



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0043931
(43) 공개일자 2024년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/48 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)

H01G 11/48 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2022-0123000

(22) 출원일자 2022년09월28일

심사청구일자 2022년09월28일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안건형

경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호(충무공동, 혁신도시충흥에스-클래스센트럴시티4단지)

이재연

경상남도 진주시 진주대로942번길 19-6, 201호(칠암동)

(74) 대리인

특허법인 무한

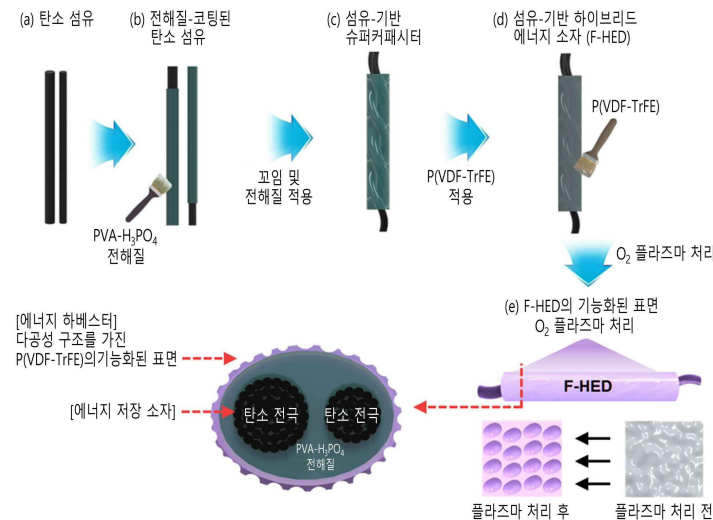
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **섬유-기반 하이브리드 에너지 소자 및 그의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는 에너지 하베스터;를 포함하고, 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터는 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 포함하고, 상기 에너지 하베스터는 강유전성 고분자를 포함하는 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161514
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및
상기 코어를 둘러싸는 에너지 하베스터;
를 포함하고,
상기 섬유-기반 슈퍼커패시터는 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 포함하고,
상기 에너지 하베스터는 강유전성 고분자를 포함하는 것인,
섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것인,
섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 겔 전해질은,
폴리비닐알코올(PVA); 및 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 화합물;을 포함하는 것인,
섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제1 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것이고,
상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제2 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것이고,
상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은, 각각, 2 μm 내지 50 μm 인 것인,
섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 강유전성 고분자는,

P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE-CFE), P(VDF-TrFE-CTFE), P(VDF-TFE), P(VDF-HFA) 및 P(VDF-TFE-HFP)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 강유전성 고분자로부터 생성된 전위 및 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유와 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 사이의 유도 전위차에 의해 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터가 자체 충전되는 것인,

섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리에 의해 기능화된 표면을 가지는 것인,

섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기능화된 표면은, 메조 기공의 다공성 구조를 포함하고,

상기 메조 기공의 직경은, 2 nm 내지 50 nm인 것인,

섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 기능화된 표면은, 원뿔을 포함하고,

0.1 μm 내지 5 μm 범위의 표면 거칠기를 가지는 것인,

섬유-기반 하이브리드 에너지 소자.

청구항 10

직경이 상이한 2 개의 탄소섬유를 준비하는 단계;

상기 2 개의 탄소섬유를, 각각, 겔 전해질로 코팅하여 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 준비하는 단계;

상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계;

상기 섬유-기반 슈퍼커패시터 표면에 강유전성 고분자를 코팅하여 에너지 하베스터를 형성시키는 단계; 및

상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계;

를 포함하는,
 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계는,
 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것인,
 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,
 상기 겔 전해질 코팅 및 상기 강유전성 고분자 코팅은,
 각각, 브러시 코팅(brush coating)하는 것인,
 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,
 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계는,
 1 분 내지 20 분 동안 O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리하는 것인,
 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,
 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계 이후 또는 동시에,
 50 °C 내지 300 °C의 온도 범위 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에 서 열 어닐링을 수행하는 단계;
 를 더 포함하는,
 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 전자 제품의 패러다임은 100 톤의 에니악(Eniac)에서 1 kg의 랩탑과 같이 지난 수십 년 동안 부피가 크고 고정된 장치에서 가볍고 휴대 가능한 장치로 이동했다. 이제는 공상 과학 제품으로 간주되었던 웨어러블 전자 제품조차도 스마트 시계와 안경으로 입증되는 것처럼 더 이상 흔한 물건이 아니다. 이러한 장치 중 다수는 외부 전원 공급 장치를 통해 재충전할 수 있음에도 불구하고 외부 전원 에 대한 의존성은 생체 의학 응용 프로그램과 같은 웨어러블(wearable) 장치의 신뢰성에 대한 우려를 제기한다. 따라서, 내장된 자체 전원 기능은 예상치 못한 오작동이나 배터리 방전에 대처하기 위해 첨단 웨어러블 기기에 없어서는 안 될 품질이다.
- [0004] 에너지 하베스팅은 전원 공급을 지원하고 궁극적으로 자체 전원 전자 장치를 실현하는 유망한 기술로 부상했다. 웨어러블 전자 장치의 등장으로 섬유 기반 에너지 하베스팅 기술은 학계와 산업계에서 엄청난 관심을 불러일으켰다. 기술의 강력한 요구에 힘입어 최근 몇 년 동안 복합 재료, 새로운 장치 구조 및 새로운 제조 공정의 사용과 같은 다양한 전략을 통해 섬유 기반 에너지 하베스팅에 상당한 진전이 있었다. 큰 발전에도 불구하고 벌크 직물 형태에 직접 장치를 구성하는 것은 벌크 직물 형태의 장치에 대한 제어 가능성 부족으로 인해 자체 충전 기능을 포함할 수 없었다.
- [0005] 웨어러블의 지속 가능성과 신뢰성을 위한 고급 기능을 추가하려면 제어 가능성이 높은 빌딩 블록 섬유/원사에서 상향식 접근 방식을 구현하는 것이 바람직하다. 그러나, 상향식 접근 방식은 일반적으로 확장 가능하지 않으며 잘 정립된 기존 방법과 섬유/연마의 비호환성으로 인해 여러 문제에 직면했다. 이는 벌크 직물 형태와 섬유의 뚜렷한 특징 때문에 웨어러블에 사용되는 잠재적인 접근 방식이 제한적이기 때문이다. 예를 들어, 활성 마찰전 기층 또는 전극을 패터닝하는 것이 소자 성능에서 상당한 개선을 보여주었음에도 불구하고 이 패터닝 방법은 적용 가능성이 제한된 복잡한 포토리소그래피 공정을 포함하는 몰딩 템플릿을 기반으로 한다. 이 문제를 해결하기 위해 다른 템플릿이 없는 방법이 사용되었지만 새로 제안된 많은 방법은 여전히 벌크 직물 및 전극에 제한되어 있다. 그 한계로 인해 첨단 기능을 갖춘 웨어러블이 미개발되어 빌딩 블록 섬유를 직접 엔지니어링할 수 있는 새로운 기술 경로 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 에너지 발전 및 저장 일체화 기술의 충전 효율성 향상을 위한 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 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.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는 에너지 하베스터;를 포함하고, 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터는 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 포함하고, 상기 에너지 하베스터는 강유전성 고분자를 포함하는 것이다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA); 및 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 화합물;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제1 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것이고, 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제2 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것일 수 있다.

- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은, 각각, 2 μm 내지 50 μm 인 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 강유전성 고분자는, PVDF, P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE-CFE), P(VDF-TrFE-CTFE), P(VDF-TFE), P(VDF-HFA) 및 P(VDF-TFE-HFP)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 강유전성 고분자로부터 생성된 전위 및 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유와 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 사이의 유도 전위차에 의해 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터가 자체 충전되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리에 의해 기능화된 표면을 가지는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 기능화된 표면은, 메조 기공의 다공성 구조를 포함하고, 상기 메조 기공의 직경은, 2 nm 내지 50 nm인 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 기능화된 표면은, 원뿔을 포함하고, 0.1 μm 내지 5 μm 범위의 표면 거칠기를 가지는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법은, 직경이 상이한 2 개의 탄소섬유를 준비하는 단계; 상기 2 개의 탄소섬유를, 각각, 겔 전해질로 코팅하여 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 준비하는 단계; 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계; 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터 표면에 강유전성 고분자를 코팅하여 에너지 하베스터를 형성시키는 단계; 및 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계;를 포함한다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계는, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질 코팅 및 상기 강유전성 고분자 코팅은, 각각, 브러시 코팅(brush coating)하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계는, 1 분 내지 20 분 동안 O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리하는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계 이후 또는 동시에, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 및 진공 또는 공기, 산소 및 비활성 가스 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 열 어닐링을 수행하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 충전기/정류기가 필요 없는 에너지 발전 및 저장 일체화 기술의 충전 효율성을 향상시킬 수 있고, 표면 마찰면적의 증가로 인하여 충전 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법은, O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마를 이용하여 표면을 기능화시켜 자발적 자체 충전식 하이브리드 에너지 발전 및 저장 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조 공정의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 (a) O_2 플라즈마 처리 후 10분간 F-HED의 저배율 및 (b) 고배율 단면 SEM 이미

지이고, (c) 제조된 장치의 순환 전압 측정(CV) 곡선, (d) 제조된 장치의 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS) 에너지 저장 성능 시험 결과: (e) 율속 성능, (f) O₂ 플라즈마 처리 후 F-HED의 라곤 플롯, (g) 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 (a) O₂ 플라즈마 처리의 증가 시간에 따른 표면 모폴로지를 나타낸 SEM 이미지 (b) 및 (c) O₂ 플라즈마 처리한 P(VDF-TrFE)층 (b) 및 (c) 플라즈마 처리 후 열 어닐링 처리한 XRD 특성 (d) O₂ 플라즈마 처리 및 열 어닐링 모두 처리 후 P(VDF-TrFE)층의 FTIR 특성 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20분 동안 O₂ 플라즈마 처리 후 F-HED의 P(VDF-TrFE) 표면의 3D 표면 영상 및 결과 높이 플롯을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 다양한 O₂ 플라즈마 처리 시간을 갖는 F-HED의 표면 전위, (b) 20 Hz에서 F-EH에 의해 생성된 V_{pp}, 압도는 다양한 주파수에서 기계적 에너지를 입력하기 위한 선형 모터, (c) 40 Hz로 구동되는 F-EH에 의해 충전되는 외부 커패시터의 전위, (d) 20 Hz에서 F-HED에 의해 생성된 V_{pp}, (e) 40 Hz로 구동되는 F-HED-10M에 의해 충전되는 외부 커패시터의 전위를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 (a) F-HED의 자발적 자체 충전 메커니즘, (b) 및 (c) 표면 P(VDF-TrFE)와 (b) O₂ 플라즈마 처리 없이 (c) O₂ 플라즈마 처리 10분으로 시물레이션한 코어 탄소 전극 사이에 생성되는 최대 전위, (d) F-HED-MO 및 (e) F-HED-10-M의 자체 충전 속도를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 F-EH에 에너지를 전달 메커니즘이 외부 커패시터는 회로에 연결되어 충전하는 것을 예시한 개략적인 도면이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 (a) F-HED에 인장응력을 가하는 사진 이미지, (b) 인장응력 하에서 F-HED-10M의 정전용량 유지 및 자기충전 속도를 나타낸 그래프, (c) 자발적 자기충전 메커니즘을 통해 F-HED-10Ms가 직렬로 연결된 대형 F-HED-10Ms와 LED 작동을 보여주는 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0034] 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.
- [0035] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, 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.
- [0036] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭

을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0038] 이하, 본 발명의 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본 발명에서는 코어에 슈퍼커패시터와 외부 표면에 에너지 하베스터로 구성된 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자(fiber-based hybrid energy device; F-HED)의 기능 층을 엔지니어링하기 위해 템플릿이 없고 확장 가능한 방법(scalable method)을 소개한다. 본 발명에서는 플라즈마 유도된 고에너지가 코어의 전해질과 외부 표면의 마찰 전기층의 기능화에 의해 이중 효과가 있음을 밝혔다. 첫째, 전해질이 탄소섬유 전극의 코어로 효과적으로 확산되어 탄소섬유 전극에서 전해질의 높은 패킹 밀도를 유도한다. 그 결과, 섬유 슈퍼커패시터는 크게 개선된 전기화학적 거동과 감소된 Warburg 임피던스를 나타냈다. 둘째, 확장 가능한 템플릿이 없는 방법은 마찰전기층의 표면 형태를 엔지니어링하는 손쉬운 경로를 제공했다. 마찰전기층의 표면에 균일한 크기와 모양의 패턴이 생성되어 F-HED의 자발적인 자체 충전 성능뿐만 아니라 향상된 에너지 하베스팅에 기여했다. 본 발명의 접근 방식은 빌딩 블록 규모에서 주요 장치 매개변수를 제어할 수 있는 기능을 갖춘 고급 웨어러블 전자 장치에 대한 잠재적인 상향식 접근 방식을 보여주었다. 또한, 본 발명의 접근 방식은 손쉬운 확장 가능한 템플릿 없는 방법의 개발에 기여하여 미래의 자체 구동 웨어러블의 실현에 큰 실용적인 가치를 추가했다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는 에너지 하베스터;를 포함하고, 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터는 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 포함하고, 상기 에너지 하베스터는 강유전성 고분자를 포함하는 것이다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및 에너지 하베스터를 포함하는 셸;로 구성된 코어-셸 형태인 것일 수 있다.

[0044] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유의 탄소섬유는, 각각, 꼬임 구조를 갖는 실 형태이거나 상기 탄소섬유들이 직조된 원단일 수 있다. 상기 원단은, 상기 탄소섬유 단독 또는 다른 섬유와 함께 직조될 수 있다.

[0045] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소섬유 전극은, 2가닥 이상의 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여질 수 있다. 또한, 상기 직조는, 탄소섬유 또는 상기 꼬여진 탄소섬유로 직조될 수 있고, 필요 시 본 발명에 의한 탄소섬유 외에 다른 섬유가 더 포함될 수 있다.

[0046] 일 실시형태에 있어서, 상기 2 가닥 이상의 탄소섬유는, Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임을 가지며, 예를 들어, 꼬임 간격 10 μm 내지 30 μm 및 꼬임 각도 25° 내지 45° 일 수 있다. 상기 꼬임 간격 및 꼬임 각도 범위 내에 포함되면 기계적 특성 및 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 발현 및 활용에 유리할 수 있다.

[0047] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것일 수 있다. 이는, 슈퍼커패시터 내부의 빈 공간을 줄이기 위함이다.

[0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유 전극의 탄소섬유는, 1000 개 이상, 2000 개 이상; 또는 3000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발인 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터의 탄소 섬유 전극은, 비대칭 전극 구조를 가지는 것일 수 있다. 비대칭 전극 구조는 접촉 대전에 의해 두 탄소섬유 전극 사이에 더 높은 전위를 유도할 수 있고, 이는 자체 충전 능력을 향상시킬 수 있다.

- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제1 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것이고, 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유는 제2 탄소섬유에 겔 전해질이 코팅된 것일 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은, 각각, 2 μm 내지 50 μm 인 것일 수 있다. 상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경이, 각각, 2 μm 미만인 경우 물리적 강도가 낮아 섬유-기반 슈퍼커패시터를 구성하는 문제가 발생할 수 있고, 50 μm 초과인 경우 섬유-기반 슈퍼커패시터의 두께가 증가하여 에너지 저장용량이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 탄소섬유 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은 상이한 것일 수 있다.
- [0054] 상기 직경 범위 내에 포함되면 기계적 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 성능을 제공할 수 있다. 즉, 다공성 구조의 조정을 통해서 전기 화학적 반응 영역을 확장시켜 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA); 및 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 화합물;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA) 및 인산(H_3PO_4)으로 구성된 균질한 고분자 겔을 사용하는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 겔 전해질은, 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 농도 조절을 통해 점도가 조절될 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 따르면, 상기 화합물의 농도는, 0.1 M 내지 5.0 M인 것일 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 화합물의 농도는, 0.3 M 내지 3.0 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.3 M 내지 1.0 M인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.4 M 내지 0.6 M인 것일 수 있다. 상기 겔 전해질 내 포함된 상기 화합물의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 낮은 농도로 인하여 충/방전 과정이 일어나지 않을 수 있고, 겔 전해질의 점도가 낮아져 탄소섬유 표면에 코팅된 겔 전해질이 유지되지 않을 수 있다.
- [0061] 반면, 상기 겔 전해질 내 포함된 상기 화합물의 농도가 상기 범위를 초과할 경우, 높은 점도로 인하여 슈퍼커패시터 제조가 어렵고, 탄소섬유 사이 공간으로 겔 전해질의 확산이 충분히 이루어지지 않을 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질의 점도는, 800 cP 내지 1,600 cP인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 겔 전해질의 점도는, 1,000 cP 내지 1,500 cP인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1,000 cP 내지 1,400 cP인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1,000 cP 내지 1,200 cP인 것일 수 있다.
- [0063] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 겔 전해질의 점도는, 탄소섬유 다발 내부 공간, 즉, 탄소섬유 사이 공간에 겔 전해질을 조밀하게 패킹하고, 탄소섬유 표면의 코팅층을 유지하는데 핵심적인 요소이다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 강유전성 고분자는, PVDF, P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE-CFE), P(VDF-TrFE-CTFE), P(VDF-TFE), P(VDF-HFA) 및 P(VDF-TFE-HFP)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 바람직하게는, 상기 강유전성 고분자는, P(VDF-TrFE)를 사용하는 것일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 자체 충전 메커니즘은, 상기 강유전성 고분자로부터 생성된 전위; 및 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유와 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 사이의 유도 전위차;의 결합된 메커니즘에 의해 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터가 자발적인 자체 충전되는 것일 수 있다.
- [0068] 예를 들어, F-HED에 외력이 가해지면 상대 전극 (예를 들어, PET/ITO)이 F-HED의 표면에 접근하여 접촉하는 것일 수 있다. 이것은 표면에 있는 P(VDF-TrFE) 층의 음의 전기 쌍극자에 의해 상대 전극에 양전하를 유도하며 마찰전기 계열로도 설명된다. 결과적으로 전해질과 탄소섬유 전극 사이의 계면에서 양전하가 유도된다. 탄소

섬유 전극의 비대칭 구조로 인해 섬유 전극에서 유도되는 전하량의 차이가 발생하여 두 전극 사이에 전위차가 발생하게 된다. 이 전위차의 결과로 전해질은 유도 전위의 강도에 비례하여 이온화되어 자발적인 자체 충전 메커니즘이 발생한다. 자체 충전 과정은 자발적이기 때문에 코어 섬유 슈퍼커패시터가 항상 먼저 충전되고 전하가 섬유 슈퍼커패시터에서 외부에 연결된 다른 커패시터로 전달된다. 이것은 충전할 수 있는 최대 전위가 코어 섬유 슈퍼커패시터에 의존하지만 외부 커패시터에는 의존하지 않는다는 것을 암시한다.

- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리에 의해 기능화된 표면을 가지는 것일 수 있다.
- [0070] 상기 O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마 처리는, 섬유 슈퍼커패시터와 에너지 하베스터 모두의 성능을 향상시킬 수 있고, 근본적으로 자체 충전 기능이 향상될 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 기능화된 표면은, 표면 마찰 면적의 증가로 인하여 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 충전 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 기능화된 표면은, 메조 기공의 다공성 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 메조 기공의 직경은, 2 nm 내지 50 nm; 2 nm 내지 45 nm; 2 nm 내지 40 nm; 2 nm 내지 30 nm; 2 nm 내지 20 nm; 2 nm 내지 10 nm;
- [0074] 5 nm 내지 50 nm; 5 nm 내지 45 nm; 5 nm 내지 40 nm; 5 nm 내지 30 nm; 5 nm 내지 20 nm; 5 nm 내지 10 nm; 10 nm 내지 50 nm; 10 nm 내지 45 nm; 10 nm 내지 40 nm; 10 nm 내지 30 nm; 10 nm 내지 20 nm; 20 nm 내지 50 nm; 20 nm 내지 45 nm; 20 nm 내지 40 nm; 20 nm 내지 30 nm; 30 nm 내지 50 nm; 30 nm 내지 45 nm; 30 nm 내지 40 nm; 40 nm 내지 45 nm; 또는 40 nm 내지 50 nm;인 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 기능화된 표면은, 원뿔을 포함하고, 0.1 μm 내지 5 μm ; 0.1 μm 내지 3 μm ; 0.1 μm 내지 1 μm ; 0.5 μm 내지 5 μm ; 0.5 μm 내지 3 μm ; 0.5 μm 내지 1 μm ; 1 μm 내지 5 μm ; 1 μm 내지 3 μm ; 또는 3 μm 내지 5 μm ; 범위의 표면 거칠기를 가지는 것일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 4.0 $\mu A cm^{-2}$ 내지 60.0 $\mu A cm^{-2}$ 의 전류 밀도에서, 20 $mF cm^{-2}$ 내지 20 $mF cm^{-2}$ 의 정전용량을 가지는 것일 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자는, 5 $\mu W cm^{-2}$ 및 150 $\mu W cm^{-2}$ 의 전력 밀도에서, 3 $\mu Wh cm^{-2}$ 및 20 $\mu Wh cm^{-2}$ 의 최대 에너지 밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 다른 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법은, 직경이 상이한 2 개의 탄소섬유를 준비하는 단계; 상기 2 개의 탄소섬유를, 각각, 겔 전해질로 코팅하여 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 준비하는 단계; 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계; 상기 섬유-기반 슈퍼커패시터 표면에 강유전성 고분자를 코팅하여 에너지 하베스터를 형성시키는 단계; 및 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화시키는 단계;를 포함한다.
- [0081] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조 공정의 개략도이다.
- [0082] 도 1의 (a)는 직경이 상이한 2 개의 탄소섬유를 준비하는 단계이다.
- [0083] 일 실시형태에 있어서, 2개의 탄소섬유는 제1 탄소섬유 및 제2 탄소섬유를 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은, 각각, 2 μm 내지 50 μm 인 것일 수 있다. 상기 제1 탄소섬유의 직경 및 상기 제2 탄소섬유의 직경이, 각각, 2 μm 미만인 경우 물리적 강도가 낮아 섬유-기반 슈퍼커패시터를 구성하는 문제가 발생할 수 있고, 50 μm 초과인 경우 섬유-기반 슈퍼커패시터의 두께가 증가하여 에너지 저장용량이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

- [0085] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 탄소섬유 및 상기 제2 탄소섬유의 직경은 상이한 것일 수 있다.
- [0087] 도 1의 (b)는, 제1 탄소섬유 및 제2 탄소섬유를, 각각, 겔 전해질로 코팅하여 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 준비하는 단계이다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 슈퍼커패시터의 탄소 섬유 전극은, 비대칭 전극 구조를 가지는 것일 수 있다. 비대칭 전극 구조는 접촉 대전에 의해 두 탄소섬유 전극 사이에 더 높은 전위를 유도할 수 있고, 이는 자체 충전 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0089] 일 실시형태에 있어서, 상기 겔 전해질은, 폴리비닐알코올(PVA); 및 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화 나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 수산화 칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 화합물;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0090] 일 실시형태에 있어서, 상기 2 개의 탄소섬유를, 각각, 겔 전해질로 코팅하여 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 준비하는 단계는, 각각, 브러시 코팅(brush coating)하는 것일 수 있다.
- [0091] 상기 브러시 코팅에 의해 상기 탄소섬유를 겔 전해질로 충분히 적게 하고, 겔 전해질로 코팅된(캡슐화된) 탄소섬유를 형성할 수 있으며, 균일한 표면과 높은 재현성을 가진 섬유 소자를 제조할 수 있다.
- [0093] 도 1의 (c)는, 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계이다.
- [0094] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유의 탄소섬유는, 각각, 꼬임 구조를 갖는 실 형태이거나 상기 탄소섬유들이 직조된 원단일 수 있다. 상기 원단은, 상기 탄소섬유 단독 또는 다른 섬유와 함께 직조될 수 있다.
- [0095] 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소섬유 전극은, 2가닥 이상의 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여질 수 있다. 또한, 상기 직조는, 탄소섬유 또는 상기 꼬여진 탄소섬유로 직조될 수 있고, 필요 시 본 발명에 의한 탄소섬유 외에 다른 섬유가 더 포함될 수 있다.
- [0096] 일 실시형태에 있어서, 상기 2 가닥 이상의 탄소섬유는, Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임을 가지며, 예를 들어, 꼬임 간격 10 μm 내지 30 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 45 ° 일 수 있다. 상기 꼬임 간격 및 꼬임 각도 범위 내에 포함되면 기계적 특성 및 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 발현 및 활용에 유리할 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 꼬아서 섬유-기반 슈퍼커패시터를 형성시키는 단계는, 상기 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유가 Z-형 꼬임 또는 S-형 꼬임 구조로 꼬여진 형태인 것일 수 있다. 이는, 슈퍼커패시터 내부의 빈 공간을 줄이기 위함이다.
- [0098] 제1 겔 전해질 코팅된 탄소섬유 및 상기 제2 겔 전해질 코팅된 탄소섬유를 S-형 꼬임하고 겔 전해질을 S-형 꼬임된 섬유에 1 회 이상 더 코팅할 수도 있다.
- [0100] 도 1의 (d)는, 섬유-기반 슈퍼커패시터 표면에 강유전성 고분자를 코팅하여 에너지 하베스터를 형성시키는 단계이다.
- [0101] 결과적으로 섬유-기반 슈퍼커패시터를 포함하는 코어; 및 에너지 하베스터를 포함하는 셸;로 구성된 코어-셸 형태의 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자(F-HED) 제조할 수 있다.
- [0102] 일 실시형태에 있어서, 상기 강유전성 고분자는, PVDF, P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE-CFE), P(VDF-TrFE-CTFE), P(VDF-TFE), P(VDF-HFA) 및 P(VDF-TFE-HFP)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0103] 일 실시형태에 있어서, 상기 강유전성 고분자 코팅은, 각각, 브러시 코팅(brush coating)하는 것일 수 있다.
- [0105] 도 1의 (e)는, 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화 시키는 단계이다.
- [0106] 일 실시형태에 있어서, 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화 시키는 단계는, 1 분 내지 20 분 동안 O_2 플라즈마 처리하는 것일 수 있다.
- [0107] 일 실시형태에 있어서, 상기 에너지 하베스터를 플라즈마 처리하여 기능화 시키는 단계 이후 또는 동시에(simultaneously), 50 °C 내지 300 °C; 50 °C 내지 250 °C; 50 °C 내지 200 °C; 50 °C 내지 150 °C; 50 °C 내지 100 °C; 100 °C 내지 250 °C; 100 °C 내지 200 °C; 100 °C 내지 150 °C; 또는 200 °C 내지 250 °C;의 온도 범위 및 진공 또는 공기(Air), 산소 및 비활성 가스(예를 들어, N_2 , Ar 등) 중 적어도 하나를 포함하는 분위기에서 30분 이상; 1 시간 이상; 2 시간 이상; 4 시간 이상; 4 시간 내지 10 시간; 또는 4 시간 내지 6 시간 동안 열 어닐링을 수행하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 섬유-기반 하이브리드 에너지 소자의 제조방법은, O_2 , Ar, He, Ne 또는 N_2 플라즈마를 이용하여 표면을 기능화시켜 자발적 자체 충전식 하이브리드 에너지 발전 및 저장 소자를 제조할 수 있다.
- [0110] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0111] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 섬유/직물 기반의 웨어러블 전자 제품(Fiber/textile-based wearable electronics)은 최근 첨단 기능과 편리한 크기, 가벼운 무게로 상용화되고 있다. 그러나, 이러한 웨어러블 장치의 대부분은 외부 전기 연결을 통해서만 재충전할 수 있으므로 독립형 장치가 필요한 첨단 응용에서 웨어러블 장치의 구현에 대한 우려가 있다. 자체 충전 기능의 필요성에도 불구하고, 벌크 직물에 직접 내장된 웨어러블 기기에서 자체 충전 기능을 구현하기에는 한계가 있어 외부 에너지원에 의존하게 되었다. 상향식 접근 방식은 생체 의료 장치와 같은 첨단 응용을 위한 빌딩 블록 섬유/원사(fiber/yarn) 규모에서 다양한 기능, 특히 자체 충전 기능을 가능하게 하는 이상적인 해결책을 제공한다. 그러나, 현재까지 상향식 접근 방식은 기존 방법과의 비호환성과 빌딩 블록 규모의 제한된 확장성으로 인해 여러 문제에 직면해 있다. 이를 위해 템플릿이 없는 확장 가능한 방법을 통해 빌딩 블록 섬유에서 자체 충전 기능을 달성할 수 있는 실행 가능한 경로를 소개한다. 슈퍼커패시터와 마찰전기충로 구성된 섬유 기반 하이브리드 에너지 장치는 슈퍼커패시터와 마찰전기충 모두에 대한 높은 플라즈마 에너지의 이중 효과에 기인하여 향상된 전기화학적 및 자발적인 자체 충전 거동을 나타낸다.
- [0115] **실험**
- [0116] **섬유 기반 하이브리드 에너지 소자 제조**
- [0117] 슈퍼커패시터 제조: 탄소섬유는 섬유 기반 하이브리드 에너지 소자(fiber-based hybrid energy devices; F-HED)의 전극 재료와 집전체로서 사용했다. 먼저, 탄소섬유를 질산으로 정제하고 꼬임을 통해 Z자 형상으로 조였다. 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA)과 2.0 M 인산(H_3PO_4)으로 구성된 균질한 고분자 겔을 전해질로 준비하였다. 겔-전해질을 꼬인 섬유에 브러싱 코팅법으로 코팅하였다. 그런 다음 캡슐화된 탄소섬유를 다시 꼬고 추가 겔 전해질을 적용하여 특별히 분리된 양극과 음극을 제조했다.
- [0118] 에너지 하베스팅 제조: P(VDF-TrFE) 공중합체는 PiezoTech Arkema에서 구입했다. 10 중량% 공중합체 분말을 2-부탄온(2-butanone)에 용해시켰다. 이 혼합물을 브러싱 코팅법을 사용하여 섬유 기반 슈퍼커패시터의 표면에 코팅하고 실온에서 염색하였다. 또한, 다공성 외부 표면 및 β -상 P(VDF-TrFE) 필름을 형성하기 위해 F-HED를 각각 5분, 10분 및 20분 동안 기능화하였다.

[0120] **측정**

[0121] 에너지 저장: F-HED의 전기화학적 거동을 조사하기 위해 50 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 0.0~1.0 V의 전위 범위에서 전위차/갈바노스타트(potentiostat/galvanostat)를 사용하여 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV)을 수행했다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 10^5 ~ 10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. F-HED의 속도 성능은 $4 \text{ A } \mu\text{A cm}^{-2}$ 내지 $60 \text{ A } \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 평가되었으며 긴 사이클 수명은 10,000 사이클에 대해 측정되었다.

[0122] 에너지 하베스팅: 표면 전위는 주변 공기의 실온에서 비접촉 정전기 전압계 (모델: Trek 542A, 제조업체: Advanced Energy)를 사용하여 측정되었다. F-EH 및 F-HED의 전압-시간 곡선은 오실로스코프(모델: DSO-X-3034T, 제조사: Keysight)를 사용하여 측정되었으며, 외력은 선형 액추에이터(모델: NCM02-17-035-2F, 제조사: H2W technology) 20~40 Hz의 다양한 주파수에서 휴대용 함수 발생기 (모델명: HPG1, 제조사: Velleman Instruments)와 연결된다.

[0124] 결과 및 토의

[0125] 다시, 도 1을 참조하면, 코어-셸 구조의 F-HED의 제조 과정을 보여준다. 먼저, 비대칭 전극 구조를 위해 직경이 다른 탄소섬유를 준비하고 탈이온수로 세척 공정 후 도 1의 (a)와 같이 정렬하였다. 전극과 전도성 집전체로 기능하는 탄소섬유는 높은 전기 전도성과 뛰어난 유연성으로 인해 특별히 선택되었다. 둘째, 탄소섬유를 정렬하고 팽팽하게 당겨 높은 패킹 밀도를 달성한 다음 탄소섬유에 겔 전해질 (인산-폴리비닐 알코올 또는 H_3PO_4 -PVA)을 브러시 코팅했다. 균일한 표면과 높은 재현성을 가진 섬유 소자를 제조하는 손쉬운 확장 가능한 방법을 제공하는 방법으로 브러시 코팅 방법을 선택했다 (도 1의 (b)). 이에 반해, 종래의 딥 코팅 또는 스핀 코팅 방식은 탄소섬유의 높은 유연성과 1D 특성으로 인해 기존 방식과 호환되지 않는 웨어러블 제조에 이상적인 선택이 아니다. 셋째, 도 1의 (c)와 같이 두 전극 사이의 전기적 연결을 강화하기 위해 두 개의 전해질이 코팅된 전극을 S-형 꼬임하고 전해질을 S-형 꼬임된 섬유에 한 번 더 도포하였다. 넷째, 자발적인 자체 대전 능력을 개발하기 위해 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-트리플루오로에틸렌) 공중합체, 즉 P(VDF-TrFE)를 섬유 소자의 외부 표면에 브러시 코팅하였다. 그 결과 도 1의 (d)와 같이 에너지 저장을 위한 코어 슈퍼커패시터와 에너지 생성을 위한 외부 에너지 하베스터로 구성된 코어-셸 구조의 F-HED가 형성된다. 마지막으로, F-HED는 섬유 슈퍼커패시터와 에너지 하베스터 모두의 성능을 향상시키기 위해 0~20분 범위의 O_2 플라즈마 처리로 기능화되어 근본적으로 자체 충전 기능이 향상되었다 (도 1의 (e)).

[0127] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 (a) O_2 플라즈마 처리 후 10분간 F-HED의 저배율 및 (b) 고배율 단면 SEM 이미지이고, (c) 제조된 장치의 순환 전압 측정(CV) 곡선, (d) 제조된 장치의 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS) 에너지 저장 성능 시험 결과: (e) 율속 성능, (f) O_2 플라즈마 처리 후 F-HED의 라곤 플롯, (g) 사이클 안정성을 나타낸 그래프이다.

[0128] 제조된 F-HED의 구조는 도 2의 (a)와 같이 단면 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM)으로 조사하였다. F-HED는 탄소 전극의 직경이 제어된 예측된 비대칭 구조를 보여준다. 비대칭 전극 구조는 접촉 대전에 의해 두 탄소 전극 사이에 더 높은 전위를 유도할 수 있기 때문에 도입되었으며, 이는 자체 충전 능력을 향상시키는 데 중요하다. 도 2의 (b)는 F-HED의 코어에 있는 섬유 슈퍼커패시터에 대한 O_2 플라즈마 처리의 효과를 보여준다. 플라즈마 에너지로 인해 전해질은 코어 탄소섬유로 효과적으로 확산되고 상호 연결되었다. 그 결과 접촉 면적이 크게 향상되고 Warburg 임피던스가 감소하여 F-HED의 전기 화학적 성능이 향상되었다 (도 2의 (c) 내지 (g)). 대조적으로, 플라즈마 처리 없이는 F-HED에서 탄소섬유와 전해질의 상호 연결을 관찰할 수 없었으며, 고성능 섬유 슈퍼커패시터를 달성하기 위한 플라즈마 처리의 중요성을 강조했다.

[0130] 추측을 증명하기 위해 다양한 시간의 O_2 플라즈마 처리에 따른 F-HED의 전기화학적 거동을 도 2의 (c)와 같이 측정했다. 모든 F-HED 장치에 대해 잘 설계된 F-HED 구조와 탄소 전극 표면에 전기 이중층이 존재함을 나타내는 이상적인 직사각형 CV 곡선을 관찰했다. 특히, 10분간 O_2 플라즈마 처리한 F-HED (F-HED-10M)는 확장된 CV 영역을 제공하여 전기화학적 활성 부위(active sites)의 수가 증가했음을 의미한다. 다양한 시간의 O_2 플라즈

마 처리를 사용한 F-HED의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) Nyquist 플롯 (도 2의 (d))은 Warburg 임피던스를 결정할 수 있는 저주파 범위에서 선형 기울기를 보여준다. EIS Nyquist 플롯에서 5 분과 10 분 동안의 가파른 경사는 탄소섬유와 전해질의 상호 연결이 이온 확산 속도를 개선하고 결과적으로 작은 Warburg 임피던스를 달성 했음을 증명한다.

[0132] 다양한 F-HED의 에너지 저장 성능은 0.0 - 1.0 V의 전위 범위와 4.0 - 60.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도 범위로 도 2의 (e)에 나타났다. F-HED-10M은 다른 모든 F-HED를 능가했으며, 4.0, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0 30.0 및 60.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서, 각각, 56, 50, 45, 42, 38, 32 및 26 mF cm^{-2} 의 우수한 정전용량을 증명했다. O_2 플라즈마 처리한 모든 F-HEDs는 플라즈마 처리하지 않은 기준 소자와 비교하여 향상된 에너지 저장 성능을 나타냈다는 점은 주목할 가치가 있다. 이것을 탄소섬유 영역에 조밀하게 채워진 전해질이 전기화학적 활성 부위를 효과적으로 증가시켰기 때문이라 간주된다 (도 2의 (b)). F-HED-10M은 도 2의 (f)에 도시된 바와 같이, 7.2 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 및 108 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 의 전력 밀도에서, 각각, 7 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$ 및 3 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$ 의 최대 에너지 밀도를 보여 이전에 보고된 섬유 기반 슈퍼커패시터보다 높은 에너지 밀도를 보였다.

[0133] 마지막으로, 300 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 장기 사이클링 안정성을 수행했다. 놀랍게도, 모든 F-HED는 기준에 비해 슈퍼커패시터의 우수한 장기 사이클링 안정성을 나타냈다 (도 2의 (g)). 특히, F-HED-10M은 10,000 사이클에 걸쳐 97 %의 정전 용량 유지로 뛰어난 사이클링 안정성을 보여 실생활 응용을 위한 F-HED를 제조하는 접근 방식의 큰 이점을 시사한다.

[0135] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 (a) O_2 플라즈마 처리의 증가 시간에 따른 표면 모폴로지를 나타낸 SEM 이미지 (b) 및 (c) O_2 플라즈마 처리한 P(VDF-TrFE)층 (b) 및 (c) 플라즈마 처리 후 열 어닐링 처리한 XRD 특성 (d) O_2 플라즈마 처리 및 열 어닐링 모두 처리 후 P(VDF-TrFE)층의 FTIR 특성 그래프이다.

[0136] 플라즈마의 이중 효과로 인해 F-HED에서 P(VDF-TrFE) 표면의 기능화도 관찰되었다. 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 플라즈마 처리된 모든 F-HED는 다공성 구조의 형성을 나타냈지만 참조 샘플, 즉 0분 플라즈마 처리에서는 다공성 구조가 관찰되지 않았다. 그러나, 시료에 O_2 플라즈마를 과도하게 처리 (20분)하면 기공의 가장자리가 녹아서 크기와 모양이 불규칙한 기공 구조를 형성한다. O_2 플라즈마의 적용 시간과 관련하여 표면 형태의 명확한 차이를 보여준다.

[0137] P(VDF-TrFE) 층의 상(phase)은 2 개의 다른 그룹에서 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)을 특징으로 한다: 도 3의 (b) 및 (c)에서와 같이, (1) O_2 플라즈마 처리만 있는 경우; 및 (2) O_2 플라즈마 처리와 열 어닐링을 모두 사용한 경우. XRD 특성화의 경우 P(VDF-TrFE) 층의 더 명확한 XRD 피크를 얻기 위해 동일한 방법을 사용하여 유리 기판에서 샘플을 준비했다. 두 그룹의 XRD 피크는 $2\theta = 20^\circ$ 근처에서 피크 위치를 나타내어 강유전성 β -상의 형성을 나타낸다. 그러나 O_2 플라즈마 처리 시간과 XRD 피크 강도 사이에는 관계가 없는 것으로 관찰되어 O_2 플라즈마 처리가 β -상 형성으로 이어지지 않을 수 있음을 시사한다 (도 3의 (b)). 오히려, P(VDF-TrFE)의 장점이자 공통적인 특징인 P(VDF-TrFE)가 고체화 후 강유전체 상(ferroelectric phase)의 작은 부분이 자연적으로 형성되었다. P(VDF-TrFE) 층의 강유전성과 마찰유전성을 더욱 증가시키기 위해 O_2 플라즈마 처리 후 열 어닐링을 수행하였다.

[0138] 도 3(c)에서 볼 수 있듯이, 신호 대 잡음비(ratio of the signal-to-noise)와 XRD 피크의 강도는 증가했는데, 이는 P(VDF-TrFE) 층에 걸쳐 비정질 상이 감소하고 β -상 부분이 증가한 것을 의미한다. 열처리 후 강유전성 β -상의 형성은 FTIR 측정에 의해 추가로 확인되었다. 도 3의 (d)에서 볼 수 있듯이, 840 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} 및 1400 cm^{-1} 부근의 4개의 강한 밴드는 P(VDF-TrFE)의 β -상과 연관되어 있다. 840 cm^{-1} , 880 cm^{-1} 및 1288 cm^{-1} 밴드는 CF_2 대칭 스트레칭에 할당되고, 1400 cm^{-1} 은 CH_2 세로 진동(wagging vibration)과 연관되어 있어 F-HED에서 β -상의 형성을 추가로 입증하여 개선된 마찰전기를 보여준다.

- [0140] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 20분 동안 O_2 플라즈마 처리 후 F-HED의 P(VDF-TrFE) 표면의 3D 표면 영상 및 결과 높이 플롯을 나타낸 도면이다.
- [0141] 다공성 P(VDF-TrFE) 층의 표면 거칠기를 정량적으로 특성화하기 위해 도 4와 같이 3차원(3D) 현미경으로 측정했다. 3D 및 1D 프로파일에서 참조 샘플에서 매끄러운 표면이 관찰되었다. 표면 거칠기가 파란색, 녹색, 노란색에서 빨간색으로 증가함을 보여준다 (도 4의 (a)). 정량적으로는 도 4의 (b) 및 (c)와 같이 P(VDF-TrFE)층을 O_2 플라즈마로 5 분 및 10 분간 처리했을 때 표면 거칠기가 증가하였다. 그러나 O_2 플라즈마 처리의 더 긴 시간이 반드시 도 4의 (d)와 같이 높은 다공성 P(VDF-TrFE) 층을 형성하는 것은 아니며, 이는 도 3의 (a)의 SEM 이미지에서 관찰한 것과 일치한다. 이것은 기공의 가장자리가 녹아서 다공성이 감소된 불규칙한 기공 구조를 형성했다는 것을 뒷받침한다. 모든 F-HED 중에서 가장 거친 표면은 F-HED-10M에서 $0.5 \sim 1.0 \mu m$ 범위의 큰 원뿔로 얻어졌으며 표면 거칠기와 결과적으로 접촉 대전 시 표면 전위가 극적으로 증가했다.
- [0143] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 (a) 다양한 O_2 플라즈마 처리 시간을 갖는 F-HED의 표면 전위, (b) 20 Hz에서 F-EH에 의해 생성된 V_{pp} , 삽도는 다양한 주파수에서 기계적 에너지를 입력하기 위한 선형 모터, (c) 40 Hz로 구동되는 F-EH에 의해 충전되는 외부 커패시터의 전위, (d) 20 Hz에서 F-HED에 의해 생성된 V_{pp} , (e) 40 Hz로 구동되는 F-HED-10M에 의해 충전되는 외부 커패시터의 전위를 나타낸 그래프이다.
- [0144] 에너지 하베스팅 성능에 대한 다양한 표면 형태의 영향을 이해하기 위해 세 가지 다른 방법으로 F-HED를 체계적으로 측정했다.
- [0145] 첫째, 표면 형태가 표면 전위에 미치는 영향을 알아보기 위해 Trek 542A(Advanced Energy)를 사용하여 O_2 플라즈마로 처리된 P(VDF-TrFE) 층의 표면 전위를 직접 측정했다. 도 5의 (a)와 같이 표면전위는 O_2 플라즈마 처리 후 10 분까지 점차 증가하였다. 이것을 플라즈마 처리에 의한 고도로 다공성 구조의 형성 때문이라고 보았다 (도 3의 (a)). 그러나, P(VDF-TrFE) 층의 표면 전위는 O_2 플라즈마 처리 10분 이상에 떨어졌는데, 이는 크기와 형태 모두에서 불규칙한 기공 구조로 인해 표면 거칠기가 감소했기 때문이다.
- [0146] 둘째, F-HED에서 전해질의 가능한 영향을 배제하면서 에너지 하베스팅 성능에 대한 표면 형태의 영향을 특성화하기 위해 전해질이 없는 염유-기반 에너지 하베스터(F-EH)를 제조했다. 모든 에너지 하베스팅 측정에 대해 PET 측면이 P(VDF-TrFE) 층과 접촉하는 방식으로 ITO/PET 기판을 상대 전극으로 사용했다. 이것은 PET가 시장 및 산업에서 염유에 널리 사용되는 재료 중 하나이기 때문에 염유-염유 접촉의 미래 잠재적 염유 응용을 시뮬레이션하기 위한 것이다. 도 5의 (b)와 같이 O_2 플라즈마 처리한 모든 시료에서 향상된 에너지 하베스팅 성능이 관찰되었으며, P(VDF-TrFE)을 10 분 동안 처리, 즉 F-EH-10M으로 처리하였을 때 피크 대 피크 전압(V_{pp})이 30 V를 넘는 최고의 성능을 나타내었다. 그러나, O_2 플라즈마를 과도하게 처리하면 표면 전위 측정에서 예측된 바와 같이 F-HED-10M에 비해 장치 성능이 약간 저하되었다.
- [0147] F-EH에서 발생하는 전하량은 F-EH를 상용화된 $100 \mu F$ 캐패시터로 외부 정류회로에 연결하여 계산하였다. 모든 F-EH는 20Hz에서 도 5의 (b)의 삽입에 표시된 선형 모터에 의해 구동되었다. 도 5의 (c)에서 보는 바와 같이 F-EH-10 M은 커패시터를 약 7.05 V까지 충전했고 해당 전하량 ($Q = CV$)은 0.705 mC로 확인되었다. 반면에, 플라즈마 처리를 하지 않은 기준 소자, 즉 F-EH-0M은 커패시터를 최대 2.90 V까지 충전하여 결과적으로 0.290 mC의 전하를 충전하였다. 측정의 신뢰성을 확인하기 위해 RMS(제곱 평균 제곱근) 분석을 사용하여 생성된 주기적 전위에서 커패시터의 이론적 전위를 추정했다. F-EH-0M의 경우 두 피크 사이의 시간 간격(t_1)은 0.0075 초이고 T는 0.025 (40 Hz)이다. V_{pp} 가 5.72 V이므로 방정식을 사용하여 3.13 V의 V_{rms} 값을 얻었다. F-EH-10M의 경우 두 피크 사이의 시간 간격(t_1)은 0.0044 초이고 T는 0.025 (40 Hz)이다. V_{pp} 가 17.47 V이므로 7.33 V의 V_{rms} 가 이론적으로 예상된다. 이러한 계산된 값은 합리적인 에너지 손실 범위 내에서 실험 결과 (최대 7.05 V 및 2.90 V까지 커패시터 충전)와 잘 일치하여 측정 및 실험 결과의 신뢰성을 시사한다.
- [0148] 생성된 전위의 유사한 경향은 F-HED의 추가 전해질 층으로 인한 F-HED보다 약간 더 낮은 V_{pp} 로 도 5의 (d)와 같이 F-HED에서 관찰되었다. 도 4 및 5의 (a)에 표시된 결과와 일치하게 20 Hz에서 20 V_{pp} 를 사용하여 F-HED-10M에

서 가장 높은 V_{pp} 를 달성했다. 모든 F-HED는 20~40 Hz의 다양한 주파수 조건에서 안정적인 소자 성능을 보여주었다. 도 5의 (e)는, 예를 들어, F-HED-10M에 의해 생성된 전위 곡선의 확대도를 보여준다. 기계적 진동에서 노이즈가 무시할 수 있는 명확한 출력 신호는 F-HED의 잘 설계된 구조를 암시하며, 이는 섬유 기반 장치가 웨어러블 장치로 확장성을 보장하기 위한 중요한 기준 중 하나이다. 마지막으로, F-HED-10M에 의한 커패시터 충전 속도는 외부 정류회로와 장치를 연결하는 것을 특징으로 하였다. 도 5의 (f)와 같이 F-HED-10M은 코어 섬유 슈퍼커패시터의 90 %인 약 0.9 V까지 외부 커패시터를 충전했다. F-EH와 달리 F-HED는 자발적인 자체 충전 메커니즘을 나타내므로, 코어 섬유 슈퍼커패시터가 항상 먼저 충전되고, 코어 섬유 슈퍼커패시터에서 외부 슈퍼커패시터로 전하가 전달된다 (도 6의 (a)).

[0150] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 (a) F-HED의 자발적 자체 충전 메커니즘, (b) 및 (c) 표면 P(VDF-TrFE)와 (b) O_2 플라즈마 처리 없이 (c) O_2 플라즈마 처리 10분으로 시뮬레이션한 코어 탄소 전극 사이에 생성되는 최대 전위, (d) F-HED-MO 및 (e) F-HED-10-M의 자체 충전 속도를 나타낸 도면이다.

[0151] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 F-EH에 에너지를 전달 메커니즘이 외부 커패시터는 회로에 연결되어 충전하는 것을 예시한 개략적인 도면이다.

[0152] 도 6의 (a)는 F-HED의 자발적인 자체 충전 메커니즘을 나타내는 반면에 도 7은 자발적인 F-EH의 외부 커패시터 충전 메커니즘을 나타낸다. F-HED의 경우 자체 충전 메커니즘에는 두 가지 요소가 포함된다. (1) 외부 P(VDF-TrFE) 층의 P(VDF-TrFE) 층에서 생성된 전위 (도 6의 (a)-(i)의 파란색 화살표); 결과적으로 (2) 코어 탄소섬유 전극 사이의 유도 전위차 (도 6의 (a)-(i)의 빨간색 화살표). 이 결합된 메커니즘은 코어 섬유 슈퍼커패시터의 자발적인 자체 충전으로 이어진다. 예를 들어, F-HED에 외력이 가해지면 상대 전극 (본 발명에서는 PET/ITO)이 F-HED의 표면에 접근하여 접촉한다. 이것은 표면에 있는 P(VDF-TrFE) 층의 음의 전기 쌍극자에 의해 상대 전극에 양전하를 유도하며 (도 6의 (a)-(ii)), 이는 마찰전기 계열로도 설명될 수 있다. 결과적으로 전해질과 탄소 섬유 전극 사이의 계면에서 양전하가 유도된다 (도 6의 (a)-(iii)). 탄소섬유 전극의 비대칭 구조로 인해 섬유 전극에서 유도되는 전하량의 차이가 발생하여 두 전극 사이에 전위차가 발생하게 된다 (도 6의 (a)-(iv)). 이 전위차의 결과로 전해질은 유도 전위의 강도에 비례하여 이온화되어 자발적인 자체 충전 메커니즘이 발생한다 (도 6의 (a)-(v) 및 (vi)). 자체 충전 과정은 자발적이기 때문에 코어 섬유 슈퍼커패시터가 항상 먼저 충전되고 전하가 섬유 슈퍼커패시터에서 외부에 연결된 다른 커패시터로 전달된다. 이것은 또한 충전할 수 있는 최대 전위가 코어 섬유 슈퍼커패시터에 의존하지만 외부 커패시터에는 의존하지 않는다는 것을 암시한다.

[0153] 이에 반해 F-EH의 경우에는 F-HED와 주요 전하 전달 메커니즘이 다르다. F-EH에 외부 자극이 있을 때 도 6의 (i) 및 (ii)와 같이 P(VDF-TrFE) 층의 음의 표면 전하로 인해 상대 PET/ITO 전극에 양전하가 유도된다. 결과적으로 전기 쌍극자 (도 7-(iii))로 인해 P(VDF-TrFE)의 반대쪽에 양전하가 유도되고 코어의 탄소섬유 전극에 음전하가 유도된다 (도 7-(iv)). 그러나, F-EH에 전해질 층이 없기 때문에 탄소 전극에서 유도된 음전하가 상대 전극으로 직접 전달되어 양전하를 중화한다 (도 7-(v) 및 (vi)). 이 직접 충전 메커니즘은 저장 장치의 더 빠른 충전 속도와 같은 몇 가지 이점을 제공하지만 F-EH에는 부피가 크고 에너지 손실을 유발하는 별도의 에너지 저장 장치와 외부 회로가 있어야 한다는 단점과 어려운 문제가 있다. 또한, 물에 대한 이러한 외부 장치의 완전한 보호는 웨어러블 전자 장치의 실제 적용을 위한 또 다른 까다로운 요구 사항이다.

[0154] 다양한 O_2 플라즈마 처리 시간에 따른 F-HED의 자체 충전 능력을 평가하고 비교하기 위해 도 6의 (b) 및 (c)와 같이 COMSOL Multiphysics를 사용하여 유한 요소 방법(FEM) 시뮬레이션을 수행했다. 시뮬레이션 연구에는 COMSOL Multiphysics®의 AC/DC 모듈이 사용되었다. 참조 F-HED-OM은 P(VDF-TrFE) 층의 표면과 탄소 전극 사이의 최대 전위차가 0.827V로 나타났으며 (도 6의 (b)), 이론상 최대 자체 충전 전위가 이에 반해 F-HED-10M에서는 최대 전위차가 0.970 V로 향상되었는데 (도 6의 (c)), 이는 표면 거칠기와 전위가 높아졌기 때문이다.

[0155] 시뮬레이션 결과를 추가로 확인하기 위해 40Hz 주파수에서 구동되는 F-HED의 자체 충전 성능을 특성화했다. 도 6의 (d)와 (e)에서 보는 바와 같이 F-HED-10M은 0.83 mV/s를 보인 레퍼런스 F-HED-OM보다 1.1 mV/s로 더 높은 자체충전율을 보였다. O_2 플라즈마 처리 시간이 다른 모든 F-HED의 자체 충전 속도는 도 5에 표시된 실험 결과와 일치한다.

[0157] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 (a) F-HED에 인장응력을 가하는 사진 이미지, (b) 인장응력 하에서 F-HED-

10M의 정전용량 유지 및 자기충전 속도를 나타낸 그래프, (c) 자발적 자기충전 메커니즘을 통해 F-HED-10Ms가 직렬로 연결된 대형 F-HED-10Ms와 LED 작동을 보여주는 사진 이미지이다.

[0158] 웨어러블의 구성 요소인 섬유는 직조 과정에서 강한 장력을 받는다. 따라서 F-HED의 실용성을 더하기 위해 도 8의 (a)와 같이 F-HED에 가해지는 강한 장력 하에서 장치의 장기 물리적 안정성을 수행했다. 20 mm/s (또는 1200 mm/min)의 인장력이 F-HED에 적용되었다. 섬유/원사의 인장 시험은 일반적으로 직물 발명에서 약 100 - 250 mm/min으로 수행된다는 점은 주목할 가치가 있다. 도 8의 (b)는 반복된 인장력 하에서 F-HED의 장기적인 물리적 안정성을 보여준다. 먼저, F-HED-10M의 코어에 있는 섬유 슈퍼커패시터는 500회 반복된 인장응력 후에도 초기 정전용량의 98 % 이상을 유지했다. 둘째, F-HED-10M 역시 95 % 이상의 높은 자체 충전율 (V_c/V_{c0})을 유지했으며, 여기서 V_c 는 인장응력시험 후 자체 충전율, V_{c0} 은 초기 자체 충전율을 나타낸다. 이러한 결과는 우수한 물리적 안정성을 증명하며, 본 발명에서 개발된 F-HED가 실제 응용 및 섬유 산업에 대한 실용성뿐만 아니라 손쉬운 제조 방법을 제공함을 시사한다. 마지막으로, 도 8의 (c)는 4개의 대규모 F-HED (25 cm 이상)를 직렬로 연결한 것을 보여준다. $V_{on} \sim 1.2 - 1.3$ V의 두 개의 적색 발광 다이오드(LED)는 자발적인 자체 충전 메커니즘을 통해 F-HED-10M에 의해 순전히 성공적으로 켜졌다. 이것은 빌딩 블록 규모로 재료를 취급하고 미래 웨어러블을 위한 자발적인 자체 충전의 장점과 필요성을 더욱 입증한다.

[0160] 결론

[0161] 섬유의 빌딩 블록인 섬유/원사를 직접 제어할 수 있는 실행 가능한 경로가 없기 때문에 웨어러블 전자 장치에서 다양한 고급 기능, 특히 자체 충전 기능을 완전히 탐색하는데 한계가 있었다.

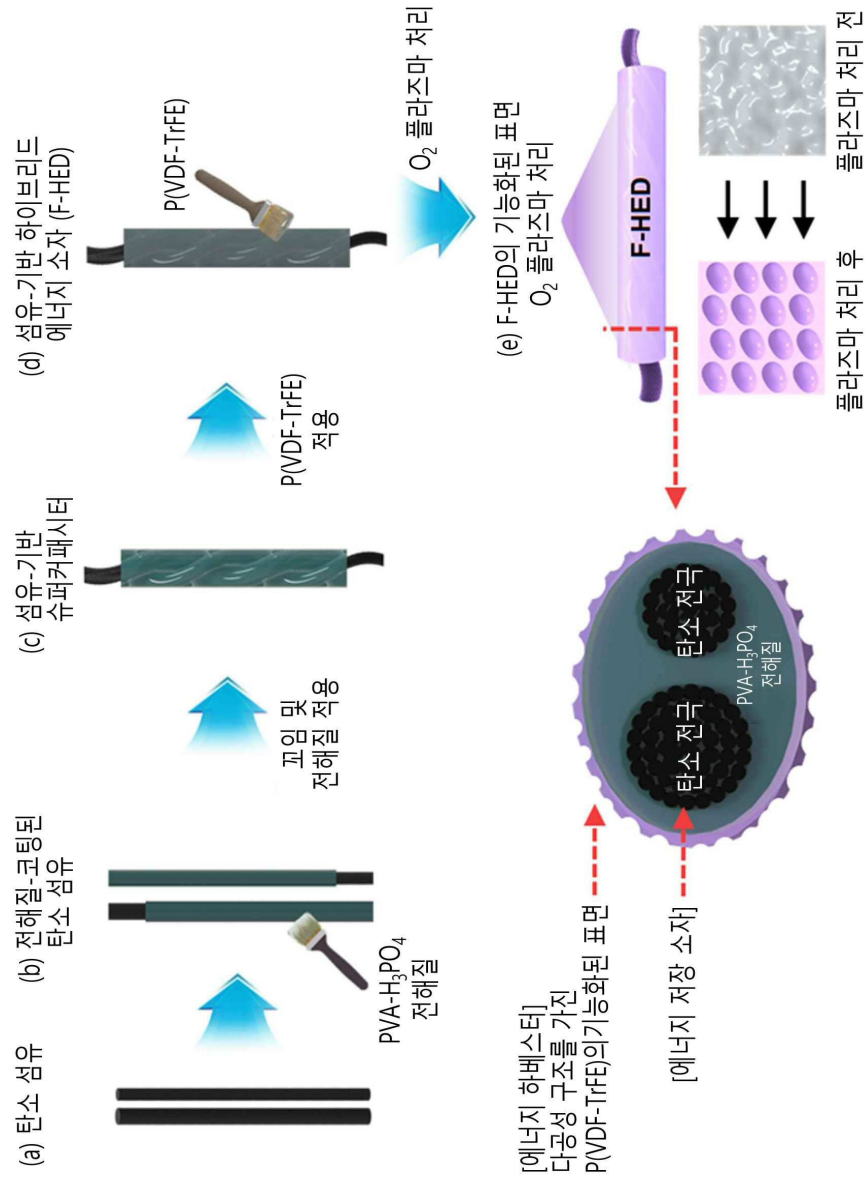
[0162] 본 발명의 실시예에서는 자체 충전 기능을 추가하기 위해 섬유를 직접 기능화하는 템플릿이 필요 없는 간편하고 확장 가능한 방법을 증명했다. 플라스마 유도 고에너지는 F-HED의 외부 표면에 있는 P(VDF-TrFE)의 마찰전기층뿐만 아니라 코어의 섬유 슈퍼커패시터에 이중 영향을 미쳤다. 겔 전해질은 코어 탄소섬유 전극으로 효과적으로 확산되고 상호 연결되어 장치 성능과 안정성이 향상되었다. 또한, P(VDF-TrFE) 층의 표면에 균일한 다공성 구조가 형성되었다. 이것은 두 개의 탄소 전극 사이에 높은 마찰 전위를 유도하여 향상된 에너지 생성 및 자체 충전 기능을 달성했다. 마지막으로, F-HED는 우수한 장기 안정성과 물리적 내구성을 보였다. 이것은 F-HED와 현재 섬유 제조 공정의 호환성을 추가로 입증하여 도입된 방법 및 섬유 장치의 실용적인 측면을 보여준다.

[0164] 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.

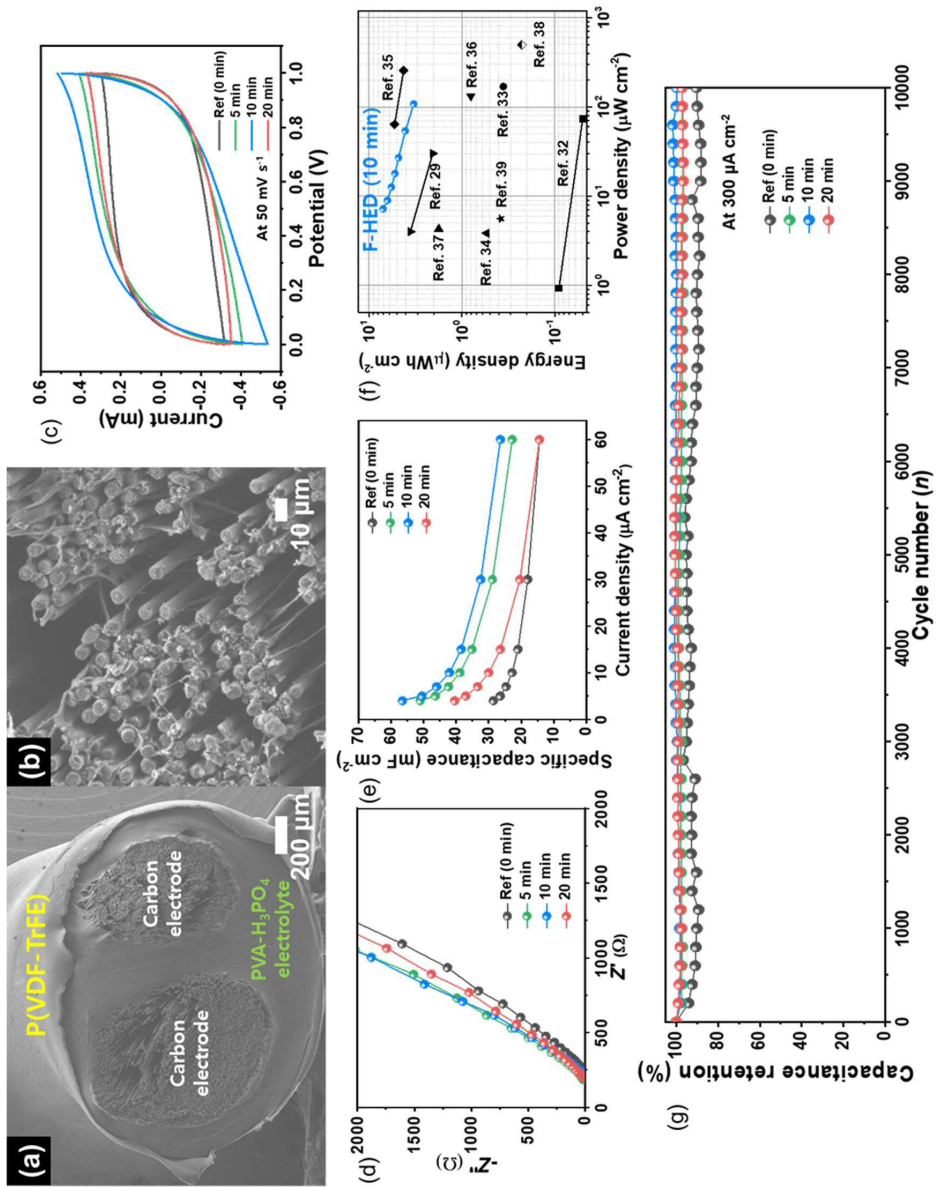
[0165] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

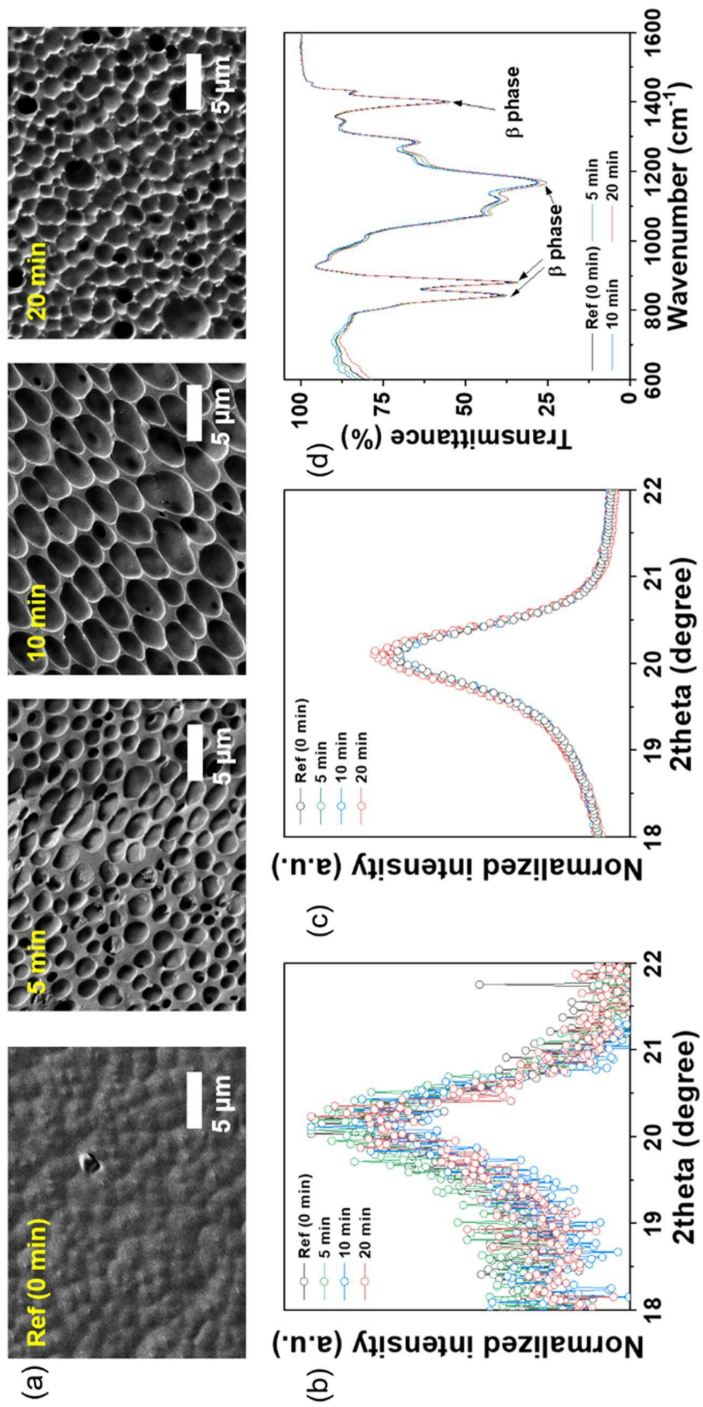
도면1



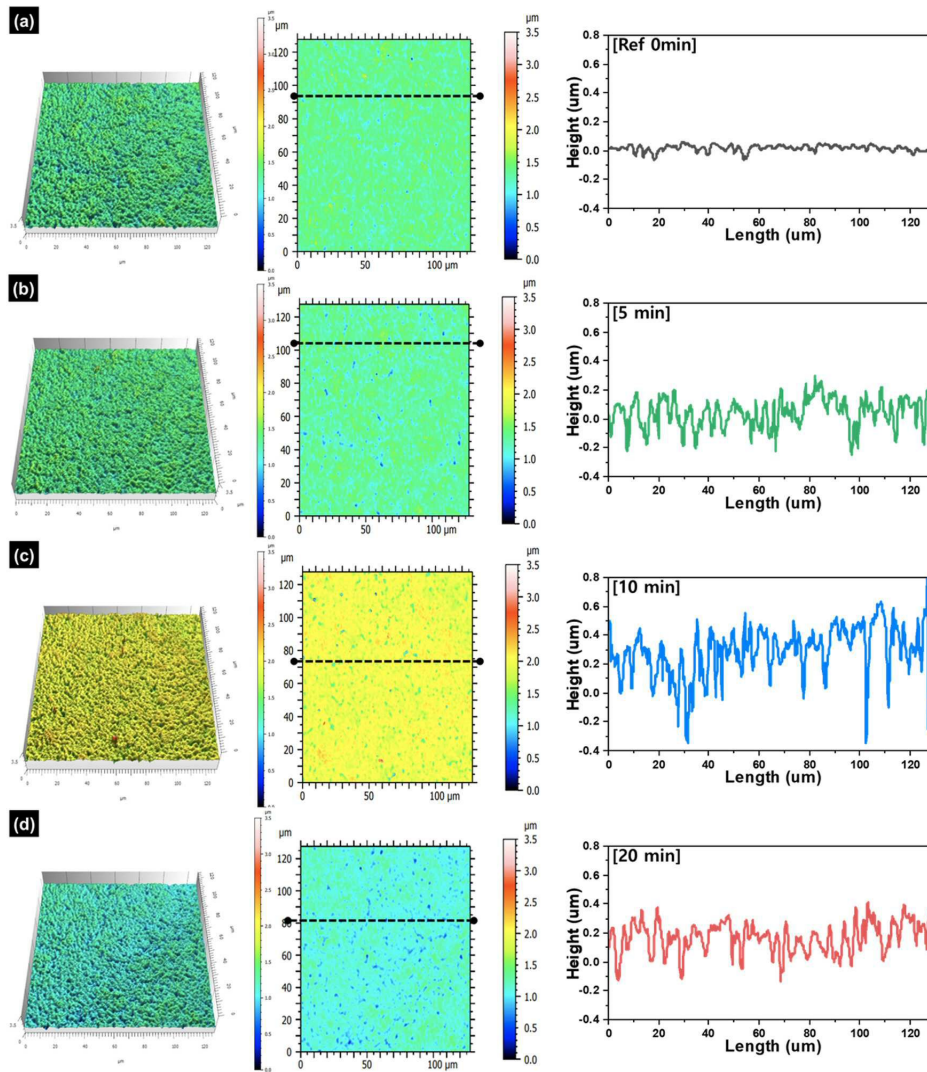
도면2



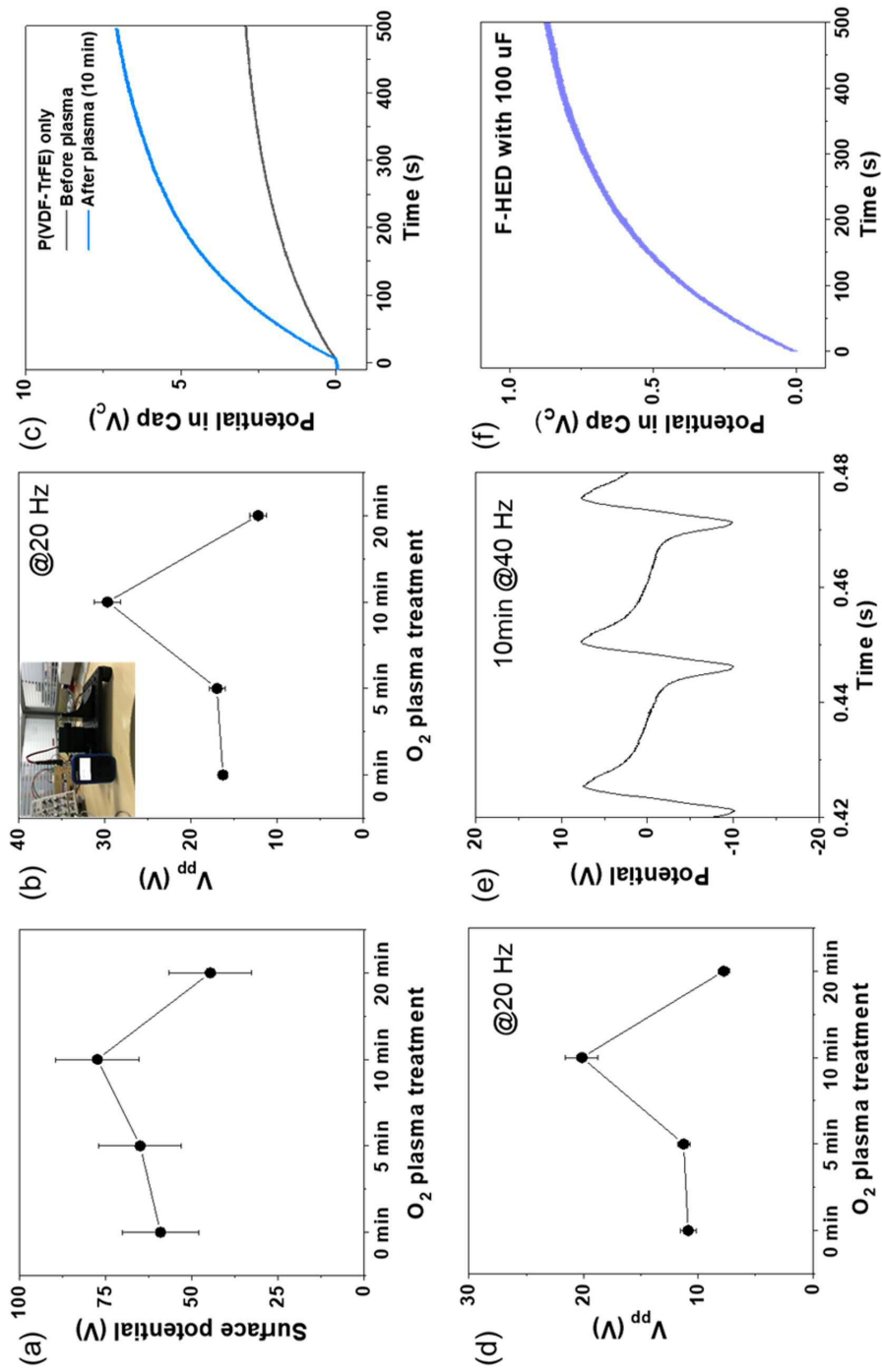
도면3



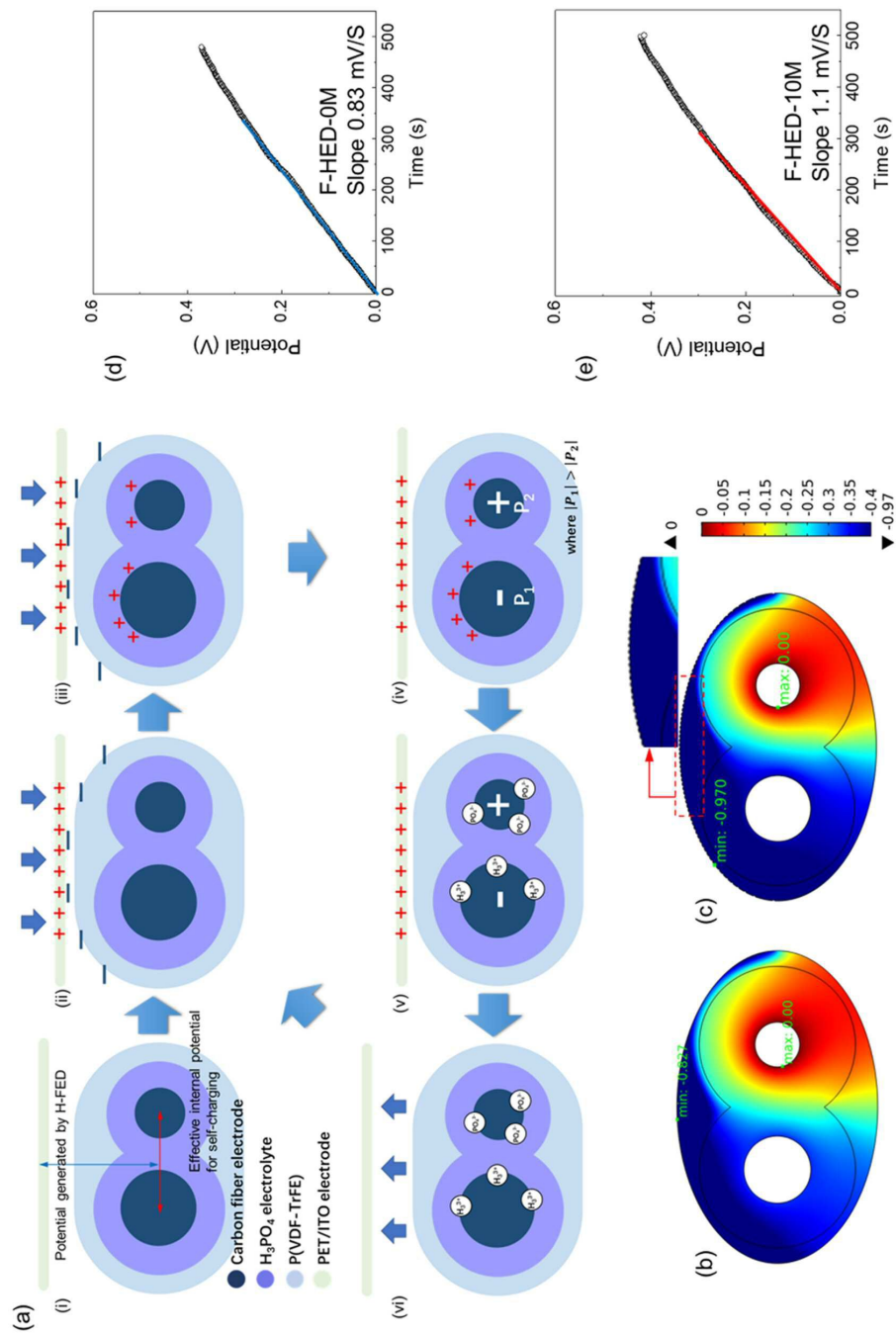
도면4



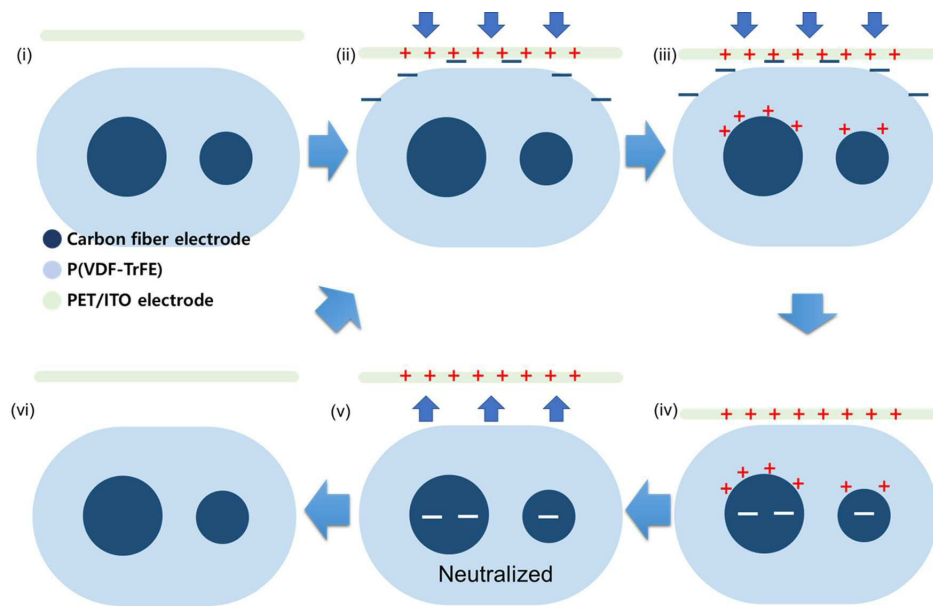
도면5



도면6



도면7



도면8

