



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0059330
(43) 공개일자 2024년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H02N 1/04 (2006.01) H10N 30/07 (2023.01)
H10N 30/09 (2023.01) H10N 30/85 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H02N 1/04 (2013.01)
H10N 30/07 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0140458
(22) 출원일자 2022년10월27일
심사청구일자 2022년10월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
고현협
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
김민수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
임금석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

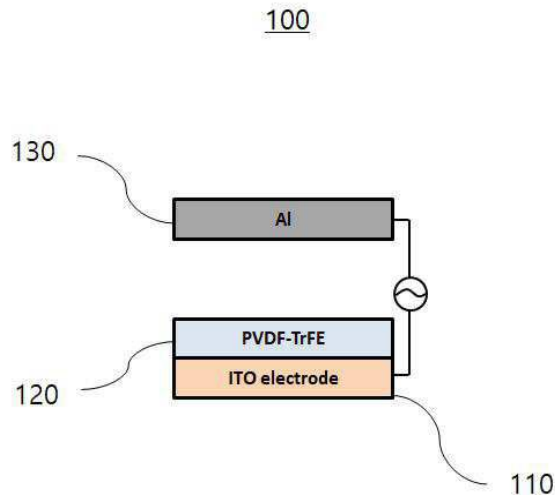
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법

(57) 요약

하부 전극; 하부 전극 상에 형성되는 강유전성 고분자 필름; 및 강유전성 고분자 필름의 상방으로 소정의 간격만큼 이격 배치되는 상부 전극을 포함하고, 강유전성 고분자 필름의 재료는 VDF(vinylidenefluoride)와 TrFE(trifluoroethylene)의 공중합체인 P(VDF-TrFE)(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)) 고분자인 것을 특징으로 하는 마찰전기 발전소자가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10N 30/09 (2023.02)

H10N 30/857 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179868
과제번호	20010566
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명	수송기기용 VOCfree 수계 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)케이씨씨
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

하부 전극;

상기 하부 전극 상에 형성되는 강유전성 고분자 필름; 및

상기 강유전성 고분자 필름의 상방으로 소정의 간격만큼 이격 배치되는 상부 전극을 포함하고,

상기 강유전성 고분자 필름의 재료는 VDF(vinylidenefluoride)와 TrFE(trifluoroethylene)의 공중합체인 P(VDF-TrFE)(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)) 고분자인,

마찰전기 발전소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 상부 전극의 재료는 알루미늄(Al)인,

마찰전기 발전소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 하부 전극의 재료는 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 ITO가 코팅된 PET(Polyethylene Terephthalate)인,

마찰전기 발전소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 P(VDF-TrFE) 고분자는, VDF(vinylidenefluoride) 및 TrFE(trifluoroethylene)가 70:30의 몰비로 공중합된 것인,

마찰전기 발전소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 강유전성 고분자 필름은, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 측정된 표면에서의 결정의 길이가 1 내지 3 μm 인,

마찰전기 발전소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 강유전성 고분자 필름은, X선 회절 분석법에 의해 측정되는 결정화도가 85% 이상인,
마찰전기 발전소자.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 강유전성 고분자 필름은, 측정주파수 10 Hz 하에서 임피던스 분석기를 이용하여 측정되는 유전상수가 17.1
내지 19.5인,
마찰전기 발전소자.

청구항 8

(a) 하부 전극을 도입하는 단계;
(b) 상기 하부 전극 상에 강유전성 고분자 필름을 형성하는 단계; 및
(c) 상부 전극을 도입하는 단계;를 포함하는
마찰전기 발전소자의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,
상기 (b)단계는,
(b-1) 상기 하부 전극 상에 P(VDF/TrFE) 고분자 용액을 코팅하여 P(VDF/TrFE) 고분자 층을 형성하는 단계;
(b-2) 표면에 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 층이 형성된 상기 하부 전극을 어닐링(annealing)하는 단계;를
포함하는,
마찰전기 발전소자의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,
상기 (b-2)단계의 어닐링 온도는 120℃이고, 어닐링 시간은 3시간인 것을 특징으로 하는,
마찰전기 발전소자의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,
상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액은 P(VDF/TrFE) 고분자 파우더를 DMF(다이메틸폼아마이드, dimethylformamide)
용매에 용해시킨 것이며,
상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액의 P(VDF/TrFE)는 10 내지 20wt%의 농도를 갖고, 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액
의 DMF는 80 내지 90wt%의 농도를 갖는,
마찰전기 발전소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 결정화도를 갖는 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 기술의 발전에 따라 에너지 수요가 급격히 증가하면서 화석 연료의 고갈에 대한 우려가 커지고, 환경오염이 심해지고 있으며, 이에 따라 화석 연료를 대체할 수 있는 친환경 재생 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [0004] 특히, 압전(piezoelectricity) 효과를 이용하는 발전 소자의 경우 외부 진동이나 소음 등의 기계적 에너지를 변환하는 특성에 기반하여 반복적인 자가 발전이 가능하므로 에너지 변환 소자로서 활발히 연구되고 있다.
- [0005] 최근 센서분야와 발전분야에서는 압전 특성을 갖는 PVDF(poly(vinylidene fluoride))기반 전기활성고분자 물질로 이루어진 필름이나 PVDF기반 전기활성고분자 물질로 이루어진 섬유가 널리 사용되고 있으며, PVDF 또는 PVDF와 TrFE(trifluoroethylene)와의 공중합체 P(VDF-TrFE) (Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene))같은 강유전성(ferroelectric) 고분자는 비휘발성 메모리, 커패시터 등에 적용되고 있다. 이러한 P(VDF-TrFE) 필름의 강유전적 물성을 충분히 이용하기 위해서는 전기장에 대하여 유효 배향 결정을 갖는 결정화도를 최대화하는 것이 필요하다.
- [0006] 한편, 강유전성 특성을 갖는 폴리비닐리덴 트리플루오로에틸렌(P(VDF-TrFE)) 고분자는 다양한 센서 및 발전 분야에 활용되고 있으며, 최근에는 압전 소자, 마찰전기(triboelectric) 발전소자 등 에너지 하베스팅 소자에 응용되고 있다. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 제조 공정 조건에 따라 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 서로 다른 물성들이 보고되고 있으며, 이에 따라 P(VDF-TrFE) 고분자 필름 기반 에너지 하베스팅 소자의 특성에 많은 영향을 미치고 있으나, 이러한 에너지 하베스팅 소자의 특성을 향상시키기 위한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 제조 공정 최적화에 대한 연구가 부족한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2018-0058065호 (2018.05.31)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 실시예는 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 제조 공정 조건을 최적화함으로써 균일하고 높은 결정화도 및 유전 성질을 갖는 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 일 실시예는 높은 마찰전기 성능을 갖는 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 하부 전극; 하부 전극 상에 형성되는 강유전성 고분자 필름; 및 강유전성 고분자 필름의 상방으로 소정의 간격만큼 이격 배치되는 상부 전극을 포함하고, 강유전

성 고분자 필름의 재료는 VDF(vinylidenefluoride)와 TrFE(trifluoroethylene)의 공중합체인 P(VDF-TrFE)(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)) 고분자인 마찰전기 발전소자가 제공된다.

- [0014] 또한, 상부 전극의 재료는 알루미늄(Al)일 수 있다.
- [0015] 또한, 하부 전극의 재료는 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 ITO가 코팅된 PET(Polyethylene Terephthalate)일 수 있다.
- [0016] 또한, P(VDF-TrFE) 고분자는, VDF(vinylidenefluoride) 및 TrFE(trifluoroethylene)가 70:30의 몰비로 공중합된 것일 수 있다.
- [0017] 또한, 강유전성 고분자 필름은, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 측정된 표면에서의 결정의 길이가 1 내지 3 μ m일 수 있다.
- [0018] 또한, 강유전성 고분자 필름은, X선 회절 분석법에 의해 측정되는 결정화도가 85% 이상일 수 있다.
- [0019] 또한, 강유전성 고분자 필름은, 측정주파수 10 Hz 하에서 임피던스 분석기를 이용하여 측정되는 유전상수가 17.1 내지 19.5일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, (a) 하부 전극을 도입하는 단계; (b) 하부 전극 상에 강유전성 고분자 필름을 형성하는 단계; 및 (c) 상부 전극을 도입하는 단계;를 포함하는 마찰전기 발전소자의 제조방법이 제공된다.
- [0022] 또한, (b)단계는, (b-1) 하부 전극 상에 P(VDF/TrFE) 고분자 용액을 코팅하여 P(VDF/TrFE) 고분자 층을 형성하는 단계; (b-2) 표면에 P(VDF/TrFE) 고분자 층이 형성된 하부 전극을 어닐링(annealing)하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, (b-2)단계의 어닐링 온도는 120℃이고, 어닐링 시간은 3시간일 수 있다.
- [0024] 또한, P(VDF/TrFE) 고분자 용액은 P(VDF/TrFE) 고분자 파우더를 DMF(다이메틸폼아마이드, dimethylformamide) 용매에 용해시킨 것이며, P(VDF/TrFE) 고분자 용액의 P(VDF/TrFE)는 10 내지 20wt%의 농도를 갖고, P(VDF/TrFE) 고분자 용액의 DMF는 80 내지 90wt%의 농도를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 제조 공정 조건을 최적화함으로써 균일하고 높은 결정화도 및 유전 성질을 갖는 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제공할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 높은 마찰전기 성능을 갖는 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰전기 발전소자의 개략도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 FE-SEM 표면 이미지를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 표면 전위와 표면 거칠기 측정 결과 및 AFM height 이미지를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 SAICAS 분석을 통한 표면 및 계면 측정 결과를 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 DMA 분석을 통한 열적 특성을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 FT-IR 분석 결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 유전 특성을 측정된 결과를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 서로 다른 온도 조건에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전 소자들의 성능 분석 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 서로 다른 온도 조건에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전 소자들의 저항에 따른 전력 밀도를 측정된 결과를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 마찰전기 발전소자 제조방법의 순서를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0031] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자 및 그 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자(100)의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0034] 도 1을 참고하면, 마찰전기 발전소자(100)는 하부 전극(110), 강유전성 고분자 필름(120) 및 상부 전극(130)을 포함한다.
- [0035] 상기 강유전성 고분자 필름(120)은 강유전성을 갖는 PVDF(Polyvinylidene fluoride)계 고분자를 기반으로 제조될 수 있고, 일 실시예에서, 상기 PVDF계 고분자는 VDF(vinylidene fluoride)와 TrFE(trifluoroethylene)와의 공중합체인 P(VDF-TrFE)(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene))일 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 따르면, 상기 하부 전극(110) 및 상기 상부 전극(130)은 전기적으로 연결되며, 서로 대향하여 평행하게 배치될 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 상기 강유전성 고분자 필름(120)은 상기 하부 전극(110) 상에 형성되고, 상기 상부 전극(130)은 상기 강유전성 고분자 필름(120)의 상부에 소정의 간격만큼 이격되어 배치될 수 있다. 이 때, 상기 강유전성 고분자 필름(120)과 상기 상부 전극(130)은 서로에 대해 고정되거나 부착되지 않은 상태에서 서로 접촉과 비접촉이 이루어질 수 있도록 구성될 수 있다.
- [0038] 상기 하부 전극(110) 및 상기 상부 전극(130)은 통상의 전극으로 활용될 수 있는 재질이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알루미늄(Al), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb), 크롬(Cr), 은(Ag), 철(Fe), 금(Au), 백금(Pt), 인듐-주석 산화물(ITO, Indium tin oxide), 인듐-아연 산화물(IZO, Indium zinc oxide) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 상기 상부 전극(130)은 알루미늄(Al) 전극일 수 있다. 또한, 바람직하게는, 상기 하부 전극(110)은 ITO 전극(기판)일 수 있고, 더욱 바람직하게는 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름에 ITO가 코팅된 ITO/PET 전극(기판)일 수 있다.
- [0040] 일 실시예에서, 상기 강유전성 고분자 필름(120)의 표면 결정 길이는 1 내지 3 μm 일 수 있고, 상기 표면 결정 길이는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, 전계 방사형 주사전자현미경)을 이용하여 관찰된 상기 강유전성 고분자 필름(120)의 표면에 대한 단면 이미지 상에서 측정된 결정의 길이일 수 있다.
- [0041] 일 실시예에서, 상기 강유전성 고분자 필름(120)의 결정화도는 85% 이상일 수 있고, 바람직하게는 88% 일 수 있다. 이때, 상기 결정화도는 X선 회절 분석법에 의해 측정되는 회절 피크 세기를 나타내는 XRD 그래프에서의 비

결정질 면적 및 결정질 면적에 기반하여 산출되는 것일 수 있다.

[0042] 일 실시예에서, 상기 강유전성 고분자 필름(120)의 유전상수는 17.1 내지 19.5일 수 있고, 상기 유전상수는 측정주파수 10 Hz 하에서 임피던스 분석기를 이용하여 측정되는 것일 수 있다.

[0044] 도 11은 본 발명에 따른 마찰전기 발전소자 제조방법의 순서를 설명하기 위한 도면이다.

[0045] 도 11을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰전기 발전소자 제조방법은 하부 전극을 도입하는 단계(S100), 하부 전극 상에 강유전성 고분자 필름을 형성하는 단계(S200), 상부 전극을 도입하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0046] 또한, 하부 전극을 도입하는 단계(S100)에서, 상기 하부 전극의 하부 전극의 재료는 ITO(Indium Tin Oxide) 또는 ITO가 코팅된 PET(Polyethylene Terephthalate)일 수 있고, 바람직하게는 ITO가 코팅된 PET(Polyethylene Terephthalate)일 수 있다.

[0047] 또한, 하부 전극 상에 강유전성 고분자 필름을 형성하는 단계(S200)에서, 상기 강유전성 고분자 필름의 재료는 VDF(vinylidene fluoride)와 TrFE(trifluoroethylene)의 공중합체인 P(VDF-TrFE)(Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)) 고분자일 수 있고, 상기 P(VDF-TrFE) 고분자는, VDF(vinylidene fluoride) 및 TrFE(trifluoroethylene)가 70:30의 몰비로 공중합된 것일 수 있다.

[0048] 또한, 하부 전극 상에 강유전성 고분자 필름을 형성하는 단계(S200)는, 상기 하부 전극 상에 P(VDF/TrFE) 고분자 용액을 코팅하여 P(VDF/TrFE) 고분자 층을 형성하는 단계, 표면에 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 층이 형성된 상기 하부 전극을 어닐링(annealing)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 표면에 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 층이 형성된 상기 하부 전극을 어닐링(annealing)하는 단계에서의 어닐링 온도는 70 °C 내지 160 °C 일 수 있고, 바람직하게는 120 °C 일 수 있다. 또한, 어닐링 시간은 2 시간 내지 12 시간일 수 있고, 바람직하게는 3 시간 일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액은 P(VDF/TrFE) 고분자 파우더를 DMF(다이메틸폼아마이드, dimethylformamide) 용매에 용해시킨 것일 수 있으며, 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액의 P(VDF/TrFE)는 10t% 내지 20wt%의 농도를 가질 수 있고, 상기 P(VDF/TrFE) 고분자 용액의 DMF는 80t% 내지 90wt%의 농도를 가질 수 있으며, 바람직하게는 P(VDF/TrFE)가 15wt%, DMF가 85wt%의 농도일 수 있다.

[0050] 또한, 상부 전극을 도입하는 단계(S300)에서, 상기 상부 전극의 재료는 알루미늄(Al)일 수 있고, 상기 하부 전극과 전기적으로 연결된 상부 전극을 상기 강유전성 고분자 필름의 상방으로 소정의 간격만큼 이격 배치시킬 수 있으며, 상기 강유전성 고분자 필름(120)과 상기 상부 전극(130)은 서로에 대해 고정되거나 부착되지 않은 상태에서 서로 접촉과 비접촉이 이루어질 수 있도록 구성될 수 있다.

[0052] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 이해를 위한 하나의 실시예일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0054] 실시예 1. 강유전성 고분자 필름의 제조

[0055] N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethyl Formamid, DMF) 용매에 분말(powder) 형태의 P(VDF-TrFE) 공중합체(PVDF: 70 mol%, TrFE: 30 mol%)를 용질로서 용해시켜 15 wt%의 P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액(P(VDF-TrFE) : DMF = 15g : 100ml)을 제조하였다.

[0056] 이후, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액(15 wt%)을 바 코터(Bar Coater)를 이용하여 ITO/PET 기판 위에 6mm/s의 속도로 코팅하였으며, 코팅에는 76 μm 직경의 표준 마이어 로드(Mayer Rod)를 사용하였다. 이 때, PI(polyimide) 테이프를 부착한 유리 기판을 ITO/PET 기판의 양측에 배치하여 고분자 필름의 두께를 조절하기 위한 스페이서(spacer)로 사용하였다.

[0057] 이후, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액이 코팅된 ITO/PET 기판을 120 °C의 온도에서 3 시간(hr) 동안 어닐링(annealing)하여 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제조하였다.

[0059] 실시예 2. 마찰전기 발전소자의 제조

[0060] 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자를 구성하기 위해, 상부 전극으로는 알루미늄(Al) 전극을 사용하였고, 하부 전극으로는 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름에 ITO가 코팅된 ITO/PET 기판을 사용하였다.

[0061] 이때, 상기 실시예 1에 따라 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름은 상기 ITO/PET 전극상에 직접 코팅되어 형성되는 것이고, 상기 알루미늄 전극은 P(VDF-TrFE) 고분자 필름과 접촉하여 전자를 쉽게 전달할 수 있으므로 상부 전극 및 양극 마찰전기 물질의 역할을 한다. 또한, 상기 실시예 1을 통해 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름은 음극 마찰전기 물질의 역할을 한다.

[0062] 도 1은 실시예에 따라 제조된 강유전성 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자의 구성을 개략적으로 도시한 것이다.

[0064] 비교예 1-1. 강유전성 고분자 필름의 제조

[0065] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액이 코팅된 ITO/PET 기판을 70 °C의 온도에서 12 시간(hr) 동안 어닐링(annealing)하여 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제조하였다.

[0067] 비교예 2-1. 마찰전기 발전소자의 제조

[0068] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되, 상기 비교예 1-1에 따라 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 사용하여 마찰전기 발전소자를 제조하였다.

[0070] 비교예 1-2. 강유전성 고분자 필름의 제조

[0071] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액이 코팅된 ITO/PET 기판을 100 °C의 온도에서 12 시간(hr) 동안 어닐링(annealing)하여 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제조하였다.

[0073] 비교예 2-2. 마찰전기 발전소자의 제조

[0074] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되, 상기 비교예 1-2에 따라 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 사용하여 마찰전기 발전소자를 제조하였다.

[0076] 비교예 1-3. 강유전성 고분자 필름의 제조

[0077] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액이 코팅된 ITO/PET 기판을 140 °C의 온도에서 2 시간(hr) 동안 어닐링(annealing)하여 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제조하였다.

[0079] 비교예 2-3. 마찰전기 발전소자의 제조

[0080] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되, 상기 비교예 1-3에 따라 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 사용하여 마찰전기 발전소자를 제조하였다.

[0082] 비교예 1-4. 강유전성 고분자 필름의 제조

[0083] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, P(VDF-TrFE)/DMF 고분자 용액이 코팅된 ITO/PET 기판을 160 °C의 온도에서 2 시간(hr) 동안 어닐링(annealing)하여 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 제조하였다.

[0085] **비교예 2-4. 마찰전기 발전소자의 제조**

[0086] 상기 실시예 2와 동일하게 수행하되, 상기 비교예 1-4에 따라 제조된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 사용하여 마찰전기 발전소자를 제조하였다.

[0088] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에서의 강유전성 고분자 필름의 어닐링(annealing) 조건을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0090]

	어닐링 온도 (°C)	어닐링 시간 (hr)
실시예 1	120 °C	3 hr
비교예 1-1	70 °C	12 hr
비교예 1-2	100 °C	12 hr
비교예 1-3	140 °C	2 hr
비교예 1-4	160 °C	2 hr

[0092] **실험예 1. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 FE-SEM 분석**

[0093] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, 전계 방사형 주사전자현미경)을 이용하여 표면을 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0094] 도 2는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 FE-SEM 표면 이미지를 도시한 것으로, (a)는 상기 비교예 1-1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 FE-SEM 이미지이고, (b)는 상기 비교예 1-2에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 FE-SEM 이미지이고, (c)는 상기 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 FE-SEM 이미지이고, (d)는 상기 비교예 1-3에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 FE-SEM 이미지이고, (e)는 상기 비교예 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 FE-SEM 이미지이고, (f)는 상기 실시예 1에 따른 바코팅된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 단면 광학 이미지이다.

[0095] 도 2를 참조하면, P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 서로 다른 온도에서 어닐링했을 때 나타나는 표면 결정 형태를 확인할 수 있으며, P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 결정 형태는 기다란 섬유의 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0096] 도 2의 (a)를 참조하면, 70도의 온도에서 어닐링되는 경우 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 결정 형태가 불분명한 부분이 관찰됨을 확인할 수 있고, 도 2의 (b) 내지 (e)를 참조하면, 100도 이상의 온도에서 어닐링되는 경우 표면 결정의 형태가 명확히 관찰됨을 확인할 수 있다.

[0097] 또한, P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 표면 결정의 길이를 측정한 결과, 어닐링 온도가 높아질수록 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 결정의 길이가 길어짐을 확인하였으며, 표면 결정 길이 측정 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0098]

	어닐링 온도 (°C)	표면 결정 길이
실시예 1	120 °C	1 - 3 μm
비교예 1-1	70 °C	-
비교예 1-2	100 °C	500 - 700 nm
비교예 1-3	140 °C	4 - 6 μm
비교예 1-4	160 °C	최대 15 μm

- [0100] 일반적으로 P(VDF-TrFE) 고분자 필름은 결정 구조 형성을 위해 Curie온도 (110 ℃)와 용융 온도(160 ℃)사이에서 어닐링된다. 상유전(paraelectric)상에서는 강유전(ferroelectric)상에 비해 고분자 사슬의 이동성이 높고 온도가 증가함에 따라 고분자 사슬 이동성이 온도의 함수로 증가하기 때문에 all-trans 형태의 가장 낮은 에너지 형태를 선호한다.
- [0101] 그 결과, 고분자 사슬은 기관에 대해 평행하게 배향되는 것을 선호하고, 도 2의 (b)에서 확인되는 바와 같이 어닐링 온도가 100 ℃에 이르면 막대 모양의 결정이 관찰되며, 이것은 작은 결정체가 상유전상으로의 전환이 이루어졌음을 나타낸다.
- [0102] 반면, 120 ℃ 이상의 온도에서 어닐링되는 경우, 도 2의 (c) 내지 (e)에서 관찰되는 바와 같이, edge-on(모서리 상) 형태의 라멜라(lamellar) 배열의 바늘 모양 결정이 형성되었고, 녹는점 근처에서 작은 결정들이 부분적으로 용해되고 재결정화되기 때문에 형태가 급격하게 변화하는데, 이러한 방식으로 고분자 사슬 축이 기관 표면에 대해 수직 방향으로 재배치된다. 이는 120 ℃에서의 어닐링 조건이 이웃하는 결정체들의 응집 결과 결정구조의 성장을 유도하였음을 의미한다.
- [0103] 또한, 140 ℃ 이상에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면에서는 도 2의 (d) 및 (e)에 표시한 바와 같이 균열(crack formation)과 같은 일부 결함이 형성됨을 확인할 수 있고, 이는 표면 정전기 메커니즘 기반의 마찰전기 발전소자 성능에 영향을 미칠 수 있다.
- [0105] **실험예 2. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 AFM 분석**
- [0106] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 AFM (Atomic Force Microscope, 원자힘 현미경)(MultiMode V, Veeco)을 이용하여 표면 형태(surface topography) 및 표면 거칠기(surface roughness)를 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0107] 도 3은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 표면 전위(surface potential)와 표면 거칠기 측정 결과 및 AFM height 이미지를 도시한 것으로, (a)는 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 표면 전위 및 표면 거칠기를 그래프로 도시한 것이고, (b)는 상기 비교예 1-1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 AFM height 이미지이고, (c)는 상기 비교예 1-2에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 AFM height 이미지이고, (d)는 상기 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 AFM height 이미지이고, (e)는 상기 비교예 1-3에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 AFM height 이미지이고, (f)는 상기 비교예 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 표면 AFM height 이미지이다.
- [0108] 도 3의 (a)를 참조하면, 어닐링 온도가 70 ℃에서 120 ℃로 높아짐에 따라 표면 전위는 -1.36 ± 0.01 V에서 -5.84 ± 0.01 V로 감소하였고, 표면 거칠기(Rq)는 26.2에서 9.28로 감소하였다. 그러나 어닐링 온도가 140 ℃ 및 160 ℃로 높아짐에 따라 표면 전위는 각각 -5.83 ± 0.01 V, -0.80 ± 0.01 V로 증가하였으며, 표면 거칠기는 각각 47.7, 30.7로 증가하였다.
- [0109] 어닐링 온도가 120 ℃로 높아짐에 따라, P(VDF-TrFE) 고분자 사슬이 재배열되면서 균일한 결정체가 형성되고, 쌍극자 재배열(dipole rearrangement)에 의해 표면 전위가 감소하며, 이는 마찰전기 발전소자의 성능을 향상시킨다. 그러나, 어닐링 온도가 140 ℃ 이상으로 높아질 경우, 쌍극자(dipole)들의 배향에 영향을 미치며 표면 균열을 만들고, 표면 전위 및 표면 거칠기가 증가하는 결과를 보이며, 이는 마찰전기 발전소자의 성능을 감소시키는 원인이 된다.
- [0111] **실험예 3. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 SAICAS 분석**
- [0112] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 SAICAS(Surface and Interfacial Characterization Analysis System, 표면 및 계면 물성 분석 시스템)을 이용하여 기계적 물성을 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다. 이때, 수평 방향으로 0.1 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 수직 방향으로 1.0 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 속도로 고분자 필름을 절단하면서 고분자 필름 내 기계적 물성을 측정하였으며, 시간에 따른 절단 힘을 분석함으

로써, 고분자 필름의 계면 상태를 추측할 수 있다.

[0113] 도 4는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프를 도시한 것으로, (a) 및 (f)는 상기 비교예 1-1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프이고, (b) 및 (g)는 상기 비교예 1-2에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프이고, (c) 및 (h)는 상기 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프이고, (d) 및 (i)는 상기 비교예 1-3에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프이고, (e) 및 (j)는 상기 비교예 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 수평방향 및 수직방향 힘 변화 그래프이다.

[0114] 도 4의 (a), (e) 및 (b), (g)를 참조하면, 120 °C 미만에서 어닐링한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(비교예 1-1, 비교예 1-2)의 경우, 서로 다른 $\Delta F/\Delta t$ 값을 보였으며, 이것은 고분자 필름 내에 서로 다른 계면들이 형성되었음을 의미한다.

[0115] 도 4의 (d), (i) 및 (e), (j)를 참조하면, 120 °C 보다 높은 온도에서 어닐링한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(비교예 1-3, 비교예 1-4)의 경우, 일정 지점에서 필름이 깨지는 프로파일을 얻었으며, 이것은 균일한 필름이 형성되지 않았음을 의미한다.

[0116] 반면에, 도 4의 (c), (h)를 참조하면, 120 °C 에서 어닐링한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(실시예 1)의 경우, 균일한 고분자 필름이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0118] 실험예 4. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 DMA 분석

[0119] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer, 동적 기계 분석기)를 이용하여 열적 특성을 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다. 이때, 각 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 10 Hz 조건 하에서 30 °C ~ 120 °C 온도 구간에서 온도를 상승시키며 상변이를 측정하였다.

[0120] 도 5는 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 DMA 분석을 통한 열적 특성을 측정한 결과를 도시한 것이다.

[0121] 도 5를 참조하면, Curie 온도 (110 °C) 보다 낮은 온도에서 어닐링한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(비교예 1-1, 비교예 1-2)의 경우, 110 °C 미만에서 추가적인 상변이가 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 해당 고분자 필름이 낮은 결정 구조를 가지는 것을 의미한다. 반면에 Curie 온도보다 높은 온도에서 어닐링한 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(실시예 1, 비교예 1-3, 비교예 1-4)들은 110 °C 부근에서 상변이가 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 해당 고분자 필름에서 결정체의 상유전상으로의 전이가 잘 이루어졌음을 의미한다.

[0123] 실험예 5. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 XRD 분석

[0124] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 XRD(X-ray diffraction, X-선 회절) 분석기를 이용하여 결정구조의 정도를 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0125] 도 6은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 XRD 분석 결과를 도시한 것으로, (a)는 고분자 필름의 결정구조의 정도에 대한 정보를 얻기 위해 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 회절 피크 세기를 나타낸 XRD 결과를 도시한 것이고, (b)는 도 6의 (a)에 도시한 그래프의 $2\theta = 19.90^\circ$ (β -phase) 부분을 확대한 것이고, (c)는 상기 XRD 그래프로부터 추출된 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 결정화도를 그래프로 도시한 것이다.

[0126] 일반적으로 P(VDF-TrFE)의 결정구조는 공중합체의 조성 및 어닐링 공정과 관련이 있다. P(VDF-TrFE) 고분자 사슬의 β -phase 형성단계에서, 단위 셀은 사방정계(orthorhombic)형이며, 각각의 사슬은 주사슬축과 평행한 CF_2 기로 정렬되고 채워진다. 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에서 사용된 P(VDF-TrFE) 70/30 고분자의 Curie 온도는 약 110 °C 이기 때문에, 110 °C 이상에서 상(phase)이 변화하기 시작하며, Curie 온도 부근에서 어닐링할 때 얻어지는 고분자 필름의 결정 구조는 강유전체, 초유전체 및 유전체 특성을 향상시킨다.

[0127] 도 6의 (a)를 참조하면, $2\theta = 19.90^\circ$ 에서 나타나는 β -phase와 관련된 특성 피크는 (110/200) 반사면에 해당

되고, 높은 세기의 회절 피크는 β -phase에서의 결정 구조의 높은 비율을 나타낸다. XRD 결과로부터 비교예 1-1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 70 °C)에서의 피크 세기가 가장 낮음을 확인할 수 있고, 이것은 어닐링 온도가 사슬을 정렬하기 충분한 Curie 온도보다 낮았기 때문이다. 반면에, 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 120 °C)에서 가장 높은 세기의 회절 피크를 얻었으며, 이것은 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 결정 구조가 가장 높다는 것을 의미한다.

[0128] 도 6의 (b)를 참조하면, 비교예 1-3에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 140 °C) 및 비교예 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 160 °C)의 경우 β -phase 피크 세기가 감소함을 확인할 수 있고, 이것은 도 2의 (d) 및 (e)에서 확인한 결정 사이의 균열(crack formation) 형성으로 인한 것이다. 고분자 필름이 어닐링되는 동안 상유전(paraelectric) 단계에 있었기 때문에 강유전성 특성을 잃게 되고, 이러한 조건에서는 분자와 원자가 무작위로 이동하며, 이것은 XRD 결과에서 관찰된 바와 같이 느슨한 결정구조로 이어질 수 있다.

[0129] 또한, XRD 결과를 바탕으로 비결정성(amorphous) 및 결정성(crystalline) peak의 면적 계산을 통해 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 결정화도(crystallinity)를 산출하였다. 도 6의 (c)를 참조하면, β -phase 피크 세기에 비례하여 비교예 1-1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 70 °C)이 약 55%의 가장 낮은 결정화도를 나타냈고, 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 120 °C)이 약 88%의 가장 높은 결정화도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0131] 실험예 6. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 FT-IR 분석

[0132] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들에 대하여 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, 푸리에 변환 적외선 분광기)을 이용하여 결정화도를 분석하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다. FT-IR 분석은 흡수된 IR 광선과 P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 분자 결합과의 상호 작용을 통해 결정화도의 정성분석이 가능하며, 이러한 상호작용은 적외선(IR)의 분자 진동과 전계 성분이 서로 수직일 때 큰 흡수를 초래한다.

[0133] 도 7은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 FT-IR 분석 결과를 도시한 것으로, (a)는 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 흡수 적외선(IR) 스펙트럼을 도시한 것이고, (b)는 도 7의 (a)에 도시한 그래프의 1288 cm^{-1} 흡수대(all-trans) 부분을 확대한 것이다.

[0134] 도 7의 (a)를 참조하면, P(VDF-TrFE) 고분자의 β -phase에 기인하는 850 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} 의 3개의 강한 밴드를 확인할 수 있다. 850 cm^{-1} 및 1288 cm^{-1} 영역은 CF_2 대칭 스트레칭 모드에 해당된다.

[0135] 도 7의 (b)를 참조하면, 1288 cm^{-1} 에서의 흡수대에서는 가장 낮은 에너지 상태인 all-trans 형태의 고분자 사슬 배열의 정도를 보여주며, 도 6의 (c)에서 나타난 결정화도와 같은 경향성의 세기를 확인할 수 있고, 그 차이는 Curie 온도 이상인 120 °C의 어닐링 조건에서 더 명확한 차이를 보인다.

[0137] 실험예 7. P(VDF-TrFE) 고분자 필름의 유전 특성 분석

[0138] 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 유전 특성(dielectric property)을 측정한 결과를 도 8에 도시하였다. ITO 기판 위에 제작된 고분자 필름을 이용하여 MIM(metal-insulator-metal) 구조의 커패시터를 제조하였고, 상온에서 임피던스 분석기(impedance analyzer)를 이용하여 금속-절연체-금속 커패시턴스 방법(metal-insulator-metal capacitance method)에 의해 유전상수(dielectric constants), 유전 손실(dielectric loss), 및 임피던스(impedance)를 각각 측정하였다.

[0139] 도 8은 본 발명에 따른 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 유전 특성을 측정한 결과를 도시한 것으로, (a)는 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 유전상수(dielectric constants) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (b)는 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 유전 손실(dielectric loss) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (c)는 상기 실시예 1, 상기 비교예 1-1 내지 1-4에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들의 임피던스(impedance) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이다.

[0140] 도 8의 (a)를 참조하면, 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 120 ℃)이 가장 높은 유전상수 (18.3 ± 1.2 at 10Hz under 10N)를 갖는 것으로 측정되었으며, 이러한 높은 유전상수는 마찰전기 발전소자의 성능을 향상시키는 주요 요인이 된다. 도 8의 (b)를 참조하면, 모든 고분자 필름에 대하여 상대적으로 낮은 유전손실(< 0.2)이 측정되었다. 도 8의 (c)를 참조하면, 실시예 1에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름(어닐링 온도: 120 ℃)이 가장 낮은 임피던스를 갖는 것으로 측정되었다.

[0142] 실험예 8. 마찰전기 발전소자의 성능 분석

[0143] 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 성능을 분석하였으며, 그 결과를 도 9 및 도 10에 도시하였다.

[0144] 도 9는 본 발명에 따른 서로 다른 온도 조건에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자들의 성능 분석 결과를 도시한 것으로, (a)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전류 신호 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (b)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전압 신호 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (c)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전류밀도 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (d)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전압 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (e)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전하밀도 측정 결과를 그래프로 도시한 것이다.

[0145] 도 10은 본 발명에 따른 서로 다른 온도 조건에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자들의 저항에 따른 전력 밀도를 측정한 결과를 도시한 것으로, (a)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 저항에 따른 전류밀도(Current density) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (b)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 저항에 따른 전압(Voltage) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이고, (c)는 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 저항에 따른 전력 밀도(Power density) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이다.

[0146] 도 10을 참조하면, 1 kΩ부터 최대 750 MΩ까지의 저항에 따라 상기 실시예 2, 상기 비교예 2-1 내지 2-4에 따른 마찰전기 발전소자들의 전류밀도(도 10, (a) 참조)와 구동전압(도 10, (b) 참조)을 측정하였으며, 이로부터 각각의 전력 밀도(도 10, (c) 참조)를 계산하였다. 전력 밀도의 계산 결과, 실시예 2에 따른 마찰전기 발전소자(고분자 필름의 어닐링 온도: 120 ℃)의 전력 밀도가 가장 높은 것으로 측정되었고(20MΩ 저항 기준, 170.35 nW/cm^2), 이것은 실시예 2에 따른 마찰전기 발전소자의 성능이 가장 높다는 것을 의미한다.

[0148] 상기 실험예 1 내지 실험예 8을 통해, 서로 다른 어닐링 조건에 따른 P(VDF-TrFE) 고분자 필름과, 상기 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자의 물성 및 성능을 비교할 수 있으며, P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 120 ℃ 에서 3 시간(hr) 동안 어닐링할 경우, 가장 균일한 표면이 형성되며 고분자 사슬의 재배열을 통해 결정 성장을 유도할 수 있고, 서로 다른 온도에서 어닐링된 P(VDF-TrFE) 고분자 필름들 중에서 가장 높은 결정화도 및 유전상수(dielectric constant)를 나타냈고, 가장 낮은 표면 전위(surface potential)를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 상기 P(VDF-TrFE) 고분자 필름을 구비하는 마찰전기 발전소자가 가장 높은 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0150] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0152] 100 : 마찰전기 발전소자

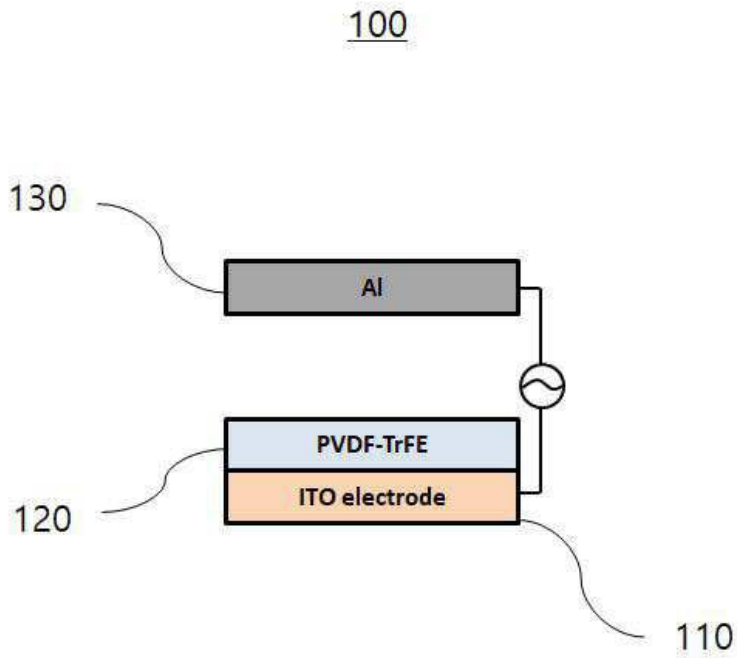
110 : 하부 전극

120 : 강유전성 고분자 필름

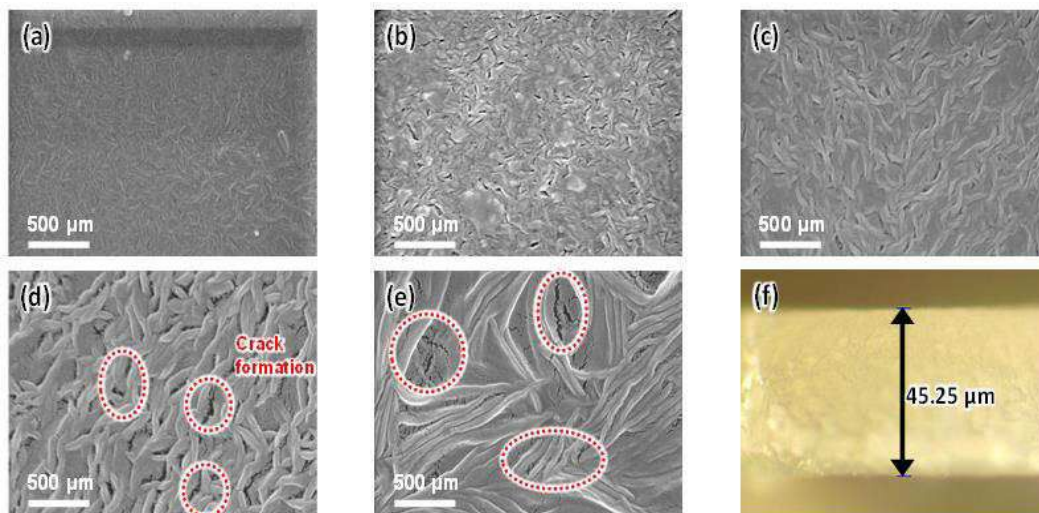
130 : 상부 전극

도면

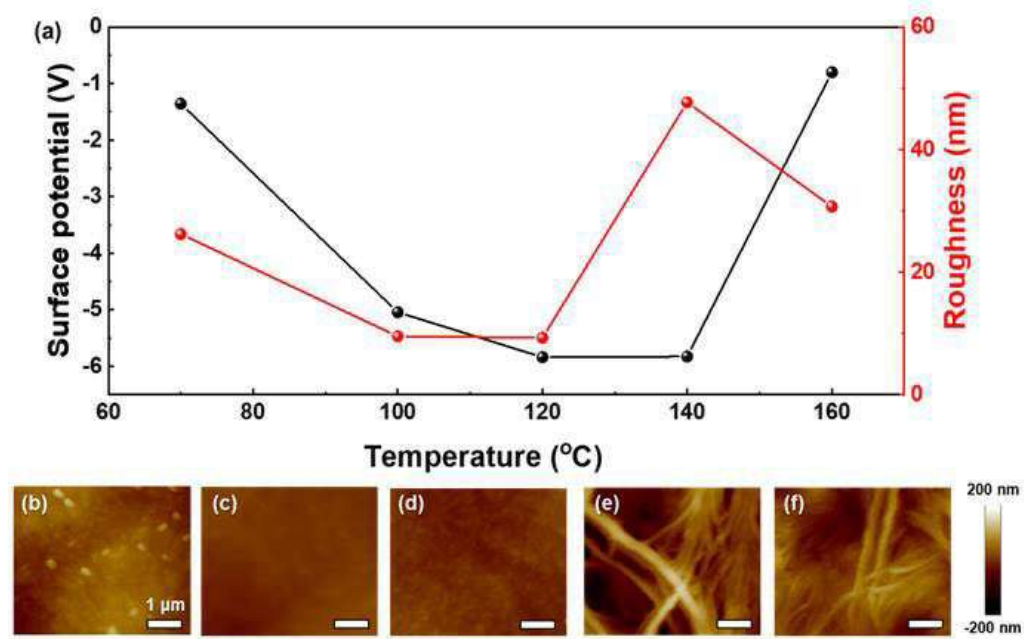
도면1



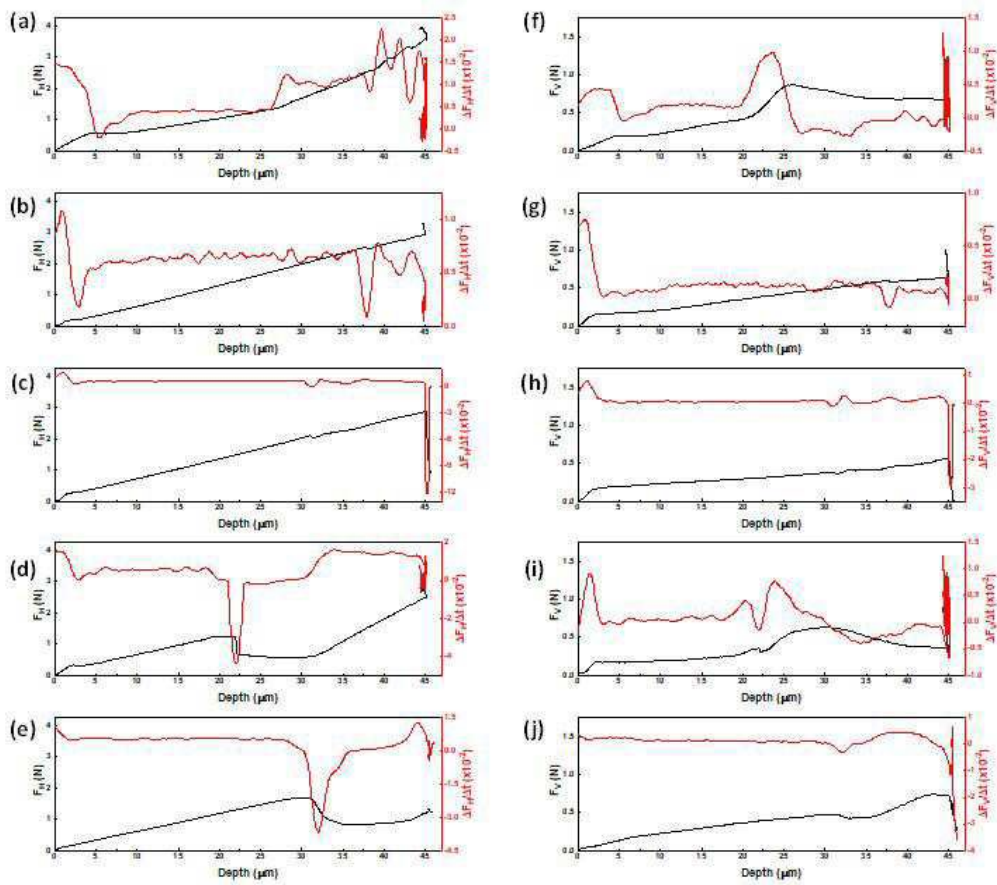
도면2



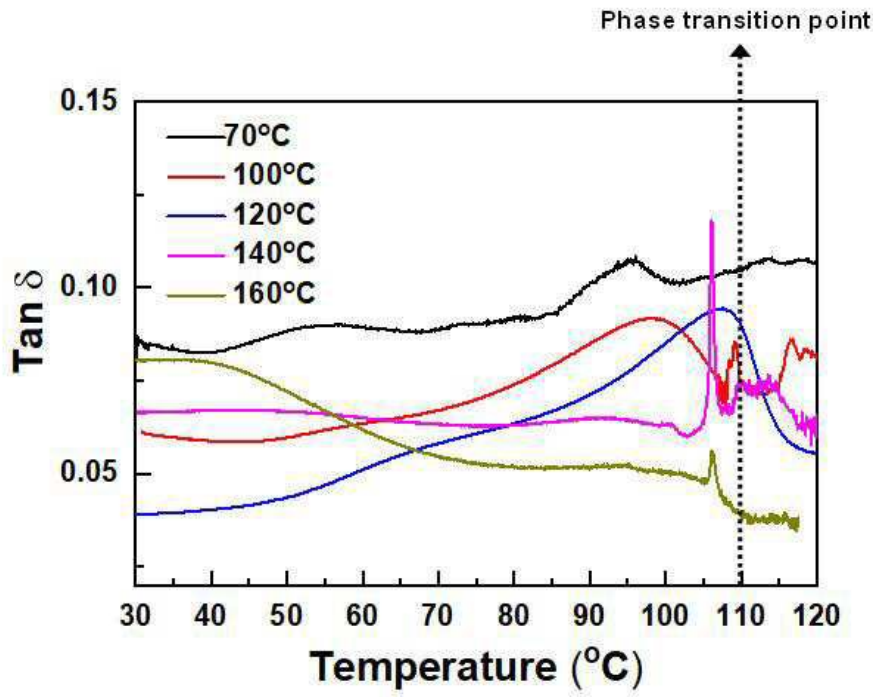
도면3



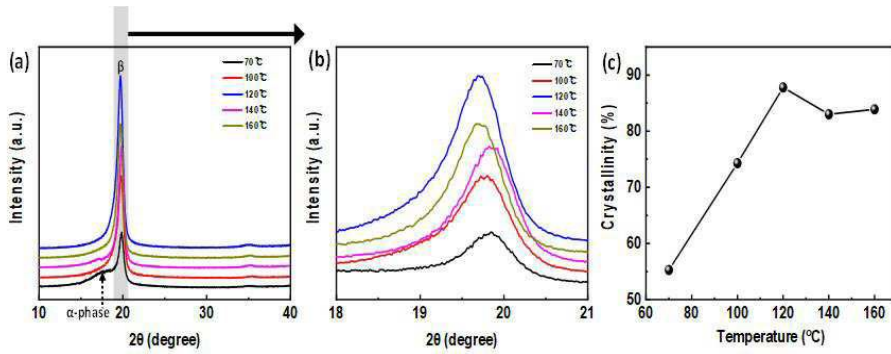
도면4



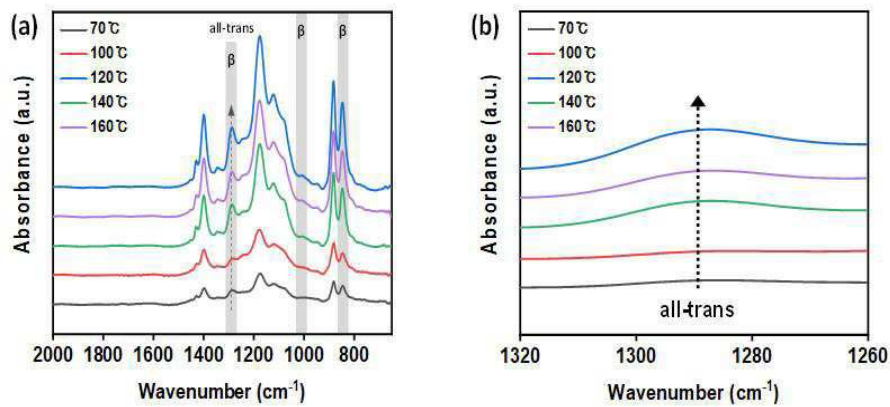
도면5



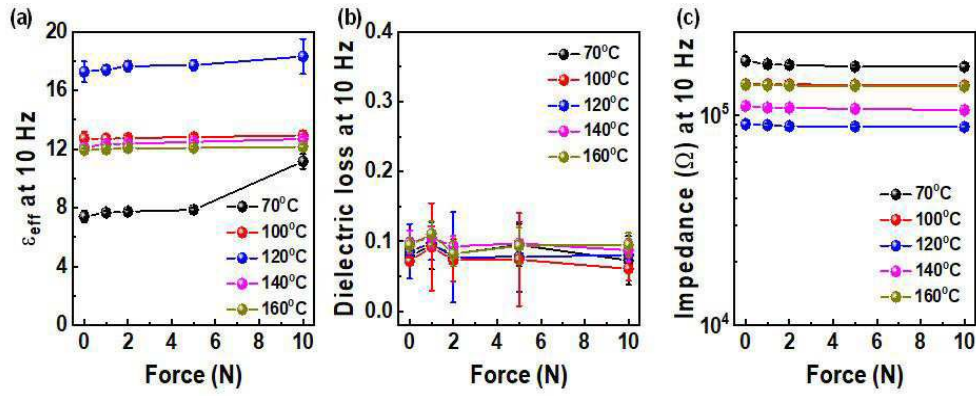
도면6



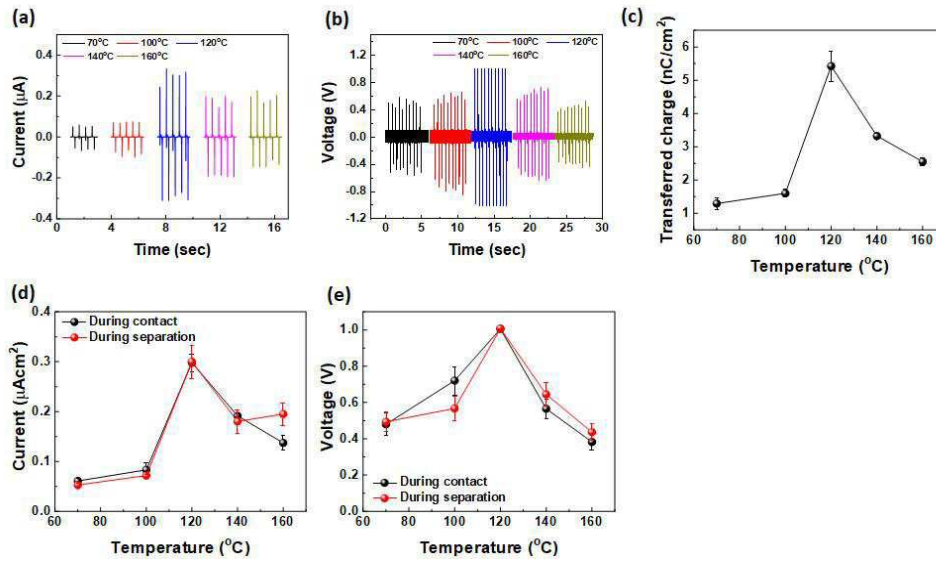
도면7



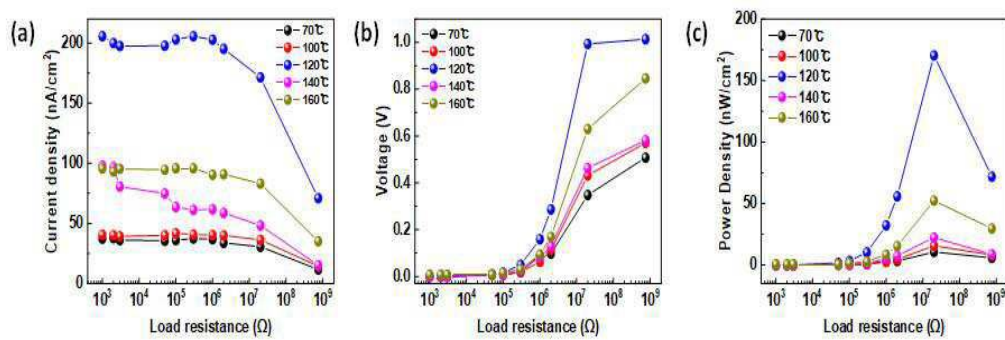
도면8



도면9



도면10



도면11

