(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0059554
(43) 공개일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H02N 2/18 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H02N 2/186 (2013.01)
C08L 33/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0143859
(22) 출원일자 2021년10월26일
심사청구일자 2021년10월26일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
유성일
부산광역시 남구 수영로 345, 112동 904호(대연동, 대연힐스테이트푸르지오)
구자민
부산광역시 사상구 모라로 71, 3층(모라동)
비유티, 메레타 노렌자
부산광역시 남구 조각공원로27번길 34, B동 305호(대연동, 아이빌)
(74) 대리인
김정수

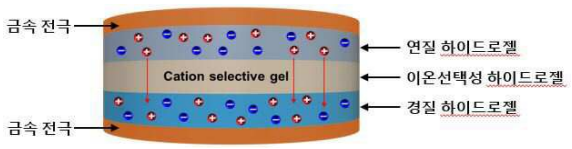
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터**

(57) 요 약

본 발명은 전자 전달 또는 전자 전도를 기반으로 하는 기존 에너지 하베스팅 기술의 대안으로 이온의 느린 확산을 이용하여 저주파 기계적 진동을 하베스팅하도록 설계된 고분자 하이드로젤 기반 이온 에너지 하베스터에 관한 것으로, 본 발명에 의한 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 고분자 하이드로젤을 단순 적층하는 방법으로 에너지 소자를 제작함으로써, 추출되는 전류밀도, 제조단가, 제조방법 등의 면에서 기존 방식과 대비하여 매우 우수한 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 33/26 (2013.01)
H01B 1/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111146
과제번호	2019R1A2C108626913
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다중 산란 기반 고분자-나노입자 복합체를 이용한 광화학반응 제어
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2019.09.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

연질 고분자 하이드로젤 층;

상기 연질 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되고, 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층; 및

상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되는 경질 고분자 하이드로젤 층을 포함하는 층상화된 하이드로젤을 포함하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 양이온의 선택적인 이동이 가능한 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 3

제1항에 있어서, 외부에서 압력이 가해지면, 연질 고분자 하이드로젤 층만 선택적으로 압축이 되어, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층의 내부에 용해 되어진 양이온과 음이온이 경질 고분자 하이드로젤 층 방향으로 이동을 하는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 4

제3항에 있어서, 외부의 압력이 제거되면, 압축된 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 초기 상태로 회복이 되는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에너지 하베스터는 반복적인 외부 압력 또는 외부 진동에 의해서 상기 연질 고분자 하이드로젤 층의 압축 및 팽창이 반복되어지고, 상기 압축 및 팽창에 의해 상기 경질 고분자 하이드로젤 층으로 이온이 이동하여, 상기 에너지 하베스터의 외부로 전기에너지를 공급하는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이고,

상기 경질 고분자 하이드로젤 층은 경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이며,

상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 폴리아크릴산(PAAc) 하이드로젤 층인 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이고,

상기 경질 고분자 하이드로젤 층은 경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이며,

상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 폴리아크릴아마이드에 하전된 고분자 전해질을 혼합한 층인 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 하전된 고분자 전해질은 폴리(소디움 4-스티렌설포네이트), 소디움 폴리아크릴산 및 결정질 나노셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 층상화된 하이드로젤의 총 두께는 1~20㎜인 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 층상화된 하이드로젤이 아크릴판에 부착된 두 개의 금속 전극 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 11

제1항에 있어서, 에너지 하베스터는 진동 주파수가 감소할수록 개방 회로 전압, 단락 전류 밀도 및 전력이 증대되는 것을 특징으로 하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터를 포함하는 자가 동력 이오노트로픽 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자 전달 또는 전자 전도를 기반으로 하는 기존 에너지 하베스팅 기술의 대안으로 이온의 느린 확산을 이용하여 저주파 기계적 진동을 하베스팅하도록 설계된 고분자 하이드로젤 기반 이온 에너지 하베스터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고분자 히이드로젤은 3차원 망상 구조의 고분자가 다량의 물을 함유하고 있는 소재로서, 상기 고분자 하이드로젤에 LiCl, NaCl, KCl과 같은 염(salt)을 도입하거나 이온성 액체를 도입하면, 이온 전도가 가능한 이온성 젤이 형성된다.

[0003] 고분자 하이드로젤을 형성하는 고분자 분자구조가 전하를 가지는 경우에는 양이온 또는 음이온의 이동을 제어할 수 있다. 예를들어, 하이드로젤을 형성하는 고분자의 분자구조가 음이온을 함유하게 되면, 외부에서 접근하는 음이온은 정전기적 반발력에 의해서 투과가 차단되는 반면, 외부의 양이온인 투과가 원활하게 진행된다.

[0004] 에너지 하베스터(energy harvester)는 자연상태에서 변형 또는 소멸되는 에너지를 획득하여 가용의 에너지 형태로 변환하는 장치를 일컫는 것으로, 버려지는 에너지를 수집한다는 의미에서 에너지 스캐빈저(energy scavenger)라고도 불리운다.

[0005] 상기 에너지 하베스터에 관한 종래기술로는 정전기력(trioelectric)을 기반으로 하는 마찰 대전 에너지 하베스터(대한민국 공개특허공보 연질0-2020-0129064호), 압전(piezoelectric) 기반의 압전 에너지 하베스터(대한민국 공개특허공보 연질0-2017-0075318호) 등이 개시되어 있다.

[0006] 상기와 같이 종래의 에너지 하베스팅 기술중 가장 대표적인 것은 정전기력(trioelectric) 및 압전(piezoelectric) 기반의 기술로서, 상기 정전기력 및 압전 소자의 경우 추출되는 전류밀도가 낮고, 이를 개선하기 위해서는 소재 및 소자의 형성이 복잡해지는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 연질0-2020-0129064호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 연질0-2017-0075318호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 연구를 수행하여, 기계적 물성이 다른 이온성 하이드로젤과 양이온 투과 특성의 하이드로젤을 적층하여 외부의 진동에너지를 전기에너지로 변환시키는 에너지 하베스터를 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 이온의 느린 확산을 이용하여 저주파 기계적 진동을 하베스팅하는 고분자 하이드로젤 기반 이온 에너지 하베스터를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 고분자 하이드로젤 기반 이온 에너지 하베스터의 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 연질(soft) 고분자 하이드로젤 층; 상기 연질 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되고, 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층; 및 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되는 경질(hard) 고분자 하이드로젤 층을 포함하는 층상화된 하이드로젤을 포함하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 구현예로 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 양이온의 선택적인 이동이 가능할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 구현예로 외부에서 압력이 가해지면, 압축의 정도가 연질 고분자 하이드로젤이 경질 하이드로젤보다 크기 때문에 연질 하이드로젤층이 선택적으로 압축이 되어, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층의 내부에 용해되어진 양이온과 음이온이 경질 고분자 하이드로젤 층 방향으로 이동을 할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예로 외부의 압력이 제거되면, 압축된 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 초기 상태로 회복이 될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 구현예로 상기 에너지 하베스터는 반복적인 외부 압력 또는 외부 진동에 의해서 상기 연질 고분자 하이드로젤 층의 압축 및 팽창이 반복되어지고, 상기 압축 및 팽창에 의해 상기 경질 고분자 하이드로젤 층으로 이온이 이동하여, 상기 에너지 하베스터의 외부로 전기에너지를 공급할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 구현예로 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이고, 상기 경질 고분자 하이드로젤 층은 경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이며, 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 가교 폴리아크릴산(PAAc) 하이드로젤 층일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 구현예로 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이고, 상기 경질 고분자 하이드로젤 층은 경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이며, 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 폴리아크릴아마이드에 하전된 고분자 전해질을 혼합한 층일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예로 상기 하전된 고분자 전해질은 폴리(소디움 4-스티렌설포네이트), 소디움 폴리아크릴산 및 결정질 나노셀룰로즈로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 구현예로 상기 층상화된 하이드로젤의 총 두께는 1~20㎜일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예로 상기 층상화된 하이드로젤이 아크릴판에 부착된 두 개의 금속 전극 사이에 위치할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 구현예로 상기 에너지 하베스터는 진동 주파수가 감소할수록 개방 회로 전압, 단락 전류 밀도 및 전력이 증대될 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터를 포함하는 자가 동력 이오노트로픽 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 고분자 하이드로젤을 단순 적층하는 방법으로 에너지 소자를 제작함으로써, 추출되는 전류밀도, 제조단가, 제조방법 등의 면에서 기존 방식과 대비하여 매우 우수한 장점이 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 복잡한 재료 합성 및 디바이스 설계 없이 간단한 고분자 화학으로 준비될 수 있기 때문에, 저주파 영역에서 많은 자가 전력 응용(self-powering applications)을 위한 부드럽고 유연한 전력원으로 활용될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터에 포함되는 층상화된 하이드로겔의 개념도이다.

도 2a는 PAAm(S)(빨간색), PAAm(H)(파란색) 및 PAAc(녹색)의 압축 응력-변형률 곡선, 도 2b는 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 25% 스트레인까지의 순환 압축 테스트 결과, 도 2c는 다양한 NaCl 농도를 갖는 PAAm(S)(실선) 및 PAAm(H)(파선) 하이드로겔의 이온 전도도, 도 2d는 컴포넌트 하이드로겔과 비교하여 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔(검정색)의 이온 전도도를 나타낸 것으로서, NaCl의 농도는 PAAm(S) 및 PAAm(H) 둘 다에 대해 2.0M, PAAc 하이드로겔에 대해 0.0M으로 조정되었다.

도 3은 구성이 다른 다양한 하이드로겔의 이온 전도도를 나타낸 것으로서, NaCl의 농도는 PAAm(S) 및 PAAm(H) 하이드로겔 둘 다에 대해 2.0M으로, PAAc 하이드로겔에 대해 0.0M으로 조정되었다. 개별적인 PAAm(S), PAAm(H) 및 PAAc 하이드로겔은 별표(*)로 표시되었다.

도 4a는 압축 및 해제 상태에서 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 사진, 도 4b는 압축 및 해제 상태 사이의 적층 구조에서 각각의 하이드로겔의 두께(파란색) 및 부피(빨간색) 변화, 도 4c 내지 도 4f는 진동 주파수 = 0.3Hz(c,d) 및 0.08에서 압축 해제 주기(compression-release cycles)에서 하이드로겔 기반 디바이스의 단락 전류 밀도(도 3c, 도 3e), 출력 전압(도 4d, 도 4f) 및 Hz(도 4e, 도 4f)를 나타낸 것이다.

도 5a는 서로 다른 압축 두께에서 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 디바이스에서 단락 전류 밀도, 도 5b는 개방 회로 전압을 나타낸 것이다.

도 6a 내지 도 6c는 다양한 적층 하이드로겔 디바이스의 단락 전류 밀도, 도 6d 및 도 6e는 개방 회로 전압을 나타낸 것으로서, 도 6a 및 도 6d는 PAAm(S)/PAAc/PAAm(S), 도 6b 및 도 6e는 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H), 도 6c 및 도 6f는 PAAm(H)/PAAc/PAAm(H)의 결과이다.

도 7a는 PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S) 하이드로겔을 가지는 디바이스의 단락 전류 밀도, 도 7b는 PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S) 하이드로겔을 가지는 디바이스의 개방 회로 전압을 나타낸 것이다.

도 8a 및 도 8b는 PAAm(S)/PAAc/PAAm(S) 하이드로겔이 있는 디바이스의 단락 전류 밀도, 도 8c 및 도 8d는 PAAc 하이드로겔의 pH가 제어된 디바이스의 개방 회로 전압으로서, 도 8a, 도 8c는 pH = 1.8, 도 8b, 도 8d는 pH = 11.7. 도 8e는 다양한 pH 조건에서 동일한 디바이스의 출력 성능을 나타낸 것으로서, PAAc 하이드로겔의 pH는 아크릴산 단량체 용액에 NaOH(들)를 첨가하여 조정하였다.

도 9a, 도 9c 및 도 9e는 다른 유형의 양이온 선택적 하이드로겔을 사용하는 하이드로겔 디바이스의 단락 전류 밀도, 도 9b, 도 9d 및 도 9f는 개방 회로 전압을 나타낸 것으로서, 도 9a 및 도 9b는 PAAm(PSS), 도 9c 및 도

9d는 PAAm(PSA), 도 9e 및 도 9f는 PAAM(CNC)의 결과이다.

도 10a 내지 도 10e는 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔에 도입된 전해질의 농도 (도 10a) 및 전해질의 종류 (도 10b)에 따른 개방 회로 전압(파란색) 및 단락 전류 밀도(빨간색)로서도, 별표(*)는 V_{OC} 및 I_{SC}가 음수 값을 가짐을 나타낸다. 도 10c는 지속적인 압축 해제 주기에서 하이드로겔 디바이스의 안정성 테스트, 도 10d 및 도 10e는 병렬 및 직렬 연결에서 서로 다른 수의 적층된 하이드로겔이 있는 디바이스의 개방 회로 전압(파란색) 및 단락 전류를 나타낸 것이다.

도 11a는 단락 전류 밀도, 도 11b는 역 극성 연결에서 PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S) 하이드로겔이 있는 디바이스의 개방 회로 전압을 나타낸 것이다.

도 12a는 서로 다른 진동 주파수에서 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 디바이스에서 단락 전류 밀도, 도 12b는 개방 회로 전압을 나타낸 것이다.

도 13a 및 도 13b는 0.3Hz 및 0.08Hz의 진동 주파수에서 직렬 연결에서 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H)의 4개 셀이 있는 하이드로겔 디바이스의 주파수 종속 출력 성능을 나타낸 것으로서, 전력 밀도 측정을 위해 하이드로겔 디바이스를 다양한 외부 저항(R)에 연결하였다. 도 13c는 저주파 영역에서 기존 에너지 하베스터와 이온 디바이스의 주파수 종속 전력 밀도 비교, 도 13d 및 도 13e는 자가 전력 공급 시스템을 위한 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 단일 세포 디바이스 적용을 나타낸 것으로서, 도 13d는 다른 주파수 (속도)로 걷는 보행에서 얻어진 전류이다. 도 13e는 Au 나노입자의 전기화학적 합성에 대한 시간에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 14a 내지 도 14c는 합성된 Au 나노입자의 투과전자현미경 (TEM) 이미지로써 Au의 EDX 원소 맵은 각각 노란색으로 표시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 연질 고분자 하이드로젤 층; 상기 연질 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되고, 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층; 및 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층 상에 적층되는 경질 고분자 하이드로젤 층을 포함하는 층상화된 하이드로젤을 포함하는 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터를 제공한다.

[0027] 본 발명에서, 고분자 하이드로젤은 기존에 잘 알려져 있는 합성법을 통해서 제조되었다. 보다 구체적으로 본 발명에서는 폴리아마이드(polyamide) 및 폴리아크릴릭에시드(poly(acrylic acid))를 활용하였지만, 이에 한정된 것은 아니다.

[0028] 상기 연질 고분자는 고분자 합성시 가교제의 양을 상대적으로 적게 넣어 상대적으로 부드러운 물성을 갖는 폴리아마이드(polyamide)를 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 상기 강질 고분자는 고분자 합성시 가교제의 양을 상대적으로 많이 넣어 상대적으로 부드러운 물성을 갖는 폴리아마이드(polyamide)를 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 최첨단 압전, 전자기 및 마찰전기 에너지 하베스터가 높은 수준의 개발에 도달했음에도 불구하고, 자연 환경의 진동과 인간의 움직임이 분포되어 있는 주파수인 낮은 주파수 영역(<1-5Hz)에서 에너지 변환 효율이 급격히 감소한다. 이러한 주파수 불일치는 자연 진동과 인간의 움직임에서 전기를 추출하기 위한 이러한 하베스터의 적용을 심각하게 제한한다.

[0031] 이러한 한계를 극복하기 위해 기존 에너지 하베스팅 기술의 대안으로 "이온 전도"에 기반한 새로운 유형의 에너지 하베스터가 최근 여러 연구 그룹에서 제안되었다.

[0032] 제안된 접근 방식에서 이온 전도체의 이동 이온(mobile ions)은 가해진 기계적 응력에 따라 이동하고, 이온 수송(ion transportation)은 전하 분리 과정을 통해 전위차로 변환되어 외부 회로를 통해 전자 흐름을 유도한다.

[0033] 예를 들어, 하이드로겔 다이오드는 반대 전하를 띤 고분자 전해질로 구성된 2개의 이온성 하이드로겔과 이동 상대 이온을 적층하여 제조되었다. 적층 이중층 구조에서 농도 차이로 인해 이동 반대 이온(별도의 하이드로겔에 있는 양이온과 음이온 모두)은 반대 방향으로 확산될 수 있다.

[0034] 이것은 평형에 도달하기 위한 초기 이온 확산을 반대하는 겔 계면에 걸쳐 내장된 전위를 생성한다. 이온 다이오드가 기계적으로 압축되었을 때, 하이드로겔의 체적 변화는 발전을 위한 전위차를 증가시키기 위해 겔 계면에 걸쳐 이온 농도를 재분배하였다.

[0035] 다른 예에서, 폴리머-이온성 액체 복합물은 이온 운동을 유도하기 위해 기계적으로 구부리거나 꼬여 있다. 크기가 다른 양이온과 음이온은 서로 다른 속도로 이동하기 때문에, 각 이온은 폴리머 매트릭스의 별도 부분에 축적되어 기계적 응력 하에서 전위차가 발생한다.

[0036] Li 합금 기반 복합 재료 및 2D 흑색 인 나노 시트(2D black phosphorus nanosheet)와 같은 다른 유형의 이온 전도체도 기계적 에너지 하베스터를 개발하는 데 사용되었다. 상세한 화학 및 디바이스 설계는 각 예에서 다르지만 이러한 기술은 발전을 위한 응력 유도 이온 수송(stress-induced ion transportation)의 공통 작동 원리를 공유하였다.

[0037] 이온 전도체가 기계적 자극 하에서 이온의 느린 확산을 활용할 수 있다는 점을 감안할 때, 이온 전도체 기반 에너지 하베스터는 저주파의 자연 진동과 인간의 움직임을 하베스팅하여 전기를 생산할 수 있다고 예상할 수 있다. 관련 문헌의 수는 상당히 제한되어 있지만, 하이드로겔 다이오드, 고분자 이온성 액체 복합물, 리튬 합금 기반 복합물 및 2D 흑색 인 나노시트에 대한 기존 결과는 이러한 기회를 부분적으로 입증하였다.

[0038] 그러나, 이러한 기술의 출력 성능은 여전히 소형 전자 디바이스에 전원을 공급하기 위한 요구 사항을 충족시키기에 충분하지 않으며, 마찰 전기 및 압전 나노 발전기와 같은 다른 에너지 하베스팅 기술과 경쟁할 수도 없다.

[0039] 이온 에너지 하베스터의 문헌에서 Wang과 동료들은 최근 0.01Hz의 매우 낮은 진동 주파수에서 기계적으로 압축된 하이드로겔 다이오드에서 ~60mV의 출력 전압과 ~80 μAcm^{-2}의 전류 밀도로 기록적인 높은 전기 출력을 보고하였다. 이 값은 고성능 마찰전기 및 압전 나노발전기의 기존 전기 출력보다 작다.

[0040] 그러나, 이 비교에서 마찰전기 및 압전 나노발전기의 전기 출력은 일반적으로 고주파수 영역에서 얻은 반면, 낮은 주파수의 이온 전도체에서 얻은 전기 출력을 고려해야 한다. 마찰전기 및 압전기 나노발전기는 일반적으로 높은 출력 성능을 달성하기 위해 재료 합성 및 디바이스 설계에서 높은 수준의 복잡성을 필요로 한다는 점에 주목하는 것도 가치가 있다.

[0041] 저주파 영역에서 이온 에너지 하베스터의 출력 성능 향상이 이 분야에서 가장 중요한 과제 중 하나라는 것을 정의하면서, 본 발명자들은 (a) 주어진 기계적 응력 하에서 수송된 이온의 양 및 (b) 전하를 양이온/음으로 분리하는 효율을 증대시켜야 된다고 판단하였다.

[0042] 이러한 가정을 기반으로 본 발명자들은 상이한 강성과 이온 선택성을 가지는 3층 하이드로겔로 구성된 이온 디바이스를 제안한다. 기계적 응력 하에서, 적층 형상의 각 하이드로겔은 강성에 따라 다른 정도로 압축된다.

[0043] 결과적으로, 하이드로겔에 용해된 이온은 부피 변화에 의해 연질에서 경질 하이드로겔로 수송될 수 있어 적층된 하이드로겔을 통해 방향성 있는 이온 수송이 구현된다. 동시에, 부드러운 하이드로겔과 단단한 하이드로겔 사이에 이온 선택성 하이드로겔을 삽입함으로써, 양이온과 음이온의 전하 분리를 실현할 수 있다.

[0044] 이 단순 하지만 혁신적인 디자인은 적층된 하이드로겔의 구성, 압축 부피, 진동 주파수 및 하이드로겔/전해질의 유형을 조정하여 체계적으로 연구된 이온 하베스터의 출력 성능을 극적으로 향상시켰다.

[0045] 최적화된 조건에서 본 발명의 하이드로겔 디바이스는 0.08Hz에서 12mV의 개방 회로 전압과 72.5 μAcm^{-2}의 단락 전류 밀도를 생성했으며, 이는 기존 이온 에너지의 기록적인 고성능과 비슷하거나 더 높을 것이다.

[0046] 또한, 하전된 폴리머(charged polymer)의 유형을 선택하여 이온 선택성을 높임으로써, 전기 출력을 더욱 향상시킬 수 있음이 밝혀졌다. 실제적인 측면을 보여주기 위하여, 본 발명자들은 전기화학 전지와 신발에 이온 소자를 이식하고, Au 나노 입자의 자가 동력 합성과 인간의 보행으로 인한 에너지 생성을 모니터링하였다.

[0047] 컴포논트 하이드로겔(component hydrogel)은 상업적으로 이용 가능한 다양한 하전된 폴리머의 조합과 함께 비닐 모노머의 간단한 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있기 때문에, 본 발명자들의 발견은 자가 동력 이오노트로닉 디바이스(self-powered ionotronic devices)에 대한 광범위한 기회를 분명히 열어줄 것이다.

[0048] 본 발명의 상기 이온 선택성을 가지는 고분자 하이드로젤 층은 양이온의 선택적인 이동이 가능한데, 외부에서 압력이 가해지면, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층만 선택적으로 압축이 되어, 상기 연질 고분자 하이드로젤 층의 내부에 용해 되어진 양이온과 음이온이 경질 고분자 하이드로젤 층 방향으로 이동을 하게 된다.

[0049] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 외부의 압력이 제거되면, 압축된 상기 연질 고분자 하이드로젤 층은 초기 상태로 회복이 될 수 있다.

[0050] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 반복적인 외부 압력 또는 외부 진동에 의해서 상기

연질 고분자 하이드로젤 층의 압축 및 팽창이 반복되어지고, 상기 압축 및 팽창에 의해 상기 경질 고분자 하이드로젤 층으로 이온이 이동하여, 상기 에너지 하베스터의 외부로 전기에너지를 공급할 수 있게 된다.

[0051] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 예를 들면, 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층/가교 폴리아크릴산(PAAc) 하이드로젤 층/경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이 순차적으로 적층된 층상화된 하이드로젤을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 예를 들면, 하전된 고분자 전해질과 혼합된 연질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층/가교 폴리아크릴산(PAAc) 하이드로젤 층/하전된 고분자 전해질과 혼합된 경질의 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤 층이 순차적으로 적층된 층상화된 하이드로젤을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터에서, 상기 하전된 고분자 전해질은 폴리(소디움 4-스티렌설포네이트)(PSS), 소디움 폴리아크릴산(PSA) 및 결정질 나노셀룰로즈(CNC)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 상기 층상화된 하이드로젤의 총 두께가 1~20㎜, 바람직하게는 5~15㎜, 보다 바람직하게는 10-15㎜일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 필요에 따라 변형될 수 있다.

[0055] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 상기 층상화된 하이드로젤이 아크릴판에 부착된 두 개의 금속 전극, 예를 들면 구리 전극 사이에 위치할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 진동 주파수가 감소할수록 개방 회로 전압, 단락 전류 밀도 및/또는 전력이 증대될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 상기 이온성 하이드로젤 기반 에너지 하베스터는 예를 들면, 0.08Hz의 진동 주파수에서 12mV의 개방 회로 전압과 72.5 $\mu A cm^{-2}$의 단락 전류 밀도를 생성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] **<실시예>**

[0061] **1. 재료 및 방법**

[0062] **(1). 재료**

[0063] 아크릴산(AAc) 및 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TEMED)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 아크릴아미드(AAm > 98.0%)는 Duksan Co, Korea에서 구입하였다. 염화칼륨(KCl)은 Samchum Co, Korea)에서 구입하였다. NaCl 및 과황산 암모늄(APS)은 일본 Junsei Chemical Co에서 구입하였다. N,N'-Methylenebisacrylamide(MBAA)는 Tokyo Chemical Industry Co, Japan에서 제공하였다.

[0065] **(2). 실험 방법**

[0066] 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로겔은 문헌 방법에서 약간의 수정을 가한 자유 라디칼 가교 중합에 의해 합성되었다. 제조시, 제조된 하이드로겔의 강성을 제어하기 위해 가교제(MBAA)의 양을 조정하였다. 연질 PAAm 젤의 경우 아크릴아미드(단량체) 3g과 MBAA(가교제) 10mg을 NaCl(또는 KCl) 수용액 12mL에 용해하였다. NaCl(또는 KCl)의 농도는 0 - 3.0 M 범위로 조정하였다.

[0067] 단량체 용액을 60℃의 진공 오븐에서 30분 동안 탈기시키고 실온으로 냉각시켰다. 이어서, APS 수용액(개시제, 20중량%) 100 μL 및 TEMED(촉매) 10 μL를 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 35㎜ 내경 및 4㎜ 두께를 갖는 원형 유리 몰드로 신속하게 주조하였다. 중합은 글라스 슬라이드로 몰드를 덮은 후 상온에서 30분간 진행하였다.

[0068] 경질 PAAm 젤의 경우 다른 모든 조건을 유지하여 MBAA(가교제)의 양을 250mg으로 증가시켰다. 유사하게, PAAc 하이드로겔을 제조하였다. 간단히 말해서, 3g의 AAc(단량체) 및 20mg의 MBAA(가교제)를 용해된 염 없이 12mL의 탈이온수에 용해시켰다. 단량체 용액을 60℃의 진공 오븐에서 30분 동안 탈기시키고, 실온으로 냉각시켰다.

[0069] 이어서, APS 수용액(개시제, 20중량%) 100㎕ 및 TEMED(촉매) 10㎕를 용액에 첨가하였다. 동일한 원형 몰드에 캐스팅한 후, 70℃의 오븐에서 1시간 동안 중합을 수행하였다.

[0070] 제조된 하이드로겔은 PAAm(soft)/PAAc/PAAm(hard)의 순서로 적층하였고, PAAm(hard) 하이드로겔은 일반적으로 바닥에 위치하였다. 3층 하이드로겔의 총 두께는 12mm로, 4mm 두께의 PAAm(S), PAAc 및 PAAm(H) 하이드로겔로 구성되었다. 비교를 위해 순서가 다른 다양한 3층 하이드로겔도 준비하였다. 적층된 하이드로겔을 디바이스 제작 및 전기 측정 전에 밤새 숙성시켰다.

[0071] 적층된 하이드로겔, 두 개의 아크릴판(5cm × 5cm × 0.5cm) 및 두 개의 구리(Cu) 전극을 조립하여 소자를 제작하였다. 먼저 전극으로 사용된 Cu 호일(5cm × 6cm) 2장을 Kapton 필름으로 아크릴판 표면에 접착하였다.

[0072] 그런 다음, 적층된 하이드로겔을 두 개의 Cu 전극이 부착된 아크릴판 사이에 위치시켰다. 이 단계에서, 하이드로겔의 표면은 Cu 전극에 물리적으로 부착되었고, 상부 및 하부 아크릴 판은 압축 해제 사이클 동안 하이드로겔과 Cu 전극 사이에 공기층 형성을 방지하기 위해 구부러진 Kapton 필름으로 연결되었다. 조립 단계 후, 전기 회로 측정을 위해 도선을 Cu 전극에 추가로 연결하였다.

[0073] Hitachi High-Technologies S-4800 장비를 사용하여 전계방출주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지를 얻었다. 전기적 성능은 다양한 주파수에서 PMC-1/2HS 시리즈의 선형 모터를 사용하여 주기적 외부 압축을 적용하여 평가하였다.

[0074] 개방 전압 및 단락 전류는 Keithley 6514 전위계로 측정하였다. 재료의 전도도를 조사하기 위해 10mV 진폭에서 10^3~10^7Hz의 주파수 범위에서 작동하는 Bio-Logic VSP-300 전위차계를 사용하여 임피던스 분광법을 수행하였다.

[0076] **2. 실험 결과**

[0077] 하이드로겔 기반 이온 전도체는 전해질 수용액에서 비닐 단량체의 자유라디칼 중합(free radical polymerization)에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 본 발명에서 이온성 PAAm 하이드로겔은 다양한 전해질을 함유한 증류수에 아크릴아미드 단량체, 가교제 및 개시제를 용해시켜 합성하였다. 초기에는 NaCl이 모델 전해질로 선택되었지만 LiCl 및 KCl과 같은 다른 유형의 전해질도 이 연구의 후반부에서 테스트되었다.

[0079] **(1). 전해질이 없는 두 가지 유형의 순수한 PAAm 하이드로겔의 제조**

[0080] 우선, 다른 모든 조건을 유지하면서 단량체 용액에서 가교제의 양을 조정하여 전해질이 없는 두 가지 유형의 순수한 PAAm 하이드로겔을 제조하였다. 순수한 PAAc 하이드로겔도 유사한 방법으로 제조되었다(자세한 내용은 실험 섹션 참조).

[0081] 도 2a의 압축 테스트에서 볼 수 있듯이, PAAm 및 PAAc 겔의 응력-변형률 곡선은 최대 ~30kPa까지 적용된 응력에 따라 선형 증가를 나타낸 후 기울기가 약간 감소한 영역이 뒤따랐다. 분명히, 더 높은 가교 밀도(파란색)를 가진 PAAm 하이드로겔은 더 높은 압축 모듈러스(7.20kPa)를 나타냈으며, 이는 더 낮은 가교제(빨간색, 1.94kPa)가 있는 PAAm 하이드로겔보다 ~3.7배 더 높다.

[0082] 모듈러스가 강성의 척도임을 고려할 때 두 PAAm 하이드로겔은 PAAm(H) 및 PAAm(S)로 표시되며, 여기서 H와 S는 각각 경질 및 연질을 나타낸다. 또한 PAAc 하이드로겔(녹색)의 압축 탄성률은 3.69kPa였다. 다른 모듈러스로 인해 각 하이드로겔은 동일한 적용 응력 하에서 다른 변형을 나타낸다.

[0083] 따라서, 3개의 하이드로겔을 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H)의 순서로 적층하고 외압에 의해 압축하면 각 컴포넌트 하이드로겔의 압축 정도가 서로 다를 수 있다. 결과적으로, 적층된 겔을 통한 방향성 이온 수송이 유도될 수 있으며, 이는 나중에 논의될 것이다.

[0085] **(2). 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 순환 압축 시험**

[0086] 다음 단계로, 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 순환 압축 시험을 25%의 최대 압축 변형률로 수행하였다. 도 2b에서 지속적인 로딩-언로딩 과정의 히스테리시스 루프는 눈에 띄는 변화 없이 유지되어 누적된 겔의 가역적 형태 회복을 보여준다. 적층된 겔이 30% 변형률 이상에서 파열되었다는 점은 아마도 폴리머 사슬의 내부

골절로 인해 파열되었다는 점에 유의할 가치가 있다. 따라서 본 연구에서는 압축변형률의 상한선을 25%로 설정하였다.

[0087] 이온 수송에 대한 예비 연구로서 PAAm(S) 및 PAAm(H) 하이드로겔에 NaCl을 모델 전해질로 첨가하고, 생성된 이온 전도도를 도 2c에서 조사하였다. 일반적으로 이온 전도도는 전해질의 종류와 용매가 정해졌다고 하면 이온의 농도 및 이동도에 비례한다. 따라서 도 2c의 평탄한 영역에 해당하는 PAAm 하이드로겔의 전도도(σ)는 NaCl 농도에 따라 선형적으로 증가하였다. 흥미롭게도 PAAm(S) 겔(실선)의 전도도는 동일한 NaCl 농도에서 PAAm(H) 겔(점선)보다 항상 더 높다. 이는 아마도 PAAm(H) 하이드로겔에서 보다 농도가 짙은 고분자 네트워크에서 이온 이동도가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

[0088] 2개의 이온 전도성 PAAm(S) 및 PAAm(H) 하이드로겔 ([NaCl] = 2.0 M 함유)을 NaCl이 없는 순수한 PAAc 하이드로겔과 함께 적층할 때, 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔은 0.056 S/cm^2의 전도도 값을 나타내었다(도 2d).

[0089] PAAm(S) 하이드로겔의 전도도(도 2f의 빨간색, σ = 0.092 S/cm^2), PAAm(H)(파란색, σ = 0.073S/cm^2)의 전도도 및 PAAc 하이드로겔(녹색, σ = 0.0058 S/cm^2)의 전도도를 단순히 평균화하여 적층된 겔의 전도도를 계산할 수 있다면, 평균값은 0.057 S/cm^2이었다. 즉, 적층된 겔의 측정된 전도도(0.056 S/cm^2)는 이론적으로 계산된 평균값(0.057 S/cm^2)과 동일하였다. 이러한 사실은 개개의 하이드로겔이 물리적으로 서로 부착되어 있음에도 불구하고 적층된 겔을 통해 이온이 효과적으로 이동됨을 의미한다.

[0090] 하이드로겔 계면을 통한 이온 수송은 PAAm(S)/PAAm(S), PAAm(H)/PAAm(H), PAAm(S)/PAAc 및 PAAm(H)/PAAc의 이중층 하이드로겔의 전도도를 비교하여 추가로 확인되었다(도 3).

[0092] **(3). 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 에너지 하베스팅 성능**

[0093] 기계적 특성 및 이온 수송에 대한 결과를 기반으로 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 에너지 하베스팅 성능을 조사하였다. 이를 위해 PAAm(S), PAAm(H), PAAc 하이드로겔을 동일한 두께 4mm (직경 = 35mm)로 접착하여 적층된 하이드로겔의 총 두께를 12nm로 조정하였다.

[0094] 또한, 비교를 위해 3층의 적층 구조는 다르지만 두께가 동일한 다른 유형의 적층형 하이드로겔도 준비하였다. 적층된 하이드로겔은 Cu 전극과 전도성 와이어가 있는 두 개의 아크릴 플레이트 사이에 조립되었으며(도 4; 실험 섹션의 세부 정보 참조),

[0095] PAAm(H) 하이드로겔은 일반적으로 바닥 아크릴 플레이트에 배치되었다. 조립된 디바이스는 대표 주파수 0.3Hz의 선형 모터에 의해 반복적으로 압축 및 해제되었다. 여기에서 파도, 바람, 사람의 보행과 같은 자연에서 관찰되는 진동은 일반적으로 낮은 주파수(< 1Hz)를 갖는다는 점을 감안하면, 본 실험 조건은 환경 진동으로부터 전기 에너지를 추출하는 데 잠재적으로 적합할 수 있다.

[0096] 처음에는 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔의 두께가 12mm에서 9mm로 감소할 때까지 조립된 디바이스를 압축하였다. 도 4a의 사진에서 확인할 수 있듯이 압축된 상태에서 각각의 하이드로겔의 두께와 면적은 각 겔의 강성이 다르기 때문에 동일하지 않다(도 2a).

[0097] 반복된 압축 해제 사이클에서 적층 구조에서 PAAm(S), PAAc 및 PAAm(H)의 두께 변화는 각각 1.46, 0.88 및 0.67 mm로 평가되었으며(도 4b의 파란색), 하이드로겔의 해당 부피 변화는 각각 402, 158 및 ~180 mm^3이다(도 4b의 빨간색). 명백하게, PAAm(S) 하이드로겔의 부피 감소 정도는 PAAm(H)보다 훨씬 더 높았다. 따라서, 압축 하에서 하이드로겔에 용해된 NaCl은 위쪽 PAAm(S)에서 아래쪽 PAAm(H)으로 이동하여 방향성 이온 수송을 허용할 수 있다.

[0098] 반면에, 외부 압력이 해제되면 압축된 하이드로겔의 부피가 초기 상태로 복구되어 초기 농도에 다시 도달할 때까지 이온 수송을 위쪽 PAAm(S) 방향으로 다시 리디렉션할 수 있다. 반복된 압축-해제 주기 하에서 이온의 상하 방향 이동은 측정 가능한 전기 신호로 변환된다. 도 3c와 3d에서 단락 전류(I_{SC})와 개방 회로 전압(V_{OC})은 압축 해제 주기와 동기화된 주기적인 변화를 나타낸다. I_{SC}와 V_{OC}는 모두 삽입된 그래프처럼 디바이스가 완전히 압축되었을 때 최대값을 나타냈다(도 4c 및 4d).

[0099] 평균 전류 밀도와 피크 대 피크(peak-to-peak) V_{OC} 값은 0.3Hz의 진동 주파수에서 각각 31.2 μAcm^{-2} 및 4.6mV에 도달하였다. 본 발명자들은 또한 우리 디바이스의 전기 출력이 하이드로겔의 부피 변화에 의해 유도되었기 때문에. I_{SC}와 V_{OC} 모두 적층된 하이드로겔의 압축 두께에 의해 체계적으로 제어될 수 있다는 점에 주목하였다(도 5).

[0100] 비교를 위하여, PAAm 겔의 강성을 조절하지 않은 적층 하이드로겔, 즉 PAAm(S)/PAAc/PAAm(S) 및 PAAm(H)/PAAc/PAAm(H),을 준비하였다. 이 샘플에서 I_{SC} 및 V_{OC} 값이 상당히 감소하였으며(도 6), 이는 PAAm(S) 및 PAAm(H) 층의 비균질 압축을 통해서 많은양의 이온 전달이 실현될 수 있음을 나타낸다.

[0101] 또한, 제안된 하베스터에서는 층상 구조의 중간에 PAAc 하이드로겔의 존재가 결정적인 역할을 하였다. PAAc 층이 없는 PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S)의 적층 하이드로겔이 준비되었을 때 전기 출력은 거의 무시할 수 있는 수준이었다(도 7). 이것은 중간 PAAc 하이드로겔의 이온 선택 특성의 중요성을 강조하였다.

[0102] 불행히도, PAAm(H)/PAAm(H)/PAAm(H)의 적층된 하이드로겔은 너무 부서지기 쉽고 동일한 압축 하에서 파열되었다. 그러나 PAAm(H)만 있는 3층 하이드로겔은 이전 예에서와 같이 에너지 하베스팅 특성을 갖지 않는다.

[0103] PAAc 하이드로겔의 이온선택성은 pH에 따라 달라지게 되는데, pH 값이 증대될수록 PAAc 하이드로겔의 카르복시산 (-COOH)의 탈양성자화가 증대되기 때문에 이온 선택성이 증대되고, 그 결과 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔에서 추출되는 I_{SC}와 V_{OC}는 모두 증가하였다(도 8).

[0104] 그러나, PAAc 하이드로겔의 기계적 성질 및 화학적 안정성은 높은 pH 조건에서 악화되었기 때문에 pH 조절의 적용성을 제한하였다. 또한 다른 유형의 양이온 선택적 하이드로겔(예: 폴리(나트륨 4-스티렌설포네이트), 폴리아크릴레이트 나트륨 또는 결정질 나노셀룰로오스와 혼합된 PAAm 하이드로겔)을 적층한 하이드로겔의 경우에서도 에너지 하베스팅 성능이 유지 또는 향상됨을 관찰함으로써, 다양한 이오성 하이드로젤이 중간 PAAc 하이드로겔을 대체할 수 있음이 밝혀졌다 (도 9의 자세한 결과 참조).

[0106] **(4). 에너지 하베스팅 메커니즘**

[0107] 도 4의 에너지 하베스팅 메커니즘은 다음과 같이 이해할 수 있다. 압축 상태에서 상단 PAAm(S) 겔에 용해된 Na^+ 및 Cl^-는 하단 PAAm(H) 겔 쪽으로 이동한다. 그러나, 중간에 있는 PAAc 겔의 이온 선택성으로 인해 Na^+ 양이온의 수송은 허용될 수 있지만, Cl^- 음이온의 수송은 억제되어 상단 및 하단 PAAm 겔에서 전하 불균형이 발생한다.

[0108] 위쪽 PAAm(S) 겔은 Cl^-이 풍부하고 음전하를 띠는 반면, 아래쪽 PAAm(H) 겔은 Na^+가 풍부하고 양전하를 띠게 된다. 결과적으로 PAAm(H)에서 PAAm(S)으로의 전기장이 생성될 수 있다.

[0109] 이렇게 형성된 전기장은 일시적이지만, 하이드로겔 내부에서 이온의 국부적인 농도를 재분배할 수 있다. 도 4에서와 같이 상부 PAAm(S) 겔의 Na^+는 생성된 전기장에 의해 상부 Cu 전극으로 이동하는 반면, 하부 PAAm(H) 겔의 Cl^-는 하부 Cu 전극을 향해 이동한다.

[0110] 결과적으로, 상부 PAAm(S) 겔-전극과 하부 PAAm(H) 겔-전극 인터페이스 사이에 전기 이중층(EDL)이 생성될 수 있다. 따라서, 하단 전극은 상단 전극보다 전위가 높기 때문에, 전위차는 도 4와 같이 측정 가능한 V_{OC} 및 I_{SC}로 전류 흐름을 구동할 수 있다.

[0111] 외력이 제거되면 컴포넌트 겔의 부피 팽창으로 모든 프로세스가 역전될 수 있다. 이 역 과정은 겔-전극 인터페이스의 EDL뿐만 아니라 컴포넌트 젤의 전하 불균형을 제거하여 생성된 V_{OC} 및 I_{SC}를 감소시킬 수 있다.

[0112] 측정에서 본 발명자들은 전위계의 양극 프로브를 하단 Cu 전극에 연결하였다. 따라서 도 4a와 도 4b의 양의 전류와 전압은 제안된 메커니즘의 전하 극성과 잘 일치하였다. 반대로, 전위계의 양극 프로브를 상단 전극에 연결하면 전류와 전압이 모두 반전된다(도 10a 내지 도 10e).

[0113] 흥미롭게도 V_{OC} 및 I_{SC}의 진폭은 초기 주기에서 감소하고, 지속적인 압축 해제 주기에서 안정적인 값에 도달하였다(도 4c 및 4d). 이러한 동작은 지연된 이온의 이동과 관련이 있다. 즉, Na^+와 Cl^-은 모두 EDL에서 금속 전극에

결합되어 있고, 압축해제 과정에서 이온이 위아래 방향으로 이동되기 위해서는 EDL의 이온이 금속전극에서 분리되어야 하는데, 이러한 과정에는 시간 지연이 수반된다.

[0114] 따라서, 상대적으로 높은 압축 해제 주파수에서 전극에 결합된 모든 이온이 출력 신호에 기여할 수 있는 것은 아니다. 그리고 도 4c와 4d의 안정적인 V_{OC} 및 I_{SC} 값은 주어진 주파수에서 이온 운동의 운동 평형 결과이다. 이 논의는 다음 관찰에서 뒷받침될 수 있다. (a) 수송된 최대 이온 양에 해당하는 최대 전기 출력은 첫 번째 압축에서 EDL이 설정되지 않았기 때문에, 첫 번째 압축 해제 주기에서 얻었다. (b) 출력 전압의 기준선도 초기 증가 후에 안정화되었는데, 이는 압축 해제 주기와 함께 금속 전극에 이온 전하가 축적되었기 때문일 수 있다.

[0115] 흥미롭게도 진동 주파수를 0.3Hz에서 0.06Hz로 줄임으로써, V_{OC} 및 I_{SC} 값이 모두 도 11a 및 도 11b와 같이 점진적으로 증가하였다. 또한, 첫 번째 압축에서 전기 출력은 결합된 이온이 더 낮은 주파수에서 금속 전극에서 더 크게 해리될 수 있기 때문에 포화 값에 점점 더 가까워졌다(도 11a 및 도 11b).

[0116] 결국, 0.08Hz의 진동 주파수에서 조립된 디바이스는 각각 72.5 μAcm^{-2}의 전류 밀도와 12mV의 출력 전압으로 감쇠 동작 없이 일정한 V_{OC} 및 I_{SC} 피크를 나타냈다(도 4e 및 도 4f). 이 출력 성능은 뒤에서 논의할 유사한 주파수에서 기존 에너지 하베스터의 기록적인 고성능과 경쟁적이거나 훨씬 더 높다. 또한, 초기값과 안정화된 V_{OC} 및 I_{SC} 값의 차이로 인해 별도의 언급이 없는 한 안정화된 값을 다음 논의에서 참조한다.

[0118] **(5). 적층 하이드로겔 디바이스의 농도 의존적 성능**

[0119] 본 발명에 의한 디바이스의 출력 전류와 전압은 주로 수송된 이온의 양에 의해 좌우되기 때문에, 본 발명자들은 적층 하이드로겔 디바이스의 농도 의존적 성능을 연구하였다(도 10a).

[0120] NaCl이 없을 때 준비된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 젤은 압축 시 약간의 음의 전압(~ -0.85 mV)으로 무시할 수 있는 출력 전류를 생성하였다. 음전위는 양성자의 이동과 관련이 있을 것으로 보이지만, 현재 단계에서 근본적인 원리는 명확하게 이해되지 않는다.

[0121] PAAm(S) 및 PAAm(H) 하이드로겔 모두에서 NaCl 농도가 증가함에 따라 V_{OC} 및 I_{SC} 값이 모두 양수가 되었고, 단조롭게 증가했지만 결국 더 높은 농도([NaCl] = 3.0 M)에서 감소하였다.

[0122] 주어진 압축 하에서 수송된 이온의 양이 NaCl 농도와 함께 증가하기 때문에, 도 12a 및 도 12b의 단조 증가는 적층 겔 시스템에서 논의된 이온 수송의 직접적인 결과일 것이다. 반대로, 높은 NaCl 농도([NaCl] = 3.0 M)에서 감소된 출력 성능은 더 높은 NaCl 농도에서 PAAc의 음전하가 스크리닝되어서 PAAc 하이드로겔의 이온 선택성을 감소시켰기 때문일 수 있다. 전해질 농도와 관련하여 유사한 절충 관계가 멤브레인 기반의 염도 구배 발전에서 종종 보고되었다.

[0124] **(6). 전해질 유형의 영향**

[0125] 다음으로 전해질 유형의 영향을 연구하였다(도 10b). 이 일련의 실험에서 LiCl, KCl 및 NaCl로 전해질을 변경하여 적층 하이드로겔의 출력 성능을 비교하였다. 전해질은 공통 음이온(Cl^-)을 가지고 있기 때문에, 소자 성능은 주로 양이온의 유형에 따라 결정될 수 있다.

[0126] 이와 관련하여, 양이온은 하이드로겔에서 수화되며 양이온의 수화 반경은 Li+(3.82Å) > Na+(3.58Å) > K+(3.31Å)의 순서로 감소한다는 점에 유의해야 한다. 수화된 이온 반경이 감소함에 따라 이온 이동도는 Li+ < Na+ < K+의 순서로 증가한다.

[0127] 처음에 본 발명자들은 이동도가 더 높은 양이온이 더 많은 전기 출력을 생성할 수 있다고 예상하였다. 그러나 측정된 V_{OC} 및 I_{SC} 값은 0.3Hz의 압축 해제 주파수에서 $Li^+ < K^+ < Na^+$의 다른 순서로 증가하였다(도 10b).

[0128] 이 결과는 관찰된 순서에 추가 기여가 있을 것임을 나타낸다. 최근 이론적 계산에 따르면 양이온과 금속 전극간의 결합의 세기는 이온의 종류에 따라 달라지게 되는데, Na^+와 K^+에서 성능은 이러한 결합력과 관련되어 있을 것으로 생각되나 현재 단계에서 근본적인 원리는 명확하게 이해되지 않는다.

[0129] 이 논의는 금속염의 효과가 동역학적인 요인과 강하게 연관될 것이라고 제안하였다. 이러한 의미에서 본 발명자들은 이전 결과(도 4e 및 도 4f)에서와 같이 동역학적인 요인이 완화될 수 있는지 확인하기 위해 압축 해제 빈도를 낮추었다.

[0130] 현저하게, 0.08Hz의 진동 주파수에서, 서로 다른 전해질을 가진 적층된 하이드로겔의 V_{OC} 및 I_{SC}는 각각 25 μAcm^{-2}의 전류 밀도와 5mV의 출력 전압으로 서로 매우 유사해졌다(도 10a 내지 도 10e).

[0131] 농도 및 전해질 의존성 연구를 기반으로 2.0M 농도의 NaCl이 포함된 적층 하이드로겔은 최적화된 성능을 제공하였으며, 다음 시연을 위해 선택되었다. 또한 최적화된 조건에서 적층된 하이드로겔의 전기 출력이 255주기 동안 눈에 띄는 저하 없이 유지되는 것으로 나타났다(도 10c).

[0132] 이러한 결과는 하이드로겔 기반 디바이스의 안정성과 내구성을 입증하였며, 도 2b의 기계적 테스트와 잘 일치하였다. 적층된 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H) 하이드로겔을 개별 화학 셀로 처리하고 병렬 또는 직렬로 연결하여 전기 출력을 높이는 연구가 진행되었다 (도 9d 및 9e). 병렬 연결에서 셀 수가 증가함에 따라 I_{SC}는 선형 방식으로 278 μA에서 966 μA로 증가했지만, V_{OC}는 거의 동일하게 유지되었다(평균값 = 4.0mV). 또는 직렬 연결에서 V_{OC}는 4.5mV에서 19.1mV로 선형적으로 증가했지만, I_{SC}는 셀 수에 따라 거의 변하지 않았다(평균값 = 338 μA).

[0133] 단일 셀 디바이스와 마찬가지로, 여러 요인이 다중 셀 디바이스의 전기적 성능에 영향을 줄 수 있다. 다양한 요인중, 본 발명자들은 진동 주파수를 제어하여 하이드로겔 디바이스의 실용적인 측면을 평가하였다.

[0134] 도 13a에서 직렬 연결에서 PAAm(S)/PAAc/PAAm(H)의 4개 셀로 구성된 하이드로겔 디바이스는 0.3Hz에서 19.1mV의 출력 전압과 327 μA의 전류를 생성했으며, 0.08Hz에서 성능이 52.7mV 및 1170 μA로 크게 증대되었다. 주파수 의존적 성능을 기반으로 4개의 셀 구성을 가진 하이드로겔 디바이스를 다양한 외부 저항(R)에 연결하여 출력 전력을 측정하였다.

[0135] 도 13에서 볼 수 있듯이, 외부 저항이 증가함에 따라서 출력 전압은 증가했지만 전류 밀도는 감소하였다. 그 결과 150Ω의 중간 저항에서 최대 전력 밀도가 발생하였는데, 0.3Hz에서 0.21 μW/cm^{2}(도 12b의 파란색) 및 0.89 μW/cm^{2} 값(도 13b의 빨간색)을 나타내었다.

[0136] 대조적으로, 기존 마찰전기 및 압전기 발전기의 최대 전력은 훨씬 더 높은 저항(> 10^{6}Ω)에서 얻어졌다. 외부 부하에 전달되는 전력은 소스 저항이 부하 저항과 일치해야 최대화될 수 있기 때문에, 마찰 전기 및 압전 발전기에 비해 정합 저항이 낮은 본 발명의 하이드로겔 디바이스는 상용 전자 회로 및 디바이스에 더 적합할 수 있다. 본 발명에 의한 디바이스의 낮은 정합 저항은 하이드로겔의 낮은 내부 저항에 기인하는 것으로 판단된다.

[0137] 도 13c에서 하이드로겔 디바이스의 전력 밀도는 최근 보고된 고성능 에너지 하베스터의 전력 밀도와 비교되었다. 더 나은 비교를 위하여, 문헌에서 몇 가지 다른 방식으로 보고된 전력 밀도를 문헌 데이터에서 개방 전압과 단락 전류 밀도의 곱으로 다시 계산하였다(전력= $V_{OC}\times I_{SC}$).

[0138] 마찰 발전기(파란색)의 경우 진동 주파수가 낮아질수록 출력 성능이 단조롭게 감소하였다. 마찰 전기 발전기의 성능은 저주파 진동을 수집하는 데 비효율적이기 때문에, 대부분 1Hz 이상으로 보고되었다.

[0139] 한편, 하이드로겔 다이오드(분홍색), 리튬 합금 기반 복합재(녹색) 및 2D 흑색 인 나노시트(녹색)와 같은 최근 이온 에너지 하베스터의 성능은 1Hz 미만의 진동 주파수에서 보고되었다. 비교 가능한 진동 주파수 영역(회색)에서 본 발명자의 하이드로겔 디바이스(노란색 별)의 전력 밀도가 최첨단 고성능 에너지 하베스터의 전력 밀도와 경쟁적이거나 더 높다는 것을 검증할 수 있다.

[0141] **(7). 하이드로겔 디바이스의 실용적인 응용**

[0142] 저주파 에너지 하베스팅 성능을 검증한 후, 하이드로겔 디바이스를 실용적인 응용에 적용하려고 하였다. 첫 번째 실험에서 본 발명자들은 신발 밑창에 하이드로겔 디바이스를 이식하여 사람의 보행에서 전기 생성을 보여준다(도 13d).

[0143] 이를 위해 하이드로겔 디바이스 바닥 아크릴판(삽입 사진 참조) 표면에 두께 9㎜의 플라스틱(poly(lactic acid)) 블록를 설치하여 보행 시 적층된 하이드로겔이 파열되는 것을 방지하였다. 적층된 하이드로겔의 두께가

12mm였기 때문에 각 보행 단계는 3mm 두께의 압축을 유도할 수 있으며 이는 도 4의 두께 변화와 동일하다.

[0144] 서 있는 상태에서는 적층된 하이드로겔의 부피가 변화하지 않기 때문에, 눈에 띄는 전류가 발생하지 않았다. 반면에 1.3Hz의 단계 주파수로 보행을 실행하면 ~7 $\mu A/cm^2$의 전류 밀도로 전기 출력이 생성되었다. 출력 전류는 보행 속도가 감소함에 따라 증가한다.

[0145] 이 동작은 저주파 인간의 움직임을 수집하는 하이드로겔 디바이스의 기능을 강조한다. 특히, 0.2Hz의 스텝 주파수에서 전류 밀도는 ~30 $\mu A/cm^2$에 도달했으며, 그 값은 선형 모터의 경우와 상당히 비슷하였다.

[0147] **(8) 자기동력을 이용한 Au 나노 입자의 전기화학 합성**

[0148] 다음 실험 세트에서 Au 나노 입자의 전기화학적 합성이 시연되었다. 이를 위해서, 하이드로겔 소자의 상부 및 하부 Cu 전극은 도선 점퍼 와이어를 사용하여 $HAuCl_4$ 수용액에 연결하였다.

[0149] 그런 다음, 하이드로겔 디바이스를 0.3Hz에서 연속적으로 압축하여 $HAuCl_4$의 Au 나노입자로의 전기화학적 환원을 유도하였다. UV-Vis 스펙트럼(도 13e)에서 볼 수 있듯이, Au 나노 입자의 국부적 표면 플라즈몬 공명(LSPR)에 해당하는 550nm에서 흡수 피크가 새로 나타났으며, 지속적인 압축 해제 주기에 따라 강도가 증가하였다.

[0150] 투과전자현미경(TEM) 이미지(도 14)에서 볼 수 있듯이, 합성된 Au 나노입자는 수십 나노미터 차원의 다면체 모양을 하고 있다. 에너지 분산 X선 분광법을 사용한 기본 매핑은 Au 나노 입자의 합성을 추가로 확인하였다.

[0151] 하이드로겔 디바이스를 동일한 조건에서 압축 해제 절차 없이 $HAuCl_4$ 용액에 연결했을 때 $HAuCl_4$ 용액의 UV-Vis 스펙트럼은 LSPR 피크가 나타나지 않고 동일하게 유지되었다.

[0153] **3. 결론**

[0154] 본 발명자들은 고분자 하이드로겔에서 이온 수송을 기반으로 저주파 기계적 진동을 하베스팅할 수 있는 이온 디바이스를 시연하였다. 이온 에너지 하베스터의 출력 성능을 최적화하기 위해 본 발명의 하이드로겔 기반 디바이스는 (a) PAAm 하이드로겔의 강성에 의한 이온 수송의 양과 (b) 이온 선택성에 의한 수송된 이온의 전하 분리를 최적화하는 데 중점을 두었다.

[0155] 여러 실험 조건을 조정하여 적층된 하이드로겔 층을 통한 방향성이 있지만, 선택적인 이온 수송을 체계적으로 탐구하여 기계적 전기 변환 절차를 이해하고 최적화하였다.

[0156] 많은 측면에서 실험적 결과는 이온의 느린 확산 속도 및 이온-전극 상호작용에 의해 조절되었으면, 디바이스 성능의 동역학적 특성을 밝혀내었다.. 흥미롭게도, 진동 주파수를 낮춤으로써, 더 많은 이온이 효과적으로 수송되어서, 디바이스 성능이 지속적으로 향상되었다.

[0157] 동역학적 요인에 의한 이온의 이동억제 효과(retardation effect)는 0.08Hz의 진동 주파수에서 사라지는 것으로 나타났고, 실험 조건에 관계없이 전기적 출력은 최대화되었다. 실용적인 응용으로서, 인간의 보행으로부터 에너지 생성과 Au 나노입자의 전기화학적 합성이 추가로 제시되었다.

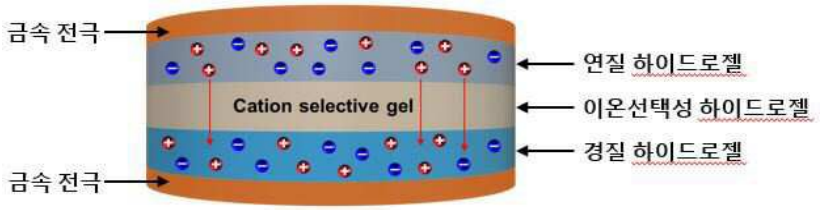
[0158] 제시된 하이드로겔 디바이스는 복잡한 재료 합성 및 디바이스 설계 없이 간단한 고분자 합성으로 제조될 수 있기 때문에, 본 발명은 저주파 영역에서 자가전력 응용을 위한 부드럽고 유연한 전력원으로 하이드로겔 기반 이온 에너지 하베스터의 미래 개발을 위한 청사진을 명확하게 제공한다.

[0160] 이상으로 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

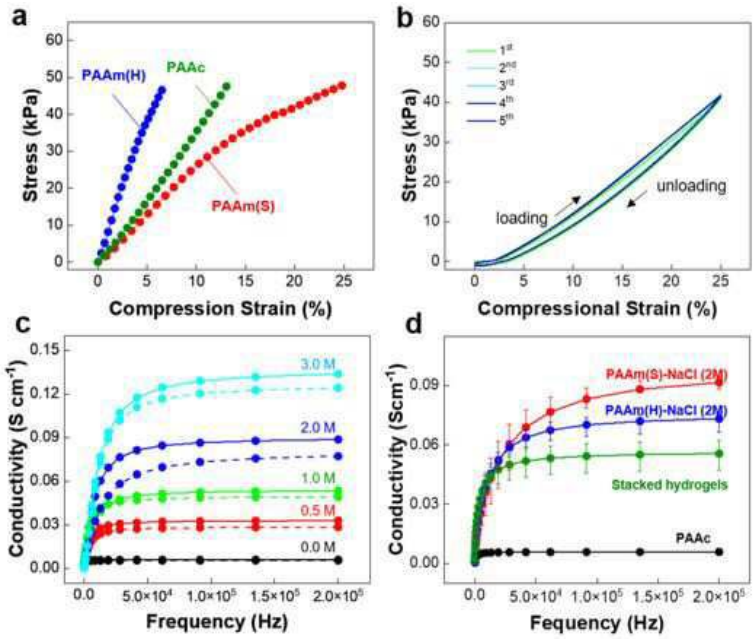
[0161] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다. 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

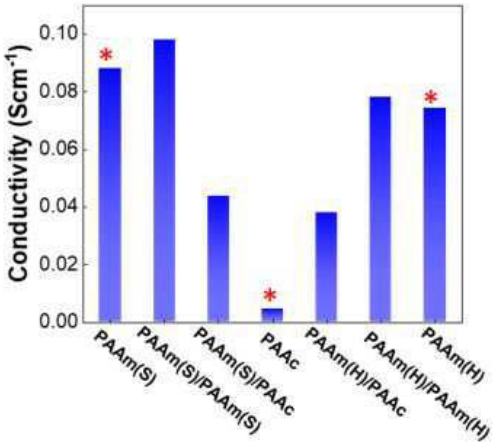
도면1



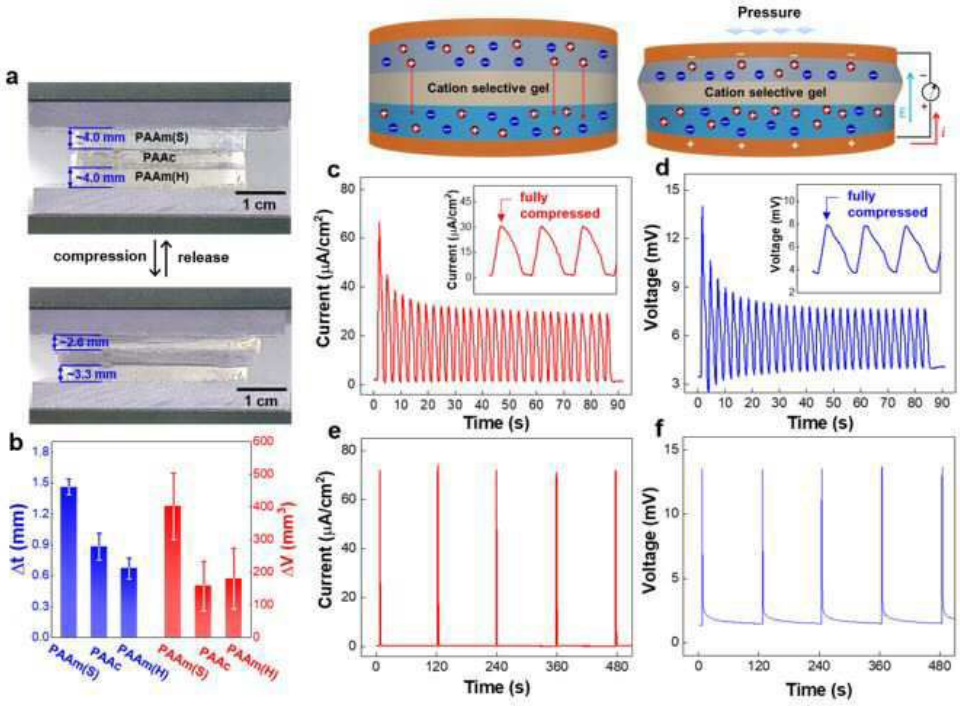
도면2



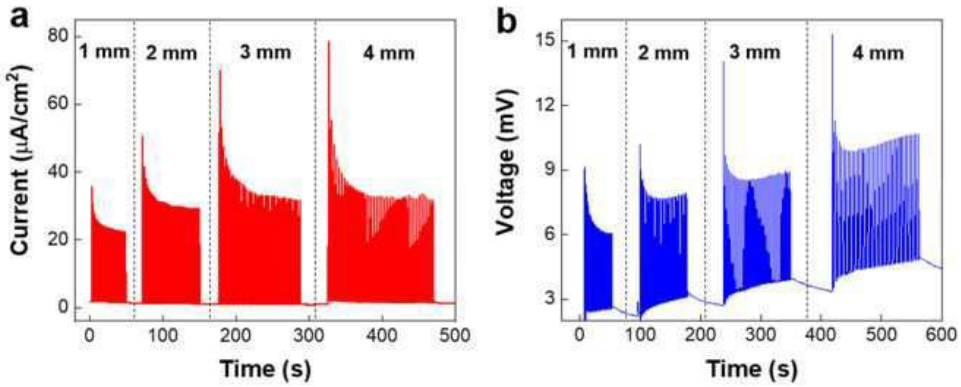
도면3



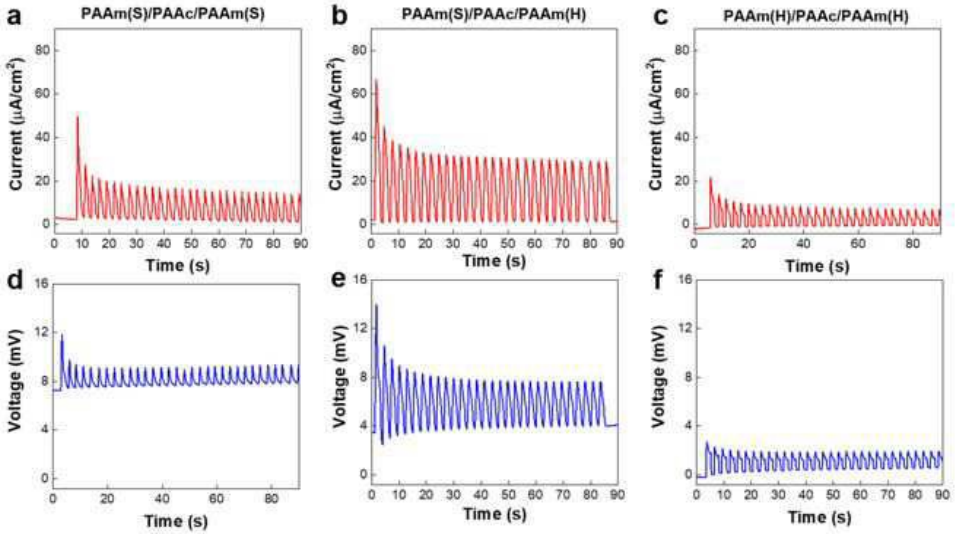
도면4


a
~4.0 mm PAAm(S)
PAAc
~4.0 mm PAAm(H)
1 cm
compression
release
~2.6 mm
~3.3 mm
1 cm
b
Δt (mm)
ΔV (mm³)
PAAm(S)
PAAc
PAAm(H)
PAAm(S)
PAAc
PAAm(H)
Pressure
Cation selective gel
Cation selective gel
c
Current (μA/cm²)
fully compressed
Time (s)
d
Voltage (mV)
fully compressed
Time (s)
e
Current (μA/cm²)
Time (s)
f
Voltage (mV)
Time (s)

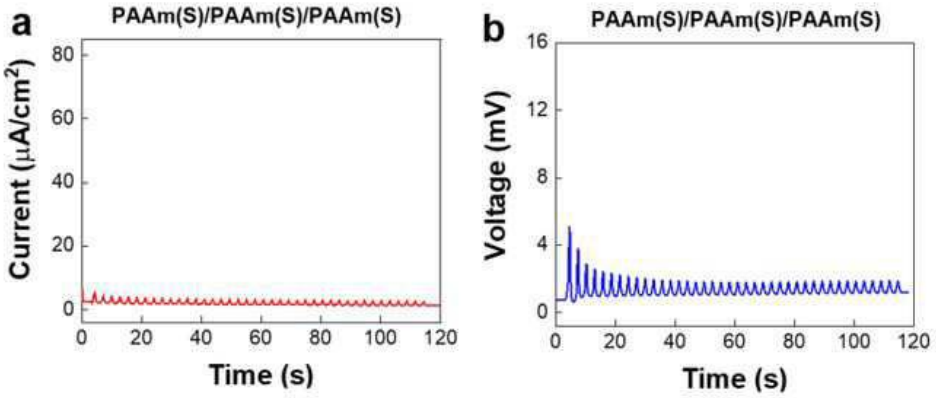
도면5


a
Current (μA/cm²)
1 mm
2 mm
3 mm
4 mm
Time (s)
b
Voltage (mV)
1 mm
2 mm
3 mm
4 mm
Time (s)

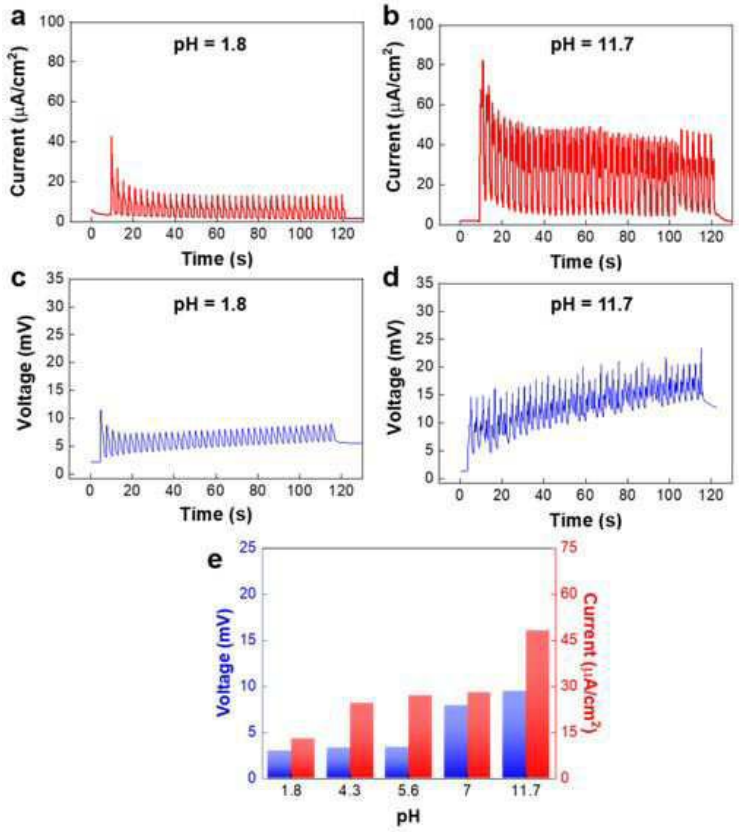
도면6


a
PAAm(S)/PAAc/PAAm(S)
b
PAAm(S)/PAAc/PAAm(H)
c
PAAm(H)/PAAc/PAAm(H)
Current (μA/cm²)
Time (s)
d
e
f
Voltage (mV)

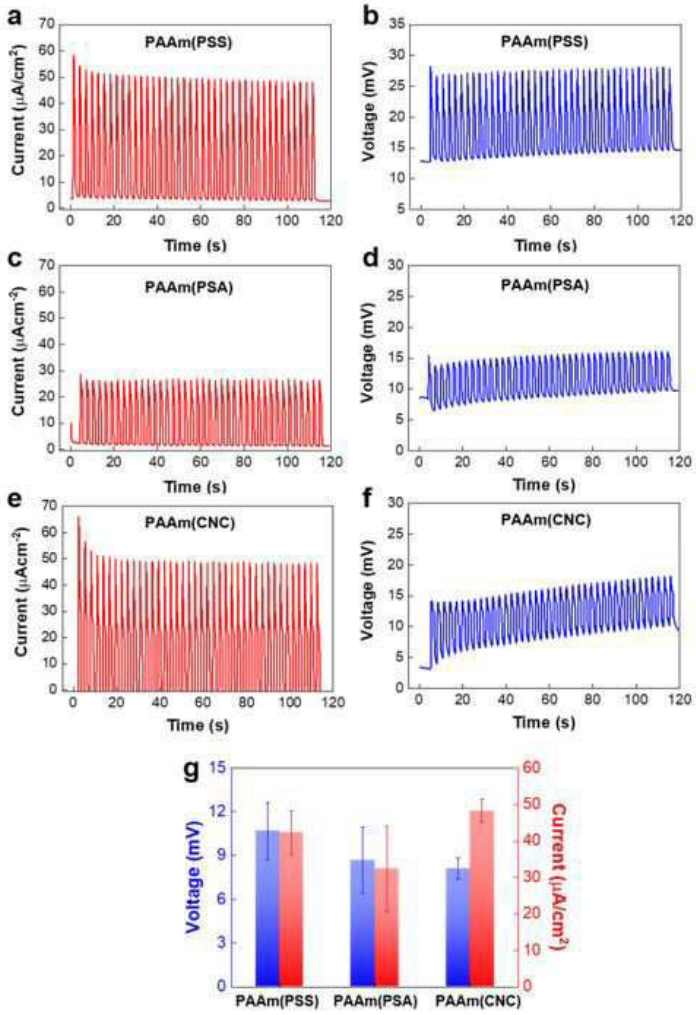
도면7


a
PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S)
Current (μA/cm²)
Time (s)
b
PAAm(S)/PAAm(S)/PAAm(S)
Voltage (mV)
Time (s)

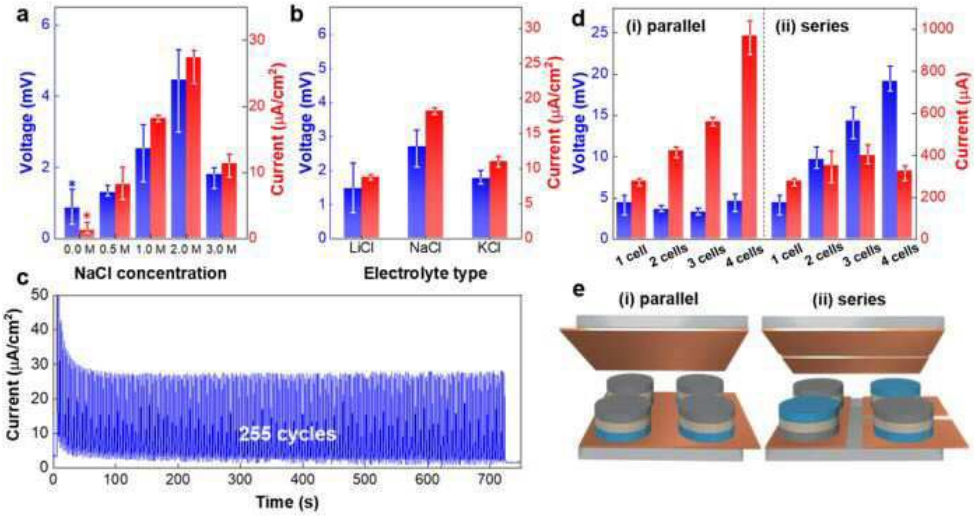
도면8


a
pH = 1.8
Current (μA/cm²)
Time (s)
b
pH = 11.7
Current (μA/cm²)
Time (s)
c
pH = 1.8
Voltage (mV)
Time (s)
d
pH = 11.7
Voltage (mV)
Time (s)
e
Voltage (mV)
Current (μA/cm²)
1.8
4.3
5.6
7
11.7
pH

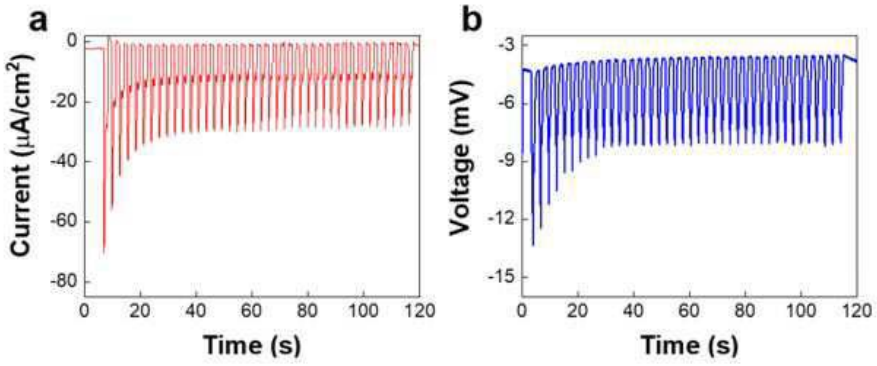
도면9


a
PAAm(PSS)
Current (μA/cm²)
Time (s)
b
PAAm(PSS)
Voltage (mV)
Time (s)
c
PAAm(PSA)
Current (μAcm⁻²)
Time (s)
d
PAAm(PSA)
Voltage (mV)
Time (s)
e
PAAm(CNC)
Current (μAcm⁻²)
Time (s)
f
PAAm(CNC)
Voltage (mV)
Time (s)
g
Voltage (mV)
Current (μA/cm²)
PAAm(PSS)
PAAm(PSA)
PAAm(CNC)

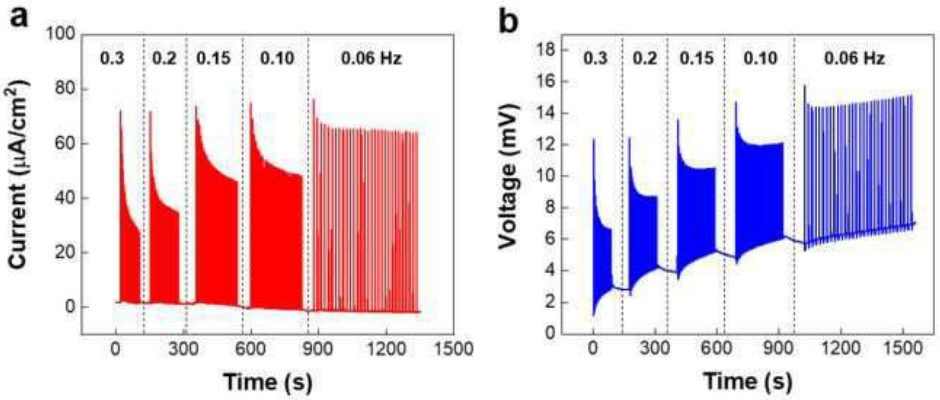
도면10


a
Voltage (mV)
Current (μA/cm²)
0.0 M 0.5 M 1.0 M 2.0 M 3.0 M
NaCl concentration
b
Voltage (mV)
Current (μA/cm²)
LiCl
NaCl
KCl
Electrolyte type
d
(i) parallel
(ii) series
Voltage (mV)
Current (μA)
1 cell
2 cells
3 cells
4 cells
c
Current (μA/cm²)
255 cycles
Time (s)
e
(i) parallel
(ii) series

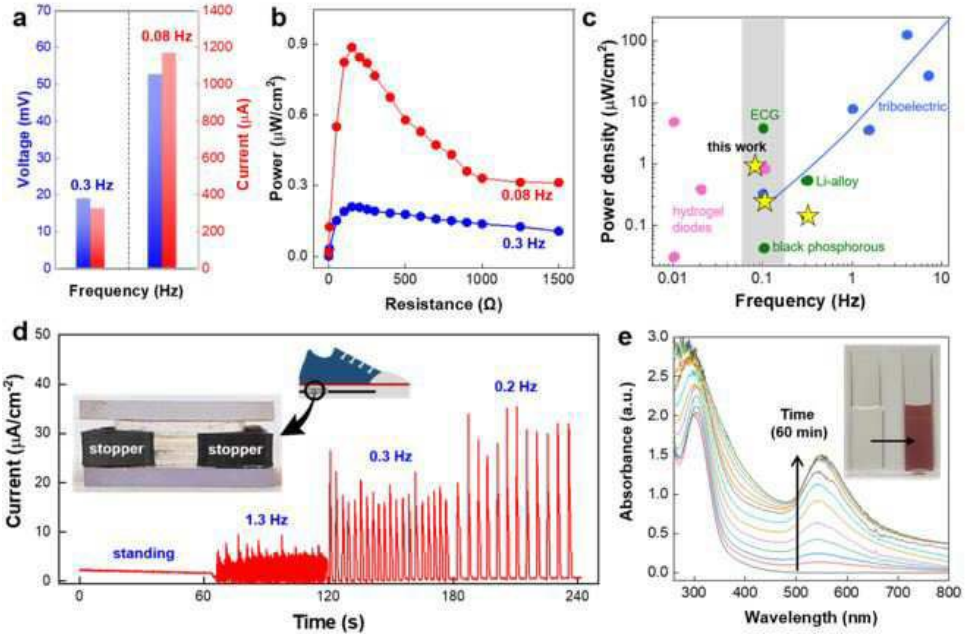
도면11



도면12



도면13



도면14

