(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0063258
(43) 공개일자 2025년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 10/856 (2023.01) *H10N 10/01* (2023.01)
H10N 10/10 (2023.01) *H10N 10/82* (2025.01)
(52) CPC특허분류
H10N 10/856 (2023.02)
H10N 10/01 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2024-0149987
(22) 출원일자 2024년10월29일
심사청구일자 2024년10월29일
(30) 우선권주장
1020230147018 2023년10월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
유성일
경상남도 김해시 두곡로 15, 111동 802호(삼계동, 삼계 한라비발디 센텀시티)
비우티, 메레타 누렌자
부산광역시 남구 조각공원로27번길 34, B동 404호(대연동, 아이빌)
장서현
부산광역시 동래구 중앙대로1473번길 24, 923호(온천동, 온천장역삼정그린코아더시티)
(74) 대리인
김정수

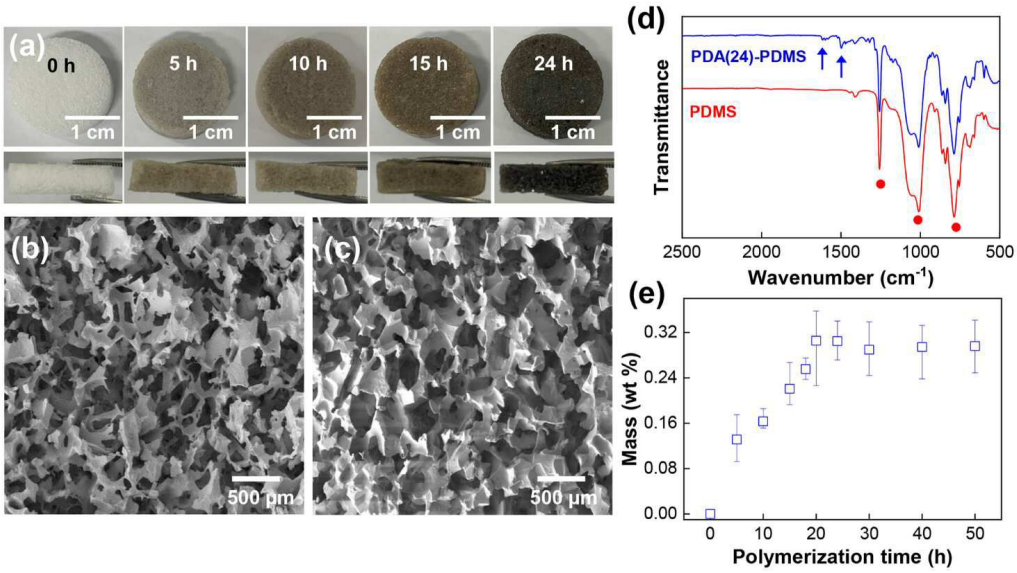
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **우수한 이온 전도성을 가지는 다공성 고분자/액체 전해질 복합체 및 이를 포함하는 열전 소자**

(57) 요 약

본 발명은 내부 및 외부 표면의 전부 또는 일부가 폴리도파민(polydopamine, PDA)으로 코팅된 다공성 고분자 골격(framework) 및 상기 다공성 고분자 골격 내부에 함침된 액체 전해질 조성물을 포함하는 이온 전도성 복합체 및 이를 포함하는 열전 소자에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 이온 전도성 복합체는 폴리도파민(PDA) 코팅층과 액체 전해질의 계면에서 이온 전도를 증대시키는 새로운 채널이 형성되어 이온전도가 향상되고 열전소자를 구현할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10N 10/10 (2023.02)
H10N 10/82 (2025.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187740
과제번호	2022R1A2C1003532
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-1)중견연구
연구과제명	자극감응형 고분자 이온전도체 개발을 위한 나노채널 미세구조 제어
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

내부 및 외부 표면의 전부 또는 일부가 폴리도파민(polydopamine, PDA)으로 코팅된 다공성 고분자 골격(framework); 및

상기 다공성 고분자 골격 내부에 함침된 액체 전해질 조성물;을 포함하는

이온 전도성 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 골격은,

폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리우레탄아크릴레이트(Polyurethane acrylate, PUA), 퍼플루오로폴리에테르(Perfluoropolyether, PFPE), 폴리에스테르아크릴레이트(Polyester acrylate), 폴리카프로락톤(Polycaprolactone, PCL), 폴리락트산(Polylactic acid, PLA), 에틸셀룰로스(Ethylcellulose, EC), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 및 폴리 알콕시실란 오르가노겔(Poly(alkoxysilane) organogel)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 이온 전도성 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 액체 전해질 조성물은 전해질 및 고분자를 포함하는 용액이며,

상기 전해질은 수산화나트륨(NaOH), 염화나트륨(NaCl), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 질화은($AgNO_3$), 염화칼륨(KCl), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼륨(KOH), 염화칼슘($CaCl_2$), 염화바륨($BaCl_2$), 브롬화칼륨(KBR), 탄산수소칼슘($CaHCO_3$), 요오드화칼륨(KI), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐알코올(polyvinyl achol, PVA), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide, PPO), 폴리에스터(polyester), 폴리아민(polyamine) 및 폴리설파이드(polysulfide)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이온 전도성 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

내부 및 외부 표면의 전부 또는 일부가 폴리도파민(polydopamine, PDA)으로 코팅된 다공성 폴리디메틸실록산(PDMS) 골격(framework); 및

상기 다공성 PDMS 골격 내부에 함침된 수산화나트륨(NaOH) 및 폴리에틸렌옥사이드(PEO)을 포함하는 전해질 수용액;을 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 전도성 복합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 이온 전도성 복합체를 포함하는 디바이스.

청구항 6

제1 전극;

상기 제1 전극에 대향하여 배치되는 제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치되며, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 이온 전도성 복합체로 이루어진 이온 전도층;을 포함하는

열전 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 고분자 매트릭스 및 액체 전해질을 포함해 이루어지는 이온 전도성 복합재료에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 전도도를 부여할 수 있는 매개체는 크게 두 가지로 분류될 수 있다. 첫째는, 금속과 반도체 소재로 전자와 정공을 전달할 수 있는 전자 전도체에 해당한다. 둘째는, 고분자 전해질과 이온성 액체 등으로 대변되는 이온 전도체로서 양이온 또는 음이온의 전달에 의해 화학에너지를 전달할 수 있는 특징을 지닌다.

[0003] 이온 전도체를 통한 이온 수송은 확산에 의해 서서히 이루어지지만 온도 및 압력과 같은 외부 자극을 사용하여 효과적으로 엔지니어링할 수 있다. 이러한 특성은 온도 구배 및 기계적 진동과 같은 자연 환경 자극을 활용하여 이온 전도의 방향과 속도를 조정하고 궁극적으로 이러한 자극을 전기 에너지로 변환할 수 있는 가능성을 열어준다. 이에, 최근 이온 전도를 기반으로 하는 새로운 유형의 에너지 하베스터가 제안되었는데, 이는 이온 농도의 자극 반응 재분포를 활용하여 발전을 위한 전위차를 생성하는 것을 특징으로 한다.

[0004] 한편, 이온 전도도(ionic conductivity, σ)는 배터리, 슈퍼 커패시터 및 에너지 하베스터와 같은 다양한 응용 분야에서 이온 전도체를 평가하기 위한 중요한 파라미터이다. 액체 고분자 전해질은 높은 이온 전도도를 제공하지만, 가연성, 누출 가능성 및 제한된 안정성으로 인해 안전 문제가 발생하며, 고체 기반 이온 전도체는 향상된 안전성과 기계적 안정성을 가지는 반면, 높은 계면 저항과 제한된 이온 이동으로 인해 낮은 이온 전도도를 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2022-0111569호 (공개일 : 2022.08.09)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 우수한 이온 전도성을 가지는 이온 전도체로서 다공성 고분자와 액체 전해질을 포함하는 복합체 및 이를 포함하는 열전 소자의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 내부 및 외부 표면의 전부 또는 일부가 폴리도파민(polydopamine, PDA)으로 코팅된 다공성 고분자 골격(framework) 및 상기 다공성 고분자 골격 내부에 함침된 액

체 전해질 조성물을 포함하는 이온 전도성 복합체를 제공한다.

[0008] 이때, 상기 다공성 고분자 골격을 구성하는 고분자는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 폴리우레탄아크릴레이트(Polyurethane acrylate, PUA), 퍼플루오로폴리에테르(Perfluoropolyether, PFPE), 폴리에스테르아크릴레이트(Polyester acrylate), 폴리카프로락톤(Polycaprolactone, PCL), 폴리락트산(Polylactic acid, PLA), 에틸셀룰로스(Ethylcellulose, EC), 폴리스티렌(Polystyrene, PS), 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 및 폴리 알콕시실란 오르가노겔(Poly(alkoxysilane) organogel)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 고분자로 이루어질 수 있다.

[0009] 상기 다공성 고분자 골격을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 설탕 등 수용성 물질로 이루어진 주형(template)을 이용해 다공성 고분자 골격을 제조하는 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0010] 구체적으로, 설탕, 소금 등의 수용성 물질로 이루어지는 주형(template)을 준비하는 단계, 고분자 및 경화제를 포함하는 용액을 상기 주형을 침지하여 주형 내 용액을 흡수시키는 단계, 상기 주형에 흡수된 고분자 물질을 경화시키는 단계, 및 상기 수용성 물질을 제거하여 내부에 기공이 형성된 고분자 구조체를 제조하는 단계를 순차적으로 수행해 다공성 고분자 골격을 제조할 수 있다.

[0011] 상기와 같이 제조된 다공성 고분자 골격의 내부 및/또는 외부 표면에 폴리도파민 코팅층을 형성하는 방법은 상기 다공성 고분자 골격을 트리스(히드록시메틸)아미노메테인(Tris(hydroxymethyl)aminomethane, Tris) 완충액에 도파민 염산염(dopamine hydrochloride)을 분산시킨 용액 등 약염기성 도파민 용액에 단순히 넣었다가 꺼내는 간단한 방법으로 이루어질 수 있다. 이때, 도파민 용액 안에 침지된 시간 경과에 따라 도파민의 자발적인 산화에 의해 폴리도파민이 형성되기 때문에 도파민 용액에 넣어두는 시간을 조절함으로써 형성되는 코팅의 두께 조절이 가능하다.

[0012] 상기 폴리도파민으로 코팅된 다공성 고분자 골격에 함침되는 액체 전해질 조성물은 액체 전해질 조성물은 전해질 및 고분자를 포함해 이루어진다.

[0013] 이때, 상기 전해질은 수산화나트륨(NaOH), 염화나트륨(NaCl), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 질화은($AgNO_3$), 염화칼륨(KCl), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 수산화칼륨(KOH), 염화칼슘($CaCl_2$), 염화바륨($BaCl_2$), 브롬화칼륨(KBR), 탄산수소칼슘($CaHCO_3$), 요오드화칼륨(KI), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0014] 또한, 상기 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐알코올(polyvinyl achol, PVA), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide, PPO), 폴리에스터(polyester), 폴리아민(polyamine) 및 폴리설파이드(polysulfide)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0015] 그리고, 본 발명은 상기 이온 전도성 복합체를 포함하는 디바이스로서, 폴리도파민(PDA)으로 코팅된 다공성 고분자와 액체 전해질 간의 계면에서 높은 이온전도를 유도할 수 있는 경로가 형성되어 태양 복사열을 흡수해 복합체 전체에 걸쳐 온도 구배를 생성해 이온의 열 확산에 의한 열전 전압을 형성하는 제백 효과(Seebeck effect)를 기반으로 하는 에너지 하베스터, 이차 전지, 전해질 액추에이터 등 다양한 이온트로닉스 디바이스를 제안한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 이온 전도성 복합체를 포함하는 디바이스의 일례로서 상기 제1 전극에 대향하여 배치되는 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치되며 상기 이온 전도성 복합체로 이루어진 이온 전도층을 포함하는 열전 소자를 제안한다.

발명의 효과

[0017] 표면이 폴리도파민(PDA)으로 코팅된 다공성 고분자 골격 및 상기 다공성 고분자 골격에 함침된 액체 전해질을 포함해 이루어지는 본 발명에 따른 이온 전도성 복합체는, 폴리도파민(PDA) 코팅층과 액체 전해질의 계면에 생성된 이온 수송을 위한 수많은 호핑(hopping) 사이트를 가져 제백(Seebeck) 계수와 이온 전도성이 동시에 향상됨으로써 높은 성능 지수를 갖는 열전 소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1(a)는 중합 시간(0-24시간)에 따른 PDA 코팅 다공성 PDMS 복합체의 사진이고, 도 1(b) 및 도 1(c)는 각각 표면이 개질되지 않은 PDMS(pristine PDMS) 및 PDA 코팅 PDMS(PDA-coated PDMS) 프레임워크의 FE-SEM 이미지이

고, 도 1(d)는 pristine PDMS(적색) 및 PDA(24)-coated PDMS(청색) 프레임워크의 ATR FT-IR 스펙트럼이고, 도 1(e)는 서로 다른 중합 시간에서의 PDA(x)-PDMS의 질량 측정 결과이다(질량 측정의 정확도를 높이기 위해 3개의 PDA(x)-PDMS 복합체를 동시에 칭량함)

도 2는 pristine PDMS 및 PDA(24)-PDMS 프레임워크의 FE-SEM 이미지 및 EDX 맵이다(Si, C, O 및 N은 각각 자색, 적색, 청록색 및 녹색으로 표시됨).

도 3(a)는 PDA 중합 시간이 서로 다른 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 이온 전도도를 측정한 결과이고, 도 3(b)는 서로 다른 함량의 폴리도파입 나노입자(PDA NP)를 첨가한 PEO-NaOH 수용액의 이온 전도도를 측정한 결과이다(삽입도는 합성된 PDA NP의 FE-SEM 이미지이다).

도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 합성된 PDA NP의 FE-SEM 이미지 및 동적 광 산란(dynamic light scattering, DLS) 스펙트럼이다(143nm의 평균 직경은 DLS 결과의 가우시안 피팅(청색선)으로부터 결정됨).

도 5(a) 내지 도 5(d)는 각각 PDA NP, PEO 폴리머, PDA NP와 PEO의 혼합물, 및 PDA NP와 PEO-NaOH의 혼합물에 대한 C 1s, O 1s 및 N 1s 피크의 고분해능 XPS 스펙트럼이다.

도 6은 기공 크기가 상이한 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 이온 전도도를 측정한 결과이다(삽입도는 작은 공극과 큰 공극이 있는 다공성 PDMS에 해당하는 FE-SEM 이미지이다).

도 7은 넓은 면적의 상대적으로 큰 기공을 가진 다공성 PDA(24)-PDMS의 FE-SEM 이미지이다.

도 8(a)는 다공성 PDMS(청색선) 및 PDA(24)-PDMS(적색선) 프레임워크의 총 반사율을 측정한 결과이고, 도 8(b)는 태양광 조명 하에서 PDMS(흑색선), PDA(24)-PDMS(적색선) 및 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH(청색선) 복합체의 온도 프로필이고, 도 8(c)는 PDA 중합 시간에 따른 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 열전도율을 측정한 결과이고, 도 8(d)는 태양 복사 매개 열전 성능 확인을 위한 실험 셋업에 대한 사진이고, 도 8(e)는 서로 다른 조명 시간 하에서 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 측면을 촬영한 IR 이미지이고, 도 8(f)는 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체를 사용한 열전 장치의 광 제어(light-controlled) 충전 및 방전 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0020] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

[0023] **<실시예>**

[0024] 본 실시예에서는 표면이 폴리도파민(PDA)으로 코팅된 다공성 PDMS 및 상기 다공성 PDMS에 함침된 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)-NaOH 전해질을 포함하는 PDA-PDMS/PEO-NaOH 복합체를 제작했다.

[0025] 먼저, 설탕을 탈이온수로 반죽한 다음 원형 몰드(직경:2.0cm, 높이:0.5cm)을 이용해 캐스팅 성형해 제조한 설탕 템플릿을 몰드에서 벗겨내고 3일 동안 건조시켰다. PDMS 베이스와 열경화제가 10:1의 중량비로 혼합된 혼합물(1.85g)을 페트리 접시에 붓고 3개의 설탕 템플릿을 상기 혼합물 위에 두었다. 다음으로, 상기 페트리 접시를 진공 오븐 내부에 4시간 동안 넣어 PDMS 혼합물을 탈기(degassing)시키면서 PDMS 혼합물이 설탕 템플릿의 공극으로 용이하게 침투하도록 유도했다. 이어서, PDMS 혼합물과 설탕 템플릿을 80℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 마지막으로, 탈이온수에서 설탕 템플릿을 용해시켜 다공성 구조를 가진 PDMS 복제본(replica)을 제조했다(도

1a).

[0026] 상기와 같이 제조된 다공성 PDMS를 10mM Tris 완충액(pH 8.5) 중 도파민 염산염(dopamine hydrochloride) 용액(2mg/mL)에 서로 다른 시간(0, 5, 10, 15 및 24시간) 동안 담지하여 PDMS 프레임워크의 다공성 표면에서 폴리도파민(polydopamine, PDA)의 산화 중합을 유도했다. 진공 하에서 PDA 코팅된 PDMS의 기공은 NaOH와 PEO 수용액(7.4wt%)으로 구성된 고분자 전해질 (PE) 채워졌다. 고분자 전해질 (PE) 용액에서, NaOH의 질량은 PEO 폴리머의 질량에 대해 20 wt%로 조정되었다. PEO-NaOH로 제조된 PDA 코팅 PDMS 복합체는 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH로 표시되며, 여기서 x는 PDA의 중합 시간(h)을 나타낸다. PDA 나노 입자(NP)를 합성하기 위해 탈이온수(45mL)와 에탄올(20mL)의 혼합물에 암모니아 수용액(2.8mL, 28 %)을 첨가한 다음, 도파민 염산염(dopamine hydrochloride) 수용액(10mL, 0.13M)을 혼합물에 첨가하고 부드럽게 교반하면서 48시간 동안 반응이 진행되었다. 이어서, 혼합물을 12,100rpm에서 15분 동안 원심분리하고, 탈이온수에 재분산시켰다. 원심분리 기반 정제를 3회 반복하였다. 침전물을 48시간 동안 동결 건조시켜 분말 형태의 PDA NP를 얻었다.

[0027] **<실험예>**

[0028] 상기 실시예에서 복제된 PDMS 골격은 다공성 구조에서 산란되는 빛으로 인해 하얗고 불투명하게 보였다(도 1a). FE-SEM으로 PDMS 복제본의 내부 구조를 살펴본 결과, 3차원으로 상호 연결된 PDMS 프레임을 명확하게 볼 수 있었다(도 1b). PDMS 복제본의 공극 크기(~240㎛)는 설탕 입자의 크기(~280㎛)에 비해 약간 작은데, 이는 반죽 중 설탕이 약간 용해되기 때문이다.

[0029] PDMS의 소수성으로 인해 PEO-NaOH PE를 사용하여 PDMS 기공을 채우려면 표면 개질이 필요하다. 이전에 플라즈마/UV 처리, 졸-겔 및 실란화(silanization)와 같은 다양한 표면 개질 방법이 개발되었지만, 도파민 단량체가 다공성 구조로 확산되고 전처리 없이 PDMS 표면으로 자발적인 중합이 이루어질 수 있기 때문에 PDA 코팅이 가장 적합한 접근 방식이 될 것이다. 더 중요한 것은 PDA 분자의 카테콜(catechol) 및 아민기가 전해질과 고유한 결합 친화도를 가지므로 PDMS 복합체의 이온 전도도가 크게 향상된다는 것이다. PDMS 표면에 대한 PDA의 중합은 다공성 PDMS를 Tris 완충액(pH 8.5)의 도파민 용액에 담궈서 이루어지는데, 알칼리성 조건에서 도파민 단량체는 산화 중합을 거쳐 다양한 물질 위에 얇은 접착성 PDA 층을 형성한다. 도 1a에서 확인된 바와 같이, PDMS 벌크 필름의 색상은 PDA 중합 시간(0 - 24시간)이 증가함에 따라 흰색에서 짙은 갈색으로 점차 변한다. 이러한 점진적인 변색은 단면적 전체에 걸쳐 관찰되며, 이는 PDMS 프레임워크에서 PDA의 균일한 합성을 나타난다.

[0030] 다공성 PDMS 구조는 도 1c의 FE-SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 PDA 중합 24시간 후에도 변하지 않았다. PDA 층의 균일한 합성은 PDA 코팅된 PDMS의 에너지 분산 X선(EDX) 매핑에 의해 확인되었으며, 표면이 개질되지 않은 PDMS(pristine PDMS)와 비교할 때 PDA 분자의 특성 질소(N) 신호가 전체 PDMS 프레임워크에서 감지되었다(도 2). PDA 분자의 성공적인 합성은 감쇠전반사(attenuated total reflectance, ATR) FT-IR 스펙트럼을 사용한 화학 분석에 의해서도 확인되었다(도 1d). Pristine PDMS는 각각 1259, 1010 및 788cm^{-1}에서 Si-CH_3, Si-O-Si 및 Si-CH_3 결합의 특징적인 진동 피크를 나타낸다(도 1d의 적색 원). PDA-PDMS에 대해 PDMS 분자의 유사한 특성과 함께 1616 및 1499 cm^{-1} (청색 화살표)에서 추가적인 진동 피크가 나타나며, 이는 각각 PDA 분자의 페닐 C=C 스트레칭 및 N-H 진동에 해당된다. 또한, 질량 측정에 의해 PDA 합성을 모니터링했다. PDA(x)-PDMS의 질량 변화는 미미하긴 했지만, 도 1e에서와 같이 PDA의 중합 시간에 따라 질량이 증가하고 포화되었다. 이러한 관찰 결과를 바탕으로 0, 5, 10, 15 및 24시간의 x값이 후속 실험을 위해 선택되었다.

[0031] 이온 전도 특성을 조사하기 위해 PEO와 NaOH의 수용액을 다공성 PDA(x)-PDMS 프레임워크에 도입하고, PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 이온 전도도를 측정했다. 도 3a에서 볼 수 있듯이, 이온 전도도는 주파수 의존성을 가지며, 여기서 고주파 고원(plateau) 영역은 장거리 이온 이동에서 일어나는 dc 전도도(σ_{DC}) 에 해당한다. PEO-NaOH의 σ_{DC}는 PDA(x)-PDMS에 침투한 후 감소한다. 감소된 이온 전도도는 전극과 PEO-NaOH 유체 사이의 접촉 면적 감소, 다공성 구조 내 이온 경로 길이 증가와 같은 기하학적 요인에 기인한 것일 수 있다. 그럼에도 불구하고, PDA(x)-PDMS 복합체에서 PEO-NaOH의 이온 전도도는 PDA 중합 시간에 따라 0.010 S/cm (x=0h)에서 0.029 S/cm (x=24h)로 증가했다. 다공성 PDA(x)-PDMS에 침투한 PEO-NaOH의 질량은 PDA 합성 후 약간 증가했지만 중합 시간에 관계없이 상대적으로 일정하게 유지 됨을 발견했다. 특히, PEO-NaOH의 질량은 0, 5, 10, 15 및 24h의 중합 시간에 대해 각각 0.94, 1.04, 1.07, 1.04 및 1.11g이었다. 별도의 실험에서, PDA(24)-PDMS의 다공성은 67.7%로 결정되었는데, 이는 기공도(porosity) = V_{pore}/V_{PDMS}의 관계식에 따라 PDMS 엘라스토머 부피(V_{PDMS})에 대한

기공 부피(V_{pore})의 부피 비율을 계산한 결과이며, 이때, V_{pore}는 PDA(24)-PDMS 프레임워크의 습식 질량(m_{wet})과 건조 질량(m_{dry})을 측정하여 $V_{pore} = (m_{wet}-m_{dry})/\rho_{water}$에 의해 얻을 수 있다. PDMS의 모든 기공이 수성 PEO-NaOH(밀도 = 1.12 g/cm^3)로 채워졌다고 가정하면 침투된 PEO-NaOH 용액의 계산된 최대 질량은 1.19g이다. 이 값은 PEO-NaOH의 측정된 질량과 거의 일치했으며, 이는 대부분의 기공이 PEO-NaOH 용액으로 채워졌음을 시사한다.

[0032] PDA 중합 시간이 증가함에 따라 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 전도성이 향상되는 것은 PDA 층의 활성 역할을 강조한다. PDA 폴리머는 카테콜 및 아민과 같은 풍부한 작용기를 가지고 있으며, 이는 Na^+ 양이온과 상호 작용할 수 있다. PDA-Na^+ 상호작용이 Na^+ 이온의 수송 특성을 잠재적으로 바꿀 수 있다는 것은 명백하다. 그러나, PDA 폴리머는 PDMS의 큰 공극(~240㎛) 표면에 국한되어 있기 때문에 대부분의 PEO-NaOH 유체는 표면 코팅된 PDA 폴리머에 의한 영향이 최소화되며, 이는 관찰된 PDA 효과와 모순되는 것으로 보인다. PDA 표면의 영향을 더 잘 이해하기 위해 콜로이드 PDA 나노입자(NP)와 PEO-NaOH의 혼합물 용액을 준비하였는데, 이는 PEO-NaOH에 대해 균일하게 분산된 PDA 표면을 제공할 수 있다. 이를 위해 평균 직경이 ~140nm인 구형의 PDA NP를 합성했다(도 4). PEO-NaOH 유체에서 PDA의 균일한 분산을 위해, 합성된 PDA NP를 PEO-NaOH 수용액에 첨가하여 PDA NP를 첨가했다. PDA NP를 첨가함으로써 도 3b에서와 같이 이온 전도도의 용량 의존적 증가가 유도되었다. 그러나, 도 3b에서의 이온 전도도 향상 수준은 3차원 연속 PDA(x)-PDMS 복합체로 달성한 수준보다 낮았다(도 3a). 이러한 차이는 PEO-NaOH 용액에서 PDA 계면의 고립된 특성과 PDA 표면의 양이 다르기 때문일 수 있다.

[0033] 균질한 혼합물에서 콜로이드 PDA NP와 PEO-NaOH 사이의 분자 상호 작용은 용액을 동결 건조한 후 XPS 스펙트럼으로 살펴보았다. 도 5에서 PDA NP 및 PEO 폴리머의 C 1s, O 1s 및 N 1s 영역의 XPS 스펙트럼을 NaOH를 첨가한 이들의 혼합물과 비교하였다. 도 5a에서 pristine PDA NP의 넓은 C 1s 영역은 C-C/C=C (284.1eV), C-O/C-N (285.2eV) 및 C=O/C=N (287.9eV)에 해당하는 3개의 피크로 디콘볼루션된다. O 1s 영역은 C=O (531.5eV) 및 C-O (532.4eV)에 해당하는 두 개의 피크를 나타낸다. 이에 비해 PEO 폴리머는 285.6 eV에서 상대적으로 좁은 C 1s 피크와 531.8 eV에서 O 1s 피크를 나타냈다(도 5b). 여기서, PEO 폴리머는 고분자량(200,000 g/mol)으로 인해 물에서 큰 구체를 형성한다는 점은 주목할 가치가 있다. 이러한 대형 PEO 폴리머는 용액에서 PDA NP 상에서 흡착되면 나노입자 표면을 덮는 경향이 있다. 따라서, PDA NP와 PEO 폴리머의 혼합물(도 5c)에서 관찰되는 C 1s 및 O 1s 에 해당하는 광전자는 PDA NP의 노출된 표면뿐만 아니라 표면에 흡착된 PEO 폴리머에서도 감지된다. 이는 또한 PDA NP에서 N1s 피크의 감소를 동반한다(도 5c).

[0034] 도 5d에 도시한 바와 같이, PDA-PEO 혼합물에 NaOH를 첨가하면 285.5 eV (C-N/C-O)에서 피크 강도가 감소하고 ~287eV에서 높은 결합 에너지를 가진 새로운 피크가 나타난다. 이는 PDA 표면의 카테콜 및/또는 카르복실산기에 대한 Na^+의 결합에 따른 것일 수 있다. 이와 유사하게, 도 5d에서 O 1s 피크의 상대 강도는 감소하고 534.8eV에서 새로운 피크가 나타나며, PEO의 에테르기 및 PDA 폴리머의 카테콜기에 대한 Na^+의 결합을 의미한다. XPS 분석은 Na^+ 양이온이 PEO 및 PDA 폴리머 모두와 상호 작용할 수 있으므로 PDA-PEO 계면으로 통합될 가능성이 높다는 것을 시사한다. 또한, 종래 연구에서는 Na^+가 PDA의 카테콜기 및 PEO의 에테르기에 가역적으로 결합한다고 밝힌 바 있으므로, PEO 폴리머가 PDA 표면을 따라 조립됨에 따라 PDA-PEO 계면에 수많은 호핑(hopping) 사이트가 생성되어 Na^+ 수송을 위한 효율적인 경로를 설정할 수 있다.

[0035] 용액상의 PDA 나노입자에 의한 이온전도 증대에 대한 메커니즘은 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH 복합체에 적용할 수 있다. PEO-PDA 계면을 통한 이온 수송 현상을 추가적으로 설명하기 위해서 더 큰 설탕 분말을 사용하여 PDA(x)-PDMS의 기공 크기를 늘렸다. FE-SEM 이미지(도 6의 삽입도 및 도 7)에서 볼 수 있듯이 상대적으로 큰 기공(평균 크기 ~950㎛) 및 상대적으로 작은 기공(평균 크기 ~240㎛)을 가진 다양한 PDMS 구조가 준비되었다. 이어서, PDA를 24시간 동안 이들 복합체 상에서 합성하였다(참고로, 도 1 및 도 3에 도시한 결과는 작은 기공을 가진 복합체에 대한 결과임). PEO-NaOH의 침투 후 공극 크기가 다른 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체의 이온 전도도를 비교했다(도 6). 도 6을 참조하면, 더 작은 공극을 가진 복합체가 훨씬 더 긴 이온 경로 길이를 갖지만 더 높은 이온 전도도를 나타낸다는 것을 명확하게 알 수 있다. 이러한 결과는 더 작은 공극을 가진 복합체에 존재하는 더 큰 PEO-PDA 계면 영역에 기인한 것일 수 있으며, 이는 PEO-PDA 계면을 통한 Na^+ 수송 경로의 형성을 뒷받침한다.

[0036] 전도도 측정에서 PEO-PDA 계면을 통한 효율적인 Na^+ 전도가 발생하였듯이, Na^+ 양이온의 이동성은 온도 상승에

따라 우선적으로 증가할 것으로 예상할 수 있다. PDA가 잘 알려진 광열(photothermal) 재료라는 점을 고려할 때, 열전 성능을 생성하는 것을 목표로 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체 내에서 광 유도 열(light-induced heat)을 이온 운동의 원동력으로 활용했다. 해당 실험 세트에서는 먼저 적분구(integrating sphere)가 장착된 자외선-가시광선-근적외선 분광 광도계(ultraviolet-visible-near-infrared spectrophotometer)를 사용하여 다공성 PDMS 복합체의 총 반사율(total reflectance)을 조사했다. 도 8a에서 볼 수 있듯이 다공성 PDMS 필름은 350nm(청색선) 이상에서 높은 반사율 값을 나타내는데, 이는 다공성 구조의 광 산란 효과에 기인한 것일 수 있다. PDA 중합 후 PDA(24)-PDMS 복합체의 반사율은 전체 파장 영역에서 크게 감소했다(도 8a의 적색선). PDA 분자는 자외선, 가시광선 및 근적외선 영역에서 고유한 광대역 흡광도를 갖기 때문에 도 8a의 결과는 다공성 구조의 입사광과 산란광이 모두 PDA 폴리머에 의해 효율적으로 흡수되어 다공성 복합체 내에서 열을 생성할 수 있음을 나타낸다.

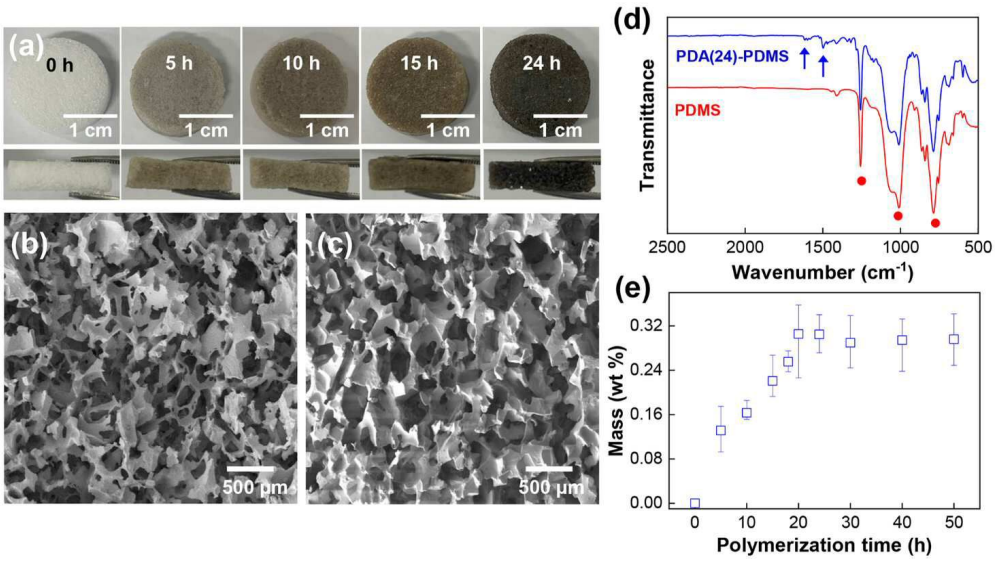
[0037] 이와 관련하여, PDA(24)-PDMS 복합체에 1.0 태양 조건(1.0 sun condition)에서 인공 태양광을 조사해 적외선(IR) 카메라를 사용하여 복합체의 표면 온도를 모니터링하여 표면 온도의 시간에 따른 변화를 얻었다(도 8b). 다공성 pristine PDMS(흑색선)와 비교했을 때, PDA(24)-PDMS 복합체(적색선)는 PDA의 광열 효과로 인해 상당히 높은 온도 상승을 보였다. PDA(24)-PDMS 복합체의 표면 온도는 ~54℃에서 포화되며, 이는 pristine PDMS(~35℃)보다 현저히 높은 것이다. PDA(24)-PDMS 복합체 내에 PEO-NaOH를 침투시킨 경우에도 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체(청색선)의 표면 온도를 ~36℃까지 높일 수 있을 만큼 광열 효과는 충분히 강했으며, PEO-NaOH의 벌크 용액 온도는 동일한 조명 조건(녹색선)에서 거의 동일하게 유지되었다. 다음 단계에서는 다공성 복합체의 열전도율을 조사하였다. PDA(x)-PDMS 기공은 수성 PEO-NaOH에 의해 거의 완전히 포화되었기 때문에 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH의 열전도율은 PEO-NaOH의 열전도율(약 0.62W/mK)와 PDMS 프레임워크의 열전도율(0.087W/mK)의 두 가지 열전도율의 조합이며, 각각은 열전도율의 상한과 하한을 나타낸다. 도 8c에서 볼 수 있듯이 PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH의 열전도율은 상기 두 한계 사이에 있다. 이는 PEO-NaOH의 열전도율보다 상당히 작은데, 이는 이중연속식(bicontinuous) PDMS 프레임워크가 복합체를 가로지르는 열 전달을 억제했기 때문이다. 한편, 도 8c에서 열전도율의 단조로운 증가는 PDA 층에 의한 열 저항 감소에 기인한 것일 수 있다. 이러한 맥락에서 다공성 PDA-PDMS 복합체는 열 발생기(heat generator)와 단열재(thermal insulator)로 작용하여 생성된 열이 주변으로 방출되는 것을 방지하는 이중 기능을 수행한다는 것을 확인할 수 있다.

[0038] 인공 태양에 의한 열 발생을 확인하기 위해 PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체(1cm × 1cm × 1cm)를 Cu와 투명 인듐 주석 산화물(ITO) 전극 사이에 개재시켜 샌드위치 구조를 제작했다(도 8d). 이와 같이 구성된 열전 소자는 ITO 전극을 통해 태양 조명에 노출되어 복합체 전체에 걸쳐 온도 구배를 생성했다. 복합체 측면의 IR 이미지(도 8e)에서 볼 수 있듯이 복합체는 인공 태양 조명 전에는 23.4℃의 균일한 초기 온도 분포를 나타내다가 조명 후에는 입사 태양광이 복합체의 상부에 크게 흡수되기 때문에 복합체의 상부 및 하부 영역의 온도가 달라졌다. 결과적으로, 지속적인 조명 하에서 온도 구배가 발생했다. 참고로, 10분 동안의 조명 후에 복합체 상부 및 하부 영역의 온도(박스형 영역에서 평균화)는 각각 36.0℃와 28.7℃로 증가하여 7.3℃의 온도 구배를 나타냈다. PDA(24)-PDMS/PEO-NaOH 복합체 내부에서의 열전달은 낮은 열전도율로 인해 크게 제한되기 때문에 온도 구배가 상대적으로 일정하게 유지되어 고온 영역에서 저온 영역으로 이온의 방향성 확산을 유도한다. 또한, Na^+와 PEO-PDA 사이의 유리한 상호 작용으로 인해 PEO-PDA 계면을 통한 Na^+의 열 확산은 촉진되는 반면 OH^-의 열 확산은 지연될 것이다. 그 결과, 도 8f에 도시된 바와 같이 두 전극 사이에 열전 전위차(ΔV_{TE})가 발생하며, 태양 조명이 꺼지면 온도 구배가 사라지면서 ΔV_{TE}는 천천히 감소했다.

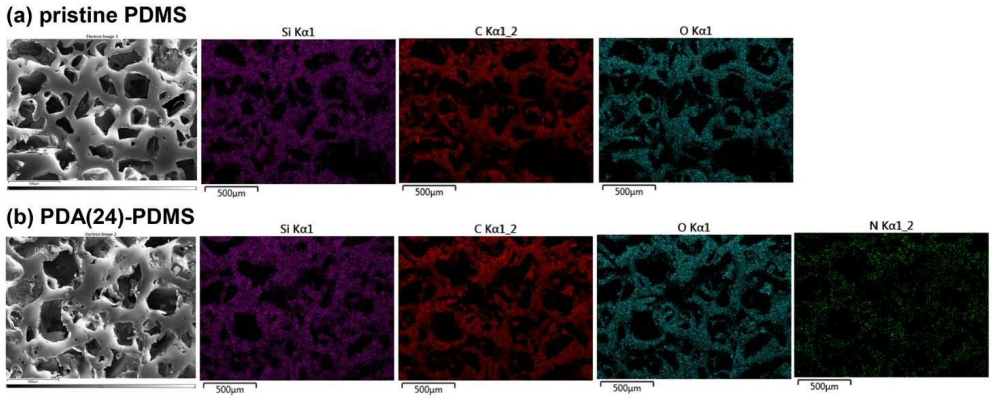
[0039] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

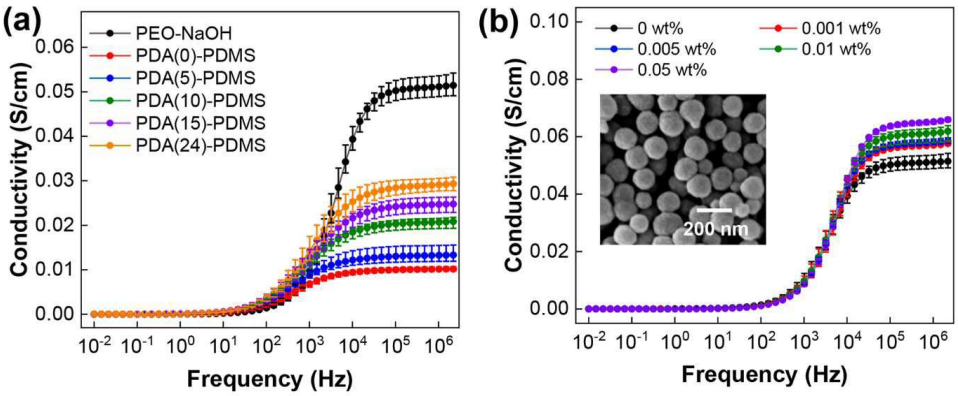
도면1



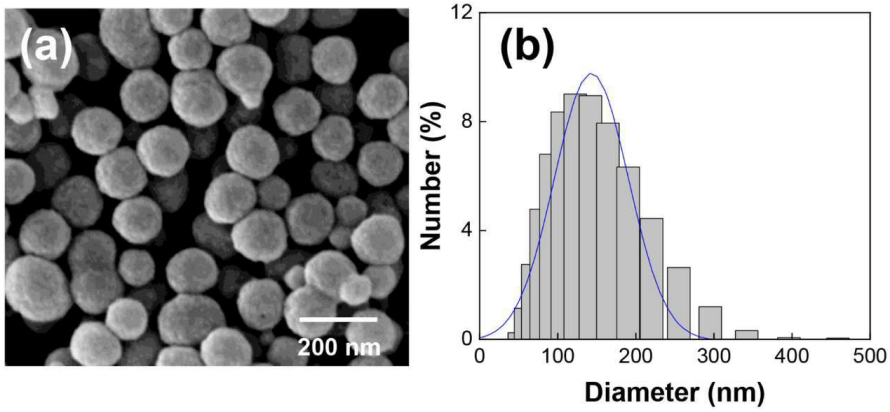
도면2



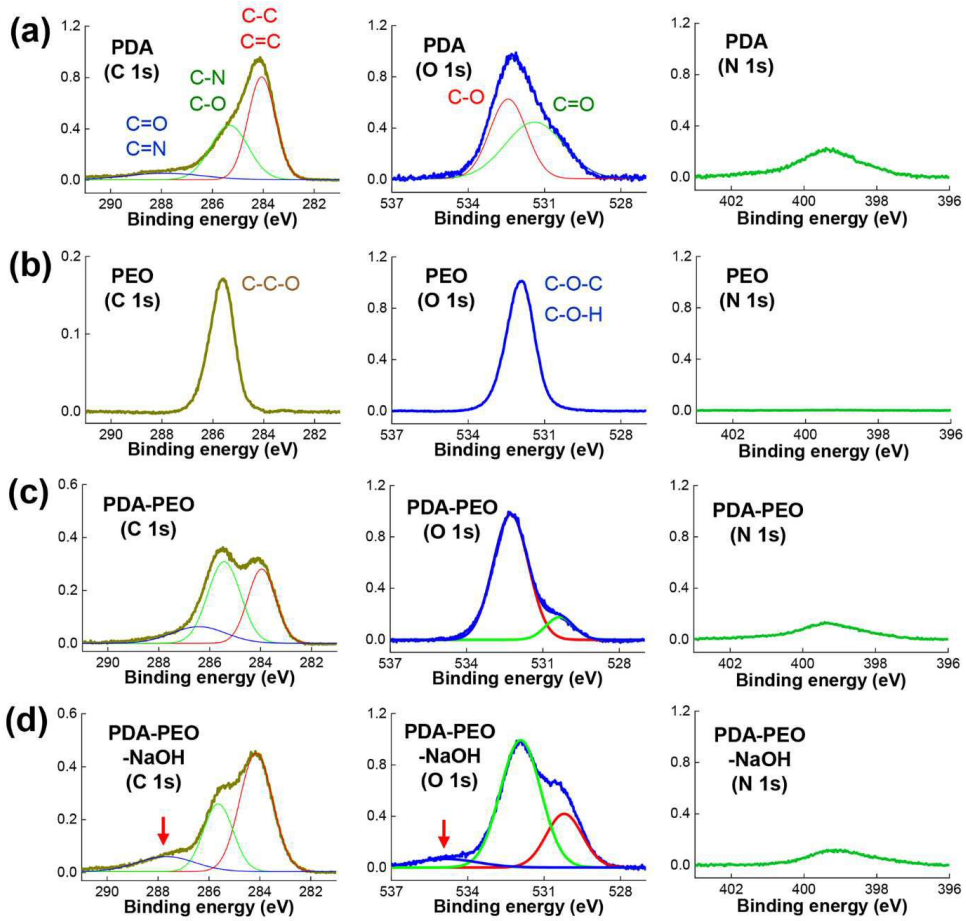
도면3



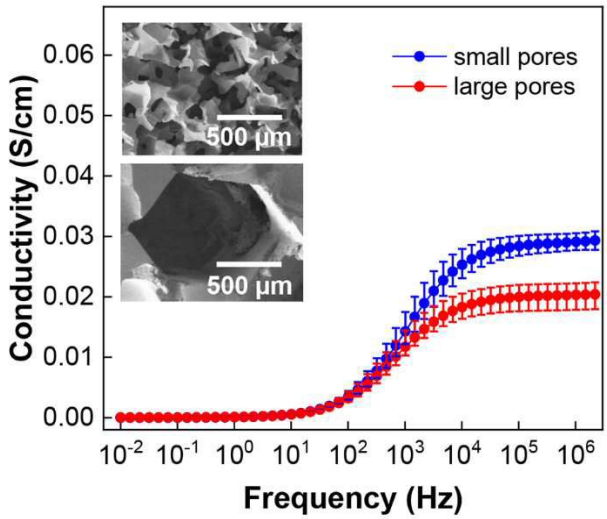
도면4


(a)
200 nm
(b)
Number (%)
Diameter (nm)

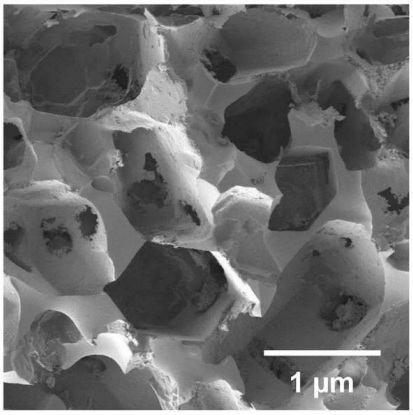
도면5


(a)
PDA (C 1s)
C-C
C=C
C-N
C-O
C=O
C=N
PDA (O 1s)
C-O
C=O
PDA (N 1s)
(b)
PEO (C 1s)
C-C-O
PEO (O 1s)
C-O-C
C-O-H
PEO (N 1s)
(c)
PDA-PEO (C 1s)
PDA-PEO (O 1s)
PDA-PEO (N 1s)
(d)
PDA-PEO -NaOH (C 1s)
PDA-PEO -NaOH (O 1s)
PDA-PEO -NaOH (N 1s)
Binding energy (eV)

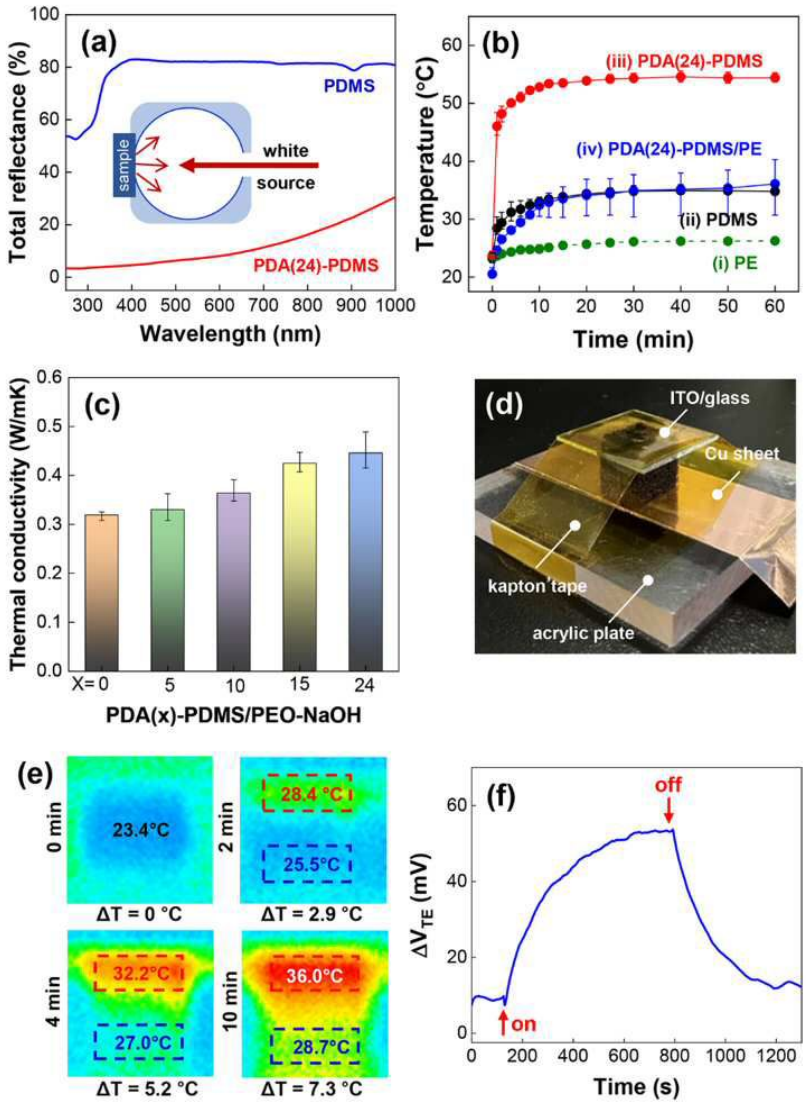
도면6


small pores
large pores
500 μm
500 μm
Conductivity (S/cm)
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
10-2 10-1 100 101 102 103 104 105 106
Frequency (Hz)

도면7


1 μm

도면8


(a)
Total reflectance (%)
Wavelength (nm)
PDMS
PDA(24)-PDMS
sample
white
source
(b)
Temperature (°C)
Time (min)
(iii) PDA(24)-PDMS
(iv) PDA(24)-PDMS/PE
(ii) PDMS
(i) PE
(c)
Thermal conductivity (W/mK)
X= 0
5
10
15
24
PDA(x)-PDMS/PEO-NaOH
(d)
ITO/glass
Cu sheet
kapton tape
acrylic plate
(e)
0 min
23.4°C
ΔT = 0 °C
2 min
28.4 °C
25.5°C
ΔT = 2.9 °C
4 min
32.2°C
27.0°C
ΔT = 5.2 °C
10 min
36.0°C
28.7°C
ΔT = 7.3 °C
(f)
ΔV_TE (mV)
off
on
Time (s)