Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 21, No. 4, 2018, 68-79
https://doi.org/10.5229/JKES.2018.21.4.68

pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

자가구동형 전자소자 구현을 위한 에너지 발전/저장 소자 융합 기술 동향

이주혁*

대구경북과학기술원 에너지공학전공

(2018년 10월 24일 접수 : 2018년 11월 2일 수정 : 2018년 11월 5일 채택)

Hybridization of the Energy Generator and Storage Device for Self-Powered Electronics

Ju-Hyuck Lee*

Department of Energy Science and Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST)

(Received October 24, 2018 : Revised November 2, 2018 : Accepted November 5, 2018)

초 록

최근 늘어나는 배터리 수요를 대처하기 위하여 배터리를 대체하거나 배터리의 구동시간을 늘리기 위한 방법으로 제시되고 있는 에너지 발전소자와 에너지 저장소자의 융합연구는 에너지 관련 기술분야에서 가장 관심받고 있는 분야중 하나이다. 본 리뷰논문에서는 물리에너지 발전소자의 최근 연구동향과 함께 에너지 발전소자와 저장소자의 융합연구 동향을 소개하고자 한다. 먼저, 물리에너지를 전기에너지로 변환하는 압전 특성과 마찰대전 특성을 이용한 에너지 발전소자 관련 연구동향을 소개한다. 또한 압전/마찰대전 에너지 발전소자와 에너지 저장소자의 융합 연구동향을 소개한다. 특히 자가충전 에너지소자의 물리에너지를 전기화학적 에너지로 변환하는 새로운 접근방법을 소개하고자 한다.

Abstract : Currently, hybridization of energy generator and storage devices is considered to be one of the most important energy-related technologies due to the possibility of replacing batteries or extending the lifetime of a batteries in accordance with increasing battery demand. This review aims to describe current progress on the mechanical energy generator and hybridization of energy generator and energy storage devices for self-powered electronics. First, the research trends related to energy generation devices using piezoelectric and triboelectric effect that convert physical energy into electric energy is introduced. In addition, integration of energy generators and energy storage devices is introduced. In particular, self-charging energy cells provide an innovative approach to the direct conversion of mechanical energy into electrochemical energy to decrease energy conversion loss.

Keywords : Piezoelectric, Triboelectric, Energy generator, Hybrid energy generator and storage

1. 서 론

화석연료의 사용에 따른 대기/수질 오염 및 석유 고갈 문제 해결을 위하여 화석연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지 개발 문제는 현재 에너지분야에서 가장 중요하고 도전적인 분야중 하나이다. 특히 햇빛, 바람, 비, 조수/파도, 지열 등을 이용한 신재생 에너지원 연구는 활발하게 연구되어 왔으며 이러한 에너지 원은 메가/기가 와트 크기의 전력을 생산해내는 에너지원으로 주요 파워그리드와 통합되어질 것이다.[1-4)]

*E-mail: jhlee85@dgist.ac.kr

최근 태블릿, 휴대 전화 및 다양한 센서와 같은 다기능성 스마트 전자 기기가 일상 생활에서 널리 보급되고 있다. 이러한 장치는 장시간 배터리 구동을 위해 저전력/고효율 전자소자로 설계되지만 다양한 기능성 때문에 소비 전력이 높은 경우가 많다. 따라서 다양한 저전력 스마트 전자 기기의 독립적이고 유지 보수가 필요없는 지속적인 작동을 위한 지속적인 에너지 전력원이 필요하다.

최근, 주변에서 버려지는 에너지원을 전기에너지로 변환하는 에너지하베스팅 기술이 활발히 연구되고 있다. 특히 기계에너지를 전기에너지로 변환하는 압전 및 마찰대전 특성을 이용한 에너지 발전소자 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.[5-13] 또한 에너지 저장소자 기술은 전자소자를 구동시키기 위해 꼭 필요한 에너지 기술요소로 에너지 하베스팅 기술과 마찬가지로 활발히 연구되고 있다.[14-17] 이러한 에너지 발전소자와 저장소자의 일체형 통합 기술은 지속적으로 에너지를 공급할 수 있는 에너지 기술로, 최근 빠르게 발전하고 있는 전자소자의 지속적인 구동을 위한 에너지원으로 관심을 받고 있다. 이것은 마이크로/나노 시스템에 전력을 공급하기 위한 나노물질 및 나노기술의 응용과 관련된 에너지 기술로서 새롭게 부상하는 분야로 배터리를 대체하거나 적어도 배터리의 수명을 연장하여 전자소자의 구동시간을 획기적으로 증가시키는데 사용될 것이다.

본 리뷰논문에서는 최근 에너지 발전소자와 에너지 저장소자의 통합 기술 동향에 대해서 소개하고자 한다. 먼저 기계적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 압전/마찰대전 에너지 발전소자에 대해서 소개하고자 한다. 또한 에너지 발전소자와 에너지 저장 소자의 단순 결합과 하이브리드 구조를 통한 융합 연구에 대한 연구 동향을 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 압전 에너지 하베스팅 기술

압전효과는 비대칭 결정구조를 가지는 특정 물질에 압력을 가해줄 경우 발생하는 비대칭 전위 분포에 기인한 효과로 물질의 전기적 상태와 기계적 상태의 선형적인 상호작용을 나타내는 가역적인 반응이다.[18] 즉 기계에너지를 전기에너지로 변환이 가능하며 또한 전기에너지를 기계에너지로 변환이 가능하다. 압전 재료에 기계적 에너지를 가하면 압전 재료의 결정 구조가 변형되어 전기적 모멘트가 발생한다. 전기적 모멘트에 의해 야기된 분극 전하 밀도는 아래에 제시된 것처럼

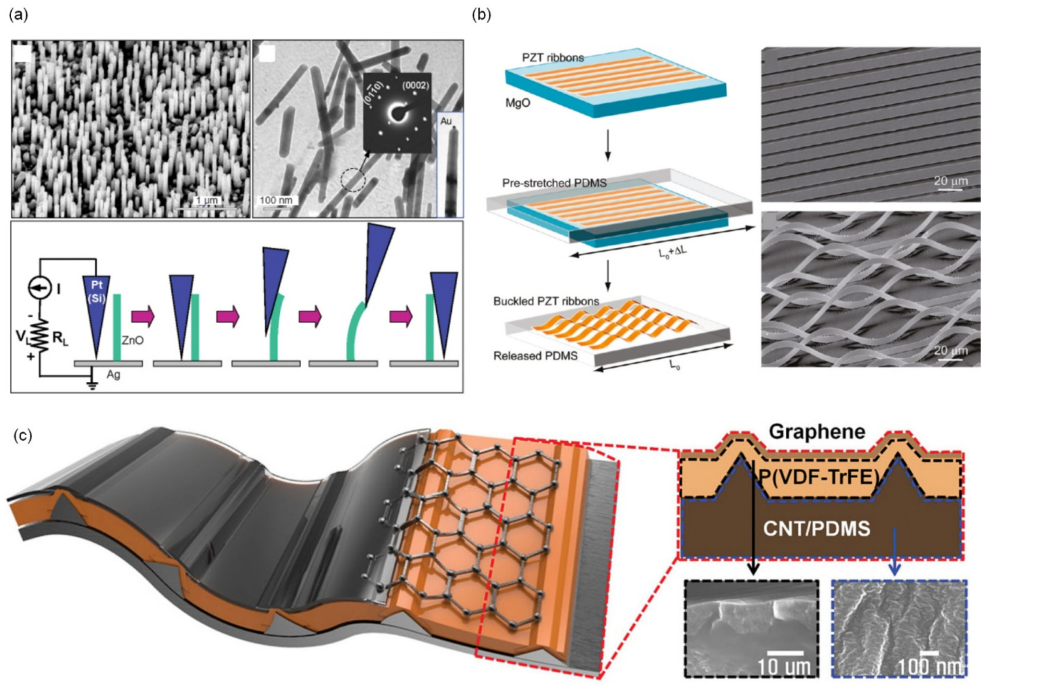

Fig. 1 (a) Invention of piezoelectric nanogenerator using vertically grown ZnO nanorods array with AFM tip.[5] (b) Stretchable piezoelectric nanogenerator using wavy structured PZT Nanoribon on PDMS substrate.[23] (c) Piezoelectric nanogenerator using micropatterned piezoelectric polymer P(VDF-TrFE).[28]

가해진 기계적 응력에 비례한다.

$$\rho_i = d_{ij}\sigma_j \begin{pmatrix} i = 1, 2, 3 \\ j = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \end{pmatrix} \quad (1)$$

여기서 ρ는 분극전하밀도, d 는 압전 계수, σ는 가해진 응력, i 는 발생된 분극 방향, j 는 가해진 응력 방향을 나타낸다. 1, 2, 3은 X, Y, 그리고 Z 축을 나타내며 각각의 축의 전단방향은 4, 5, 6으로 나타낸다. 기계적 응력이 Z 축 방향으로 가해질 경우 Z축 방향으로 발생할 수 있는 압전 출력 전압은 다음과 같은 식을 통해 이해할 수 있다.

$$V_z = \frac{d_{zz}Ft}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A_z} \quad (2)$$

F는 외력, t는 압전물질의 두께, ε_0는 진공유전율, ε_r는 압전소재의 유전율, A_z는 Z축 방향 면적을 나타낸다. 따라서, 압전 물질, 전극 및 외부 회로를 포함하는 소자를 설계함으로써, 압전 효과에 기인한 전위는 전압 및 전류를 생성 할 수 있고, 전기 에너지원으로 사용될 수있다. 압전나노소재를 이용한 에너지 발전소자는 산화아연 (ZnO) 나노와이어를 이용하여 2006년 조지아 공과대학의 Zhong Lin Wang 교수가 처음 발표하였으며 이후 압전 에너지 발전소자에 많은 관심이 집중되어 다양한 연구가 보고되었다.[5] 대표적인 압전 재료인 ZnO, GaN, CdS, InN 등 압전 반도체 재료와[19-22] $PbZrTiO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$ 등 절연 압전 세라믹[23-26] 그리고 PVDF, P(VDF-TrFE) 등과 같은 압전 폴리머, 압전공중합체를[27, 28] 이용한 압전 에너지 발전소자 연구가 활발히 보고 되어왔다 (Fig. 1). 압전 반도체 재료의 경우 압전과 반도체의 커플링 특성을 이용한 piezotronics/piezo-phototronics 관련 연구가 활발히 진행되어왔으며 이를 이용하여 발광다이오드, 광전센서, 태양전지 등 다양한 응용분야를 선보였다.[29-31] 절연 압전세라믹 재료의 경우 높은 출력으로 많은 관심을 받았으며 압전 폴리머 재료의 경우 유연소자 응용을 위하여 많은 연구가 진행되었다.[23-28] 최근에는 그래핀, 육방정계 질화붕소 (hexagonal boron nitride, h-BN), 전이금속 칼코겐화합물 (Transition metal dichalcogenide, TMDC) 등의 이차원 (2D) 압전물질,[32,33] 아미노산 (Amino acid), 펩타이드 (Peptide), 단백질 (Protein) 등 바이오재료의[34-36] 압전특성을 이용한 압전 에너지 발전소자 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

TMDC의 경우 벌크형태에서는 중심대칭의 결정구

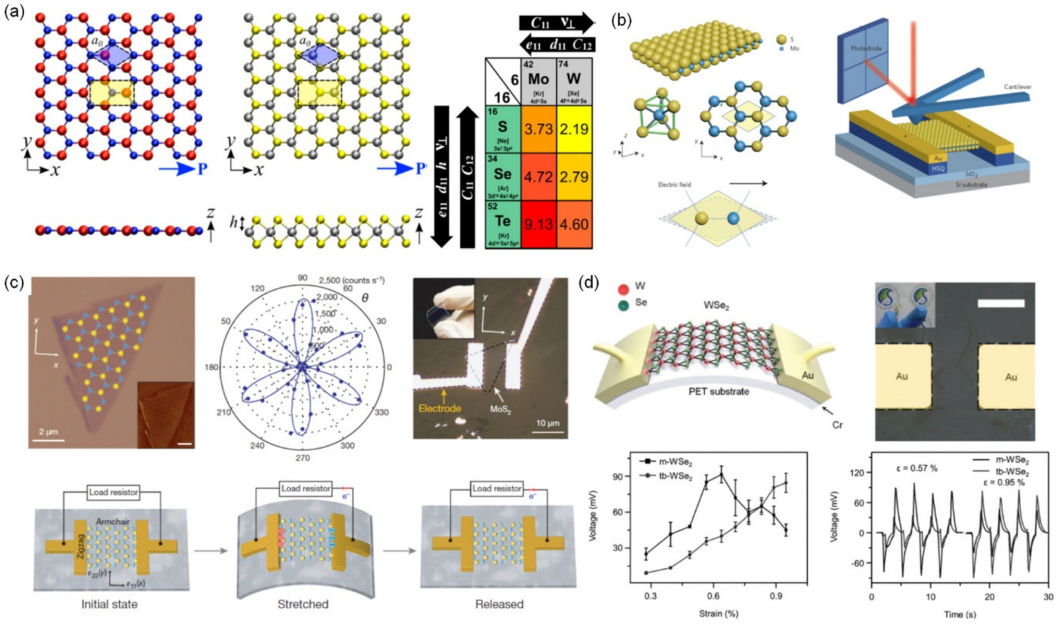

Fig. 2 (a) Monolayer top view geometry of (a) boron nitride (h-BN) and trigonal prismatic molybdenum disulfide (2H-MoS_2) with piezoelectric polarization, and calculated piezoelectric coefficient of TMDC.[37] (b) Probing the piezoelectric property of free-standing monolayer MoS_2 using piezoresponse force microscopy technique.[38] (c) Experimental demonstration of the piezoelectric property of monolayer MoS_2 based piezoelectric device.[6] (d) Investigation of piezoelectric property of turbostratic stacking structured bilayer WSe_2 based piezoelectric device.[39]

조를 가지기 때문에 압전특성을 나타내지 않는다. 하지만 단층 구조를 가지는 경우 반전중심이 사라져 압전특성을 나타낸다. 이러한 단층 TMDC물질의 압전특성이 DFT 시뮬레이션과 PFM 측정을 통해 증명되었으며 압전소자로 제작되어 특성이 평가되었다. 먼저 단층 구조를 가지는 h-BN 및 TMDC의 압전 계수가 제1원리 계산법을 이용하여 이론적으로 예측되었으며 예측된 압전상수 d_{11} 값은 기존 압전재료와 필적하는 수치를 나타내었다 (Fig. 2(a)).[37] 또한 PFM을 이용하여 측정된 MoS_2의 압전상수 d_{11} 값은 시뮬레이션으로 예측한 값과 비슷한 수치로 측정됨을 확인하였다 (Fig. 2(b)).[38] 또한 단층 MoS_2를 이용한 압전소자가 2014년 처음으로 소개되었다 (Fig. 2(c)).[6] MoS_2 암체어 방향을 따라 압전소자가 변형되면 양쪽의 지그재그 가장자리에서 반대 극성의 압전 분극 전하가 유도되어 외부 회로를 통해 전자의 흐름을 유도한다. 다시 압전소자에 가해진 압력이 사라지면 압전 분극이 사라지고 쌓여있던 전자가 반대 방향으로 흘러 처음의 자리로 돌아온다. 단일층 MoS_2 기반의 압전소자에서 오픈서킷 전압 (V_{oc}) 약 15 mV, 쇼트서키 전류 (I_{sc}) 약 30 pA의 출력을 나타냈으며 최대 약 2 mW m^{-2}의 전력을 발전하였다. 또한 최근 터보 스태틱 스태킹 (turbostratic stacking) 구조를 가지는 이중층 (Bilayer) TMDC 기반의 압전소자가 단층 TMDC 기반 압전소자보다 기계적으로 더 뛰어난 내구성을 나타내었다.[39]

바이오 압전재료의 경우 뼈, 나무, 힘줄, 피부, 실크, 머리카락 조개껍질 등 생체물질에서 압전성이 발견되어 관심이 집중되었다.[40-42] 이러한 물질의 압전특성 원리와 유기체에서 압전특성의 역활을 밝히기 위한 연

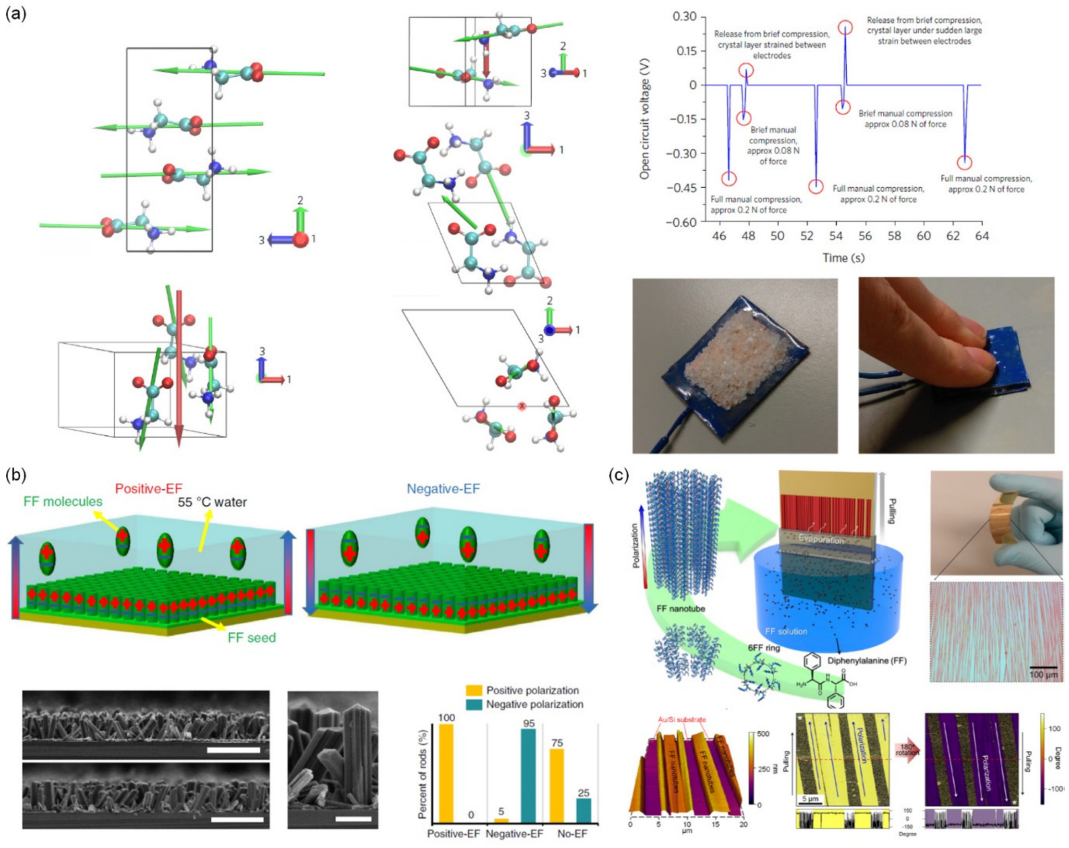

Fig. 3. (a) Supramolecular packing directs piezoelectric response in glycine amino acid crystals (left), and Simple energy harvesting method using ¥á-glycine crystals (right).[43] (b) Growth of vertical FF peptide microrod arrays with controlled polarization and statistics of piezoelectric polarization direction of vertically grown FF peptide microrod measured by PFM method.[46] (c) Schematic diagram depicting the fabrication process to create large-scale peptide nanotube arrays through meniscus-driven self-assembly, and unidirectional polarization of FF piezoelectric nanotubes measured by PFM method.[47]

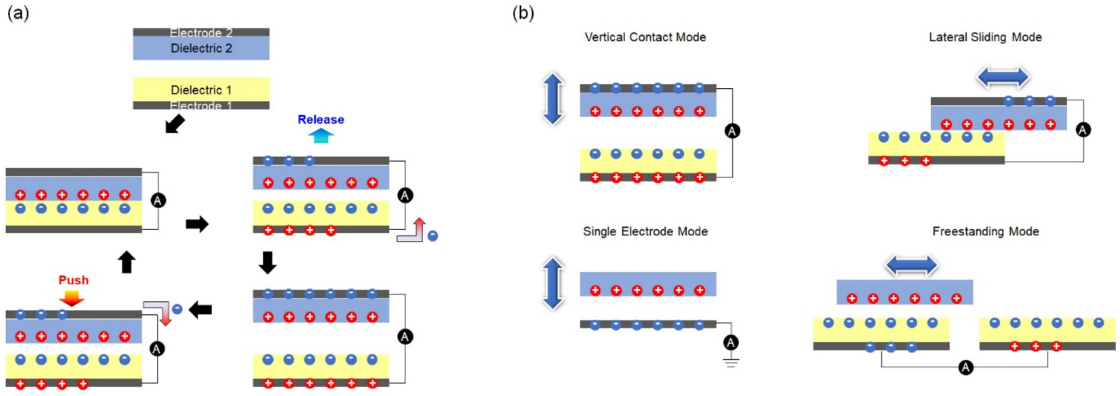

Fig. 4 (a) Schematic illustration of power generation mechanism of triboelectric nanogenerator. (b) The four fundamental modes of triboelectric nanogenerator (vertical contact mode, lateral sliding mode, single electrode mode, and free-standing mode).

구가 활발히 이루어져 왔다. 최근 이러한 유기체의 기본단위인 아미노산과 펩타이드에서 강한 압전특성이 나타남이 밝혀졌다. 특히 아미노산중 가장 기본요소인 글라이신 (Glycine)에서 굉장히 높은 전단 압전특성이 나타남을 이론적, 실험적으로 입증하였다 (Fig. 3(a)).[43] α-Glycine의 경우 중심대칭을 가지는 결정구조를 가지기 때문에 압전특성이 나타나지 않지만 β-Glycine과 γ-Glycine의 경우 반전중심이 없는 비대칭 결정구조를 가지기 때문에 높은 압전특성을 나타낸다. 특히 β-Glycine의 경우 약 200 pm V^{-1} 의 전단 압전계수 d_{16}를 나타내었으며 상대적으로 낮은 유전율을 가지기 때문에 기존의 압전세라믹보다 더 높은 출력전압을 예측할 수 있다. 또한 자가조립법으로 합성된 diphenylalanine (FF) 펩타이드 나노튜브에서 높은 전단 압전특성 (d_{15} = 80 pm V^{-1})이 나타남이 밝혀졌다.[44,45] 현재 바이오 압전소재를 이용하여 압전소자를 구현하기 위한 가장 큰 장애물은 바이오 압전소재의 분극방향을 한 방향으로 정렬하는 것이다. 최근 외부전기장을 가해주어 자가조립된 FF 나노튜브의 분극을 정렬하는 방법이 발표되었다.[46] 자가조립특성을 이용하여 FF 나노튜브를 생성하는 공정과정도중 강한 외부전기장을 가해주어 분극의 방향을 정렬하였으며 외부전기장의 방향에 따라 분극의 방향을 제어할 수 있음을 보여주었다 (Fig. 3(b)). 또한 최근 외부전기장 없이 기판의 전하와 펩타이드의 분극간 상호작용을 이용하여 분극방향을 정렬하는 방법이 발표되었다.[47] 친환경 공정방법인 풀링(pulling) 공정을 이용한 메니스커스힘을 기반으로 자가조립 FF 나노튜브를 형성하였으며 공정도중 기판과 펩타이드의 전하-분극 상호작용을 제어하여 FF 나노튜브의 분극방향을 정렬 및 제어할 수 있음을 보여주었다 (Fig. 3(c)).

2.2 마찰대전 에너지 하베스팅 기술

최근 기계에너지를 전기에너지로 변환하는 또 다른 기술로 마찰대전 특성을 이용한 에너지 하베스팅 기술이 연구되고 있다.[8-10] 마찰대전 에너지 하베스팅 기술은 높은 출력과 다양한 소재군, 간단한 소자 구조 및 소재단가가 낮다는 장점을 가지고 차세대 신재생 에너지원으로서 높은 관심을 받고 있다. 마찰대전 에너지 발전소자의 구동 원리는 마찰전기 및 정전기 유도에 기반한다. 먼저 서로 다른 두 물질이 접촉을 이루었을 때 마찰대전 배열표 (Triboelectric series table)에 따라 한 물질에서 다른 물질로 전하의 이동이 발생하며 한쪽물질의 표면은 양전하, 다른 물질의 표면은 음전하로 대전되는 정전기를 형성하게 된다. 형성된 정전기는 두 물질이 분리될때 분극을 발생하고 포텐셜에 의해 전극에서 다른 전극으로 외부회로를 통해 전자의 흐름이 유도된다. 두 물질이 다시 마찰될때 발생되었던 분극이 사라지고 반대 방향으로 전자의 흐름이 발생한다 (Fig. 4(a)). 이렇게 외부응력이 가해짐에 따라 서로 다른 두 가지 물질의 마찰대전효과에 의해 발생하는 V_{oc} 와 I_{sc}는 다음 식을 통해 결정된다.

$$V_{oc} = \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0} \tag{3}$$

$$I_{sc} = \frac{S\sigma v(t)\dfrac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \dfrac{d_2}{\varepsilon_{r2}}}{\left(\dfrac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + \dfrac{d_2}{\varepsilon_{r2}} + x(t)\right)^2} \tag{4}$$

σ는 대전된 마찰대전 전하밀도, x는 두물질간 거리, ε_0는 진공유전율, S 는 마찰면적, v는 이동속도, d 는 물질두께, ε_r는 물질의 유전율을 나타낸다. 또한 마찰대전 발전소자는 소자 구성 및 구동원리에 따라, 수직

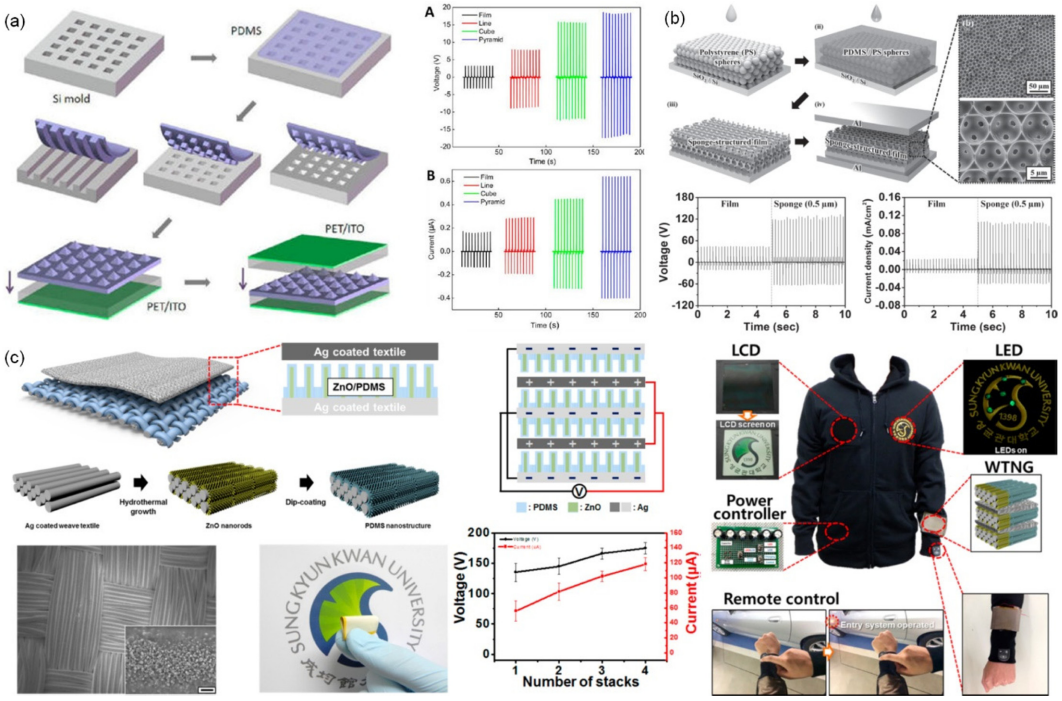

Fig. 5 (a) Development of the triboelectric nanogenerator using micropatterned PDMS layer.[49] (b) Development of the triboelectric nanogenerator using nano-porous structured PDMS layer.[50] (c) Development of the textile-based wearable triboelectric nanogenerator using nanostructured PDMS layer, and demonstration of the Self-powered commercial LCD, LEDs, and a remote control (keyless vehicle entry system).[51]

접촉 모드, 수평 슬라이딩 모드, 단일 전극 모드, 프리스탠딩 (free standing) 모드로 나뉘어 질 수 있다 (Fig. 4(b)).[48] 따라서 식 (3), (4) 및 물리에너지의 유형, 그리고 마찰대전 발전소자의 구동원리에 기초하여 지속적인 에너지를 공급하는 마찰대전 에너지 발전소자의 설계에 중요한 방향을 제시할 수 있다. 마찰대전 에너지 발전소자의 발전출력을 높이기 위해 가장 쉽게 접근할 수 있는 방향은 마찰면적을 향상시키는 연구이다. 이를 위해 마찰물질을 다양한 나노구조물 및 마이크로구조물로 형성하는 연구가 활발히 진행되어왔다.

마찰대전 물질은 한쪽은 쉽게 양의전하로 대전되는 물질, 다른한쪽은 음의전하로쉽게 대전되는 물질을 사용한다. 양의마찰대전 물질로는 주로 알루미늄(al), 금(Au), 은(Ag) 등과 같은 메탈물질을 이용하며 음의마찰대전 물질로는 Polytetrafluoroethylene (PTFE), Polydimethylsiloxane (PDMS), Polyimide (PI), Polyvinyl chloride (PVC) 등 폴리머 물질을 주로 사용한다. 본 리뷰논문에서는 음의 마찰대전 물질로 유용하게 사용되는 PDMS 폴리머 물질의 구조적 변화에 따른 연구동향을 알아보고자 한다. 먼저 PDMS를 실리콘 마이크로패턴 몰드를 이용하여 다양한 형태의 마이크로구조물로 형성하는 연구가 발표되었다.[49] PDMS를 라인, 큐브, 그리고 피라미드 형태의 마이크로 구조물로 형성하여 마찰대전 에너지 발전소자의 출력을 평가하였으며 출력 효율은 박막<라인<큐브<피라미드의 순으로 검증되었다 (Fig. 5(a)). 특히 피라미드 형태의 마이크로 구조물을 이용한 경우 최대 출력 전압 18 V, 출력 전류 0.7 uA의 높은 출력을 나타내었으며 이는 기존 단순박막을 이용하는 경우보다 약 4배 이상 출력이 향상됨을 보여준다. 이후 PDMS의 나노구조물 형성을 통한 마찰대전 에너지 발전소자의 출력을 향상시키는 연구가 진행되었다. 대표적으로 PDMS를 나노포로스 형태로 제어하여 마찰대전 에너지 발전소자의 출력을 향상시켰다.[50] 나노포로스 구조를 가지는 PDMS는 표면의 마찰면적을 향상시킬 뿐만 아니라 내부포어에서도 전하를 발생시키기 때문에 소자의 출력을 향상 시킬수 있다 (Fig. 5(b)). 기존의 박막타입 마찰대전 소자의 경우 약 50 V, 0.02 mA cm^{-2}의 출력을 보인 반면, 나노포로스 PDMS를 이용한 경우 약 130V, 0.1 mA cm^{-2}의 높을 출력을 나타내었다. 또한 내부 포어의 크기가 감소함에 따라 전하 발

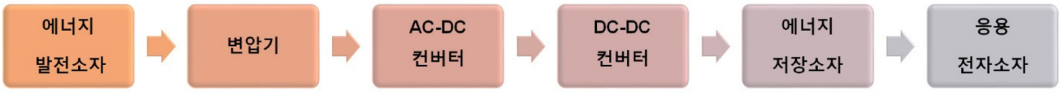

Fig. 6 Schematic diagram of module circuit for driving applications using energy generator and storage device.

생 면적이 증가하여 출력이 증가하는 양상을 보였다. 다음으로 텍스타일 형태의 높은 표면적을 가지는 기판상에 PDMS 나노구조물을 이용한 고출력 마찰대전 에너지 발전소자가 개발되었다.[51] PDMS의 마찰면적을 획기적으로 향상시키기 위하여 은(Ag)이 코팅된 신축성 텍스타일상에 ZnO 나노와이어를 성장시키고 그 위에 PDMS 마찰물질을 코팅하여 PDMS 나노구조물을 형성하였다. 단순박막 PDMS를 이용한 소자의 경우 약 30 V, 20 uA의 출력을 나타낸 반면 나노구조물을 이용한 소자의 경우 약 120 V, 65 uA의 향상된 출력을 나타내었다. 또한 이렇게 제작된 여러소자의 적층형 구조를 개발하여 약 170 V, 120 uA의 높은 출력이 나타남을 확인하였다. 이렇게 개발된 고출력 마찰대전 에너지 발전소자는 발광다이오드 (LED), 액정디스플레이 (LCD)를 구동시킬수 있으며 추가적인 전력없이 차량용 리모컨을 구동 할 수 있었다 (Fig. 5(c)).

2.3 에너지 발전/저장 소자 결합

자연에서 얻을수 있는 물리적 에너지원은 제어가 어렵고 불안정한 특성을 가지기 때문에 에너지 발전소자를 통해 변환된 전기에너지를 직접적으로 전자소자의 에너지원으로 사용하기는 어렵다. 따라서 캐패시터 (Capacitor) 또는 배터리와 같은 에너지 저장소자를 이용하여 전자소자의 에너지 전력원으로의 사용이 필요하다. 따라서 에너지 발전소자와 저장소자를 하나의 소자에 통합하면 주변에 존재하는 기계에너지로부터 에너지를 전환하여 다양한 전자소자 및 시스템에 지속적으로 전원 공급이 가능하다. 이에 따라 최근 압전/마찰대전 에너지 발전소자와 에너지 저장소자(캐패시터, 배터리)의 결합을 통해 발광다이오드, 액정 디스플레이, 전기장발광소자, 마이크로히터, 휴대전화, 센서, 심장박동기, 뇌심부자극기 등 다양한 전자소자를 구동할 수 있음이 보고되었다.[52-55] 압전/마찰대전 에너지 발전소자와 에너지 저장소자가 연결되는 경우 에너지 발전소자의 출력 전류가 AC 형태로 동작되기 때문에 정류다이오드를 이용하여 결합되어야 한다. 또한 에너지 발전소자의 출력은 불규칙하고 불안정한 전기를 생성하는데 반면 에너지 저장 소자를 효율적으로 충전하려면 적절한 충전 전압과 전류가 일정해야 한다. 따라서 에너지 발전소자를 사용하여 에너지 저장 소자를 효율적으로 충전하기위해 변압기, AC-DC 컨버터 및 DC-DC 컨버터가 포함 된 최적화 된 회로를 이용해야 한다 (Fig. 6).[56]

최근 단순한 에너지 발전소자와 저장소자의 결합이 아닌 에너지 변환시 발생하는 에너지 손실을 최소화하기 위한 하이브리드형 에너지 발전/저장 소자가 개발되었다. 일반적으로 에너지 발전소자를 이용한 전기생성 및 에너지 저장은 기계적 에너지를 전기에너지로 전환 한 다음, 전기 에너지를 전기 화학 에너지로 전환하는 두 가지 프로세스를 통해 에너지를 저장한다. 2012년 미국 조지아공대에서 $LiCoO_3$ 음극, TiO_2 나노 튜브 양극 및 PVDF 압전 폴리머 필름 세퍼레이터로 구성된 리튬 이온 배터리를 이용하여 자가충전 배터리를 처음으로 소개하였다 (Fig. 7(a)).[57] 본 배터리에 외부응력이 가해지는 경우 PVDF로부터 발생하는 압전 포텐셜이 $LiCoO_3$로부터 TiO_2 나노튜브로 Li^+ 이온을 움직이는 힘으로 작용하며 전극에서 충전반응을 발생시킨다. 이 반응은 압전에너지를 전기에너지로 변환하는 중간 단계를 거치지 않고 직접 물리에너지가 전기화학적 에너지로 변환되는 2개의 과정이 1개의 과정으로 혼합된 새로운 메커니즘을 제안한다. Fig. 7(b) 는 가해지는 응력에 의해 배터리가 충전되는 메카니즘을 상세히 나타낸다. 먼저 배터리에 압축응력이 가해질 경우 PVDF에서 양극쪽은 양의 압전전위, 음극쪽은 음의 압전전위를 생성한다. 전해질 안의 Li^+ 이온은 PVDF에 발생한 압전전위를 상쇄시키기 위하여 양극에서 음극으로 이동하여 양극주변의 Li^+ 이온의 밀도가 감소하여 다음식과 같은 화학평형이 깨지게 된다.

$$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (5)$$

따라서 Li^+가 $LiCoO_2$에서 이탈하여 $Li_{1-x}CoO_2$를 생성하게 된다. 이와 마찬가지로 양극 주변의 Li^+ 이온의 농도가 증가함에 따라 양극에서의 화학 평형이 깨지게 되어

$$TiO_2 + xLi + + xe\text{-} \leftrightarrow LixTiO_2 \quad (6)$$

Li^+는 TiO_2와 반응하여 Li_xTiO_2를 형성하게 된다. 이 과정에서 Li^+ 이온은 양극에서 음극으로 연속적

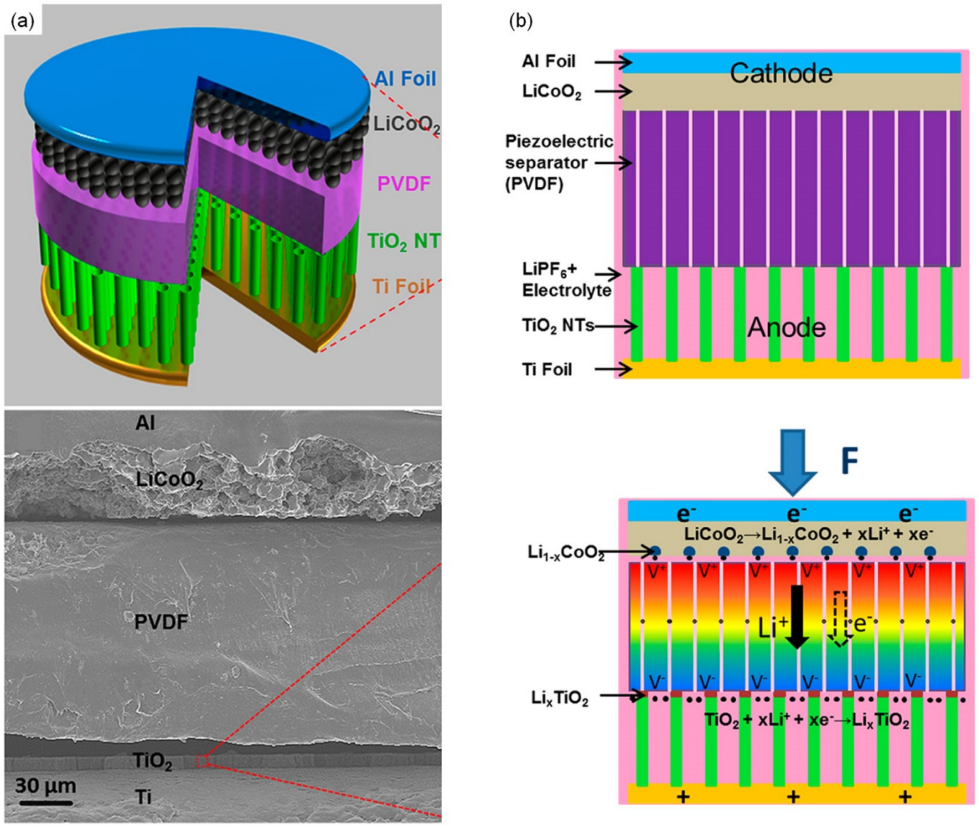

Fig. 7 (a) Device structure of self-charging power cell by hybridizing a piezoelectric PVDF layer and a Li-ion battery, and (b) the working mechanism of the self-charging power cell driven by compressive strain.[57)]

으로 이동하게되어 리튬이온배터리의 충전이 시작된다. 본 연구발표 이후 리튬이온 배터리와 압전막으로 구성된 하이브리드 셀에서 음극재료를 CuO, graphene, graphite, 및 CNT와 같은 물질을 사용하는 연구와 PVDF 압전층을 PVDF-PZT 나노 복합체 필름, 다공성 PVDF 필름으로 대체한 연구가 발표되었다.[58-61)]

2015년 압전필름을 이용한 자가충전 슈퍼캐패시터 전원 셀 연구가 발표된 이후 관련 연구가 꾸준히 진행되고 있다.[62-65)] 특히 2018년 제주대학교 김상재 교수 연구그룹에서는 2차원 $MoSe_2$ 나노구조물을 슈퍼캐패시터의 전극으로 사용하고, PVDF-$NaNbO_3$ 하이브리드막을 압전세퍼레이터로 이용하여 자가충전 슈퍼캐패시터를 개발하였다.[65)] 자가충전 슈퍼캐패시터의 구동 원리는 자가충전 배터리와는 약간 상이하다 (Fig. 8(a)). 자가충전 슈퍼캐패시터에 외부 응력이 가해지면 압전막에 분극이 발생하게 되고 생성된 분극의 균형을 맞추기 위해 전해질안의 전하 캐리어가 슈퍼캐패시터의 전극쪽으로 이동하게 된다. 먼저 압전막 표면의 증가 된 전하 밀도는 전해질 내의 양이온 및 음이온의 분포에 영향을 미친다. 압전 전위는 이온의 재분배를 일으키고 슈퍼캐패시터 전극의 표면에 전하를 축적시킨다. 자가충전 슈퍼캐패시터에 가해진 압축 응력을 제거하면 압전소재의 압전분극이 사라지고 전해질 이온이 다시 전극으로 이동하여 이온의 분포가 다시 균형점에 도달하게된다. 이렇게 자가충전 과정이 완료되고 기계적 에너지가 전기 화학적 에너지로 변환되어 슈퍼캐패시터에 저장되게 된다. 따라서 반복되는 응력에너지에 따라 슈퍼캐패시터에 점점 에너지가 저장되게 되며 가해지는 응력에 따라 저장되는 에너지의 양이 달라진다 (Fig. 8(b)).

본 자가충전형 배터리 및 슈퍼캐패시터는 외부 회로에서 손실되는 에너지를 없애고 기계적 에너지를 전기 화학적 에너지로 직접 전환하여 에너지 변환 과정에서 발생하는 에너지 손실을 줄이는 새로운 혁신적인 에너지 기술이라고 할 수 있다.

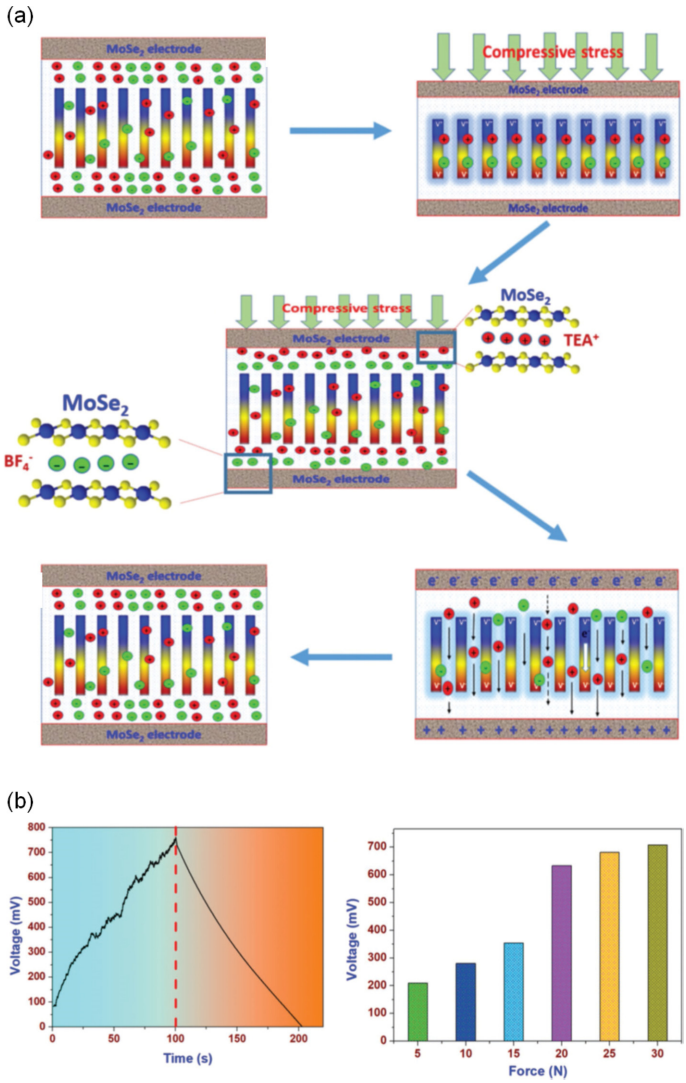

Fig. 8 (a) Schematic illustration for the working mechanism of the self-charging of hybrid piezoelectric-supercapacitor. (b) Self-charging profile of the hybrid piezoelectric-supercapacitor under an applied compressive force, and comparison of the charging voltage of the hybrid piezoelectric-supercapacitor under various applied compressive forces.[65]

3. 결 론

본 리뷰논문에서는 자가구동형 전자소자 구현을 위한 기계적 에너지를 전기에너지로 변환하는 압전/마찰대전 기반 에너지 발전소자와 이를 이용한 에너지 발전/저장 융합소자에 대한 최근 연구동향을 요약 하였다. 현재까지, 압전, 마찰 전기 에너지 발전소자 개발에 큰 발전이 이루어졌으며 에너지 발전소자의 출력 성능은 소형 전자소자를 자가구동형으로 구동시킬 수 있는 수준에 이르렀다. 이뿐만 아니라 충전 시스템과 같은 실용적인 응용분야를 위한 에너지 발전소자와 에너지 저장 소자의 융합이 도입되었다. 자가충전형 에너지소자는 에너지 발전소자를 에너지 저장소자와 융합하는 혁신적인 방법을 제공하였다. 자가충전형 배터리 및 슈퍼캐패시터는 에너지 발전소자에서 발생된 에너지의 외부 회로에서의 손실을 획기적으로 줄일수 있으며 기계 에너지를 전기 화학 에너지로 바로 변환하여 에너지 변환과정에서 발생하는 에너지 손실을 줄인다. 이러한 혁신적인 에너지 변환 기술은 미래 마이크로 / 나노 시스템 및 모바일 / 휴대용 전자 기기의

지속 가능하고 유지 보수가 필요없는 동작을 가능하게 하는 중요한 연구 분야이며 앞으로도 활발히 연구될 것으로 전망된다.

Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (NRF-2018R1C1B5086524)

참고문헌

1. J. Oh, H.-C. Yuan and H. M. Branz, 'An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures', *Nat. Nanotechnol*., **7**, 743 (2012)
2. Y. Qin, X. Wang and Z. L. Wang, 'Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging', *Nature*, **451**, 809 (2007)
3. M. Gratzel, 'Photoelectrochemical cells', *Nature*, **414**, 338 (2001)
4. A. C. Dilion, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, 'Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes', *Nature*, **386**, 377 (1997)
5. Z. L. Wang and J. Song, 'Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays', *Science*, **312**, 242 (2006).
6. W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone and Z. L. Wang, 'Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS_2 for energy conversion and piezotronics', *Nature*, **514**, 470 (2014).
7. S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z. L. Wang, 'Self-powered nanowire devices', *Nat. Nanotechnol*., **5**, 366 (2010).
8. F.-R. Fan, Z.-Q. Tian and Z. L. Wang, 'Flexible triboelectric generator', *Nano Energy*, **1**, 328 (2012)
9. G. Zhu, J. Chen, T. Zhang, Q. Jing and Z. L. Wang, 'Radial-arrayed rotary electrification for high performance triboelectric generator', *Nat. Commun*., **5**, 3426 (2014).
10. Q. Jing, Y. Xie, G. Zhu, R. P. S. Han and Z. L. Wang, 'Self-powered thin-film motion vector sensor', *Nat. Commun*., **5**, 8031 (2015)
11. S. Kim, T. Y. Kim, K. H. Lee, T.-H. Kim, F. A. Cimini, S. K. Kim, R. Hinchet, S.-W. Kim, C. Falconi, 'Rewritable ghost floating gates by tunnelling triboelectrification for two-dimensional electronics', *Nat. Commun*., **8**, 15891 (2017)
12. B. Y. Lee, J. Zhang, C. Zueger, W. J. Chung, S. Y. Yoo, E. Wang, J. Meyer, R. Ramesh, and S. W. Lee. 'Virus-based Piezoelectric Energy Generation', *Nat. Nanotechnol*., **7**, 351 (2012)
13. C. Dagdeviren, B.D. Yang, Y. Su, P.L. Tran, P. Joe, E. Anderson, J. Xia, V. Doraiswamy, B. Dehdashti, X. Feng, B. Lu, R. Poston, Z. Khalpey, R. Ghaffari, Y. Huang, M.J. Slepian and J.A. Rogers, 'Conformal Piezoelectric Energy Harvesting and Storage From Motions of the Heart, Lung, and Diaphragm,' *Proc. Natl. Acad. Sci*., **111**, 1927 (2014)
14. J.-M. Tarascon, 'Issues and challenges facing lithium batteries', *Nature*, **414**, (2001)
15. T. H. Kim, J. S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, H. K. Song, 'The current move of lithium ion batteries towards the next phase', *Adv. Energy Mater.*, **2**, (2012)
16. B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, 'Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices', *SCIENCE*, **334**, 928 (2011).
17. Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S.-T. Myung, and K. Amine, 'Nanostructured High-Energy Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries', *Nat. Mater*., **11**, 942-947 (2012).
18. J. Curie, P. Curie, 'development par compression de l'electricite polaire dans les cristaux hemiedres a faces inclines', *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **91**, 294 (1880).
19. M.-P. Lu, J. Song, M.-Y. Lu, M.-T. Chen, Y. Gao, L.-J. Chen and Z. L. Wang, 'Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays', *Nano Lett*., **9**, 1223 (2009)
20. C.-T. Huang, J. Song, W.-F. Lee, Y. Ding, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen and Z. L. Wang, 'GaN Nanowire Arrays for High-Output Nanogenerators' *J. Am. Chem. Soc*., **132**, 4766 (2010)
21. Y.-F. Lin, J. Song, Y. Ding, S.-Y. Lu and Z. L. Wang, 'Alternating the Output of a CdS Nanowire Nanogenerator by a White?Light?Stimulated Optoelectronic Effect', *Adv. Mater.*, **20**, 3127 (2008)
22. C.-T. Huang, J. Song, C.-M. Tsai, W.-F. Lee, D.-H. Lien, Z. Gao, Y. Hao, L.-J. Chen and Z. L. Wang, 'Single-InN-Nanowire Nanogenerator with Upto 1 V Output Voltage', *Adv. Mater*., **22**, 4008 (2010)
23. Y. Qi, J. Kim, T. D. Nguyen, B. Lisko, P. L. Purohit, and M. C. McAlpine, 'Enhanced Piezoelectricity and Stretchability in Energy Harvesting Devices Fabricated from Buckled PZT Ribbons', *Nano Lett.*, **11**, 1331 (2011)
24. Z. Wang, J. Hu, A. P. Suryavanshi, K. Yum and M.-F. Yu, 'Voltage Generation from Individual $BaTiO_3$ Nanowires under Periodic Tensile Mechanical Load', *Nano Lett.*, **7**, 2966 (2007)
25. J. H. Jung, C.-Y. Chen, B. K. Yun, N. Lee, Y. Zhou, W. Jo, L-J. Chou and Z. L. Wang, 'Lead-free $KNbO_3$ ferroelectric nanorod based flexible nanogenerators and capacitors', *Nanotechnology*, **23**, 375401 (2012)
26. J. H. Jung, M. Lee, J.-I. Hong, Y. Ding, C.-Y. Chen, L.-J. Chou and Z. L. Wang, 'Lead-Free $NaNbO_3$ Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator' *ACS Nano*, **5**, 10041 (2011).

27. C. Chang, V. H. Tran, J. Wang, Y.-K. Fuh and L. Lin, 'Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency', *Nano Lett.*, **10**, 726 (2010)
28. J.-H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta, T. Y. Kim, D.-Y. Lee, J. Oh, C. Ryu, W. J. Yoo, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon, J.-B. Yoo, S.-W. Kim, 'Highly Stretchable Piezoelectric-Pyroelectric Hybrid Nanogenerator', *Adv. Mater.*, **26**, 765 (2014)
29. Q. Yang, W. wang, S. Xu, and Z. L. Wang, 'Enhancing Light Emission of ZnO Microwave-Based Diodes by Piezo-Phototronic Effect', *Nano Lett.*, **11**, 4012 (2011)
30. Q. Yang, X. Guo, W. Wang, Y. Zhang, S. Xu, D. H. Lien, and Z. L. Wang, 'Enhancing Sensitivity of a Single ZnO Micro-/Nanowire Photodetector by Piezo-phototronic Effect' *ACS Nano*, **4**, 6285 (2010)
31. Y. Yang, W. Guo, Y. Zhang, Y. Ding, X. Wang, and Z. L. Wang, 'Piezotronic Effect on the Output Voltage of P3HT/ZnO Micro/Nanowire Heterojunction Solar Cells', *Nano Lett*., **11**, 4812 (2011)
32. M. T. Ong, K.-A. N. Duerloo, and E. J. Reed, 'The Effect of Hydrogen and Fluorine Coadsorption on the Piezoelectric Properties of Graphene', *J. Phys. Chem. C*, **117**, 3615 (2013)
33. M. N. Blonsky, H. L. Zhuang, A. K. Singh, and R. G. Hennig, 'Ab Initio Prediction of Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials', *ACS Nano*, **9**, 9885 (2015)
34. T. Li, K. Y. Zeng, 'Nano-hierarchical structure and electromechanical coupling properties of clamshell', *J. Struct. Biol*. **180**, 73 (2012).
35. N. Mikami, M. Honma, 'Ferroelectric liquid crystal alignment films utilizing poly(DL-amino acid)s and fibrous proteins', *japan. j. pol. sci. tech*. **56**, 396 (1999).
36. N. Amdursky, P. Beker, J. Schklovsky, E. Gazit, G. Rosenman, 'Ferroelectric and Related Phenomena in Biological and Bioinspired Nanostructures', *Ferroelectrics* **399**, 107 (2010)
37. K.-A. N. Duerloo, M. T. Ong, and E. Reed, 'Intrinsic Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials', *J. Phys. Chem. Lett*., **3**, 2871 (2012)
38. H. Zhu, Y. Wang, J. Xiao, M. Liu, S. Xiong, Z. J. Wong, Z. Ye, Y. Ye, X. Yin, and X. Zhang, 'Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS_2' *Nat. Nanotechnol*. **10**, 151 (2015)
39. J.-H. Lee, J. Y. Park, E. B. Cho, T. Y. Kim, S. A. Han, T.-H. Kim, Y. Liu, S. K. Kim, C. J. Roh, H.-J. Yoon, H. Ryu, W. Seung, J. S. Lee, J. Lee, S.-W. Kim, 'Reliable Piezoelectricity in Bilayer WSe_2 for Piezoelectric Nanogenerators', *Adv. Mater*., **29**, 1606667 (2017)
40. J. C. Anderson, C. Eriksson, 'Piezoelectric Properties of Dry and Wet Bone', *Nature* **227**, 491 (1970)
41. E. Fukada, 'Piezoelectricity of Wood', *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 149 (1955)
42. H. Athenstaedt, H. Claussen, D. Schaper, 'Epidermis of Human-Skin - Pyroelectric and Piezoelectric Sensor Layer', *Science* **216**, 1018 (1982)
43. S. Guerin, A. Stapleton, D. Chovan, R. Mouras, M. Gleeson, C. McKeown, M. R. Noor, C. Silien, F. M. F. Rhen, A. L. Kohlkin, N. Liu, T. Soulimane, S. A. M. Tofail, and D. Thompson, 'Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing', *Nat. Mater*., **17**, 180(2018)
44. A. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, G. Rosenman, 'Strong Piezoelectricity in Bioinspired Peptide Nanotubes', *ACS Nano* **4**, 610 (2010)
45. S. Vasilev, P. Zelenovskiy, D. Vasileva, A. Nuraeva, V. Y. Shur, A. L. Kholkin, 'Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes prepared from the solution', *J. Phys. Chem. Solids*. **93**, 68 (2016)
46. V. Nguyen, R. Zhu, K. Jenkins, R. S. Yang, 'Self-assembly of diphenylalanine peptide with controlled polarization for power generation', *Nat. Commun*. **7**, 13566 (2016)
47. J.-H. Lee, K. Heo, K. Schulz-Schonhagen, J. H. Lee, M. S. Desai, H.-E. Jin, S.-W. Lee, 'Diphenylalanine Peptide Nanotube Energy Harvesters', *ACS Nano*, **12**, 8138 (2018)
48. Z. L. Wang, 'Triboelectric nanogenerator as new energy technology and self-powered sensors – Principles, problems and perspectives', *Faraday Discuss.*, **176**, 447 (2014)
49. F.-R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang, and Z. L. Wang, 'Transparent Triboelectric Nanogenerators and Self-Powered Pressure Sensors Based on Micropatterned Plastic Films' *Nano Lett.*, **12**, 3109 (2012)
50. K. Y. Lee, J. Chun, J.-H. Lee, K. N. Kim, N.-R. Kang, J.-Y. Kim, M. H. Kim, K.-S. Shin, M. K. Gupta, J. M. Baik, and S.-W. Kim, 'Hydrophobic Sponge Structure-Based Triboelectric Nanogenerator', *Adv. Mater.*, **26**, 5037 (2014)
51. W. Seung, M. K. Gupta, K. Y. Lee, K.-S. Shin, J.-H. Lee, T. Y. Kim, S. Kim, J. Lin, J. H. Kim, and S.-W. Kim, 'Nanopatterned Textile-Based Wearable Triboelectric Nanogenerator', **9**, 3501 (2015)
52. K. Y. Lee, J. Bae, S. Kim, J.-H. Lee, G. C. Yoon, M. K. Gupta, S. Kim, H. Kim, J. Park and S.-W. Kim, 'Depletion width engineering via surface modification for high performance semiconducting piezoelectric nanogenerators', *Nano Energy*, **8**, 165 (2014)
53. G.-T. Hwang, H. Park, J.-H. Lee, S. Oh, K.-I. Park, M. Byun, H. Park, G. Ahn, C. K. Jeong, K. No, H. Kwon, S.-G. Lee, B. Joung and K. J. Lee, 'Self?Powered Cardiac Pacemaker Enabled by Flexible Single Crystalline PMN-PT Piezoelectric Energy Harvester', *Adv. Mater.*, **26**, 4880 (2014)
54. K. N. Kim, J. Chun, J. W. Kim, K. Y. Lee, J.-U. Park, S.-W. Kim, Z. L. Wang and J. M. Baik, 'Highly Stretchable 2D Fabrics for Wearable Triboelectric Nanogenerator under Harsh Environments' *ACS Nano,* **9**, 6394 (2015)
55. G.-T. Hwang, Y. Kim, J.-H. Lee, S. Oh. C. K. Jeong, D. Y. Park, J. Ryu, H. Kwon, S.-G. Lee, B. Joung, D. Kim

and K. J. Lee, ‘Self-powered deep brain stimulation via a flexible PIMNT energy harvester’ *Energy Environ. Sci*., **8**, 2677 (2015)
56. G. A. Lesieutre, G. K. Ottman and H. F. Hofmann, ‘Damping as a result of piezoelectric energy harvesting’, *J. Sound Vib*., **269**, 991 (2004)
57. X. Xue, S. Wang, W. Guo, Y. Zhang and Z. L. Wang, ‘Hybridizing Energy Conversion and Storage in a Mechanical-to-Electrochemical Process for Self-Charging Power Cell’, *Nano Lett*., **12**, 5048 (2012)
58. X. Xue, P. Deng, S. Yuan, Y. Nie, B. He, L. Xing and Y. Zhang, ‘CuO/PVDF nanocomposite anode for a piezo-driven self-charging lithium battery’, *Energy Environ. Sci*., **6**, 2615 (2013)
59. X. Xue, P. Deng, B. He, Y. Nie, L. Xing, Y. Zhang and Z. L. Wang, ‘Flexible Self-Charging Power Cell for One-Step Energy Conversion and Storage’, *Adv. Energy Mater*., **4**, 1301329 (2013)
60. Y.-S. Kim, Y. Xie, X. Wen, S. Wang, S. J. Kim, H.-K. Song and Z. L. Wang, ‘Highly porous piezoelectric PVDF membrane as effective lithium ion transfer channels for enhanced self-charging power cell’, *Nano Energy*, **14**, 77 (2015)
61. Y. Zhang, Y. Zhang, X. Xue, C. Cui, B. He, Y. Nie, P. Deng and Z. L. Wang, ‘PVDF–PZT nanocomposite film based self-charging power cell’, *Nanotechnology*, **25**, 105401 (2014)
62. R. Song, H. Jin, X. Li, L Fei, Y. Zhao, H. Huang, H. L.-W. Chan, Y. Wang and Y. Chai, ‘A rectification-free piezo-supercapacitor with a polyvinylidene fluoride separator and functionalized carbon cloth electrodes’, *J. Mater. Chem. A* **3**, 14963 (2015)
63. A. Ramadoss, B. Saravanakumar, S. W. Lee, Y.-S. Kim, S. J. Kim and Z. L. Wang, ‘Piezoelectric-Driven Self-Charging Supercapacitor Power Cell’, *ACS Nano*, **9**, 4337 (2015)
64. E. P. Gilshteyn, D. Amanbaev, M. V. Silibin, A. Sysa, V. A. Kondrashov, A. S. Anisimov, T. Kallio, and A. G. Nasibulin, Flexible self-powered piezo-supercapacitor system for wearable electronics, *Nanotechnology*, **29**, 325501 (2018)
65. P. Pazhamalai, K. Krishnamoorthy, V. K. Mariappan, S. Sahoo, S. Manoharan, and S.-J. Kim, A High Efficacy Self-Charging $MoSe_2$ Solid-State Supercapacitor Using Electrospun Nanofibrous Piezoelectric Separator with Ionogel Electrolyte, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1800055 (2018)