



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0156175
(43) 공개일자 2024년10월29일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>D06M 11/83</i> (2020.01) <i>D06M 11/46</i> (2024.01)
 <i>D06M 15/643</i> (2006.01) <i>D06M 101/36</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>D06M 11/83</i> (2013.01)
 <i>D06M 11/46</i> (2024.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0052835
 (22) 출원일자 2023년04월21일
 심사청구일자 2023년04월21일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 박형욱
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원</p> <p>(74) 대리인
 오위환, 박진기, 정기택</p> |
|--|---|

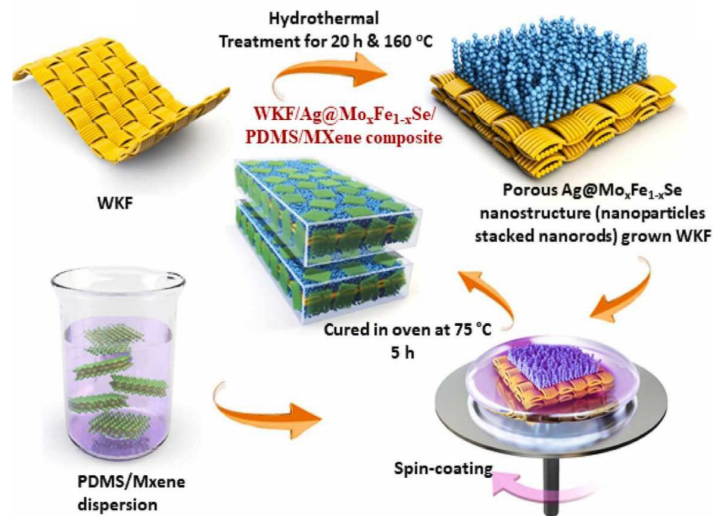
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 태양열 난방 및 마찰전기 나노 발전기를 사용한 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치를 제조하기 위한 다기능성 복합재 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 파라-아라미드계 직물 표면에 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층; 및 실리콘계 수지에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2층;으로 구성되어, 다중층으로 형성되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면 Ag 나노 입자를 혼합한 강자성 다공질 구조체를 형성하여 종래의 강자성 다공질 구조체보다 전기 전도성 향상, 인장 강도 향상, 에너지 변환 효율이 향상된 다기능성 복합재를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D06M 15/643 (2013.01)
D06M 2101/36 (2013.01)
D10B 2401/16 (2013.01)
D10B 2501/00 (2013.01)
D10B 2505/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189400
과제번호	2022R1A2C3007963
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	제조환경 적응형 하이브리드 생산시스템 및 디지털 플랫폼 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188764
과제번호	2017R1A5A1015311
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

파라-아라미드계 직물 표면에 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1 층; 및

실리콘계 수지에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2층;으로 구성되어,

다중층으로 형성되는 것을 특징으로 하는, 다기능성 복합재.

청구항 2

제1항에 있어서,

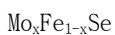
상기 제 1층에서,

상기 강자성 다공질 구조체는 하기 화학식 1의 화합물로 표시되고,

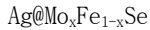
상기 나노 입자는 Ag를 포함하며,

상기 나노 구조는 하기 화학식 2의 화합물로 표시되는 것을 특징으로 하는, 다기능성 복합재 :

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서 x는 0.2 내지 0.8이다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 2층에서,

상기 실리콘계 수지는 폴리디메틸실록산(PDMS)를 포함하고,

상기 맥신은 하기 화학식 3으로 표시되는 티타늄 기반 맥신을 포함하는, 다기능성 복합재 :

[화학식 3]



상기 화학식 3은 Ti_3C_2 에 X 기능기가 결합한 화합물로,

상기 X 기능기는 -OH, -F 및 -Cl로 구성된 표면 화학 성질을 조절하는 기능기 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함한다.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 다기능성 복합재는 전압 3 V에서 75 °C 이상의 표면 온도를 가지는, 다기능성 복합재.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다기능성 복합재는 95 내지 98%의 IR 반사율을 가지는, 다기능성 복합재.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 다기능성 복합재는 18 MΩ의 로드 저항에서 1.3 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가지는, 다기능성 복합재.

청구항 7

강자성 다공질 구조체에 Ag 나노 입자의 시드 용액을 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

파라-아라미드계 직물을 상기 혼합 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층을 획득하는 단계;

실리콘계 수지에 맥신을 분산하여 제 2층을 획득하는 단계; 및

상기 제 1층에 제 2층의 분산물과 가교제를 첨가한 후 스핀코팅하여 제 1층과 제 2층을 결합하는 단계;를 포함하는, 다기능성 복합재의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제 1층을 획득하는 단계에서의 수열 반응은,

i) 17 내지 23시간 동안 150 내지 170 °C 온도에서 수행되고, 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 구조가 형성된 1단계; 및

ii) 4 내지 10시간 동안 170 내지 190 °C 온도에서 수행되고, 상기 1단계에서 획득한 파라-아라미드계 직물에 Na_2SeO_3 를 추가 투입하여 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조가 형성된 2단계;로 구성되고,

상기 x는 0.2 내지 0.8인 것을 특징으로 하는, 다기능성 복합재의 제조 방법.

청구항 9

제 1항의 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치.

청구항 10

제 1항의 다기능성 복합재, 이를 포함하는 마찰전기 나노 발전기.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 마찰전기 나노 발전기는 생체 역학적 운동, 비, 바람으로부터 에너지를 수확하는 마찰전기 나노 발전기.

청구항 12

제 1항의 다기능성 복합재, 이를 포함하는 스마트 방탄복.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 태양열 난방 및 마찰전기 나노 발전기를 사용한 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치를 제조하기 위한 다기능성 복합재 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

기술을 이용한 효과적인 에너지 관리가 필요하다. 구체적으로, 웨어러블 히터, 의료 모니터, 모션 트래커 및 스마트 직물과 같은 저전력 소비 스마트 웨어러블 장치를 일상 분야에 적용하여 생활의 수준을 향상시킬 수 있다.

[0003] 최근에는 건물 전체의 실내 온도를 조절하는 대신, 단열성의 웨어러블 스마트 직물을 이용하여 체온을 유지할 수 있는 개인 체온 조절(personal thermal management, PTM) 장치가 개발되고 있으며, 특히 이러한 직물은 필요에 따라 국부적인 가열을 통해 체온을 상승시킬 수 있다(P. C. Hsu et. al., Nano Lett. 2015, 15, 365 참조). 종래에는 실내에서 에어컨이나 의복을 통해 적절한 체온을 유지하였으나, 에어컨은 많은 전력을 소비하기 때문에 지구 온난화를 가중시키고 일반적인 의류 소재로는 인체에 충분히 쾌적한 환경을 제공하기 어려운 문제가 있었다. 우리 몸에서 방출되는 적외선(IR)은 50% 이상이 체온으로 소멸되며 사용되지 않은 상태로 대부분 손실된다. PTM 의류는 소재 특성상 인체에서 낭비되는 IR 복사선(Infra-red ray)을 수집함으로써 가열 또는 냉각 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어 PTM은 국부적인 줄 가열(Joule heating)에 의하여 관절염 통증, 관절통, 부상, 근육 경련 치료에 적용될 수 있다. 또한 PTM 재료는 가볍고 유연하기 때문에 무겁고 딱딱한 기존의 히터를 대체하여 인체의 다양한 변형에도 안정적으로 가열 성능을 유지할 수 있다. 일반적인 전기 난방은 전원으로 이용하는 배터리의 충전 또는 교체가 적절히 이루어져야 하지만, 무선 발열 기술은 이에 관계없이 장치를 이용할 수 있어서 효율성과 편의성이 높으며, 이러한 기술을 통해 글로벌 에너지 위기를 해결할 수 있다.

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

[0005] 그러나 종래의 기술보다 더 우수한 특성의 PTM 장치를 제조하기 위한 복합재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) P. C. Hsu et. al., Nano Lett. 2015, 15, 365
(비특허문헌 0002) W. Sun et al, Nano Energy 2020, 70, 104526.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 이와 같은 문제점을 감안한 것으로서, 본 발명은 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은 보다 우수한 특성의 개인 체온 조절 장치, 마찰전기 나노 발전기를 제조하기 위해 전기 전도도가 뛰어난 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 다기능성 복합재 및 그의 제조 방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0009] 강자성 다공질 구조체 $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 에 나노 입자 Ag를 혼합하여 다기능성 복합재의 인장강도 향상, Ag 나노 입자의 우수한 전기 전도성으로 전하밀도가 증가하여 전기 전도성이 향상된 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치를 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 효과적인 열전달 및 에너지 변환 효율을 높여 실내, 실외에서도 사용 가능하며 공간, 날씨에 제약받지 않는 개인 체온 조절 장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시예들에 따른 다기능성 복합재는 과라-아라미드계 직물 표면에 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질

구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층; 및 실리콘계 수지에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2층; 으로 구성되어, 다중층으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [0012] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 제 1층에서, 상기 강자성 다공질 구조체는 하기 화학식 1의 화합물로 표시되고, 상기 나노 입자는 Ag를 포함하며, 상기 나노 구조는 하기 화학식 2의 화합물로 표시되는 것을 특징으로 하는, 다기능성 복합재를 제공한다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$
- [0015] [화학식 2]
- [0016] $\text{Ag}@\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$
- [0017] 상기 식에서 x는 0.2 내지 0.8이다.
- [0018] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 제 2층에서, 상기 실리콘계 수지는 폴리디메틸실록산(PDMS)를 포함하고, 상기 맥신은 하기 화학식 3으로 표시되는 티타늄 기반 맥신을 포함하는, 다기능성 복합재를 제공한다.
- [0019] [화학식 3]
- [0020] $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$
- [0021] 상기 화학식 3은 Ti_3C_2 에 X 기능기가 결합한 화합물로, 상기 X 기능기는 -OH, -F 및 -Cl로 구성된 표면 화학 성질을 조절하는 기능기 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0022] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 다기능성 복합재는 전압 3 V에서 75 °C 이상의 표면 온도를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 다기능성 복합재는 95 내지 98%의 IR 반사율을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 다기능성 복합재는 18 MΩ의 로드 저항에서 $1.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 이상의 최대 전력밀도를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 실시예들에 따른 다기능성 복합재 제조 방법은 강자성 다공질 구조체에 Ag 나노 입자의 시드 용액을 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 파라-아라미드계 직물을 상기 혼합 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층을 수득하는 단계; 실리콘계 수지에 맥신을 분산하여 제 2층을 수득하는 단계; 및 상기 제 1층에 제 2층의 분산물과 가교제를 첨가한 후 스핀코팅하여 제 1층과 제 2층을 결합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 실시예들에 따른 다기능성 복합재 제조 방법에 따르면, 상기 제 1층을 수득하는 단계에서의 수열 반응은,
- [0027] i) 17 내지 23시간 동안 150 내지 170 °C 온도에서 수행되고, 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag}@\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 구조가 형성된 1단계; 및
- [0028] ii) 4 내지 10시간 동안 170 내지 190 °C 온도에서 수행되고, 상기 1단계에서 수득한 파라-아라미드계 직물에 Na_2SeO_3 를 추가 투입하여 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag}@\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조가 형성된 2단계;로 구성되고,
- [0029] 상기 x는 0.2 내지 0.8인 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 다른 실시예들에 있어서, 상기 다기능성 복합재를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치, 마찰전기 나노 발전기 및 스마트 방탄복을 제공한다.
- [0031] 본 발명의 실시예들에 있어서, 상기 마찰전기 나노 발전기는 생체 역학적 운동, 비, 바람으로부터 에너지를 수확하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0032] 이상에서 설명한 바와 같은 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치 및 그의 제조 방법에 따르면 다음과 같은 효과가 있다.
- [0033] 첫째, 강자성 다공질 구조체에 Ag 나노 입자를 혼합하여, 종래의 강자성 다공질 구조체보다 전기 전도성이 뛰어난 다기능성 복합재를 제조할 수 있다.
- [0034] 둘째, Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체 및 맥신의 금속 전기 전도도로 인해 효율적인 줄 가열이 가능하다. 또한, 체내에서 방출되는 적외선 반사를 최소화하여 열 손실을 막고, 태양광 흡수를 증대시켜, 체온을 유지하는 뛰어난 단열 성능으로 실내 난방에 효과적으로 사용할 수 있다.
- [0035] 셋째, 본 발명의 다기능성 복합재를 이용하여, 떨어지는 빗방울에서 에너지를 수확하거나, 맨손으로 두드리는 것으로도 에너지를 수집할 수 있는 단일 전극 마찰전기 나노 발전기(TENG)로 응용할 수 있다.
- [0036] 넷째, 본 발명의 복합재의 단일 전극 마찰전기 나노 발전기(TENG)로 응용하면, 햇빛을 포함하여, 실내 및 실외 모두에 적합하며, 바람이 많이 부는 혹한 기후에서도 자가발전이 가능하고, 비 오는 날에도 실외에서 자가발전 에 의한 개인 체온 조절 장치를 사용할 수 있는 효과가 있다.
- [0037] 다섯째, 난방, 단열, 및 자체 전력 난방 장치뿐 아니라 파라-아라미드계 직물(woven Kevlar fiber, WKF)을 기반하여 우수한 유연성, 높은 기계적 강도, 뛰어난 통기성으로 착용 가능한 PTM 장치를 제공하여 유연한 스마트 방탄복으로의 응용이 가능하다.
- [0038] 따라서, 이를 통해 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치는 온열 요법, 절연, 태양열 난방 및 자체 전력 난방 응용 분야에 적합하다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하 도면 및 설명에 기재된 약어들의 의미는 후술하는 실시예에서 정의한 바와 같다.
- 도 1은 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 입자가 형성된 WKF 및 MXene이 분산된 PDMS의 다기능성 복합재 제조 공정의 도식화이다.
- 도 2는 (A-C) NS4 코팅된 WKF(16시간, 160 °C) (D-F) NS4 코팅된 WKF(20시간, 160 °C)의 저배율 및 고배율 미세 구조 SEM 이미지이다.
- 도 3은 (A-C) 다기능성 복합재의 줄 가열의 온도 대 시간 곡선 및 적외선 이미지 (D) 반복적인 On-Off 가열 주기 그래프이다.
- 도 4는 FT-IR 현미경으로 측정한 (A) IR 반사율(%) (B) IR 투과율(%), UV-vis-NIR로 측정한 (C) 반사율 (D) 흡수 스펙트럼 그래프이다.
- 도 5는 (A) 실내 환경에서 WKF 복합재로 덮인 인공 피부의 실시간 온도 그래프 (B) 실외 환경에서 실시간 온도와 태양열 가열 능력 (C) 실외 열 측정을 위한 실험 사진 (D) 할로겐램프를 사용한 샘플의 태양열 시뮬레이션 사진이다.
- 도 6은 (A) WKF 복합재의 인장 응력-변형률 곡선 (B) WKF 기반 TENG 복합재의 메커니즘 개략도 (C) WKF 복합재의 개방 회로 전압 (D) WKF의 단락 회로 전류 (E) 다양한 외부 부하 하에서 WKF/NS4/PDMS/MXene의 개방 회로 전압 및 전류 (F) WKF/NS4/PDMS/MXene의 출력 전력 밀도 그래프이다.
- 도 7은 맨손으로 두드릴 때 WKF/NS4/PDMS/MXene의 (A-B) 개방 회로 전압 (C-D) 각기 다른 각도의 출력 전압 및 전류 그래프이다.
- 도 8은 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 가 형성된 WKF의 XRD 그래프이다.
- 도 9는 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$, Ag3d, Fe2p, Mo3d 및 Se2p XPS 스펙트럼이다.
- 도 10은 (A) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 의 라만 스펙트럼, (B) Ti_3AlC_2 및 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 의 XRD 스펙트럼 (C) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, C1s, F1s, Ti2p의 XPS 스펙트럼이다.

도 11은 다기능성 복합재 WKF/NS4/PDMS/MXene의 (A) 수분 투과율 (B) 세척 테스트 중 전기 저항의 변화 (C) 상부 표면 SEM (D) 단면 SEM 이미지이다.

도 12는 (A) 손바닥 위에 WKF/NS4/PDMS/MXene 샘플을 놓고 전기 가열하는 동안의 IR 이미지, (B) 6일간 자외선 노출 (C) 60 °C (D) -10 °C에 노출 시 WKF/NS4/PDMS/MXene의 인장 강도 변화 그래프이다.

도 13은 변화하는 응력을 가한 사이클 굴곡 시험 그래프이다.

도 14는 1000개의 연속 주기 후 WKF/NS4/PDMS/MXene의 개방 회로 전압과 전류 그래프이다.

도 15는 TENG의 에너지 변환 효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치 및 그의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 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.
- [0041] 본 발명의 일 실시형태에 따른 다기능성 복합재, 이를 포함하는 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치는 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 이하, 본 발명에 대해서 보다 상세히 설명한다.
- [0043] 본 발명에 따른 다기능성 복합재는 파라-아라미드계 직물 표면에 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층; 및 실리콘계 수지에 분산된 맥신(MXene)을 포함하는 제 2층;으로 구성되어, 다중층으로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 이하 상기 다기능성 복합재의 구성요소 및 특성을 구체적으로 설명한다.
- [0045] 상기 제 1층에서, 파라-아라미드계 직물은 보다 바람직하게 WKF(woven Kevlar fiber)를 포함할 수 있다. 상기 파라-아라미드계 직물은 고강도의 직물로써, 높은 유연성과 단열성을 가지기 때문에 방탄복이나 갑옷 또는 항공 우주 구조체의 소재로 사용되기도 한다.
- [0046] 상기 강자성 다공질 구조체는 하기 화학식 1의 화합물로 표시되고, 상기 나노 입자는 Ag를 포함하며, 상기 나노 구조는 하기 화학식 2의 화합물로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $Mo_xFe_{1-x}Se$
- [0049] [화학식 2]
- [0050] $Ag@Mo_xFe_{1-x}Se$
- [0051] 상기 화학식에서 x는 0.2 내지 0.8인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로 상기 x는 0.33, 0.5, 0.67인 것이 보다 바람직하다. 상기 x는 0.2 내지 0.5일 경우, PTM 장치로써 특성이 보다 향상될 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 1로 표시되는 강자성 다공질 구조체의 Mo 몰리브덴은 고열에 강한 금속으로서, 높은 유전체, 열전도성, 기계적 강도, 내식성에 우수한 특성이 있으며, Fe 철은 강한 자기 특성을 가지며 전기 전도성이 우수한 특성을 갖는다. 따라서 상기 강자성 다공질 구조체는 리튬이온배터리, 수소 저장 장치 등의 에너지 저장 장치로 활용되는 높은 전하 저장 용량을 갖는 특성과 고온, 고압 환경에서 안정하게 존재할 수 있어 구조적 안전성 특성이 있고, 우수한 전기 전도성으로 전자 전달 경로로 활용할 때 빠른 전자 이동 속도와 전력 손실을 최소화 및 자기적 특성이 우수하다.

- [0053] 상기 Ag 나노 입자는 전기 및 열전도성이 높고, 화학적으로 안정하고 산화에 잘 반응하지 않는 성질을 갖는다. 또한, 높은 반사율과 광학적 안정성을 가지고 있어, 전기적 신호 전달 및 광학 소자 분야에 이용될 수 있다.
- [0054] 상기 강자성 다공질 구조체 $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 에 나노 입자 Ag를 혼합하면, 나노 입자와 강자성 다공질 구조체 매트릭스 간 상호작용이 발생하여 결정성장을 촉진하고, 결함 생성을 억제하여 재료의 인장강도를 향상시키며, Ag 나노 입자의 우수한 전기 전도성으로 전하밀도가 증가하여 상기 나노 구조의 전기 전도성이 향상되는 효과가 있다. 또한, 열적 안정성을 높여 상기 나노 구조의 안정성을 부여하고, 상기 Ag 나노 입자와 같이 광학적으로 활성인 나노 입자를 혼합하면 광학적 특성이 개선될 수 있으며, 더욱 효과적인 열전달 및 에너지 변환 효율을 높일 수 있다.
- [0055] 상기 제 2층에서, 상기 실리콘계 수지는 폴리디메틸실록산(PDMS)를 포함하고, 상기 맥신은 하기 화학식 3으로 표시되는 티타늄 기반 맥신을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0056] [화학식 3]
- [0057] $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$
- [0058] 상기 화학식 3은 Ti_3C_2 에 X 기능기가 결합한 화합물로, 상기 X 기능기는 -OH, -F 및 -Cl로 구성된 표면 화학 성질을 조절하는 기능기 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0059] 상기 -OH 기능기는 수소 결합력이 강한 화학기로서, Ti_3C_2 맥신의 표면에 결합하면 표면의 친수성이 증가하고, 이에 따라 물과의 상호작용이 증가한다. 이는 Ti_3C_2 맥신을 수분해 또는 분산하는 데에도 도움이 된다. 반면, -F, -Cl 기능기는 전자 음성도가 높아서 Ti_3C_2 맥신의 표면에 결합하면, 이온결합이나 공유결합을 형성하여 표면의 친수성이 감소하고, 이에 따라 물과의 상호작용이 감소한다. 이러한 특성은 Ti_3C_2 맥신을 유지하는 데에 중요하다. 또한, -F 기능기는 Ti_3C_2 맥신을 생물학적으로 호환성이 높은 소재로 바꿔주는 역할도 한다.
- [0060] 상기 PDMS는 고분자 무게가 커 내재적으로 화염 저항성 특성과 높은 열 안정성을 가지고 있다. 비독성, 생체 안정성, 불연성이라는 사실은 웨어러블 및 피부 내장형 고분자 기반 디바이스에 대해 가장 많이 연구된 고분자 중 하나이며, 우수한 전기 절연성과 생체 적합성으로 인해 웨어러블 응용 분야에서 널리 사용된다.
- [0061] 상기 맥신(MXene)은 우수한 전기 및 열 전도성, 높은 인장강도, 높은 표면적 등의 특성을 가지고 있고, 매우 얇은 2차원 층으로 구성되어 있기 때문에 매우 유연하면서도 강한 기계적 특성이 있다.
- [0062] MXene/PDMS 결합은 맥신과 PDMS의 각각의 특성을 적절히 결합시켜 새로운 기능성 소재를 만들어낼 수 있다. 맥신은 전기 전도성이 뛰어나고, 화학적 안정성이 높으며, 높은 전기용량을 가지는 등 전자 소자 및 에너지 저장 장치 분야에서의 응용 가능성이 높은 반면, 맥신의 표면에는 활성적인 기능성 단결기가 존재하여 맥신의 분산이 어려울 수 있다. PDMS는 유연하고 신축성이 높아 기계적 안정성이 우수하며, 강한 접착력을 가지는 등의 특징을 가지고 있기 때문에, MXene/PDMS 결합체는 맥신의 높은 전기 전도성과 화학적 안정성, 그리고 PDMS의 우수한 기계적 안정성과 접착력을 결합하여 유연성과 기계적인 내구성을 갖추면서도 맥신의 기능성을 유지할 수 있는 새로운 기능성 소재를 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 다기능성 복합체는 전압 1 내지 3 V에서 저항 열을 측정하여 PTM 장치의 온열 요법 성능을 평가한다. 전압 3 V 인가 시에 30 내지 80 °C의 표면 온도를 가지는 것을 특징으로 한다. 보다 바람직하게는 전압 3 V 인가 시에 75 °C 이상의 표면 온도를 가지고, 더 구체적으로는 80 °C의 표면 온도를 가지는 것이 가장 높은 가열 성능을 보여 더욱 바람직하다.
- [0064] 상기 다기능성 복합체는 95 내지 98%의 IR 반사율을 가지는 것을 특징으로 한다. 97% 이상의 IR 반사율을 가지는 것이 바람직하고, 구체적으로는 97.4%의 IR 반사율을 가지는 것이 보다 바람직하다.
- [0065] 복사 단열을 통하여 열을 가두는 것은 PTM 장치의 또 다른 중요한 특성이다. 인체에서 적외선을 지속적으로 방출하면 엄청난 양의 열이 손실된다. 따라서, 높은 적외선 반사율을 갖는 PTM 장치는 열의 손실을 막고 체온 유지 장치로서 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0066] 상기 다기능성 복합체는 18 MΩ의 로드 저항에서 1.3 mW/cm^2 이상의 최대 전력밀도를 가지고, 구체적으로는 1.5 mW/cm^2 의 최대 출력 전력밀도를 가지는 것이 보다 바람직하다. 이는 자체 전원 PTM 장치로 작동하기에

충분하다.

- [0067] 다기능성 복합재의 제조 방법은 강자성 다공질 구조체에 Ag 나노 입자의 시드 용액을 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 파라-아라미드계 직물을 상기 혼합 용액에 넣고 수열 반응시켜 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층을 수득하는 단계; 실리콘계 수지에 맥신을 분산하여 제 2층을 수득하는 단계; 및 상기 제 1층에 제 2층의 분산물과 가교제를 첨가한 후 스핀코팅하여 제 1층과 제 2층을 결합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0068] 먼저 상기 Ag 나노 입자의 시드 용액과 강자성 다공질 구조체를 혼합하여 혼합 용액을 제조한다. 상기 혼합 용액에 파라-아라미드계 직물을 담그고 표면에 Ag 나노 입자가 혼합된 강자성 다공질 구조체를 형성하여 나노 구조를 포함하는 제 1층을 얻는다. 상기 강자성 다공질 구조체는 2종 이상의 금속을 포함할 수 있으며, Mo, Fe, Se를 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 제 1층을 수득하는 단계에서, 상기 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 구조가 형성된 1단계; 및 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 구조가 형성된 파라-아라미드계 직물에 Na_2SeO_3 를 추가 투입하여 파라-아라미드계 직물의 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조가 형성된 2단계;로 구성되는 것을 특징으로 한다. 상기 x는 0.2 내지 0.8인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7인 것이 보다 바람직하다. 구체적으로 x는 0.33, 0.5, 0.67인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 최적의 나노 구조를 얻기 위해, 상기 1단계 수열 반응은 17 내지 23시간 동안 150 내지 170 °C 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 구체적으로 20시간 동안 160 °C 온도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 상기 2단계 수열 반응은 4 내지 10시간 동안 170 내지 190 °C 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 구체적으로 7시간 동안 180 °C 온도에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 상기 반응 조건일 때, $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 의 계층적 다공성 나노 구조는 상호 연결된 나노 구조 전체에 걸쳐 풍부한 메조 기공을 함유할 수 있다. 이러한 계층적 다공성 나노 구조는 높은 표면적 때문에 고출력 마찰전기 발전에 매우 효과적이고, PTM의 전반적인 성능에도 큰 영향을 미친다.
- [0073] 상기 제 2층을 수득하는 단계에서, 실리콘계 수지 중 PDMS에 맥신(MXene)분산액을 코팅하여 제 2층을 형성한다.
- [0074] 상기 맥신은 맥신 전구체를 불화 수소로 처리하고 세척 및 건조하여 수득할 수 있다. 수득한 맥신은 초음파 처리를 이용하여 PDMS에 균일하게 분산할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 제 1층과 제 2층을 결합하는 단계에서, 상기 가교제는 PDMS 100 중량부 대비 5 내지 15 중량부의 가교제가 첨가될 수 있다. 상기 스핀코팅은 2000 내지 4000 rpm에서 20초 내지 40초 동안 코팅할 수 있다.
- [0076] 이후 MXene/PDMS 분산액으로 코팅된 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}/\text{WKf}$ 시트를 두 겹으로 쌓아 올리고, 2 내지 3 kg 하중 압력으로 결합시킬 수 있고, 이후 60 °C 내지 80 °C에서 4시간 내지 6시간 동안 경화할 수 있다. 상기 수득한 다기능성 복합재에서 발생한 기포는 경화시 압력을 가하여 제거할 수 있다.
- [0077] 상기 다기능성 복합재는 제 1층과 제 2층을 결합하고 복수의 층으로 결합된 다중층 복합재로써, 하기와 같은 효과가 있다.
- [0078] 상기 다기능성 복합재는 여러 가지 응용 분야에서 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명에서는 상기 다기능성 복합재, 이를 포함하여 웨어러블 자가발전 개인 체온 조절 장치, 마찰전기 나노 발전기, 스마트 방탄복을 제공한다. 상기 마찰전기 나노 발전기는 생체 역학적 운동, 비, 바람으로부터 에너지를 수확할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 상기 다기능성 복합재의 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 맥신의 우수한 전기 전도도로 인해 균일한 줄 가열이 가능하여 체온을 유지하고 태양광 흡수를 향상시키는 특성을 가지고 있어, 관절 온열 요법 등에 사용되는 개인 체온 조절 장치로 적합할 수 있다. 또한, 체내 적외선 반사율을 높여 버려지는 열 손실을 막고, 태양열 난방, 체내 반사열로 인한 체온 유지 및 자가발전에 의한 난방으로 절연할 수 있는 효과가 있다.
- [0080] 본 발명의 상기 다기능성 복합재는 단일 전극 마찰전기 나노 발전기로서 우수한 성능을 보이며 빗방울에서 에너지를 수집할 수 있고, 생체 역학적 운동에서 에너지를 수확하여, 실내, 실외, 바람이 많이 부는 혹한 기후 등 날씨 제약 없이 사용 가능하다. 따라서, 비 오는 날에도 야외에서 자가발전 개인 체온 조절 장치를 사용할 수 있다.

[0081] 특히, 파라-아라미드계 섬유 WKF 기반의 복합재로 착용 가능하며, 반복적인 세척이나 다양한 변형에도 전기 전도성, 인장강도 저하 없이 지속적으로 특성을 유지할 수 있으며, $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 맥신의 복합재는 수증기 분자가 통과할 수 있는 나노 기공으로 통기성이 뛰어난 효과를 가져 쾌적성이 우수하다.

[0082] 또한, 상기 응용 분야 외에도 WKF의 특성에 따라 유연하고 우수한 유연성, 높은 기계적 강도, 뛰어난 통기성을 가지고 있으므로 추운 기후에 적합한 스마트 방탄복으로의 응용이 가능하다.

[0083] 이상에서 본 발명에 대하여 구현예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명의 구현예를 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 실시예가 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 본 발명의 구현예에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0085] <다기능성 복합재 및 그의 제조 방법>

[0086] 재료

[0087] 다기능성 복합재 및 그의 제조 방법에서 사용한 재료는 하기와 같다.

[0088] WKF (Kevlar 49)는 JMC Co., Ltd. (한국, 경상북도)에서 구입하였다. 가교제와 PDMS는 Dow Corning(한국, 서울)에서 구입한 것을 사용하였다. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol, TEG), $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SeO_3 , 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol, EG), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), NaCl, AgNO_3 및 불산(Hydrofluoric acid, HF)은 Sigma-Aldrich(서울, 한국)에서 구입하여 그대로 사용하였다.

[0090] 제조예 1 : Ag 나노 입자 콜로이드 용액의 합성

[0091] EG 용액에 NaCl을 혼합한 혼합 용액(10ml, 0.20 M)과 EG 용액에 PVP를 혼합한 혼합 용액(30ml, 0.375 M)을 100ml 3구 플라스크에 혼합하고, 오일 배스에서 175 °C에서 15분 동안 증류시켰다. 그 다음, EG 용액에 AgNO_3 을 혼합한 혼합 용액(16ml, 0.125 M)을 가열시킨 혼합물에 0.125mL/min 속도로 순환 펌프를 이용해 천천히 혼합시켰다. 이후 6시간 동안 175 °C에서 자기 교반하였다. 올리브그린 색을 띠는 Ag 나노 입자 콜로이드 용액은 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조 형성을 위한 시드 용액으로 사용된다. (F.R. Fan, Y. Ding, D.Y. Liu, Z.Q. Tian, Z.L. Wang, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12036.)

[0093] 제조예 2 : MXene 분말 제조

[0094] 40% HF 용액 100ml에 Ti_3AlC_2 10g을 첨가하였다. 혼합물은 약 5분간 교반한 후, 실온에서 2시간 동안 방치하였다. 이후 DI 워터로 여러 차례 세척하였고, pH가 6 이상이 되도록 pH 조절 후, 원료를 원심분리기로 분리하였고, 고체물질을 진공 여과하여 얻었다. 이를 실온에서 24시간 건조해 MXene(Ti_3C_2) 분말을 수득하였다.

[0096] 실시예 : 다기능성 복합재의 제조 (도 1 참조)

[0097] 1. Ag 나노 구조가 형성된 제 1층 제조

[0098] i) WKF 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 구조가 형성된 1단계

[0099] 나노 구조가 형성된 WKF를 수득하기 위해 수열 반응법이 사용되었다. TEG 용액에 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합한 혼합 용액(0.08 M)을 $\text{NH}_4\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.08 M)에 교반하면서 작은 양씩 떨어뜨려 천천히 혼합시켰다. 이 과정에서 생성된 갈색 용액을 Ag 나노 입자의 시드 용액에 천천히 붓고 2분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 테플론 코팅된 스테인리스 스틸 오토클레이브에 옮겼다. WKF 시트($7 \times 7 \text{ cm}^2$)를 아세톤-에탄올 혼합물로 조심스럽게 세척하고 70 °C

오븐에서 24시간 동안 완전히 건조했다. 건조된 WKF 시트를 상기 반응 혼합물에 잠길 수 있도록 넣었다.

[0100] 여러 온도와 시간에서 수행한 수열 열처리에서, 최적의 나노 입자는 160 °C에서 20시간 동안 수열 반응 후 얻어졌다. 이후 자연 냉각하고 상기 반응 혼합물에서 WKF 시트를 꺼내어 DI 워터와 에탄올로 여러 번 세척 후 건조했다. 비교를 위해 Mo:Fe의 서로 다른 몰 비율(0.67:0.33, 0.5:0.5, 0.33:0.67)을 사용했다.

[0101] 이와 같은 수열 반응을 통해 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 입자가 균일하게 형성된 WKF 시트를 수득하였다.

[0102] ii) WKF 표면에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조가 형성된 2단계

[0103] 테플론으로 코팅된 오토클레이브에 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OH}$ 나노 입자가 균일하게 형성된 WKF 시트를 Na_2SeO_3 (0.14 M) 용액에 담그고, 180 °C에서 7시간 동안 수열 반응을 진행하였다. 반응 후, 충분한 양의 DI 워터로 조심스럽게 세척하고 60 °C 오븐에서 밤새 건조하여 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 입자가 균일하게 형성된 WKF 시트를 수득하였다.

[0105] 2. PDMS에 MXene 분산한 제 2층 제조

[0106] 제조예 2에서 수득한 건조 MXene(Ti_3C_2) 분말은 얼음물 욕조에서 3~4시간 동안 초음파 처리하여 PDMS 2.0 중량% 내에서 균일하게 분산시켰다.

[0108] 3. 제 1층과 제 2층의 결합

[0109] 가교제를 1:10(가교제:PDMS)의 중량비로 MXene/PDMS 분산액에 첨가한 혼합물을 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 입자가 균일하게 형성된 WKF 시트에 스핀 코터(E-flex, 모델 번호 EF-40p)를 이용하여 3000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅하였다. 이후 MXene/PDMS 분산액으로 코팅된 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}/\text{WKF}$ 시트를 두 겹으로 쌓아 올리고, 2.5kg 하중 압력으로 결합시켰다. 수득한 복합재를 70 °C에서 5시간 동안 경화시켰고, 복합재에서 발생한 기포는 경화시 압력을 가하여 제거하였다.

[0111] 비교예 : Mo:Fe 몰 비율 조절한 다기능성 복합재

[0112] 상기 제조 방법을 이용하여, 비교를 위해 Mo:Fe의 서로 다른 몰 비율로 조절하여 하기에 다양한 조성의 나노 입자를 나타내었다.

[0113] NS1: $\text{Mo}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Se}$ NS2: $\text{Ag@Mo}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Se}$

[0114] NS3: $\text{Ag@Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}$ NS4: $\text{Ag@Mo}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}$

[0115] 다양한 조성의 나노입자를 이용하여 다기능성 복합재를 제조하였다.

[0117] 실험예

[0118] 1. 분석

[0119] SEM(Nova Nano SEM 230; FEI, Hillsboro, OR, USA)을 사용하여 15 kV의 전압에서 WKF 시트 표면 상에 형성된 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조의 형태와 성장 밀도를 확인하였다.

[0120] 합성된 맥신의 화학적 상태, $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 의 원소 조성 및 존재하는 원소의 화학적 상태는 XPS(Thermo Fisher, Hemel Hempstead, UK)를 사용하여 측정하였다.

[0121] 맥신 및 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 의 나노 입자의 결정상은 단색 Cu-K α 방사선으로 40 kV / 20 mA에서 10° 에서 90° 까지 2 θ 이내의 광각 XRD(Bruker, Billerica, MA, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0122] 합성된 MXene의 특성을 조사하기 위해 532 nm 레이저를 사용하는 라만 현미경(Alpha300S, WITec)에 의해 추가로 분석되었다.

[0124] WKF/Ag@Mo_{0.33}Fe_{0.67}Se의 형태학적 분석

[0125] 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 나노입자가 WKF 표면에 수직으로 정렬된 나노로드 형태로 균일하게 분포되어 적층으로 형성되어 있는 것을 확인하였다(도 2).

[0126] 도 2A 내지 C에서 볼 수 있듯이, Ag 나노 입자 콜로이드 용액이 NS4에 혼합하여 반응 온도 160 °C에서 반응 시간 16시간 동안 NS4 나노로드가 생성되었으며 직경은 약 200nm이며 면적밀도는 약 60/ μm^{-2} 로 측정되었다. 도 2D 내지 F에서는, Ag 나노 입자 콜로이드 용액이 NS4에 혼합하여 반응 온도 160 °C에서 반응 시간 20시간 동안 수열 반응한 결과, 적층된 나노로드의 끝부분은 직경 약 300nm의 중공 다공성 형태를 가지며 면적밀도는 약 100/ μm^{-2} 로 측정되었다.

[0127] Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석은 16시간과 20시간에서 얻은 두 가지 나노 구조 형태에 대해 분석하였다. 그 결과 중공 다공성 형태에서 특정 비표면적이 증가했음을 나타냈다. 비표면적이 증가한 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0128] 이러한 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 나노 구조체의 특징적인 형태를 통해 기재에 단단히 부착되면서 상호 연결된 경로를 형성함으로써 샘플 전체에 균일하게 분포된 전자 수송 네트워크를 생성할 수 있다. Ag@Mo_xFe_{1-x}Se의 계층적 다공성 나노 구조는 상호 연결된 나노 구조 전체에 걸쳐 풍부한 메조 기공을 함유하였다. 이러한 계층적 다공성 나노 구조는 높은 표면적 때문에 고출력 마찰전기 발전에 매우 효과적이고, PTM의 전반적인 성능에도 큰 영향을 미친다.

표 1

[0129]

Sample	BET surface area(m^2/g)	Pore volume(cm^3/g)
WKF	10.6	0.023
WKF/NS4 (reaction time 16 h)	232.1	0.695
WKF/NS4 (reaction time 20 h)	262.4	0.995
WKF/PDMS	9.3	0.012
WKF/NS1/PDMS	143.4	0.345
WKF/NS2/PDMS/MXene	268.5	0.832
WKF/NS3/PDMS/MXene	268.3	0.841
WKF/NS4/PDMS/MXene	268.4	0.847

[0130] XPS, XRD 분석

[0131] 합성된 WKF/Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 나노 구조의 X-선 광전자 분광법(XPS) 및 X-선 회절(XRD) 분석은 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0132] MXene의 분석

[0133] 맥신의 합성은 Raman 분광법, XRD 및 XPS로 특성화되었다.

[0134] Ti₃AlC₂ MAX 상 전구체 및 맥신(Ti₃C₂Tx)의 XRD 패턴은 도 10의 B에 나타내었다. Ti₃AlC₂의 특징적인 피크는 9.6°, 19.4°, 34.6°, 38.4°, 41.3° 및 60.5°에서 나타났다. 맥신의 주요 특징적인 피크는 6.7° (002), 14.6° (004), 29.6° (006)에서 나타났다. Al이 -F로 치환하고, 에칭에 의한 구조적 확장으로 인해 맥신의 d-간격이 증가하여 (002)에 나타난 피크는 더 낮은 값으로 이동하였다.

[0135] 맥신의 라만 스펙트럼은 221 cm^{-1} , 414 cm^{-1} , 613 cm^{-1} 및 697 cm^{-1} 에서 전형적인 피크를 보였으며, 이는 Ti-C 결합 진동으로 인해 나타나는 맥신의 특징적인 피크이다(도 10A). 1300 cm^{-1} 과 1600 cm^{-1} 근처에 나타나는 피크는 맥신의 D-밴드와 G-밴드로 각각 지정되었다.

[0136] 맥신의 구성은 XPS를 사용하여 분석되었다(도 10C). 전체 스펙트럼은 탄소, 불소 및 티타늄의 존재를 나타내었다. 맥신의 C 1s XPS 스펙트럼(도 10D)은 각각 Ti-C 및 C-C로 인해 281.3 eV 및 284.8 eV에서 두 개의 주요 피

크를 나타내었다. F 1s의 XPS 스펙트럼은 Ti-F에 대해 685.4 eV에서 피크를 보여 F 그룹의 존재를 나타내었다 (도 10F). Ti 2p의 XPS 스펙트럼은 454.9 eV에서 나타나는 Ti-C에 해당하는 피크를 보여주었다(도 10E). F에 부착된 Ti에 해당하는 455.6 eV, 456.4 eV, 460.3eV 및 461.6 eV에서 피크는 Ti (II), Ti (III), Ti (IV) 및 Ti에 기인한 것이다.

2. 줄 가열 테스트

1.0, 2.0 및 3.0 V에서 줄 가열을 시험하기 위해 직류 조정 전압을 사용하였다. 전극을 샘플에 연결하여 샘플의 표면 온도를 평가하였다. 전극을 각 샘플에 고정하고 5 cm 분리하였다. 샘플의 표면 온도와 샘플의 열 화상 테이터는 30 cm 거리에 배치된 IR 카메라(H2640; NEC Avio Infrared Technologies Co. Ltd., Yokohama, Japan)를 사용하여 얻었다. IR 카메라 정확도 판독 값은 측정값의 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 또는 $\pm 2\%$ 였다.

저항 가열 효과

도 3에서 보듯이, 3가지 전압(1 V, 2 V, 3 V)에서 저항 열을 측정하여 PTM 장치의 온열 요법 성능을 평가하였다.

또한 시간에 따른 온도 곡선에서 PDMS의 표면 온도는 증가하지 않았으나, PDMS와 비교하여 샘플 내 MXene의 균일한 분포는 복합체 내에서 균일한 온도 분포를 제공하였다. 도 3의 A 내지 C에서 볼 수 있듯이, 맥신 및 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se를 복합한 샘플이 전압 인가 시 평균 표면 온도가 실온에서 급격히 상승하였다. 최대 표면 온도가 높았고 상당히 낮은 전압에서도 몇 초 내에 빠른 응답 시간을 보였기 때문에 고성능 온열 요법을 위한 PTM 장치로서의 잠재력을 확인할 수 있었다.

MXene/Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 샘플의 표면 온도는 인가전압에 따라 증가하였으며, 이는 복합체의 전력 (P)이 V^2/R 공식에 따라 분산되기 때문이다. 여기서 V와 R은 각각 전압과 총 저항을 나타낸다. MXene을 WKF/PDMS에 도입한 후 표면 온도의 증가가 관찰되었고, WKF/PDMS/MXene 샘플에 Mo_xFe_{1-x}Se를 추가하였을 때 반응 속도가 빨라지고 샘플 표면 온도가 훨씬 향상되었다.

MXene의 높은 전기 전도성과 전자가 풍부한 표면 말단기는 복합체의 효과적인 줄 가열을 촉진하였으며 고도로 연결된 다공성 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se의 균일한 성장으로 인해 효과적인 전하 수송을 위한 전하 이동 네트워크를 확장하여 전기적 경로를 제공하였다.

Ag 나노 입자가 복합체에 포함되면서 뛰어난 전기적 전도도를 갖는 특성으로 샘플에 전압이 공급되면 상호 연결된 다공성 나노 구조의 접합부에서 전하가 충돌하는 지점을 증가시켜 접합부에서의 열 발생 성능을 더욱 향상시켰다. Mo보다 Fe의 전기 전도도가 약간 높기 때문에 다기능성 복합체에서 Fe 함량이 증가함에 따라 조금 더 높은 열 발생 효과가 향상되었다.

WKF/NS4/PDMS/MXene 샘플은 3 V 인가 시에 80 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하여 가장 높은 가열 성능을 보였으며, 반복적인 전원 on/off 주기에서도 샘플의 좋은 열 안정성과 내구성을 측정하였다(도 3D). 이는 저전압 적용 시에 PTM 복합체 내의 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 나노 구조 및 MXene 네트워크에 의해 줄 가열로 전기 에너지가 적절히 변환되었음을 보여준다. 또한, 이러한 저전압 주도 PTM 장치는 모든 전도성 물질이 절연 PDMS 매트릭스 내부에 위치해 있으므로, 저전압을 사용하는 데 있어 사용자에게 안전하다.

3. 복사 단열 측정

FT-IR 분광기(모델 670/620; Varian, Palo Alto, CA, USA)는 미세 조리개가 장착된 형태로 사용되며, 샘플의 전체적인 적외선 반사율과 투과율을 파악하기 위해 650~6000 cm^{-1} 의 파장 범위에서 사용하였다. 섬유 기반 샘플의 물결 모양 표면이 적외선 방사선의 확산 반사율을 유발하였기 때문에, 분산 금 필름을 기준으로 사용하였다. 적분구가 장착된 UV-vis-NIR 분광계(Cary 5000; Agilent, Santa Clara, CA, USA)를 사용하여 흡수 및 반사 스펙트럼을 측정하였다. 측정 시, 적용된 광선은 대략 7° 의 각도로 입사되었다.

광학적 특성

FT-IR 분광법으로 결정된 WKF 복합재료의 IR 반사율 및 투과율 성능은 도 4A 및 B에 나와 있다. PDMS로 WKF를

코팅하면 표면의 기공을 크게 제거되었다. 따라서 WKF/PDMS(79.6%)는 기본 WKF(68.2%)보다 더 높은 반사율이 측정되었다. WKF/NS1/PDMS에서는 IR 복사를 인체 방사선에 따라 가중되어 평균 한 투과율이 5.9%로 감소하고, 나노 구조 네트워크가 시료 내의 공극을 감소시켜 IR 복사를 인체 쪽으로 반사시켰기 때문에 IR 반사율이 평균 92.3%로 증가하였다. 또한 Ag 나노 입자를 복합재료에 통합함으로써 IR 반사율의 성능이 추가적으로 향상되었다. WKF/NS2/PDMS는 94.1%의 반사율을 나타내었다. PTM 장치용 나노다공성 폴리 에틸렌에 장식된 금속성 Ag 나노 입자는 매우 높은 IR 반사율이 보고되었다.

[0152] WKF/NS(2 내지 4)/PDMS/MXene 샘플은 IR 반사율과 평균 투과율이 거의 유사했으며, 평균 IR 반사율이 가장 높았고(인체 방사선에 따라 가중치 적용하여 97.4%), 평균 투과율이 가장 낮았다(2.8%). 나노 구조 내 Mo:Fe 비율의 변화는 평균 IR 반사율과 투과율에 미미한 영향을 미쳤다. $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 는 MXene과 함께 거의 모든 방사선이 반사되도록 하는 3차원 네트워크 구조를 형성하였다. 또한, MXene은 말단기에 따라 높은 IR 반사율과 태양광 흡수율로 분광 선택성을 나타냈다. 특히, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 의 말단 -F 그룹은 파장 스펙트럼 선택성에 현저한 영향을 미치고 Ti_3C_2 는 뛰어난 내부 광-열 변환 효율(즉, 100%)과 중적외선 범위에서 매우 우수한 반사율을 나타낸다. 도 4C 및 D는 WKF 복합재료의 UV-Vis-NIR 영역에서의 반사율과 흡수율 특성을 보여준다. WKF와 WKF/PDMS의 평균 반사율은 각각 68.1%와 67.5%이며, 평균 흡수율은 각각 19%와 20.2%이다.

[0153] $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 같은 무기 물질은 일반적으로 높은 굴절률을 갖기 때문에 반사율을 증가시킬 수 있다. 나노 구조 및 MXene을 포함한 샘플에서 반사율이 감소하고 흡수율이 증가하는 것이 관찰되었다(도 4C 및 D). $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조의 크기, 면적밀도 및 MXene의 구성은 상기 태양광 흡수 특성에 중요한 역할을 한다. 실제로 WKF와 PDMS의 인터페이스에 위치한 NS1은 여러 내부 반사를 유발하여 반사율을 감소시키며, WKF/NS2/PDMS의 반사율은 35.8%로 감소하고 흡수율은 62.6%로 증가했다. $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 MXene과 같은 광열 소재가 PTM 장치의 구성 요소로 사용되면 태양광 흡수를 향상시킨다. 철 산화물로 장식된 몰리브덴 황화물 및 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$, MXene 및 MoS_2 와 같은 기타 2차원 광열성 물질들은 효과적인 광열성 물질이다. WKF/NS(2 내지 4)/PDMS/MXene 샘플에서는 MXene 나노시트가 서로 연결된 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조 네트워크와 결합하여 3D 네트워크를 형성하여 내부 반사를 증가시켜 반사율을 11.4%로 낮추고, 복합체는 높은 광 흡수율 87.1%를 보였다. 나노 구조에서 Mo:Fe의 비율은 샘플의 반사율(%) 및 흡수율(%)에 영향을 미치지 않았다. 또한, 나노 구조에서 제공되는 높은 표면적은 인터페이스에서 더 나은 광전달을 유도시켰다. UV-vis-NIR 영역에서 높은 흡수율과 낮은 반사율은 뛰어난 분광 선택 특성을 갖는 PTM 장치를 구현하는 데 사용되는 재료가 적합함을 확인하였다.

[0154] 높은 광 흡수와 낮은 빛 반사율의 조합은 추운 기후에서 개인 체온 조절 장치로서 실내 및 실외 사용에 적합하다.

[0156] 4. 수동 가열 성능 평가

[0157] 다기능성 복합체의 수동 가열 평가는 온도와 습도가 잘 유지되는 밀폐된 공간에서 수행되었다. 체온을 재현하기 위해 전기 히터를 밀폐된 공간 내부에 배치하여 온도 35 °C의 열을 120 Wm^{-2} 의 비율로 제공하였다. 단일 폼은 히터 아래에 배치되어 생성된 열이 주변 환경으로만 전달되도록 하였다. 모사된 피부의 온도를 측정하기 위해 열전대가 전기 히터 상단 표면에 위치하고, 멀티미터(모델 2002; Keithley Instruments, Cleveland, OH, USA)를 이용하여 실시간으로 온도를 측정하였다.

[0158] 실내 수동 가열 평가

[0159] 인체 방출열을 복사로 수집하여 난방에 활용하는 것은 PTM 장치의 성능을 위해 중요한 특성이다. 수동 가열 평가는 온도가 잘 제어된 ($23 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 및 습도가 60%인 실내의 밀폐된 공간 (도 5A) 내부에서 수행되었다. 샘플은 인체 온도 (35 °C)를 유지하는 전기 히터 위에 놓았고, WKF는 온도가 상승하지 않았지만, WKF/PDMS는 약 2 °C 상승하였다. WKF/NS1/PDMS, WKF/NS4/PDMS 및 WKF/NS4/PDMS/Mxene 경우, 각각 5, 7 및 10 °C 정도의 온도 상승이 기록되었다. 더 높은 온도는 열 복사의 전달률이 낮아지고 복사 열 손실이 감소한다는 것이 나타났다. PDMS로 WKF를 코팅함으로써, WKF/PDMS 복합체는 직물의 기공을 채워 열을 가둬서, 히터 위에 놓았을 때 약간의 온도 상승만 있었다. $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 및 MXene을 복합체에 첨가하면 미세 공극량이 크게 감소하였다. WKF와 WKF/NS4/PDMS/MXene을 손바닥에 놓고 인체 온도와 열적 평형을 확인하기 위해 측정하였다(도 5A 및 12A). 손과

샘플의 색상이 변하지 않았기 때문에, WKF는 몸에서 열 손실이 일어나 WKF만 사용하는 것은 체온 유지에 효과적이지 않다. 그러나 손에 들고 있는 WKF/NS4/PDMS/MXene의 외부 표면이 WKF/PDMS보다 차갑게 유지되었기 때문에 보다 우수한 단열을 나타내었다. 이는 장치에 의한 열 가두기가 효과적이었고 몸에서 방출된 거의 모든 복사선이 다시 몸으로 반사되었다는 것을 나타냈다.

[0160] 인간 체온 방출 IR 복사선의 파장은 $9\ \mu\text{m}$ 이며, $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 나노 구조와 MXene 나노시트의 네트워크는 미세 공극의 크기를 $9\ \mu\text{m}$ 미만이라는 점을 고려할 때, 인체에서 방출되는 모든 복사선이 다시 인체로 반사되었다. 방사율이 낮은 물질은 특정 온도에서 낮은 방사 능력을 갖고, 열 방출은 다음과 같이 Stefan-Boltzmann의 법칙을 따른다. $j = \epsilon \sigma T^4$ (j 는 총 에너지 플럭스, ϵ 는 재료의 방사율, σ 는 Stefan-Boltzmann 상수, T 는 온도)

[0161] WKF의 높은 방사율(0.96)은 Ag (0.02), Mo (0.06) 및 Fe (0.2)의 방사율이 낮은 금속들을 포함하는 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 WKF/PDMS를 결합한 후 감소하였다. 또한 다기능성 복합재 내에서 균일하게 분산된 $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}/\text{MXene}$ 나노시트가 존재함으로써 낮은 공간 비율에 기여하여 열절연 능력을 높였다. 결과적으로 인체가 방출한 열은 장치와 피부 내에 보존되었다. $\text{Mo}:\text{Fe}$ 비율을 변경하더라도 다기능성 복합재의 단열 효과는 거의 영향을 받지 않았다.

[0163] 5. 야외 태양열 가열 실험

[0164] 샘플들의 야외 가열 성능은 11:30~16:30 동안 햇빛과 바람에 노출된 상태에서 수행되었다 (도 5B). 전기 히터 위에 샘플들이 놓여 있으며 히터는 인체 온도 ($35\ ^\circ\text{C}$)를 유지하도록 조절되었다. 온도는 실험 동안 실시간으로 기록되었다. WKF/NS4/PDMS/MXene은 상대 습도가 55%인 최대 태양 광도($930\ \text{Wm}^{-2}$)가 약 13:30에 나타날 때 $60\ ^\circ\text{C}$ 의 최고 온도를 나타냈다 (도 5 B의 상단 곡선). 반면, 피부와 WKF/PDMS는 각각 $44\ ^\circ\text{C}$ 와 $46\ ^\circ\text{C}$ 의 온도를 나타내었다. 히터가 WKF/NS1/PDMS로 덮여 있을 때는 온도가 약 $49\ ^\circ\text{C}$ 에 도달했으며, WKF/NS4/PDMS가 히터 위에 놓여 있을 때 온도는 $55\ ^\circ\text{C}$ 에 이른다. WKF/NS4/PDMS/MXene으로 달성된 높은 온도는 태양 광선 흡수량이 높아져 태양으로부터의 열 입력을 증가시키는 우수한 가열 특성을 나타내었다. $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 MXene의 네트워크 구조 내에서 태양광이 여러 번 반사되면서 높은 흡수율을 보였다. 또한, Ag 나노 입자는 특정 파장의 빛으로 자극될 때 표면의 전도 전자가 진동하므로 태양광을 효율적으로 흡수한다.

[0165] 샘플을 200 W 할로젠램프 아래에 공기 중에 놓아 태양광 가열 능력을 증명했다. 실험실 내부의 온도는 대략 $25\ ^\circ\text{C}$ 로 유지되었으며 작업 거리는 약 $10\ \text{cm}$ 였다. 강도가 약 $1000\ \text{Wm}^{-2}$ 인 할로젠램프가 태양 광조도를 모사했다. 적외선 카메라로 열 이미지를 촬영하고 우수한 가열 성능이 관찰되었다. 도 5C와 D는 야외 열 측정용 실험 장치 및 샘플의 태양 모사 가열 능력을 나타내는 디지털 이미지이다.

[0167] 6. 수분 투과율 및 세척 테스트

[0168] 샘플의 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)을 결정하기 위해, $100\ ^\circ\text{C}$ 진공 오븐에서 대략 6 시간 동안 완전히 건조한 제습제(CaSO_4 및 CoCl_2)로 개방형 유리병을 채웠다. 각 유리 병의 입구를 샘플로 밀봉하고 각 샘플의 습도나 온도의 변화를 고려하기 위해 특정 시간 간격으로 제습제의 중량 증가 변화를 기록하였다. 실험은 모든 샘플에 대해 유사한 기간 동안 수행되었다.

[0169] 그리고 세척 평가는 DI 워터에 샘플을 교반 시켜 수행하였다.

[0170] 통기성 및 세척 평가

[0171] 웨어러블 소재/장치의 쾌적성은 피부 표면에서 증발한 땀과 같은 수분이 소재를 통해 잘 투과될 수 있는지에 따라 결정된다. 이에 따라 샘플의 수분 투과성을 평가하기 위해 수증기 투과율(WVTR) 테스트를 수행하였다(도 11A). WKF는 수분이 쉽게 빠져나갈 수 있는 매크로 및 마이크로 홀이 있기 때문에 가장 높은 WVTR을 나타내었다. WKF/PDMS는 고분자 PDMS가 WKF의 미세 구멍을 덮었기 때문에 가장 낮은 WVTR을 나타내었다. 도 11의 A에서 볼 수 있듯이, $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 및 MXene이 첨가된 샘플은 WKF 및 먼, 천보다 WVTR이 낮았지만 WKF/PDMS 보다는 더 좋은 WVTR을 보여주었다. 이는 나노구조체들이 수증기 분자가 빠져나갈 수 있는 일부 나노 채널의 네트워크와 나노 기공의 형성이 촉진되었기 때문이다. 수증기 분자의 크기는 약 $0.2\ \text{nm}$ 이하이기 때문에 인간 몸

에서 기화되는 땀은 대류와 확산을 통해 다기능성 복합재의 미세한 채널과 나노 기공을 통해 쉽게 통과되었다. 이와 같이 나노 기공은 복합재의 수분 증발을 위한 통기성에 기여하고, PDMS는 방수 기능을 제공할 수 있다. $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 에서 다양한 Mo:Fe 비율을 가진 모든 샘플의 WVTR 결과는 유사하였다.

[0172] 다기능성 복합재의 내구성은 여러 번의 세척 사이클(최대 1600분)로 구성된 세척 테스트를 수행하여 평가하였다. 각 사이클 이후에, 샘플을 완전히 건조한 다음 상대적인 전기 저항을 측정하였다. 도 11의 B에서 보듯이, 세척 사이클 전후에 샘플의 전기 저항에 변화가 없었으므로, 다기능성 복합재가 웨어러블 장치에 대한 적합한 우수한 내구성을 가짐을 확인했다.

[0173] 또한, 주사전자현미경(SEM)에 의해 다기능성 복합재 내의 중공 다공성 나노 구조를 이미 상기 $\text{Ag@Mo}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Se}$ 형태에서 확인하였다. (도 11C 및 D). 복합재의 SEM 이미지에서 나노 기공이 분명히 관찰되었으므로 수분 전달이 가능한 복합재의 통기성을 확인할 수 있었다. 특히, 상기 복합재의 이미지에서 WKF처럼 매크로 홀이나 마이크로 홀이 관찰되지 않았으므로, 혹독한 기상 조건 하에서 방풍이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0175] 7. 기계적 성질 평가

[0176] 샘플의 기계적 특성을 측정하기 위해 ASTM D3039 표준에 따라 고 100 kN 로드 셀을 장착된 범용 시험기(모델 5982, Instron, Norwood, MA, USA)을 사용하여 강도 재료의 인장 특성을 측정하였다. 샘플의 크로스헤드 이동 속도는 2mm/min인 상태에서 시험되었다. WKF/NS4/PDMS/MXene 샘플의 3개의 시편은 날씨 온도를 시뮬레이션하기 위해 자외선(UV) 조사, 60 ° C 및 -10 ° C의 온도에 노출되었으며, 일정한 시간 간격으로 인장 시험이 수행되었고, 각 샘플에 대해 3개의 시편의 평균 결과가 보고되었다.

[0177] QUV 라이트 가속 노화 실험기를 사용하여 자외선 조사를 시뮬레이션하였다. 실험체들은 Q-Lab 사의 기기에 넣어 지고, 자외선에 노출되도록 설정되었다. 또한, 시효 후 주기적인 굴곡 시험(Cyclic bending test)이 수행되었으며, 굴곡 속도는 1 mm/min으로 설정된다. 굴곡 시험은 Instron 5982 UTM 기기를 사용하여 측정하였다. WKF/NS4/PDMS/MXene 샘플의 3개의 시편을 취하여, 해당하는 응력-변형 곡선을 얻었다. 이후, 평균 결과가 기록 되었다.

[0178] 인장시험

[0179] $\text{Ag@Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 와 MXene이 WKF/PDMS 복합체의 강도를 향상시키는 데 얼마나 기여하는지를 평가하기 위해, 인장 특성을 평가하였다. 압력-변형 곡선에서 WKF/NS1/PDMS는 WKF/PDMS보다 높은 강도를 보였으며, Ag 나노 입자가 $\text{Mo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ 로 통합되면 인장 강도가 더욱 향상되었다(도 6A). 나노 구조가 네트워크 구조인 덕분에 WKF/PDMS에 보강 효과를 제공하여 고분자 체인 이동을 억제하고, Ag 나노 입자는 WKF와 고분자 PDMS 간 상호 작용 표면적을 늘려서 추가적인 보강을 제공하였다. WKF/NS4/PDMS/M은 외부 응력이 가해지면 효율적인 하중 전달을 가능케 하기 위해 상호 작용 표면적을 증가시킨 2D MXene으로 인해 가장 높은 인장 강도 (WKF/PDMS 대비 101.1%)를 보였다. 증가된 인장 강도와 평균 연신율은 스마트 웨어러블 필수 특성인 견고성과 유연성을 확인했다.

[0180] 내구성

[0181] WKF/NS4/PDMS/MXene의 내구성은 6일 동안 UV 빛(도 12B), 모의 고온 (60 °C, 도 12C) 및 저온 (-10 °C, 도 12D)에 노출시켜 검사되었으며, 인장강도의 변화가 관찰되었다. 주기적으로 굴곡 시험(도 13)을 수행하여 다양한 응력 상황에서 견고성과 안정성을 평가하였다.

[0182] 본 실시예의 다기능성 복합재에서 중공 나노 구조 및 맥신은 WKF와 PDMS의 계면에서 약간의 통기성과 현저한 기계적 특성을 부여함으로써, 추운 환경에서 유연한 방탄복으로 사용될 수 있게 한다.

[0184] 8. 전기 전도성

[0185] 각 샘플의 세척 평가 실험 전후의 전기 저항을 멀티미터(모델 2002; Keithley)를 사용하여 측정하였다(도 11B).

[0187] 9. 마찰 전기 에너지 수집 평가

[0188] 다기능성 복합재를 단일 전극 TENG으로 사용하고, 출력 신호를 디지털 포스퍼 오실로스코프(DPO 2024B;

Tektronix, Beaverton, OR, USA)를 사용하여 측정하였다. TENG의 전기 출력 신호는 디지털 멀티미터(모델 2002, Keithley)로 측정하였다. WKF/Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 나노 입자 시트는 TENG에서 전극의 역할을 하였다. 푸싱 테스트(type RS-485 serial; SnM, Seoul, Korea)는 고정판과 이동판을 갖춘 장치로서, 마찰 전위와 전기 출력을 생성하기 위해 사용되었다. 이동판에 면직물을 부착하고 고정판 위에 다기능성 복합재를 놓았다.

[0189] 물이 축적되지 않도록 45 ° 기울인 다기능성 복합재에 물을 떨어뜨리면서 빗방울이 떨어지면서 생기는 에너지를 수확할 수 있는 성능을 평가하였다.

[0190] 다기능성 복합재의 TENG으로의 성능

[0191] WKF에 비해 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 다공성 나노 구조로 코팅된 WKF는 표면적이 향상되어 복합재에서 마찰 전기 생산이 증가하게 된다. 이때 PDMS와 WKF의 계면 영역에는 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se의 특징적인 다공성 나노 구조로 인해 접촉 표면적이 증가하여 마찰이 발생하여 우수한 마찰 전기 생성의 효과가 나타났다. TENG는 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se를 전극으로 포함하고 PDMS/MXene을 음극 부분으로 포함한다. MXene 내에 존재하는 많은 -F기는 PDMS/MXene 층의 마찰전기 음성도를 크게 향상시켜 전하 극성을 증가시켰다.

[0192] 샘플이 피부/면직물과 접촉하면 PDMS/MXene 층의 우수한 전자전화성으로 인해 전자가 사람의 피부나 면에서 전하가 흘러 들어오게 된다. 피부/면직물의 분리 시 TENG 표면 상 반대 전하의 안정성이 즉각적으로 깨진다. PDMS/MXene 층의 음전하는 WKF 전극 위에 성장한 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se에서 양전하를 유도하여 정전기 유도를 통해 출력 전압이 생성되므로 자유 전자는 WKF 전극에서 접지로 이동하여 전하 균형을 이루게 된다. TENG는 발전 주기 동안 전기적 평형을 제공하기 위해 WKF 전극에서 접지로 전자가 흐르면서 출력 전압이 생성된다. 피부/면직물도 체적과 샘플 사이에 갭이 생기면 전자 흐름은 그 반대 방향으로 흐르며 출력 신호(전압/전류)를 변경한다. 이러한 과정을 통해 전기를 생성하는 하나의 주기가 완성된다. TENG은 피부/면직물과 접촉 및 분리됨에 따라 규칙적으로 교류 전류를 발생시킨다. 마찰면의 전자는 전기를 생산하는 동안 정전기 유도를 도왔고 전자 밀도는 마찰 전기 전자가 생성되면서 표면 마찰을 감소시켰다. 마찰전기 전자의 부족은 TENG의 상부 및 하부층에 걸친 전위차를 감소시켰다. 도 6C 및 D는 5 Hz 충격 주파수에서 TENG의 생성 전압 및 I_{sc} 결과를 나타낸다. 다공성 나노 구조체 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se 및 MXene이 포함된 다기능성 복합재는 높은 접촉 면적과 전기 전도성으로 인해 높은 전압과 전류를 발생되어 TENG 출력 성능을 크게 향상시켰다.

[0193] 따라서 Ag@Mo_xFe_{1-x}Se가 제공하는 향상된 표면적은 많은 양의 전하를 생성하여 정전기 유도를 증가시켰고, 맥신과 PDMS의 복합은 마찰 표면에서 전자를 포집하여 마찰 전기 음성도를 증가시킴으로써 TENG 성능이 향상되었다.

[0194] WKF/NS(2 내지 4)/PDMS/M이 가장 높은 출력 전압과 전류를 나타냈다. Mo_xFe_{1-x}Se 내 Mo:Fe 비율이 다른 것은 TENG 성능에 영향을 미치지 않았으며, 개방 회로 전압 V_{oc}와 I_{sc}는 각각 220 V와 23 μA로 일정하게 유지되었다. 1000개의 연속 주기 후 WKF/NS4/PDMS/MXene의 개방 회로 전압과 전류는 도 14에 표시되어 있으며, 결과는 1000개의 연속적인 주기 후에도 전압 또는 전류의 변화가 관찰되지 않아 샘플의 우수한 안정성을 나타내었다. 5 Hz 충격 주파수에서 1 kΩ에서 100 MΩ의 로드 저항을 연속으로 연결하여 V_{oc}와 I_{sc}가 결정되었다. V_{oc}는 안정적으로 증가하였고, I_{sc}는 점차적으로 감소하였으며, 로드 저항이 증가함에 따라 그 경향성이 더욱 뚜렷해졌다(도 6E). 최고 출력 밀도는 5 Hz에서 18 MΩ의 로드 저항에서 1.5 mW/cm²를 달성하였으며(도 6F), 이는 자체 전원 PTM 장치로 작동하기에 충분하다.

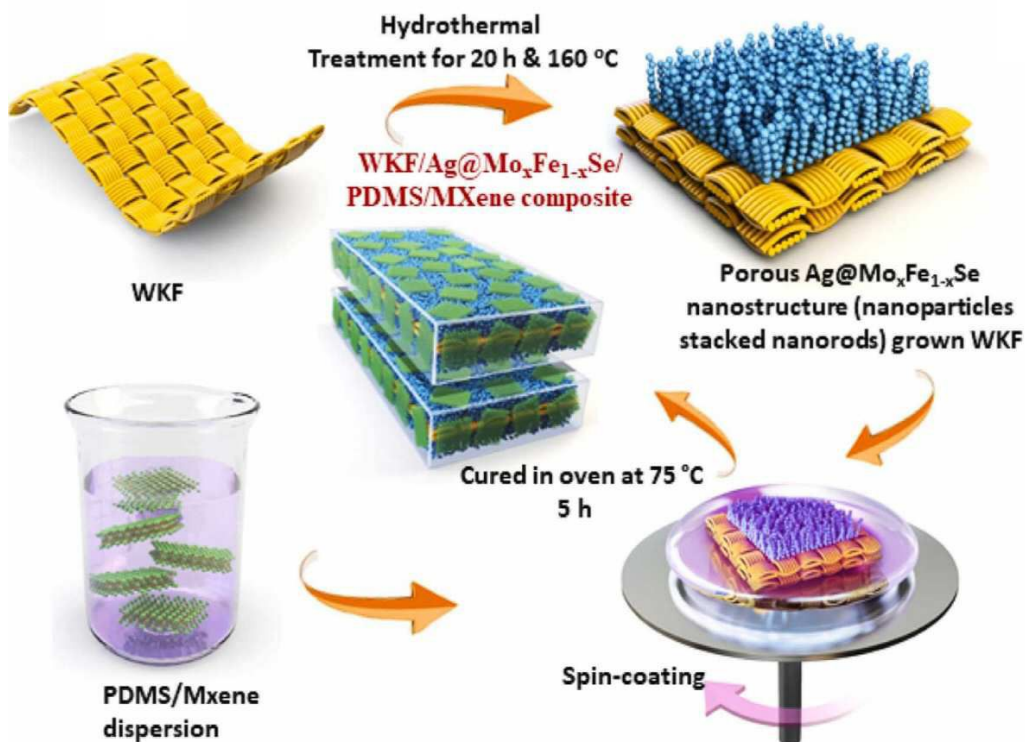
[0195] TENG의 에너지 변환 효율은 특정 부하 저항에서 공급된 기계적 에너지에 대한 전기적 에너지의 비율이다. TENG의 변환 효율은 부하 저항에 의존하며, 다른 부하 저항에서 계산한 효율을 보여주는 도 15에서 확인할 수 있다. 최대 효율은 부하 저항이 107 내지 108 Ω일 때 74.8%가 얻어졌다. 이러한 높은 효율은 극도로 낮은 마찰 계수와 높은 접촉 표면적으로 인한 것이다.

[0196] 생체 역학적 운동에서 에너지를 수확하는 다기능성 복합재의 능력은 맨손으로 가볍게 두드리는 것으로 결정되었다. 7.9V의 출력 전은 5 Hz 미만의 두드리는 빈도에서 실현되었다(도 7A). TENG에 연결된 샘플의 표면을 IR 이미징 분석한 결과, 맨손으로 TENG을 치면 온도가 점진적으로 증가하는 것이 확인되었다. 시간에 따른 온도 그래프는 표면 온도가 약 54 °C에 도달하는 것을 보여준다(도 7B). 가볍게 두드리는 것으로 생성된 전압은 소비 전력이 적은 샘플을 전기적으로 가열하기에 충분했으며, 외부 전원 공급 없이 자체 전원으로 작동하여 착용 가능한 히터로 작동할 수 있는 장치가 생체 역학적 운동에서 에너지를 수확할 수 있다는 것을 증명하였다.

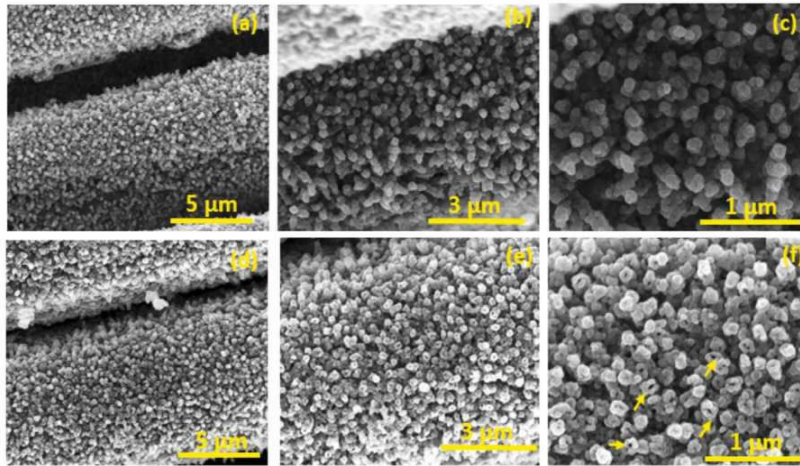
- [0197] 제작된 샘플은 또한 비 오는 날씨에서 기계적 에너지를 수확하기 위해 설계되었다. 이는 세척병에서 떨어지는 물방울로 모사되었으며, 일반적으로, 떨어지는 물방울은 운동 에너지를 가지며 전기를 띤다. 도 7C와 D는 시뮬레이션된 비 오는 물방울에서 수확된 에너지로 TENG의 출력 전압과 전류를 보여준다. TENG는 충격 에너지를 수확하였으며, 연결된 샘플을 가열하는 전기를 공급했다. 비가 TENG 표면에 충돌하면 표면에서 진동이 발생하고 정상 상태 진동 모드는 Helmholtz 방정식을 따른다. 시뮬레이션된 비오는 물방울과 PDMS/MXene 층 사이의 마찰은 표면에 마찰 전기 전하 생성을 유도하여 전극과 접지 사이의 전위차를 일으켜 궁극적으로 균형 상태로 이어지게 하였다. 전체 과정에서 전기를 생성하였고, WKF 기반 TENG 평면으로부터 측정된 떨어지는 각도는 45° 이며 물이 떨어지는 속도는 47 mL/s이다.
- [0198] 결과는 TENG의 출력 성능이 TENG와 시뮬레이션된 비 오는 물방울 간의 각도에 강하게 영향을 받는 것을 보여준다. 시뮬레이션된 비 오는 물방울이 수직으로 TENG 표면에 떨어질 때 충격력이 높아져 접촉과 분리가 개선되어 고출력 성능이 얻어졌다.
- [0199] 앞서 설명한 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

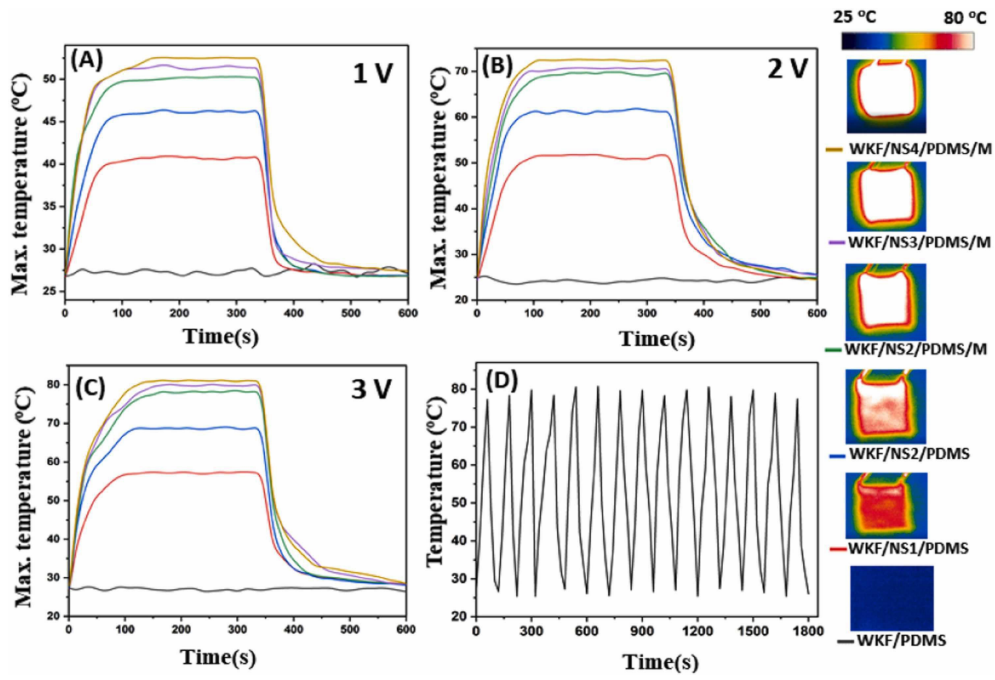
도면1



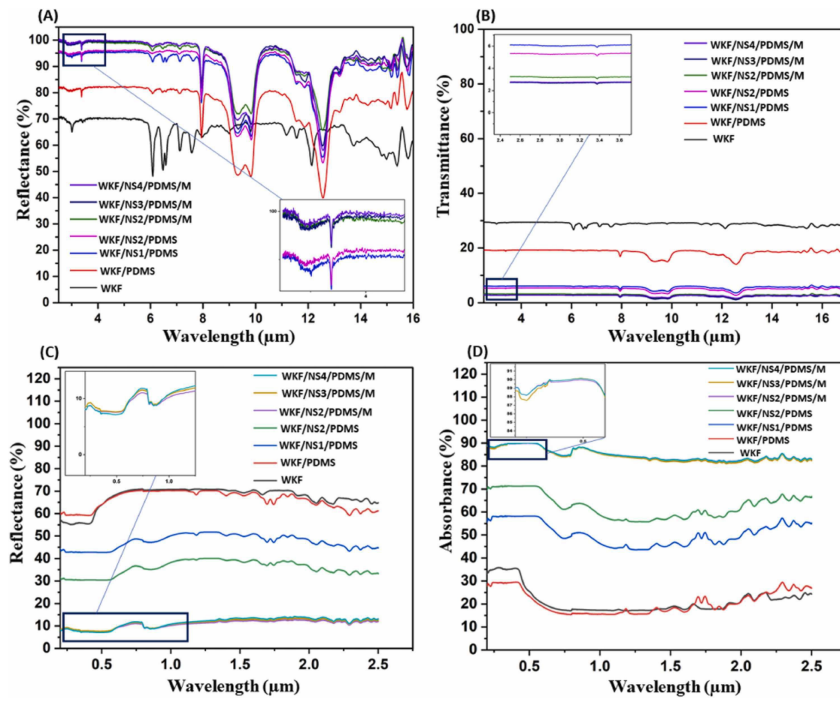
도면2



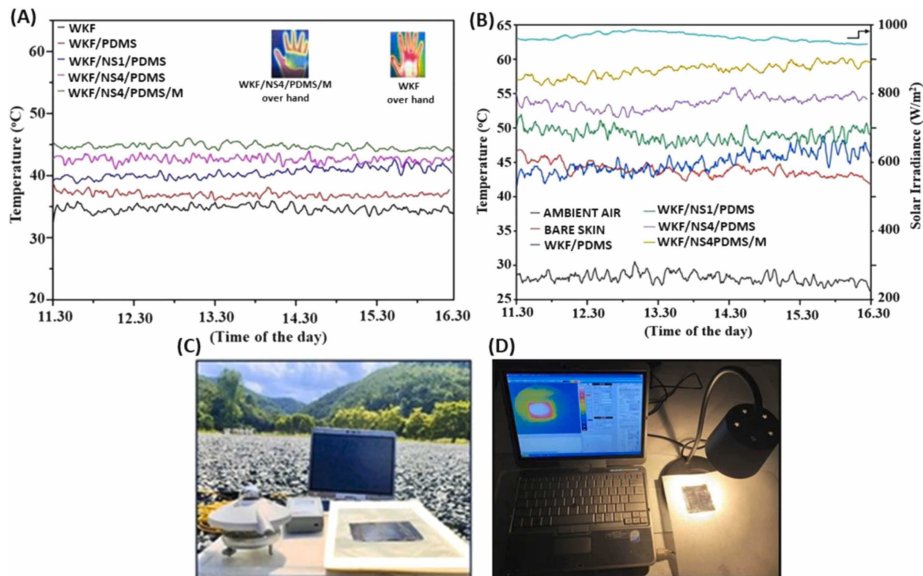
도면3



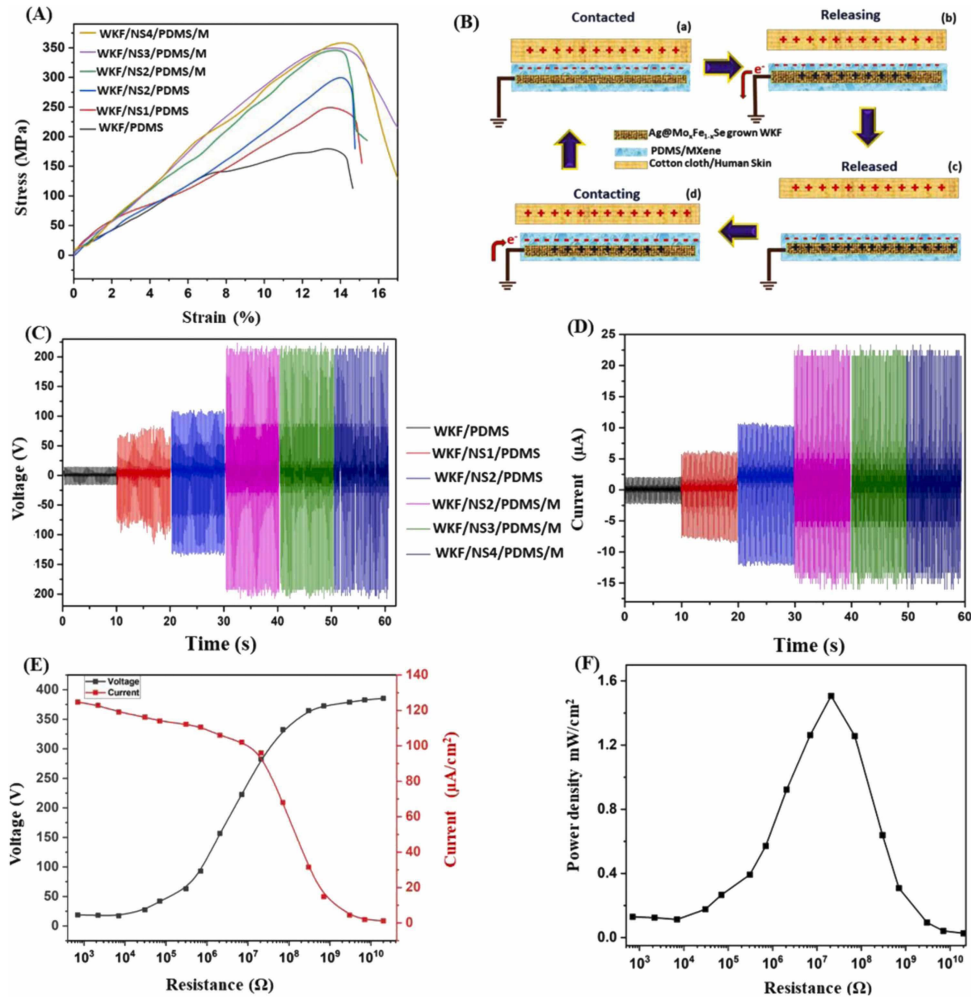
도면4



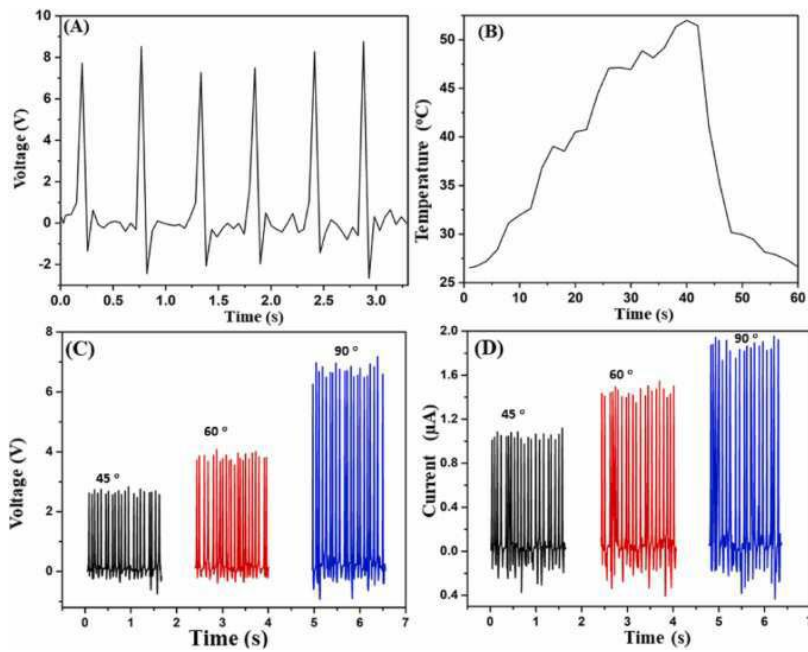
도면5



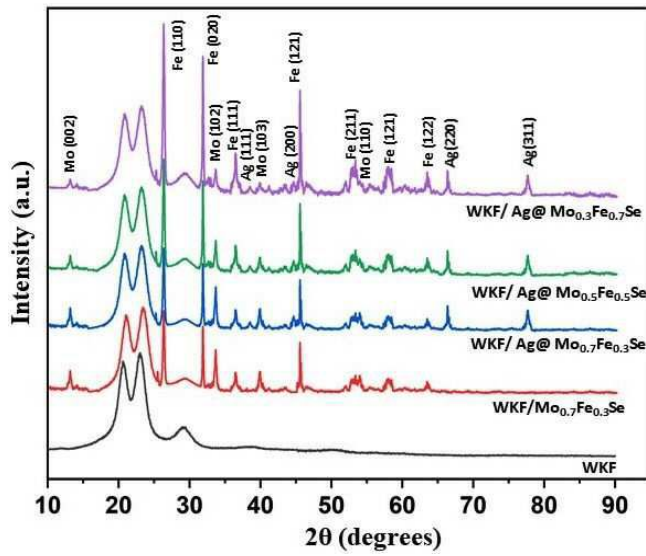
도면6



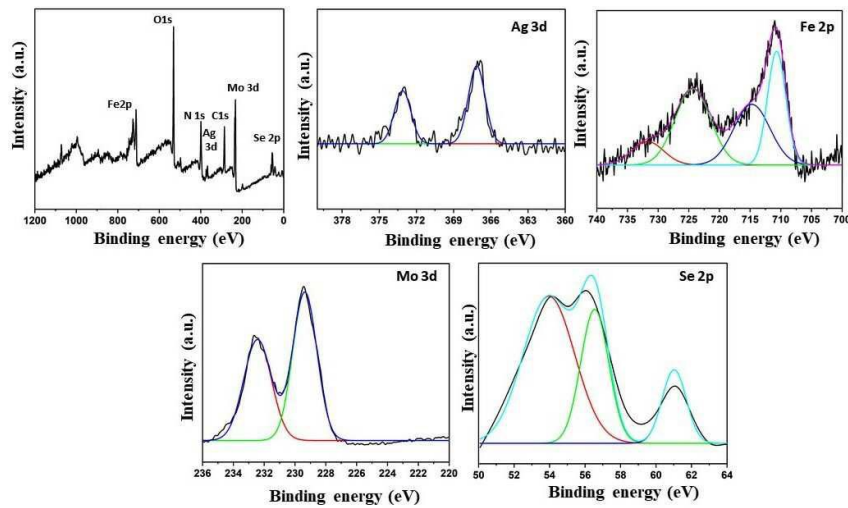
도면7



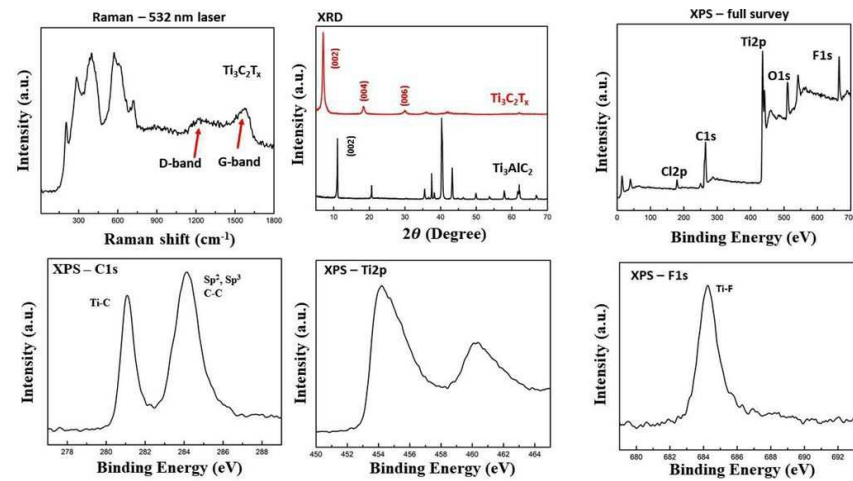
도면8



도면9



도면10



도면11

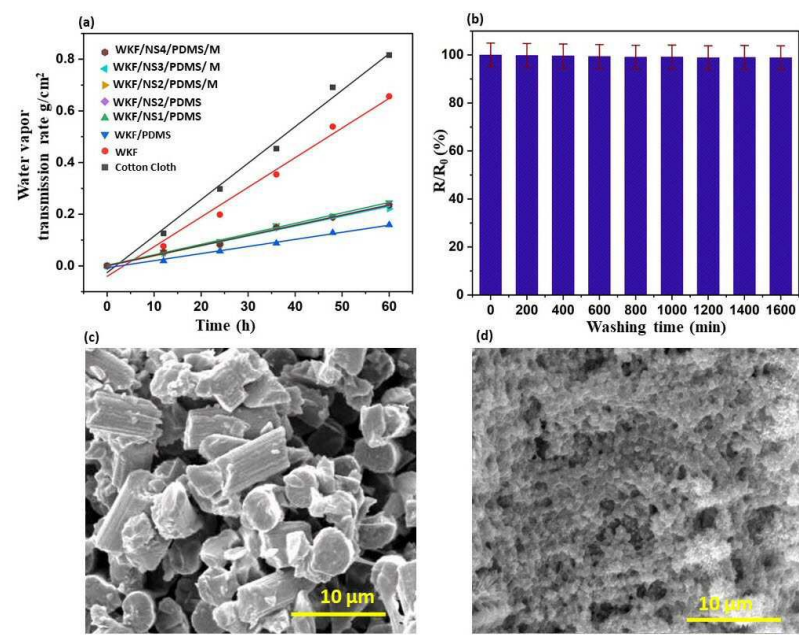
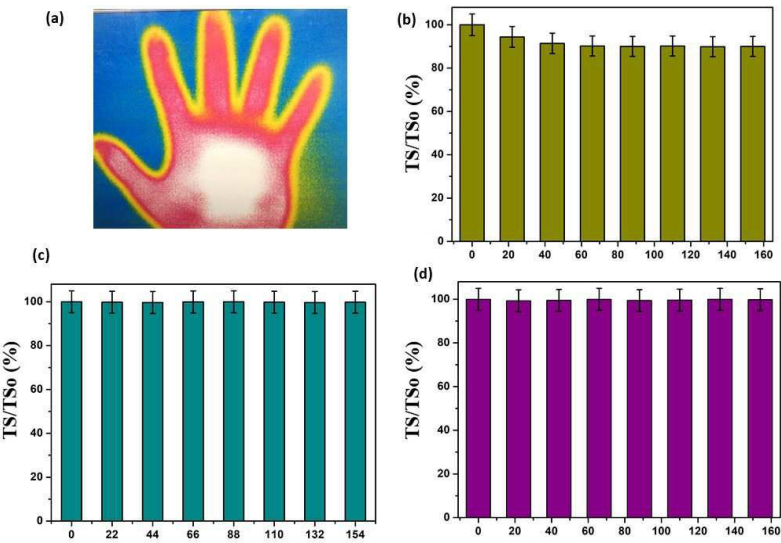
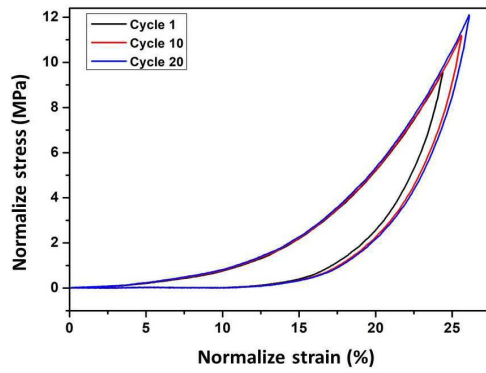


Figure 4. (a) Moisture permeability and (b) Change of electrical resistance during wash test for the WKF/Ag@Mo_{0.33}Fe_{0.67}Se/PDMS/MXene composites

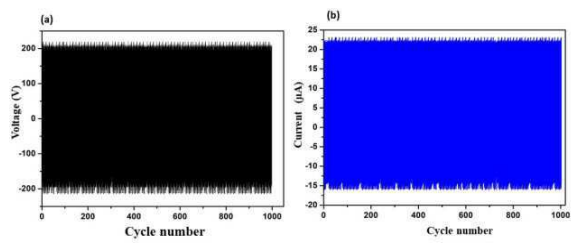
도면12



도면13



도면14



도면15

