




유연한 열전소재를 이용한 에너지 하베스터 연구개발 동향

박종민, 김서하, 나유진, 박귀일 

경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공

Recent Progress in Energy Harvesters Based on Flexible Thermoelectric Materials

Jong Min Park, Seoha Kim, Yujin Na, and Kwi-Il Park

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, School of Materials Science and Engineering,

Kyungpook National University (KNU), Daegu 41566, Korea

(Received January 12, 2022; Revised January 14, 2022; Accepted January 14, 2022)

Abstract: Recent advancement of Internet of Things (IoT) and energy harvesting technology enable realization of flexible thermoelectric energy harvester (f-TEH), with technological prowess for use in biomedical monitoring system integrated applications. To expand a flexible thermoelectric energy harvesting platform, the f-TEH must be required for optimized flexible thermoelectric materials and device structure. In response to these demands related to thermoelectric energy harvesting, many research groups have investigated various f-TEHs applied as a power source for wearable electronics. As a key member of the f-TEH, film-based f-TEHs possess significant applicability in research to realize self-powered wearable electronics, owing to their excellent flexibility, low thermal conductivity, and convenient fabrication process. Thus, based on the rapid growth of thermoelectric film technology, this review aims to overview comprehensively the f-TEH made of various inorganic/organic thermoelectric materials including developed fabrication methods, high thermoelectric performance, and wide-range applications.

Keywords: Thermoelectric, Flexible, Wearable, Energy harvesting

1. 서론

헬스케어 서비스에 대한 수요가 증가함에 따라, 질병 진단 및 건강 관리를 위한 인간의 생체 신호를 모니터링하는 연구가 많은 주목을 받고 있다 [1,2]. 이로 인해 스마트 워치(smart watch) 및 스마트 패치(smart patch)와 같이 특정 위치와 시간에서 사용자의 생체 신호를 감지할 수 있는 웨어러블 의료용 디바이스(wearable medical device) 개발이 각광받고 있다 [3,4].

이처럼 휴대성 및 착용성이 강조되는 웨어러블 디바이스를 효율적으로 구동하기 위해서는 지속적으로 에너지 공급이 가능한 자체 전원 공급 장치가 우선적으로 요구된다 [5,6]. 그러나, 현재 가장 많이 사용되는 이차 전지는 주기적인 충전 및 교체가 필요한 전원으로, 제한된 배터리 수명은 웨어러블 디바이스의 상용화를 방해한다. 또한, 리튬이온 기반의 배터리는 뛰어난 효율성에도 불구하고 무거운 무게와 높은 폭발 위험성으로 인해 웨어러블 디바이스의 전원으로 사용되기에 한계가 있다 [5-8].

따라서, 이러한 한계를 극복하기 위해 외부 전원없이 소모성 에너지를 수확/변환하여 지속적으로 전원 공급이 가능한 에너지 하베스팅 기술(energy harvesting technology)이 지난 수십 년 동안 집중적으로 연구되었다 [9]. 이 중에서도, 열전 에너지 하베스팅 기술은 열전재료[전하운반체, 즉 정공과 전자를 작동 유체로 사용하여 열에너지로

✉ Kwi-Il Park; kipark@knu.ac.kr

Jong Min Park and Seoha Kim equally contributed to this work

Copyright ©2022 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.

부터 제백(Seebeck) 효과를 일으켜 전기에너지를 생성하는 물질을 이용하여 자동차와 같은 산업 분야, 태양, 그리고 방사성 동위원소 등에서 발생한 열을 전기에너지로 직접 변환할 수 있는 차세대 에너지 생성 기술로 많은 관심을 받고 있다 [10,11]. 열전효과를 기반으로 한 에너지 하베스터 (energy harvester)는 다른 외부 신재생 에너지원의 공급 없이 신체와 주변 환경사이에서 발생하는 온도 차를 이용해 언제 어디서나 지속적인 에너지 수확이 가능하여 웨어러블 디바이스의 유망한 전원으로 각광받고 있다 [12].

초기에는 발전성능 향상을 위해 높은 성능지수를 가지는 열전소재를 이용한 열전 에너지 하베스터 연구가 주를 이루며, 벌크(bulk) 형태의 Bi_2Te_3 [13,14], PbTe [8,15] 그리고 SnSe [16,17]와 같은 무기 열전소재를 기반으로 하는 열전 에너지 하베스터에 관한 연구들이 집중적으로 보고되었다 [18]. 그러나, 무기 열전소재 기반의 열전 에너지 하베스터는 일반적으로 두껍고 부피가 큰 세라믹 기판을 사용하므로 심각한 열에너지 손실을 유발하여 출력전력 밀도 및 에너지 변환 효율을 제한한다. 이러한 기술적 한계로 인해, 무기 열전소재를 열전도도가 낮고 유연한 플라스틱 기판에 구현하여 개발된 플렉서블(flexible) 열전 에너지 하베스터에 대한 연구가 주목받았다 [19]. 무기 열전소재 기반의 플렉서블 열전 에너지 하베스터는 높은 열전 성능을 도출해내는 반면에 벌크 기반 소재가 가지는 취성으로 인해 소재의 유연성을 제한하는 한계를 가진다 [3]. 이를 극복하기 위해, 우수한 유연성 및 낮은 열전도도를 가지는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) [6,20], polyaniline(PANI) [6,21], polypyrrole(PPy) [6,22], 그리고 polyacetylene(PA) [6]과 같은 유기 열전재료를 이용한 연구가 시작되었으며, 최근에는 우수한 열전 성능과 유연성을 보장하기 위해 유기 및 무기 재료를 결합한 열전소재 기반의 에너지 하베스터에 대한 연구가 다수 보고되고 있다.

본 논문에서는 무기 및 유기 열전소재를 적용한 플렉서블 에너지 하베스터에 관해 살펴보고 발전성능 및 응용연구에 대해 간략히 소개하고자 한다. 먼저, 세라믹 기판 대신 플렉서블 기판을 이용한 무기 열전소재 기반의 열전 에너지 하베스터와, 우수한 유연성 및 내구성을 가지는 유기 열전소재 기반의 에너지 하베스터에 대한 연구들을 기술하였다. 또한, 무기 열전소재의 높은 열전발전성능과 유기 열전소재의 우수한 유연성을 가지는 유-무기 열전소재를 이용한 에너지 하베스터 개발사례에 대해 기술하였다. 마지막으로 플렉서블 열전 에너지 하베스터를 이용한 응용분야로의 적용사례에 대해 설명하였다.

2. 플렉서블 열전 에너지 하베스팅 소자

2.1 열전 에너지 하베스팅 소자의 에너지 생성 원리

열전 에너지 발전은 열전소재에 열이 인가되어 온도 구배가 형성됨에 따라 전위차가 발생하는 제백효과에 의해 전기적 에너지를 생산하며, 열전소재는 전하 캐리어의 종류에 따라 n형과 p형으로 구분된다 [23] [그림 1]. 제백효과에 의해 발생한 전기적 에너지를 전자기기의 전력원으로 사용하기 위해 열전소재의 소자화 공정이 필요하다. 일반적으로 열전 소자는 n-, p-형의 열전소재가 전기적으로 직렬 연결되며, 열적으로 병렬 연결하여 제작된다. 이러한 단순 구조의 열전 소자는 소재의 성능에 의해 발전성능이 결정되며, 열전소재의 성능은 무차원의 열전성능지수 (dimensionless thermoelectric figure of merit, zT)로 나타내고 다음과 같이 표현된다.

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

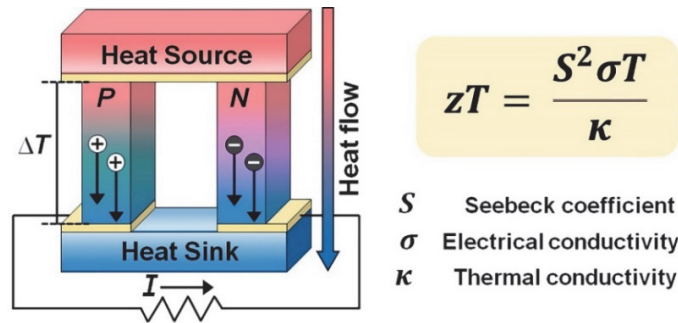


Fig. 1. Energy harvesting mechanism of a thermoelectric energy generator in which electric current is generated by the movement of charge carriers when heat flows across the material.

S 는 제백계수($\mu\text{V}/\text{K}$), σ 는 전기전도도(S/m), κ 는 열전도도(W/mK), 그리고 T 는 절대온도(K)를 의미한다. 열전도도가 낮을수록, 전기전도도 및 제백계수가 높을수록 zT 값은 증가하므로 전기전도도를 높이고 열전도도를 낮추기 위해 미세구조를 제어하거나 캐리어 및 포논 이동에 영향을 미치는 첨가제를 사용하여 열전소재의 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다 [14,24,25].

2.2 무기 열전소재 기반의 플렉서블 열전 에너지 하베스터

기존 유연성이 없는 세라믹 기판을 사용하여 제작한 열전 모듈은 굴곡이 있는 환경에 적용하기에는 어려움이 있다. 신체부착형 장치의 에너지원으로써 열전 발전이 적용되기 위해서는 플렉서블한 열전 에너지 하베스터를 제작하는 것이 필수적이었고, 이를 구현하기 위해 많은 연구가 진행되었다. B. Lee 연구팀은 n-, p-형 Bi_2Te_3 열전 벌크를 polydimethylsiloxane(PDMS) 위에 배열하여 플렉서블 열전 에너지 하베스터를 제작하였다 [그림 2(a)] [26]. 소자의 발전성능을 향상시키기 위해 PDMS 내부에 Ag-Ni 입자를 분산시킨 후 자기장을 인가하여 수직 사슬 형태의 전자 이동 경로를 형성하였다. 제작된 소자는 40 K의 온도차(temperature difference)가 인가될 때 2.12 V의 개방전압(open-circuit voltage, V_{oc}) 및 7.02 mW의 최대 전력을 도출하였다. 또한, 소자의 굽힘 반경(bending radius)이 11 mm에 도달하여도 저항 변화가 50% 미만으로 유지되었으며, 15 mm의 굽힘 반경에서 10,000회 반복 굽힘 평가를 진행하여 전압 및 전류 변화가 미미한 것을 확인하

였다. 따라서, 제작된 소자가 3D 열원을 활용하여 안정적으로 높은 발전성능을 도출할 수 있음을 입증하였다. C. S. Kim 연구팀은 Bi_2Te_3 열전 벌크 기반의 웨어러블 열전 소자와 물을 포함하는 고분자 입자 기반의 유연한 방열판(polymer-based flexible heat sink, PHS)를 제작하였다 [그림 2(b)] [27]. PHS는 다량의 액체를 저장할 수 있는 초흡수성 폴리머(superabsorbent polymer, SAP) 및 액체를 증발시켜 열을 방출하는 외부 직물로 구성되어 있으며, 물을 천천히 증발시켜 저온 영역을 형성하는 역할을 수행한다. 제작된 소자는 SAP의 양이 많을수록, 초기 액체 온도가 낮을수록 출력전압이 높아짐을 검증하였으며, 다른 연구 결과에 비해 높은 전압 및 전력 밀도가 도출되어 웨어러블 디바이스의 전력원으로 안정적인 에너지 공급이 가능함을 입증하였다.

플렉서블 무기 열전 소자의 유연성을 향상시키기 위해 필름형 무기 열전소재 기반의 플렉서블 열전 소자를 제작한 연구도 보고되었다. 그림 3(a)는 Roll-to-Roll과 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD)을 사용하여 Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 및 GeTe 필름을 기판에 증착한 결과를 나타낸다 [28]. Bi_2Te_3 와 GeTe가 4.5 μm 으로 증착된 소자는 20°C의 온도 차에서 열전 쌍당 0.4 nW의 출력전력을 도출하였고, Bi_2Te_3 및 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 을 4.5 μm 으로 증착한 소자는 20°C의 온도 차에서 열전 쌍당 0.2 nW의 출력전력을 도출하였다. 이는 플렉서블 열전 소자의 대량 생산을 위해 Roll-to-Roll 방식이 적용 가능함을 입증한다. 그림 3(b)는 유연한 PI 기판 위에 InAs 나노와이어 네트워크(nanowire networks)를 성장시켜 제작한 플렉서블 열전 소자를 보여 주고 있다 [29]. InAs 나노와이어는 metalorganic vapor

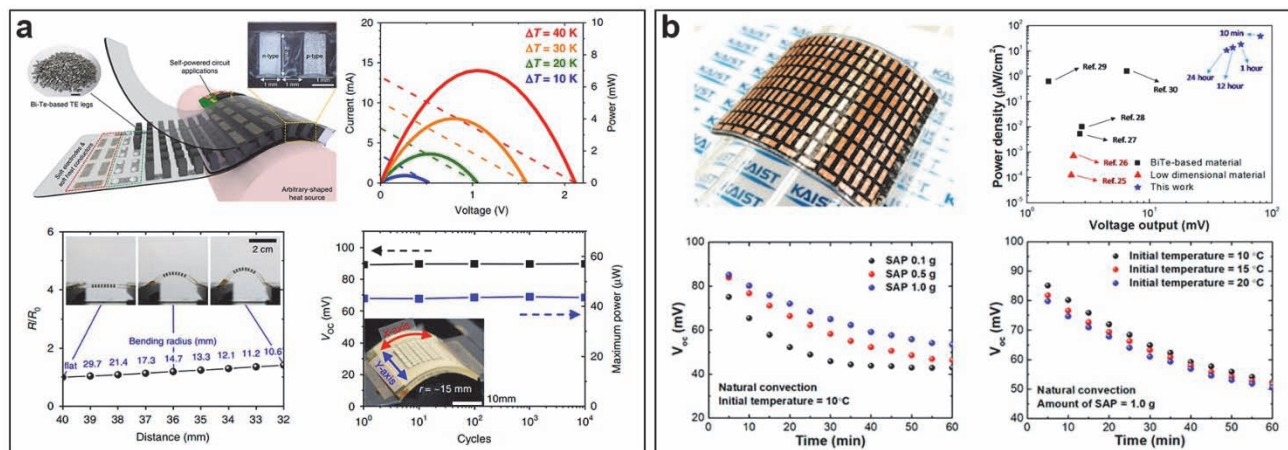


Fig. 2. (a) Flexible thermoelectric energy harvester made of Bi_2Te_3 bulks and PDMS substrate (Reproduced with permission from ref. [26]. Springer Nature). (b) Wearable thermoelectric generator based on flexible energy harvester and heat sink (Reproduced with permission from ref. [27]. Copyright (2018) American Chemical Society).

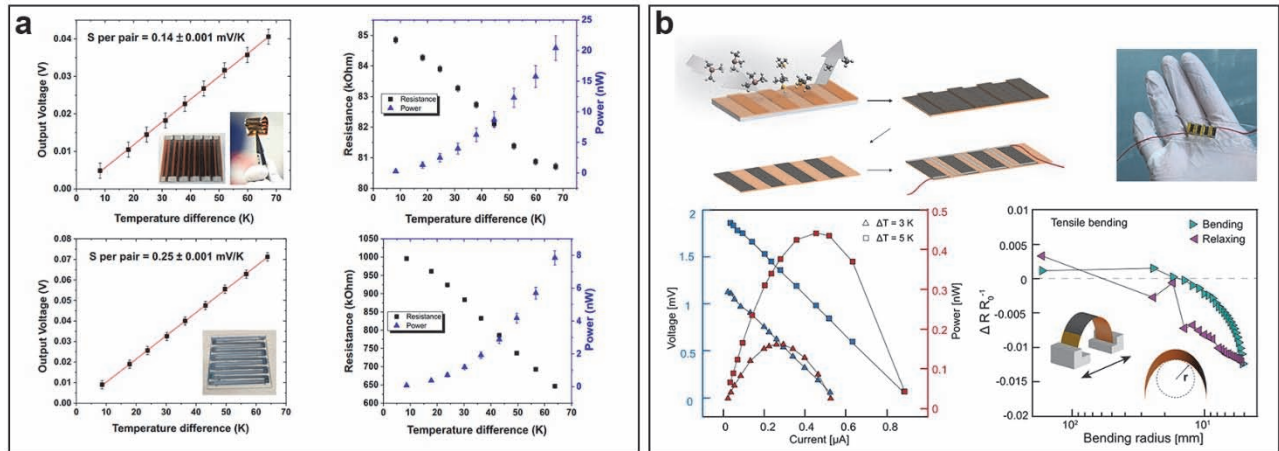


Fig. 3. (a) Output performance of film type flexible thermoelectric device produced by Roll-to-Roll and PVD (Reproduced with permission from ref. [28]. Springer Nature). (b) Output performance of thermoelectric generator based on InAs nanowire network (Reproduced with permission from ref. [29]. Copyright (2021) American Chemical Society).

phase epitaxy system(MOVPE)에 의해 형성되었으며, 제작된 소자는 5 K의 온도 차에서 0.44 nW의 출력전력을 생산하였다. 또한, 굽힘 반경이 5.2 mm에 도달하여도 5% 미만의 저항 변화를 보이는 안정적인 성능을 나타내었다. 따라서, 기존 연구들 비해 상대적으로 복잡한 제조 공정이 불필요한 나노 와이어 성장법을 활용하여 열전 에너지 하베스터 제작이 가능함을 보여주고 있다.

2.3 유기 열전소재 기반의 플렉서블 열전 에너지 하베스터

Bi-Te계 및 Pb-Te계와 같은 무기 열전소재는 우수한 발전성을 도출할 수 있지만, 무기 재료의 유연성 한계로 인해 소자의 유연성이 제한되고, 수직 방향으로 온도 차를 형성하여 발전하는 열전 소자를 제작하기 위해 사용되는 기판은 전력을 저하시킬 수 있는 온도 손실을 야기한다 [30]. 또한, 합금 제조 비용이 비싸고 상대적으로 희귀하거나 독성이 있는 원소가 포함되어 있으므로 에너지 생산원으로서 적용하기에 생산 단가가 비싸 상용화가 어렵다 [31]. C. K. Mytalfides 연구팀은 Single-walled carbon nanotube (SWCNT) 기반의 n-, p-형 열전 잉크를 제조하고, 이를 Blade-coating 기술을 통해 Kapton 필름 위에 열전 필름 형태로 증착시켜 저비용고성능의 플렉서블 열전 소자를 제작하였다 [31]. 제작된 소자는 150 K의 온도 차에서 7.38 W/m^2 의 전력 밀도를 생산하였으며, 굽힘 반경 변화 및 반복 굽힘 평가를 통해 2% 미만의 저항 변화를 측정함으로써 제작한 소자가 높은 유연성 및 안정성을 지닌 소자임을

입증하였다 [그림 4(a)]. 그림 4(b)는 전도성 열전 폴리머인 PEDOT:PSS에 이온성 액체(ionic liquids, IL) 및 수분산 폴리우레탄(water-borne Polyurethane, WPU)를 혼합하여 제조한 신축성 높은 열전 폴리머 복합체를 보여주고 있다 [32]. Drop-casting 공정으로 제작된 소재는 600% 이상 인장 가능하며, 신축성 소재를 활용하여 제작된 소자는 30 K의 온도 차에서 25 nW의 출력전력을 도출하였다. 이는 인체, 섬유 등 기계적으로 적용이 어려운 응용 분야에 대한 열전 소자의 적용 가능성을 나타낸다.

열전 에너지 하베스터의 신체 적용을 위해 섬유 형태의 웨어러블 열전소재를 개발한 연구 결과도 보고되었다. T. Sun 연구팀은 탄소나노튜브 섬유(CNTF)에 PEDOT:PSS 및 Oleamine 도핑을 하여 n-, p-형 열전 섬유를 제작하였다 [30]. 제작된 섬유를 엮어 직조형 열전 소자를 제작하고 발전성을 평가한 결과를 그림 5(a)에 나타내었다. 제작된 소자의 출력 성능은 $35 \mu\text{W/m}^2\text{K}^2$ 로 기존 보고된 플렉서블 유기 열전 소자에 비해 우수한 성능이며, 섬유 형태의 유연성과 착용성으로 의류에 쉽게 적용할 수 있음을 보여준다. 그림 5(b)는 SWCNT와 폴리비닐 알코올 (polyvinyl alcohol, PVA)를 사용하여 열전 섬유 소자를 개발한 결과를 보여주고 있다 [33]. SWCNT와 PVA로 구성된 하이드로 콜로이드 겔(hydrocolloidal gel)을 번갈아 압출하는 공정으로 n-, p-형 섬유를 제조하였다. 열전 섬유를 엮어 제작한 n-, p-형 8쌍의 직조형 플렉서블 열전 소자는 20 K의 온도 차에서 최대 0.52 mV의 전압이 생산되었으며, 단일 섬유에 비해 8배 증폭된 수치를 나타낸다. 이는 섬유의 면적 및 개수 증가에 따른 에너지 발전성능의

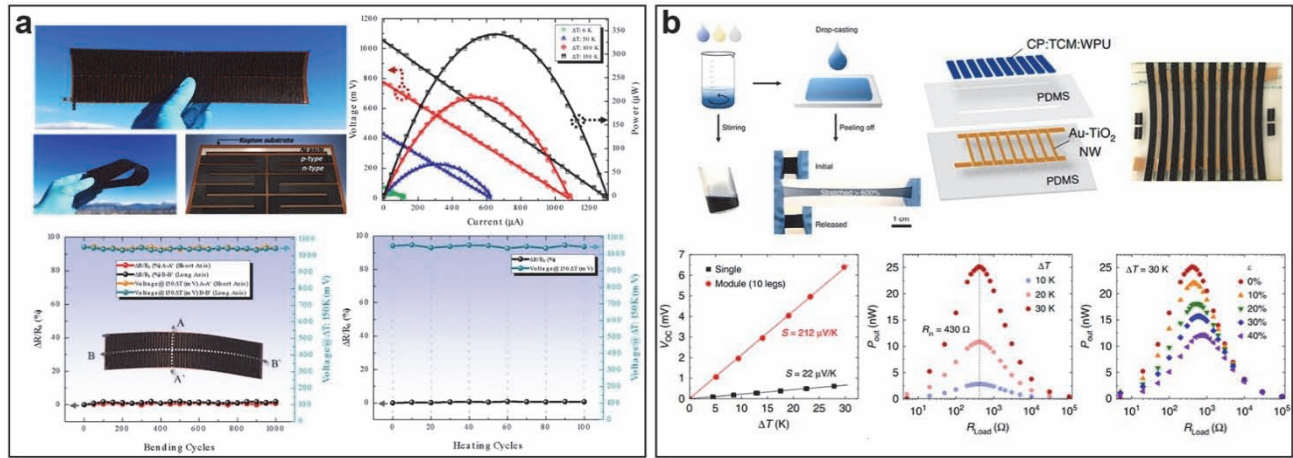


Fig. 4. (a) Organic-based flexible thermoelectric energy harvester fabricated via ink dispensing and printing method with the manufactured SWCNT thermoelectric ink (Reproduced with permission from ref. [31]. Copyright (2021) American Chemical Society). (b) Elastic organic thermoelectric device made of PEDOT:PSS-ionic liquids-WPU composite, which combines high stretchability (Reproduced with permission from ref. [32]. Springer Nature).

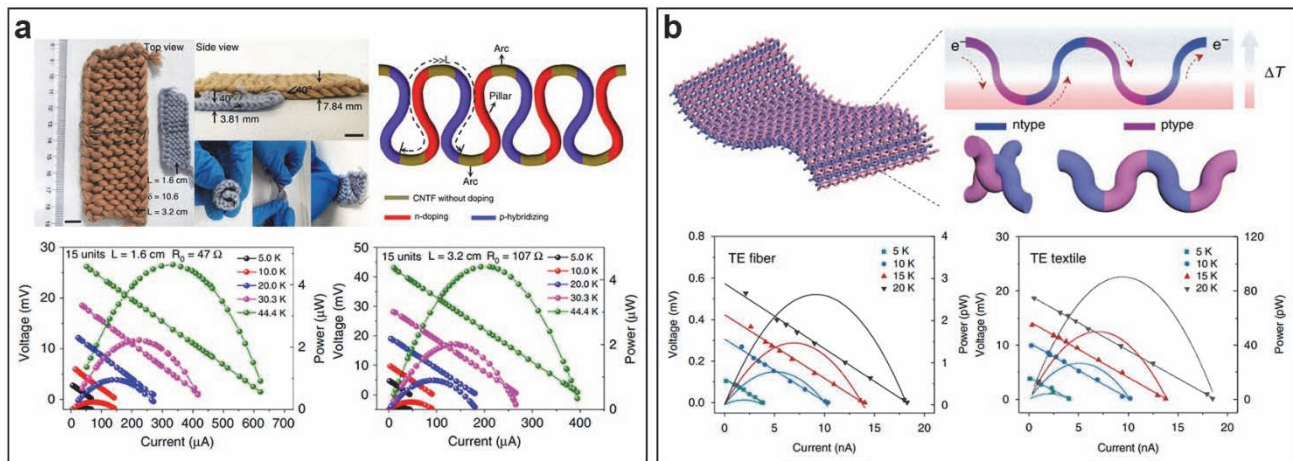


Fig. 5. (a) Output performance of thermoelectric fiber made of doped- and hybridized-CNTF (Reproduced with permission from ref. [30]. Springer Nature). (b) Schematic and measurement results of thermoelectric textile-based device made on SWCNT and PVA hydrocolloids (Reproduced with permission from ref. [33]. Springer Nature).

곱셈 효과를 보여주며, 차세대 첨단 섬유 전자 제품의 전망을 보여주고 있다.

2.4 유-무기 열전소재 기반의 플렉서블 열전 에너지 하베스터

유기 열전 폴리머 기반의 소재는 플렉서블 소재의 유연성을 높여주지만, 기판과 중합체 표면 사이의 접합력이 낮아 높은 접촉 저항을 나타낸다 [34]. 또한, 유기 열전 폴리

머의 열전 특성은 무기 소재에 비해 전기전도도 및 제백계수가 낮아 높은 발전성을 갖기 어렵다 [35]. 유기 열전 폴리머의 전기전도도 및 제백계수를 개선하기 위해 무기 열전소재와 유기 폴리머의 복합체를 개발하는 연구가 보고되고 있다. D.-L. Wen 연구팀은 n-, p-형 열전 분말을 액체에 흡수 수지, methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA) 및 2-ethyl-4-methyl-1H-imidazole-1-propanenitrile(EMIP)가 혼합된 용액에 분산시켜 열전 잉크를 제조하였다 [7]. 제조한 잉크는 스크린 프린팅

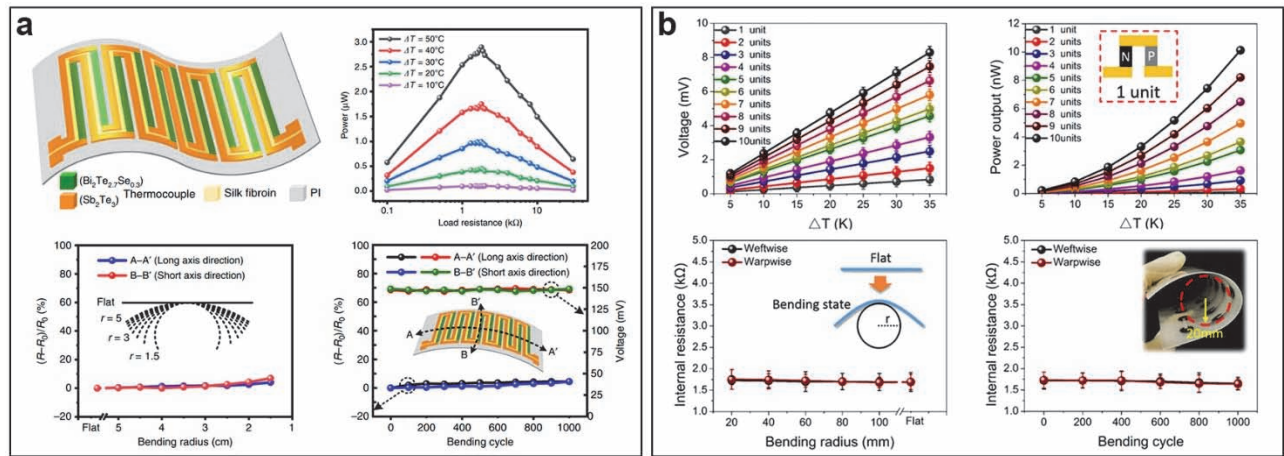


Fig. 6. (a) Schematic and output performance of organic-inorganic flexible thermoelectric device fabricated with double-chain couples by using a screen-printing process (Reproduced with permission from ref. [7]. Springer Nature). (b) Measurement results of thermoelectric energy harvester made of cellulose-based paper substrate and thermoelectric paste by pressing process (Reproduced with permission from ref. [36]. Copyright (2019) American Chemical Society).

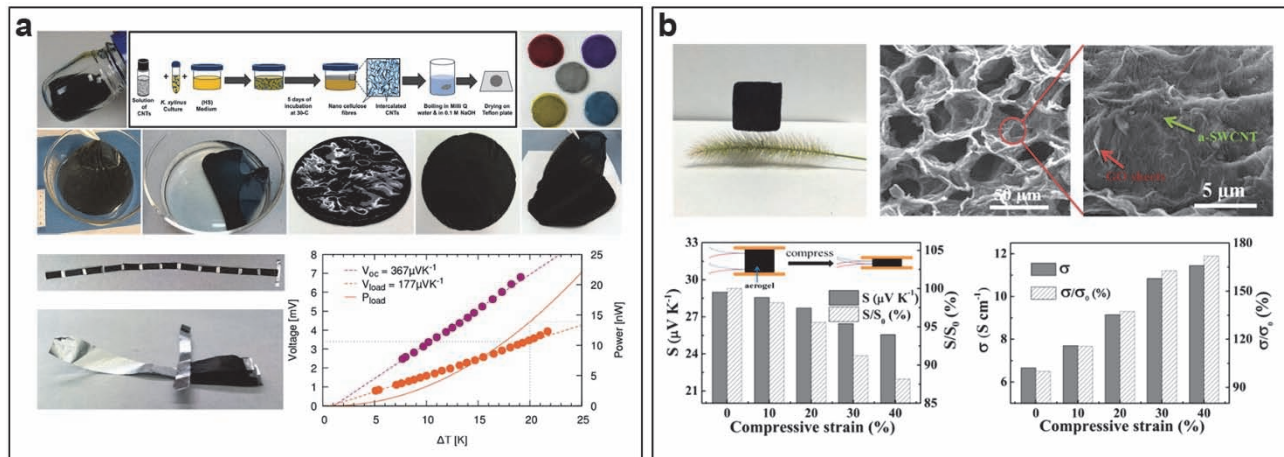


Fig. 7. (a) Photograph, schematic and output performance of BC/CNT composite film device (Reproduced with permission from ref. [37] published by the Royal Society of Chemistry). (b) Porous thermoelectric aerogels made of SWCNT and rGO (Reproduced with permission from ref. [40]. Copyright (2017) American Chemical Society).

(screen-printing) 공정에 의해 PI 기판 위에 열전 필름으로 증착되며, 각 필름은 부분적으로 서로 겹치는 영역을 형성함으로써 전기적으로 효과적인 연결을 달성하고 소자의 전체 저항을 낮추었다. 제작된 플렉서블 열전 소자는 50°C의 온도 차가 인가될 때 151 mV의 V_{oc} 및 13 μW 의 출력 전력을 생산하였다. 또한, 3 cm의 굽힘 반경을 적용하여도 2% 미만의 저항 변화가 나타났으며, 1,000회 반복 굽힘에도 5% 미만의 변화를 도출하여 신뢰성과 반복성을 입증하였다 [그림 6(a)].

일반적으로 플렉서블 열전 소자의 기판으로 사용되는

PDMS 및 PI와 같은 폴리머 기판의 느린 분해성과 열악한 생체 적합성을 개선하기 위해 셀룰로오스(cellulose)를 활용한 연구가 보고되고 있다 [36,37]. X. Zhao 연구팀은 열전 분말, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 및 Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)을 사용하여 열전 복합체를 제작하였다 [36]. 제조된 복합체를 Polytetrafluoroethylene(PTFE) 필름 위에 둥근 방울 형태로 형성하고, 셀룰로오스 기반 종이를 위에 덮은 후 1.2 MPa의 압력을 인가하여 열전 복합체가 종이에 침투된 열전 종이 소자를 제작하였다. 제작된 열전 종이의 쌍수가 증가함에 따라 전압 및 전력은 증가하였고, 온도 상승

에 따라 10개의 종이 쌍을 포함하는 소자는 8 mV 및 10 nW의 발전성능을 도출하였다. 또한, 20 mm의 굽힘 반경에서 5% 미만의 저항 변화와 1,000회 반복 굽힘 하에 10% 미만의 변화를 검증하여 소자의 내구성을 입증하였다 [그림 6(b)]. 그림 7(a)는 CNT를 세균성 나노 셀룰로오스 (bacterial cellulose, BC) 필름에 분산시켜 제작한 BC/CNT 복합 필름을 보여주고 있다 [37]. BC/CNT 복합 필름은 6쌍으로 제작하여 직렬로 연결되었으며, 지그재그 모양으로 접어 최종 소자를 제작하였다. 20 K의 온도 차가 인가될 때 177 $\mu\text{V}/\text{K}$ 의 제백 전압이 계산되었고, 14.5 nW의 출력전력이 생성되었다. 이는 BC/CNT 소자가 안정적이고 매우 유연하여 플렉서블 열전 소자의 응용 분야를 확대할 수 있음을 보여주고 있다.

필름형 열전소재는 유연하지만 밀리미터 두께까지 증착이 어려워 수직형 발전기에 적용하기 어렵다. 일반적인 필름형 열전 소자의 구조인 병렬 구조 소자는 의도하지 않은 열 전달 손실과 작은 온도 차 형성으로 인해 출력이 낮다 [38,39]. 이를 개선하고자 신축성이 있고 두꺼운 두께를 가져 충분한 온도 차를 형성할 수 있는 다공성 스펀지 형태의 열전소재 및 소자를 개발하여 수직형 발전기에 열전 소자를 적용한 결과가 보고되었다. D. Tan 연구팀은 reduced graphene oxide(rGO) 및 SWCNT가 이중 상호 연결된 다공성 미세 구조를 설계하여 열전 성능이 향상된 열전 에어로겔(aerogel)을 보고하였다 [40] [그림 7(b)]. 제작된 열전 에어로겔은 다공성 구조에 의해 초경량 및 초압축성을 갖는다. 또한, 29.0 $\mu\text{V}/\text{K}$ 의 제백계수 및 6.66 S/cm의 전기전도도를 나타내었으며, 40%의 변형을 인가하였을 때 25.6 $\mu\text{V}/\text{K}$ 및 11.5 S/cm의 열전 특성이 도출되어 열전

에어로겔은 압축 응력이 작용하는 환경에서 성능 손실을 최소화하며 활용 가능성을 입증하였다. 이러한 다공성 열전소재를 응용하여 소자를 제작한 연구도 보고되었다. M. H. Lee 연구팀은 Cyclohexane에 SWCNT를 분산시켜 제조한 용액을 급속 용매 증발법(rapid solvent-evaporation)을 통해 신속하게 용매를 제거하여 다공성 CNT 폼(foam)을 제작하였다 [38]. 다공성 CNT 폼은 PDMS 몰드(mold) 내부에 배열되고 은 전극에 의해 전기적으로 연결되었으며, 13.9 K의 온도 차에서 1.5 μW 의 최대 출력전력을 생산하였다. 또한, 13.9 K의 온도 차에서 82 $\mu\text{W}/\text{g}$ 의 높은 중량당 출력전력을 나타냈으며, 이는 다공성 CNT 구조가 적은 열전 재료를 사용하여 높은 출력전력을 생산하므로 열전 발전기에 적용하기 적합하다는 것을 나타낸다.

2.5 플렉서블 열전 에너지 하베스터를 이용한 응용연구

플렉서블 열전 에너지 하베스터를 웨어러블 디바이스의 에너지 공급원 및 센서로 적용시키기 위해 다양한 연구가 진행되었다. Y. Guo 연구팀은 Au-MoS₂ 소재를 기반으로 제작한 플렉서블 열전 소자를 천에 부착하여 손목 밴드를 제작하였다 [41]. 셀룰로오스 멤브레인(membrane) 위에 Au-MoS₂ 용액을 균일하게 여과시켜 열전 필름을 제조하였으며, 이는 6×1 mm² 크기로 가공되어 소자 제작에 사용하였다. 제작한 손목 밴드형 소자는 신체에 부착되어 2.4 mV의 출력전압을 생산하였으며 5 mm의 굽힘 반경으로 500회 반복 굽힘 동안 97%의 성능이 유지됨을 입증하였다 [그림 8(a)]. 또한, 기존 연구된 MoS₂ 기반의 열전 소자

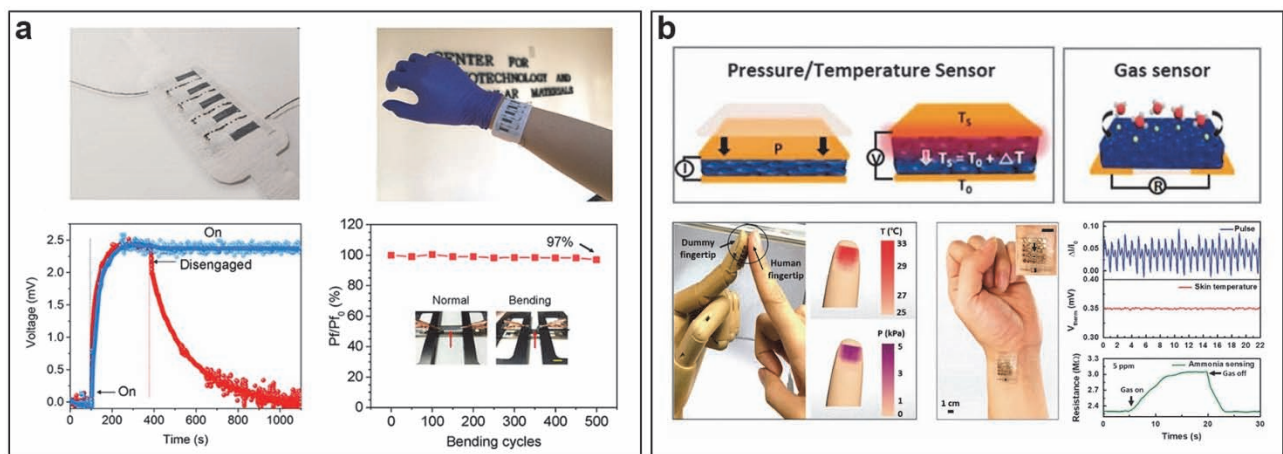


Fig. 8. (a) Human body attached measurement results of thermoelectric wrist band based on Au-MoS₂ film (Reproduced with permission from ref. [41]. Copyright (2018) American Chemical Society). (b) Schematic and electrical signals from a pressure, temperature and gas sensor based on a thermoelectric foam array device (Reproduced with permission from ref. [21]. Springer Nature).

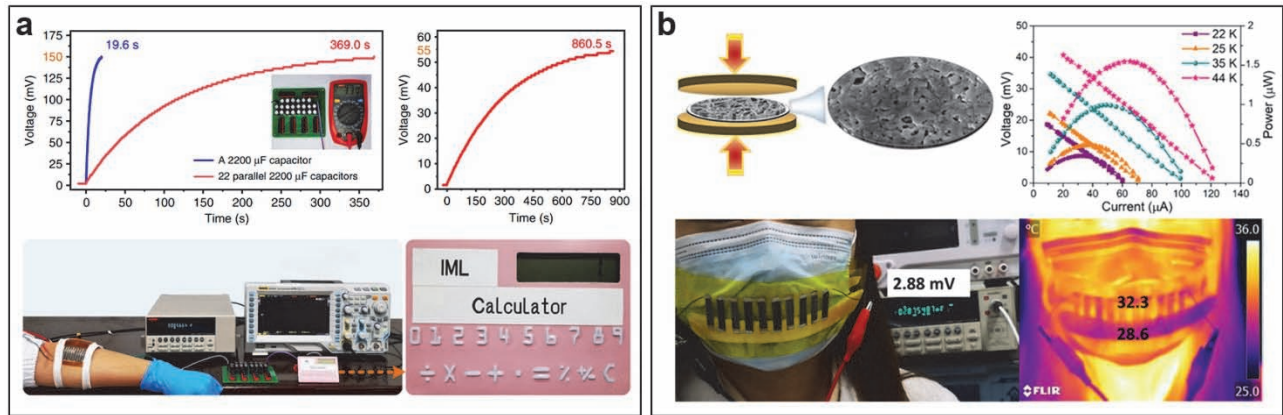


Fig. 9. (a) Photograph of commercial calculator operated by the human body attached thermoelectric generator (Reproduced with permission from ref. [7]. Springer Nature). (b) Output performance of thermoelectric device made of PEDOT:PSS and photographs of flexible generator attached onto a mask (Reproduced with permission from ref. [42]. Copyright (2021) American Chemical Society).

에 비해 전기전도도 및 제백계수를 향상시켜 소재의 응용 가능성을 제공하였다. S. Y. Hong 연구팀은 PU 폼에 Multi-walled carbon nanotube(MWCNT)-PANI 나노복합체를 코팅하여 센서용 열전 소자를 제작하였다 [21]. 제작된 소자를 의수에 부착하고 손가락을 접촉시켜 온도와 압력에 따른 발전 성능을 평가하고, 소자를 손목에 부착하여 맥박, 체온 및 가스 감지에 따른 측정을 진행하였다 [그림 8(b)]. 이 결과는 압력, 온도 및 가스를 동시에 감지할 수 있는 피부 부착 장치로서 열전 센서 어레이(array)의 잠재적 적용 가능성을 보여준다. 그림 9(a)는 스크린 프린팅으로 제작한 Bi_2Te_3 열전 소자를 팔에 부착하여 신체 접촉 가능성을 보여준다. 제작한 소자는 2,200 μF 용량의 커패시터를 충전하는데 19.6초가 소요되었으며, 22개의 1,000 μF 커패시터를 55 mV로 충전하고 상업용 계산기를 구동시키는 것을 성공하였다 [7]. 이는 소자의 에너지 발전 및 다기능 감지의 통합을 통해 광범위한 응용이 가능함을 보여주고 있다. 그림 9(b)는 PEDOT:PSS와 Cu_2Se 를 기반으로 제작된 열전 소자를 마스크에 부착하여 호흡에 의한 발전 성능을 측정된 결과를 나타낸다. 날숨에 의해 소자의 온도가 상승하여 3.7 K의 온도 차가 발생하고 2.88 mV의 출력전압이 생산되는 것을 입증하였다 [42]. 이는 웨어러블 열전 소자가 마스크의 자체 공기 정화 및 호흡을 모니터링 할 수 있는 기기를 구동하는데 사용될 수 있음을 보여준다.

3. 결론

본 논문에서는 무기, 유기 및 유-무기 열전소재를 활용하여 플렉서블 열전 에너지 하베스터를 개발하고 응용하

는 연구들을 소개하였다. 기존 연구된 Al_2O_3 및 SiO_2 와 같은 세라믹 소재가 기판으로 사용된 열전 소자는 유연성의 한계가 존재하여 웨어러블 기기에 적용하기 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 PDMS 및 PI 등 유연한 소재를 기판으로 적용한 열전 에너지 하베스터가 개발되었다. 무기 열전 벌크를 유연한 기판에 배열하는 연구결과를 시작으로 소자의 유연성을 높이기 위해 PVD를 활용하여 필름을 증착시키거나, 기판에 직접 무기 열전 필름을 성장시켜 소자를 제작하는 연구가 진행되었다. 그러나, 무기 열전 소자는 유연성의 한계 및 소재 제작의 어려움이 존재하여 PEDOT:PSS 및 열전 섬유와 같은 유기 열전소재를 활용하여 무기 소재의 한계를 극복하는 연구도 진행되었다. 유기 열전 소자는 유연성이 높고 열전도도가 낮다는 장점이 있지만, 무기 열전소재에 비해 전기전도도 및 제백계수가 낮다는 한계가 존재하여 유기 열전소재의 열전 특성을 향상시키기 위해 유-무기 복합소재가 개발되었다. 또한, 폴리머 기판의 한계 및 필름형 소자의 적용 한계를 극복하기 위해 셀룰로오스 기반의 열전 소자 개발 및 다공성 열전 스펀지 소자가 개발되었다. 셀룰로오스 기반의 열전 소자는 플렉서블 열전 소자 제작에 주로 사용되는 PDMS 및 PI 기판과 달리 생분해성이 좋고 생체 적합성이 높아 친환경 열전 소자의 제조를 위한 이상적인 소재라 판단된다. 다공성 열전 스펀지는 열전도도를 억제하여 고성능 열전 발전기의 온도 차를 효율적으로 증가시키는 촉진적 접근법이라 생각한다. 플렉서블 열전 에너지 하베스터는 체온에 의해 상시 에너지를 생산할 수 있으므로 웨어러블 기기의 전력원으로 사용이 가능하며, 소재의 형태에 따라 열 외에 압력을 실시간으로 감지 가능한 센서로도 적용 가능하다는 연구가 진행되었다. 플렉서

블 열전 에너지 하베스터를 웨어러블 기기의 전력원으로의 적용 가능성을 높이기 위해 소자는 소형화, 경량화 및 유연화 등의 연구가 수행되어야 하며, 열전소재의 발전성을 극대화하기 위해 열전 에너지 하베스터의 구조 설계 및 최적화 연구도 지속적으로 진행되어야 한다. 플렉서블 열전 소자 연구는 현재 진행형이며, 지속적인 연구를 기반으로 열전 기술의 상용화를 근시일 내에 구현 가능할 것으로 생각된다. 따라서, 자체 구동식 웨어러블 디바이스 및 센서 분야에서 광범위한 응용 및 상용화를 통한 시장 선점을 위해 플렉서블 열전 소자 개발 연구에 대한 지속적인 관심이 필요하다.

ORCID

Kwi-II Park

<https://orcid.org/0000-0002-9140-6641>

감사의 글

본 연구는 2022년도 정부(교육부, 과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No.2019R111A2A01057073, No.2021R1A4A2001658)을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] X. Wang, Y. Gu, Z. Xiong, Z. Cui, and T. Zhang, *Adv. Mater.*, **26**, 1336 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201304248>]
- [2] A. Nozariasbmarz, H. Collins, K. Dsouza, M. H. Polash, M. Hosseini, M. Hyland, J. Liu, A. Malhotra, F. M. Ortiz, F. Mohaddes, V. P. Ramesh, Y. Sargolzaeiaval, N. Snouwaert, M. C. Özturk, and D. Vashaee, *Appl. Energy*, **258**, 114069 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114069>]
- [3] W. Y. Chen, X. L. Shi, J. Zou, and Z. G. Chen, *Nano Energy*, **81**, 105684 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105684>]
- [4] S. Kim, D. Y. Hyeon, S. S. Ham, J. Youn, H. S. Lee, S. Yi, K. T. Kim, and K. I. Park, *Appl. Surf. Sci.*, **558**, 149784 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149784>]
- [5] D. W. Lee, D. G. Jeong, J. H. Kim, H. S. Kim, G. Murillo, G. H. Lee, H. C. Song, and J. H. Jung, *Nano Energy*, **76**, 105066 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105066>]
- [6] L. Huang, S. Lin, Z. Xu, H. Zhou, J. Duan, B. Hu, and J. Zhou, *Adv. Mater.*, **32**, 1902034 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902034>]
- [7] D. L. Wen, H. T. Deng, X. Liu, G. K. Li, X. R. Zhang, and X. S. Zhang, *Microsyst. Nanoeng.*, **6**, 68 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41378-020-0179-6>]
- [8] V. Karthikeyan, J. U. Surjadi, J.C.K. Wong, V. Kannan, K. H. Lam, X. Chen, Y. Lu, and V.A.L. Roy, *J. Power Sources*, **455**, 227983 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227983>]
- [9] D. Y. Hyeon, C. Nam, S. S. Ham, G. T. Hwang, S. Yi, K. T. Kim, and K. I. Park, *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2000969 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.202000969>]
- [10] S. K. Kihoi and H. S. Lee, *Sustain. Energ. Fuels*, **4**, 5645 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1039/d0se01081b>]
- [11] J. He and T. M. Tritt, *Science*, **357**, 1369 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>]
- [12] H. Shang, T. Li, D. Luo, L. Yu, Q. Zou, D. Huang, L. Xiao, H. Gu, Z. Ren, and F. Ding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 7358 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21771>]
- [13] M. Hong, Z. G. Chen, and J. Zou, *Chinese Phys. B*, **27**, 048403 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/4/048403>]
- [14] Y. Wang, W. D. Liu, X. L. Shi, M. Hong, L. J. Wang, M. Li, H. Wang, J. Zou, and Z. G. Chen, *Chem. Eng. J.*, **391**, 123513 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123513>]
- [15] Y. Xiao and L. D. Zhao, *npj Quantum Mater.*, **3**, 55 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0127-y>]
- [16] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nature*, **508**, 373 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13184>]
- [17] Z. G. Chen, X. Shi, L. D. Zhao, and J. Zou, *Prog. Mater. Sci.*, **97**, 283 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.005>]
- [18] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, *Nature*, **473**, 66 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature09996>]
- [19] S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1959 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ee00242c>]
- [20] K. Yusupov, S. Stumpf, S. You, A. Bogach, P. M. Martinez, A. Zakhidov, U. S. Schubert, V. Khovaylo, and A. Vomiero, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1801246 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201801246>]
- [21] S. Y. Hong, J. H. Oh, H. Park, J. Y. Yun, S. W. Jin, L. Sun, G. Zi, and J. S. Ha, *NPG Asia Mater.*, **9**, e448 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2017.194>]
- [22] L. Liang, G. Chen, and C. Y. Guo, *Mater. Chem. Front.*, **1**, 380 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c6qm00061d>]
- [23] B. Russ, A. Glauddell, J. J. Urban, M. L. Chabiny, and R. A. Segalman, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16050 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.50>]
- [24] S. K. Kihoi, H. Kim, H. Jeong, H. Kim, J. Ryu, S. Yi, and H. S. Lee, *J. Alloys Compd.*, **806**, 361 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.220>]
- [25] H. Choi, K. Jeong, J. Chae, H. Park, J. Baeck, T. H. Kim, J. Y. Song, J. Park, K. H. Jeong, and M. H. Cho, *Nano Energy*, **47**, 374 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.009>]
- [26] B. Lee, H. Cho, K. T. Park, J. S. Kim, M. Park, H. Kim, Y. Hong, and S. Chung, *Nat. Commun.*, **11**, 5948 (2020). [DOI: <https://doi.org/>]

- 10.1038/s41467-020-19756-z]
- [27] C. S. Kim, H. M. Yang, J. Lee, G. S. Lee, H. Choi, Y. J. Kim, S. H. Lim, S. H. Cho, and B. J. Cho, *ACS Energy Lett.*, **3**, 501 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b01237>]
- [28] K. A. Morgan, T. Tang, I. Zeimpekis, A. Ravagli, C. Craig, J. Yao, Z. Feng, D. Yarmolich, C. Barker, H. Assender, and D. W. Hewak, *Sci. Rep.*, **9**, 4393 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41000-y>]
- [29] T. Koskinen, V. Khayrudinov, F. Emadi, H. Jiang, T. Haggren, H. Lipsanen, and I. Tittonen, *ACS Appl. Energ. Mater.*, **4**, 14727 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03405>]
- [30] T. Sun, B. Zhou, Q. Zheng, L. Wang, W. Jiang, and G. J. Snyder, *Nat. Commun.*, **11**, 572 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14399-6>]
- [31] C. K. Mytafides, L. Tzounis, G. Karalis, P. Formanek, and A. S. Paipetis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 11151 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00414>]
- [32] N. Kim, S. Lienemann, I. Petsagkourakis, D. Alemu Mengistie, S. Kee, T. Ederth, V. Gueskine, P. Leclere, R. Lazzaroni, X. Crispin, and K. Tybrandt, *Nat. Commun.*, **11**, 1424 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15135-w>]
- [33] T. Ding, K. H. Chan, Y. Zhou, X. Q. Wang, Y. Cheng, T. Li, and G. W. Ho, *Nat. Commun.*, **11**, 6006 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19867-7>]
- [34] K. K. Jung, Y. Jung, C. J. Choi, J. M. Lee, and J. S. Ko, *Curr. Appl. Phys.*, **16**, 1442 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.08.010>]
- [35] A. Kumar, R. Kumar, and D. K. Satapathy, *Physica B*, **593**, 412275 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412275>]
- [36] X. Zhao, W. Han, C. Zhao, S. Wang, F. Kong, X. Ji, Z. Li, and X. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 10301 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b21716>]
- [37] D. Abol-Fotouh, B. Dorling, O. Zapata-Arteaga, X. Rodriguez-Martinez, A. Gomez, J. S. Reparaz, A. Laromaine, A. Roig, and M. Campoy-Quiles, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 716 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ee03112f>]
- [38] M. H. Lee, Y. H. Kang, J. Kim, Y. K. Lee, and S. Y. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900914 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201900914>]
- [39] J. Kim, E. J. Bae, Y. H. Kang, C. Lee, and S. Y. Cho, *Nano Energy*, **74**, 104824 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104824>]
- [40] D. Tan, J. Zhao, C. Gao, H. Wang, G. Chen, and D. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 21820 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b04938>]
- [41] Y. Guo, C. Dun, J. Xu, P. Li, W. Huang, J. Mu, C. Hou, C. A. Hewitt, Q. Zhang, Y. Li, D. L. Carroll, and H. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 33316 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b10720>]
- [42] Y. Lu, X. Li, K. Cai, M. Gao, W. Zhao, J. He, and P. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 631 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c18577>]