

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 10월 14일 (14.10.2021) WIPO | PCT

WO 2021/206258 A1

(51) 국제특허분류:

H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/84 (2013.01)
H02N 1/04 (2006.01) D01F 9/12 (2006.01)
H01G 11/36 (2013.01) H02J 50/00 (2016.01)
H01G 11/56 (2013.01)

이열 (DEKA, Biplab Kr); 44919 울산시 울주군 언양읍
유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW
FIRM); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층 (역삼동,
화물재단빌딩), Seoul (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/016948

(22) 국제출원일: 2020년 11월 26일 (26.11.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0041688 2020년 4월 6일 (06.04.2020) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY))
[KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50,
Ulsan (KR).

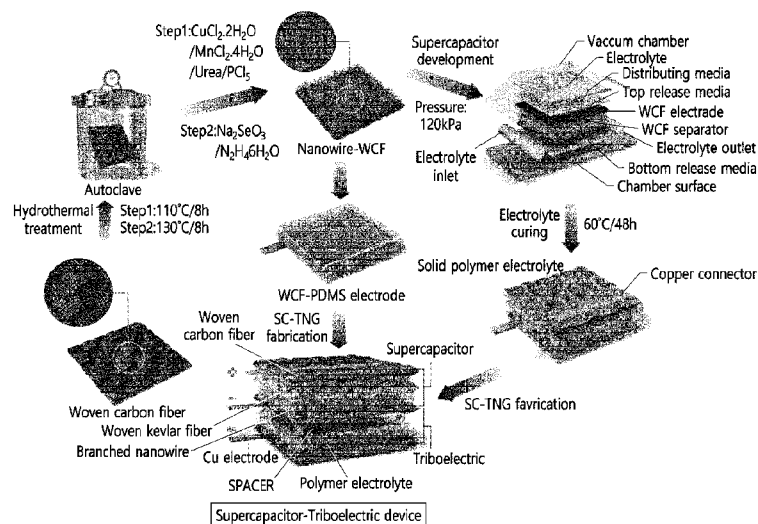
(72) 발명자: 박형욱 (PARK, Hyung Wook); 44919 울산시 울
주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 데카 비플랩 케

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(54) Title: TRIBOELECTRIC GENERATOR-SUPERCAPACITOR COMPOSITE DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a triboelectric generator-supercapacitor composite device, and a manufacturing method therefor, and one aspect of the present invention provides a triboelectric generator-supercapacitor composite device comprising: a supercapacitor which comprises a plurality of electrodes comprising a woven carbon fiber (WCF), and which has a polymer electrolyte dispersed on the surface thereof; and a triboelectric electrode comprising a WCF and a polydimethylsiloxane (PDMS) coating layer formed on the surface of the WCF.

(57) 요약서: 본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수 개의 전극을 포함하고, 폴리머 전해질이 표면에 분산된 슈퍼 커패시터; 및 우븐 카본 파이버 및 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 포함하는, 마찰전기 전극;을 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2021/206258 A1

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 마찰전기 발전기는 간단한 구조와 메커니즘, 저렴한 비용, 높은 에너지 변환율, 다양한 에너지원에 대한 적용 가능성 등의 장점을 가지고 있어, 활발히 연구되고 있는 에너지 수확 기술 중 하나이다.
- [3] 마찰전기 발전기의 효율을 증가시키기 위해서는, 마찰전기 발전기의 에너지 생성량을 증가시키는 것에 더해 생성된 에너지를 나중에 사용하기 위해 낭비없이 저장하는 것이 중요하다.
- [4] 특히, 마찰전기 발전기를 통해 생성된 에너지를 동일한 장치에 저장하는 것이 더욱 효율적이기 때문에, 에너지 수확 및 저장을 위한 다기능 통합 장치에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다.
- [5] 마찰전기 발전기의 에너지 저장 장치로 배터리, 슈퍼 커패시터를 포함한 다양한 유형의 에너지 저장 장치가 적용될 수 있으나, 슈퍼 커패시터의 경우 높은 에너지 저장 능력과 전력 밀도를 가지고 있어 다기능 통합 장치로 개발되기에 특히 적합한 특성을 가지고 있다.
- [6] 한편, WCF (Woven Carbon Fiber)는 높은 전기 전도성 및 우수한 기계적 물성을 가지고 있으며, 이와 같은 특성들로 인해 자동차, 무인 항공기, 휴대용 전자기기 등과 같은 제품들에 적용되기 위한 WCF 기반의 슈퍼 커패시터 개발이 진행되고 있다.
- [7] 그러나, 아직까지 3D 나노 구조의 WCF를 기반으로, 마찰전기 나노 발전기가 통합된 형태의 슈퍼 커패시터에 대해서는 전혀 보고된 바 없다.
- [8] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 에너지 생성 및 저장 기능을 동시에 갖는, WCF 기반의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 또 다른 목적은, WCF 기반의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 통합 장치를 포함하는 에너지 하베스팅 및 저장 시스템을 제공하는 것이다.

- [11] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

기술적 해결방법

- [12] 본 발명의 일 측면은, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수 개의 전극을 포함하고, 폴리머 전해질이 표면에 분산된 슈퍼 커패시터; 및 우븐 카본 파이버 및 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 포함하는, 마찰전기 전극;을 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를 제공한다.
- [13] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는, 표면에 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것일 수 있다.
- [14] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는, 표면에 인(P)이 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것일 수 있다.
- [15] 일 실시형태에 따르면, 상기 나노와이어는, 분지형이고, 상기 구리 및 상기 망간의 몰비는 1 : 10 내지 10 : 1인 것일 수 있다.
- [16] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 폴리에스테르계 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [17] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 폴리에스테르 수지 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염 (EMIMBF₄)를 포함하는 것일 수 있다.
- [18] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, 리튬 헥사플루오로소프페이트(LiPF₆), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 비스(옥살로토)보레이트(LiBOB), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiODFB) 및 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터는, 상기 복수 개의 전극 사이에 위치한 절연체 분리막;을 포함하고, 상기 분리막은, 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [21] 일 실시형태에 따르면, 상기 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 상기 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;은, 두께가 0.2 mm 이하이고, 단위 면적당 중량이 200 g/m² 이하인 것일 수 있다.
- [22] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 표면은, 상기 마찰전기 발전기의 전극으로 작용하는 것일 수 있다.

- [23] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 표면은, 상기 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고, 상기 마찰전기 전극은, 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용하는 것일 수 있다.
- [24] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 복수 개의 전극 및 상기 마찰전기 전극은, 각각, 구리 와이어가 부착되어 있는 것일 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 측면은, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 상에 인(P) 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어를 성장시켜, 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계; 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계; 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 중 하나의 표면에 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극들 각각에 구리 와이어를 접착시키는 단계;를 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법을 제공한다.
- [26] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계;는, 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 혼합한 뒤, 오염화 인(PCl_3)을 첨가 및 교반하여 제 1 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 제 1 혼합 용액에 우븐 카본 파이버를 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서 가열하는 제 1 열수 공정 단계; 아셀레늄산나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액을 에탄올에 용해하여 제 2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제 1 열수 공정으로 처리된 우븐 카본 파이버를 상기 제 2 혼합 용액에 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서 가열하는 제 2 열수 공정 단계;를 포함할 수 있다.
- [27] 일 실시형태에 따르면, 상기 제 1 열수 공정 단계는, 80°C 내지 120°C 의 온도 범위에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것이고, 상기 제 2 열수 공정 단계는, 100°C 내지 150°C 의 온도 범위에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것일 수 있다.
- [28] 일 실시형태에 따르면, 상기 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 상기 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 몰비는, 1 : 10 내지 10 : 1인 것일 수 있다.
- [29] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계;는, 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시킨 뒤, 진공 성형 공정(VARTM)으로 폴리머 전해질을 주입하는 것일 수 있다.
- [30] 일 실시형태에 따르면, 상기 진공 성형 공정은, 내부가 진공 상태인 챔버를 사용하여 수행하는 것이고, 상기 챔버의 외부 압력은 100 KPa 내지 150 KPa인 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 또 다른 측면은, 본 발명의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치 또는 본 발명의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법에 의해 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를 포함하는, 에너지 하베스팅 및 저장 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치는, 슈퍼 커패시터의 표면이 마찰전기 발전기의 일 극으로 작용하게 함으로써, 비교적 간단한 구조로 마찰전기 발전기를 통한 에너지 생성 및 슈퍼 커패시터를 통한 에너지 저장이 동일 장치 내에서 통합적으로 수행될 수 있는 효과가 있다.
- [33] 또한, 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치는, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 기반의 전극 소재를 사용함으로써, 우수한 기계적 강도 및 내 충격성을 가진다.
- [34] 나아가, 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치는, 우븐 카본 파이버 표면에 두 종류 이상의 금속 나노와이어를 성장시켜 전극 표면 활성을 증가시킴으로써, 마찰전기 발전기를 통한 전력 생성량 및 슈퍼 커패시터의 에너지 저장 용량이 현저히 향상된 효과가 있다.
- [35] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 제조방법은, 열수 공정으로 제조된 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 기반 소재를 사용하고, 폴리머 전해질 주입 시 진공 보조 레진 이송 성형(Vacuum-assisted resin transfer moulding: VARTM) 방법을 사용함으로써, 제조 공정이 간단하고 효율적이며 비용 효율적이고 친환경적인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조 과정을 간략히 도시한 도면이다.
- [37] 도 2a는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 XRD 분석 결과 및 XPS 분석 결과로, 상이한 Cu : Mn 비에서 CuSe, MnSe 및 P도핑된 Cu-Mn 셀레 나이드 나노와이어의 hexagonal and hexagonal wurtzite crystallographic X-ray diffraction (XRD) 패턴을 나타낸다.
- [38] 도 2b 내지 도 2f는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 XRD 분석 결과 및 XPS 분석 결과로, P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어의 XPS 분석 결과이다.
- [39] 도 3a 내지 도 3c는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 SEM 이미지 및 EDX 분석 결과로, P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 SEM 이미지이다
- [40] 도 3d는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 SEM 이미지 및 EDX 분석 결과로, P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 EDX 분석 결과이다.
- [41] 도 4a는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 스캔 속도 10 mV/s에서 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어/WCF 기반 슈퍼 커패시터의 순환 전압

전류도이다.

- [42] 도 4b는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 스캔 속도 1, 5, 20, 30, 70 및 100 mV/s에서의 순환 전압 전류도이다.
- [43] 도 4c는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 방전 전류 1A/g에서 충전-방전 (CD) 사이클이다.
- [44] 도 4d는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 방전 전류 변동에 따른(0.2, 0.5, 1, 2.5, 4A/g) CD 사이클이다.
- [45] 도 4e는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 커패시턴스 유지 vs. 슈퍼 커패시터의 CD 사이클 수이다.
- [46] 도 4f는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과로, 전기화학 임피던스 분광법(EIS)에서 도출된 금속 비율에 따른 Nyquist plots(모든 샘플은 인으로 도핑됨)을 나타낸 것이다.
- [47] 도 5a는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 기계적 성능 분석 결과로, 본 발명의 일 실시형태에 슈퍼 커패시터의 인장 응력-변형률을 나타낸 것이다.
- [48] 도 5b는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 기계적 성능 분석 결과로, 내충격성 거동(흡수 충격 에너지)을 나타낸 것이다.
- [49] 도 5c는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 기계적 성능 분석 결과로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터에 적용된 인장 응력의 함수로서 정전 용량 유지의 변화를 나타낸 것이다.
- [50] 도 5d는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 기계적 성능 분석 결과로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 외부 형태를 나타낸 것이다.
- [51] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 마찰전기 발전 과정의 메커니즘을 간략히 나타낸 것이다.
- [52] 도 7a 및 도 7b는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 생성 전류 측정 결과로, 복합 장치의 개방 회로 (OC) 전압 및 전류 밀도를 나타낸 것이다.
- [53] 도 7c 및 도 7d는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 생성 전류 측정 결과로, 복합 장치의 200회 연속 사이클에서 OC 전압 및 전류를 나타낸 것이다.
- [54] 도 7e는, 상이한 저항에서 전력 밀도를 갖는 폐쇄 회로 전압-전류 프로파일이다.

[55] 도 7f는, 상이한 주파수에서 구현된 장치의 OC 전압을 나타낸 것이다.

[56]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[57] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[58] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[59] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[60] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[61] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[62] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[63]

- [64] 본 발명의 일 측면은, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수 개의 전극을 포함하고, 폴리머 전해질이 표면에 분산된 슈퍼 커패시터; 및 우븐 카본 파이버 및 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 포함하는, 마찰전기 전극;을 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를 제공한다.
- [65] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치는, 마찰전기 발전기를 통해 에너지를 생성하고, 생성된 에너지를 동일 장치 내 슈퍼 커패시터에 저장함으로써 에너지 생성 및 저장 효율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.
- [66] 또한, 우븐 카본 파이버 기반의 전극을 사용함으로써 우수한 기계적 물성을 확보함과 동시에, 전기 화학적 성능이 향상된 특징을 갖는다.
- [67] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터, 마찰전기 발전기 및 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치는, 나노 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [68]
- [69] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는, 표면에 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것일 수 있다.
- [70] 상기 구리-망간-셀레나이드 나노와이어는, 구리(Cu), 망간(Mn), 셀레나이드(Se)를 구성 성분으로 포함하는 나노와이어이다.
- [71] 상기 나노와이어는 두 종류 이상의 금속을 포함함으로써, 단일 금속의 나노와이어와 비교하여, 전기 화학적 활성이 향상되고 전극과 전해질 사이에 전하 이동 저항이 감소되는 효과가 있다.
- [72] 구체적으로, 상기 나노와이어는 두 종류 이상의 금속을 포함하여 산화 환원 반응 속도를 높임으로써 전기 화학적 활성이 향상될 수 있으며, 이를 기반으로 한 슈퍼 커패시터는 비정전 용량이 향상될 수 있다.
- [73] 또한, 상기 나노와이어에 포함된 셀레나이드(Se)는, 밴드 갭이 낮아 산화물이나 황화물과 비교하여 전자 전이가 촉진되는 효과를 갖는다.
- [74] 즉, 상기 구리-망간-셀레나이드 나노와이어는, 구리, 망간, 셀레나이드를 구성 성분으로 포함하여 전기 화학적 활성을 향상시키고, 동시에 나노와이어의 형태가 표면적을 증대시킴으로써, 우븐 카본 파이버의 표면 활성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [75]
- [76] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는, 표면에 인(P)이 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것일 수 있다.
- [77] 일례로, 표면에 인(P)이 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어의 실험식은, $P(Cu_xMn_{1-x}Se_2)$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ 또는 0.75)로 표시되는 것일 수 있다.
- [78] 상기 인(P)의 도핑은 우븐 카본 파이버에서 탄소 층의 흑연 특성 및 장애를

- 변환하여 섬유의 전기 화학적 효율을 향상시키는 기능을 한다.
- [79] 또한, 주기적 안정성을 증가시키고, 전극 표면에서 전자 위치를 감소시키며, 전자 및 이온의 빠른 이동을 촉진시켜 전기화학적 특성을 향상시킨다.
- [80] 일 실시형태에 따르면, 상기 나노와이어는, 분지형이고, 상기 구리 및 상기 망간의 몰비는 1 : 10 내지 10 : 1인 것일 수 있다.
- [81] 상기 나노와이어는 분지형으로 형성됨에 따라 우븐 카본 파이버의 표면적을 증가시키며, 우븐 카본 파이버의 하중을 소산시켜 충격 에너지 흡수를 향상시킨다. 또한, 우븐 카본 파이버 표면에서 활성 부위가 증가됨에 따라 전기 화학적 활성이 증가되고, 전극과 전해질 사이에 계면 저항이 감소되어, 슈퍼 커패시터의 비정전 용량을 증가시킨다.
- [82] 일 실시형태에 따르면, 상기 나노와이어는 3차원 구조를 가짐으로써, 우븐 카본 파이버의 표면적 및 활성 부위를 현저히 향상시켜 슈퍼 커패시터의 에너지 저장 능력 및 전력 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [83] 상기 구리 및 상기 망간의 몰비는 1 : 10 내지 10 : 1인 것일 수 있고, 바람직하게는, 1 : 5 내지 5 : 1인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 3 내지 3 : 1인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 2 내지 2 : 1인 것일 수 있다.
- [84] 만일, 상기 구리가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 전기적 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 기계적 물성이 저하될 수 있고, 전력 밀도가 감소할 수 있다. 반면, 상기 망간이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 기계적 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 전기적 활성이 저하될 수 있다.
- [85] 또한, 상기 구리 및 상기 망간의 몰비가 상기 범위를 벗어날 경우, 슈퍼 커패시터의 전력밀도가 감소할 수 있다.
- [86]
- [87] 일 실시형태에 따르면, 상기 표면에 나노와이어가 형성된 우븐 카본 파이버의 표면적은, 베어 우븐 카본 파이버 표면적의 500 배 내지 1,000 배인 것일 수 있다. 즉, 상기 표면에 형성된 나노와이어는 우븐 카본 파이버의 유효 표면적을 현저히 증가시켜 슈퍼 커패시터의 에너지 저장 용량을 증가시킨다.
- [88]
- [89] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 폴리에스테르계 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [90] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 폴리에스테르 수지 및 이온성 액체를 포함하고, 상기 이온성 액체는, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염 (EMIMBF₄)를 포함하는 것일 수 있다.
- [91] 상기 폴리에스테르 수지는, 우븐 카본 파이버의 표면 상에 존재하는 카르복실기(-COOH), 하이드록시기(-OH), 카보닐기(-CO-)와 작용하여 충격 에너지 흡수력을 향상시킬 수 있다.
- [92] 상기 이온성 액체는, 상기 폴리머 전해질 내 미세 기공을 형성하여 이온

전도성을 향상시키고, 폴리머 전해질의 이온 저항 및 계면 저항을 감소시킨다. 또한, 상기 이온성 액체는, 높은 열 안정성, 낮은 증기압 및 우수한 가수 분해 안정성으로 안정적인 전기 화학적 성능을 촉진한다.

- [93] 상기 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염 (EMIMBF₄)에 존재하는 BF₄ 및 Tf 음이온은 슈퍼 커패시터 내의 이온 이동성을 위한 넓은 전기 화학적 창(electrochemical window)을 제공한다.
- [94] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.
- [95] 상기 리튬염은, 상기 폴리머 전해질 내 미세 기공을 형성하여 이온 전도성을 향상시키고, 폴리머 전해질의 이온 저항 및 계면 저항을 감소시킨다.
- [96] 상기 이온성 액체 및 상기 리튬염은 상기 폴리머 전해질 내에 마이크로 및 메조 크기의 기공을 형성하고, 형성된 기공은 이온 수송을 용이하게 하여 이온 전도성을 개선시키는 마이크로 채널을 제공한다.
- [97] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은, 상기 리튬염은, 리튬 헥사플루오로소프테이트(LiPF₆), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 비스(옥살로토)보레이트(LiBOB), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiODFB) 및 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [98] 상기 폴리머 전해질은, 상기 슈퍼 커패시터의 내부 및 표면에 모두 존재할 수 있다.
- [99] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질은, 고체 폴리머 전해질일 수 있다.
- [100]
- [101] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터는, 상기 복수 개의 전극 사이에 위치한 절연체 분리막;을 포함하고, 상기 분리막은, 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;을 포함하는 것일 수 있다.
- [102] 바람직하게는, 상기 절연체 분리막은, 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber)를 포함할 수 있다.
- [103] 일 실시형태에 따르면, 상기 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 상기 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;은, 두께가 0.2 mm 이하이고, 단위 면적당 중량이 200 g/m² 이하인 것일 수 있다.
- [104] 상기 분리막은, 전극 사이에 위치하여 전기적 단락을 방지하고 이온의 이동 통로 역할을 할 수 있다.
- [105] 상기 분리막의 두께 및 단위면적당 중량은, 상기 슈퍼 커패시터의 기계적 강도 및 이온의 이동성을 동시에 확보하기 위한 중요한 요소일 수 있다.
- [106] 상기 슈퍼 커패시터는, 표면에 폴리머 전해질이 분산되어 있고, 상기 전극들과 절연체 분리막 사이에 폴리머 전해질이 위치한다.
- [107]

- [108] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 표면은, 상기 마찰전기 발전기의 전극으로 작용하는 것일 수 있다.
- [109] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치는, 슈퍼 커패시터의 표면이 마찰전기 발전기의 전극으로 작용하게 함으로써, 장치의 구성이 단순화되고, 에너지의 생성 및 저장이 동일 장치 내에서 이루어지도록 한 특징이 있다.
- [110] 따라서, 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치는, 자체 충전 자동차, 다양한 전자 장치, 많은 야외 응용 분야에 적용 가능하다.
- [111]
- [112] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 표면은, 상기 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고, 상기 마찰전기 전극은, 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용하는 것일 수 있다.
- [113] 상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼 커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극은 서로 다른 극성을 갖는다. 따라서, 상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼 커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극이 접촉하면, 상기 슈퍼 커패시터의 표면은 양으로 대전되고 상기 마찰전기 전극은 음으로 대전되어 유전 평형에 도달하고, 이 후, 상기 슈퍼 커패시터의 표면과 상기 마찰전기 전극의 표면이 분리되면, 전자가 평형을 유지하기 위해 움직여 전기 유도가 발생하게 된다. 이어서, 상기 두 표면이 다시 접촉하게 되면 전자가 반대 방향으로 흐르면서 전기 유도가 발생한다.
- [114] 즉, 상기 2 개의 유전체(상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼 커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극)가 서로 접촉할 때 마찰전기 교류 전압(AC)이 생성되고, 정류기를 통해 직류 전압(DC)로 변환되어 슈퍼 커패시터에 저장되는 것이다.
- [115]
- [116] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터의 복수 개의 전극 및 상기 마찰전기 전극은, 각각, 구리 와이어가 부착되어 있는 것일 수 있다.
- [117] 일 실시형태에 따르면, 상기 구리 와이어는 에폭시 접착제로 부착되어 전기적으로 연결될 수 있다. 상기 구리 와이어는, 작동 전극으로 작용할 수 있다.
- [118]
- [119] 본 발명의 다른 측면은, 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 상에 인(P) 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어를 성장시켜, 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계; 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계; 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 중 하나의 표면에 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극들 각각에 구리 와이어를 접착시키는 단계;를 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법을 제공한다.

- [120] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 제조방법은, 열수 공정으로 제조된 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 기반 소재를 사용하고, 폴리머 전해질 주입 시 진공 보조 레진 이송 성형(Vacuum-assisted resin transfer moulding: VARTM) 방법을 사용함으로써, 제조 공정이 간단하고 효율적이며 비용 효율적이고 친환경적인 장점이 있다.
- [121]
- [122] 일 실시형태에 따르면, 상기 인(P) 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어를 성장된 우븐 카본 파이버 전극은, 수열 합성법 즉, 열수 공정으로 제조할 수 있다.
- [123] 상기 열수 공정은, 친환경적이고, 경제적이며, 화학적으로 안정하게 나노와이어를 성장시킬 수 있는 방법이다.
- [124] 일 실시형태에 따르면, 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계;는, 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 혼합한 뒤, 오염화 인(PCl_3)을 첨가 및 교반하여 제 1 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 제 1 혼합 용액에 우븐 카본 파이버를 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서 가열하는 제 1 열수 공정 단계; 아셀레늄산나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액을 에탄올에 용해하여 제 2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제 1 열수 공정으로 처리된 우븐 카본 파이버를 상기 제 2 혼합 용액에 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서 가열하는 제 2 열수 공정 단계;를 포함할 수 있다.
- [125] 일 실시형태에 따르면, 상기 제 1 열수 공정 단계는, 80 °C 내지 120 °C의 온도 범위에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것이고, 상기 제 2 열수 공정 단계는, 100 °C 내지 150 °C의 온도 범위에서, 5 시간 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것일 수 있다.
- [126] 일 실시형태에 따르면, 상기 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 상기 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 몰비는, 1 : 10 내지 10 : 1인 것일 수 있다.
- [127] 바람직하게는, 상기 몰비는, 1 : 5 내지 5 : 1인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 3 내지 3 : 1인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 2 내지 2 : 1인 것일 수 있다.
- [128]
- [129] 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계;는, 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시킨 뒤, 진공 성형 공정(VARTM)으로 폴리머 전해질을 주입하는 것일 수 있다.
- [130] 일 실시형태에 따르면, 상기 진공 성형 공정은, 내부가 진공 상태인 챔버를 사용하여 수행하는 것이고, 상기 챔버의 외부 압력은 100 KPa 내지 150 KPa인 것일 수 있다.
- [131] 상기 챔버는, 전해질 유입구 및 전해질 배출구를 포함할 수 있다.
- [132] 상기 챔버 내부는, 상기 유입구를 차단한 상태에서 상기 배출구에 진공 펌프를 연결하여 진공 상태를 형성시킬 수 있다.
- [133] 구체적으로, 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을

위치시킨 슈퍼 커패시터 예비 구조체를 상기 챔버 내부에 두고, 상기 챔버 내부를 진공 분위기로 형성시킨 후, 챔버의 유입구를 통해 폴리머 전해질이 주입되도록 한다.

[134] 상기 폴리머 전해질은, 슈퍼 커패시터 예비 구조체의 내부 측, 전극들과 분리막 사이에 주입되고, 슈퍼 커패시터 예비 구조체의 외부 표면에 분산되어 최종적으로 슈퍼 커패시터가 형성된다.

[135] 이 때, 상기 챔버의 외부 압력을 100 KPa 내지 150 KPa로 유지시킴으로써, 폴리머 전해질이 슈퍼 커패시터의 표면에 효율적으로 분산되도록 할 수 있다.

[136]

[137] 일 실시형태에 따르면, 상기 폴리머 전해질을 주입한 뒤, 40 °C 내지 80 °C의 온도 범위에서, 24 시간 내지 72 시간 동안 가열하는 것일 수 있다.

[138] 상기 가열 시, 경화제를 첨가할 수 있고, 가열을 통해 상기 폴리머 전해질은 고체 폴리머 전해질로 변환된다.

[139]

[140] 본 발명의 또 다른 측면은, 본 발명의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치 또는 본 발명의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법에 의해 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를 포함하는, 에너지 하베스팅 및 저장 시스템을 제공한다.

[141]

[142] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[143] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[144]

[145] <실시예> 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조

[146] 1. P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 제조

[147] 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 상의 나노 와이어의 합성은 2 단계 열수 공정을 사용하여 수행되었다.

[148]

[149] 첫 번째 단계로, 620 mL의 탈이온수 (DIW)에서 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 용액 및 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 용액을 제조하였다. 연속 교반 15 분 후, 우레아(urea) 및 PCl_5 을 각각 5 mmol씩 용액에 첨가하고 두 화학 물질이 완전히 용해될 때까지 계속 교반하였다.

[150] $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 중간체는, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 유도된 Cu^{2+} , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에서 Mn^{2+} , 우레아에서 CO_3^{2-} 및 OH^- , PCl_5 에서 P^+ 를 반응시킴으로써 제조되었다.

[151] 30 분 후, WCF 샘플을 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 용액에 침지시킨 다음 테프론-코팅 오토클레이브 (autoclave)로 옮겼다. 오토클레이브를 110 °C에서 8 시간 동안 오븐 내에서 유지시켰다. 8 시간 후, WCF 샘플을 제거하고 DIW로

세척하고 실온에서 건조시켰다.

- [152] 이어서, 400 mg의 Na_2SeO_3 및 20 mL의 히드라진 수화물 용액을 620 mL의 에탄올에 용해시켰다. $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 처리된 WCF 샘플을 이 용액에 담그고 130 °C로 유지된 다른 열수 챔버로 옮겼다. 8 시간 후, 샘플을 오토클레이브에서 수거하여 세척하고 건조시켜, P도핑 된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 성장된 WCF를 얻었다. 이 단계에서, 셀레나이트 용액은 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{P}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 중간체와 반응하여 Cu-Mn 셀레나이드로 변형되었다.
- [153] 공정을 두 번 반복하여, 표면에 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노 와이어가 형성된 WCF를 얻었다.
- [154] 2. 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조
- [155] 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치는 VARTM 공정을 사용하여 두 단계로 제조되었다.
- [156] 제조된 표면에 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노 와이어가 형성된 WCF를 준비한 뒤, 두개의 WCF 사이에 유리섬유를 위치시켜 슈퍼 커패시터 예비 구조체를 제조하고, 진공을 적용하기 전에 슈퍼 커패시터 예비 구조체를 챔버 내부에 두었다. 챔버에는 전해질 유입구 및 배출구가 제공되었다.
- [157] 챔버의 유입구를 차단하고 배출구를 진공 펌프에 연결하여 챔버 내부에서 진공을 생성하였다. 챔버 압력이 약 120 KPa에서 1 시간 동안 안정하게 유지되면 전해질 주입 공정을 시작하였다.
- [158] EMIMBF₄ 이온성 액체 및 LiTf 염을 폴리에스테르 수지와 혼합하여 폴리머 기반 전해질을 제조하였다. 구체적으로, 원하는 양의 LiTf 염을 이온성 액체에 용해시킨 후 폴리에스테르 수지와 배합하고, 혼합물을 15 분 동안 격렬하게 교반 하였다. 필요한 양의 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKP) 경화제를 천천히 첨가하고 혼합물을 부드럽게 교반 하여 기포 형성을 피하였다. 2 - 4 분 정도 혼합한 후, 전해질을 입구를 통해 챔버로 주입하였다. 챔버 내부의 고압은 전해질을 슈퍼 커패시터 예비 구조체 위에 효율적으로 분산시켰다. 충분한 폴리머 기반 전해질이 첨가된 후, 입구는 닫히고 챔버는 약 48 시간 동안 60 °C에서 가열되었다.
- [159] 이어서, PDMS 중합체로 코팅된 하나의 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 WCF 시트가 마찰전기 전극을 형성하였다.
- [160] 이 층은 양으로 대전된 전극이고, 폴리에스테르수지계 전해질을 함유하는 표면은 음극을 형성하였다. 2 개의 유전체 층이 서로 접촉할 때, 마찰전기 AC가 생성되었고, 정류기에 의해 DC로 변환되어 슈퍼 커패시터에 저장되었다.
- [161]
- [162] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조 과정을 간략히 도시한 도면이다.
- [163] 도 1을 참조하면, 우븐 카본 파이버는 2단계의 수열 처리를 통해 표면에 나노와이어가 형성되고, 표면에 나노와이어가 형성된 우븐 카본 파이버를 각각

사용하여 슈퍼 커패시터와 마찰전기 전극이 제조되는 것을 알 수 있다.

- [164] 구체적으로, 표면에 나노와이어가 형성된 우븐 카본 파이버를 전극 소재로 사용하여 VARTM 공정을 통해 슈퍼 커패시터가 제조하고, 또 다른 표면에 나노와이어가 형성된 우븐 카본 파이버를 사용하여 마찰전기 전극을 제조한 뒤, 슈퍼 커패시터와 마찰전기 전극을 결합하여 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치가 제조된다.

[165]

- [166] <실험예 1> P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 결정학적 분석 및 화학적 분석

- [167] P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 결정 구조를 분석하기 위해 XRD(X-ray diffraction) 분석 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하고, 화학적 구성을 분석하기 위해 SEM(Scanning electron microscopic) 분석 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 실시하였다.

- [168] 결정학적 분석은 wide-angle X-ray diffractometer (Bruker, USA)를 사용하여 수행되었고, 40 kV 및 5 degrees per minute에서 단색 $\text{CuK}\alpha$ 방사선을 사용하여 인가된 20 mA의 전류를 사용하였다. 원소 분석은 XPS (K-alpha; ThermoFisher, UK)에 의해 수행되었다.

- [169] 형태학적 분석에는 SEM (Nanonova 230; FEI, USA)이 사용되었고, SEM에 연결된 EDX 분석기를 사용하여 나노와이어의 원소 조성을 측정하였다.

[170]

- [171] 도 2a는, 상이한 Cu : Mn 비에서 CuSe, MnSe 및 P도핑된 Cu-Mn 셀레 나이드 나노와이어의 hexagonal and hexagonal wurtzite crystallographic X-ray diffraction (XRD) 패턴을 나타낸다.

- [172] 도 2a를 참조하면, P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어는 P도핑된 CuSe 및 MnSe와 유사한 회절도를 갖는 것을 확인할 수 있고, 기본 WCF는 (002) 결정 평면에 상응하는 25.6° 에서 크고 넓은 회절 피크를 나타냈으며, 모든 스펙트럼에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 결정된 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드의 실험식은 $\text{P}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Se}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ 및 0.75)임을 알 수 있다.

- [173] 도 2b 내지 도 2f는, P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어의 XPS 분석 결과이다.

- [174] 도 2b를 참조하면, Cu, Mn, O, C, P 및 Se에 대한 특징적인 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, O에 상응하는 피크는 대기 산소에 기인하므로 나노 와이어는 Cu, Mn, Se 및 P의 네 가지 기본 주요 요소로 구성됨을 확인할 수 있다.

- [175] 도 2c 내지 도 2f를 참조하면, 분석된 Cu (2p), Mn (2p), Se (3d) 및 P (2p) 피크를 통해, Cu-Mn 셀레나이드에서 Cu 및 Mn은 Cu^{2+} 및 Mn^{2+} 로 존재하고, 나노 와이어에서 인과 금속 셀레니드 결합이 존재하며, 실험식이 $\text{P}(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Se}_2$ 임을 확인할 수 있다.

[176]

[177] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 SEM 이미지 및 EDX 분석 결과이다.

[178] 도 3a 내지 도 3c는, P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 SEM 이미지로, 성장된 분지형의 나노와이어가 관찰됨을 확인할 수 있다. 분지점으로부터 나노와이어의 길이는 100 내지 300 nm의 범위였고, 직경은 10 내지 40 nm의 범위였다.

[179] 도 3d는, P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어가 형성된 WCF의 EDX 분석 결과로, 이를 통해 결정된 원소 중량 및 원소 백분율은 XPS 데이터와 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[180] 결과적으로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 분지형 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어는 활성 부위의 수가 증가되어 장치의 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[181]

[182] <실험예 2> 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 전기 화학적 성능 측정

[183] 베어 WCF 및 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 비정전 용량은 CV (cyclic voltammetry)를 통해 결정되었다. 비정전 용량 (C)은 one-volt potential window(-0.5 ~ 0.5V)에서 NuVant 시스템 (Crown Point, USA)을 사용하여 순환 전압 전류법에 의해 결정되었다.

[184] 이 실험은 1, 5, 10, 20, 30, 70 및 100 mV/s의 스캐닝 속도로 3M KCl 용액을 사용하는 2-전극 시스템에서 수행되었고, 비정전 용량 (C)은 하기 수학식 1를 사용하여 계산되었다.

[185] [수학식 1]

$$\text{Specific capacitance, } C = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I_v dV$$

[186] 여기서, m은 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 WCF 전극의 활성 질량 (g), v는 스캔 속도 (Mv/s), (V_c - V_a)는 적용된 potential window (V) 및 I_v는 전압 전류 (A)이다.

[187] 충방전 실험은 1A/g의 방전전류에서 동일한 기기를 사용하여 수행하였고, 슈퍼 커패시터 장치의 에너지 밀도 (E) 및 전력 밀도 (P)는 하기 수학식 2 및 수학식 3을 사용하여 계산되었다.

[188]

[수학식 2]

$$\text{Energy density, } E = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2$$

[수학식 3]

$$\text{Power density, } P = \frac{E}{\Delta t}$$

[189] 여기서, ΔV 는 실험의 적용된 potential window이고, Δt 는 장치의 방전 시간이다.

[190]

[191] 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터의 전기화학적 분석 결과이다.

[192] 도 4a는, 스캔 속도 10 mV/s에서 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어/WCF 기반 슈퍼 커패시터의 순환 전압 전류도이다.

[193] 도 4a를 참조하면, 폴리에스테르 코팅을 갖는 베어 WCF 기반 슈퍼 커패시터의 비정전 용량은 0.173 F/g이고, MnSe 함유 WCF 기반 슈퍼 커패시터의 경우에 18.92 F/g로 증가했는데, 이를 통해 WCF의 표면적 증가 및 폴리머 전해질에 혼입된 이온성 액체와 리튬염에 의해 전기화학적 성능이 향상됨을 알 수 있다. 또한, CuSe 나노 와이어 기반 슈퍼 커패시터는 낮은 밴드 갭으로 인해 MnSe 슈퍼 커패시터와 비교하여 더 높은 비정전 용량 (24.56 F/g)을 가짐을 확인하였다.

[194] 도 4b는, 스캔 속도 1, 5, 20, 30, 70 및 100 mV/s에서의 순환 전압 전류도이다.

[195] 도 4b를 참조하면, CV 곡선의 적분 면적은 스캔 속도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 슈퍼 커패시터의 비정전 용량은 스캐닝 속도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

[196]

[197] 도 4c는, 방전 전류 1A/g에서 충전-방전 (CD) 사이클이다.

[198] 도 4c를 참조하면, 모든 샘플에 대해 안정적인 충방전 사이클이 관찰되며, $P(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Se}_2$ 나노와이어 기반 슈퍼 커패시터가 가장 높은 전력 밀도를 가짐을 확인할 수 있다.

[199] 도 4d는, 방전 전류 변동에 따른 (0.2, 0.5, 1, 2.5, 4A/g) CD 사이클이다.

[200] 도 4d를 참조하면, 전극을 통한 이온 확산 속도가 가장 높을 때 최대 전력 밀도가 달성됨을 확인할 수 있다.

[201]

[202] 도 4e는, 커패시턴스 유지 vs. 슈퍼 커패시터의 CD 사이클 수이다.

[203] 도 4e를 참조하면, 장기 연속 충전-방전 테스트 (최대 3500 사이클) 수행 시 최대 1200 사이클까지 안정적인 100 % 커패시턴스를 보였으며 테스트 종료시 커패시턴스 유지율은 94.4 %임을 확인할 수 있다.

[204]

[205] 도 4f는 전기화학 임피던스 분광법(EIS)에서 도출된 금속 비율에 따른 Nyquist plots(모든 샘플은 인으로 도핑 됨)을 나타낸 것이다.

[206] 도 4f를 참조하면, 고주파에서는 반원이 형성되고 저주파 영역에서는 선형 패턴이 분명 해졌고, 전극상의 활성 부위의 수가 증가함에 따라 전극과 전해질 사이의 계면 저항이 감소하였고, 결과적으로 반원의 직경이 감소됨을 확인할 수 있다. 특히, 바이메탈 화합물은 전극과 전해질 사이의 전하 이동 저항을 감소시키는 데 모노메탈 화합물보다 더 효과적이었으며, $P(Cu_{0.5}Mn_{0.5})Se_2$ 나노 와이어 기반 슈퍼 커패시터는 가장 작은 직경의 반원을 가짐을 확인하였다.

[207]

[208] <실험예 3> 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 기계적 성능 측정

[209] 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 기계적 성능을 확인하기 위하여 인장시험 및 충격시험을 진행하였다. 인장 시험은 10 kN 하중과 2 mm/min의 크로스헤드속도로 표준 ASTM D3039에 따라 범용시험기 (Instron 5982, USA)를 사용하여 수행하였고, 충격 시험은 표준 ASTM D5628-10에 따라 낙하 충격 시험기 (Instron 5982, USA)를 사용하여 수행하였다.

[210]

[211] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터의 기계적 성능 분석 결과이다.

[212] 도 5a는, 본 발명의 일 실시형태에 슈퍼 커패시터의 인장 응력-변형률을 나타낸 것이다.

[213] 도 5a를 참조하면, 바이메탈 셀레나이드 나노 와이어 기반의 슈퍼 커패시터는 모노메탈 셀레나이드 나노와이어 기반의 슈퍼 커패시터보다 높은 기계적 강도 및 모듈러스를 가짐을 알 수 있다. 또한, $P(Cu_{0.5}Mn_{0.5})Se_2$ 에서 가장 높은 기계적 강도 (583.11 MPa) 및 모듈러스 (37.52 GPa)를 가짐을 확인할 수 있다.

[214]

[215] 도 5b는, 내충격성 거동(흡수 충격 에너지)을 나타낸 것이다.

[216] 도 5b를 참조하면, 베어 WCF 기반의 슈퍼 커패시터는 가장 낮은 에너지 흡수 값을 나타냈고, 바이메탈 셀레나이드 나노 와이어 기반의 슈퍼 커패시터는 모노메탈 셀레나이드 나노와이어 기반의 슈퍼 커패시터보다 더 많은 에너지를 흡수하는 것을 확인할 수 있다. 또한, $P(Cu_{0.5}Mn_{0.5})Se_2$ 기반 슈퍼 커패시터에서의 흡수 충격 에너지는 베어 WCF 기반 슈퍼 커패시터에서의 충격 에너지보다 96.07 % 더 높게 나타남을 확인할 수 있다.

[217]

[218] 도 5c는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼 커패시터에 적용된 인장 응력의 함수로서 정전 용량 유지의 변화를 나타낸 것이다.

[219] 도 5c를 참조하면, 정전 용량 유지(capacitance retention)는 기계적 응력이 증가함에 따라 감소하였고, 기계적 응력이 104 MPa에 도달할 때까지 거의 100 %를 유지했으며, 약 175 MPa에서 갑자기 변하는 것을 확인할 수 있으며, 최종 박리될 때 80 %의 정전 용량 유지율을 나타냈다.

[220] 도 5d는, 본 발명의 일 실시형태에 슈퍼 커패시터의 외부 형태를 나타낸 것이다.

[221]

[222] <실험예 4> 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 마찰 전기 생성 확인

[223] 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치에서, P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어($\text{P}(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Se}_2$) 기반 슈퍼 커패시터의 외부 표면은 마찰전기 에너지 생성 실험의 양극으로 사용되었고, 폴리디메틸실록산을 스핀 코팅한 P 도핑된 Cu-Mn 셀레나이드 나노와이어($\text{P}(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Se}_2$)는 음극을 형성하였다.

[224]

[225] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 마찰전기 발전 과정의 메커니즘을 간략히 나타낸 것이다.

[226] 도 6을 참조하면, 슈퍼 커패시터의 표면과 마찰전기 전극이 접촉한 후 분리되면 전자가 평형을 유지하기 위해 움직이기 시작하면서 전기 유도가 발생하고, 트를 완전히 분리한 후 다시 두 표면에 접촉되면 전자가 반대 방향으로 흘러 전기 유도가 발생함을 알 수 있다. 이 때, 생성된 교류(AC) 전류는 정류기에 의해 직류(DC)로 변환되어 슈퍼 커패시터에 저장된다.

[227]

[228] 도 7은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합장치의 생성 전류 측정 결과이다.

[229] 도 7a 및 도 7b는, 복합 장치의 개방 회로 (OC) 전압 및 전류 밀도를 나타낸 것이다.

[230] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 베어 WCF 기반 장치는 표면 면적과 전도도가 가장 낮기 때문에 가장 낮은 OC 전압과 전류를 생성하였고, MnSe 및 CuSe 나노와이어가 성장된 WCF 기반 장치는 표면적이 향상되어 OC 전압 및 전류가 베어 WCF 기반 장치보다 높게 측정된 것을 확인할 수 있다.

[231] 또한, 모노메탈 셀레나이드 나노 와이어에 제2 금속의 혼입에 의해 표면적 및 전도성이 추가로 증가하였으며, $\text{P}(\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Se}_2$ 나노 와이어 기반 장치에서 각각 443.2 V 및 132.5 μA 의 최고 OC 전압 및 전류가 측정된 것을 확인할 수 있다.

[232]

[233] 도 7c 및 도 7d는, 복합 장치의 200회 연속 사이클에서 OC 전압 및 전류를 나타낸 것이다.

[234] 도 7c 및 도 7d를 참조하면, 200 회 연속 사이클이 완료된 후 OC 전압 또는

전류에는 변화가 없음을 확인할 수 있다.

[235]

[236] 도 7e는, 상이한 저항에서 전력 밀도를 갖는 폐쇄 회로 전압-전류 프로파일이다.

[237] 도 7e를 참조하면, 103 ~ 109 Ω 범위의 다양한 부하 저항에서 소자 성능을 평가했을 때, 출력 저항은 부하 저항이 증가함에 따라 점차 증가한 반면 전류는 점진적으로 감소함을 확인할 수 있다.

[238] 또한, 삽입된 그림은 전력 밀도가 특정 부하 저항까지 증가한 후 점차 감소함을 보여주며, 10⁷ Ω 의 부하 저항에서 7.4 W/m²의 최대 전력이 생성됨을 알 수 있다.

[239] 도 7f는, 상이한 주파수에서 구현된 장치의 OC 전압을 나타낸 것이다.

[240] 도 7f를 참조하면, 램핑 주파수가 증가함에 따라 더 높은 전압을 계속 생성하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 더 높은 주파수에서 표면의 더 빠른 연속 접촉 분리로 인해 더 높은 전하와 높은 전압이 생성됨을 이해할 수 있다.

[241]

[242] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[243] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

- [청구항 1] 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수 개의 전극을 포함하고, 폴리머 전해질이 표면에 분산된 슈퍼 커패시터; 및 우븐 카본 파이버 및 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 포함하는, 마찰전기 전극;을 포함하는,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는,
표면에 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 복수 개의 전극, 상기 마찰전기 전극 또는 이 둘에 포함되는 상기 우븐 카본 파이버는,
표면에 인(P)이 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어가 형성된 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 4] 제2항 또는 제3항에 있어서,
상기 나노와이어는, 분지형이고,
상기 구리 및 상기 망간의 몰비는 1 : 10 내지 10 : 1인 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리머 전해질은, 폴리에스테르계 전해질을 포함하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 폴리머 전해질은,
폴리에스테르 수지 및 이온성 액체를 포함하고,
상기 이온성 액체는, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염 (EMIMBF₄)를 포함하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 폴리머 전해질은,
리튬염을 포함하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 리튬염은, 리튬 헥사플루오로소프테이트(LiPF₆), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 비스(옥살로토)보레이트(LiBOB), 리튬

테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiODFB) 및 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 슈퍼 커패시터는,
상기 복수 개의 전극 사이에 위치한 절연체 분리막;을 포함하고,
상기 분리막은, 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;을 포함하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 우븐 유리 섬유(woven glass fiber), 상기 우븐 케블라 섬유(woven kevla fiber) 또는 이 둘;은,
두께가 0.2 mm 이하이고, 단위 면적당 중량이 200 g/m^2 이하인 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 슈퍼 커패시터의 표면은,
상기 마찰전기 발전기의 전극으로 작용하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 슈퍼 커패시터의 표면은, 상기 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고,
상기 마찰전기 전극은, 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용하는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

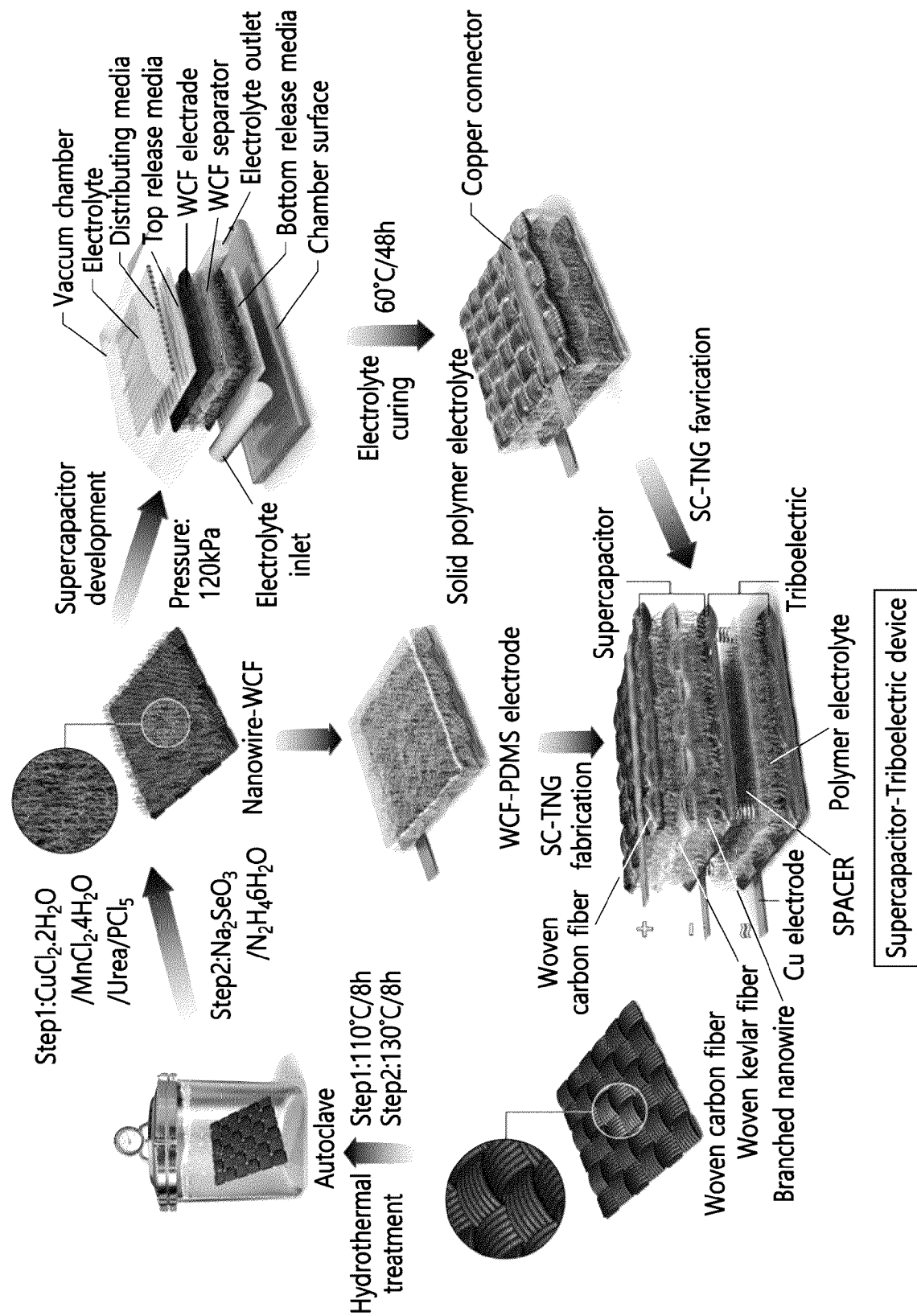
[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 슈퍼 커패시터의 복수 개의 전극 및 상기 마찰전기 전극은, 각각,
구리 와이어가 부착되어 있는 것인,
마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치.

[청구항 14] 우븐 카본 파이버 (Woven Carbon Fiber, WCF) 상에 인(P) 도핑된 구리-망간-셀레나이드 나노와이어를 성장시켜, 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계;
상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시키고,
폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계;
상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 중 하나의 표면에 폴리디메틸실론산(PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및

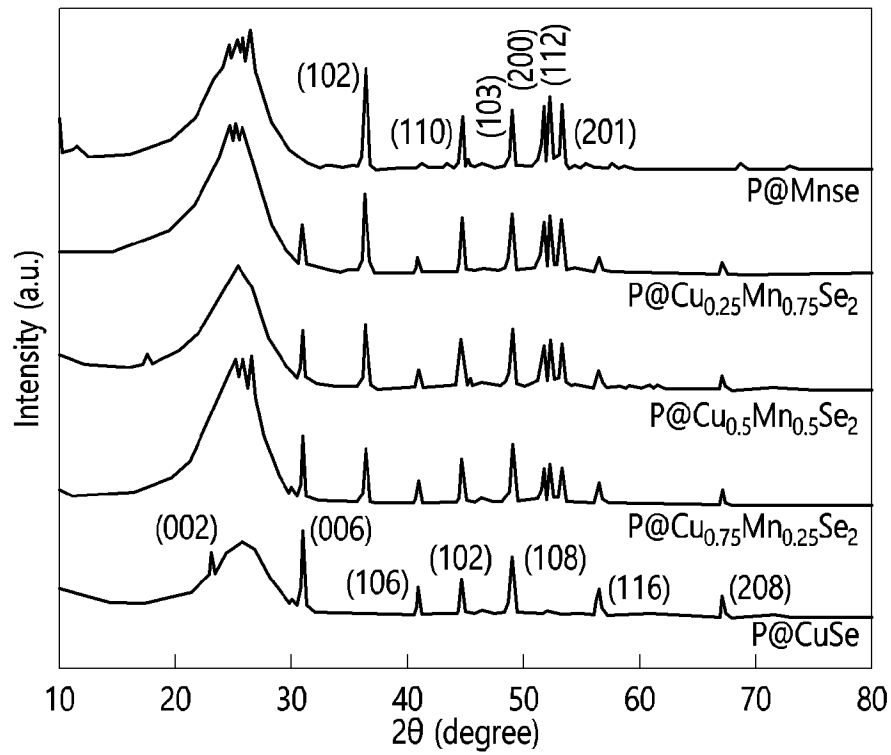
- 상기 전극들 각각에 구리 와이어를 접착시키는 단계;를 포함하는,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들을 제조하는 단계;는,
 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을
 혼합한 뒤, 오염화 인(PCl_5)을 첨가 및 교반하여 제 1 혼합 용액을
 제조하는 단계;
 상기 제 1 혼합 용액에 우븐 카본 파이버를 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서
 가열하는 제 1 열수 공정 단계;
 아셀레늄산나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액을 에탄올에
 용해하여 제 2 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
 상기 제 1 열수 공정으로 처리된 우븐 카본 파이버를 상기 제 2 혼합
 용액에 침지시킨 뒤, 열수 챔버 내에서 가열하는 제 2 열수 공정 단계;를
 포함하는,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
 상기 제 1 열수 공정 단계는, 80 °C 내지 120 °C의 온도 범위에서, 5 시간
 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것이고,
 상기 제 2 열수 공정 단계는, 100 °C 내지 150 °C의 온도 범위에서, 5 시간
 내지 10 시간 동안 열수 챔버 내에서 가열하는 것인,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
 상기 염화구리 이수화물 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 상기 염화망간 사수화물($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 몰비는,
 1 : 10 내지 10 : 1인 것인,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
 상기 슈퍼 커패시터를 제조하는 단계;는,
 상기 복수 개의 우븐 카본 파이버 전극들 사이에 분리막을 위치시킨 뒤,
 진공 성형 공정(VARTM)으로 폴리머 전해질을 주입하는 것인,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
 상기 진공 성형 공정은,
 내부가 진공 상태인 챔버를 사용하여 수행하는 것이고,
 상기 챔버의 외부 압력은 100 KPa 내지 150 KPa인 것인,
 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치의 제조방법.
- [청구항 20] 제1항의 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치 또는 제14항의
 제조방법에 의해 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼 커패시터 복합 장치를

포함하는,
에너지 하베스팅 및 저장 시스템.

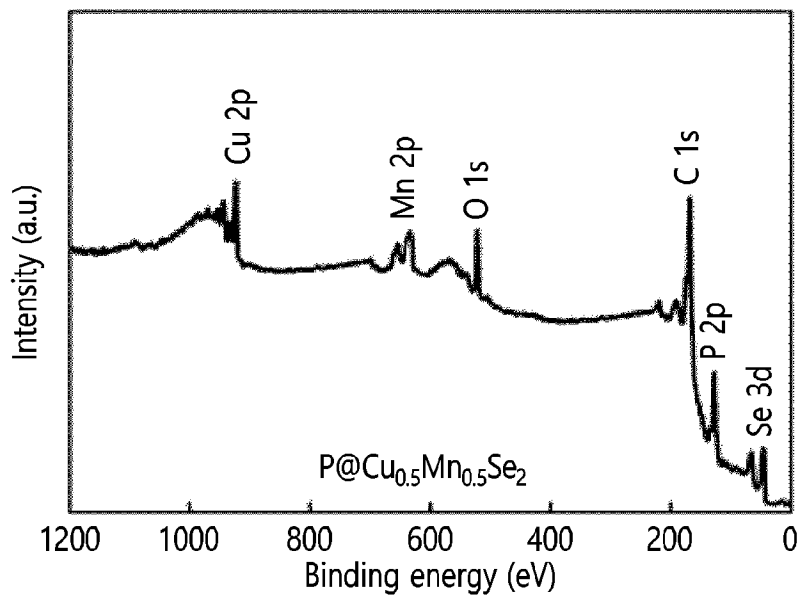
[도1]



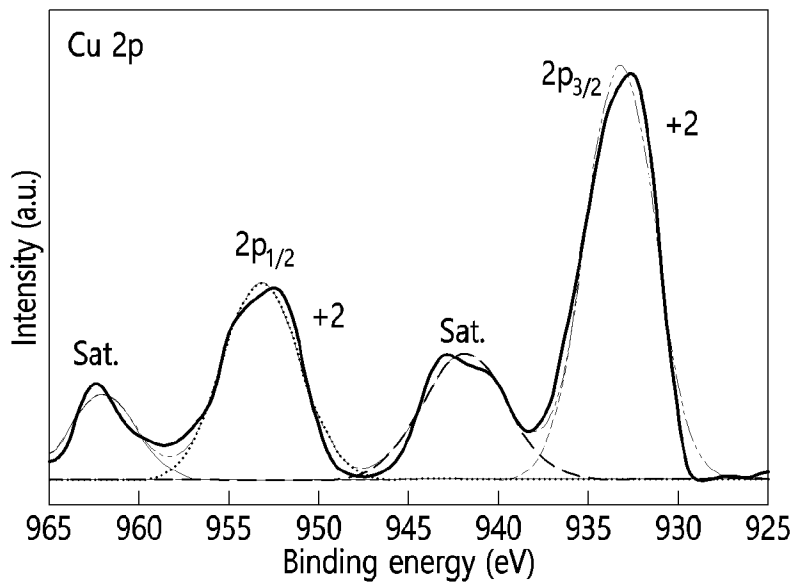
[도2a]



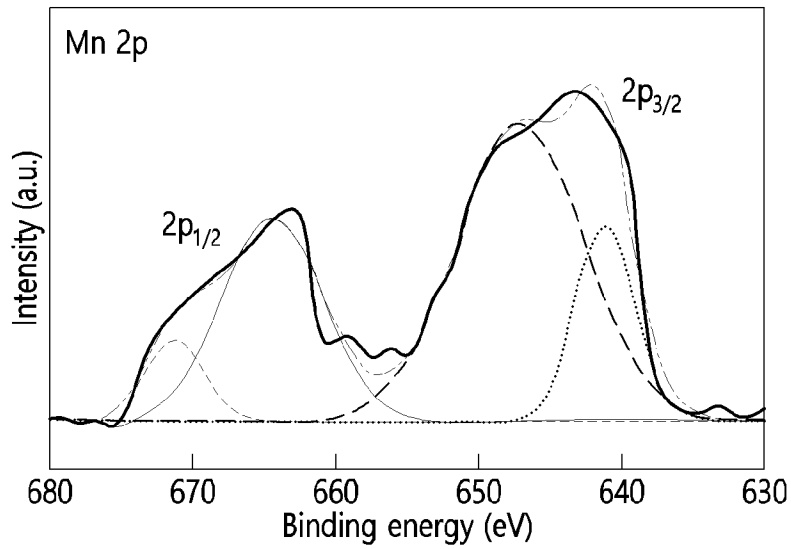
[도2b]



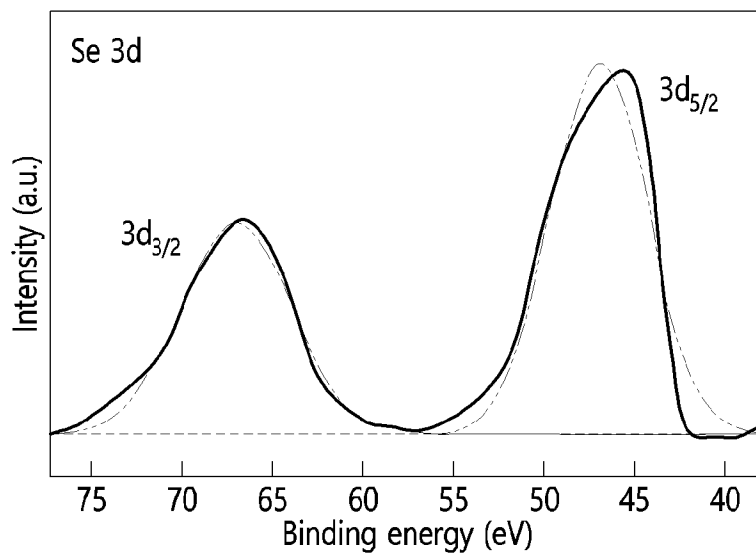
[도2c]



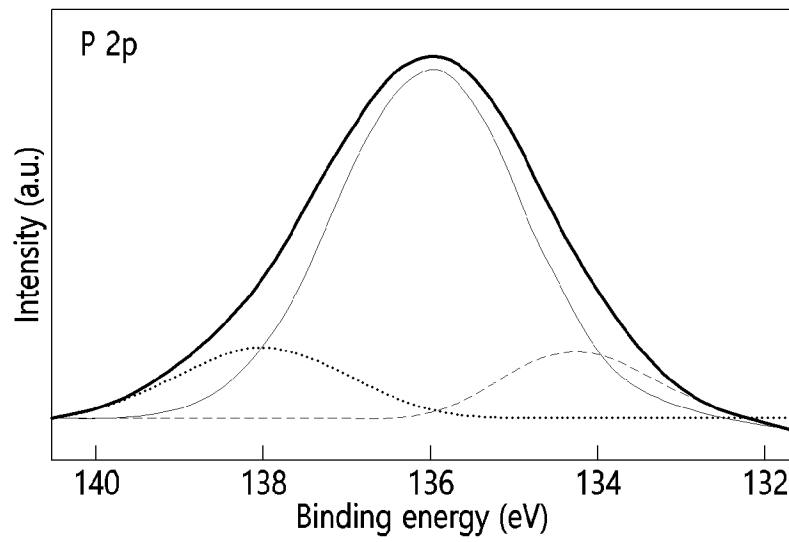
[도2d]



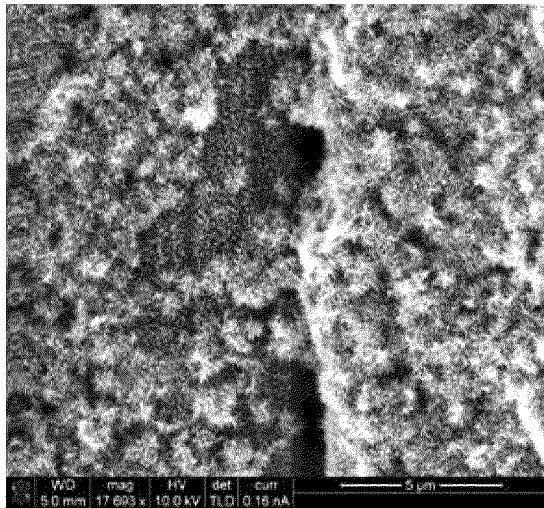
[도2e]



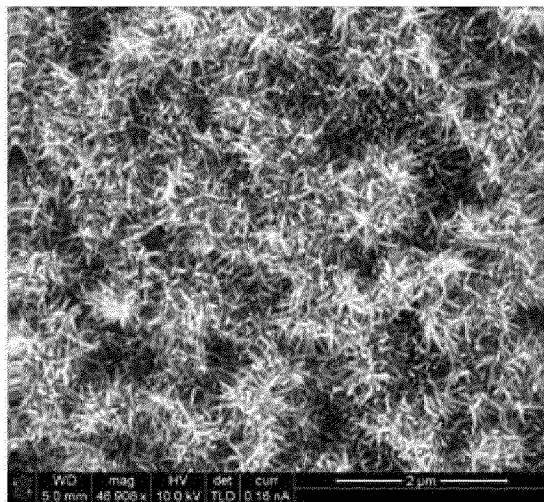
[도2f]



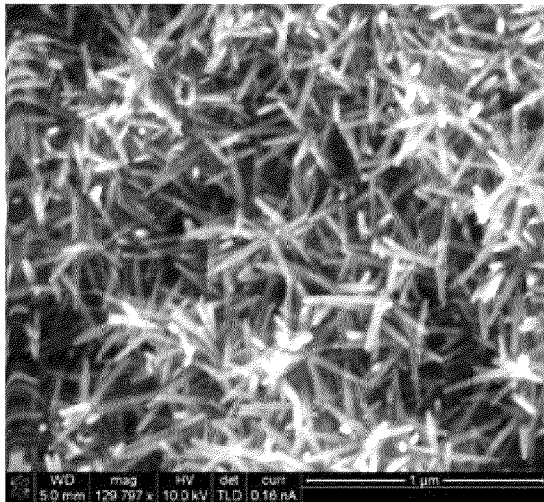
[도3a]



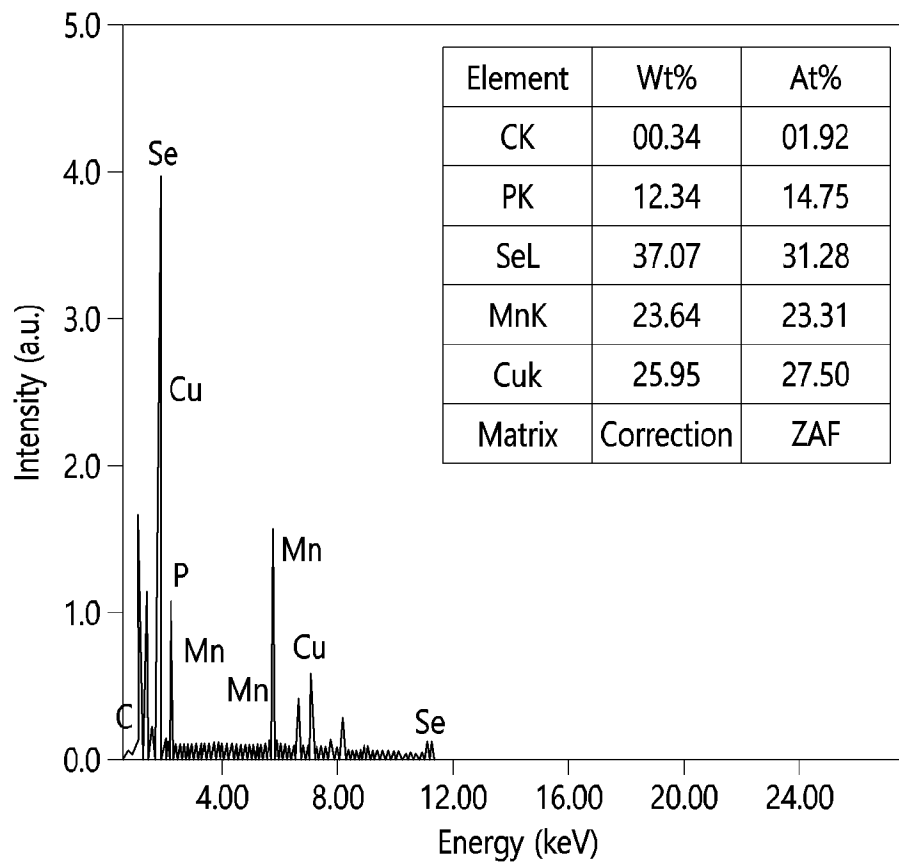
[도3b]



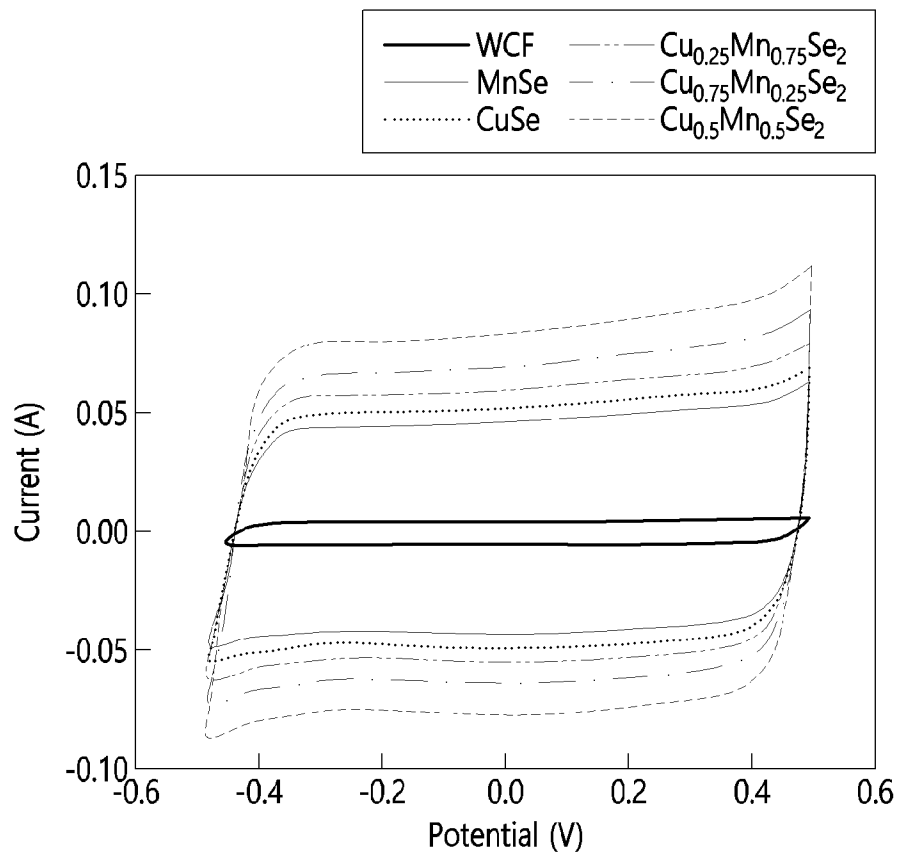
[도3c]



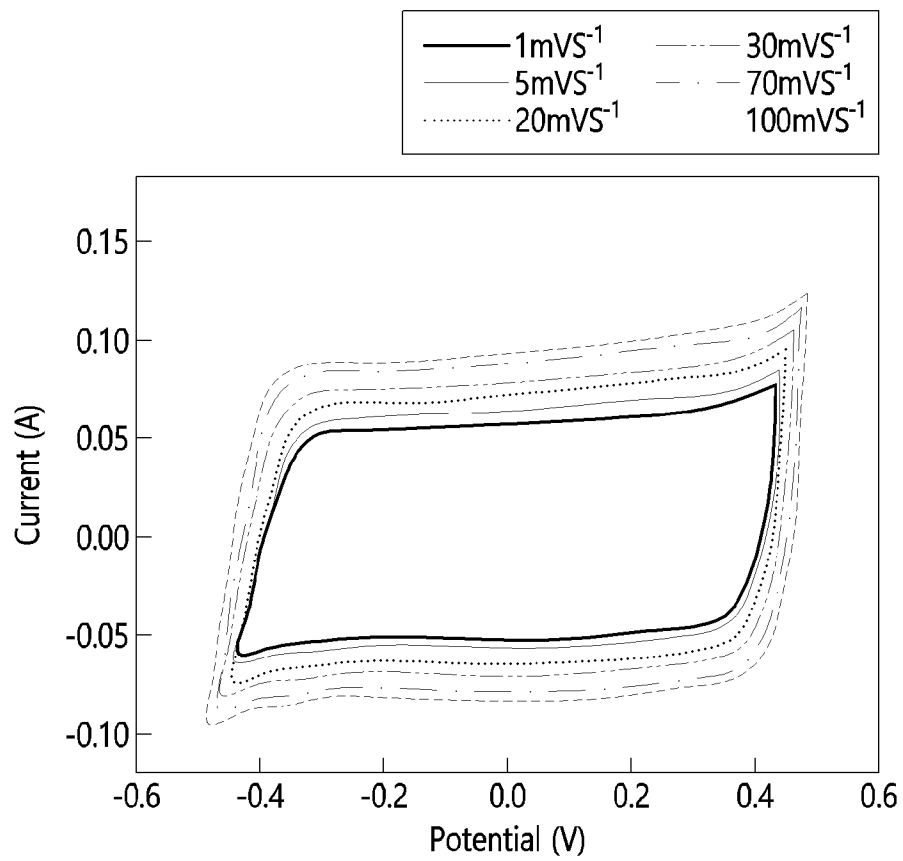
[도3d]



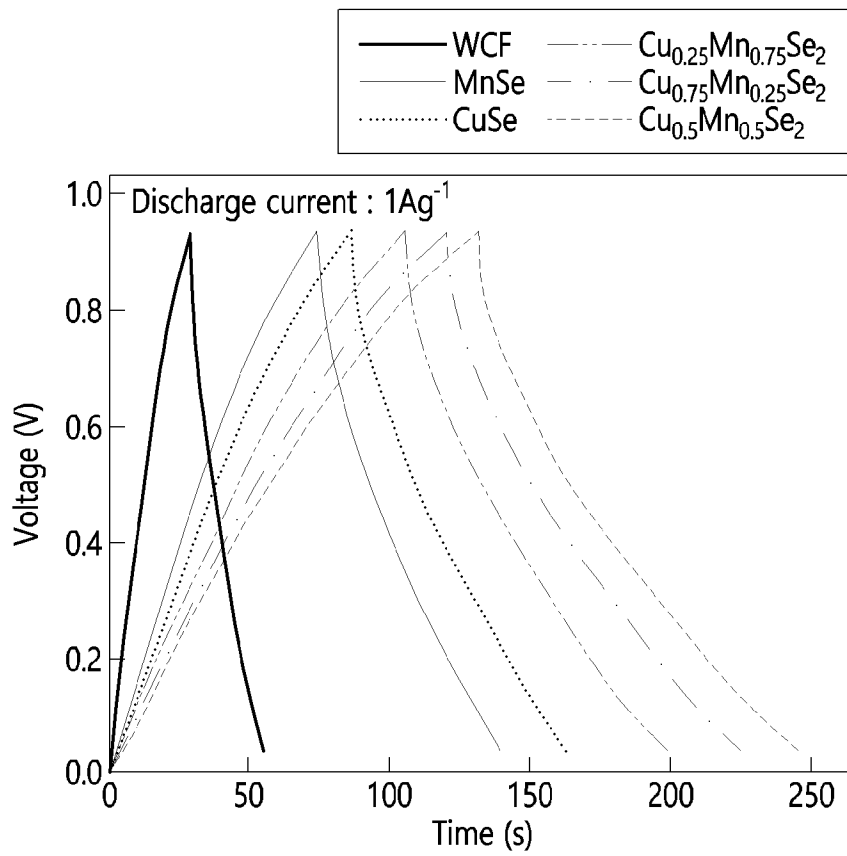
[도4a]



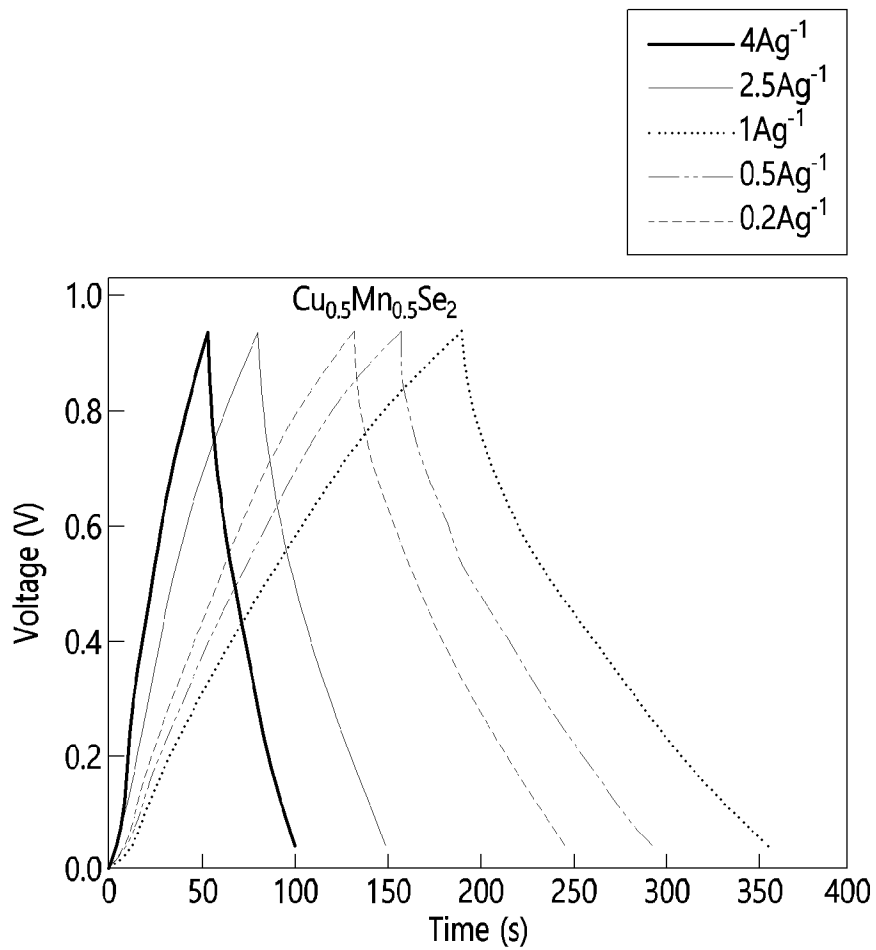
[도4b]



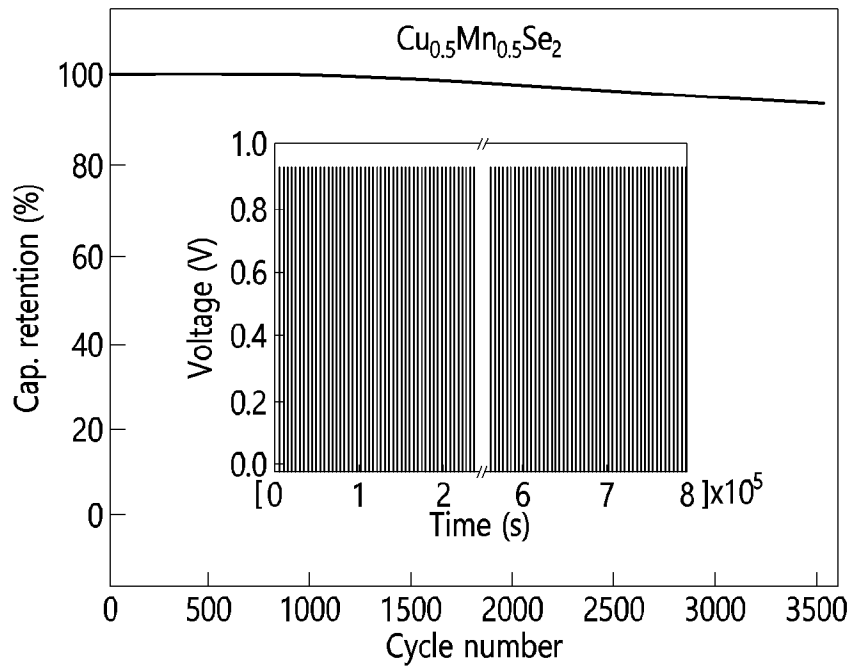
[도4c]



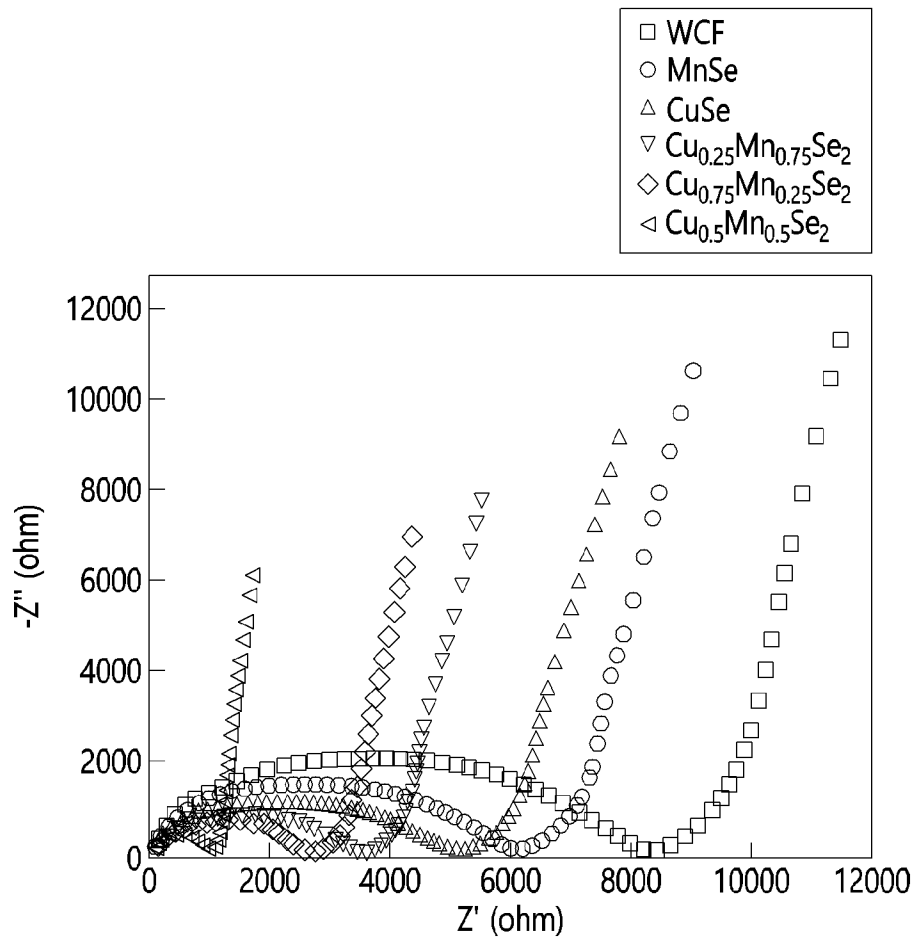
[도4d]



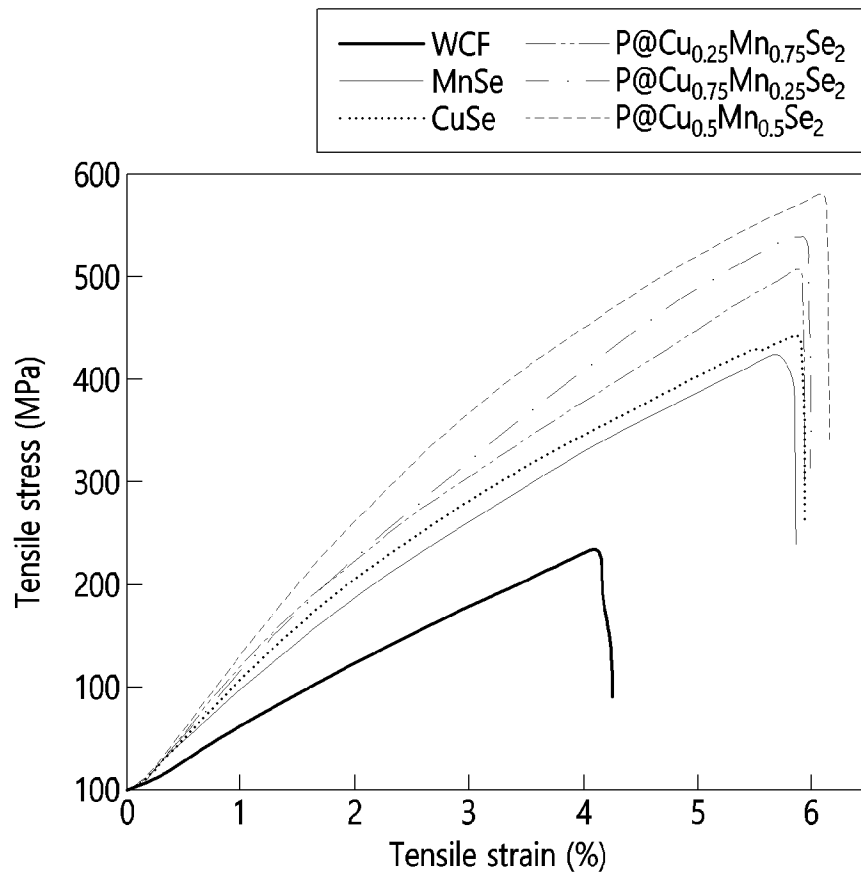
[도4e]



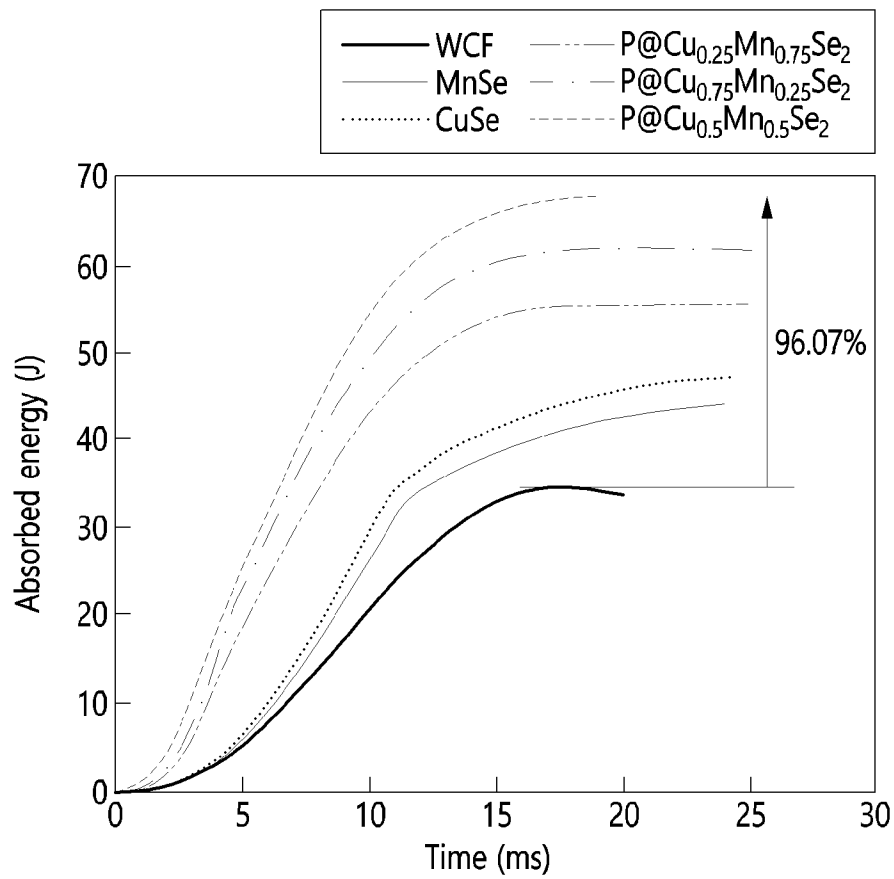
[도4f]



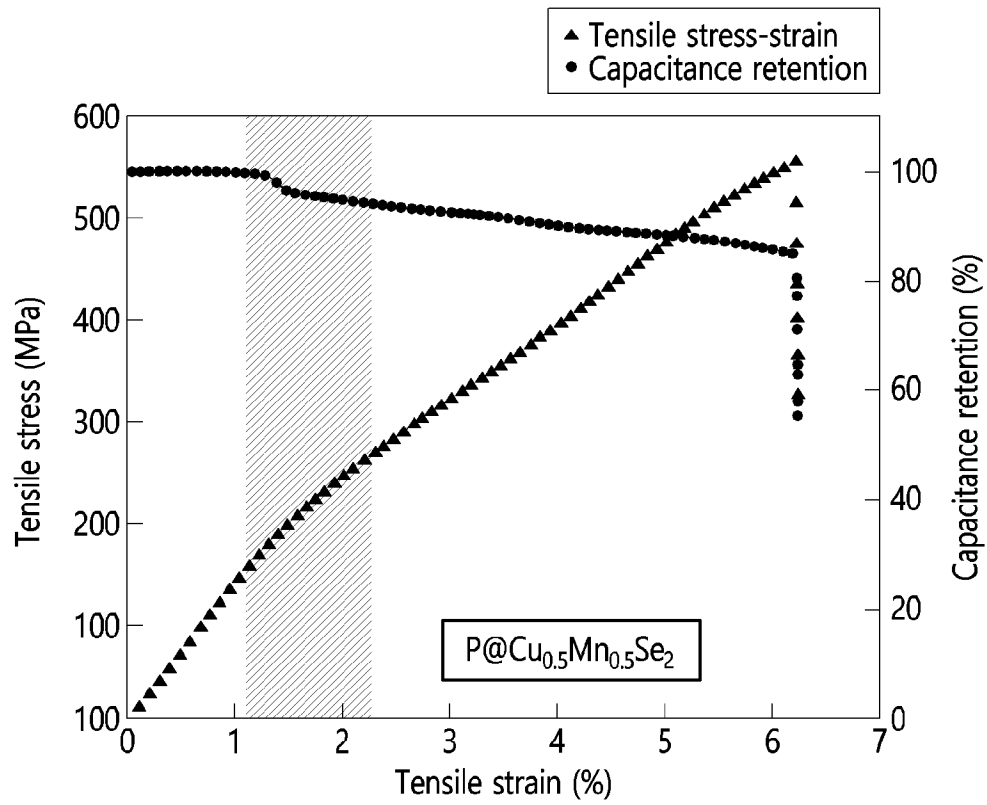
[도5a]



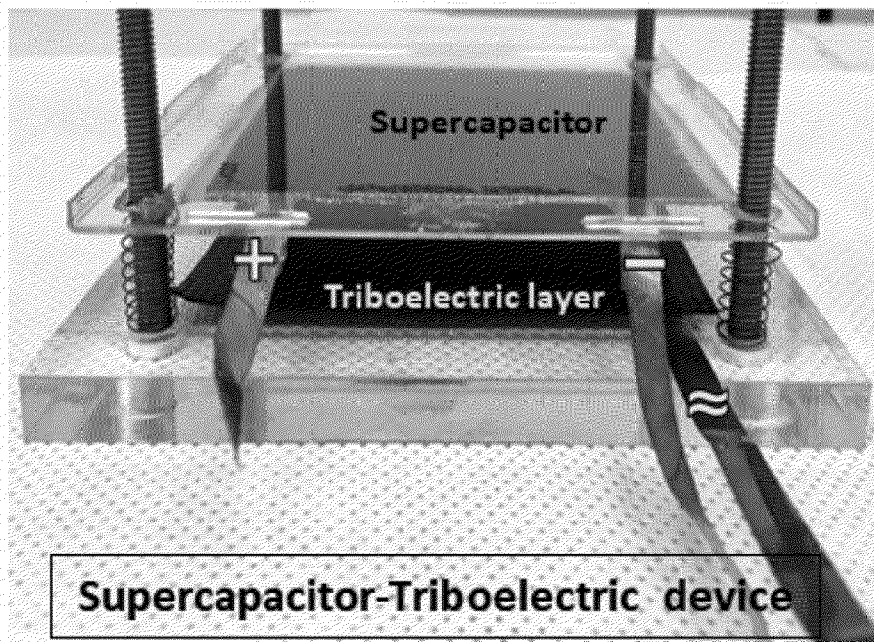
[도5b]



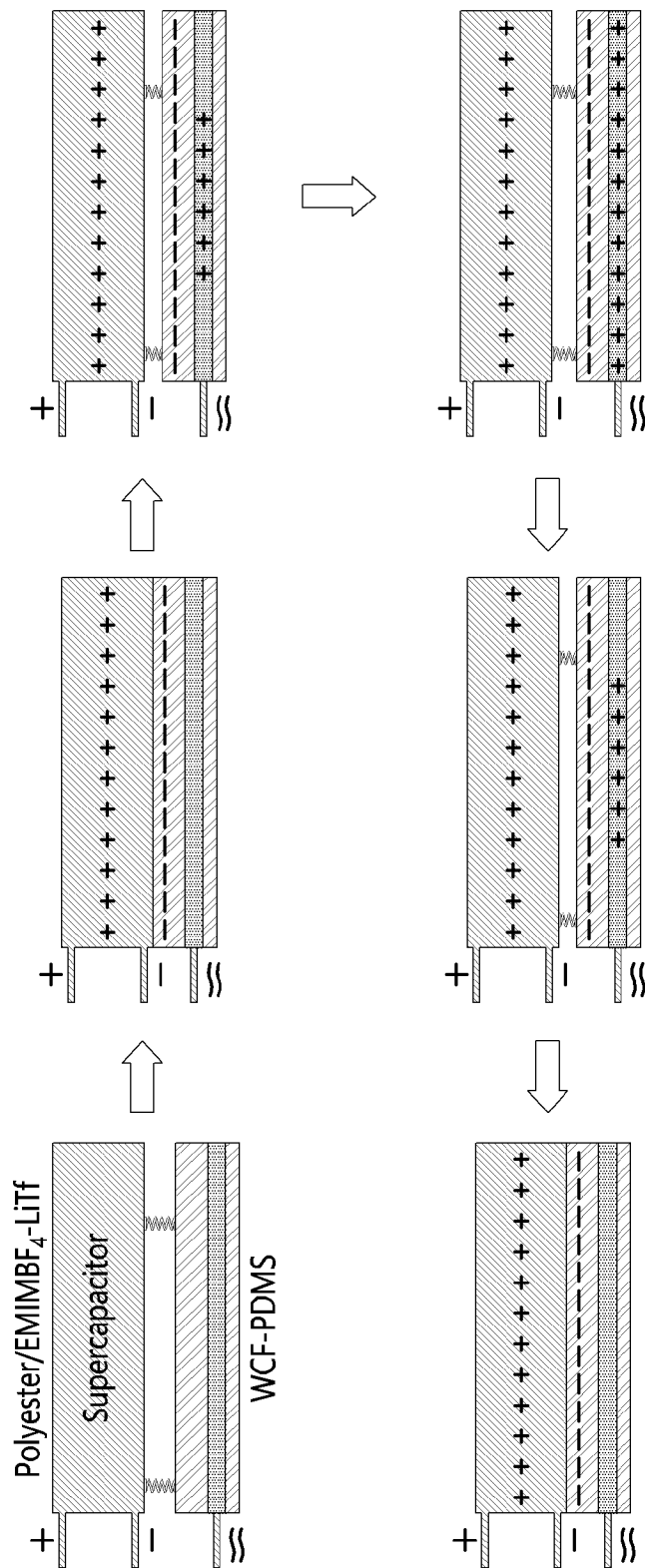
[도5c]



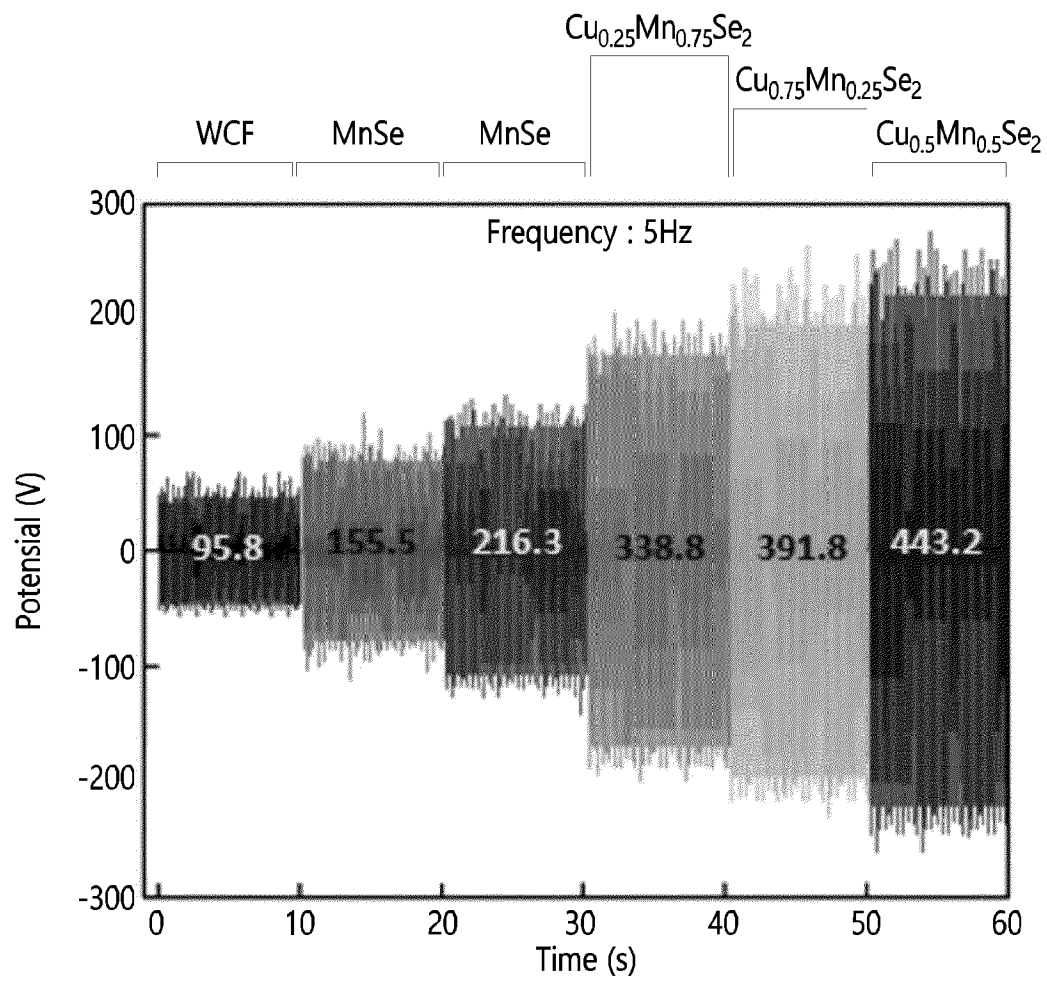
[도5d]



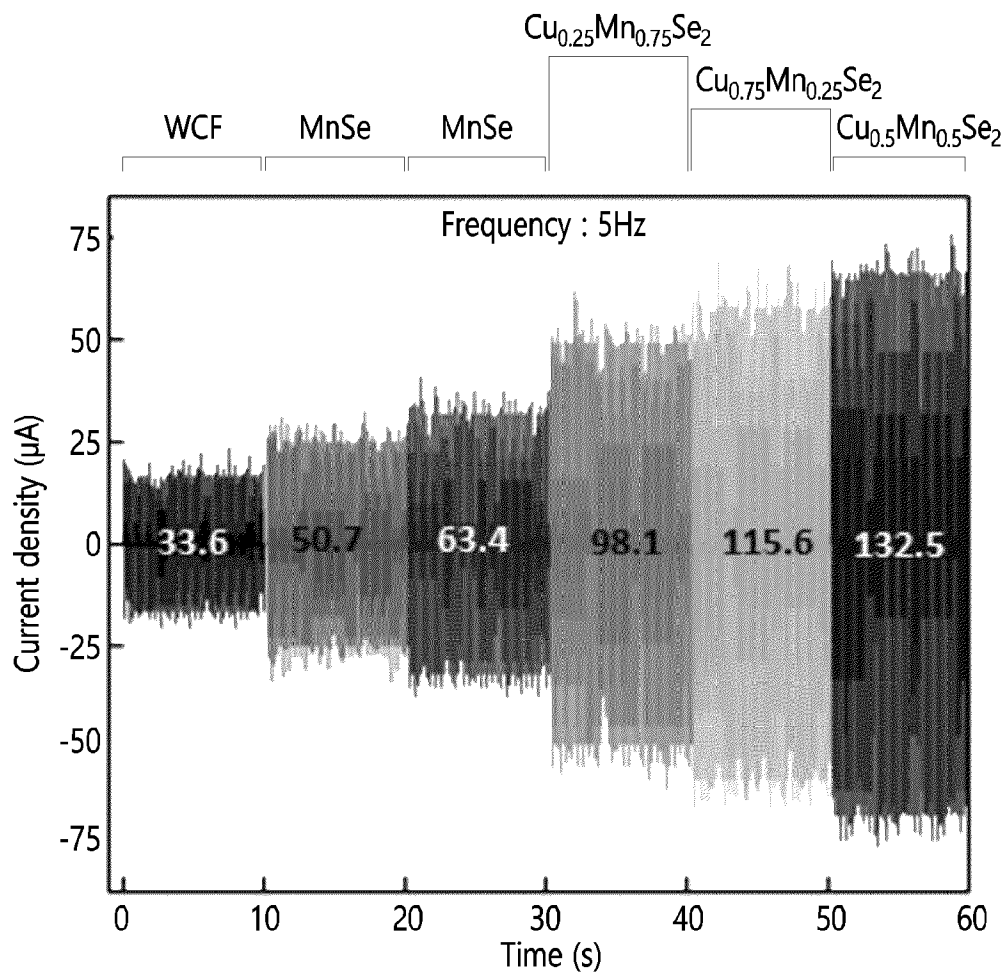
[도6]



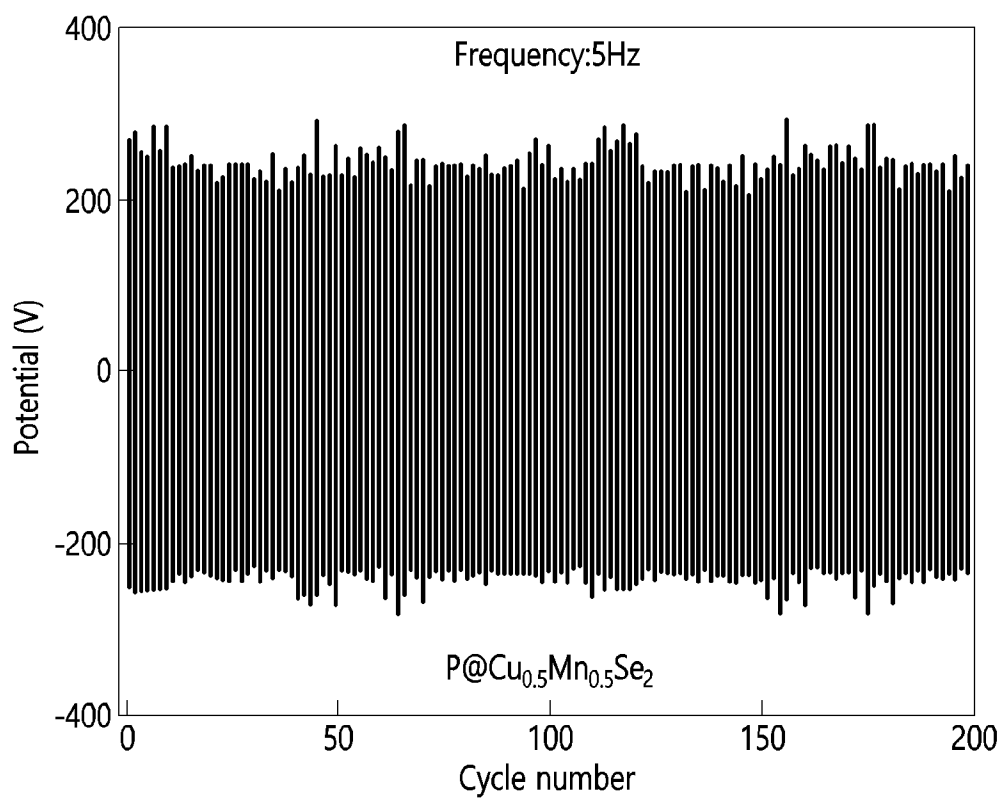
[도7a]



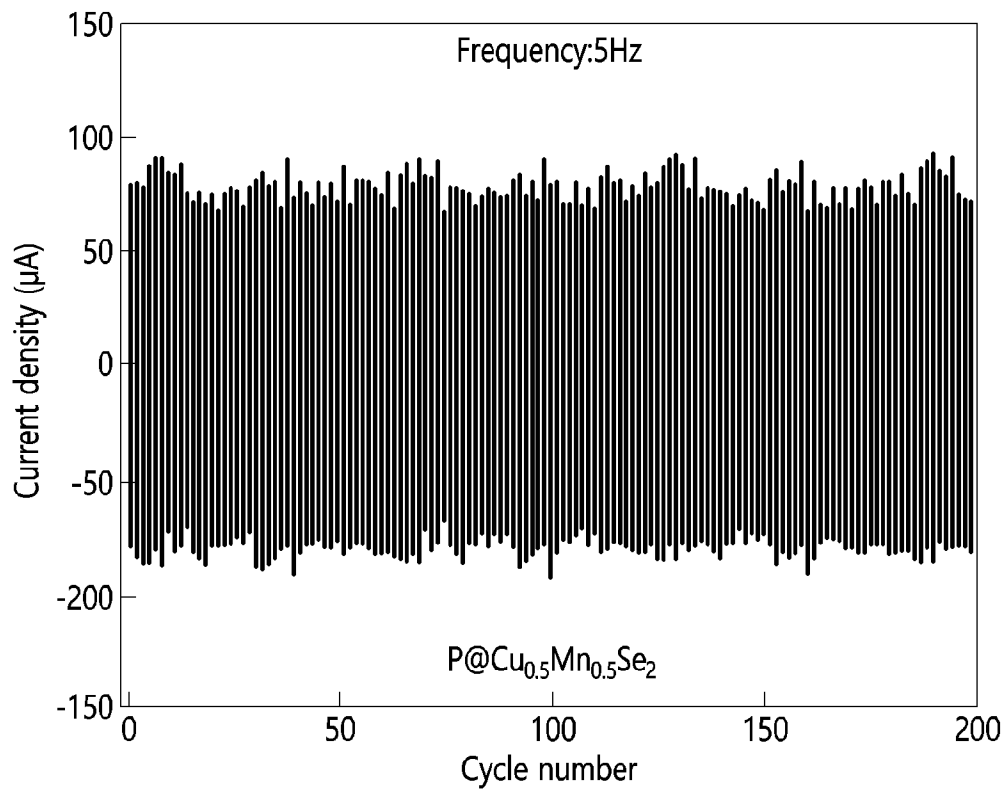
[도7b]



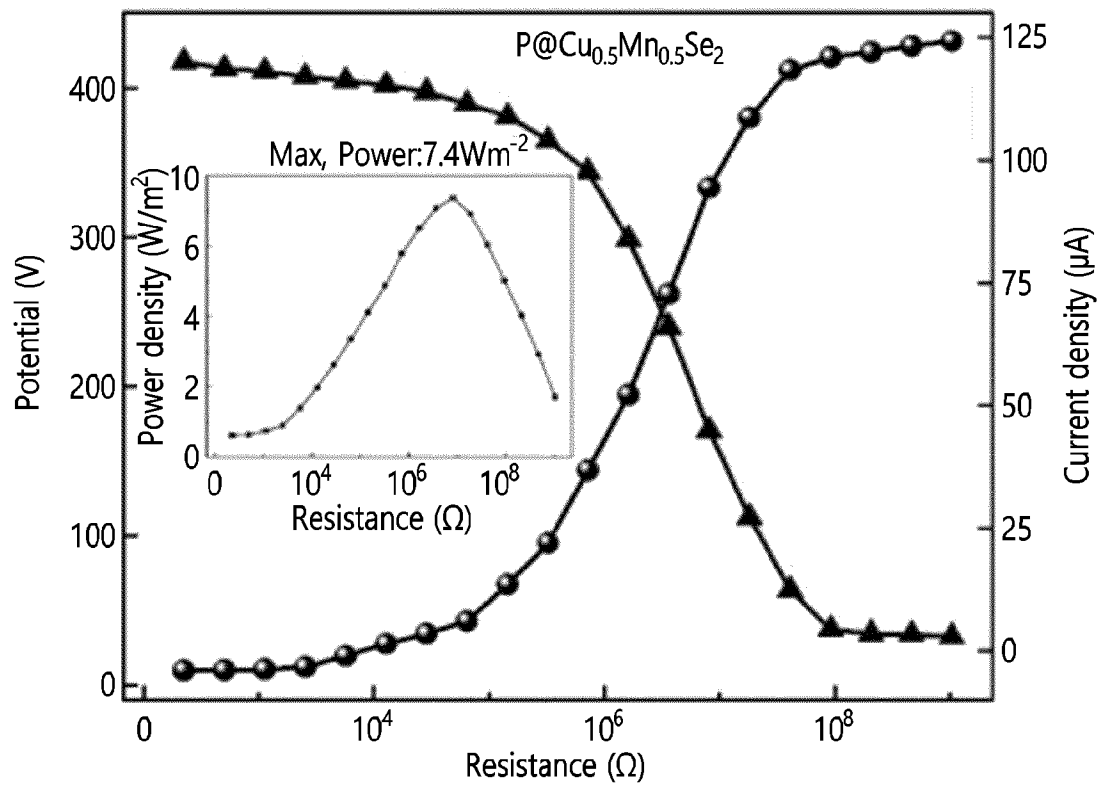
[도7c]



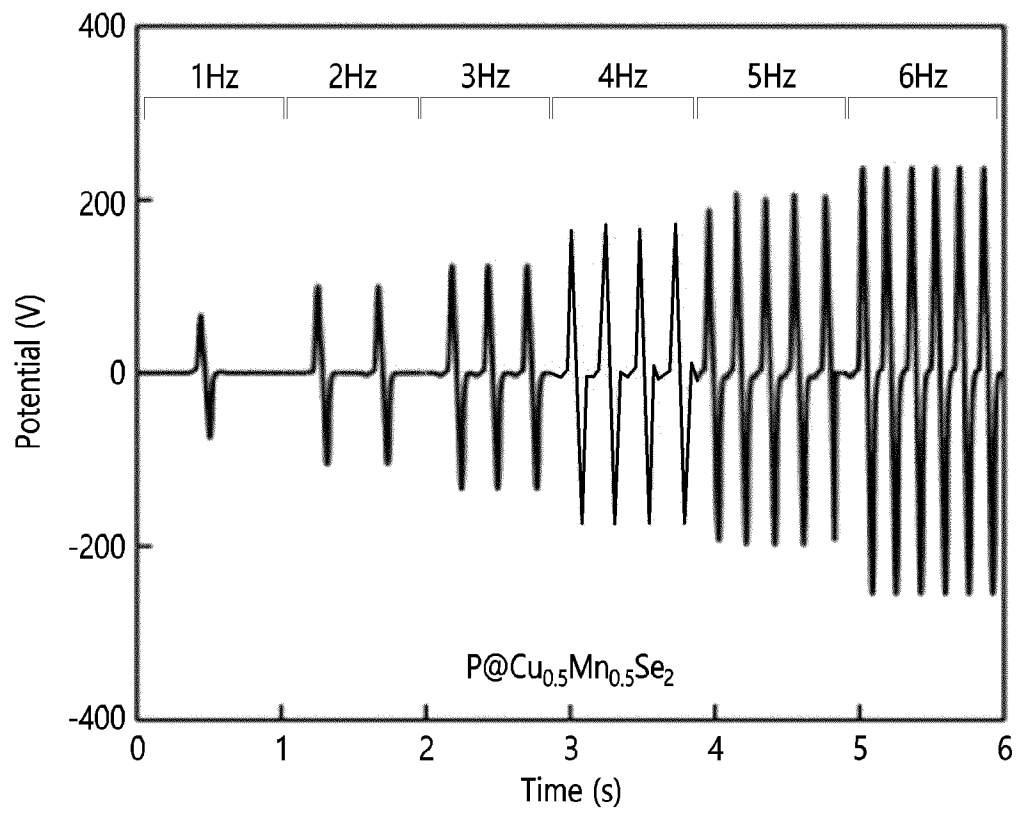
[도7d]



[도7e]



[도7f]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/016948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/24(2013.01)i; **H02N 1/04**(2006.01)i; **H01G 11/36**(2013.01)i; **H01G 11/56**(2013.01)i; **H01G 11/84**(2013.01)i;
D01F 9/12(2006.01)i; **H02J 50/00**(2016.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G 11/24(2013.01); D06M 101/32(2006.01); D06M 11/42(2006.01); H01G 11/36(2013.01); H01G 11/40(2013.01);
H01M 8/10(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 마찰전기(triboelectric), 슈퍼커패시터(super capacitor), 평직탄소섬유(woven carbon fiber, WCF, plain weave carbon fiber), 폴리디메틸실론산(PDMS), 전극(electrode)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0015521 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 15 February 2016 (2016-02-15) See paragraphs [0025]-[0026] and figure 1.	1,5-13,20
A		2-4,14-19
Y	KR 10-1807232 B1 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 08 December 2017 (2017-12-08) See paragraphs [0009]-[0012], claims 1 and 5-8 and figure 1.	1,5-13,20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2021

Date of mailing of the international search report

26 April 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/016948

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SONG, Yu. et al. integrated self-charging power unit with flexible supercapacitor and triboelectric nanogenerator. Journal of Materials Chemistry A. 4(2016) 14298-14306 (19 August 2016). [Retrieved on 15 April 2021]. Retrieved from <URL: https://www.researchgate.net/profile/Yu-Song-27/publication/306333380_Integrated_Self-Charging_Power_Unit_with_Flexible_Supercapacitor_and_Triboelectric_Nanogenerator/links/59d9c22baca272e6096ab354/Integrated-Self-Charging-Power-Unit-with-Flexible-Supercapacitor-and-Triboelectric-Nanogenerator.pdf >. See page 14303 and figure 4.	11-13
A	KR 10-1562477 B1 (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 22 October 2015 (2015-10-22) See claims 1-11 and figure 1.	1-20
A	KR 10-2019-0135198 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 06 December 2019 (2019-12-06) See claims 1-13 and figure 1.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/016948

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2016-0015521	A		15 February 2016	KR 10-1630052	B1 14 June 2016
				KR 10-1714861	B1 09 March 2017
				KR 10-2016-0105176	A 06 September 2016
				US 2016-0036351	A1 04 February 2016
				US 9887644	B2 06 February 2018
KR 10-1807232	B1		08 December 2017	None	
KR 10-1562477	B1		22 October 2015	None	
KR 10-2019-0135198	A		06 December 2019	KR 10-2157542	B1 18 September 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01G 11/24(2013.01)i; H02N 1/04(2006.01)i; H01G 11/36(2013.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01G 11/84(2013.01)i; D01F 9/12(2006.01)i; H02J 50/00(2016.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01G 11/24(2013.01); D06M 101/32(2006.01); D06M 11/42(2006.01); H01G 11/36(2013.01); H01G 11/40(2013.01); H01M 8/10(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 마찰전기(triboelectric), 슈퍼커패시터(super capacitor), 평 직탄소섬유(woven carbon fiber, WCF, plain weave carbon fiber), 폴리디메틸실론산(PDMS), 전극(electrode)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	KR 10-2016-0015521 A (서울대학교산학협력단) 2016.02.15 단락 [0025]-[0026] 및 도면 1 참조.	1,5-13,20 2-4,14-19
Y	KR 10-1807232 B1 (울산과학기술원) 2017.12.08 단락 [0009]-[0012], 청구항 1, 5-8 및 도면 1 참조.	1,5-13,20
Y	Yu. Song et al., 'integrated self-charging power unit with flexible supercapacitor and triboelectric nanogenerator', Journal of Materials Chemistry A, 4(2016) 14298-14306 (2016.08.19.), [검색일: 2021.04.15.], 출처<URL: https://www.researchgate.net/profile/Yu-Song-27/publication/306333380_Integrated_Self-Charging_Power_Unit_with_Flexible_Supercapacitor_and_Triboelectric_Nanogenerator/links/59d9c22baca272e6096ab354/Integrated-Self-Charging-Power-Unit-with-Flexible-Supercapacitor-and-Triboelectric-Nanogenerator.pdf > 페이지 14303 및 도면 4 참조.	11-13
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년04월26일(26.04.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년04월26일(26.04.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1562477 B1 (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2015.10.22 청구항 1-11 및 도면 1 참조.	1-20
A	KR 10-2019-0135198 A (울산과학기술원) 2019.12.06 청구항 1-13 및 도면 1 참조.	1-20

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2020/016948

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0015521 A	2016/02/15	KR 10-1630052 B1	2016/06/14
		KR 10-1714861 B1	2017/03/09
		KR 10-2016-0105176 A	2016/09/06
		US 2016-0036351 A1	2016/02/04
		US 9887644 B2	2018/02/06
KR 10-1807232 B1	2017/12/08	없음	
KR 10-1562477 B1	2015/10/22	없음	
KR 10-2019-0135198 A	2019/12/06	KR 10-2157542 B1	2020/09/18