

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021147

(43) 공개일자 2020년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H02N 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H02N 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0096536

(22) 출원일자 2018년08월20일

심사청구일자 2018년08월20일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

명지대학교 산학협력단

경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)

(72) 발명자

최덕현

경기도 성남시 분당구 정자로76번길 10, 203동 805호(정자동, 상록마을라이프2단지아파트)

박용태

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 1공학관 218호(남동, 명지대학교용인캠퍼스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

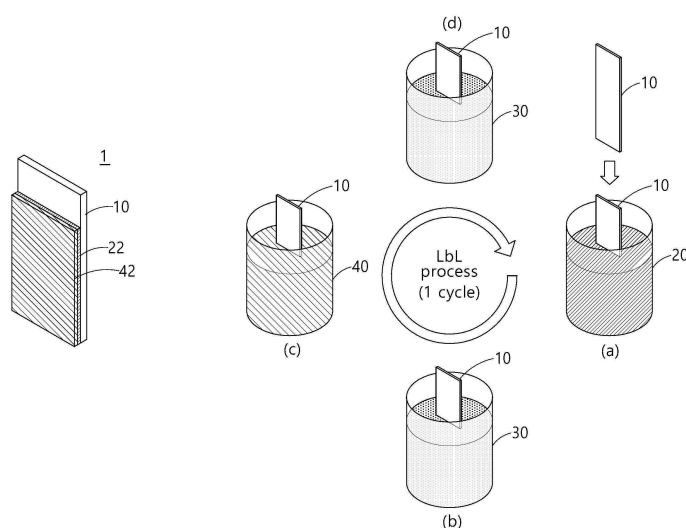
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **층상 정전 발전기 및 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 대면적, 다변형성을 갖는 정전 발전기 및 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 층상 적층 기법을 적용하여 섬유와 같은 다양한 기판에 적용할 수 있으며, 기판에 나노/마이크로 크기의 구조물이 형성되어 있어도 균일한 증착을 통해 안정적인 출력 특성을 갖는 층상 정전 발전기 및 제조방법에 관한 것으로, 기판과, 상기 기판을 도포하는 제1용액과, 상기 제1용액이 건조된 상기 기판을 도포하는 제2용액을 포함하며, 상기 제1용액은 상기 제2용액이 상기 기판에 증착될 수 있도록 도와주고, 상기 제2용액은 상기 기판에 전극을 형성하여 전도성을 갖도록 하는 고분자 물질로 이루어진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김욱

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공과대학 실험연구동 223호(서천동)

정일준

경기도 용인시 처인구 명지로 116, 1공학관 218호
(남동, 명지대학교용인캠퍼스)

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관을 제1용액으로 도포하여 형성되는 증착층;

상기 기관을 제2용액으로 도포하여 상기 증착층에 위치하는 그래핀층;

을 포함하며,

상기 증착층은 상기 제2용액이 상기 기관에 증착될 수 있도록 하고, 상기 그래핀층은 상기 기관에 전극을 형성하여 전도성을 갖도록 하는 고분자 물질로 이루어진 층상 정전 발전기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기관에 상기 증착층과 그래핀층이 순차적으로 적층되는 것을 한 사이클로 하며, 상기 사이클을 3회 반복하여 상기 증착층과 그래핀층이 3개의 이중층을 형성할 때 최대 출력을 형성하는 것을 특징으로 하는 층상 정전 발전기.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1용액과 제2용액은 수소 결합 기반의 다층 박막 적층법(layer-by-layer(LbL) assembly)인 습식 공정을 통해 상기 기관에 증착되는 것을 특징으로 하는 층상 정전 발전기.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기관은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있는 층상 정전 발전기.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기관은 PET기질을 갖고 있으며, 일면에 산소플라즈마 처리한 보호필름이 부착되어 있어, 상기 제1용액과 제2용액의 도포를 방지하는 층상 정전 발전기.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1용액은 0.25wt% PVA 파우더와 탈이온수를 혼합한 PVA용액으로, 음성 마찰재의 역할을 하며,

상기 제2용액은 0.1wt% GNP와 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과 그래핀을 탈이온수에 섞은 GNP-PSS 분산액을 양성 마찰재로 이용하는 층상 정전 발전기.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 기관에 증착되는 상기 그래핀의 분산력과 접착력을 향상시킬 수 있도록 상기 그래핀에 PSS용액을 더 포함하는 층상 정전 발전기.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기관에 상기 제1용액과 제2용액으로 도포할 때마다 탈이온수로 행군 다음 건조시키는 층상 정전 발전기.

청구항 9

기관을 준비하는 단계;

상기 기관을 제1용액에 담가 도포하는 단계;

상기 제1용액으로 도포된 상기 기관을 탈이온수에 행구는 단계;

상기 기관을 건조시킨 다음 제2용액에 담가 도포하는 단계;

상기 제2용액으로 도포된 상기 기관을 탈이온수에 행구는 단계;

를 포함하는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기관을 상기 제1용액과 제2용액으로 도포하는 과정을 한 사이클로 하며, 상기 사이클을 3회 반복했을 때 최대출력을 형성하는 것을 특징으로 하는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1용액과 제2용액은 수소 결합 기반의 다층 박막 적층법(layer-by-layer(LbL) assembly)인 습식 공정을 통해 상기 기관에 증착되는 것을 특징으로 하는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 기관은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 기관의 양면을 상기 제1용액과 제2용액으로 도포하거나, 상기 기관의 일면에 보호필름을 부착하고 산소플라즈마 처리하여 상기 기관의 타면이 상기 제1용액과 제2용액으로 도포되는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 제1용액은 0.25wt% PVA 파우더와 탈이온수로 혼합한 PVA용액으로, 상기 기관에 5분간 담가 도포하는 층상 정전 발전기 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 제2용액은 0.1wt% GNP와 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과 그래핀을 탈이온수에 섞은 GNP-PSS 분산액으로, 상기 기관에 5분간 담가 도포하는 층상 정전 발전기 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 대면적, 다변형성을 갖는 정전 발전기 및 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 층상 적층 기법을 적용하여 섬유와 같은 다양한 기관에 적용할 수 있으며, 기관에 나노/마이크로 크기의 구조물이 형성되어 있어도

[0001]

균일한 증착을 통해 안정적인 출력 특성을 갖는 층상 정전 발전기 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 마찰전기 발전은 마찰에 의해 전기를 생성하는 것으로, 기존의 태양전지, 수력, 풍력 등과 같은 친환경 에너지와 달리 주변에서 발생하는 미세한 진동이나 운동시 발생하는 소모성 기계적 에너지를 전기 에너지로 추출할 수 있다. 예를 들어, 사람들이 걸어 다닐 때마다 발바닥으로 바닥을 누르는 압력에너지와 자동차나 기차, 비행기가 이동할 때 진동과 열에너지가 발생하며, 이처럼 버려지는 에너지를 수집하여 전기로 바꾸는 것이 마찰전기와 정전기 유도 발전에 관한 것이다.
- [0003] 즉, 일상적으로 버려지거나 사용하지 않은 작은 에너지를 수확하여 사용 가능한 전기 에너지로 변환해주는 기술로, 공장이나 발전소에서 작동하는 기계의 진동과 열, 휴대폰 기지국이나 방송국에서 전자파가 지속적으로 방출되고 있으며, 이를 활용하지 않게 되면 최종적으로 소리나 열로 전환되어 허공에서 사라지게 된다. 따라서 이러한 미세한 크기의 에너지를 수집하여 전기 에너지로 활용할 수 있다.
- [0004] 특히, 마찰전기 나노발전기(TENGs)는 가벼운 무게, 휴대 가능하다는 점, 환경 친화성, 저비용 등의 바람직한 특성으로 인해 촉망 받는 차세대 역학적 에너지 하베스팅 장치로 평가받고 있으며, 마찰전기 나노발전기와 관련된 다수의 기술이 제안되어 있다.
- [0005] 예를 들어, 한국 등록특허공보 제10-1244058호(등록일자:2013.03.08)은 층상 자기조립법을 이용한 그래핀 투명 박막의 제조방법에 관한 것으로, 환원 그래핀 옥사이드의 층상 자기조립법을 이용한 그래핀 투명 박막의 제조방법 및 상기 제조방법에 따라 얻어진 그래핀 투명 박막을 이용한 유기발광장치(OLED)에 적용한 것이다.
- [0006] 하지만, 기존 유연 정전 발전소자는 특정 유연 소재 기판을 활용하거나, 대부분이 폴리머 소재로 구성되어 있어, 전극 형성 및 표면 제작 과정에서 전처리 또는 특정 재료를 필요로 한다. 이러한 전처리 또는 특정 재료의 활용은 정전 발전소자 제작의 경제성을 저해할 수 있다. 그리고, 고 변형성을 유도하기 위해 전도성 직물을 활용하는데, 전도성 직물은 제작이 어렵고, 경제성이 떨어진다.
- [0007] 한편, 기술이 발전함에 따라 유연 정전 발전소자는 여러 섬유 제품과 호환되는 섬유형 마찰전기 나노발전기(TENGs)의 상업화를 위해 비용이 효율적이고, 확장 가능하며, 용이하게 제조할 수 있는 방법이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1244058호(등록일자:2013.03.08.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기에서 언급한 기존의 유연 정전발전 소자 개발의 문제점을 해소하는 층상 정전 발전기 및 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 본 발명은 대면적, 고 변형성을 가지는 정전 발전기를 제작하기 위한 층상 정전 발전기 및 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명은 여러 섬유 제품과 호환되며, 다양한 형상의 표면으로 이루어진 고분자 기판 위에 제조되는 층상 정전 발전기 및 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 층상 정전 발전기는 기판과, 상기 기판을 도포하는 제1용액과, 상기 제1용액이 건조된 상기 기판을 도포하는 제2용액을 포함하며, 상기 제1용액은 상기 제2용액이 상기 기판에 증착될 수 있도록 도와주고, 상기 제2용액은 상기 기판에 전극을 형성하여 전도성을 갖도록 하는 고분자 물질로 이루어진다.

- [0013] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관에 상기 제1용액과, 제2용액을 순차적으로 도포하는 것을 한 사이클로 하며, 상기 사이클을 다회 반복하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 제1용액과, 제2용액은 수소 결합 기반의 다층 박막 적층법(layer-by-layer(LbL) assembly)인 습식 공정을 통해 상기 기관에 증착되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있다.
- [0016] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관은 PET기질을 갖고 있으며, 일면에 보호필름을 부착한 다음 산소플라즈마 처리하여 상기 제1용액과, 제2용액의 도포를 방지한다.
- [0017] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 제1용액은 0.25wt% PVA 파우더와, 탈이온수를 혼합한 PVA용액으로, 음성 마찰재의 역할을 하며, 상기 제2용액은 0.1wt% GNP와, 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과, 그래핀을 탈이온수에 섞은 GNP-PSS 분산액을 양성 마찰재로 이용한다.
- [0018] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관에 증착되는 상기 그래핀의 분산력과 접착력을 향상시킬 수 있도록 상기 그래핀에 PSS용액을 더 포함한다.
- [0019] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관에 상기 제1용액과, 제2용액으로 도포할 때마다 탈이온수로 행군 다음 건조시킨다.
- [0020] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 기관을 준비하는 단계와, 상기 기관을 제1용액에 담가 도포하는 단계와, 상기 제1용액으로 도포된 상기 기관을 탈이온수에 행구는 단계와, 상기 기관을 건조시킨 다음 제2용액에 담가 도포하는 단계 및 상기 제2용액으로 도포된 상기 기관을 탈이온수에 행구는 단계를 포함한다.
- [0021] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관을 상기 제1용액과, 제2용액으로 도포하는 과정을 한 사이클로 하며, 상기 사이클을 다회 반복하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 제1용액과, 제2용액은 수소 결합 기반의 다층 박막 적층법(layer-by-layer(LbL) assembly)인 습식 공정을 통해 상기 기관에 증착되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있다.
- [0024] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 기관의 양면을 상기 제1용액과, 제2용액으로 도포하거나, 상기 기관의 일면에 보호필름을 부착하고 산소플라즈마 처리하여 상기 기관의 타면이 상기 제1용액과, 제2용액으로 도포된다.
- [0025] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 제1용액은 0.25wt% PVA 파우더와, 탈이온수로 혼합한 PVA용액으로, 상기 기관에 5분간 담가 도포한다.
- [0026] 바람직하게는 본 발명에 있어서, 상기 제2용액은 0.1wt% GNP와 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과, 그래핀을 탈이온수에 섞은 GNP-PSS 분산액으로, 상기 기관에 5분간 담가 도포한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 층상 정전 발전기 및 제조방법은 고성능과 내구성이 입증된 비용 효율적이고, 확장 가능한 효과가 있다.
- [0028] 본 발명은 평면, 미세요철표면 및 섬유 표면과 같은 다차원 기관에 적용하기 용이하다.
- [0029] 본 발명은 3BL 그래핀 층의 적절한 형태 및 전기적 특성으로 인해 최대 출력 성능을 9 N에서 100 V와 5 μ A를 형성한다.
- [0030] 본 발명은 섬유 플랫폼의 층상 정전 발전기가 웨어러블 전자 제품의 전력원으로 사용하기 용이하다.
- [0031] 본 발명은 그래핀 다층의 다층 박막 적층법을 통해 층상 정전 발전기의 상용화 및 전자 섬유 산업의 제조에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 제조 과정에 대한 개략도,
 도 2는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기에 적용된 층상의 구조,

도 3은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기에 사용되는 기관의 종류의 모습,

도 4는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기를 이용한 접촉형 마찰전기 나노발전기의 사시도 및 작동 메커니즘에 따른 시뮬레이션의 모습,

도 5는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 기관 표면 위를 3BL의 그래핀층으로 코팅된 이미지와 10BL의 그래핀층으로 코팅된 확대 이미지,

도 6은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기를 타원계측법으로 측정된 박막의 두께를 나타내는 그래프와 광전자적 특성,

도 7은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 그래핀 다층의 일함수를 나타내는 그래프,

도 8은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 시트 저장 밴딩 사이클을 함수로 표현한 그래프,

도 9는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 미세요철 PET 기관 위에 그래핀 필름으로 코팅된 이미지와 마찰 전기 접촉 및 그에 따른 출력 전압과 출력 전류 비교한 모습,

도 10은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 직물을 기반으로 한 마찰전기 나노발전기의 다양한 확대 이미지와 그에 따른 실시예,

도 11은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 섬유를 기반으로 하는 마찰전기 나노발전기의 작동 과정과 성능의 모습,

도 12는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 제작 과정에 대한 순서도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명의 실시예에서 제시되는 특정한 구조 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있다. 또한 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경물, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0035] 도 1은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 사시도와 제조 과정에 대한 개략도에 관한 것이다.
- [0036] 층상 정전 발전기(1)는 기관(10)에 전도성 물질을 층상 자기 조립법(Layer-by-Layer)을 이용한 정전 발전기로, 기관(10)에 나노 또는 마이크로 사이즈의 구조물이 형성되어 있더라도 균일한 증착이 가능하기 때문에 안정적인 출력 성능을 갖는 특성이 있다.
- [0037] 층상 정전 발전기(1)는 기관(10)을 제1용액(20)으로 도포하여 형성되는 증착층(22)과 기관(10)을 제2용액(40)으로 도포하여 증착층(22)에 위치하는 그래핀층(42)을 포함하고 있다. 이때 증착층(22)은 제2용액(40)이 기관(10)에 증착될 수 있도록 하고, 그래핀층(42)은 기관(10)에 전극을 형성하여 전도성을 갖도록 하는 고분자 물질로 이루어져 있다.
- [0038] 기관(10)은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있어, 대량 생산 또는 제작 면적을 자유롭게 제어할 수 있다. 기관(10)에 대한 상세한 내용은 하기의 도 3에서 상세히 다루도록 한다.
- [0039] 제1용액(20)은 0.25wt% PVA 파우더와 탈이온수(30)를 혼합한 PVA용액으로, 음성 마찰재의 역할을 한다.
- [0040] 제2용액(40)은 0.1wt% GNP와 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과 그래핀을 탈이온수(30)에 섞은 GNP-PSS 분산액을 양성 마찰재로 이용하며, 기관(10)에 증착되는 그래핀의 분산력과 접착력을 향상시킬 수 있도록 그래핀에 PSS용액을 더 포함한다.
- [0041] 제1용액(20)과 제2용액(40)으로 사용한 PVA용액과 GNP-PSS 분산액 이외에도 다양한 소재를 사용할 수 있을 것이며, 소재의 종류는 다음과 같다.

표 1

[0042]

증착 목표 소재	제1용액	제2용액	비고
Graphene	Polyvinyl alcohol (PVA)	Poly(4-styrene-sulfonic acid) (PSS)- modified graphene nanoplatelets (GNP-PSS)	G-TENG
SWCNT	Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)	Single walled Carbon nanotube dispersed by Sodium deoxycholate (DOC)	Transparent Electrode
MMT	Cationic starch (CS)	Montmorillonite (MMT)	Flame retardant
BPEI-PAA Crosslinking	Polyethylenimine (PEI)	Poly(acrylic acid) (PAA)	Gas barrier
MoS2	MWCNT	MOS2	Electrocatalysis
GO	Positive GO	Negative GO	Gas selectivity
Emulsion	Branched polyethylenimine (BPEI)	Poly(acrylic acid) (PAA)	Encapsulation and Controlled Release of Small Molecules to protocells

[0043]

전력의 출력과 같은 전기적 특성에 변화가 생길 수 있다. 다만, 기관(10)에 제1용액(20)과 제2용액(40)으로 도포할 때마다 탈이온수(30)로 행군 다음 건조시키는 것이 층상 정전 발전기(1)를 제작하는데 있어서 바람직할 것이다.

[0044]

한편, 기관(10)에 제1용액(20)과 제2용액(40)을 한 번씩 도포하게 되면, 기관(10)에 제1용액(20)과 제2용액(40)으로 이루어진 두 개의 층이 형성되고, 두 번 반복하게 되면, 제1용액(20)과 제2용액(40)이 또 다른 층을 형성하여 총 네 개의 층이 형성된다. 이때 제1용액(20)과 제2용액(40)은 수소 결합 기반의 다층 박막 적층법(layer-by-layer(LbL) assembly)인 습식 공정을 통해 기관(10)에 증착된다.

[0045]

도 2는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기에 적층된 층상의 구조를 보여주고 있다.

[0046]

제1용액(20)과 제2용액(40)을 순차적으로 도포하는 것을 총 2사이클한 기관(10)의 모습으로, 기관(10)에 제1용액(20)과 제2용액(40)이 층상을 형성하는 과정에 관한 것이다.

[0047]

기관(10)에 제1용액(20)과 제2용액(40)을 한 사이클로 도포하게 되면, 기관(10)에는 제1용액(20)과 제2용액(40)이 층상을 형성하게 된다. 기관(10)에 제1용액(20)을 먼저 도포하기 때문에 기관(10)에 제1용액(20)이 겹착된 층상을 형성하게 된다. 그 다음 제2용액(40)을 도포하게 되면 제1용액(20)이 형성된 층상에 바로 제2용액(40)이 층상을 형성하게 된다. 이 과정을 통해 한 사이클로 제작된 층상 정전 발전기(1)의 제작이 완성된다.

[0048]

만약 상기의 층상 정전 발전기(1)에서 제1용액(20)과 제2용액(40)으로 한 사이클 더 도포하게 되면, 제2용액(40)이 형성된 층상에 바로 제1용액(20)이 층상을 형성하게 된다. 그리고 제2용액(40)으로 도포하면 제1용액(20)이 형성된 층상에 제2용액(40)이 층상을 더 형성하게 될 것이다.

[0049]

두 사이클로 제작된 층상 정전 발전기(1)는 총 4개의 층상이 형성되기 때문에 한 사이클로 제작된 층상 정전 발전기(1)보다 두께가 두껍게 형성될 수 있을 것이며, 전기적 성질과 효과 또한 다를 수 있을 것이다.

[0050]

즉, 기관(10)에는 사이클의 횟수만큼 제1용액(20)과 제2용액(40)이 서로 교차되어 층상을 형성하게 될 것이며, 다수의 층상을 형성하기 때문에 두께도 두꺼워질 것이다.

[0051]

도 3은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기에 사용되는 기관의 종류를 보여주고 있다.

[0052]

기관(10)은 직물로 이루어져 있거나, 표면에 구조물이 형성되어 있는 것으로, 상세하게는 기관(10)은 PET기질을 갖고 있으며, 일면에 보호필름을 부착한 다음 산소플라즈마 처리하여 상기 제1용액(20)과 제2용액(40)의 도포를 방지한다. 기관(10)의 일면에는 보호필름이 부착되어 있어 제1용액(20)과 제2용액(40)을 도포하게 되면, 보호필름이 부착되어 있는 면에는 용액이 도포 되지 않고, 보호필름이 부착되지 않은 타면에만 도포가 이루어진다. 즉, 보호필름을 부착하게 되면 보호필름을 부착하지 않는 일면에만 용액으로 도포된다.

[0053]

기관(10)은 반드시 한 쪽 면을 코팅할 필요는 없을 것이다. 상황에 따라서 기관(10)의 양면을 용액으로 도포해야 한다면, 굳이 보호필름을 부착할 필요없이 제1용액(20)과 제2용액(40)에 순차적으로 담갔다 꺼내 기관(10)의

양면에 층상을 형성할 수도 있을 것이다.

- [0054] 기판(10)은 표면의 형상에 따라 다양하게 나눌 수 있을 것이다. 일례로, 표면이 평평하게 형성되어 있는 기판(10)을 비롯해서, 표면에 물결(undulated) 모양이 형성된 미세요철기판(12)을 사용할 수도 있다. 또한 직물(textile)이나 옷감과 같은 구조로 이루어진 직물기판(16)을 사용할 수도 있을 것이다.
- [0055] 이는 표면이 단순한 기판(10)뿐만 아니라 입체표면으로 이루어진 기판(10)에도 다층박막적층법을 이용하여 용액의 증착이 가능하기 때문에 사용할 수 있다. 다만, 기판(10)은 액체 물질로 표면을 도포하여 층상을 형성하기 때문에 기판(10)의 표면은 액체를 잘 흡수하거나 도포되는 것으로 사용하는 것이 좋을 것이다. 또한 기판(10)은 PET물질 이외에도 고분자 재료인 필름, 폼, 섬유 등 다층 박막 적층법으로 적용 가능하고, 그래핀으로 도포 가능한 세라믹이나 금속으로 구성된 기판(10)을 사용할 수도 있을 것이다.
- [0056] 도 4는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기를 이용한 접촉형 층상 정전 발전기의 사시도 및 작동 메커니즘에 따른 시뮬레이션의 모습에 관한 것이다.
- [0057] 접촉형 층상 정전 발전기(50)는 층상 정전 발전기(1)의 접촉과 분리가 용이하도록 중공 부분에 공간(Air gap)이 형성되는 폴리이미드 필름(52)을 스페이서로 사용한다. 스페이서의 양측으로 PET 필름(58)에 부착된 층상 정전 발전기(1)가 마주보며 위치한다. 이때, 층상 정전 발전기(1)는 양성 마찰재뿐만 아니라 전극으로도 사용되고, PET 필름(58)은 음성 마찰재로 사용된다.
- [0058] 그리고 접촉형 층상 정전 발전기(50)를 누르는 단계에서 접촉 면적을 효과적으로 증가시키기 위해 부드러운 재질의 폴리우레탄 폼(56)을 PET필름(58)과 아크릴레이트 기판(54) 사이에 넣어주는 것이 좋을 것이다.
- [0059] 접촉형 층상 정전 발전기(50)를 손으로 누른 다음 손을 떼게 되면, 층상 정전 발전기(1)가 서로 접촉했다 분리된다.
- [0060] 상세하게는 하단에 위치하는 층상 정전 발전기(1)가 PET필름(58)과 접촉하게 되면, 마찰 전기의 차이 때문에 하단에 위치한 층상 정전 발전기(1)의 전자가 PET필름(58)의 표면으로 이동하게 되지만, 전기적 평형이 유지되기 때문에 외부 회로에는 전자 흐름이 발생하지 않게 된다.
- [0061] 그 다음 층상 정전 발전기(1)가 분리되는 단계에서 두 개의 층상 정전 발전기(1) 사이의 강한 전위차로 인해 외부 회로를 통해 상단에 있는 층상 정전 발전기(1)(음극 전위)의 전자가 하단에 있는 층상 정전 발전기(1)(양극 전위)로 흘러 전기적 평형을 이루게 된다.
- [0062] 도 5는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 기판 표면 위를 3BL의 그래핀층으로 코팅된 이미지와 10BL의 그래핀층으로 코팅된 확대 이미지에 관한 것이다.
- [0063] 3개의 이중층(3BL)으로 적층된 층상 정전 발전기(1)를 전계방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지와 평평한 PET 기판(10) 위에서 10개의 이중층(10BL)으로 적층된 제1용액(PVA)(20)과 제2용액(GNP-PSS)(40)으로 도포한 층상 정전 발전기(1)를 전송 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 단면 이미지에 관한 것이다.
- [0064] 주사 전자 현미경(FE-SEM)의 이미지에서 그래핀층(42)의 상부 표면이 거칠어 보이지만, PET 기판(10)의 넓은 면적이 균일하고, 그래핀층(42)이 잘 분포된 것을 알 수 있다.
- [0065] 전송 전자 현미경(TEM)의 이미지는 여러 층으로 이루어진 층상 정전 발전기(10)를 보여주는데, 어두운 회색 부분은 PET 기판(10) 영역, 밝은 회색 부분은 예폭시 영역이며, 가장 어두운 검은 선은 다층박막적층(LbL) 기법에 의해 증착된 그래핀층(42)의 단면이다.
- [0066] 두 개의 이미지에서 제2용액(GNPs)(40)의 균질 네트워크가 관찰 및 확인되었으며, 개별 GNP의 박리를 위한 PSS 첨가는 기판(10)에서 그래핀층(42)의 균일한 분포를 돕고, 그 결과 중합체와 같은 얽힘으로 인해 3차원 네트워크가 형성된다. 이 네트워크에서 그래핀층(42)은 기판(10)을 통한 전자 전달 통로를 제공함으로써 높은 전도율이 생성된다.
- [0067] 도 6은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기를 타원계측법으로 측정된 박막의 두께를 나타내는 그래프와 광전자적 특성에 관한 것이다.
- [0068] 제1용액(20)인 PVA와 제2용액(40)인 GNP-PSS로 이루어진 층상을 이중층(1BL)이라고 할 때, 1, 3, 5 및 10BL의 층상 두께를 타원계측법으로 측정하여 비교한 것으로, 그래핀 다층 박막 적층법의 선형 성장을 보여주고 있다. 이를 통해 층상 내에서 PVA와 그래핀의 결합 정도와 일정한 성분비를 확인시켜 주는 것을 알 수 있다.

- [0069] 또한 본 그래프를 통해 층상 사이에 빈 공간이 형성된 곳에 많은 입자가 포함된 영역의 평균 두께와 그래핀 기반 층상의 표면 거칠기를 알 수 있다.
- [0070] 타원계측법으로 측정된 3BL의 최대값은 46nm로, PVA 분자와 GNP-PSS 입자의 증착이 처음 3BL까지는 거친 표면을 생성하여 거칠기가 증가하는 것으로 나타난다. 하지만 이후에는 거칠기가 감소하게 되는데, 이는 이전의 증착 단계에서 얇게 생성된 영역 일부에서 침전이 일어나기 때문에 거칠기가 감소하게 된다.
- [0071] 이중층(BL)의 두께와 마찬가지로, 그래핀층(42)의 증가된 흡광도를 통해 그래핀 다층의 선형 성장을 확인할 수 있다. 이중층 두께와 흡광도의 선형 증가는 증착된 이중층의 개수와 상관없이 일정한 농도의 그래핀층(42)이 성장하게 된다.
- [0072] (b)는 다층 박막 적층법으로 조립된 그래핀층(42)의 광전자적 특성을 보여주는 그래프에 관한 것이다. x축은 550nm에서 1~10BL의 광 투과율을 나타내고, 그래핀층(42) 두께의 증가로 인해 투과율이 92.1%에서 34.8%로 감소하게 된다.
- [0073] 두꺼운 층상이 더 효율적인 전자 전달과 높아진 전도율을 제공하는 3차원 그래핀 네트워크를 가지고 있기 때문에 저항률(ρ)이 저항과 두께(RSt)에 따라 변화하게 된다. 따라서 그래핀층(42)의 두께가 5BL까지 증가하는 동안 저항률은 감소하게 되는데, 이는 20BL까지 유사한 저항률을 유지하게 된다.
- [0074] 식물 기반의 층상 정전 발전기(4)의 경우, 그래핀층(42)은 10BL에서 최저 3.8 k Ω sq-1와 3BL에서 최저 10.8 k Ω sq-1의 저항을 형성하게 된다. 그래핀층(42)의 층상 두께가 두꺼워짐에 따라 저항률이 감소되기 때문에 출력이 향상된다.
- [0075] 도 7은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 마찰전기 출력 전압과 그래핀 다층의 일함수를 나타내는 그래프에 관한 것이다.
- [0076] 그래핀층(42)의 함수로서 평평한 PET 기관(10) 위에서 평면 층상 정전 발전기(FG-TENGs)(1)의 성능을 조사한 것이다. 3개의 그래핀층(42)을 가진 평면 층상 정전 발전기(1)가 최대 출력 전압과 전류인 100V와 5 μ A를 보여주고 있다. 이는 기존의 그래핀 기반 마찰전기 나노 발전기(TENGs)의 전력보다 훨씬 더 크게 나타난다.
- [0077] 즉, 평면 층상 정전 발전기(1)의 출력 성능이 다층의 두께를 나타내는 BL의 개수에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 다만, 나노 미터 수준에서 습식 제조 조건인 온도, 습도, 기관 전처리 등의 변화에 대한 민감도로 인해, 2~4BL로 이루어진 평면 층상 정전 발전기(1)에서 간혹 최대 출력이 발생할 수도 있을 것이다.
- [0078] 가장 높은 전도율을 가진 그래핀층(42)이 복수개로 적층된 층상 정전 발전기(1)의 출력 성능이 가장 높게 출력되어야 하지만, 3BL의 그래핀층(42)으로 형성된 층상 정전 발전기(1)에서 최대 출력을 보여주고 있다.
- [0079] 이는 평면 층상 정전 발전기(1)의 출력 전력을 측정하는 켈빈 탐침력 현미경 검사(KPFM)를 통해 알 수 있다.
- [0080] 즉, 1, 3, 10개의 그래핀층(42)을 형성하는 층상 정전 발전기(1)의 일 함수를 측정하게 되면, 일 함수는 그래핀층(42)의 두께와 함께 증가하게 된다. 또한 일 함수가 커지게 되면, 전자를 추출하는데 더 많은 에너지가 필요하게 되는데, 이를 통해 그래핀층(42)의 층상 증가로 인해 저항률과 일 함수 사이의 균형을 유지할 수 있는 그래핀층(42)의 최적의 두께가 3BL인 것을 알 수 있다.
- [0081] 도 8은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 시트 저항 벤딩 사이클을 함수로 표현한 그래프와 벤딩 사이클 전, 후 3개의 평면 층상 정전 발전기의 출력 전압과 전류를 비교한 모습에 관한 것이다.
- [0082] 3, 5, 20BL의 평면 층상 정전 발전기(1)의 시트 저항 벤딩 사이클(bending cycle)을 함수로 표현한 것으로, 1000번의 접힘 사이클 전, 후 및 3개의 평면 층상 정전 발전기(1)의 마찰 전기 출력 전압과 전류의 변화량을 보여주고 있다.
- [0083] 휨 안정성은 플렉서블 전자 어플리케이션 시장이 확대됨에 따라 점점 중요한 특성이 되고 있기 때문에 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법으로 조립된 층상 정전 발전기(1)의 기계적 내구성은 전극이나 플렉서블 전자 어플리케이션에서 매우 중요할 것이다.
- [0084] 3개의 다른 층상으로 이루어진 층상 정전 발전기(1)의 휨 안정성을 비교하기 위해 층상 정전 발전기(1)를 1.0cm의 곡률 반경으로 반복하여 구부렸을 때, 휨 사이클 후 각 층상 정전 발전기(1)의 중심에서 시트 저항을 측정한다. 이때 모든 그래핀층(42)은 최대 1000사이클의 휨 변형에서 일정한 시트 저항을 유지했으며, 1000번의 휨 사이클 후에도 마찰 전기 출력 전압과 출력 전류는 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

- [0085] 따라서 층상 정전 발전기(1)의 기계적 안정성은 플렉서블 전자제품에 적용하기에 매우 적합할 것이다.
- [0086] 도 9는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 미세요철 PET 기판 위에 그래핀 필름으로 코팅된 이미지와 마찰 전기 접촉 및 그에 따른 출력 전압과 출력 전류를 비교한 것이다.
- [0087] (a)는 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법으로 조립되고, 수산화나트륨으로 에칭(NaOH-etched)되어 미세한 요철이 형성된 기판(10) 위에 그래핀층(42)으로 도포된 미세요철 층상 정전 발전기(2)의 표면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 확대한 이미지에 관한 것이다.
- [0088] (b)는 평평한 표면 위의 그래핀과 층 전체 표면에 균일한 굴곡이 형성된 주름진 그래핀의 형태를 각각 만들어 비교한 모습이다.
- [0089] 한편, 주름진 표면을 기반으로 한 그래핀층(42)은 주름진 표면으로 인해 평평한 표면 기반의 그래핀에 비해 거친 표면을 가질 가능성이 높다.
- [0090] 미세요철 층상 정전 발전기(UG-TENG)(2)와 식물기반 층상 정전 발전기(TG-TENG)(4)의 출력 성능을 비교했을 때, 3개의 이중층(BL)으로 형성된 미세요철 층상 정전 발전기(UG-TENG)(2)의 출력 전압과 전류가 3개의 이중층(BL)으로 형성된 평면 층상 정전 발전기(FG-TENG)(1)의 출력 전압 및 전류보다 높은 결과를 보여준다.
- [0091] 이러한 현상은 미세요철 층상 정전 발전기(UG-TENG)(2)의 주름진 그래핀층(42)으로 인해 넓어진 표면적과 반대쪽 마찰재와의 집중된 접촉 응력 때문인 것을 알 수 있다. 즉, 주름진 표면에 그래핀층(42)을 도포함으로써 층상 정전 발전기(G-TENG)(1)의 출력 성능이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0092] 도 10은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 직물을 기반으로 한 층상 정전 발전기의 다양한 확대 이미지와 그에 따른 실시예에 관한 것이다.
- [0093] 다층 박막 적층법은 직물로 이루어진 기판(10)의 크기에 제한 없이 내구성 있는 그래핀층(42)을 복수개로 형성하는 방법에 관한 것으로, 내구성 있고, 확장 가능한 식물 기반 층상 정전 발전기(TG-TENG)(4)를 제작할 수 있다.
- [0094] (a)는 면섬유를 기판(10)으로 하는 기판(10) 위에 그래핀층(42)의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 확대한 이미지로, 면직물 다발에 그래핀층(42) 구조가 잘 형성 되었음을 확인할 수 있다. 그 밖의 다른 확대된 이미지는 단일 직물 위의 그래핀 복합 표면에 관한 것이다.
- [0095] (b)와 (c)는 20,000사이클의 휨과 풀링한 이후의 복수개의 층으로 형성된 그래핀층(42)의 표면을 확대한 이미지로, 그래핀층(42)에 큰 손상이 없는 것을 알 수 있다. 이를 통해 면섬유를 기판(10)으로 하는 그래핀층(42)의 내구성이 높다는 것을 알 수 있다.
- [0096] 또한 (d)와 같이 다양한 크기의 기판(10)에 그래핀 박막을 제조 할 수 있는데, 이는 프로세싱을 쉽게 확장할 수 있는 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법(LbL)때문에 가능하다.
- [0097] 다층 박막 적층법은 침지 공정을 사용하여 넓은 표면 면적에 상당히 균일한 코팅을 할 수 있으며, 스프레이 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법이나, 연속 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법은 다양한 어플리케이션을 위한 산업 규모의 그래핀층(42)의 다층 박막 적층법 과정에 적용할 수 있을 것이다. 또한 목화 섬유로 이루어진 기판(10) 위에 그래핀층(42)을 도포한 단일 전극 모드로 작동되는 식물 기반 층상 정전 발전기(TG-TENG)(4)에 적용할 수도 있을 것이다.
- [0098] 도 11은 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 섬유를 기반으로 하는 마찰전기 나노발전기의 작동 과정과 성능을 보여주고 있다.
- [0099] 식물 기반 층상 정전 발전기(4)의 메커니즘에 관한 것으로, 테프론(PTFE) 필름이 부착된 손가락이 그래핀층(42)으로 코팅된 섬유 기판(10)과 접촉하게 되면, 테프론은 마찰 전기적으로 그래핀보다 음성이기 때문에 그래핀층(42)의 전자들은 추출되어 테프론 필름으로 옮겨진다. 그리고 접촉이 해제되면, 유한 크기의 양성 마찰 전기와 음성 물질들이 분리되면서 그래핀층(42)에 유도된 양전하가 감소하게 된다. 이는 전자들이 지면에서 그래핀층(42)으로 흐르다가 평형 상태에서 멈추게 되기 때문이다.
- [0100] 만약 테프론이 다시 그래핀층(42)으로 코팅된 섬유 기판(10)에 가까워지게 되면, 그래핀층(42)에 양전하가 유도되어 테프론의 음전하와 균형을 이루게 되고, 전자는 그래핀층(42)에서 지면으로 흐르게 된다. 이 과정을 계속해서 반복하게 되면 식물기반 층상 정전 발전기(4)의 AC 출력이 생성될 것이다.

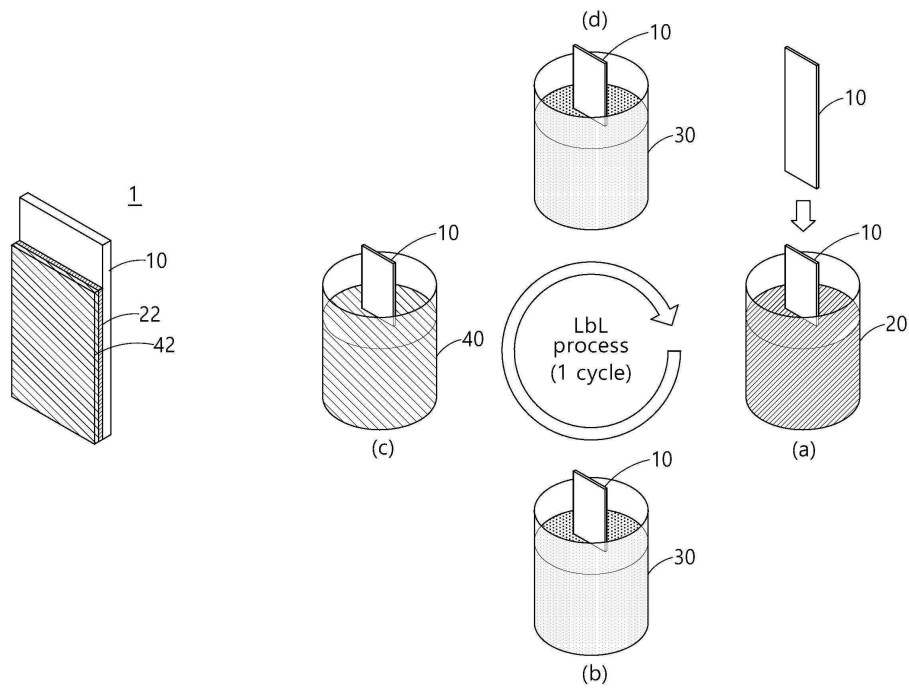
- [0101] 단일 전극으로 작동되고, 9N의 외부 부하에서 20V의 출력 전압을 보이는 직물 기반 층상 정전 발전기(4)의 에너지 하베스팅 성능과 내구성이 같다. 따라서 먼 직물을 기관(10)으로 하는 3BL 그래핀층(42)의 웨어러블 직물 기반 층상 정전 발전기(4)에 사용하기 적합할 것이다.
- [0102] 또한 20,000사이클의 휨과 롤링 후, 출력 전압의 큰 변화가 없기 때문에, 직물 기반 층상 정전 발전기(4)의 기계적 내구성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 그리고 정류 회로와 직렬로 연결된 3개의 이중층(BL)으로 이루어진 직물 기반 층상 정전 발전기(4)는 100개의 상용 녹색 LED가 동시에 발광하기 때문에 직물 기반 층상 정전 발전기(4)가 지속 가능한 동력원인 것을 알 수 있을 것이다.
- [0103] 도 12는 본 발명에 따른 층상 정전 발전기의 제작 과정에 대한 순서도에 관한 것이다.
- [0104] 층상 정전 발전기(1)의 제작 과정은 기관을 준비하는 단계(S10)와, 기관을 제1용액에 담가 도포하는 단계(S20)와, 제1용액으로 도포된 기관을 탈이온수에 행구는 단계(S30)와, 기관을 건조시킨 다음 제2용액에 담가 도포하는 단계(S40) 및 제2용액으로 도포된 기관을 탈이온수에 행구는 단계(S50)를 포함한다.
- [0105] 기관을 준비하는 단계(S10)에서 기관(10)은 표면이 평평한 재질이나 직물을 사용할 수 있으며, 표면에 구조물이 형성되어 있을 수도 있을 것이다. 또한 다양한 크기의 기관(10)을 사용해도 무관할 것이다.
- [0106] 기관을 제1용액으로 도포하는 단계(S20)에서 제1용액(20)은 0.25wt% PVA 파우더와 탈이온수(30)로 혼합한 PVA용액으로, 기관(10)을 제1용액(20)에 5분간 담궈준다.
- [0107] 기관을 탈이온수에서 행구는 단계(S30)에서 제1용액(20)으로 도포된 기관(10)을 꺼내 탈이온수(30)에 충분히 행궈준다.
- [0108] 건조시킨 기관을 제2용액으로 도포하는 단계(S40)에서 탈이온수(30)에 행군 기관(10)을 공기 중에 건조시켜 말려준다. 그 다음 기관(10)을 제2용액(40)으로 도포하기 위해서 0.1wt% GNP와 0.1wt% PSS의 농도에 PSS 용액과 그래핀을 탈이온수(30)에 섞어 GNP-PSS 분산액을 만들고, 팁 초음파 분산기를 이용해 3시간 동안 초음파 처리하여 GNP-PSS 분산액을 완성한다. GNP-PSS 분산액 제조가 완료 되었으면, 건조된 기관(10)을 담궈 5분간 유지한다.
- [0109] 기관을 탈이온수에 행구는 단계(S50)는 기관(10)이 제2용액(40)에 5분간 담궈졌다 꺼내고, 다시 탈이온수(30)에 행궈준다. 기관(10)을 충분히 행군 다음 건조시키면 기관(10)에 제2용액(40)으로 도포될 것이다.
- [0110] 상기 과정을 1사이클로 하며, 1사이클을 거친 기관(10)에는 제1용액(20)과 제2용액(40)이 순차적으로 층상을 이루게 된다. 만약 더 많은 층상을 형성하기 위해서는 제1용액(20)과 제2용액(40)으로 순차적으로 도포하고 행구는 과정을 다회 반복하면 될 것이다.
- [0111] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

부호의 설명

- [0112] 1 : 층상 정전 발전기 2 : 미세요철 층상 정전 발전기
 4 : 직물기반 층상 정전 발전기 10 : 기관
 20 : 제1용액 22 : 증착층
 30 : 탈이온수 40 : 제2용액
 42 : 그래핀층 50 : 접촉형 층상 정전 발전기
 52 : 폴리이미드 필름 54 : 아크릴레이트 기관
 56 : 폴리우레탄 폼 58 : PET 필름

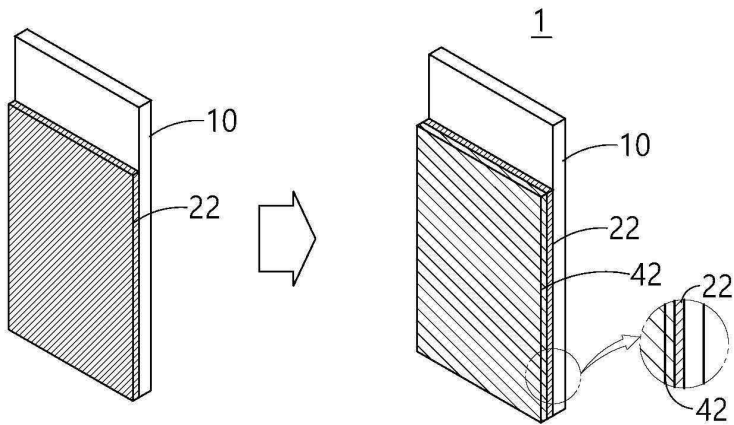
도면

도면1



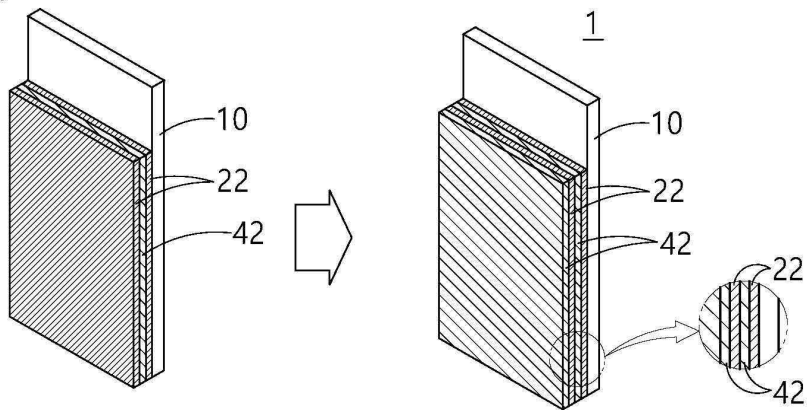
도면2

(a)



< 1 BL >

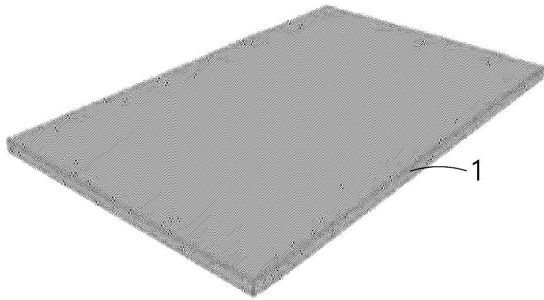
(b)



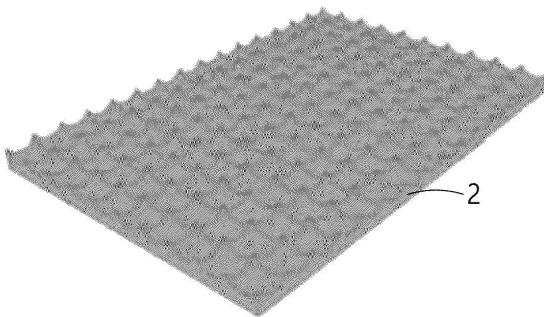
< 2 BL >

도면3

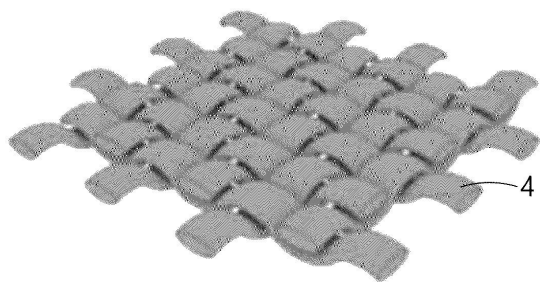
Flat 2D surface



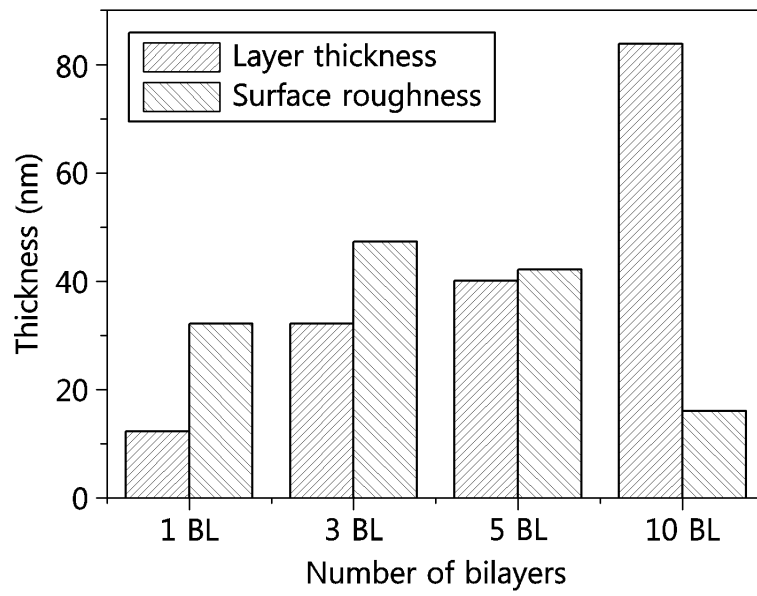
Undulated 3D structure



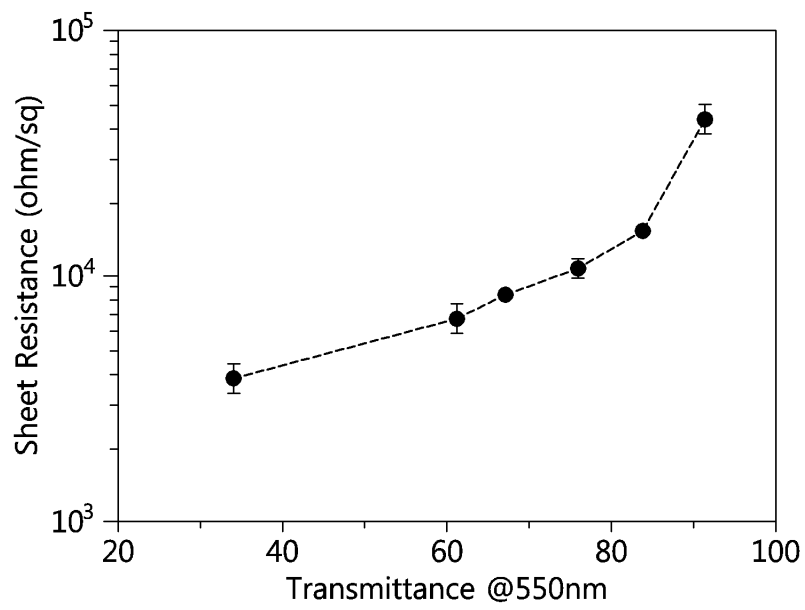
Textile structure



도면6

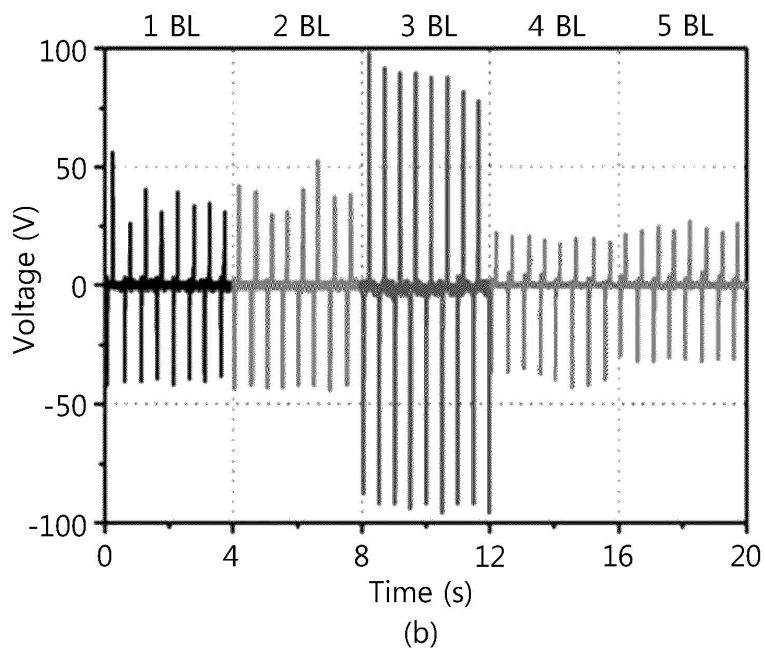
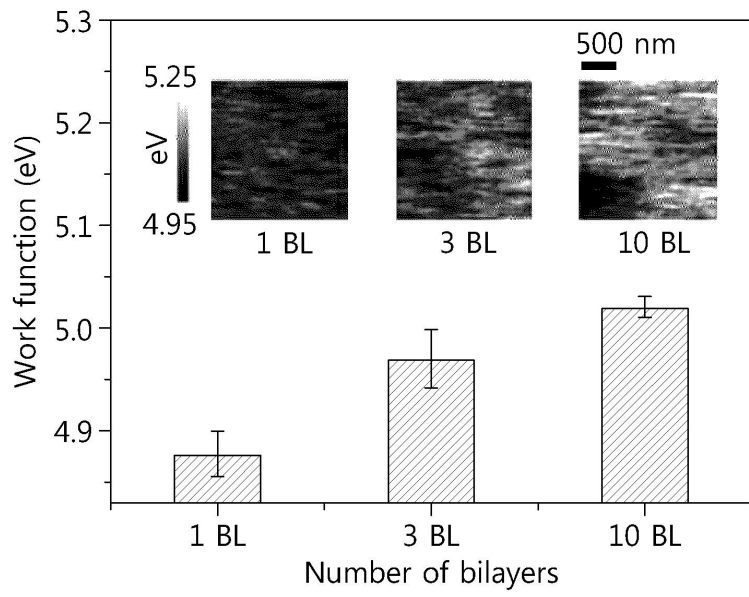


(a)

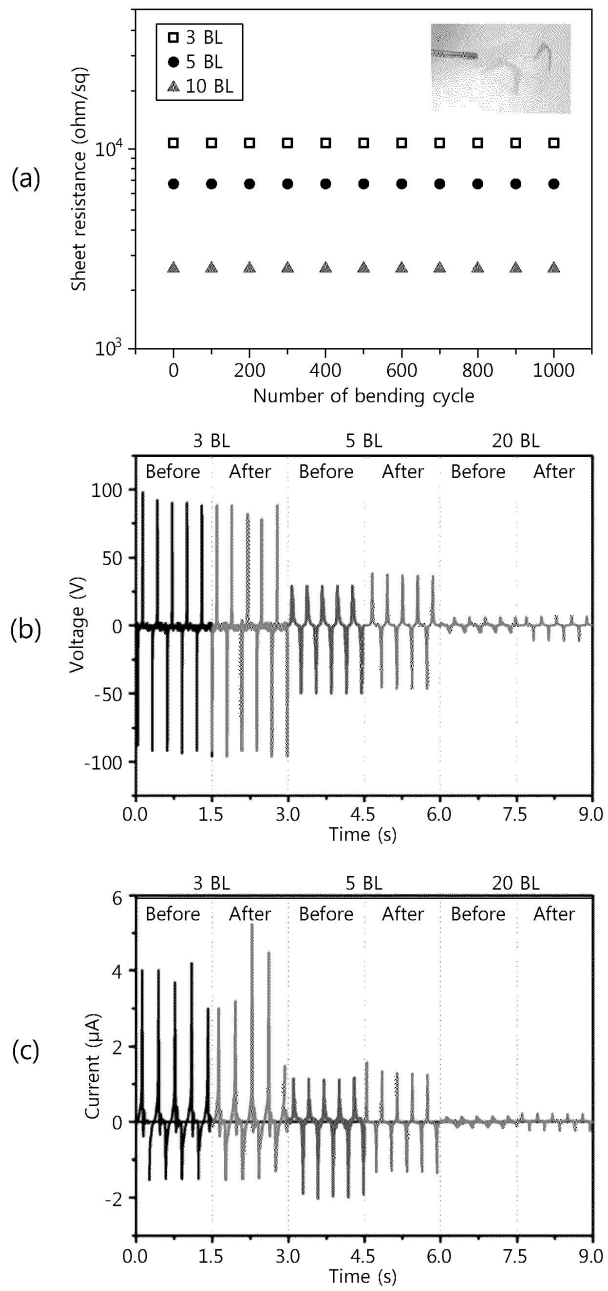


(b)

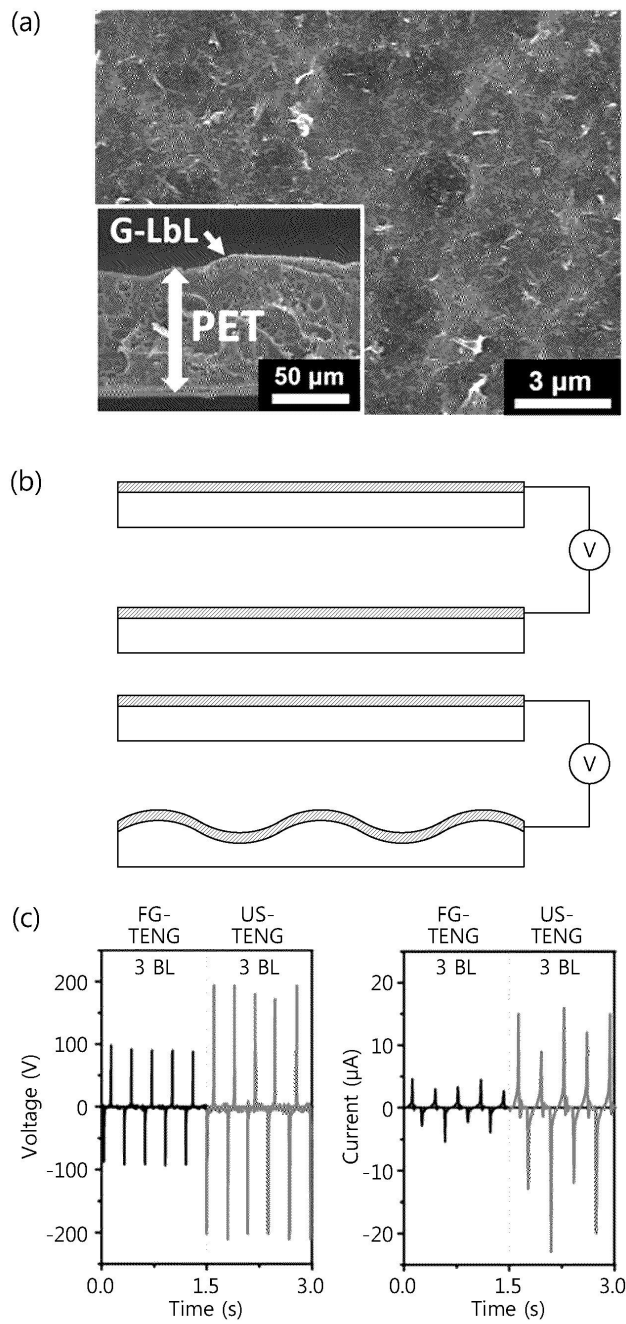
도면7



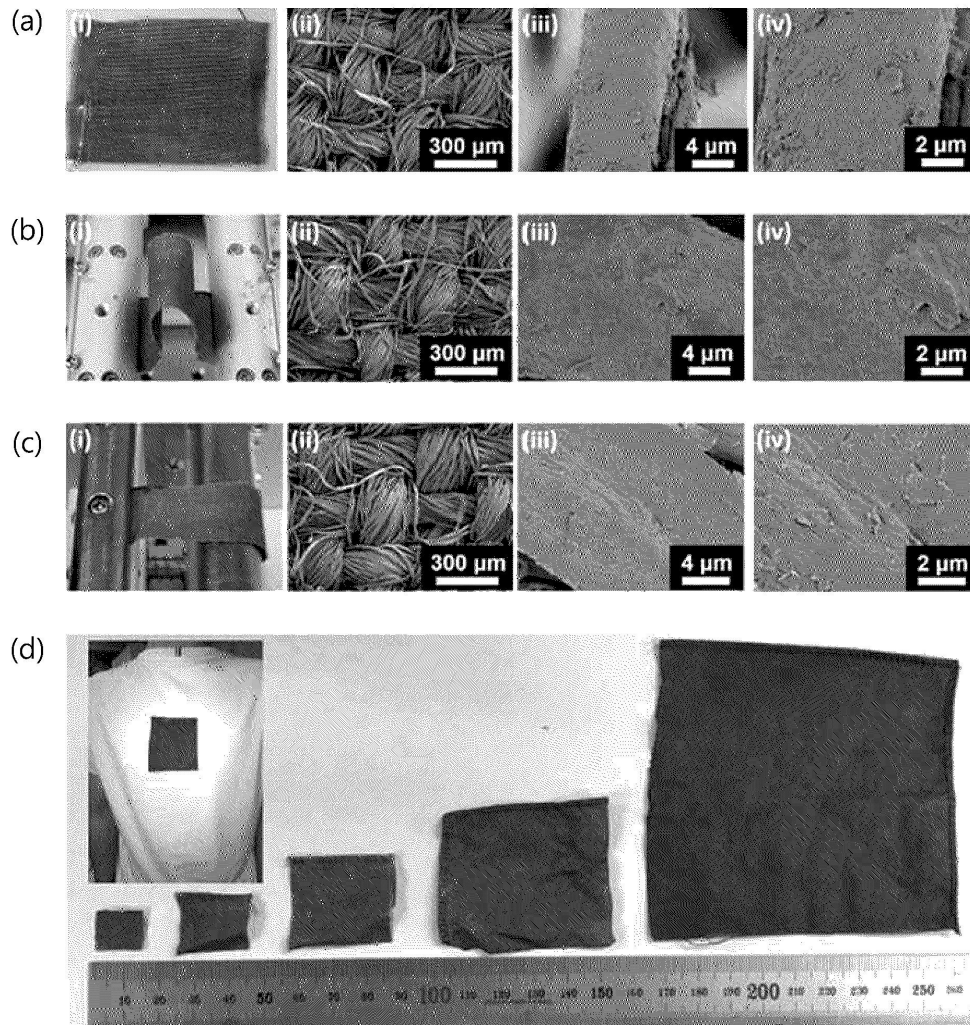
도면8



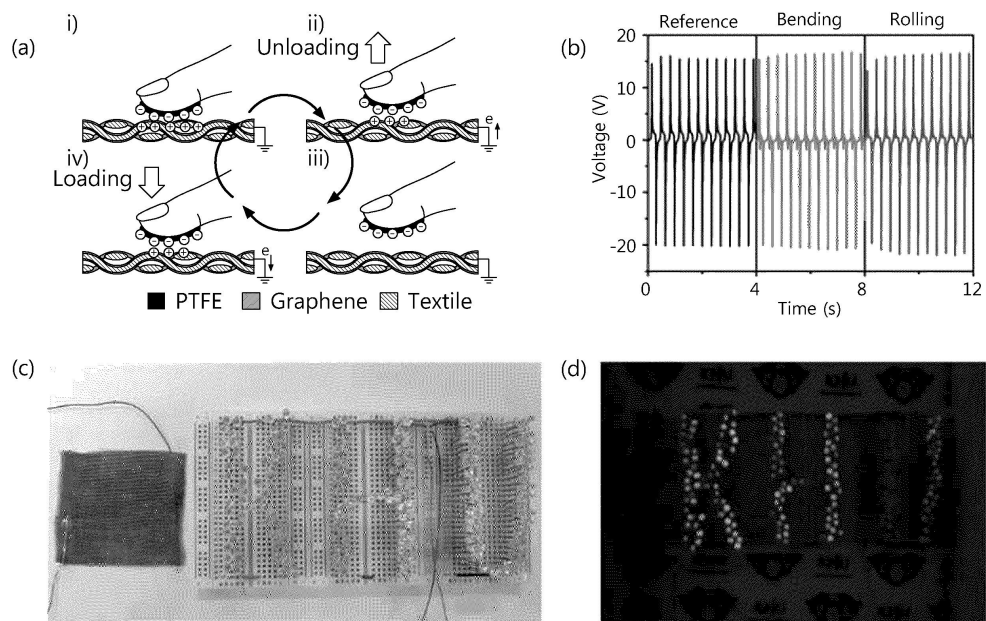
도면9



도면10



도면11



도면12

