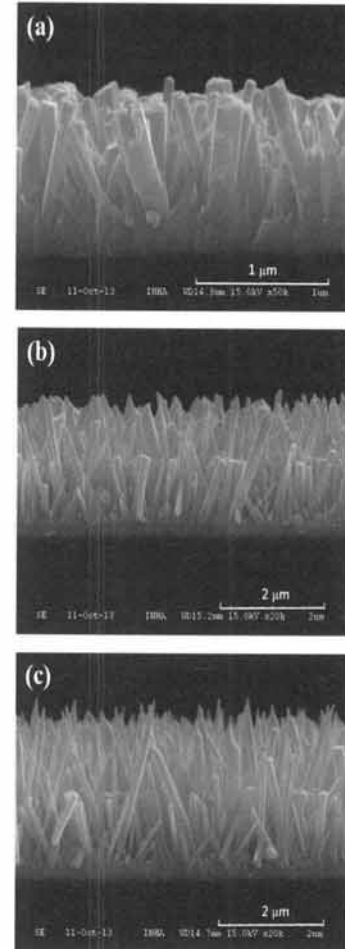


Fig. 3. FE-SEM images of the ZnO-nanowires grown for 4, 8, 12 h by hydrothermal synthesis technique: (a) 4 h, (b) 8 h, and (c) 12 h.

장 특성을 성장 시간별로 조사하였다. 성장 시간을 각각 4, 8 및 12시간으로 달리한 ZnO-나노와이어의 성장특성은 FE-SEM 분석으로 조사하였으며, 그림 3에 수열합성법으로 성장시킨 ZnO-나노와이어의 FE-SEM 분석 사진을 제시한다. 성장 시간 변화에 따른 ZnO-나노와이어의 길이 변화 추이와 전반적인 성장 특성 변화 추이를 볼 수 있다. 수열합성법에 의해 성장된 ZnO-나노와이어가 기판 면과 수직으로 잘 성장하였음을 볼 수 있으며, ZnO-나노와이어의 끝이 뭉쳐지지 않았음은 물론, 압전-나노발전기 소자의 활성층으로 적용될 때, 그 소자의 동작특성에 영향을 미칠 수 있는 잔류물 (residue)도 발견되지 않았음을 볼 수 있다.

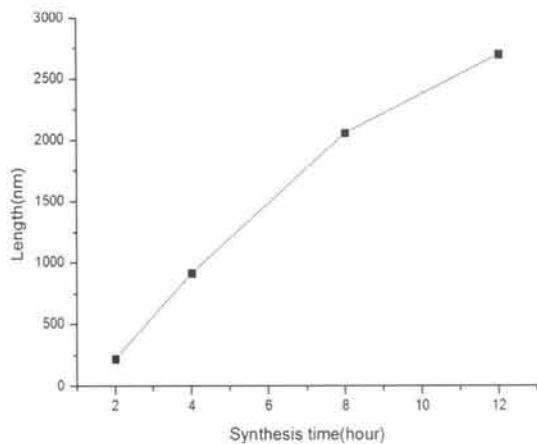


Fig. 4. Length variation of the ZnO-nanowires grown for 2, 4, 8, and 12 h by hydrothermal synthesis technique.

그림 4에 성장 시간을 각각 2, 4, 8 및 12시간으로 달리하여 AZO 촉매층 위에 수열합성법으로 성장시킨 ZnO-나노와이어의 길이 변화 추이를 제시한다. 수열합성법에 의한 ZnO-나노와이어는 4시간 성장시킨 경우 약 1,000 nm, 8시간 성장시킨 경우 약 2,000 nm, 12시간 성장시킨 경우 약 3,000 nm의 길이를 보임을 알 수 있다. 또한, 8시간 이상의 시간으로 성장된 ZnO-나노와이어의 경우 tapered 형상의 표면을 보이고 있다 (그림 3). 따라서 8시간 이상 성장된 ZnO-나노와이어는 그 위에 증착되는 PVDF 압전체와의 계면에서 비표면적이 증대되는 효과가 예상되며, 이는 ZnO-나노와이어/PVDF 복합층의 압전 특성 향상으로 연계될 것으로 기대된다. 상기 시편들 중에서, 수열합성법으로 12시간 성장시켜 약 3,000 nm의 길이와 평균 50 nm의 직경을 가지는 ZnO-나노와이어를 압전-나노발전기의 활성층으로 적용하였다. ZnO-나노와이어의 압전 특성은 결정성이 우수할 때 발현되므로, 수열합성법에 의해 성장된 ZnO-나노와이어가 단결정 특성을 보이는 것이 필수적이다.

본 연구에서 수열합성법으로 성장된 ZnO-나노와이어의 결정성은 TEM (transmission electron microscopy) 및 SAED (selected area electron diffraction) 분석 결과에 의해 우수한 단결정 특성을 가짐을 확인하였고, 압전변환 특성에 기반을 둔 나노발전기 소자의 활성층으로 적용할 수 있음을 확인하였다 [8].

PVDF는 α -, β -, δ - 및 γ -phase 등의 결정 특성을

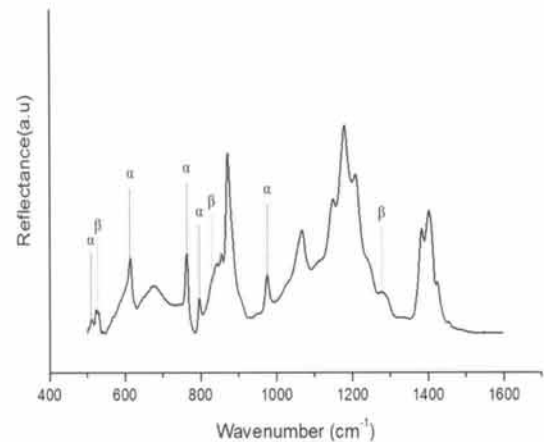


Fig. 5. FT-IR spectra of the PVDF prepared by spray-coating technique.

보이는 것으로 알려져 있으며, 압전 특성은 β -phase와 관련되는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 스프레이 코팅법으로 제작된 PVDF의 결정 특성을 FT-IR로 분석하였으며, 그림 5에 그 결과를 제시한다. FT-IR로 분석된 PVDF의 결정 특성에서 α -phase는 614, 764, 795 및 975 cm^{-1} 파장의 peak로 알 수 있으며, β -phase는 507, 840 및 1,280 cm^{-1} 파장의 peak로 알 수 있다 [9,10]. 따라서 본 연구에서 스프레이 코팅법으로 제작된 PVDF는 압전 특성을 보일 것으로 예상되며, PVDF를 활성층으로 한 압전-나노발전기 소자에서 전력발생 특성에 기여할 것으로 예상된다. ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 활성층으로 한 압전-나노발전기 소자의 기계적 입력에 대한 전기적 출력은 그림 6에 제시하였다.

그림 7은 ZnO-나노와이어만을 활성층으로 한 압전-나노발전기 소자의 전기적 출력 특성이다. ZnO-나노와이어만을 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자 (그림 7)의 출력전압은 -40~+40 mV, 출력전류는 -0.8~+1 nA 수준임에 반하여, ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자 (그림 6)는 월등히 향상된 출력을 보임을 확인할 수 있으며, 그 출력전압은 -140~+140 mV, 출력전류는 -5~+5 nA 수준이다.

1차원 구조로 제작된 ZnO-나노와이어는 압전현상에 의해 발생된 전하가 전극으로 원활이 이동될 수 있는 전하이동층의 역할을 수행할 뿐만 아니라 그 자체가 압전특성을 보유하여 기계적 에너지를 전기적 에너지로 출력할 수 있음도 알려져 있다 [11,12].

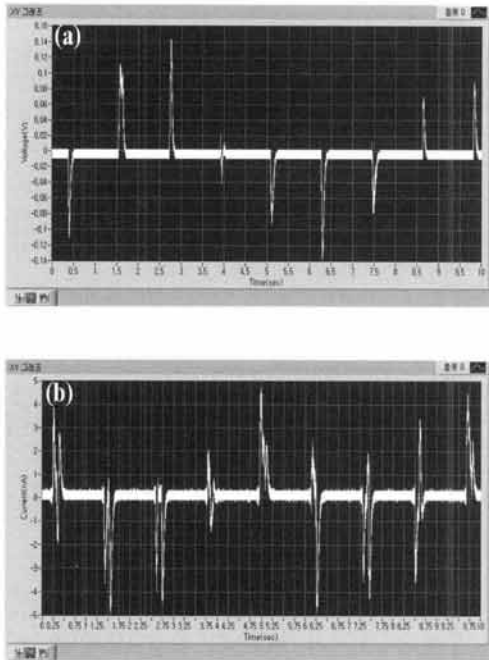


Fig. 6. Open-circuit voltage (a) and closed-circuit current (b) outputs of the piezoelectric nanogenerator device with ZnO-nanowires/PVDF composite as active layer.

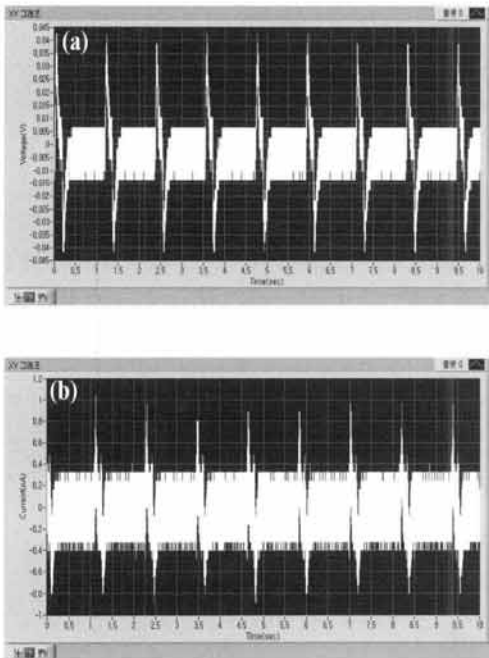


Fig. 7. Open-circuit voltage (a) and closed-circuit current (b) outputs of the piezoelectric nanogenerator device with ZnO-nanowires as active layer.

그림 7에서 보는 바와 같이 ZnO-나노와이어를 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자는 기계적 입력을 전기적 출력으로 변환하여 일정량의 전압과 전류를 출력하여 발전소자로 적용될 수 있음을 보이고 있다. 그러나, 그 전기적 출력이 미약하여 발전소자로 응용되는 데 제약이 있으며, 이를 해결하기 위해, PZT 또는 BaTiO₃ 등의 무기 압전재료와 결합하는 연구 등이 수행되고 있다 [13-15].

본 논문에서 제작된 ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자는 ZnO-나노와이어만을 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자에 비해 월등히 향상된 전압 및 전류 출력을 보이므로, 플렉시블 압전-나노발전기 소자로의 응용 가능성이 기대된다 할 수 있다.

4. 결론

수열합성법으로 제작된 ZnO-나노와이어와 스프레이 코팅법으로 제작된 PVDF가 결합된 복합체를 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자를 제작하여 기계적 입력에 대한 전기적 전압 및 전류 출력 특성을 조사하였다. 수열합성법에 의해 성장된 ZnO-나노와이어는 8시간 이후의 성장 시간에서 2,000 nm 이상의 길이를 가졌으며, tapered 형태의 말단부를 나타낸 것으로 보아, PVDF가 상부에 코팅될 경우 계면의 비표면적이 증대될 수 있음이 예상된다. 스프레이 코팅법으로 제작된 PVDF는 β -phase를 나타내는 흡수 peak를 FT-IR 분석에서 보였으므로 일정 수준의 압전특성을 나타낼 수 있음이 확인되었다. ZnO-나노와이어만을 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자의 기계적 입력에 대한 전기적 출력이 각각 -40~+40 mV의 출력전압 및 -0.8~+1 nA의 출력전류임에 반하여, ZnO-나노와이어/PVDF 복합체를 활성층으로 하는 압전-나노발전기 소자는 동일한 기계적 입력에 대하여 월등히 향상된 전기적 출력을 발생하여, -140~+140 mV의 출력전압과 -5~+5 nA의 출력전류를 보였다. 따라서, ZnO-나노와이어 위에 PVDF를 코팅한 복합체는 압전-나노발전기 소자의 제작에 효과적인 임이 입증되었으며, 향후, 압전-나노발전기 소자 구성층 계면, 전극 구조 및 ZnO-나노와이어/PVDF 압전 복합체의 물성 향상 등을 통해 압전-나노발전기를 기반으로 하는 에너지 하베스팅 소자의 실용화에 기여할 것이 기대된다.

REFERENCES

- [1] P. K. Shin, P. Kumar, A. Kumar, S. Kannappan, and S. Ochiai, *Int. J. Photoenergy*, 2014, 786468 (2014).
- [2] S. Ochiai, M. Uchiyama, S. Kannappan, R. Jayaraman, and P. K. Shin, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 13, 43 (2012).
- [3] Z. L. Wang, *Nano Res.*, 1, 1 (2008).
- [4] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, *Nano Lett.*, 10, 2133 (2010).
- [5] Z. L. Wang, *Nano Today*, 5, 540 (2010).
- [6] K. I. Park, S. Xu, Y. Liu, G. T. Hwang, S.J.L. Kang, Z. L. Wang, and K. J. Lee, *Nano Lett.*, 10, 4939 (2010).
- [7] Y. T. Lim and P. K. Shin, *J. KIEEME*, 27, 317 (2014).
- [8] I. J. No, D. Y. Jeong, S. Lee, S. H. Kim, J. W. Cho, and P. K. Shin, *Microelectron. Eng.*, 110, 282 (2013).
- [9] G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, 49, 4998 (1978).
- [10] R. M. Briber, F. Khoury, *J. Polym. Sci. B*, 31, 1253 (1993).
- [11] Y. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 9, 1201 (2009).
- [12] C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y. K. Fuh, and L. Lin, *Nano Lett.*, 10, 726 (2010).
- [13] G. Mantini, Y. Gao, A. D'Amico, C. Falconi, and Z. L. Wang, *Nano Res.*, 2, 624 (2009).
- [14] D. H. Choi, M. Y. Choi, W. M. Choi, H. J. Shin, H. K. Park, J. S. Seo, J. B. Park, S. M. Yoo, S. J. Chae, Y. H. Lee, S. W. Kim, J. Y. Choi, S. Y. Lee, and J. M. Kim, *Adv. Mater.*, 22, 2187 (2010).
- [15] Y. Xi, J. Song, S. Xu, R. Yang, Z. Gao, C. Hu, and Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.*, 19, 9260 (2009).