

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0144674

(43) 공개일자 2022년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D06M 11/28 (2006.01) A41D 13/005 (2006.01)

A61F 7/00 (2006.01) A61F 7/02 (2006.01)

D06M 11/58 (2006.01) D06M 15/643 (2006.01)

H02N 1/04 (2006.01) D06M 101/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D06M 11/28 (2013.01)

A41D 13/0051 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0051299

(22) 출원일자 2021년04월20일

심사청구일자 2021년04월20일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박형욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

하자리카안키타

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

데카비플라플

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

제일특허법인(유)

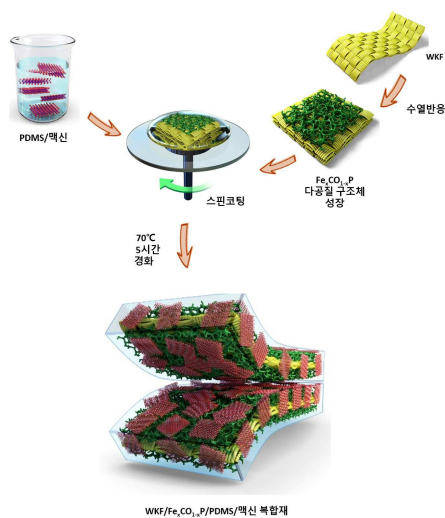
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 복합재, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 개인 체온 조절 장치

(57) 요약

본 발명에 따르면, 강자성 다공질 구조체를 수열 반응에 의해 아라미드계 직물의 표면에 합성하고, 이후 맥신이 분산된 실리콘계 수지로 코팅하여 복합재를 제조한다. 상기 복합재는 자체충전 및 구동이 가능한 유연 섬유형 개인 체온 조절 장치의 제조에 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61F 7/007 (2013.01)
A61F 7/02 (2013.01)
D06M 11/58 (2013.01)
D06M 15/643 (2013.01)
H02N 1/04 (2013.01)
A41D 2400/10 (2013.01)
A61F 2007/0071 (2013.01)
A61F 2007/0233 (2013.01)
D06M 2101/36 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110271
과제번호	2018R1A2B3007806
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	모바일 생산 시스템용 사고형 스마트 자가 진단 및 공정 운용 통합 플랫폼 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115328
과제번호	2017R1A5A1015311
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아라미드계 직물 및 상기 아라미드계 직물의 표면에 형성된 강자성 다공질 구조체를 포함하는 제 1 층; 및
상기 제 1 층에 코팅되고 실리콘계 수지 및 상기 실리콘계 수지 중에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2 층을
포함하는, 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 아라미드계 직물이 파라-아라미드 섬유를 포함하는, 복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 강자성 다공질 구조체가 Fe 및 Co를 함유하는 강자성체를 포함하는, 복합재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 강자성체가 하기 화학식 1로 표시되는, 복합재:

[화학식 1]



상기 식에서 x는 0.2 내지 0.4이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 맥신이 하기 화학식 2로 표시되는, 복합재:

[화학식 2]



상기 식에서

M은 3족 내지 7족의 전이금속이고,

X는 C 및 N 중에서 적어도 하나이고,

Tx는 -O, -F 및 -OH 중에서 적어도 하나이고,

n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층과 상기 제 2 층의 두께비가 1:1.5 내지 1:2.5인, 복합재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층에서 상기 아라미드계 직물과 상기 강자성 다공질 구조체의 중량비가 3:1 내지 6:1인, 복합재.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층에서 상기 실리콘계 수지와 상기 맥신의 중량비가 95:5 내지 99:1인, 복합재.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 복합재는 3 V 전압 인가 시에 70℃ 이상의 표면 온도를 가지는, 복합재.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 복합재는 95% 이상의 적외선 반사율을 가지는, 복합재.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 복합재는 ASTM D5628-10에 따른 충격 시험에서 60 J 이상의 흡수 에너지를 나타내는, 복합재.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 복합재는 5×10^4 Ω 의 부하 저항에서 1.0 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가지는, 복합재.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 복합재는 15.2 m/s의 풍속에서 8 V 이상의 최대 출력 전압 및 1.5 μA 이상의 최대 출력 전류를 가지는, 복합재.

청구항 14

아라미드계 직물을 금속 전구체의 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 아라미드계 직물의 표면에 강자성 다공질 구조체를 형성하여 제 1 층을 얻는 단계; 및

상기 제 1 층에 실리콘계 수지 중의 맥신 분산액을 코팅하여 제 2 층을 형성하는 단계를 포함하는, 복합재의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금속 전구체가 Fe-함유 화합물 및 Co-함유 화합물을 포함하고,

상기 수열 반응이 170℃ 내지 190℃의 온도에서 20시간 내지 30시간 수행되는, 복합재의 제조방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 제 1 층을 얻는 단계가

상기 수열 반응 이후 상기 강자성 다공질 구조체를 인산화시키는 것을 더 포함하는, 복합재의 제조방법.

청구항 17

제 1 항의 복합재를 포함하는 개인 체온 조절 장치.

청구항 18

제 1 항의 복합재를 포함하는 마찰전기 나노발전기.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 마찰전기 나노발전기가

비, 바람 또는 인체 움직임으로부터 에너지를 생성하는, 마찰전기 나노발전기.

청구항 20

제 1 항의 복합재를 포함하는 무선 가열장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합재, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 개인 체온 조절 장치에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 자체충전 및 구동이 가능한 유연 섬유형 개인 체온 조절 장치의 제조를 위한 복합재의 개발에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 사용되는 화석 연료는 점차 고갈되기 때문에 재생 가능 자원, 스마트 웨어러블 장치, 전자 회로 등의 최신

기술을 이용한 효과적인 에너지 관리가 필요하다. 구체적으로, 웨어러블 히터, 의료 모니터, 모션 트래커 및 스마트 직물과 같은 저전력 소비 스마트 웨어러블 장치를 일상 분야에 적용하여 생활의 수준을 향상시킬 수 있다. 최근에는 건물 전체의 실내 온도를 조절하는 대신, 단열성의 웨어러블 스마트 직물을 이용하여 체온을 유지할 수 있는 개인 체온 조절(personal thermal management, PTM) 장치가 개발되고 있으며, 특히 이러한 직물은 필요에 따라 국부적인 가열을 통해 체온을 상승시킬 수 있다(P. C. Hsu et. al., Nano Lett. 2015, 15, 365 참조). 종래에는 실내에서 에어컨이나 의복을 통해 적절한 체온을 유지하였으나, 에어컨은 많은 전력을 소비하기 때문에 지구 온난화를 가중시키고 일반적인 의류 소재로는 인체에 충분히 쾌적한 환경을 제공하기 어려운 문제가 있었다.

[0003] 우리 몸에서 방출되는 적외선(IR)은 50% 이상이 체온으로 소멸되며 사용되지 않은 상태로 대부분 손실된다. PTM 의류는 소재 특성상 인체에서 낭비되는 IR 복사선을 수집함으로써 가열 또는 냉각 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어 PTM은 국부적인 줄 가열(Joule heating)에 의하여 관절염 통증, 관절통, 부상, 근육 경련 치료에 적용될 수 있다. 또한 PTM 재료는 가볍고 유연하기 때문에 무겁고 딱딱한 기존의 히터를 대체하여 인체의 다양한 변형에도 안정적으로 가열 성능을 유지할 수 있다. 일반적인 전기 난방은 전원으로 이용하는 배터리의 충전 또는 교체가 적절히 이루어져야 하지만, 무선 발열 기술은 이에 관계없이 장치를 이용할 수 있어서 효율성과 편의성이 높으며, 이러한 기술을 통해 글로벌 에너지 위기를 해결할 수 있다.

[0004] 또한 최근 인체 운동을 통한 생체 역학적 에너지와 풍력 에너지와 같이 다양한 형태로 낭비되는 에너지를 자가 구동 웨어러블 전자 장치로 수집하는 기술이 주목받고 있다. 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)는 접촉 마찰전기와 정전기 유도를 통해 기계적 에너지를 전기로 변환할 수 있는 새로운 에너지 변환 기술이며, 현재 풍력 에너지로부터 발전하는 다양한 TENG이 개발되고 있다. 예를 들어, 은 전극이 분산된 두 개의 얇은 불소화 에틸렌 프로필렌 필름으로 풍력 에너지를 수집하기 위한 플러터링 이중 플래그 타입의 TENG이 개발되었다(W. Sun et al, Nano Energy 2020, 70, 104526 참조). 또한 직물 기반 TENG은 가볍고 신축성 있고 유연한 형태의 추가적인 장점이 있어서 웨어러블 용도에 더 잘 적용될 수 있다. 이와 같은 섬유 기반 TENG은 세탁성 및 통기성이 있어 자체 구동식 웨어러블 전자 제품에 적합하다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) P. C. Hsu et. al., Nano Lett. 2015, 15, 365
(비특허문헌 0002) W. Sun et al, Nano Energy 2020, 70, 104526.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 과제는 외부 전원 없이도 바람 뿐만 아니라 다양한 사람의 움직임에서 에너지를 수집하여 자체 전원 공급이 가능한 웨어러블 직물 기반 PTM 장치에 사용되는 새로운 복합재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 아라미드계 직물 및 상기 아라미드계 직물의 표면에 형성된 강자성 다공질 구조체를 포함하는 제 1 층; 및 상기 제 1 층에 코팅되고 실리콘계 수지 및 상기 실리콘계 수지 중에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2 층을 포함하는, 복합재가 제공된다.
- [0008] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 아라미드계 직물을 금속 전구체의 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 아라미드계 직물의 표면에 강자성 다공질 구조체를 형성하여 제 1 층을 얻는 단계; 및 상기 제 1 층에 실리콘계 수지 중의 맥신 분산액을 코팅하여 제 2 층을 형성하는 단계를 포함하는, 복합재의 제조방법이 제공된다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 복합재를 포함하는 개인 체온 조절 장치, 마찰전기 나노발전기, 및 무선 가열장치가 제공된다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따르면, 강자성 다공질 구조체를 수열 반응에 의해 아라미드계 직물의 표면에 합성하고, 이후 맥신이 분산된 실리콘계 수지로 코팅하여 복합재를 제조할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 복합재는 강자성 다공질 구조체 및 맥신의 금속 전기 전도도로 인해 균일한 줄 가열이 가능하고, 다양한 변형에도 높은 유연성과 안정적인 가열 성능을 가지므로 관절 온열 요법 등에 사용되는 개인 체온 조절 장치로 적합하다.
- [0012] 또한 강자성 다공질 구조체와 맥신은 인체에서 방출되는 적외선을 효과적으로 반사하는 단열 성능을 가지므로, 실내 난방에 필요한 에너지 소비를 줄일 수 있다.
- [0013] 또한 본 발명의 복합재는 자체 구동의 가열이 가능하므로, 바람이나 맨손으로 두드리는 것으로부터 에너지를 수집하는 단일 전극 마찰전기 나노발전기로 적용될 수 있다.
- [0014] 따라서 본 발명의 복합재는 바람이 많이 부는 혹한 기후에서 특히 유용한 무선 난방, 단열 및 자체 전력 난방 장치 뿐만 아니라 기계적 특성이 우수하고 유연한 방탄 조끼의 제작에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하 도면 및 설명에 기재된 약어들의 의미는 후술하는 실시예에서 정의한 바와 같다.
- 도 1은 WKF 기반 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신의 복합재 제조 절차의 일례이다.
- 도 2는 (a-d) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ PNP 코팅된 WKF, (e, f) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 코팅된 WKF의 저해상도 및 고해상도 SEM 이미지이다.
- 도 3은 (A-C) 복합 재료의 줄 가열의 온도 대 시간 곡선, 및 (a) WKF/PDMS (b) WKF/PDMS/맥신 (c) WKF/ $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}$ /PDMS/맥신 (d) WKF/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}$ /PDMS/맥신 (e) WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 IR 이미지이다.
- 도 4는 (a) 무선 가열 메커니즘의 개략도, 및 (b) 무선 가열 시에 복합재의 시간 대 온도 곡선이다.
- 도 5는 (A) (a) WKF/PDMS, (b) WKF/PDMS/MXene, (c) WKF/ $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}$ /PDMS/맥신, (d) WKF/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}$ /PDMS/맥신, (e) WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 수동 가열 시험 결과 및 샘플이 손에 놓인 것을 보여주는 사진, (B) IR 반사율 곡선, (C) 복합재의 IR 투과율 곡선이다.
- 도 6은 WKF 복합재의 시간 대 흡수 에너지 곡선이다.
- 도 7은 (a) PDMS/맥신에 면직물/피부를 접촉, (b) PDMS/맥신에서 면직물/피부를 약간 분리, (c) PDMS/맥신에서 면직물/피부를 보다 멀리 분리, (d) PDMS/맥신에 면직물/피부를 접근 시의 TENG 복합재의 마찰 전기 메커니즘의 개략도이다.
- 도 8은 WKF 복합재의 (a) 개방 회로 전압 및 (b) 단락 회로 전류, (c) 다양한 외부 부하에서 WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 개방 회로 전압 및 전류 밀도, (d) 외부 부하에 따른 WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 출력 전력 밀도이다.
- 도 9는 맨손으로 두드릴 때 (a, b) WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 개방 회로 전압 및 전류 밀도 및 (c) 샘플의 자체 전원 줄 가열 곡선이다.
- 도 10은 (a, b) 서로 다른 풍속 및 (c, d) 서로 다른 풍향(15.2 m/s)에서의 출력 전압 및 전류이다.
- 도 11은 (a) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 가 성장된 WKF의 XRD 패턴, 및 (b) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$, Fe 2p, Co 2p 및 P 2p의 XPS 스펙트럼이다.
- 도 12는 (a) Ti_3AlC_2 및 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 의 XRD 패턴, (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 의 라만 스펙트럼, (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, Cls, Fls, Ti2p의 XPS 스펙트럼이다.
- 도 13은 (a) 벤딩, (b) 폴딩, (c) 롤링, (d) 반복적인 온/오프 사이클 시의 시간 대 온도 곡선, 및 (e) 복합재의 디지털 및 IR 이미지이다.
- 도 14는 복합재의 (a) 수분 투과성 및 (b) 세척 테스트 중 전기 저항의 변화, 및 WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의

(c) 상부 표면 이미지 및 (d) 단면 이미지이다.

도 15는 1~5 Hz 범위의 다양한 주파수에서 WKf/Fe_{0.3}Co_{0.7}P/PDMS/맥신의 개방 회로 전압이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 본 발명의 내용을 구체적으로 설명한다.

복합재

[0018] 본 발명에 따른 복합재는 아라미드계 직물 및 상기 아라미드계 직물의 표면에 형성된 강자성 다공질 구조체를 포함하는 제 1 층; 및 상기 제 1 층에 코팅되고 실리콘계 수지 및 상기 실리콘계 수지 중에 분산된 맥신을 포함하는 제 2 층을 포함한다.

[0019] 이하 상기 복합재의 구성요소 및 특성을 구체적으로 설명한다.

[0020] 상기 복합재는 상기 제 1 층을 하나 포함하거나 또는 둘 이상 적층된 형태로 포함할 수 있다. 또한 상기 제 2 층은 상기 제 1 층의 일 면에 코팅되거나 또는 상기 제 1 층의 양 면에 코팅될 수 있다. 상기 복합재에서 상기 제 1 층 및 상기 제 2 층은 분리되지 않고 서로 직접적으로 결합되어 있을 수 있다.

[0021] 상기 제 1 층은 아라미드계 직물 및 상기 아라미드계 직물의 표면에 형성된 강자성 다공질 구조체를 포함한다.

[0022] 상기 아라미드계 직물은 구체적으로 파라-아라미드 섬유를 포함할 수 있다. 상기 파라-아라미드 섬유는 고강도를 가지고, 이를 이용하여 얻은 직물은 높은 유연성과 단열성을 가지기 때문에 방탄복이나 갑옷 또는 항공우주 구조체의 소재로 사용되기도 한다. 시판하는 파라-아라미드 섬유의 예로는 듀폰사에서 개발한 케블라(KevlarTM)를 들 수 있다.

[0023] 상기 아라미드계 직물의 표면에는 강자성 다공질 구조체가 형성된다. 상기 강자성 다공질 구조체는 예를 들어 스펀지와 같은 형태의 나노 구조체일 수 있다. 상기 강자성 다공질 구조체는 상기 아라미드계 직물의 표면에 단단히 부착되면서 상호 연결된 경로를 형성함으로써 복합재 전체에 균일하게 분포된 전하 수송 네트워크를 생성할 수 있다. 특히 상기 강자성 다공질 구조체는 내부에 풍부한 메조 기공(mesopore)과 상호 연결된 미세 채널로 인해 넓은 표면적과 더 많은 연결 지점을 제공할 수 있다. 이에 따라, 상기 강자성 다공질 구조체는 향상된 전기적 경로를 제공할 수 있어서, 무선충전을 위한 자기 투과성을 향상시키고 고출력 마찰전기 발전에 매우 효과적일 수 있다.

[0024] 상기 강자성 다공질 구조체는 강자성체를 포함한다. 예를 들어, 상기 강자성 다공질 구조체는 Fe 및 Co를 함유하는 강자성체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 강자성체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0025] [화학식 1]

[0026] Fe_xCo_{1-x}P

[0027] 상기 화학식 1에서 x는 0.1 내지 0.9일 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1에서 x는 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.4, 0.3 내지 0.7, 0.4 내지 0.9, 0.5 내지 0.9, 또는 0.6 내지 0.9일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 화학식 1에서 x는 0.2 내지 0.4일 경우, 단열성, 줄가열, 내충격성 등의 특성 면에서 보다 향상될 수 있다.

[0028] 상기 제 1 층에 코팅되는 제 2 층은 실리콘계 수지 및 상기 실리콘계 수지 중에 분산된 맥신을 포함한다.

[0029] 상기 맥신(Mxene)은 전이금속의 탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 2차원 구조체로서, 전기전도도가 매우 뛰어나고 표면의 전기음성도가 높다. 특히 맥신의 높은 전기 전도성과 전자가 풍부한 표면 말단기는 복합재의 효과적인 줄 가열을 촉진할 수 있다. 이에 따라 상기 맥신은 섬유 기반의 복합재를 기계적으로 보강하고 저항 가열을 위한 효과적인 열 분배기로서 기능하면서 높은 열 안정성을 제공한다.

[0030] 구체적으로, 상기 맥신은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0031] [화학식 2]

[0032] M_{n+1}X_nT_x

[0033] 상기 식에서 M은 3족 내지 7족의 전이금속이고, X는 C 및 N 중에서 적어도 하나고, T_x는 -O, -F 및 -OH 중에서 적어도 하나이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

- [0034] 상기 맥신은 나노 시트의 형태를 가질 수 있으며, 크기는 수백 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있다. 예를 들어 상기 맥신 나노 시트의 크기는 100 nm 이상, 300 nm 이상, 또는 500 nm일 수 있고, 또한 10 μm 이하, 7 μm 이하, 또는 5 μm 이하일 수 있다. 또한 상기 맥신 나노 시트의 두께는 예를 들어 0.5 nm 이상, 1.0 nm 이상, 또는 1.5 nm 이상일 수 있고, 또한 5.0 nm 이하, 3.0 nm 이하, 또는 2.0 nm 이하일 수 있으며, 구체적으로 1.5 nm 내지 2.0 nm일 수 있다.
- [0035] 상기 실리콘계 수지는 상기 맥신을 코팅하기 위한 바인더 매트릭스로서의 역할을 한다. 또한 상기 실리콘계 수지의 첨가로 인해 절연 효과를 가져, 상기 복합재가 의류 등으로 제작되더라도 인체에 전기적 위험을 발생시키지 않는다.
- [0036] 상기 실리콘계 수지는 예를 들어 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리실란, 폴리카르보실란 및 폴리실라잔으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0037] 상기 제 1 층과 상기 제 2 층의 두께비는 1:1.5 내지 1:2.5일 수 있고, 보다 구체적으로 1:1.8 내지 1:2.2일 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 제 1 층의 두께는 0.1 mm 이상, 또는 0.2 mm 이상일 수 있고, 또한 0.5 mm 이하, 0.4 mm 이하, 또는 0.3 mm 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.1 mm 내지 0.4 mm, 또는 0.2 mm 내지 0.3 mm일 수 있다. 또한, 상기 제 2 층의 두께는 0.2 mm 이상, 0.3 mm 이상, 또는 0.4 mm 이상일 수 있고, 또한 1 mm 이하, 0.8 mm 이하, 또는 0.6 mm 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.2 mm 내지 0.8 mm, 또는 0.3 mm 내지 0.5 mm일 수 있다. 또한, 상기 제 1 층과 상기 제 2 층의 합계 두께는 0.5 mm 이상, 0.6 mm 이상, 또는 0.7 mm 이상일 수 있고, 또한 1.2 mm 이하, 1.0 mm 이하, 또는 0.8 mm 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.5 mm 내지 1.0 mm, 또는 0.7 mm 내지 0.8 mm일 수 있다. 상기 두께 범위 내일 때, 복합재의 성능이 보다 향상될 수 있다.
- [0039] 또한 상기 제 1 층에서 상기 아라미드계 직물과 상기 강자성 다공질 구조체의 중량비는 3:1 내지 6:1일 수 있고, 보다 구체적으로 4:1 내지 5:1일 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 제 1 층의 중량을 기준으로 상기 아라미드계 직물의 함량은 50 중량% 이상 또는 60 중량% 이상일 수 있고, 또한 90 중량% 이하 또는 80 중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 80 중량%일 수 있다. 또한 상기 제 1 층의 중량을 기준으로 상기 강자성 다공질 구조체의 함량은 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상일 수 있고, 또한 30 중량% 이하 또는 20 중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로 5 내지 30 중량%, 또는 10 내지 20 중량%일 수 있다.
- [0041] 또한 상기 제 2 층에서 상기 실리콘계 수지와 상기 맥신의 중량비는 95:5 내지 99:1일 수 있고, 보다 구체적으로 97:2 내지 99:1일 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 제 2 층의 중량을 기준으로 상기 맥신의 함량은 0.5 중량% 이상 또는 1 중량% 이상일 수 있고, 또한 5 중량% 이하 또는 3 중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0043] **복합재의 제조 방법**
- [0044] 본 발명에 따른 복합재의 제조방법은, (1) 아라미드계 직물을 금속 전구체의 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 아라미드계 직물의 표면에 강자성 다공질 구조체를 형성하여 제 1 층을 얻는 단계; 및 (2) 상기 제 1 층에 실리콘계 수지 중의 맥신 분산액을 코팅하여 제 2 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0045] 이하 각 제조 단계별로 원료와 반응 조건을 구체적으로 설명한다.
- [0046] 먼저 (1) 단계로, 아라미드계 직물을 금속 전구체의 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 아라미드계 직물의 표면에 강자성 다공질 구조체를 형성하여 제 1 층을 얻는다.
- [0047] 상기 금속 전구체는 2종 이상의 금속을 포함할 수 있으며, Fe-함유 화합물 및 Co-함유 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어 서로 다른 종류의 금속의 염화물의 조합일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 전구체는 Fe 염화물 및 Co 염화물을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 금속 전구체는 수열 반응에 의해 강자성 다공질 구조체로 성장하게 되고, 예를 들어 상기 수열 반응은 150 $^{\circ}\text{C}$ 내지 210 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10시간 내지 40시간 수행될 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 수열 반응은 170 $^{\circ}\text{C}$ 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 20시간 내지 30시간 수행될 수 있다. 상기 반응 조건일 때, 제조 기공이 풍부하고 내부 표면

적이 넓은 다공성 네트워크 구조를 형성하는데 보다 유리할 수 있다.

[0049] 또한 본 단계에서 상기 수열 반응 이후 상기 강자성 다공질 구조체를 인산화시키는 것을 더 포함할 수 있다. 그 결과 앞서 화학식 1과 같은 조성의 강자성 다공질 구조체가 합성될 수 있다.

[0050] 이후 (2) 단계로, 상기 제 1 층에 실리콘계 수지 중의 맥신 분산액을 코팅하여 제 2 층을 형성한다.

[0051] 상기 맥신은 맥신 전구체를 불화 수소로 처리하고 세척 및 건조하여 수득할 수 있다. 수득한 맥신은 초음파 처리 등을 이용하여 실리콘계 수지 중에 균일하게 분산할 수 있다. 상기 분산액 중의 맥신의 농도는 0.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0052] 상기 분산액을 상기 제 1 층의 일면 또는 양면에 코팅하며, 예를 들어 스핀 코팅에 의해 2000 rpm 내지 4000 rpm에서 20초 내지 40초 동안 코팅할 수 있다.

[0053] 또한 상기 분산액에는 가교제가 첨가될 수 있고, 예를 들어 실리콘계 수지 100 중량부 대비 5 내지 15 중량부의 가교제가 첨가될 수 있다. 이후 상기 제 2 층은 경화될 수 있고, 예를 들어 60℃ 내지 80℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 경화를 수행할 수 있다.

[0054] 도 1은 본 발명에 따른 복합재의 제조방법의 일례를 나타낸 것이다. 도 1을 참조하여, 케블라 직물(WKF)의 표면에 금속 전구체로부터 수열 반응에 의해 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 조성의 강자성 다공질 구조체를 성장시키고, 스핀 코팅 공정을 통해 맥신이 분산된 PDMS를 코팅하여, WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신의 복합재를 제조할 수 있다.

[0055] 복합재의 특성 및 효과

[0056] 이와 같이 제조된 복합재는 실리콘계 수지 중에 균일하게 분산된 맥신과 강자성 다공질 네트워크에 의해 우수한 줄 가열 특성을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 복합재는 3 V 전압 인가 시에 60℃ 이상의 표면 온도를 가질 수 있고, 구체적으로 3 V 전압 인가 시에 70℃ 이상의 표면 온도를 가질 수 있다.

[0057] 또한 상기 강자성 다공질 구조체로 인해 복합재 내부의 자유 미세 공간의 크기가 조절되고, 맥신으로 인해 열이 빠져 나가는 것을 방지하여, 높은 적외선 반사율을 가질 수 있다. 예를 들어 상기 복합재는 90% 이상의 적외선 반사율을 가질 수 있고, 구체적으로 95% 이상의 적외선 반사율을 가질 수 있다.

[0058] 또한 상기 복합재의 제 1 층과 제 2 층의 계면에 존재하는 강자성 다공질 구조체 내부의 상호 연결된 네트워크 채널은 실리콘계 수지의 가교 구조를 형성하는데 도움을 주어 인성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 계면에 존재하는 맥신은 우수한 기계적 특성으로 인해 내충격성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 상기 복합재는 ASTM D5628-10에 따른 충격 시험에서 50 J 이상의 흡수 에너지를 나타낼 수 있고, 구체적으로 60 J 이상의 흡수 에너지를 나타낼 수 있다.

[0059] 아울러 상기 복합재는 아라미드계 직물의 표면에 무선 충전 기술에 사용되는 강자성 다공질 구조체가 형성되어 낮은 고주파 손실과 높은 자속 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어 상기 복합재는 5×10^4 Ω의 부하 저항에서 0.8 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가질 수 있고, 구체적으로 1.0 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가질 수 있으며, 보다 구체적으로 1.2 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가질 수 있다.

[0060] 또한 제 1 층과 제 2 층의 계면에는 강자성 다공질 구조체로 인해 접촉 표면적이 증가하여 마찰 전기 생성의 효율성이 향상될 수 있다. 또한 맥신과 실리콘계 수지의 복합은 마찰 표면에서 전자를 가두어 마찰 전기 음성도를 증가시킴으로써 마찰전기 발전의 출력 성능을 향상시킬 수 있다. 특히 상기 복합재는 풍력 에너지를 수집할 수도 있는데, 구체적으로 제 2 층에 부딪히는 바람의 마찰로 인해 마찰전기 전하가 생성되고, 이로 인해 제 1 층과 접지 사이에 전위차가 발생하여 평형 상태로 이동함에 따라 전기가 생산될 수 있다. 예를 들어 상기 복합재는 15.2 m/s의 풍속에서 6 V 이상의 최대 출력 전압 및 1.2 μA 이상의 최대 출력 전류를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 복합재는 15.2 m/s의 풍속에서 8 V 이상의 최대 출력 전압 및 1.5 μA 이상의 최대 출력 전류를 가질 수 있다.

[0061] 복합재의 응용

[0062] 이와 같이 본 발명의 복합재는 강자성 다공질 구조체 및 맥신의 금속 전기 전도도로 인해 균일한 줄 가열이 가능하고, 다양한 변형에도 높은 유연성과 안정적인 가열 성능을 가지므로 관절 온열 요법 등에 사용되는 개인 체온 조절 장치로 적합하다. 특히 상기 복합재는 섬유 기반으로 제조되어 의류로 제작 시에 일상적인 동작 중에도

우수한 착용감을 가질 수 있고, 반복적인 세척이나 다양한 변형(예: 롤링, 폴딩 및 벤딩)에도 성능 저하없이 지속적이고 꾸준한 특성을 유지할 수 있다. 또한 강자성 다공질 구조체와 맥신의 복합으로 인해 수증기 분자가 빠져나갈 수 있는 작은 채널의 네트워크와 나노 기공의 형성이 촉진되어, 땀이 발생하더라도 쉽게 증발할 수 있어서 쾌적성이 우수하다.

[0063] 또한 본 발명의 복합재는 자체 구동의 가열이 가능하므로, 바람이나 맨손으로 두드리는 것으로부터 에너지를 수집하는 단일 전극 마찰전기 나노발전기로 적용될 수 있다. 따라서 본 발명의 복합재는 바람이 많이 부는 혹한 기후에서 특히 유용한 무선 난방, 단열 및 자체 전력 난방 장치 뿐만 아니라 기계적 특성이 우수하고 유연한 방탄 조끼의 제작에 이용될 수 있다.

[0064] 따라서 본 발명은 상기 복합재를 포함하는 개인 체온 조절 장치, 마찰전기 나노발전기, 및 무선 가열장치를 제공한다. 상기 마찰전기 나노발전기는 비, 바람 또는 인체 움직임으로부터 에너지를 생성할 수 있다.

[0065] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0066] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다.

[0067] - PDMS: polydimethylsiloxane

[0068] - SNS: spongy nanostructure

[0069] - PNP: porous nanoparticles

[0070] - TENG: triboelectric nanogenerator

[0071] - WKF: woven Kevlar fiber

[0072] - WVTR: water vapor transmission rate

[0073] 측정기기

[0074] 이하의 실시예에서 사용한 측정기기는 다음과 같다:

[0075] 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM): Hitach High-Technologies사의 S-4800

[0076] 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM): JEOL사의 JEM-2100

[0077] 라만 분광법(Raman spectroscopy): WITec사의 alpha300R

[0078] X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): Thermo Fisher사의 Kalpha

[0079] 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy): Agilent사의 Cary 5000

[0080] 이온 크로마토그래피: 양이온-ICP 1600, 음이온-ICP 2100

[0081] 재료

[0082] 이하의 실시예에서 사용한 재료는 다음과 같다:

[0083] WKF (Kevlar 49)는 JMC Co., Ltd. (한국)에서 구입하였다.

[0084] 가교 결합제를 갖는 PDMS는 다우코닝(한국)에서 구입한 것을 사용하였다.

[0085] $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4F , 인화알루미늄(aluminum phosphide, AIP) 및 HF는 Sigma Aldrich(한국)에서 구입하여 그대로 사용하였다.

[0086] 실시예: 복합재의 제조

[0087] 단계 (1) $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 가 표면에 형성된 WKF의 제조

[0088] 먼저 1 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.5 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 5 mmol NH_4F 를 상온에서 600 mL 탈이온수에 녹이면서 교반하고, 수득한 용액을 테플론 코팅된 스테인리스 오토클레이브로 옮겼다.

[0089] WKF 시트(7 cm×7 cm)를 에탄올/아세톤으로 충분히 세척하고 70℃ 오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시켰다. 건조된 WKF 시트를 상기 용액에 담그고, 오토클레이브를 밀봉한 후 180℃ 오븐에 24시간 동안 넣어 두었다. 이후

자연 냉각하고 WKF 시트를 꺼내어 탈이온수와 에탄올로 3회 세척한 후 60℃에서 밤새 건조시켰다. 이와 같은 수열 반응을 통해 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{OH}$ SNS가 균일하게 성장된 WKF 시트를 수득하였다.

[0090] 이후 인 공급원으로 AIP를 사용하여 인산화를 수행하였다. 약 1.0 g의 AIP가 채워진 병의 벽면에 SNS로 코팅된 WKF를 배치하고, 100 mL의 탈이온수가 담긴 오토클레이브에 넣었다. 180℃에서 8시간 동안 가열하여 인산화를 완료한 다음 꺼내어 냉각함으로써 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 SNS가 표면에 형성된 WKF를 수득하였다.

[0091] 단계 (2) 맥신/PDMS의 코팅

[0092] 약 10 g의 Ti_3AlC_2 를 40% HF 용액(100 mL)에 첨가하고 3분 동안 교반한 뒤, 실온에서 2시간 동안 유지하였다. 탈이온수를 사용하여 pH가 6을 초과할 때까지 용액을 여러 번 세척하고 원심 분리기를 사용하여 분말을 분리하였다. 분리된 분말을 진공 여과하고 실온에서 24시간 동안 완전히 건조시켜 맥신(Ti_3C_2)을 얻었다. 맥신을 얼음 욕조에서 초음파 처리를 통해 3~4시간 동안 PDMS에 2.0 중량%의 농도로 균일하게 분산시켰다.

[0093] 수득한 맥신/PDMS 분산액을 앞서 단계 (1)에서 제조한 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 가 표면에 형성된 WKF 시트 상에 스핀 코터(E-flex, 모델 번호 EF-40p)를 이용하여 3000 rpm에서 30초 동안 코팅하고 가교제를 10:1의 중량비로 첨가하였다. 이후 맥신/PDMS 분산액으로 코팅된 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /WKF 시트 2개를 취해 2.5 kg 하중 압력으로 결합하고, 수득한 복합재를 70℃에서 5시간 동안 경화시켰다. 복합재에서 발생한 기포는 경화 과정에서 압력을 가하여 제거하였다.

[0094] 이상의 제법을 이용하여, 비교를 위해 Co/Fe 전구체의 물비를 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7로 조절하여 다양한 조성의 복합재(WKF/ $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{P}$ /PDMS/맥신, WKF/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{P}$ /PDMS/맥신, WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신)를 제조하였다.

[0095] 구체적으로 WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신 복합재의 경우, $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ 의 SNS가 표면에 형성된 WKF의 두께가 약 0.25 mm, 맥신/PDMS 코팅층의 두께가 약 0.49 mm이고, 복합재의 총 두께가 약 0.74 mm 이었다. 또한, $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ 의 SNS 및 WKF 간의 중량비는 약 69:15이었으며, PDMS 및 맥신 간의 중량비는 약 98:2이었다.

[0096] 분석

[0097] SEM(Nova Nano SEM 230; FEI, Hillsboro, OR, USA)을 사용하여 15 kV에서 WKF 표면 상의 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS의 적절한 성장과 형태를 확인하였다. 합성된 맥신의 화학적 상태, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 원소 조성 및 존재하는 원소의 화학적 상태는 XPS(Thermo Fisher, Hemel Hempstead, UK)를 사용하여 측정하였다. 맥신($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) 및 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS의 결정상은 단색 Cu-K α 방사선으로 40 kV / 20 mA에서 10°에서 90°까지 2 θ 이내의 광각 XRD(Bruker, Billerica, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 합성된 맥신은 여기 소스로 532 nm 레이저를 사용하는 라만 현미경(Alpha300S, WITec)에 의해 추가로 분석되었다.

[0098] 줄 가열 테스트

[0099] 1.0, 2.0 및 3.0 V에서 줄 가열을 시험하기 위해 직류 조정 전압을 사용하였다. 전극을 전압 소스에 연결하여 샘플의 표면 온도를 평가하였다. 전극을 각 샘플에 고정하고 5 cm 분리하였다. 샘플의 열 화상 데이터는 30 cm 거리에 배치된 IR 카메라(모델 번호 H2640, NEC Thermo Tracer, NEC Avio Infrared Technologies Co. Ltd.)를 사용하여 얻었다. IR에 대한 카메라 정확도 판독값은 측정값의 $\pm 2^\circ\text{C}$ 또는 $\pm 2\%$ 였다.

[0100] 수동 가열 성능 평가

[0101] 복합재의 수동 가열 평가는 습도와 온도가 잘 유지되는 밀폐된 구간에서 수행되었다. 체온을 재현하기 위해 온도 35℃의 핫 플레이트를 내부에 배치하였다. 모든 복합재는 핫 플레이트 위에 고정되었고 핫 플레이트와 샘플 표면 사이의 온도 차이가 기록되었다.

[0102] 복사 단열 측정

[0103] 샘플의 총 IR 반사율 및 투과율 백분율은 650~6000 cm^{-1} 범위에 걸쳐 현미경 대물 렌즈가 연결된 FT-IR 분광계(모델 670/620; Varian, Palo Alto, CA, USA)를 사용하여 측정되었다. 직조된 직물 복합재의 물결 모양 표면이 IR 방사선의 확산 반사율을 유발하였기 때문에 확산 금 필름을 기준으로 사용하였다. 샘플에서 확산 산란된 적외선을 검출할 수는 없었다. 따라서 전체 영역을 측정하는 대신 IR 현미경을 사용하여 17~36° 범위에서 측정하였다.

[0104] **수분 투과율 및 세척 테스트**

[0105] 샘플의 WVTR을 결정하기 위해, 110℃ 진공 오븐에서 5-6시간 동안 완전히 건조시킨 건조제(CaSO_4 및 CoCl_2)로 유리 병(Fisher)을 채웠다. 각 유리 병의 입구를 샘플로 밀봉하고 건조제의 중량 증가 변화를 기록하였다. 샘플의 무게는 습도 또는 온도로 인한 불일치 또는 오류를 최소화하기 위해 특정 시간 간격으로 기록되었다. 실험은 모든 샘플에 대해 유사한 기간 동안 수행되었다.

[0106] **전기 전도도**

[0107] 각 샘플의 세척 테스트 전후의 전기 저항을 Keithley Instruments 2002 멀티미터(Keithley Instruments, Beachwood, OH, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0108] **충격 테스트**

[0109] 샘플의 내충격성은 ASTM D5628-10 표준을 기반으로 한 낙하 충격 시험기(모델 5982, Instron)로 평가되었다. 직경 40 mm의 원형 클램프 주위에 5 kg 충격기를 장착하였고, 각 샘플에 100 J의 에너지를 가하였다. 샘플이 완전히 관통되면, 초기 접촉 지점과 파열 지점의 차이를 측정하였다.

[0110] **마찰전기 에너지 수집 평가**

[0111] 복합재를 단일 전극 TENG으로 사용하고, 출력 신호를 디지털 포스퍼 오실로스코프(DPO 2024B; Tektronix, USA)로 기록하였다. TENG의 전기 출력 신호는 디지털 멀티미터(모델 2002, Keithley Instruments)로 측정하였다. SNS로 코팅된 WKF 시트는 전극으로 역할을 하였다. 고정판 1개와 이동판 1개가 있는 푸싱 머신(RS-485 직렬, Source and Measure Resource, 한국)을 사용하여 마찰 전위와 전기 출력을 생성하였다. 이동판에 면직물을 부착하고 고정판 위에 복합재를 놓았다. WKF가 복합된 TENG를 아크릴 판에 부착하여 풍력 에너지 수집 성능을 측정하였다. 바람 에너지는 헤어 드라이어를 이용하였고, 풍속은 디지털 풍속계(GT8907, Benetech)를 사용하여 측정되었다.

[0112] **맥신의 분석**

[0113] Ti_3AlC_2 전구체 및 맥신($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$)의 XRD 패턴은 도 12의 (a)에 나타내었다. Ti_3AlC_2 의 전형적인 피크는 9.7° , 19.2° , 34.3° , 38.6° , 41.5° 및 60.4° 에서 나타났다. 맥신($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$)의 주요 특징적인 피크는 6.8° (002), 14.4° (004), 29.7° (006)에서 나타났다. (002)에 나타난 피크는 더 낮은 값으로 이동했는데, 이는 에칭에 의한 구조적 확장과 함께 Al이 -F로 대체되어 d-간격이 증가하였기 때문이다.

[0114] 맥신의 라만 스펙트럼은 220 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 615 cm^{-1} 및 699 cm^{-1} 에서 4개의 날카로운 피크를 보였으며, 이는 Ti-C 결합 진동으로 인해 나타나는 맥신의 특징적인 피크이다(도 12의 (b)). 1300 cm^{-1} 근처에서 나타나는 피크는 맥신의 D-밴드에 할당되었고 1600 cm^{-1} 근처의 또 다른 피크는 G-밴드에 할당되었다.

[0115] 맥신의 구성은 XPS를 사용하여 분석되었다. 전체 스펙트럼은 탄소, 불소 및 티타늄의 존재를 나타내었다. 맥신의 C 1s XPS 스펙트럼(도 12의 (c))은 각각 Ti-C 및 C-C로 인해 281.4 eV 및 284.7 eV 에서 두 개의 주요 피크를 나타내었다. F 1s의 XPS 스펙트럼은 Ti-F에 대해 685.2 eV 에서 피크를 보여 F 그룹의 존재를 나타내었다. Ti 2p의 XPS 스펙트럼은 454.7 eV 에서 나타나는 Ti-C에 해당하는 피크를 보여주었다. 455.4 eV , 456.7 eV , 460.7 eV 및 461.5 eV 에서 피크는 각각 F에 결합된 Ti (II), Ti (III), Ti (IV) 및 Ti에 기인한 것이다.

[0116] **시험예**

[0117] 도 2는 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 가 형성된 WKF의 저해상도 및 고해상도 SEM 이미지이다.

[0118] 도 2에서 보듯이, $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS는 WKF 표면에 균일하게 분포되어 있으며 SNS는 기관에 단단히 고정되어 있다. 다공성 나노 입자 형태를 가진 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 는 160°C 의 반응 온도에서 8시간 동안 성장하였다(도 2의 (a), (b)). 동일한 온도에서 성장 시간이 16시간으로 증가했을 때 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 형태에는 변화가 없었다(도 2의 (c), (d)). 반응 온도와 시간이 모두 180°C 와 24시간으로 증가했을 때 다공성 네트워크 SNS가 형성되었다(도 2의 (e), (f)). 이러한 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 나노 구조체의 특징적인 형태를 통해 기재에 단단히 부착되면서 상호 연결된 경로를 형성함으로써 샘플 전체에 균일하게 분포된 전하 수송 네트워크를 생성할 수 있다. 특히 상호 연결된 SNS는 여러 개의 큰

채널을 통해 훨씬 더 넓은 표면적과 더 많은 연결 지점을 제공할 수 있다. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 계층적 나노 다공성 SNS는 상호 연결된 나노 구조 전체에 걸쳐 풍부한 메조 기공을 함유하였다. 이러한 계층적 나노 다공성 SNS는 높은 표면적 때문에 고출력 마찰전기 발전에 매우 효과적이다.

[0119] WKF의 X-선 회절(XRD) 스펙트럼은 단순한 입방 구조의 20.7° (110) 및 23.1° (200) 평면의 피크로 나타났다. 이러한 피크는 이후에 모든 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 코팅된 WKF에서 나타났다(도 11의 (a)). $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 에 대한 회절 패턴은 CoP와 FeP의 기준 피크 사이에 특징적인 피크가 위치하는 CoP의 일반적인 패턴을 일관되게 나타내었다. WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ 의 피크는 31.3° , 34.4° , 41.2° , 45.1° , 50.0° , 52.2° 및 55.8° 에서 나타났으며, 이는 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 평면의 (011), (101), (111), (112), (211), (103) 및 (221)에 각각 해당하였다. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 에서 Fe의 조성이 증가함에 따라 회절 피크가 약간 더 높은 각도로 이동하였다.

[0120] X-선 광전자 분광법(XPS)의 결과, 도 11의 (b)에 나타난 바와 같이 전체 스펙트럼(결합 에너지 0~1200 eV)에서 원소 Fe, Co 및 P의 존재가 확인되었다. Fe, Co 및 P 외에도 C 및 O와 같은 다른 원소도 대기 노출과 WKF의 원소 구성으로 인해 스펙트럼에 나타났다. Fe 2p의 스펙트럼에서 두 개의 스핀-레도 이중선이 나타났다. 710.2 eV 및 723.3 eV에서 나타나는 첫 번째 이중선과 714.3 eV 및 727.1 eV에서 두 번째 이중선은 각각 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 에 기인한다. 779.8 eV 및 794.4 eV에서 나타나는 첫 번째 스핀 레도 이중선은 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 Co 결합 에너지에 기인한다. 781.3 eV 및 797.1 eV에서 나타나는 두 번째 스핀 레도 이중선은 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 산화를 통한 산화된 Co에 기인한다. P 2p의 스펙트럼은 P $2p_{1/2}$ 및 P $2p_{3/2}$ 로 인해 각각 131.2 eV 및 129.6 eV에서 두 개의 피크를 나타냈으며, 이는 인화물의 결합 에너지로 인해 발생한 것이다. 134.5 eV에서 넓은 피크가 나타났는데, 공기에 노출되었을 때 P의 표면 산화로 인해 발생한 것이다. 이러한 결과는 기존에 알려진 내용과 잘 일치하였다.

[0121] 도 3에서 보듯이, 3가지 전압(1 V, 2 V, 3 V)에서 저항 열을 측정하여 PTM 장치의 온열 요법 성능을 평가하였다. 시간에 따른 온도 곡선에서 WKF/PDMS의 표면 온도는 증가하지 않았다. PDMS와 비교하여 맥신 및 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 를 복합한 샘플은 전압 인가시 표면 온도가 급격히 상승하였다. 최대 표면 온도가 높았고 상당히 낮은 전압에서도 몇 초 내에 빠른 응답 시간을 보였기 때문에 고성능 온열 요법을 위한 PTM 장치로서의 잠재력을 확인할 수 있었다. 맥신/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 샘플의 표면 온도는 인가 전압에 따라 증가하였으며, 여기서 전력과 전압은 $P = V^2/R$ (여기서 P는 전력, V는 전압, R은 총 저항)의 관계를 가진다. 맥신을 WKF/PDMS에 도입한 후 표면 온도의 증가가 관찰되었고, WKF/PDMS/맥신 샘플에 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 를 추가하였을 때 반응 속도가 빨라지고 샘플 표면 온도가 훨씬 향상되었다.

[0122] 맥신의 높은 전기 전도성과 전자가 풍부한 표면 말단기는 복합체의 효과적인 줄 가열을 촉진하였으며 고도로 연결된 다공성 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 는 효과적인 전하 수송을 위한 전기적 경로를 제공하였다. 샘플에 전압이 공급되면 상호 연결된 다공성 SNS의 접합부에서 전하 수송체의 충돌이 발생하고 접합부에서 열을 방출하게 된다. Fe에 대한 Co의 전기 전도도가 약간 높기 때문에 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 에서 Co의 양이 증가함에 따라 샘플의 줄 가열이 약간 더 향상되었다. WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신은 3 V 인가 시에 74°C 에 도달하여 가장 높은 가열 성능을 보였으며, 이는 저전압 적용 시에 PTM 복합체 내의 $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ SNS 및 맥신 네트워크에 의해 줄 가열로 전기 에너지가 적절히 변환되었음을 보여준다. 더욱이, 절연 PDMS 매트릭스에 의한 모든 전도성 물질의 외피는 그러한 저전압을 사용하는데 있어 인체에 어떤 위험도 발생시키지 않는다.

[0123] 샘플의 균일한 표면 온도는 IR 이미지에서도 분명히 확인되었다. WKF/PDMS 샘플은 전압을 가할 때 일관되게 진한 파란색을 나타내었으며, 이는 전기 가열 능력이 없음을 의미한다. 이와 달리 맥신/SNS가 복합된 WKF/PDMS 샘플의 색상(파란색에서 선명한 노란색, 빨간색 및 최종적으로 흰색)의 명백한 변화가 관찰되었다. PDMS에서 맥신의 균질한 분산과 WKF 표면에 성장된 SNS에 의해 표면 온도가 균일하게 분포할 수 있었다.

[0124] 또한 다양한 기계적 변형(예: 롤링, 폴딩 및 벤딩) 시의 샘플의 가열 성능을 시험하였다(도 13의 (a) 내지 (c)). 또한 샘플에 15회 반복적인 온/오프 사이클(3 V에서 1800초)을 수행하여 안정성, 인성 및 가열 지속성을 평가하였다(도 13의 (d)). 맥신/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 복합체는 온/오프 사이클 테스트 동안 성능 저하없이 지속적이고 꾸준한 가열 특성을 보여 일상적인 작동이 가능함을 보여주었다. IR 및 디지털 이미지에서 얻은 가열 곡선(도 13의 (e))은 시간-온도 곡선 및 IR 이미지에서 보듯이 변형 시에도 가열 성능의 현저한 저하 없이 일관된 가열

특성을 나타내었다. 이에 따라 맥신/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 복합재가 동작 중에 우수한 착용감을 가질 것을 예상할 수 있다.

- [0125] 웨어러블 히터의 무선 가열 메커니즘은 온열 요법에 필요한 전력을 무선 충전 방식으로 공급할 수 있다는 점에서 유도 무선 에너지 전송에 기반한 무선 충전과 유사하다. 본 실시예에 따른 복합재는 WKF의 표면에 강자성 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS를 성장시킨 것으로서, 무선 충전 기술에 사용되는 강자성 나노 구조물을 이용하여 낮은 고주파 손실과 높은 자속 밀도를 얻을 수 있다.
- [0126] 실시예의 샘플에서는 전류가 균일하게 분포되었는데, 이는 재료의 저항 거동으로 인해 전기 가열을 통해 열을 생성하는 맥신 및 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 이 연속적이고 균일하게 분포되어 있기 때문이다. 무선 가열의 개략도를 도 4의 (a)에 나타내었다. 무선 충전기를 통한 가열 중에 샘플의 시간-온도 곡선을 도 4의 (b)에 나타내었다. 특히 샘플은 원하는 온도에 빠르게 도달하여 와이어와 유사한 가열 곡선을 나타내었다. 따라서 실시예의 장치는 온열 치료용 무선 히터로서 큰 잠재력을 보여주었다.
- [0127] 복사 단열을 통하여 열을 가두는 것은 PTM 장치의 또 다른 중요한 특성이다. 인체에서 적외선을 지속적으로 방출하면 엄청난 양의 열이 손실된다. 본 실시예에서 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신이 WKF/PDMS 복합재에 도입되면서 WKF가 효과적인 IR 반사기 역할을 하여 IR 방출을 감소시킨다. 복합재에 존재하는 비어 있는 미세 공간은 맥신 나노 시트와 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS가 복합된 후 상당히 감소하였다. 여기에서 물질의 자유 미세 공간의 크기가 인체에서 방출되는 IR 파장에 해당하는 $9\ \mu\text{m}$ 미만이라는 점을 고려할 때 거의 모든 복사가 신체로 다시 반사될 수 있다.
- [0128] 방사율이 높은 물질은 특정 온도에서 더 높은 방사 능력을 가질 수 있고, 열 방출 능력은 다음과 같이 Stefan-Boltzmann의 법칙을 따른다.
- [0129] $j = \varepsilon \sigma T^4$ (여기서 j 는 총 에너지 플럭스, ε 는 재료의 방사율, σ 는 Stefan-Boltzmann 상수, T 는 온도이다)
- [0130] WKF의 높은 방사율은 낮은 방사율을 갖는 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신의 복합 후에 감소하였다. 35°C 의 핫 플레이트 위에 샘플을 올려 놓은 수동 가열 분석 테스트에서 샘플의 외부 표면과 핫 플레이트 간의 온도 차이에서 확인되는 바와 같이 WKF/PDMS에 비해 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신 복합재의 단열성이 더 높은 것으로 나타났다. WKF/PDMS/맥신에서 샘플에 균일하게 존재하는 맥신 나노 시트가 열이 빠져 나가는 것을 방지하기 때문에 WKF/PDMS에 비해 더 높은 단열 성능(29.7%)을 나타내었다. WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신에서는 균일하게 성장하고 상호 연결된 다공성 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS의 존재로 인해 가장 높은 단열 성능(WKF/PDMS보다 40.1% 더 높음)을 나타내었다(도 5의 (A)). SNS는 복합재의 빈 공간을 줄여 복합재의 보온 능력을 높이는 데 기여하였다. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS에서 Fe:Co 비율을 변경하여도 복합재의 단열 효과는 거의 영향을 받지 않았다. Fe와 Co는 유사한 ε 값을 가지므로 유사한 단열 거동을 나타낸다.
- [0131] WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신 및 WKF/PDMS를 손으로 잡고 체온과의 열적 동등성을 관찰하였다. 샘플의 IR 이미지는 그림 5의 (A)에 삽입하였다. WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신은 외부 표면이 WKF/PDMS보다 차갑게 유지되었기 때문에 보다 우수한 단열을 나타내었다. WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신의 외부 표면은 체온을 효과적으로 반사하여 열 손실을 방지하기 때문에 진한 파란색으로 나타났다. 그러나 WKF/PDMS 샘플은 체온 손실을 예방하는 데 효과적이지 않았다. 이 경우 복합재에 미세 기공이 존재하여 체온의 일부를 방출하는 데 도움이 되었다.
- [0132] 푸리에 변환 IR 분광법(FT-IR)에 의해 확산 금 필름을 참조로 하여 $2\sim 20\ \mu\text{m}$ 의 파장 범위에서 샘플의 총 IR 반사율 및 투과율을 측정하였다(도 5의 (B), (C)). WKF의 IR 반사율(75.4 %)은 일반 면직물(8.4 %)보다 상당히 높았다. WKF/PDMS의 평균 IR 반사율은 86.2%로 증가하였다. 맥신을 WKF/PDMS에 복합한 후 반사율은 94.7%로 더 증가하였다. 이러한 결과를 통해 WKF/PDMS/맥신 복합재의 우수한 IR 반사 능력을 알 수 있다. Fe:Co의 비율이 서로 다른 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/MXene 복합재는 유사한 평균 IR 반사율(약 97.7%)을 나타내었다. 맥신의 균일한 분포와 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 네트워크의 높은 밀도가 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS 복합재의 반사율 향상에 기여하였고, 맥신과의 결합으로 인해 SNS는 복합 재료의 기공 크기가 줄어들어 복합 재료의 열 방출이 최소화됨으로써 체온을 보존하기 좋은 IR 반사체가 될 수 있다. 또한 복합재에 대한 평균 IR 투과율도 측정되었는데, WKF 및 WKF/PDMS 샘플은 각각 24.1% 및 13.2%의 평균 투과율을 나타내는 반면, WKF/PDMS/MXene 및 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/MXene은 각각 4.9%

및 2.1%의 투과율을 나타내었다. 이를 통해 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신 복합재가 인체에서 방출되는 적외선을 반사하는 열 보존성이 우수함을 알 수 있다.

[0133] 또한, 저속 충격 테스트를 수행하여 스마트 방탄복 복합재의 내충격성을 추정하였고, 도 6에 흡수된 에너지를 시간의 함수로 나타내었다. 복합재의 내충격성을 통해서 방탄복으로서의 보호 성능을 예상할 수 있다. 충격 종료시 에너지는 탄성 변형을 통해 샘플 전체에 흡수되고 균일하게 분포되었으며, 흡수 에너지는 반발 에너지와 함께 충격 에너지를 구성하였다. 충격은 복합재에 마찰을 일으켜 일정량의 에너지를 소비하고, 나머지 에너지는 탄성 한계를 넘기 때문에 다른 손상 메커니즘에 의해 흡수된다. 도 6에서 WKF/PDMS/맥신은 WKF/PDMS에 비해 더 많은 양의 에너지를 흡수하였다. 우수한 기계적 특성과 강도를 갖는 맥신은 PDMS와 WKF의 계면에서 복합재 내부의 손상을 완화할 수 있다. WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신은 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 도입으로 더 많은 에너지를 흡수하게 되면서 WKF/PDMS/MXene보다 높은 내충격성을 나타내었다. 여기서 상호 연결된 SNS 네트워크가 복합재 내에서 가교 구조를 형성하는 데 도움을 주고, 이에 따라 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS와 맥신 나노 시트의 복합 효과는 WKF 복합재의 내충격성을 높일 수 있다. 따라서 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신은 WKF/PDMS 복합재를 효과적으로 강화시켜 인성을 향상시킨다. 또한 복합재의 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS의 Co 양이 증가함에 따라, 에너지 흡수량이 조금씩 개선되는 것이 분명히 확인되었으며, WKF/ $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{P}$ /PDMS/맥신은 WKF/PDMS에 비해 가장 높은 내충격성(131.4 %)을 나타내었다.

[0134] 웨어러블 소재/장치의 쾌적성은 피부 표면에서 증발한 땀과 같은 수분이 소재를 통해 잘 투과될 수 있는지에 따라 결정된다. 이에 따라 샘플의 수분 투과성을 평가하기 위해 수증기 투과율(WVTR) 테스트를 수행하였다(도 14의 (a)). 이 테스트는 개방형 유리 병(Fisher) 내부에 건조제 덩어리를 넣고 병 입구를 샘플로 완전히 덮어서 수행하였다. 건조제의 중량 증가 변화는 WVTR이 측정된 시간 동안 기록되었다. WKF는 수분이 쉽게 빠져 나갈 수 있는 미세한 구멍이 있기 때문에 가장 높은 WVTR을 나타내었다. WKF/PDMS는 PDMS가 WKF의 미세 구멍을 덮었기 때문에 가장 낮은 WVTR을 나타내었다. 수분 투과성은 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS 및 맥신과 복합된 후 약간 증가하였는데, 이는 복합을 통해 수증기 분자가 빠져 나갈 수 있는 작은 채널의 네트워크와 나노 기공의 형성이 촉진되었기 때문이다. 수증기 분자의 크기는 약 0.2 nm이기 때문에 기화된 땀은 대류와 확산을 통해 복합재의 미세한 채널과 나노 기공을 통해 쉽게 전달될 수 있다. 이와 같이 SNS는 복합재의 수분 제거를 위한 통기성에 기여하는 반면 PDMS는 방수 기능을 제공한다. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 에서 다양한 Fe:Co 비율을 가진 모든 샘플의 WVTR 결과는 유사하였다.

[0135] 복합재의 내구성은 6회 세척 사이클(1200분)로 구성된 세척 테스트를 수행하여 평가하였다. 각 사이클 후 샘플을 완전히 건조시킨 다음 상대 전기 저항을 측정하였다. 도 14의 (b)에서 보듯이, 6회 사이클 모두에 걸쳐 각각의 세척 사이클 이후 샘플의 전기 저항에 변화가 없었으므로, 복합재가 웨어러블 장치에 적합한 우수한 내구성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0136] 또한 주사전자 현미경(SEM) 이미지(복합재의 상단 및 단면)를 통해 상호 연결된 SNS 네트워크에 의해 형성된 나노 기공을 확인하였다(도 14의 (c), (d)). 복합재의 SEM 이미지에서 나노 기공이 분명히 관찰되었으므로 복합재의 통기성을 확인할 수 있었다. 특히, 상기 복합재의 이미지에서 매크로 홀이나 마이크로 홀이 관찰되지 않았으므로, 혹독한 기상 조건 하에서 내풍 침투를 방지하는데 유리함을 알 수 있다. 본 실시예의 복합재에서 다공성 SNS 및 맥신은 WKF와 PDMS의 계면에서 약간의 통기성과 현저한 기계적 특성을 부여함으로써, 추운 환경에서 유연한 방탄복으로 사용될 수 있게 한다.

[0137] 도 7은 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS로 코팅된 WKF를 이용한 TENG 전극에서의 정전기 유도과 접촉 마찰전기 생성에 의한 WKF 복합재의 전기 생산 원리를 개략적으로 보여준다. PDMS/맥신의 높은 전자 친화력으로 인해, SNS로 코팅된 WKF 시트를 감싸는 PDMS/맥신이 피부/면직물에 닿자마자 사람의 피부나 면직물에서 전하를 끌어들이게 된다. TENG 표면에 존재하는 반대 전하 사이의 균형은 이들이 분리되는 즉시 중단된다. PDMS/맥신 표면에 존재하는 음전하가 WKF 전극에 양전하를 유도하여 정전기 유도를 통해 출력 전압을 유도하므로 자유 전자는 WKF 전극에서 접지로 이동하여 전하 균형을 이루게 된다. 또한 샘플과 피부/면직물 사이의 간격을 늘리면 또 다른 전기 균형이 생성되고, 이 경우 전자 이동은 접지에서 WKF 전극까지 반대 방향으로 발생하며, 평형을 이루기 위하여 전자 흐름의 방향이 반대로 바뀌면서 출력 신호(전압/전류)가 변하게 된다. 이러한 변화는 피부 또는 면직물과 PDMS/맥신이 다시 접촉하고 TENG이 원래 상태로 복원될 때까지 계속된다. WKF에 비해 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ SNS로 코팅된 WKF는 표면적이 향상되어 복합재에서 마찰 전기 생산이 증가하게 된다. 이때 PDMS와 WKF의 계면 영역에는 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ 의 특징적인 다공성 스핀지 구조로 인해 접촉 표면적이 증가하여 마찰 전기 생성의 효율성이 향상될 수 있다. 또한 맥신에 풍부하게 존재하는 말단 -F 그룹은 복합재에서 PDMS/맥신의 마찰 전기 음성도를 크게 향상시킬 수 있다. 따라서

맥신과 PDMS의 복합은 마찰 표면에서 전자를 가두어 마찰 전기 음성도를 증가시킴으로써 TENG의 출력 성능을 향상시킬 수 있다.

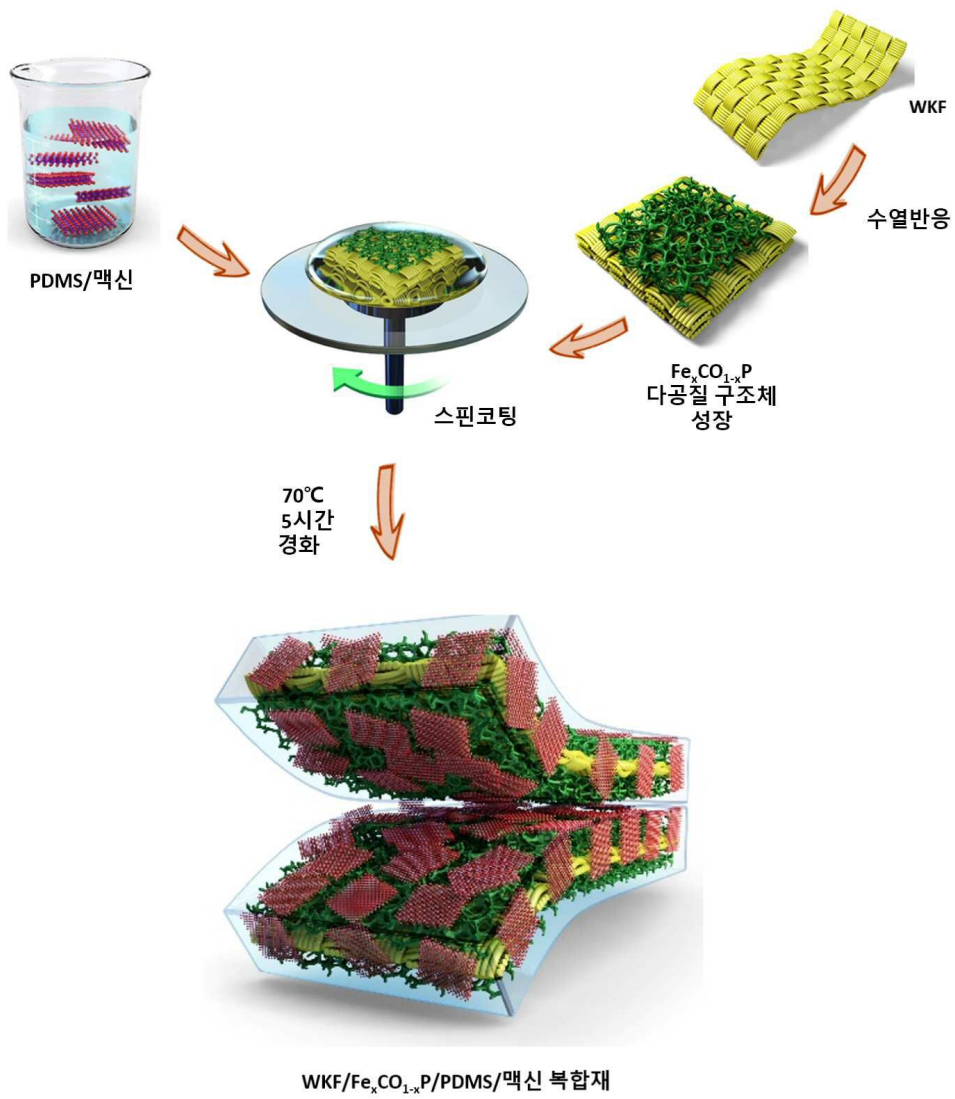
[0138] 도 8의 (a) 및 (b)는 TENG($7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$)의 출력 전압 및 개방 회로 전류 시험 결과이며, 이는 5 Hz 충격 주파수 (5 N의 기계적 힘에 해당)를 사용하여 수행되었다. 시험 결과, WKF/PDMS는 가장 낮은 출력 전압과 전류를 나타낸 반면, 맥신을 PDMS와 복합 시에 넓은 표면적과 높은 전기 전도도로 인해 생성되는 전압과 전류가 향상되었다. 특히 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신에서 다공성 SNS의 성장이 복합재의 마찰 전기 성능을 더욱 향상시켰기 때문에 가장 높은 출력 전압과 전류를 나타내었다. 아울러 다양한 Fe:Co 비율을 갖는 WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신은 거의 동일한 마찰 전기 성능을 나타내었다. WKF/ $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{P}$ /PDMS/맥신에 의해 생성된 전압 및 전류의 평균값은 각각 76.1 V 및 $12.4\text{ }\mu\text{A}$ 이었다. 또한 TENG의 저항에 따른 출력 전압 및 전류를 5 Hz 충격 주파수에서 $1\text{ k}\Omega$ 내지 $100\text{ M}\Omega$ 범위의 직렬로 연결된 부하 저항에서 평가하였다. 출력 전압은 점진적으로 증가하였지만 부하 저항이 증가하면서 전류가 감소하였고(도 8의 (c)), 측정된 최고 전력 밀도는 $5 \times 10^{-4}\text{ W/cm}^2$ 의 부하 저항에서 1.3 mW/cm^2 였다(도 8의 (d)). 또한 다양한 주파수에서 출력 전압 생성이 평가되었으며(도 15), 주파수가 증가함에 따라 출력 전압의 급증이 관찰되었는데, 이는 TENG의 마찰 영역의 접촉-분리 시에 주파수 증가에 따라 마찰전기 전하가 더욱 증가하기 때문이다.

[0139] 본 실시예에서 제작된 TENG은 풍력 에너지를 수집할 수도 있다. 마찰전기 전하는 PDMS/맥신의 마찰전기 층에 부딪히는 바람의 마찰로 인해 PDMS/맥신의 표면에 생성된다. 이로 인해 SNS로 코팅된 WKF 전극과 접지 사이에 전위차가 발생하여 평형 상태로 이동함에 따라 전기가 생산된다. TENG 샘플을 맨손으로 두드려 기계적 에너지 수집 성능을 평가한 결과, 7.7 V의 출력 전압과 $1.8\text{ }\mu\text{A}$ 의 전류가 달성된 것으로 측정되었다(도 9의 (a), (b)). TENG에 연결된 샘플을 맨손으로 두드렸을 때 IR 카메라를 통해 표면 온도의 꾸준한 상승이 관찰되었고, 표면 온도는 실온에서 약 52°C 로 증가하였다. 시간-온도 곡선을 도 9의 (c)에 나타내었다.

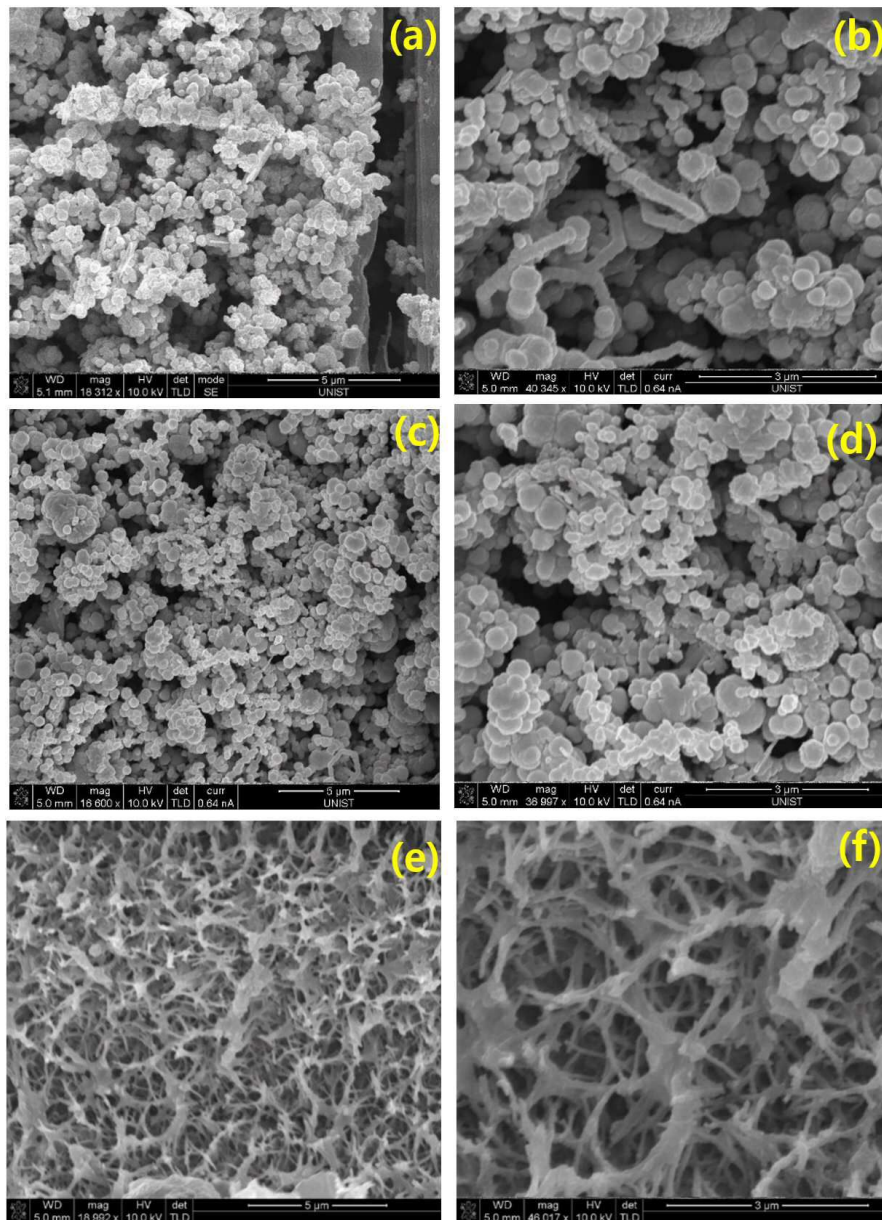
[0140] 도 10은 풍력 에너지 수집시 TENG 장치의 출력 성능 시험 결과이며, 이는 $5.4\sim 15.2\text{ m/s}$ 범위의 다양한 풍속에서 수행되었다. 시험 결과, 풍속이 증가함에 따라 출력 전압과 전류가 증가하였고, 최대 출력 전압과 전류는 15.2 m/s 에서 각각 9.4 V와 $1.9\text{ }\mu\text{A}$ 였다. 또한 TENG을 이용하여 다양한 바람 각도에서 에너지를 수집하는 시험을 하였으며, 이는 15.2 m/s 의 고정 풍속에서 수행되었다. 시험 결과, 최대 출력 전압과 전류는 각각 9.3 V와 $1.7\text{ }\mu\text{A}$ 로 측정되었다(도 10의 (c), (d)). 이러한 결과는 본 실시예의 복합재가 외부 전원 없이 바람으로부터 에너지를 수집할 수 있고 추운 지역에서 자체 동력/발열, 스마트 방탄 장갑으로 사용될 수 있음을 보여준다.

도면

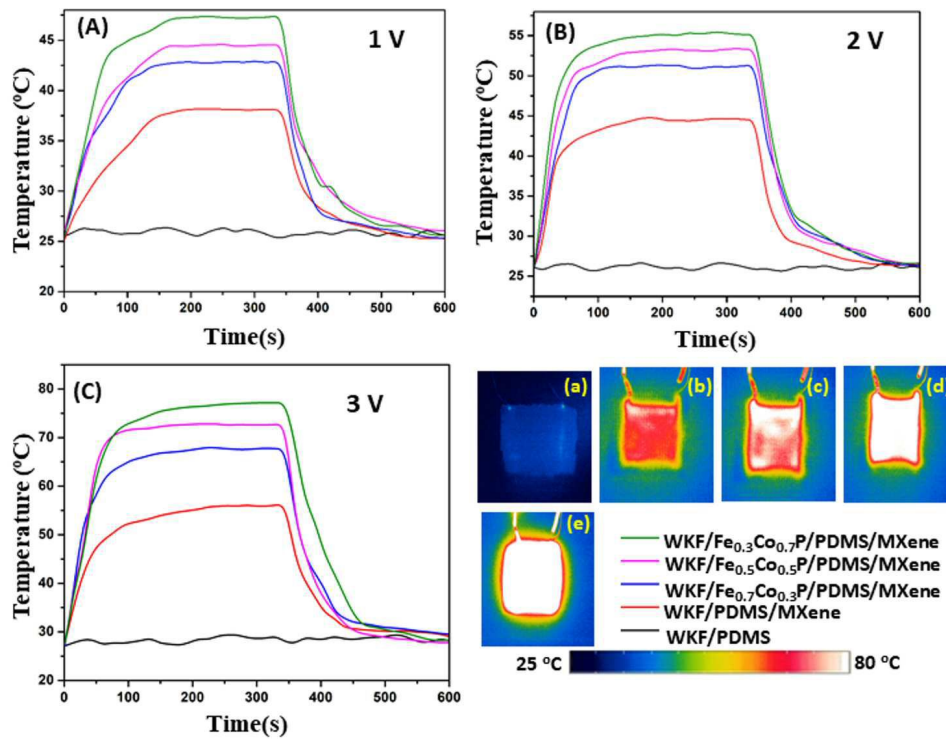
도면1



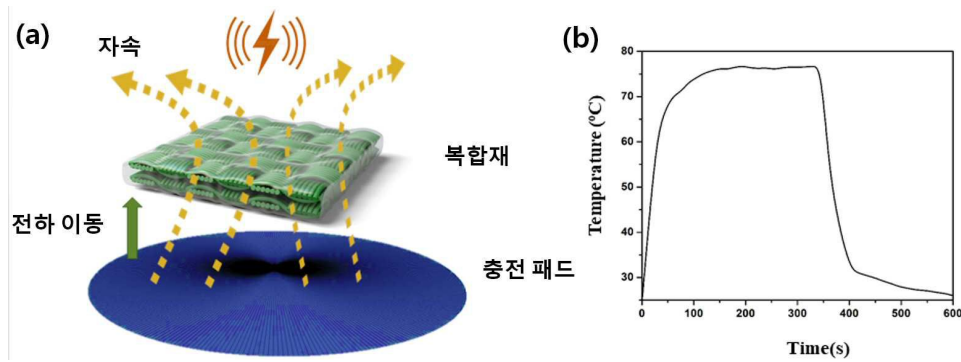
도면2



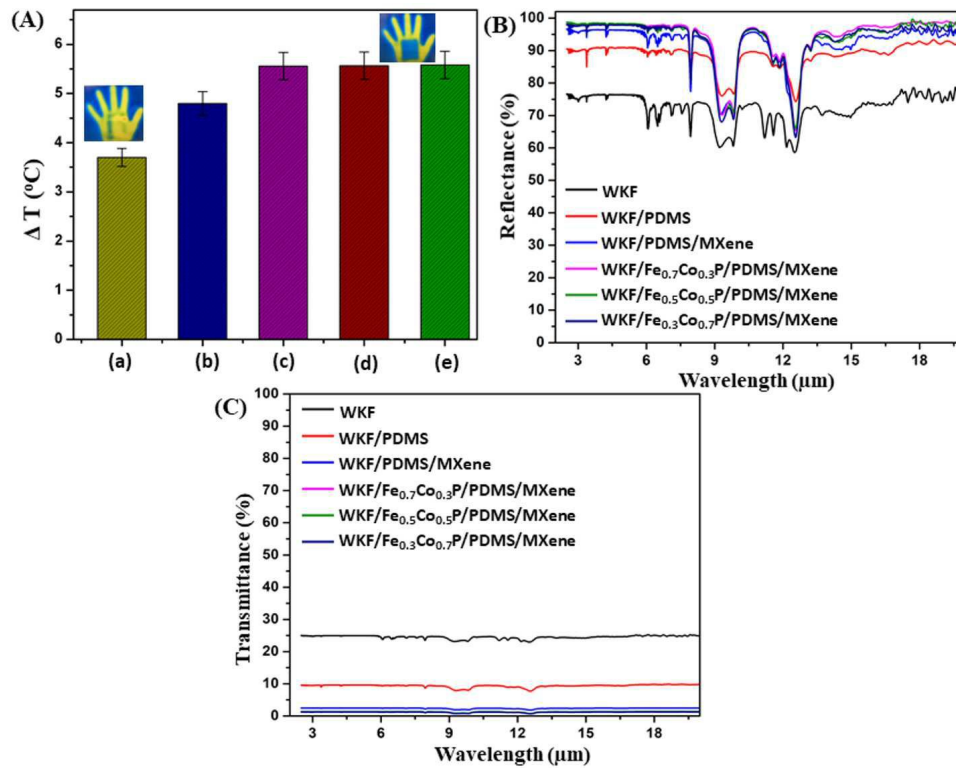
도면3



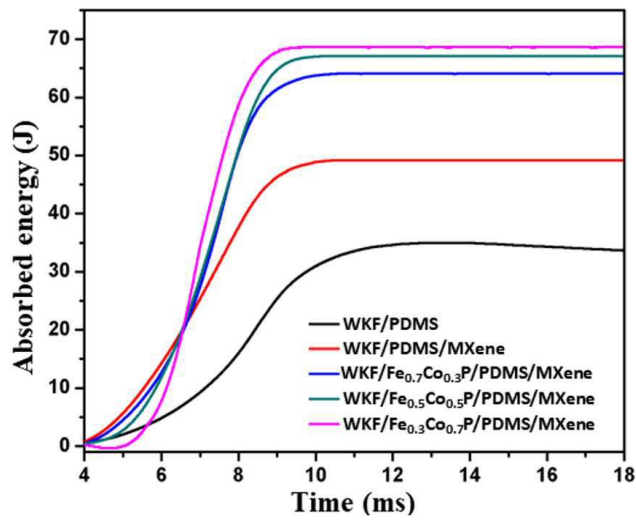
도면4



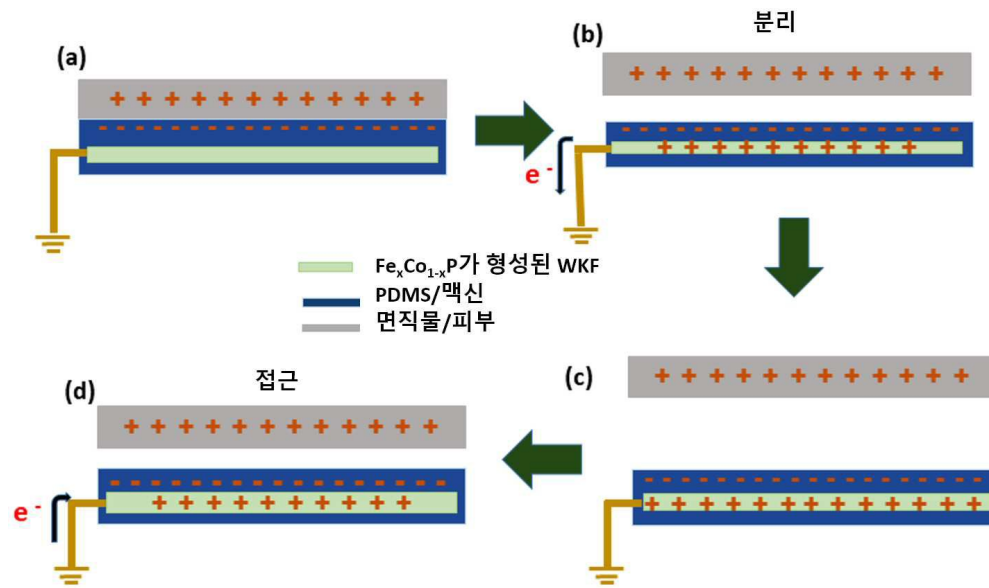
도면5



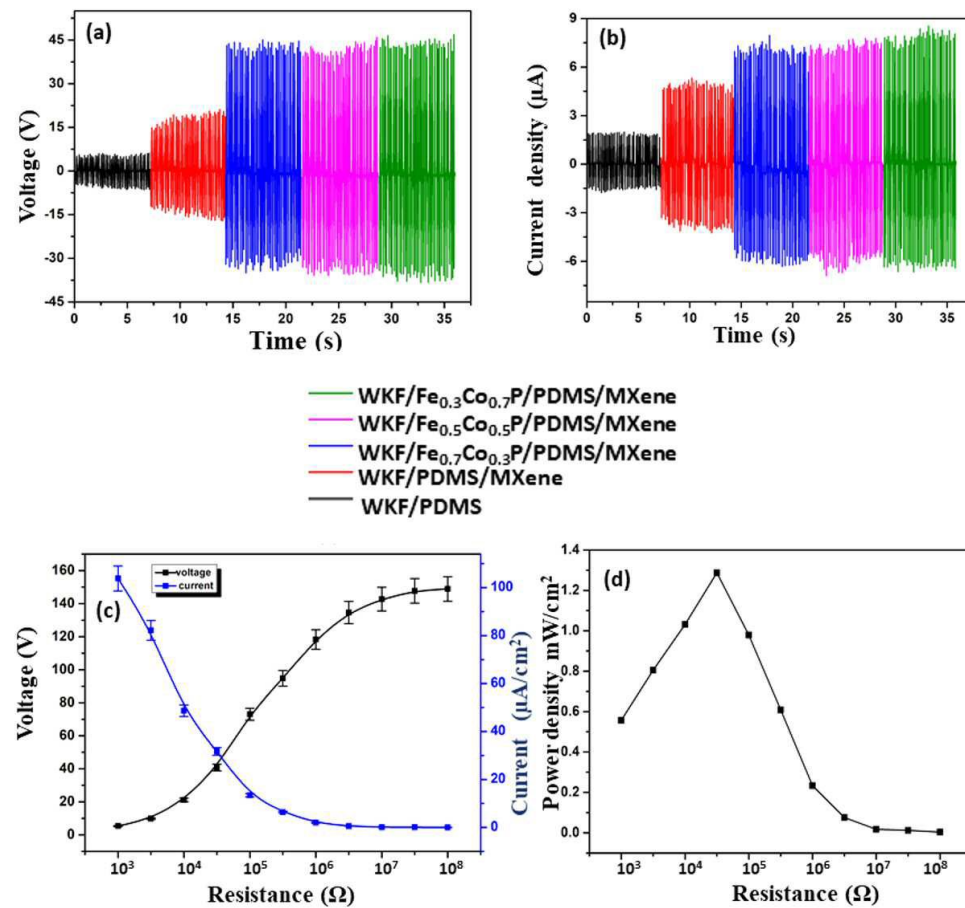
도면6



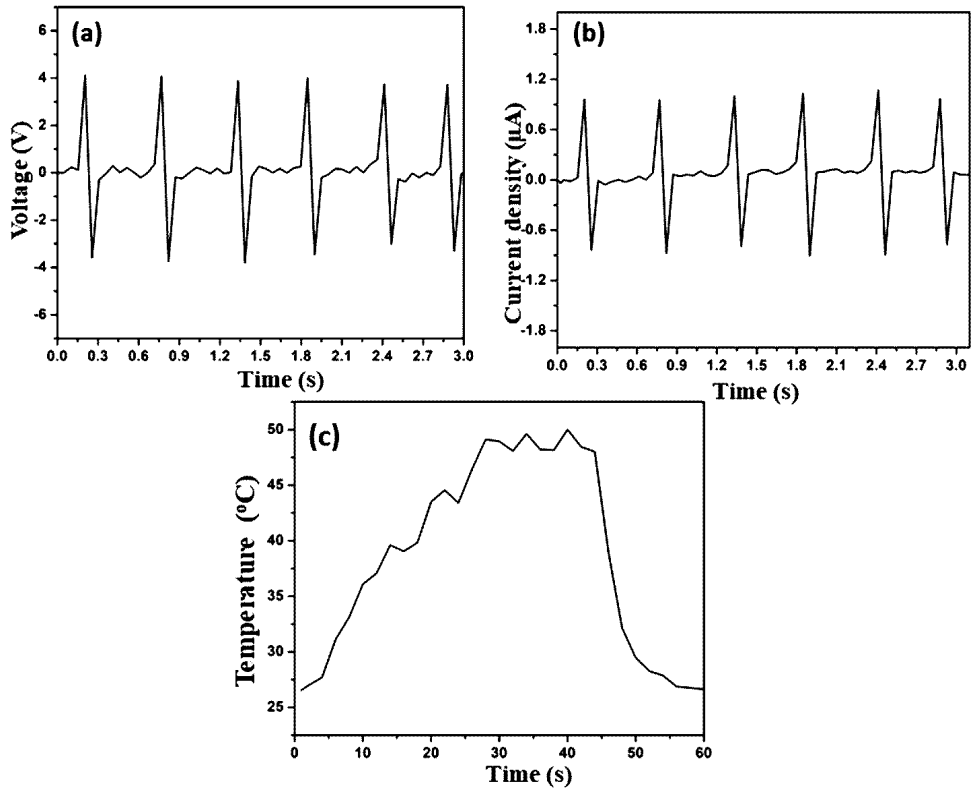
도면7



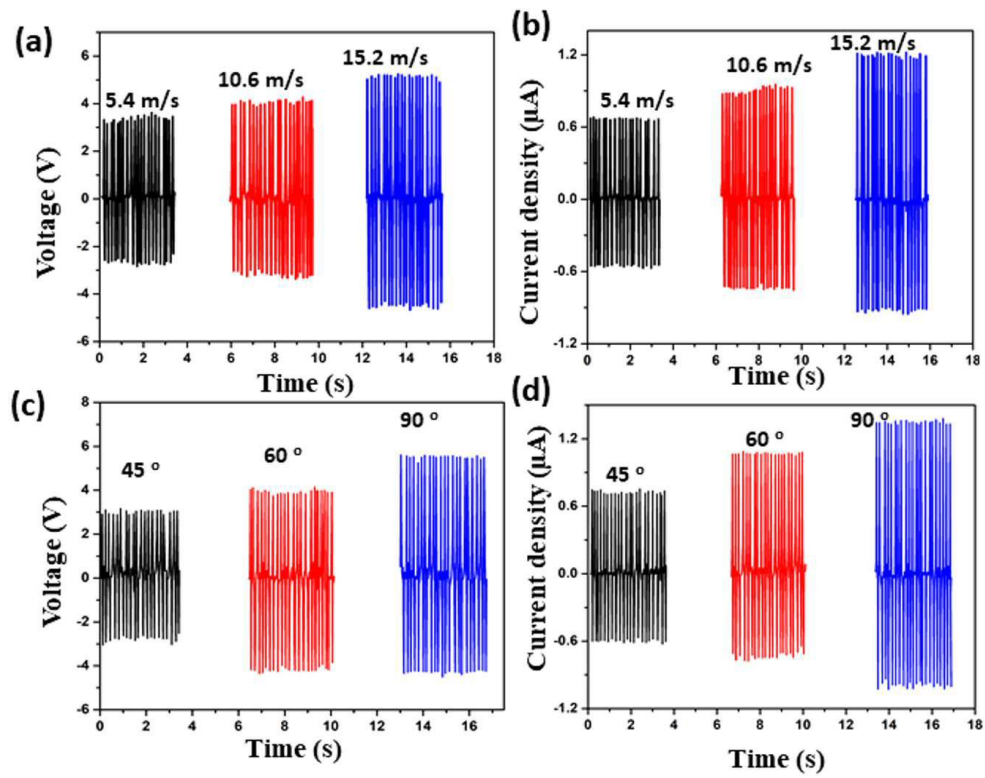
도면8



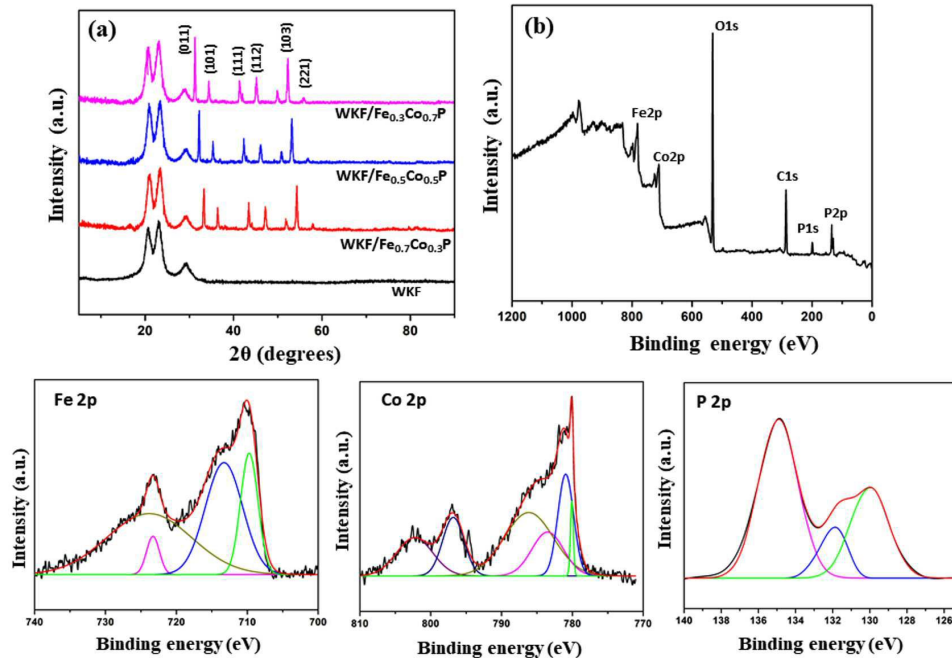
도면9



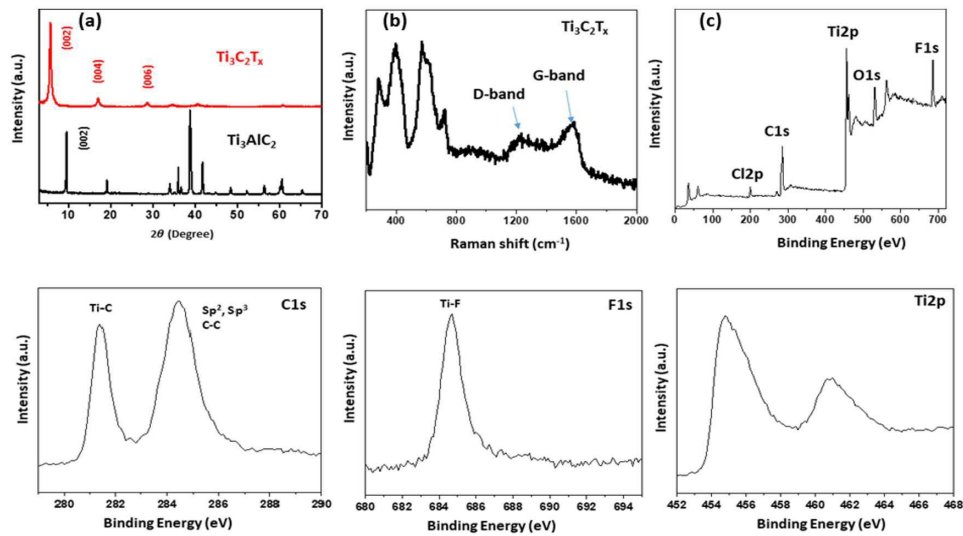
도면10



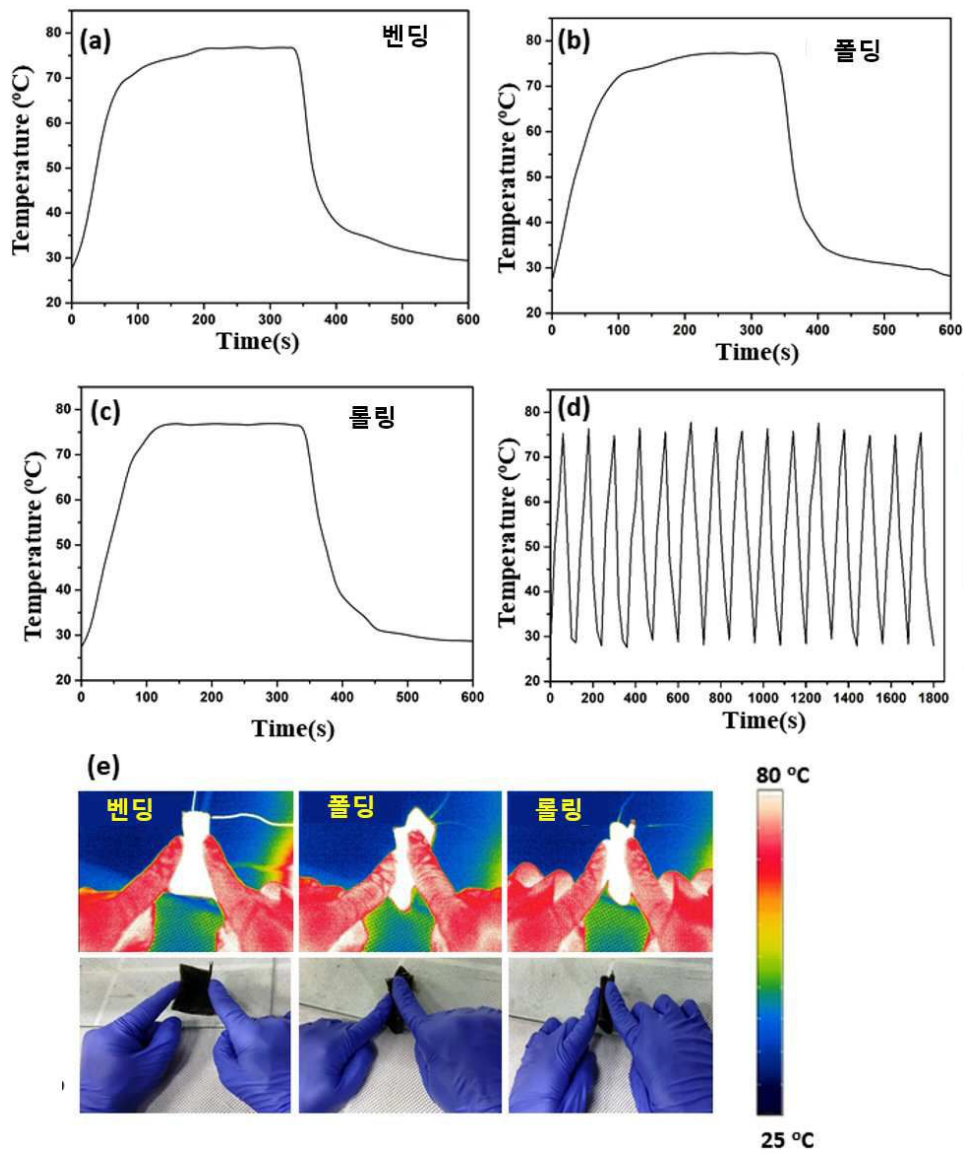
도면11



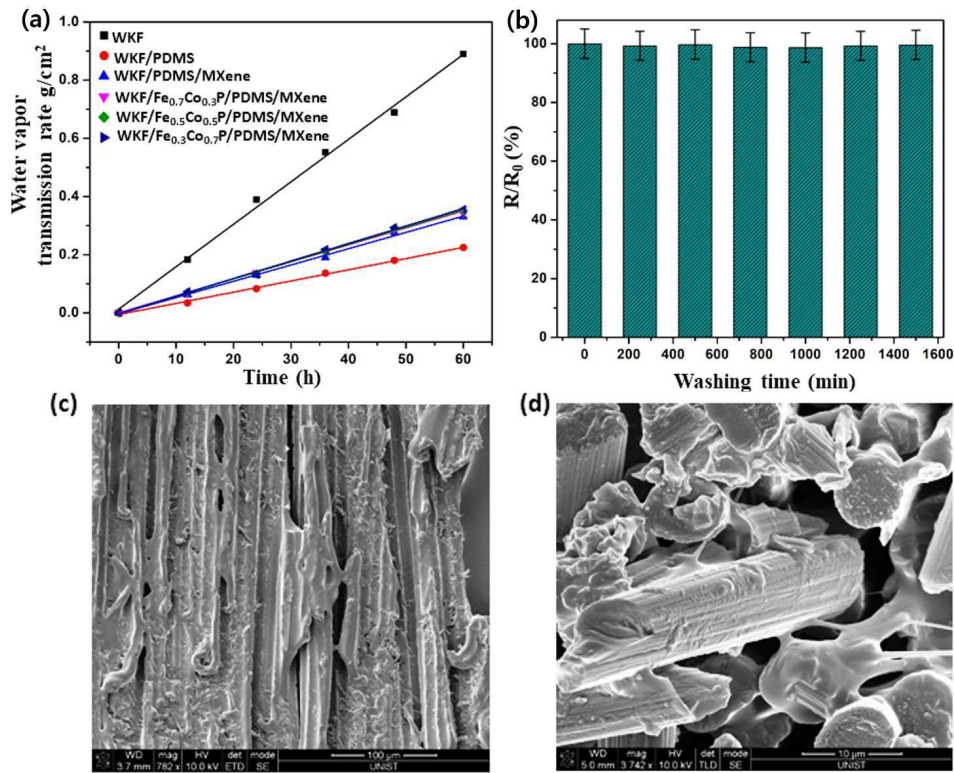
도면12



도면13



도면14



도면15

