



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0134367
(43) 공개일자 2023년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/00 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08L 5/00 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) H01G 11/36 (2013.01)
H02N 11/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 9/0061 (2013.01)
C08G 63/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0031667

(22) 출원일자 2022년03월14일

심사청구일자 2022년03월14일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

차채녕

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김미래

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최초롱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

제일특허법인(유)

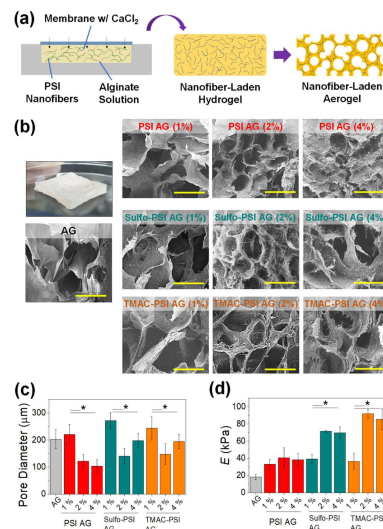
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 기능성 중합체를 이용한 복합재 및 마찰전기 나노발전기

(57) 요약

본 발명에 따른 복합재는 전하성 기능을 가지는 중합체의 나노필러가 도입된 에어로겔을 포함하여 마찰전기 나노발전기용 신소재 플랫폼으로 사용될 수 있다. 특히 본 발명에 따른 복합재는 나노필러를 구성하는 중합체에 치환된 기능기의 종류 및 치환도와 함께 나노필러의 첨가량을 조절하여 마찰전기의 극성을 제어할 수 있고, 에어로겔을 사용함으로써 웨어러블 기기에 요구되는 기계적 접근성과 내구성 및 생체 적합성이 매우 우수하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08G 63/912 (2013.01)
C08G 73/1092 (2013.01)
C08L 5/00 (2013.01)
C08L 67/04 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
H02N 11/004 (2013.01)
C08J 2205/026 (2013.01)
C08J 2305/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345344094
과제번호	2018R1D1A1B07048522
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	바이오프린팅 기술 적용한 다기능성 하이드로젤 생체조직 모델 개발 및 이를 이용한
폴리아스파르트아미드 기반 나노치료제 효능 검증	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172965
과제번호	20009198
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	바이오산업기술개발(R&D)
연구과제명	(2세부) 생분해성 바이오플라스틱 시제품 개발 및 실증
기 여 율	1/2
과제수행기관명	SKC주식회사
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

에어로겔; 및
상기 에어로겔 내에 분산된 나노필러를 포함하고,
상기 나노필러는
소수성을 가지는 중합체; 및
상기 중합체의 사슬에 치환된 하나 이상의 기능기를 포함하고,
상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함하는, 복합재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 소수성을 가지는 중합체는
폴리숙신이미드, 폴리락트산 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 복합재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 음전하성 기능기는 설페이트기, 설포네이트기, 포스페이트기 및 카복실레이트기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고,
상기 양전하성 기능기는 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기 및 4차 암모늄기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 복합재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 중합체의 사슬을 구성하는 반복단위의 총 몰 수를 기준으로,
상기 기능기가 치환된 반복단위의 몰 비율이 1 몰% 내지 70 몰%인, 복합재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 나노필러는
나노섬유, 나노시트, 나노입자, 나노로드 및 나노캡슐로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 복합재.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 나노섬유는 5 μm 내지 20 μm 의 평균 길이를 가지는, 복합재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 나노필러는 상기 에어로겔의 중량 대비 0.1배 내지 20배의 중량으로 분산되는, 복합재.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 에어로겔은 공극의 평균 크기가 50 μm 내지 500 μm 인, 복합재.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 복합재는 영률이 20 kPa 내지 200 kPa인, 복합재.

청구항 10

제 1 활성층이 코팅된 제 1 전극; 및
제 2 활성층이 코팅된 제 2 전극을 포함하고,
상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 적어도 하나가 제 1 항의 복합재를 포함하는, 마찰전기 나노발전기 (TENG).

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층이 모두 상기 복합재를 포함하되,
상기 제 1 활성층은 음전하성 기능기를 포함하고,
상기 제 2 활성층은 양전하성 기능기를 포함하는, 마찰전기 나노발전기.

청구항 12

웨어러블 소재 또는 기기; 및
상기 웨어러블 소재 또는 기기와 결합된 제 10 항의 마찰전기 나노발전기를 포함하는, 웨어러블 마찰전기 나노발전기.

청구항 13

소수성을 가지는 중합체; 및

상기 중합체의 사슬에 치환된 하나 이상의 기능기를 포함하고,
상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함하는,
마찰전기 나노발전기용 기능성 중합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 중합체는 폴리숙신이미드를 포함하고,
상기 음전하성 기능기는 설페이트기를 포함하고,
상기 양전하성 기능기는 4차 암모늄기를 포함하는, 기능성 중합체.

청구항 15

제 13 항에 있어서,
상기 기능성 중합체는 필름, 섬유, 또는 입자의 형태로 가공되는, 기능성 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기능성 중합체, 이를 이용한 복합재 및 웨어러블 기기 등에 적용되는 마찰전기 나노발전기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자 기기 및 웨어러블 생체 의학 장치의 등장으로 내구성 있는 작동을 위해 가볍고 지속 가능하며 소형화된 에너지를 찾아야 할 필요성이 커지고 있다. 이에 따라 재충전 가능한 배터리 외에도 전자기 복사(태양광), 잔류 열(열전기) 및 기계적 힘(압전)과 같이 대부분 버려지는 주변 에너지를 활용하는 에너지 수확 시스템을 통합하는 것이 요구되고 있다.

[0003] 최근, 서로 반대되는 전하 전하도를 갖는 물질 사이에서 이동되는 양과 음의 정전기 전하를 통한 마찰전기화가 에너지 수확 및 센서 장치의 응용 분야에서 주목 받고 있다. 이와 같은 마찰전기 나노발전기(TENG)는 다양한 재료 선택, 비용 효율성, 간단한 장치 설계, 높은 에너지 변환 효율과 출력의 이점을 가진다. 대체로 TENG은 표면 전위가 다른 한 쌍의 재료인 전자 공여체 층과 전자 수용체 층이 서로 접촉하여 전하를 생성 및 이동시킨다.

[0004] 고성능 TENG을 위해 표면 전하 밀도를 극대화하기 위해서는 물리적 접촉 시 전하 유도를 향상시키는 강한 내부 분극을 효과적으로 유도할 수 있는 고유전율의 물질을 개발하는 것이 중요하다. 이러한 TENG에 사용되는 합성 및 천연의 다양한 중합체가 알려져 있고 마찰전기 극성에 따라 선택되고 있다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시알칸(PFA), 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF), 폴리디메틸실록산(PDMS) 및 캡톤(KaptonTM)은 다양한 전기음성 원소(예: 불소 및 산소) 또는 전자 끌게 그룹(예: 프탈이미드)을 함유하고 있으며, 주로 전자 수용체로 사용된다.

[0005] 전자 공여체로 널리 사용되는 금속(예: 알루미늄, 구리 및 은) 외에도, 폴리아미드(예: 나일론)와 같은 중합체 및 전자 공여 아미드를 포함하는 단백질로 주로 구성된 생물학적 조직도 전자 공여체로 사용되고 있다. 대부분의 TENG은 알려진 재료를 매칭하여 개발하기 때문에 마찰전기 출력을 정밀하게 제어하기가 어렵다. 따라서 마찰전기 특성을 증가시키고 제어하기 위해 다양한 기능기(functional group)를 갖는 중합체를 화학적으로 조작하는 연구 노력이 진행 중이다.

[0006] 마찰 전하는 물리적 접촉을 통해 전달되기 때문에, 표면 지형, 탄성 및 다공성과 같이 두 재료 간의 상호 작용 정도에 영향을 미치는 중합체의 물리역학적 특성도 TENG 개발에 중요한 매개변수이다. 이를 위해 나노 및 마이크로 스케일의 리소그래피 및 복합체 형성과 같은 방식이 연구되고 있다. 또한 반복적인 사용을 유지하기 위해

구조적 무결성과 기계적 강도를 유지하는 것도 중요하며, 이는 마찰전기 극성 외에 TENG의 재료를 선택하는 주된 기준이 되기도 한다. 예를 들어, 플루오르화 중합체 또는 폴리실록산은 높은 전자 흡인 효과 뿐만 아니라 높은 기계적 강도, 내구성 및 신축성으로 인해 주로 선택된다. 또한 나일론 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 마찰전기 극성이 상대적으로 낮지만 비용이 저렴하고 기계적으로 강하기 때문에 널리 사용되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Zhang, R. et al., EcoMat 2020, 2, e12062.
 (비특허문헌 0002) Zou, H. et al., Nat. Commun. 2019, 10, 1427.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 마찰전기 나노발전기(TENG)의 다양한 엔지니어링 전략이 연구되고 있지만 대부분 특정 재료 또는 장치에 대한 개별적인 접근에 국한되어 있다. 마찰전기 성능을 보다 정확하게 제어하기 위해서는, 다양한 TENG 시스템에 적용할 수 있는 보편적인 엔지니어링 방식을 채용하는 것이 필요하다.
- [0009] 이에 본 발명자들이 연구한 결과, 손쉬운 화학적 변형으로 마찰전기 극성을 제어할 수 있는 기능성 중합체(functional polymer)를 합성하고, 이를 이용한 나노섬유-에어로겔 복합재를 통해 생체 적합성이 높고 기계적으로 접근 가능하며 내구성이 뛰어난 TENG 플랫폼을 제공하는 포괄적인 엔지니어링 기술을 구현할 수 있었다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 과제는 마찰전기 극성을 조절할 수 있는 중합체 및 이를 물리역학적 특성과 생체 적합성이 높은 소재와 결합한 복합재를 제작하여 웨어러블 기기에 적용될 수 있는 마찰전기 나노발전기를 구현하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명에 따르면, 에어로겔; 및 상기 에어로겔 내에 분산된 나노필러를 포함하고, 상기 나노필러는 소수성을 가지는 중합체; 및 상기 중합체의 사슬에 치환된 하나 이상의 기능기를 포함하고, 상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함하는, 복합재가 제공된다.
- [0012] 또한 본 발명에 따르면, 제 1 활성층이 코팅된 제 1 전극; 및 제 2 활성층이 코팅된 제 2 전극을 포함하고, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 적어도 하나가 상기 복합재를 포함하는, 마찰전기 나노발전기가 제공된다.
- [0013] 또한 본 발명에 따르면, 웨어러블 소재 또는 기기; 및 상기 웨어러블 소재 또는 기기와 결합된 상기 마찰전기 나노발전기를 포함하는, 웨어러블 마찰전기 나노발전기가 제공된다.
- [0014] 또한 본 발명에 따르면, 소수성을 가지는 중합체; 및 상기 중합체의 사슬에 치환된 하나 이상의 기능기를 포함하고, 상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함하는, 마찰전기 나노발전기용 기능성 중합체가 제공된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 복합재는 전하성 기능기가 치환된 중합체의 나노필러가 도입된 에어로겔을 포함하여 마찰전기 나노발전기용 플랫폼으로 사용될 수 있다.
- [0016] 특히 본 발명에 따른 복합재는 나노필러를 구성하는 중합체에 치환된 기능기의 종류 및 치환도와 함께 나노필러의 첨가량을 조절하여 마찰전기의 극성을 제어할 수 있고, 에어로겔을 사용함으로써 웨어러블 기기에 요구되는 기계적 접근성과 내구성 및 생체 적합성이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

이하의 기재된 약어들의 의미는 후술하는 실시예에서 정의한 바와 같다.

도 1a는 폴리숙신이미드(PSI)의 합성 및 이의 유도체화를 통한 소듐설페이트(Sulfo) 또는 트리메틸암모늄클로라이드(TMAC)의 생성을 나타낸다.

도 1b는 Sulfo 또는 TMAC 그룹의 치환도(DS)를 변화시켜 PSI의 전위를 제어하는 것을 나타낸다.

도 1c는 다양한 DS를 가지는 Sulfo-PSI의 원소(황) 분석과 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 1d는 다양한 DS를 가지는 TMAC-PSI의 원소(질소) 분석과 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 (a) 서로 다른 PSI 농도(위에서 아래로 20%, 25%, 30%, w/v)에서 전기방사하여 얻은 PSI 나노섬유 필름의 사진 및 SEM 이미지(축척 바: 사진 1cm, SEM 이미지 30 μm)이고, 우측 사진은 기계적 하중을 반복한 후의 필름, (b) 접촉-분리 모드에서 PSI 나노섬유 TENG의 개략도 및 사진, (c), (d) PFA 층에 대면하여 측정된 PSI 층, Sulfo-PSI 층, TMAC-PSI 층, Al 층(대조군)의 TENG의 개방 전압 및 단락 전류, 및 (e) 다양한 외부 부하 저항(100 k Ω 에서 10 M Ω)에서 측정된 전력 밀도를 나타낸다.

도 3은 (a) 나노섬유 함유 에어로겔 제조 방법의 개략도, (b) 나노섬유가 함유(나노섬유 농도는 4%까지 조절)된 에어로겔(AG, PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG)의 형태학적 특징을 관찰한 SEM 이미지(축척 바: 200 μm), (c) 나노섬유 함유 에어로겔의 기공 직경(*p<0.05) 및 (d) 이의 영률(*p<0.05)을 나타낸다.

도 4는 (a) PFA 또는 유리에 대해 측정된 접촉-분리 모드에서 PSI AG TENG의 개략도, (b-d) PFA 층에 대면하여 측정된 PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG, Al(대조군)의 개방 전압, (e-g) 이들의 단락 전류, (h) 유리 층에 대면하여 측정된 PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG의 개방 전압 및 (i) 이들의 단락 전류를 나타낸다(나노섬유 농도는 4%까지 조절).

도 5는 (a) 전극(E1 및 E2)에 연결된 서로 다른 나노섬유 함유 에어로겔이 쌍을 이루는 TENG의 개략도(접촉-분리 모드), (b) PSI AG와 Sulfo-PSI AG, PSI AG와 TMAC-PSI AG, Sulfo-PSI AG와 AG의 개방 전압 및 (c) 이들의 단락 전류를 나타낸다(에어로겔 내 나노섬유의 농도는 4%로 조절).

도 6은 (a) Sulfo-PSI AG 및 PFA가 신발 깔창에 결합된 웨어러블 TENG의 개략도(TENG의 접촉-분리 모드는 발을 딛고(Step On) 떼는(Step Off) 중에 작동) 및 사진(축척 바: 5 cm), (b) 서로 다른 힘으로 걸을 때 웨어러블 Sulfo-PSI AG TENG에서 측정된 V_{oc} (하단 그래프는 단일 단계 동안의 V_{oc}), (c, d) 걷거나 뛰는 동안 신발 양쪽에 있는 웨어러블 PSI-AG TENG에서 측정된 V_{oc} (강조 표시된 각 영역은 걷기 및 정지의 단일 단계)를 나타낸다.

도 7은 (아미노에틸)트리메틸암모늄 클로라이드(TMAC-NH₂)를 합성하기 위한 반응 경로를 나타낸다.

도 8은 (a) DS1에서 DS3까지 다양한 치환도를 갖는 Sulfo-PSI의 FT-IR 스펙트럼, 및 (b) DS1에서 DS3까지 다양한 치환도를 갖는 TMAC-PSI의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 여기서 특징적인 피크는 a: NH 밴드(아미드), b: CN 스트레치(아미드), c: $\nu_s(\text{OSO})$ 및 d: $\nu_s(\text{C=O})$ (아미드)이다.

도 9는 가변 부하 저항을 이용하여 PFA에 대면한 마찰전기 충전을 통해 생성된 전압, 전류 및 전력으로서, (a) Al, (b) PSI 나노섬유, (c) Sulfo-PSI 나노섬유, (d) TMAC-PSI 나노섬유의 시험 결과를 나타낸다.

도 10은 PFA에 대면한 상태로 100 k Ω 에서 10 M Ω 까지의 다양한 외부 부하 저항을 이용하여 측정된 마찰전기 전력밀도로서, (a) PSI AG, (b) Sulfo-PSI AG 및 (c) TMAC-PSI AG의 시험 결과를 나타낸다. 알루미늄은 대조군으로 사용되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

이하 본 발명의 내용을 구체적으로 설명한다.

[0019]

기능성 중합체

[0020]

본 발명의 일 측면에 따르면, 마찰전기 나노발전기에 사용되는 복합재의 재료 중 하나인 기능성 중합체(functional polymer)를 제공한다.

[0021]

본 발명에 따른 마찰전기 나노발전기용 기능성 중합체는 소수성을 가지는 중합체; 및 상기 중합체의 사슬에 치

환된 하나 이상의 기능기(functional group)를 포함하고, 상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함한다.

[0022] 상기 소수성을 가지는 중합체는 예를 들어 폴리숙신이미드, 폴리락트산 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 소수성을 가지는 중합체는 폴리숙신이미드(PSI)를 포함한다. 폴리숙신이미드는 연속적인 숙신이미드 그룹으로 구성되며, 이미드는 질소로 분리된 두 개의 아실기를 포함하고 있어 다중 공명 구조를 형성할 수 있다. 폴리숙신이미드는 음전하성 산소 및 질소가 존재하므로 상당한 전기 극성을 갖도록 유도될 수 있다. 또한, 숙신이미드 그룹은 아민계 화합물의 개환 친핵성 첨가 반응이 가능하다. 폴리숙신이미드의 이러한 특징은 양전하성 또는 음전하성 기능기를 다양한 치환도로 접합하는데 유용하다.

[0024] 상기 음전하성 기능기는 예를 들어 설페이트기, 설포네이트기, 포스페이트기 및 카복실레이트기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 양전하성 기능기는 예를 들어 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기 및 4차 암모늄기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 아울러, 상기 음전하성 기능기는 알칼리 금속과 같은 양이온과 이온결합된 구조를 가질 수 있고, 상기 양전하성 기능기는 할로겐 원소와 같은 음이온과 이온결합된 구조를 가질 수 있다.

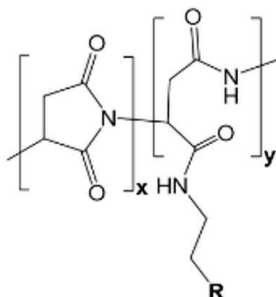
[0027] 본 발명에 따르면, 상기 기능기의 치환도에 따라 마찰 전하 친화도를 조절할 수 있다. 상기 기능기의 치환도는, 상기 중합체의 사슬을 구성하는 반복단위의 총 몰 수를 기준으로, 상기 기능기가 치환된 반복단위의 몰 수의 비율(%)로 산출될 수 있다. 예를 들어, 상기 기능기의 치환도는 상기 중합체의 사슬을 구성하는 반복단위의 총 몰 수를 기준으로, 1 몰% 이상, 3 몰% 이상, 5 몰% 이상, 7 몰% 이상, 9 몰% 이상, 15 몰% 이상, 30 몰% 이상, 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 또한 99 몰% 이하, 85 몰% 이하, 70 몰% 이하, 50 몰% 이하, 30 몰% 이하, 15 몰% 이하, 또는 9 몰% 이하일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 중합체의 사슬을 구성하는 반복단위의 총 몰 수를 기준으로, 상기 기능기가 치환된 반복단위의 몰 비율이 1 몰% 내지 70 몰%일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 기능기의 치환도는 상기 중합체의 사슬을 구성하는 반복단위의 총 몰 수를 기준으로, 1 몰% 내지 9 몰%, 3 몰% 내지 50 몰%, 3 몰% 내지 30 몰%, 10 몰% 내지 70 몰%, 10 몰% 내지 50 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 3 몰% 내지 7 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 또는 30 몰% 내지 50 몰%일 수 있다.

[0028] 일 구현예에 있어서, 상기 음전하성 기능기는 소듐설페이트를 포함하고, 상기 양전하성 기능기는 트리메틸암모늄클로라이드를 포함할 수 있다. 소듐설페이트 및 트리메틸암모늄클로라이드는 모두 이온성 그룹으로서 효과적인 전하 이동 능력을 가지므로 이들 사이에 반대 마찰 전위가 나타날 수 있다.

[0029] 구체적인 일례로서, 상기 중합체는 폴리숙신이미드를 포함하고, 상기 음전하성 기능기는 설페이트기를 포함하고, 상기 양전하성 기능기는 4차 암모늄기를 포함할 수 있다.

[0030] 보다 구체적인 일례로서, 상기 소수성 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 여기서 R은 소듐설페이트 또는 트리메틸암모늄클로라이드를 포함하고, $0 < y/(x+y) < 1$ 이다.

[0034] 구체적으로, 상기 R은 $^+Na-O-S(=O)_2-O^-$ 또는 $^-Cl-N^+(CH_3)_3$ 일 수 있다.

[0035] 또한 상기 $y/(x+y)$ 의 값은 0.01 이상, 0.03 이상, 0.05 이상, 0.1 이상, 0.2 이상, 0.3 이상, 또는 0.4 이상일

수 있고, 또한 0.9 이하, 0.7 이하, 0.5 이하, 0.3 이하, 0.1 이하, 또는 0.07 이하일 수 있으며, 구체적으로 0.01 내지 0.9, 0.03 내지 0.7, 0.03 내지 0.3, 0.1 내지 0.7, 0.1 내지 0.5, 0.1 내지 0.3, 0.3 내지 0.7, 또는 0.3 내지 0.5일 수 있다.

[0036] 상기 기능성 중합체는 마찰전기 나노발전기에 적용하기 위해 다양한 형태로 가공될 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 기능성 중합체는 필름, 섬유, 또는 입자의 형태로 가공될 수 있다.

[0037] 일 구현예에 따르면, 상기 기능성 중합체는 나노섬유로 가공될 수 있으며, 이를 위해 전기방사가 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 기능성 중합체의 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제작할 수 있다. 또한 상기 전기방사를 집전체 판에 수행한 뒤, 상기 집전체 판의 표면에 부착된 나노섬유의 매트릭스 50℃ 이상, 예를 들어 50~70℃에서 열처리하여 나노섬유 필름을 얻을 수 있다. 이에 따라 본 발명은 상기 기능성 중합체의 나노섬유 뿐만 아니라, 상기 나노섬유로 구성된 필름도 제공한다. 기능성 중합체를 일반적인 필름 제조방식(예: 용매 캐스팅 등)을 통해 가공할 경우에 비해, 기능성 중합체를 나노섬유 필름으로 가공할 경우 표면적과 기계적 강도를 현저히 높일 수 있다.

[0038] 이와 같은 상기 기능성 중합체는 마찰전기 나노발전기에 사용될 수 있으며, 그 자체의 필름, 섬유, 형태로서 또는 다른 소재와 결합하여 사용될 수 있다.

[0039] 복합재

[0040] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 기능성 중합체와 생체 적합성 소재를 결합한 복합재를 제공한다.

[0041] 본 발명에 따른 복합재는 에어로겔; 및 상기 에어로겔 내에 분산된 나노필러를 포함하고, 상기 나노필러는 소수성을 가지는 중합체; 및 상기 중합체의 사슬에 치환된 하나 이상의 기능기를 포함하고, 상기 기능기는 음전하성 기능기 또는 양전하성 기능기를 포함한다.

[0042] 인체에 착용성이 뛰어난 소형 기기를 제작하기 위해서는 가볍고 기계적 특성과 생체 적합성을 동시에 갖는 소재를 이용하는 것이 필요하다. 에어로겔은 매우 낮은 밀도와 높은 표면적을 갖는 다공성의 유연한 물질이고 생체 적합성 소재이면서 물리역학적 특성이 우수하여 웨어러블 기기의 플랫폼으로 이용하기에 좋다. 또한, 에어로겔은 높은 표면적과 함께 매우 낮은 유전 상수를 가지므로 그 자체로 마찰전기 재료가 될 수 있다.

[0043] 본 발명의 복합재에서 에어로겔은 마찰대전을 향상시키기 위한 나노필러가 도입되는 매트릭스로서 기능한다. 특히 에어로겔은 우수한 물리역학적 특성으로 인해 마찰전기 나노발전기의 플랫폼을 구현할 수 있다.

[0044] 상기 에어로겔은 다양한 중합체와 나노 및 마이크로 수준의 물리적 또는 화학적 가교결합에 의해 고상 구조로 제조될 수 있다. 예를 들어, 실리카 에어로겔은 일반적으로 졸-겔법을 수행한 이후 초임계 건조에 의해 제조될 수 있다.

[0045] 상기 에어로겔은 예를 들어 천연 다당류로부터 얻을 수 있으며, 구체적으로 알지네이트, κ -카라기난, 키토산 및 아가로스로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로부터 얻을 수 있다. 천연 다당류는 정전기 상호작용(예: 알지네이트, κ -카라기난 및 키토산) 또는 수소 결합(예: 아가로스)을 통해 겔화가 쉽고 기계적 특성의 조절이 가능하여 에어로겔을 생성하는데 유리하다. 또한 천연 다당류로부터 얻은 에어로겔은 약물 전달 시스템, 바이오센서 및 환경 개선과 같은 생물 의학 및 환경 응용 분야에서 활용될만큼 생체 적합성이 높다.

[0046] 상기 에어로겔은 공극의 평균 크기가 5 μm 이상, 10 μm 이상, 30 μm 이상, 50 μm 이상, 또는 100 μm 이상일 수 있고, 또한 1000 μm 이하, 500 μm 이하, 300 μm 이하, 또는 200 μm 이하일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 에어로겔은 공극의 평균 크기가 50 μm 내지 500 μm 일 수 있다.

[0047] 본 발명의 복합재의 다른 하나의 구성 요소인 나노필러는 앞서 설명한 기능성 중합체로부터 얻을 수 있다.

[0048] 상기 나노필러의 평균 크기는 50 μm 이하 또는 10 μm 이하일 수 있고, 또한 100 nm 이상 또는 1 μm 이상일 수 있다.

[0049] 상기 나노필러는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들어 상기 나노 필러는 나노섬유, 나노시트, 나노입자, 나노로드 및 나노캡슐로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0050] 일 구현예에 따르면, 상기 나노필러는 나노섬유일 수 있다.

[0051] 상기 나노섬유의 평균 길이는 100 μm 이하, 50 μm 이하, 30 μm 이하, 20 μm 이하, 또는 15 μm 이하일 수 있고, 또한 1 μm 이상, 3 μm 이상, 5 μm 이상, 7 μm 이상, 또는 9 μm 이상일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 나노섬

유의 평균 길이는 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다.

- [0052] 또한 상기 나노섬유의 평균 직경은 1 μm 이하, 500 nm 이하, 또는 100 nm 이하일 수 있고, 또한 1 nm 이상, 10 nm 이상, 또는 50 nm 이상일 수 있다.
- [0053] 상기 나노섬유는 예를 들어 상기 기능성 중합체를 전기방사한 뒤 초음파 처리하여 얻을 수 있다.
- [0054] 상기 복합재에서 상기 나노필터의 중량은 상기 에어로겔의 중량의 0.01배 이상, 0.1배 이상, 1배 이상, 2배 이상, 3배 이상, 4배 이상, 또는 5배 이상일 수 있고, 또한 20배 이하, 10배 이하, 7배 이하, 5배 이하, 3배 이하, 또는 2배 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노필터는 상기 에어로겔의 중량 대비 0.1배 내지 20배의 중량으로 분산될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 나노필터는 상기 에어로겔의 중량 대비 1배 내지 10배, 1배 내지 5배, 1배 내지 3배, 3배 내지 10배, 3배 내지 7배, 또는 5배 내지 10배의 중량으로 분산될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 복합재는 전하성 중합체의 나노필터가 생체 적합성 에어로겔 내에 분산되어, 웨어러블 기기에 요구되는 기계적 특성과 형상 복구 특성을 갖는 TENG 플랫폼을 구현할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 복합재는 물리역학적 특성(예: 경량, 기계적 적합성 및 인성, 높은 다공성 및 표면적)이 우수한 에어로겔에 의해 웨어러블 기기에 매우 적합하다.
- [0056] 예를 들어, 상기 복합재는 모듈러스 특성이 우수하며, 예를 들어 영률(Young's modulus)이 15 kPa 이상, 20 kPa 이상, 30 kPa 이상, 50 kPa 이상, 또는 80 kPa 이상일 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 복합재는 영률이 20 kPa 내지 200 kPa일 수 있다. 보다 구체적인 예로서, 상기 복합재는 영률이 30 kPa 내지 150 kPa일 수 있다. 상기 영률은 상온 조건에서 측정된 것일 수 있다.
- [0057] 아울러 본 발명에 따른 복합재는 에어로겔 내의 마찰전기 나노섬유 농도를 변화시킴으로써 마찰전기 특성을 독립적으로 제어할 수 있다.
- [0058] 따라서 본 발명에 따른 복합재는 나노섬유가 함유된 에어로겔의 기계적 특성 및 마찰전기적 특성으로 인해 웨어러블 에너지 수확기와 같은 마찰전기 나노발전기에 적용될 수 있다.
- [0059] **마찰전기 나노발전기**
- [0060] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 기능성 중합체를 포함하는 마찰전기 나노발전기(TENG)를 제공한다.
- [0061] 즉 상기 마찰전기 나노발전기는 제 1 활성층이 코팅된 제 1 전극; 및 제 2 활성층이 코팅된 제 2 전극을 포함하고, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 적어도 하나가 앞서 설명한 기능성 중합체를 포함한다.
- [0062] 구체적인 일례로서, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층이 모두 상기 기능성 중합체를 포함하되, 상기 제 1 활성층은 음전하성 기능기를 포함하고, 상기 제 2 활성층은 양전하성 기능기를 포함할 수 있다.
- [0063] 구체적인 다른 예로서, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 어느 하나가 상기 기능성 중합체를 포함하고, 나머지 활성층은 마찰전기 나노발전기에 사용되는 것으로 잘 알려진 물질(피플루오로알콕시알칸, 알루미늄 등)을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 마찰전기 나노발전기에 포함되는 기능성 중합체는 필름, 섬유, 또는 입자의 형태로 가공된 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 복합재를 포함하는 마찰전기 나노발전기를 제공한다.
- [0066] 즉 본 발명에 따른 마찰전기 나노발전기는 제 1 활성층이 코팅된 제 1 전극; 및 제 2 활성층이 코팅된 제 2 전극을 포함하고, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 적어도 하나가 앞서 설명한 복합재를 포함한다.
- [0067] 구체적인 일례로서, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층이 모두 상기 복합재를 포함하되, 상기 제 1 활성층은 음전하성 기능기를 포함하고, 상기 제 2 활성층은 양전하성 기능기를 포함할 수 있다.
- [0068] 구체적인 다른 예로서, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 어느 하나가 상기 복합재를 포함하고, 나머지 활성층은 상기 기능성 중합체의 필름, 섬유 또는 입자를 포함할 수 있다.
- [0069] 구체적인 또 다른 예로서, 상기 제 1 활성층 및 상기 제 2 활성층 중 어느 하나가 상기 복합재를 포함하고, 나머지 활성층은 마찰전기 나노발전기에 사용되는 것으로 잘 알려진 물질(피플루오로알콕시알칸, 알루미늄 등)을 포함할 수 있다.
- [0070] 이와 같은 본 발명의 마찰전기 나노발전기는 웨어러블 기기에 적용될 수 있다. 이에 본 발명은 웨어러블 소재 또는 기기; 및 상기 웨어러블 소재 또는 기기와 결합된 본 발명의 마찰전기 나노발전기(TENG)를 포함하는, 웨어

러블 마찰전기 나노발전기를 제공한다.

- [0071] 본 발명에 따르면 복합재에 사용되는 에어로겔의 기계적 특성, 경량성, 기계적 적합성, 인성, 형상 회복 특성으로 인해 웨어러블 기기에 적합하다. 특히 일반적인 에어로겔에는 마찰전기 극성이 없지만, 본 발명에 따르면 마찰전기 기능을 갖는 나노필러를 에어로겔에 도입하므로, 에어로겔의 우수한 물리역학적 특성을 유지하면서 마찰전기 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0072] 상기 웨어러블 소재 또는 기기는 인체에 착용할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 구체적으로 의류 소재나 착용 가능한 전자 기기 등을 들 수 있다. 예를 들어 본 발명의 마찰전기 나노발전기는 신발 깔창, 상의, 하의, 장갑, 안경, 신발, 관절보호대, 손목시계, 바이오센서 등 착용가능한 제품 전반에 결합될 수 있다.
- [0073] 구체적인 일례로서, 본 발명의 마찰전기 나노발전기는 신발 깔창에 결합되어 에너지 수확기 및 동작 센서로 활용될 수 있다(도 6의 (a) 참조).
- [0074] **[실시예]**
- [0075] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다.
- [0077] - PSI : 폴리숙신이미드
- [0078] - Sulfo : 소듐설페이트
- [0079] - TMAC : 트리메틸암모늄클로라이드
- [0080] - Sulfo-PSI : Sulfo가 치환된 PSI
- [0081] - Sulfo-PSI : TMAC가 치환된 PSI
- [0082] - DS : 치환도
- [0083] - DS_{Sulfo} : Sulfo-PSI에서 Sulfo의 치환도
- [0084] - DS_{TMAC} : Sulfo-PSI에서 TMAC의 치환도
- [0085] - PFA: 퍼플루오로알콕시알칸
- [0086] - AG : 나노섬유가 없는 에어로겔
- [0087] - PSI AG : PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔
- [0088] - Sulfo-PSI AG : Sulfo-PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔
- [0089] - TMAC-PSI AG : TMAC-PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔
- [0090] - TENG : 마찰전기 나노발전기
- [0091] - V_{oc} : 개방회로 전압
- [0092] - I_{sc} : 단락 전류
- [0093] 마찰전기 극성을 제어하기 위한 화학적 변형과 전하 이동 및 구조적 내구성을 최대화하기 위한 물리기계적 변형을 포함하는 다중스케일 중합체 엔지니어링은 고성능 마찰전기 나노발전기(TENG)를 개발하는 데 가장 중요하다. 이하 실시예에서는 기능성 폴리숙신이미드(PSI)를 기반으로 하는 고성능 TENG을 엔지니어링하기 위한 매우 효율적이고 포괄적인 기술을 제시하였다.
- [0094] 이하의 실시예에서 PSI가 아민과 쉽게 친핵성 첨가 반응할 수 있는 특성을 이용하여, 서로 반대되는 전하의 그룹인 소듐설페이트 및 트리메틸암모늄클로라이드를 다양한 치환도로 PSI에 접합하였다. 또한 그에 따라 생성된 Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI를 각각 나노섬유 필름으로 제조하여 전하 유형 및 밀도에 따라 가변적인 마찰전기 특성을 구현하였다. 특히 PSI 나노섬유를 알지네이트 에어로겔에 도입하여 웨어러블 기기에 적용하기 위해 필요한 기계적 인성과 생체 적합성을 부여하였다. 마지막으로 이와 같이 나노섬유가 함유된 에어로겔 TENG의 웨어러블

에너지 수확기 및 바이오센서로서의 지속적인 마찰전기 성능을 시험하였다.

[0095] **제조예 1: 2-아미노에틸소듐설페이트(Sulfo-NH₂)**

[0096] 2-아미노에틸 하이드로겐 설페이트(TCI, Japan) 6 g을 탈이온수 30 mL에 용해시켰다. pH가 7에 도달할 때까지 NaOH(1 N)를 천천히 첨가하여 H⁺를 Na⁺로 전환시켰다. 용액을 감압 동결건조하여 2-아미노에틸소듐설페이트를 얻었다.

[0097] **제조예 2: (아미노에틸)트리메틸암모늄클로라이드(TMAC-NH₂)**

[0098] 도 7은 (아미노에틸)트리메틸암모늄 클로라이드(TMAC-NH₂)를 합성하기 위한 반응 경로를 나타낸다.

[0099] 먼저 에틸렌디아민(Sigma-Aldrich) 5 g(83 mmol)을 디클로로메탄(삼전화학, 한국) 20 mL에 녹였다. 디클로로메탄 30 mL에 미리 녹인 디-tert-부틸디카보네이트(TCI, Japan) 18.2 g(83 mmol)을 천천히 가하고 빙냉욕에서 2 시간 동안 교반한 뒤, 추가로 실온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용액을 증발 제거하고 2N 탄산나트륨 용액에 재용해하고 디클로로메탄(삼전화학, 한국)으로 추출하였다. 유기상을 무수 황산마그네슘(삼전화학, 한국)으로 건조하고, 60℃ 진공 건조하여 N-Boc-에틸렌디아민을 얻었다.

[0100] N-Boc-에틸렌 3 g을 탄산칼륨(알드리치) 5 g(4.0 당량)을 함유하는 메탄올(삼전화학, 한국) 30 mL에 용해시켰다. 빙냉된 혼합물에 요오도메탄(Sigma-Aldrich) 9.3 g을 첨가하고, 실온 암소에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 클로로포름(삼전화학, 한국)에 재현탁하고 1시간 동안 교반하고 탄산칼륨을 여과하여 제거하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고 조 생성물을 과량의 디에틸에테르(삼전화학, 한국)로 세척하고 건조하여 (N-Boc-에틸)트리메틸암모늄요오다이드를 얻었다.

[0101] (N-Boc-에틸)트리메틸암모늄요오다이드 3 g을 빙냉된 메탄올 10mL에 녹이고 아세틸클로라이드(3 몰 당량)를 천천히 첨가하였다. 3시간 동안 교반한 후, 혼합물을 디에틸에테르 50 mL로 희석하여 회백색 고체를 침전시켰다. 조 생성물을 디에틸에테르(3 x 30 mL)로 세척하고 건조하여 최종 생성물인 (아미노에틸)트리메틸암모늄클로라이드(TMAC-NH₂)를 얻었다.

[0102] **제조예 3: 폴리숙신이미드(PSI)**

[0103] 폴리숙신이미드(PSI)를 공지된 아스파르트산의 중축합에 의해 제조하였다(도 1a 참조). 먼저, L-아스파르트산(삼전화학, 한국) 50 g을 설펜/메틸렌(45 mL/105 mL, Sigma-Aldrich)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 5시간 동안 건조 N₂ 하에서 기계적 교반과 함께 170℃에서 환류시키고, 반응 동안 형성된 물을 딥스타크(Dean-Stark) 트랩을 사용하여 연속적으로 제거하였다. 반응 중 침전된 조 생성물을 디메틸포름아미드(삼전화학, 한국)에 재용해하고 과량의 메탄올에 침전시켰다. 생성물을 pH가 중성이 될 때까지 탈이온수로 여러 번 세척하고 건조시켰다.

[0104] **실시예 1: 전하성 기능기를 갖는 PSI의 제조**

[0105] 상기 제조예 3에서 얻은 PSI 1 g을 디메틸설펜사이드(삼전화학, 한국) 10 mL에 먼저 첨가하였다. 수득한 용액에 상기 제조예 1에서 얻은 2-아미노에틸소듐설페이트(Sulfo-NH₂) 또는 상기 제조예 2에서 얻은 (아미노에틸)트리메틸암모늄클로라이드(TMAC-NH₂)를 첨가하고, 50℃에서 24시간 동안 반응시켰다(도 1a 참조). 수득한 혼합물을 탈이온수에 대해 광범위하게 투석하고 감압 동결건조함으로써, 다양한 양으로 소듐설페이트가 접합된 PSI(Sulfo-PSI) 또는 트리메틸암모늄암모늄이 접합된 PSI(TMAC-PSI)를 얻었다.

[0106] FT-IR(Model 670, Varian) 및 ¹H-NMR(400 MHz, Bruker)을 사용하여 Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI의 화학 구조를 분석하고, 원소 분석기(Flash 2000, Thermo Fisher)를 이용하여 황 및 질소의 양을 정량적으로 측정하였다(도 1c 및 도 1d 참조).

[0107] **실시예 2: 나노섬유의 제조**

[0108] PSI(개질되지 않은 PSI, Sulfo-PSI 또는 TMAC-PSI)를 초음파 처리(VCX130, Sonic)로 디메틸포름아미드에 30%(w/v)로 용해하였다. 전기방사기(NanoNC, 한국)를 사용하여 PSI 나노섬유를 생성하였다. 용액을 26G 바늘로 주사기에 넣은 다음 전자 펌프에 조립하였다. 주사기 바늘과 수집기의 금속 팁을 DC 전원 공급 장치에 연결하였다. 용액을 0.5 mL/h의 유속으로 토출하고, 전압을 23 kV로 인가하였다. 바늘 끝과 수집기 사이의 거리는 15 cm

로 하였다. 마찰전기 측정을 위한 샘플 플랫폼으로 사용될 알루미늄(Al) 필름(Coretech, 한국)-코팅된 아크릴판(20mm×20mm)을 집전체 위에 올려놓았다. 나노섬유를 30분 동안 수집하였다.

[0109] 실시예 3: 나노섬유 필름의 제조

[0110] 상기 실시예 2와 같이 전기방사에 의해 알루미늄(Al) 필름 상에 수집된 나노섬유의 매트릭스를 얻고 60℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 그 후, 나노섬유와 Al 막 사이의 접착력을 높이기 위해 1분간 더 열압착하였다.

[0111] 나노섬유 필름의 형태를 주사전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰하였다(도 2의 (a) 참조).

[0112] 실시예 4: 나노섬유 함유 에어로겔의 제조

[0113] 정사각형 몰드(20 mm×20 mm)에 물을 채우고 알긴산나트륨(Sigma Aldrich)을 0.5%(w/v)의 농도로 첨가하여 알지네이트 용액을 얻었다. 상기 실시예 3과 같이 전기방사에 의해 알루미늄(Al) 필름 상에 수집된 나노섬유의 매트릭스를 얻었다. 상기 나노섬유 매트릭스를 물에 담그고, 펄스 모드(5초 켜기, 5초 끄기, 출력 전력: 65W, 주파수: 20 kHz, VCX130, Sonic)에서 5분 동안 초음파를 적용하여 마이크로미터 길이의 짧은 나노섬유를 생성하였다. 이후 나노섬유를 수집하고 상기 알지네이트 용액에 다양한 농도(1%, 2%, 4%(w/v))로 분산시켰다. 상기 알지네이트 용액 위에 여과지를 놓고 0.5% CaCl₂ 용액으로 적셔, CaCl₂ 용액을 알지네이트 용액으로 확산시켜 겔화하였다. 수득한 알지네이트 하이드로겔을 과량의 탈이온수에 침지하여 세척하였다. 이후 하이드로겔을 액체 N₂를 사용하여 동결한 뒤 감압 동결건조하여 에어로겔을 얻었다.

[0114] 나노섬유가 함유된 에어로겔의 내부 형태를 주사전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰하였다(도 3의 (b) 참조).

[0115] 실시예 5: PSI 필름 기반 TENG의 제조

[0116] 전극으로 Al 코팅된 아크릴판을 두 개 준비하였다. 이 중 하나의 전극에 마찰층으로 두께 0.025 mm의 퍼플루오로알킬알칸(PFA, Alphaflon, 한국) 필름을 코팅하였고, 다른 하나의 전극에 마찰층으로 상기 실시예 3에서 얻은 두께 0.03 mm의 PSI 나노섬유 필름을 코팅하였다. 이들의 활성 접촉 면적은 4 cm² (20 mm×20 mm)이었다.

[0117] 실시예 6: 웨어러블 TENG의 제조

[0118] 전체 치수가 10 cm×10 cm×2 cm이고 중앙에 얇은 내부 공간(4 cm×4 cm×1 cm)을 갖는 폴리디메틸실록산 실리콘(SYLGARDTM 184, 다우 코닝) 몰드를 제작하였다. 내부 공간에 PFA 코팅된 Al 전극 및 상기 실시예 4에서 제조한 Sulfo-PSI 나노섬유 에어로겔이 배치된 Al 전극을 서로 대면하도록 넣고 Al 전극층에 전선을 연결하여, 웨어러블 TENG을 제조하였다(도 6 참조).

[0119] 상기 웨어러블 TENG을 깔창에 삽입한 다음 신발에 넣고, 다양한 움직임에 대한 마찰전기 신호의 변화를 기록하였다.

[0120] 실험예: 기능성 PSI의 평가

[0121] 도 1a에 폴리숙신이미드(PSI)의 합성 및 이의 유도체화를 통한 소듐설페이트(Sulfo) 또는 트리메틸암모늄클로라이드(TMAC)의 생성을 나타내었고, 도 1b에 Sulfo 또는 TMAC 그룹의 치환도(DS)를 변화시켜 PSI의 전위를 제어하는 것을 나타내었다. 도 1c 및 도 1d에 다양한 DS를 가지는 Sulfo-PSI의 원소(황) 분석과 TMAC-PSI 중의 원소(질소) 분석 및 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다.

[0122] Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI는 PSI를 Sulfo-NH₂ 및 TMAC-NH₂와 반응시켜 제조하였다(도 1a 참조). 반응물의 투입비를 다르게 하여 치환도를 조절하였으며, 구체적으로 PSI 내 숙신이미드 그룹에 치환된 기능기의 비율(몰 비율)이 5%, 20%, 40%인 경우를 각각 DS1, DS2, DS3로 명명하였다. 이와 같은 기능기의 증가는 ¹H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼에서 확인할 수 있었다(도 1c 및 도 1d, 도 8 참조). 또한, 원소 분석을 통해 Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI에서 황 및 질소가 각각 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 1c 및 도 1d 참조). 예를 들어, 도 1c 및 1d에서 치환도가 DS1, DS2, DS3로 증가할수록 원소 분석을 통해 측정된 전체 구성 원자들 중의 S 또는 N 원자의 비율(%)도 점차 증가하였다.

[0123] 실험예: PSI 나노섬유 필름의 마찰전기 측정

[0124] 앞서 제작된 TENG의 마찰전기 출력 신호는 수직 접촉-분리 모드에서 측정되었다. 2개의 플레이트를 푸싱 테스트

(ET-126B-4(전기역학적 변환기), pa-151(전력증폭기), Labworks Inc.)로 주기적으로 눌러 3 Hz의 주파수에서 수직력(30 N)을 가하였다. TENG 전극을 디지털 오실로스코프(Tektronix DPO 2014B Digital Phosphor)에 연결하고, 실험 중 개방 회로 전압을 측정하였다. 또한 초저입력 전류 증폭기(LMC6001, Texas Instruments)를 이용하여 단락전류를 생성 및 감지하였다. 부하 저항을 100 kΩ에서 10 MΩ까지 다양하게 변화시키면서 출력 전압과 전류를 기록하여 출력 전력을 계산하였다.

[0125] 도 2에 (a) 서로 다른 PSI 농도(위에서 아래로 20%, 25%, 30%, w/v)에서 전기방사하여 얻은 PSI 나노섬유 필름의 사진 및 SEM 이미지(축척 바: 사진 1cm, SEM 이미지 30 μm)이고, 우측 사진은 기계적 하중을 반복한 후의 필름, (b) 접촉-분리 모드에서 PSI 나노섬유 TENG의 개략도 및 사진, (c), (d) PFA 층에 대면하여 측정된 PSI 층, Sulfo-PSI 층, TMAC-PSI 층, Al 층(대조군)의 TENG의 개방 전압 및 단락 전류, 및 (e) 다양한 외부 부하 저항(100 kΩ에서 10 MΩ)에서 측정된 전력 밀도를 나타내었다.

[0126] 도 2를 참조하여, 전기방사에 의해 나노섬유를 제조하되 전기방사에 사용되는 PSI 용액의 농도를 조정하여 형상을 제어하였다(도 2의 (a) 참조). 이를 통해 접촉-분리 시험을 위한 반복적인 기계적 하중 시의 기계적 강도가 극대화된 나노섬유를 제조하였다. PSI 용액의 농도가 20%에서부터 나노섬유가 형성되기 시작하였는데, 이 경우 나노섬유 내에 미립자의 상당량 존재하였다. 이는 중합체 농도가 응집성 섬유를 형성하기에 충분히 높지 않고 용매가 효과적으로 증발되지 않았기 때문이다. 상기 농도 조건에서 수행할 경우 전기방사보다 전기분무에 더 가까운 것으로 보이며, 결과적으로 필름은 매우 부서지기 쉬웠다. PSI 용액의 농도가 25%인 경우, 눈에 띄는 미립자 없이 나노섬유가 보다 안정적으로 형성되었다. 그러나 반복적인 기계적 하중 후 표면에서 보푸라기가 발생하여 기계적 강도가 다소 부족하였다(다만 이는 섬유 길이 및 밀도 부족으로 인해 발생할 수도 있다). PSI 용액의 농도가 30%인 경우 반복적인 기계적 하중 후에도 PSI 나노섬유 필름의 특성이 저하되지 않고 잘 유지되었다. 구체적으로, SEM 이미지에서 보듯이, 농도가 낮은 경우와 비교하여 상호 연결된 나노섬유 및 비드 섬유가 더 많이 존재하였으며, 이는 전기방사 중 중합체 체트의 불안정성에 기인한 것일 수 있으며, 특히 유체의 점도가 높을수록 증대될 수 있다. 이러한 구조적 불규칙성은 나노섬유 필름을 강화시키고 나노섬유를 고정하여 기계적 강도를 상당히 향상시킬 수 있어서 모든 마찰전기 측정에 적용되었다.

[0127] 이후, PSI 및 기능성 PSI 기반 나노섬유 TENG의 마찰전기 전위를 측정하였다. 이때 Sulfo-PSI에서 소듐설페이트의 치환도(DS_{Sulfo})를 조절하고, TMAC-PSI에서 트리메틸암모늄클로라이드의 치환도(DS_{TMAC})를 조절하였다. 제작된 PSI 나노섬유 층을 전자 끌개 마찰전기 재료로 널리 사용되는 PFA 층에 대면하여 시험하였다(도 2의 (b) 참조). 시험을 통해 출력 개방회로 전압(V_{oc}) 및 단락 전류(I_{sc})를 측정하였다(도 2의 (c) 및 (d) 참조). 대조군으로는 알루미늄을 사용하였다. 시험 결과, Sulfo-PSI가 TMAC-PSI보다 훨씬 더 큰 V_{oc} 를 보임을 분명히 확인할 수 있었다. V_{oc} 는 DS_{Sulfo} 와 함께 계속 증가하여 최대 DS_{Sulfo} (DS3)에서는 알루미늄보다 훨씬 더 커지게 되었다. 반면, TMAC-PSI의 V_{oc} 는 알루미늄보다 훨씬 낮았다. 또한 TMAC-PSI의 V_{oc} 는 DS_{TMAC} 가 증가함에 따라 감소하였다. I_{sc} 의 경향은 대체로 V_{oc} 의 경향과 잘 일치하였으며, 이는 마찰 전기에 의해 지속적으로 축적된 전하가 연결된 회로로 효과적으로 전달됨을 보여준다. 이와 같은 Sulfo-PSI와 TMAC-PSI의 상반되는 마찰전기 성능으로부터 소듐설페이트의 전자 공여 효과가 높고 트리메틸암모늄클로라이드의 전자 수용 효과가 높음을 알 수 있었다.

[0128] 100 kΩ에서부터 10 MΩ까지의 가변 부하 저항을 적용하여 PSI TENG의 전력 출력을 측정하였다(도 2의 (e) 및 도 9 참조). 예상한 바와 같이 TMAC-PSI의 전력 밀도는 부하 저항과 관계 없이 낮게 유지되었다(도 9의 (d) 참조). 한편, PSI와 Sulfo-PSI의 전력 밀도는 부하 저항이 높아질수록 1 MΩ까지는 알루미늄과 유사한 수준으로 증가하였다. 그러나 알루미늄은 1 MΩ 이상에서 저항 손실에 의한 전류의 현저한 감소로 인해 전력 밀도가 감소한 반면(도 9의 (a) 참조), PSI 및 Sulfo-PSI는 전력 밀도가 여전히 높게 유지되었으며 Sulfo-PSI의 경우에는 추가로 증가하기도 하였다. 이와 같이 PSI 및 Sulfo-PSI에 대한 전압 증가가 알루미늄보다 훨씬 더 높았으며, 이는 높은 부하 저항에서도 옴 전류 손실을 보상할 수 있음을 나타낸다(도 9의 (b) 및 (c) 참조).

[0129] 상기 시험 결과에서, 기능기가 부여되지 않은 PSI만으로도 알루미늄에 비해 훨씬 더 높은 V_{oc} 를 나타내어 상당한 마찰전기 전위를 가짐을 알 수 있었다. 상기 결과는 일반적으로 전자 끌기 효과로 알려진 이미드 그룹이 PSI에 광범위하게 존재하는 점을 감안할 때 놀라운 것이며, 이는 공명(resonance) 구조가 없는 숙신이미드 그룹이 카보닐기에서 더 많은 이온 특성을 나타냈기 때문일 수 있다. 또한, PSI 골격을 따라 일련의 숙신이미드 고리 구조가 비대칭으로 정렬되는데, 이러한 비대칭 전자 분포는 단백질의 아미드 결합과 유사하게 높은 전자 공여 효과를 부여하게 된다. 이것은 또한 Sulfo-PSI의 가장 낮은 DS(DS1)에서 V_{oc} 가 약간 감소한 가능한 이유이기도 하며, 이는 숙신이미드 그룹의 부족으로 인한 마찰전기 전위의 손실이 소듐설페이트에 의한 마찰전기 이득보다 크

기 때문이다. 그러나 높은 DS에서는 Sulfo-PSI의 V_{oc} 가 PSI보다 컸기 때문에, 충분한 양의 소듐설페이트 그룹이 훨씬 큰 전자 공여 효과를 나타낼 수 있다. 이로부터 PSI는 우수한 마찰전기 성능을 가지고 또한 하전된 그룹의 치환 정도에 따라 가변적인 마찰전기 성능을 가지게 됨을 확인할 수 있었다.

[0130] **실험예: 나노섬유가 함유된 에어로겔의 기계적 특성**

[0131] 도 3에 (a) 나노섬유 함유 에어로겔 제조 방법의 개략도, (b) 나노섬유가 함유(나노섬유 농도는 4%까지 조절)된 에어로겔(AG, PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG)의 형태학적 특징을 관찰한 SEM 이미지(축척 바: 200 μm), (c) 나노섬유 함유 에어로겔의 기공 직경(* $p < 0.05$) 및 (d) 이의 영률(* $p < 0.05$)을 나타내었다.

[0132] 도 3을 참조하여, 전기방사 나노섬유를 초음파 절단하여 짧은 PSI 나노섬유를 얻은 뒤, 알지네이트 용액에 포함시켰다. 이후 알지네이트 용액을 Ca^{2+} 로 가교시켜 히드로겔을 제조한 다음 초임계 건조를 수행하여 알지네이트 에어로겔을 제조하였다(도 3의 (a) 참조). 나노섬유가 없는 에어로겔('AG'), PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔('PSI AG'), Sulfo-PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔('Sulfo-PSI AG') 및 TMAC-PSI 나노섬유가 도입된 에어로겔('TMAC-PSI AG')을 준비하였다. 사진과 SEM 이미지를 통해 나노섬유가 통합된 다공성 알지네이트 네트워크를 명확하게 확인할 수 있었다(도 3의 (b) 참조). 또한 나노섬유가 증가함에 따라 기공벽의 표면 거칠기가 커짐을 확인할 수 있었다. SEM 이미지에서 기공의 직경은 나노섬유가 증가함에 따라 대체로 감소하였으며, 이는 나노섬유가 알지네이트 네트워크를 강화함을 의미한다(도 3의 (c) 참조). 다만 Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI에서는 나노섬유의 농도가 4%일 때 기공 직경이 다시 증가하는 것이 관찰되었는데, 이는 이온성의 Sulfo-PSI 및 TMAC-PSI가 알지네이트와 더 유리하게 상호작용하여 기공 벽을 밀어내었기 때문으로 보인다.

[0133] 나노섬유가 함유된 에어로겔의 기계적 특성을 단축 압축(uniaxial compression) 시의 영률(Young's modulus)을 측정하여 평가하였다. 에어로겔에 나노섬유를 결합하면 나노섬유의 종류에 관계없이 강성이 증가하였으며, 이를 통해 알지네이트 네트워크에 대한 나노섬유의 기계적 강화 효과를 확인할 수 있었다. 특히, 나노섬유 농도에 따른 모듈러스의 증가는 반대 전하를 갖는 Sulfo-PSI AG 및 TMAC-PSI AG 모두에서 훨씬 더 두드러졌으며, 이는 알지네이트 네트워크와의 서로 다른 종류의 정전기 상호작용을 보여준다. Sulfo-PSI의 경우, 황산염의 음전하로 인해 Sulfo-PSI가 알지네이트와 함께 Ca^{2+} 와의 이온 가교가 일어날 수 있다. 반면에 TMAC-PSI의 경우 양으로 하전된 TMAC가 알지네이트와 직접 상호작용하여 알지네이트 네트워크를 강화하였다. 동일한 나노섬유 농도에서 Sulfo-PSI AG보다 TMAC-PSI AG의 모듈러스가 더 높은 점을 볼 때, 알지네이트와 TMAC-PSI 간의 고분자 전해질 상호작용이 Sulfo-PSI의 Ca^{2+} 에 의한 추가 이온 가교보다 기계적 특성을 향상시키는데 더 효과적임을 추측할 수 있다.

[0134] **실험예: 나노섬유가 함유된 에어로겔의 마찰전기 특성**

[0135] 도 4에 (a) PFA 또는 유리에 대해 측정된 접촉-분리 모드에서 PSI AG TENG의 개략도, (b-d) PFA 층에 대면하여 측정한 PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG, Al(대조군)의 개방 전압, (e-g) 이들의 단락 전류, (h) 유리 층에 대면하여 측정한 PSI AG, Sulfo-PSI AG, TMAC-PSI AG의 개방 전압 및 (i) 이들의 단락 전류를 나타내었다(나노섬유 농도는 4%까지 조절).

[0136] 도 4를 참조하여, 나노섬유가 함유된 에어로겔 TENG의 마찰전기 특성을 나노섬유 필름과 유사하게 접촉-분리 모드를 통해 PFA에 대한 V_{oc} 및 I_{sc} 를 측정하여 평가하였다(도 4의 (a-1) 참조). 에어로겔 자체(AG)는 마찰전기 전하유도 효과가 높지 않았으며, 알루미늄 및 나노섬유가 함유된 에어로겔보다 낮은 V_{oc} 를 나타내어 알지네이트의 제한된 전자 공여 효과를 분명히 보여주었다. 그러나 V_{oc} 는 PSI AG 및 Sulfo-PSI AG에 대한 나노섬유 농도에 따라 크게 증가하였다(도 4의 (b) 및 (c)). PSI AG의 V_{oc} 는 나노섬유의 농도가 2%일 때 가장 높았고 4%에서 더 이상 증가하지 않았던 반면, Sulfo-PSI AG의 V_{oc} 는 점진적으로 증가하여 4%에서 최대값에 도달하였다. TMAC-PSI AG의 V_{oc} 는 나노섬유의 농도가 2%에서 약간 증가하였지만 4%에서 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 모두 도 2에 나타난 나노섬유 필름의 V_{oc} 경향을 동일하게 따르고 있으며, 이는 서로 다른 PSI 나노섬유의 마찰전기 극성이 에어로겔 플랫폼 내에서 효과적으로 전달될 수 있음을 명확하게 보여준다.

[0137] 수직 접촉-분리 모드에서 나노섬유 필름과 나노섬유 함유 에어로겔 사이에 출력 피크의 우선적 방향(비대칭 출력)에 차이가 있었다. 나노섬유 필름의 경우 비대칭 출력은 V_{oc} 와 I_{sc} 모두 양의 피크(즉 양의 비대칭 출력)에 대해 훨씬 더 큰 편향을 나타내었다(도 2 참조). 한편, 나노섬유가 함유된 에어로겔의 경우, V_{oc} 의 비대칭 출력은

나노섬유 농도가 증가함에 따라 크게 감소하였다(도 4의 (b) 내지 (d) 참조). 특히 나노섬유가 함유된 에어로겔의 I_{sc} 는 낮은 나노섬유 농도에서 음의 피크(즉 음의 비대칭 출력) 쪽으로 더 편향되었다(도 4의 (e) 내지 (f) 참조). 이는 얇은 나노섬유 필름과 상대적으로 두꺼우면서 변형 가능한 에어로겔 간의 기계적 특성의 차이에 기인한 것이다. 나노섬유 필름의 경우, PFA 층과의 초기 접촉 및 후속 분리가 보다 쉽게 발생하여 마찰 전하를 빠르게 전달하여 양의 방향으로 날카로운 피크를 생성한다. 또한 PFA의 전하 친화도가 높기 때문에 다음 접촉 시의 마찰 전하의 회복이 느려져 음의 방향으로 짧고 넓은 피크가 나타나게 된다. 반면 나노섬유가 함유된 에어로겔의 경우 에어로겔의 높은 기계적 적합성과 두께로 인해 상당한 기계적 변형(압축)이 발생한다. 그 결과 분리 시에 형상 회복에 시간 지연이 발생하여 상승 및 하강 동작에서 차이(즉 더 빠른 접촉 및 느린 분리)가 나게 되며, 이와 같이 느린 분리는 마찰 전위 생성의 감쇠를 가져오게 된다.

[0138] 또한 I_{sc} 에 나타나는 음의 비대칭 출력은 나노섬유에 의해 생성된 상당한 양의 마찰 전하가 에어로겔 내에 남아 있음을 보여준다. PFA에 대한 낮은 V_{oc} 에서 알 수 있듯이 에어로겔 자체는 효과적인 마찰 양성 물질(전자 수용체)이다. 따라서 PFA뿐만 아니라 주변 에어로겔 네트워크와의 접촉에 의해 마찰 전하가 생성되어 반대 방향으로 I_{sc} 가 증가한 것이다. 그러나, 이러한 음의 비대칭 출력은 높은 나노섬유 농도에서는 현저히 줄어들었으며, 이는 증가한 나노섬유가 PFA 층에 직접 접촉하여 마찰 전하를 전달하였기 때문으로 보인다.

[0139] 나노섬유 함유 에어로겔의 마찰전위를 더 확인하기 위해 유리에 대면하여 V_{oc} 와 I_{sc} 를 측정하였다(도 4의 (a-2) 참조). 유리는 PFA와 가장 반대되는 마찰대전 양성(전자 공여) 재료 중 하나이기 때문에, 높은 전자 공여를 나타내는 PSI 기반 재료의 경우 마찰 전위가 크게 감소할 수 있다. 예상대로 PSI AG, TMAC-PSI AG 및 Sulfo-PSI AG의 V_{oc} 값은 모두 크게 감소하였다(도 4의 (h) 참조). 또한, 접촉 시에 V_{oc} 피크의 초기 방향은 PSI AG 및 TMAC-PSI AG에서 음수였으며, 이는 PFA에서의 방향과 반대로서 유리보다 훨씬 더 마찰대전 양성임을 의미한다. PSI AG 및 Sulfo-PSI AG의 I_{sc} 값은 더 낮아졌지만 TMAC-PSI AG의 값은 유리 기판의 영향을 크게 받지 않았다(도 4의 (i) 참조). 이러한 결과는 PSI 및 Sulfo-PSI보다 전자 끌기 효과가 더 큰 TMAC-PSI가 유리에서 전자 전달을 더 잘 수용할 수 있기 때문이다.

[0140] 도 10에 PFA에 대면한 상태로 100 kΩ에서 10 MΩ까지의 다양한 외부 부하 저항을 이용하여 측정한 마찰전기 전력밀도로서, (a) PSI AG, (b) Sulfo-PSI AG 및 (c) TMAC-PSI AG의 시험 결과를 나타내었다. 알루미늄은 대조군으로 사용되었다.

[0141] 도 10을 참조하여, 에어로겔 및 나노섬유 함유 에어로겔에 대한 부하 저항도 조절하면서 전력 밀도를 측정하였다. 에어로겔 자체만으로는 예상대로 모든 부하 저항에서 가장 낮은 출력 전력 밀도를 생성하였다. 나노섬유 필름과 유사하게, 나노섬유가 함유된 에어로겔은 알루미늄 및 에어로겔보다 더 높은 주파수에서 훨씬 더 큰 전력 밀도를 나타내었다. PSI AG와 Sulfo-PSI AG는 전력 밀도에서 AG 및 AI에 비해 훨씬 더 큰 증가를 보인 반면, TMAC-PSI AG는 전력 밀도에서 약간의 증가를 보였다. PSI AG와 Sulfo-PSI AG의 최대 전력 밀도는 모두 중간 값의 저항(2 MΩ)에서 측정되었으며, 이는 더 높은 저항에서 전류가 크게 감소하였기 때문이다. 특히 다양한 부하 저항에서 측정한 나노섬유 함유 하이드로겔의 전력 밀도는 대체로 나노섬유 필름보다 더 높았다. 예를 들어, 나노섬유가 함유된 하이드로겔인 Sulfo-PSI AG의 최대 전력 밀도는 나노섬유 농도에 따라 2 MΩ에서 130 mW/m² 내지 225 mW/m²로 측정된 반면, 나노섬유 필름인 Sulfo PSI의 경우 4.7 MΩ에서 65 mW/m²에 불과하였다. 이는 에어로겔 내의 나노섬유의 양이 나노섬유 필름보다 훨씬 많아 마찰전기 대전이 더 높은 부하 저항에서 보다 안정적으로 유지될 수 있기 때문이다.

[0142] 도 5에 (a) 전극(E1 및 E2)에 연결된 서로 다른 나노섬유 함유 에어로겔이 쌍을 이루는 TENG의 개략도(접촉-분리 모드), (b) PSI AG와 Sulfo-PSI AG, PSI AG와 TMAC-PSI AG, Sulfo-PSI AG와 AG의 개방 전압 및 (c) 이들의 단락 전류를 나타내었다(에어로겔 내 나노섬유의 농도는 4%로 조절).

[0143] 도 5를 참조하여, 서로 다른 나노섬유 함유 에어로겔 조합으로 구성된 3종의 TENG(1. Sulfo-PSI AG/PSI AG, 2. PSI AG/TMAC-PSI AG, 3. Sulfo-PSI AG/TMAC-PSI AG)에 대하여 V_{oc} 및 I_{sc} 를 측정하였다(도 5의 (a) 참조). 에어로겔의 낮은 마찰 전위로 인해 나노섬유 농도에 관계 없이 V_{oc} 및 I_{sc} 의 값이 대체로 PFA에 대해 얻은 것보다 훨씬 낮게 측정되었다. 그러나 서로 다른 나노섬유가 함유된 에어로겔이 조합된 TENG(Sulfo-PSI AG/TMAC-PSI AG)에서 V_{oc} 와 I_{sc} 에 분명한 차이가 있었다. 즉 Sulfo-PSI AG/TMAC-PSI AG 조합의 V_{oc} 는 Sulfo-PSI AG/PSI AG 조합 및 PSI AG/TMAC-PSI AG 조합의 V_{oc} 보다 훨씬 높았다(도 5의 (b) 참조). 이 결과는 PFA에 대해 얻은 결과와 일치

하므로 Sulfo-PSI AG와 TMAC-PSI AG의 반대되는 마찰전기 극성을 분명히 알 수 있다. 또한 I_{sc} 의 경우에도 Sulfo-PSI AG/TMAC-PSI AG 조합에서 가장 높았다(도 5의 (c) 참조). 특히, 서로 다른 나노섬유 함유 에어로겔이 조합된 TENG에서는 PFA와 나노섬유 함유 에어로겔이 조합된 TENG에 비해 훨씬 더 큰 마찰전기 편향을 확인할 수 있었는데, 이는 에어로겔 내에서는 효율적인 전하 이동이 어려워서 전하 이동보다는 전하 축적이 더욱 잘 일어나기 때문이다. 그럼에도 불구하고 마찰전하 유도는 에어로겔 플랫폼 내에서도 다른 PSI 나노섬유로 효과적으로 제어할 수 있다. 이상 시험 결과를 볼 때, PSI, Sulfo-PSI, TMAC-PSI를 이용한 필름 및 에어로겔은 효율적으로 제조 가능하면서 마찰전기 성능을 쉽게 조절 가능함을 확인할 수 있다.

[0144] **실험예: 웨어러블 PSI-TENG의 평가**

[0145] 도 6에 (a) Sulfo-PSI AG 및 PFA가 신발 깔창에 결합된 웨어러블 TENG의 개략도(TENG의 접촉-분리 모드는 발을 딛고(Step On) 때는(Step Off) 중에 작동) 및 사진(축척 바: 5 cm), (b) 서로 다른 힘으로 걸을 때 웨어러블 Sulfo-PSI AG TENG에서 측정된 V_{oc} (하단 그래프는 단일 단계 동안의 V_{oc}), (c, d) 걷거나 뛰는 동안 신발 양쪽에 있는 웨어러블 PSI-AG TENG에서 측정된 V_{oc} (강조 표시된 각 영역은 발을 딛고 때는 단일 단계)를 나타내었다.

[0146] 도 6을 참조하여, Sulfo-PSI AG 및 PFA로 구성된 TENG를 실리콘 셀에 조립한 다음 깔창에 내장한 뒤(도 6의 (a) 참조), 걷기와 달리기와 같은 다양한 움직임에 반응하여 다양한 마찰 전위가 생성되는 것을 측정하였다. 먼저, 마찰 전위를 생성하는 능력을 확인하기 위해 걷는 동안 깔창에 주는 힘을 다르게 하면서 TENG의 V_{oc} 를 측정하였다(도 6의 (b) 참조). 예상한대로, 걸을 때 주는 힘이 클 때 보다 더 높은 V_{oc} 가 측정되었다. 이와 같은 신호는 반복적인 힘을 주는 오랜 시간 동안 안정적으로 생성되어 나노 섬유가 함유된 에어로겔 기반 TENG의 기계적 내구성과 복구성을 확인할 수 있었다.

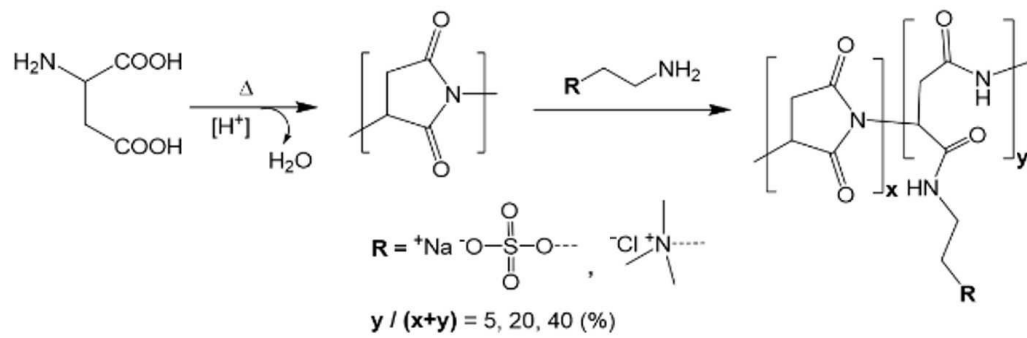
[0147] 이후, 웨어러블 TENG을 신발 양쪽에 결합하고 걷기 및 달리기 중에 마찰전기 전위를 측정하였다. 걷는 동안(약 1 m/s) 왼쪽 및 오른쪽 신발 모두에서 일관되고 안정적으로 V_{oc} 가 기록되었다. 한편 신호 강도와 패턴은 왼쪽과 오른쪽 신발 간에 다르게 기록되었으며, 이는 신체 움직임이 불일치하는 자연적인 현상 때문이다(도 6의 (c) 참조). 이러한 불일치는 달리기 시에 더욱 심화되었고(도 6의 (d) 참조), 발을 딛는 동안 V_{oc} 가 더 큰 강도로 날카로워졌으며, 이는 달리기(약 4 m/s) 중에 접촉이 더 강하고 빠르기 때문이다. 또한 왼쪽 신발에서 초기 양의 V_{oc} 직후에 날카로운 반대 V_{oc} 도 있었는데, 이는 초기 접촉 시 더 강한 반동에 기인한다. 이러한 반동 V_{oc} 의 전체 강도는 오른쪽 신발에서 더 낮았고, 이러한 차이는 피실험자의 불균형한 달리기 보행에 기인한다.

[0148] 따라서 웨어러블 나노섬유-에어로겔 TENG은 에너지 수집 외에도 운동 중 에서 생성된 마찰전기 기록을 이용하여 건강 모니터링, 신체 재활 및 스포츠 과학을 위한 웨어러블 보행 센서로 사용될 수 있다.

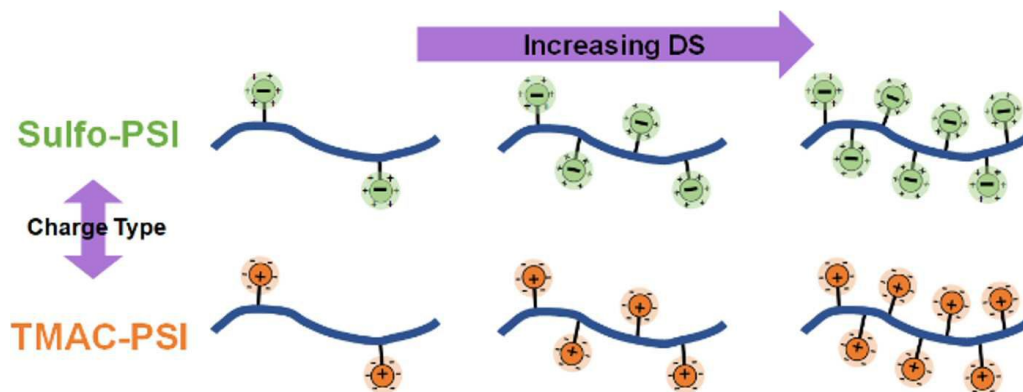
[0149] 이상의 실험 결과를 통해, 나노섬유 함유 에어로겔을 이용하는 웨어러블 TENG은 마찰전기 성능의 미세한 조절이 용이하면서 포괄적인 엔지니어링 전략을 구현할 수 있음을 알 수 있었다. 특히 폴리숙신이미드(PSI)에 개환 친핵성 첨가를 통해 손쉬운 화학적 기능화를 가능하였으며, 구체적으로 음이온성 기능기(Sulfo-) 또는 양이온성 기능기(TMAC-)를 접합시켜 마찰전기 극성을 조절할 수 있었다. 아울러 PSI 및 이의 유도체들(Sulfo-PSI, TMAC-PSI)은 나노 섬유로 제작되어 기계적 내구성과 접촉 면적이 향상되었으며 마찰전기 특성의 조절이 가능하였다. 또한, 나노섬유를 짧고 분산 가능한 형태로 가공하고 생체 적합성 알지네이트 에어로겔에 주입하여 내구성 있고 기계적으로 적용 가능한 플랫폼을 구현함으로써 마찰전기 특성을 향상시킬 수 있었다. 또한 나노섬유-에어로겔 TENG의 웨어러블 센서 및 에너지 수확기로서의 성능 시험 결과, 다양한 웨어러블 기기에 적용될 수 있는 플랫폼의 성능을 확인할 수 있었다.

도면

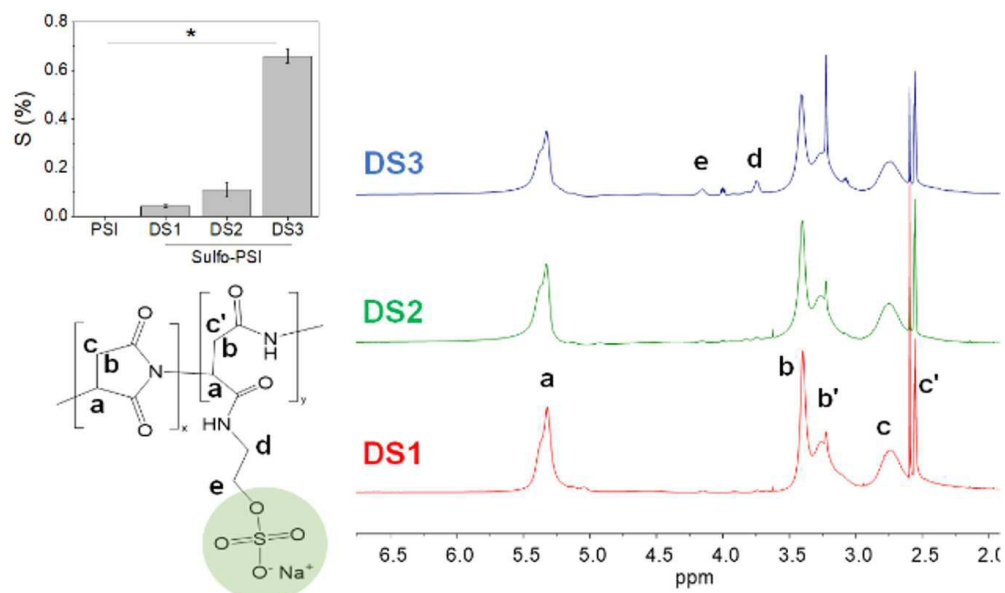
도면1a



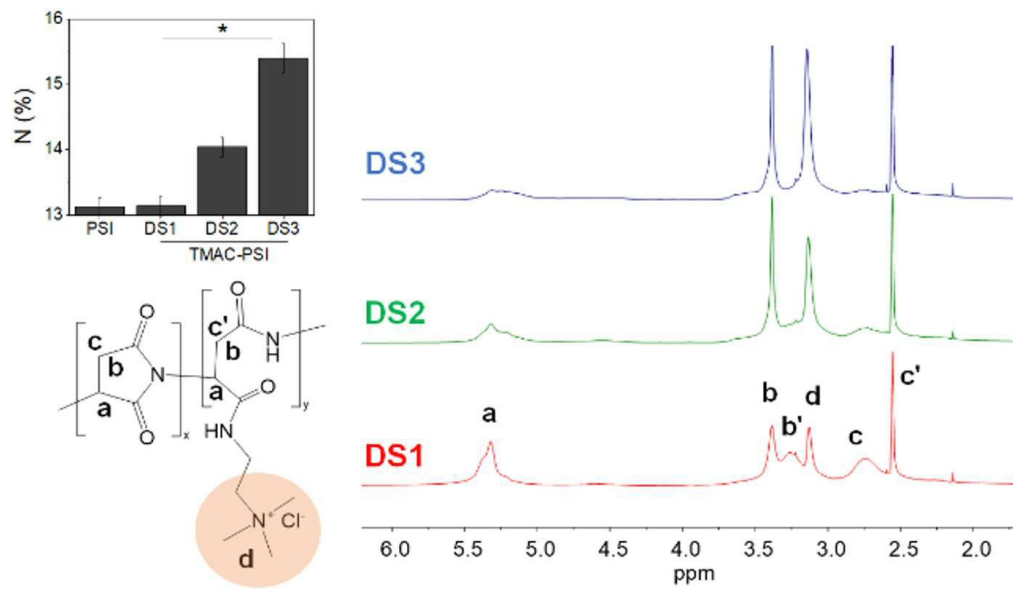
도면1b



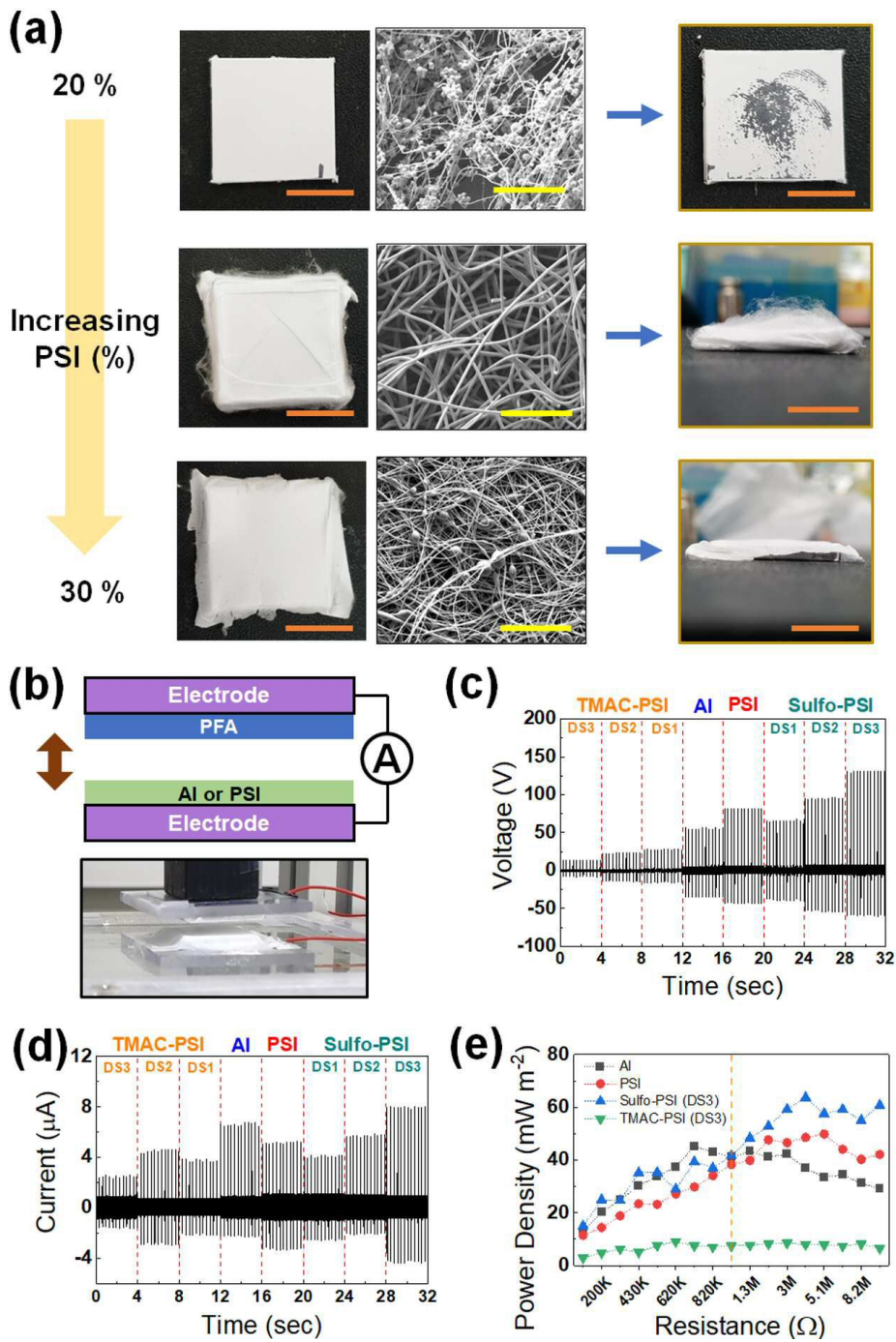
도면1c



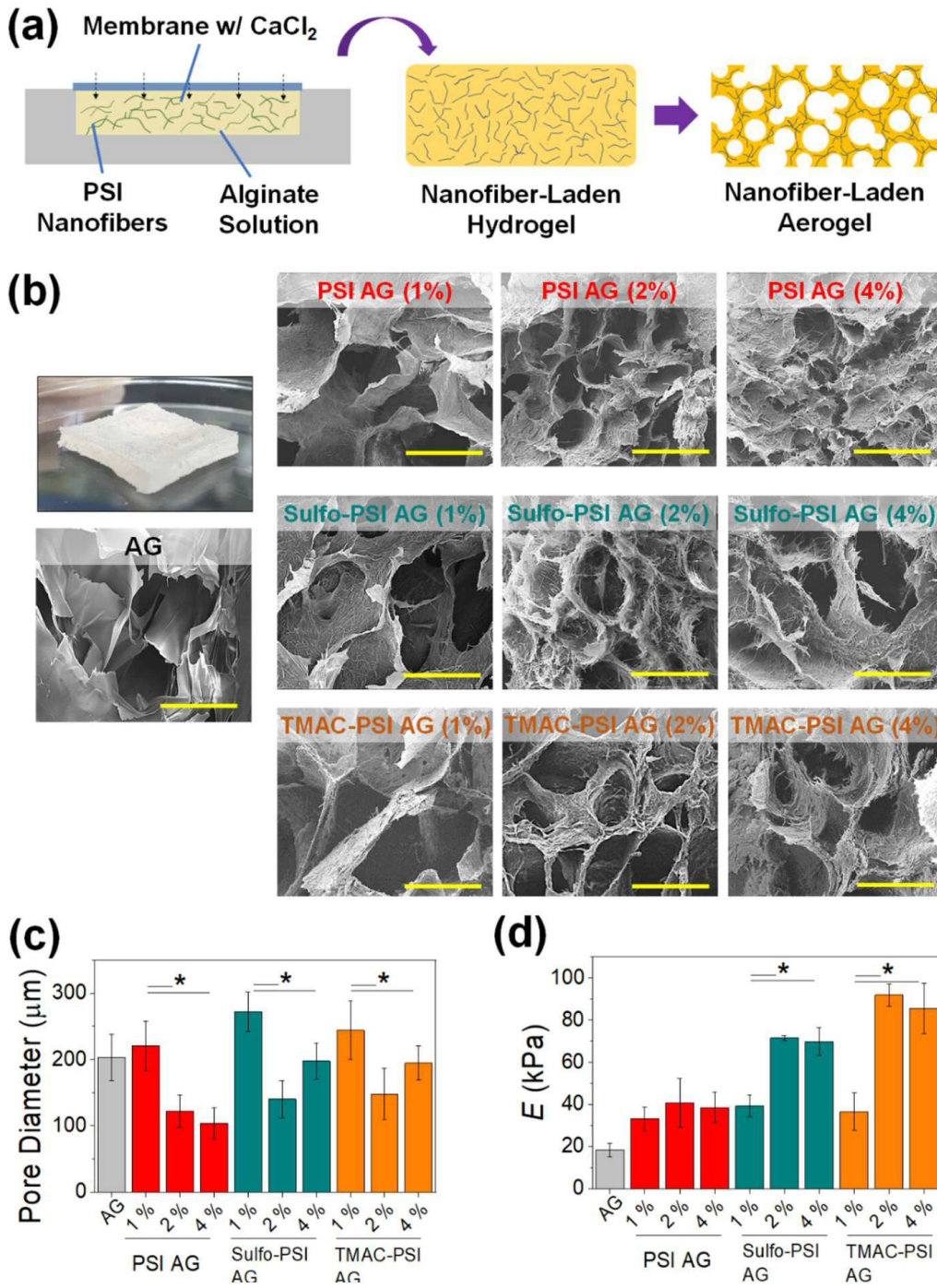
도면1d



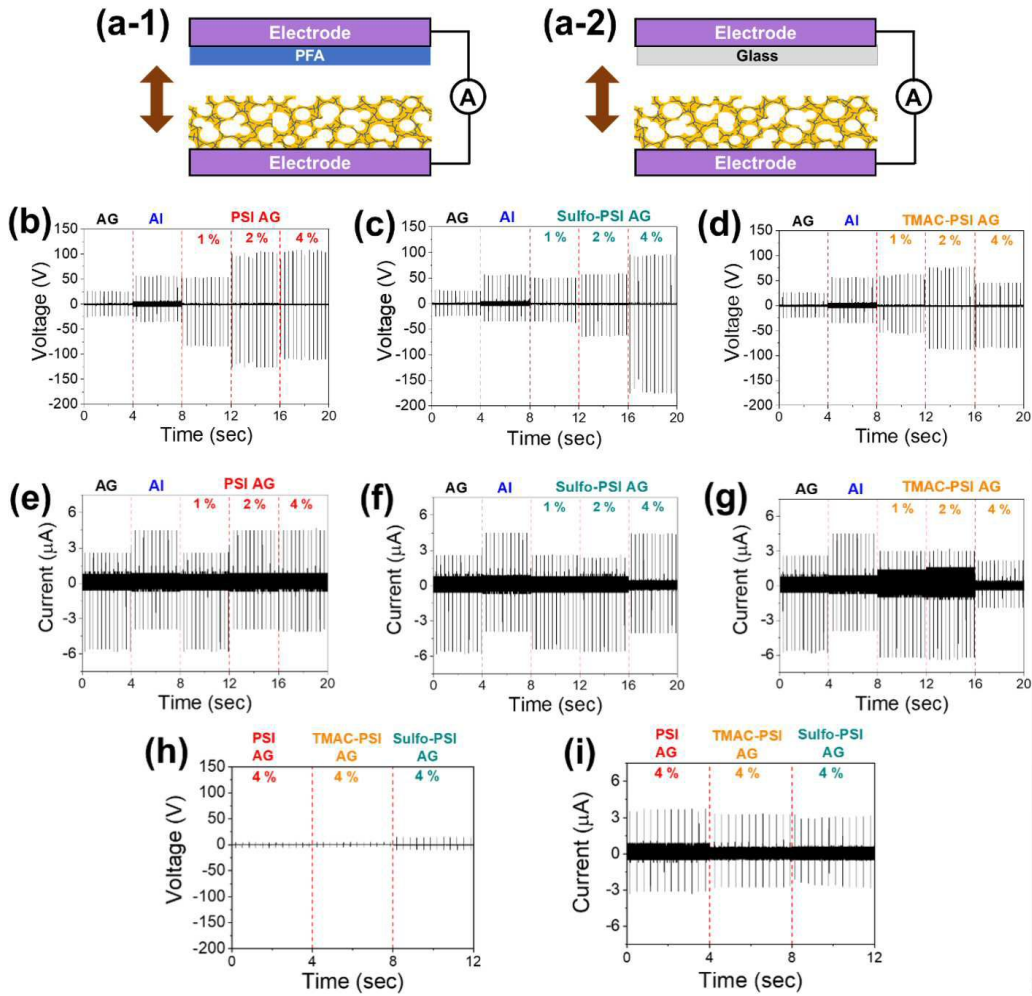
도면2



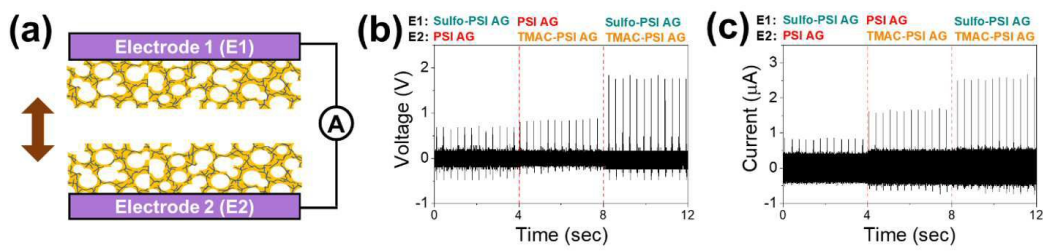
도면3



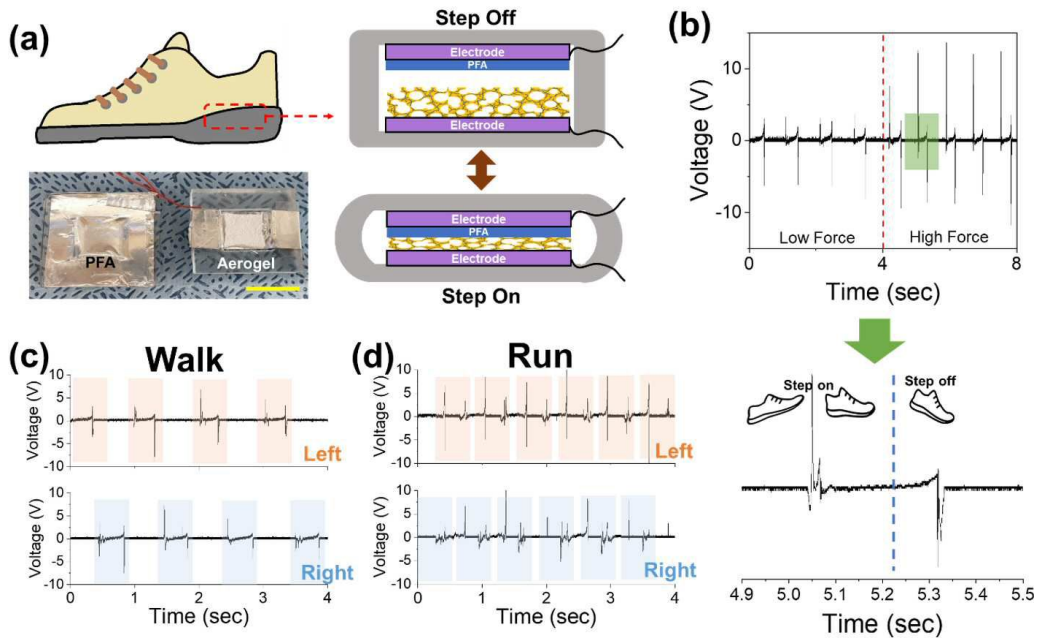
도면4



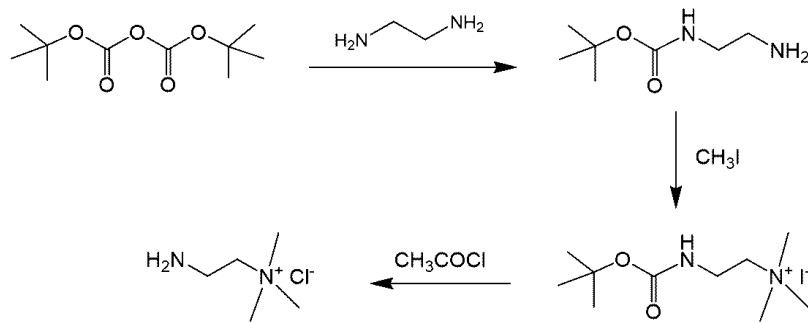
도면5



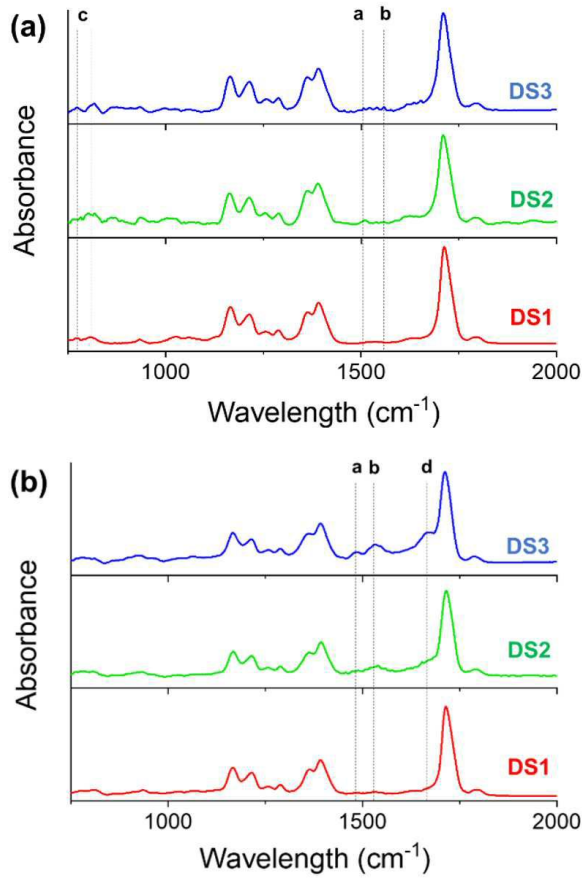
도면6



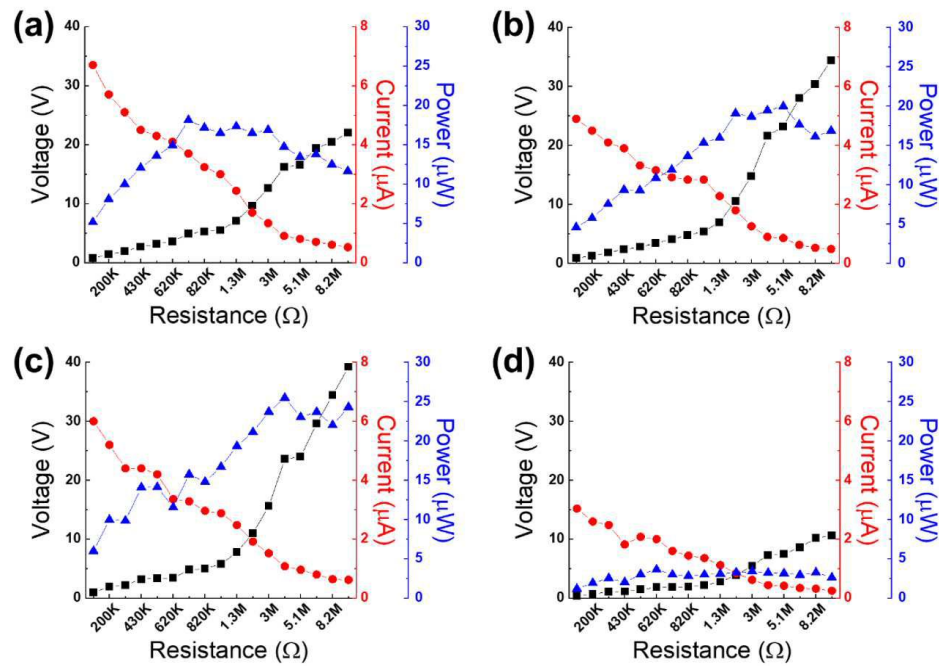
도면7



도면8



도면9



도면10

