



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0122771
(43) 공개일자 2023년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/54 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)
H01G 11/26 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2022-0019388

(22) 출원일자 2022년02월15일

심사청구일자 2022년02월15일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박형욱

서울 마포구 마포대로 195

데카 비플랩 쿠마

울산 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김종석

전체 청구항 수 : 총 16 항

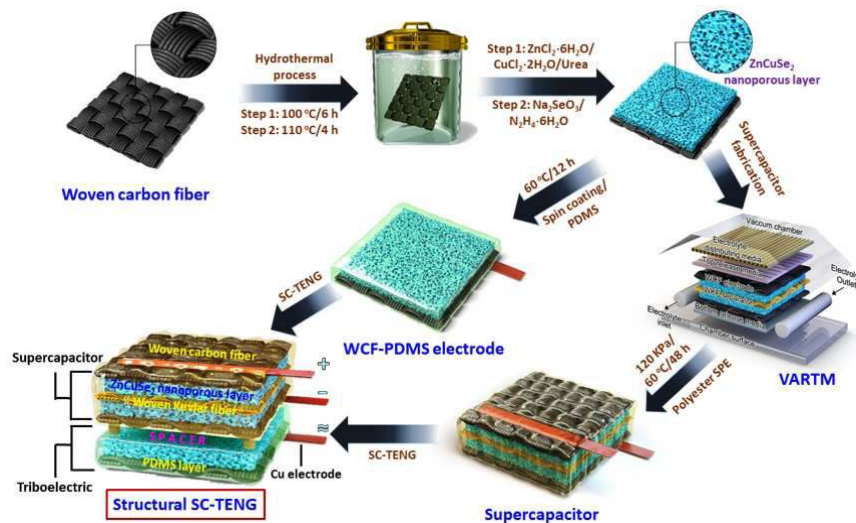
(54) 발명의 명칭 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 N-도핑된 Cu-Zn 셀렌화물 나노다공성 재료를 처리한 직조 탄소 섬유(WCF)를 기반으로 하여 전기 화학적 활성이 우수한 마찰전기 발전기-구조 슈퍼커패시터 일체형 장치 및 이의 제조방법을 제공한다.

상기 일체형 장치는 마찰전기 발전기에 의해 동시에 전기를 생성하고 그 에너지를 슈퍼커패시터에 저장할 수 있으며, 특히 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물(selenide) 나노다공성 물질의 코팅으로 비표면적이 향상되어 더 높은 에너지 생성 및 장치의 증가된 에너지 용량을 가능하게 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/54 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130629
과제번호	2018R1A2B3007806
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	모바일 생산 시스템용 사고형 스마트 자가 진단 및 공정 운용 통합 플랫폼 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129688
과제번호	2017R1A5A1015311
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

복수 개의 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF) 전극 층 및 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 포함하고 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터; 및

직조 탄소 섬유 및 상기 직조 탄소 섬유 표면에 형성된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 포함하는 마찰전기 전극;을 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 직조 탄소 섬유는,

상기 섬유 표면에 나노다공성 구조의 아연-구리-셀렌화물이 형성된 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 아연-구리-셀렌화물은,

ZnCuSe₂ 또는 질소(N) 도핑된 ZnCuSe₂ 인 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머 전해질은,

맥신(MXene)이 분산 처리된 폴리에스터계 고체 전해질인 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 장치는,

상기 슈퍼커패시터 및 마찰전기 전극 사이에 일정 거리만큼 이격되도록 구성된 스페이스(spacer)를 더 갖는 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 장치는,

상기 슈퍼커패시터의 일 전극 층이 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고, 상기 마찰전기 전극이 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용하는 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 장치는,

상기 슈퍼커패시터의 전극 및 마찰전기 전극에 구리(Cu) 전극이 부착된 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 장치는,

83 내지 90%의 에너지 변환 효율을 가지는 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 장치는,

75 내지 80%의 쿨롱 효율을 가지는 것을 특징으로 하는, 일체형 장치.

청구항 10

직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF)에 나노다공성 구조의 아연-구리-셀렌화물을 성장시켜 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계;

상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 사이에 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계;

상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 중 하나의 표면에 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및

상기 제조된 슈퍼커패시터 및 상기 마찰전기 전극을 조립하는 단계;를 포함하는, 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치의 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는,

염화아연 6수화물($\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 염화구리 2수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이 용해된 탈이온수에 우레아(NH_2CONH_2)를 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 전구체 용액에 직조 탄소 섬유를 침지시켜 제1 열수 합성하여 아연-구리 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계; 및

상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 셀렌화 나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 첨가된 에탄올 용액에 넣어 제2 열수 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는,

상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 열수 합성한 후, 500 내지 700℃의 온도의 질소(N₂) 가스가 유동되는 머플로에 투입하여 질소 도핑된 아연-구리-셀렌화물이 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 제1 열수 합성은 90 내지 110℃에서 5 내지 10시간 동안 수행되고,

상기 제2 열수 합성은 100 내지 120℃에서 3 내지 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 폴리머 전해질은,

맥신(MXene)을 초음파 처리하여 폴리에스터 수지에 분산시켜 제조된 폴리에스터계 고체 전해질인 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 마찰전기 전극을 제조하는 단계는,

상기 직조 탄소 섬유 전극 일면을 폴리디메틸실록산으로 스핀코팅하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 16

제 1 항에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 또는 제 10 항의 제조방법에 따라 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치를 포함하는, 에너지 수확(harvesting) 및 저장 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 N-도핑된 Cu-Zn 셀렌화물 나노다공성 재료를 처리한 직조 탄소 섬유(WCF)를 기반으로 하여 전기 화학적 활성이 우수한 마찰전기 발전기-구조 슈퍼커패시터 일체형 장치 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF) 직물은 금속보다 물체에 더 나은 내구성 및 강성을 제공한다. WCF의 경량, 고강도, 모듈러스, 강성, 높은 수분 함량, 및 우수한 내식성으로 많은 금속 제품보다 더 우수하다. WCF-강화된 복합체는 자동차, 항공 우주, 무인항공기 및 휴대용 전자제품에서 발견되며, 구조적 본체 부품으로 사용되었다. 게다가, WCF의 높은 열 및 전기 전도도는 다양한 유형의 센서 및 가열/냉각 장치로 적용 범위를 확장한다. 최근, 에너지 저장 장치 기능 및 기계적 견고성의 두 주요 기능을 가진 구조적 슈퍼커패시터(structural

supercapacitor)의 개발을 위해 WCF를 사용한 연구를 진행했으나, 여전히 에너지 저장 용량이 제한적이고 정전 용량의 개선이 필요하다.

[0003] 전이금속 기반의 나노구조는 더 높은 전자 이동성을 제공할 수 있는 다양한 금속 원자의 가용성으로 인해 특히 중요하다. 전자 전이는 추가적인 산화 상태를 제공하는 두번째 전이금속의 도입으로 더 강화되어 정전 용량을 개선할 수 있다. 산화물 및 황화물이 전자 이동성을 제공할 수 있지만, 낮은 에너지 갭을 가져 전자 전이를 보다 촉진시킬 수 있는 새로운 물질들을 필요로 하고 있다.

[0004] 현대의 에너지 수확(energy-harvesting) 장치는 일반적으로 열전기(thermoelectricity), 초전기(pyroelectricity) 또는 압전기(piezoelectricity)를 이용하여 작동하나, 최근 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerators, TENGs)가 단순성, 제조 용이성 및 비용 효율성으로 주목받고 있다.

[0005] 직조 탄소 섬유는 TENG와 함께 에너지 저장 장치에 추가로 사용될 수 있다. 배터리, 슈도커패시터(pseudocapacitors), 및 울트라커패시터(ultracapacitors)와 같은 에너지 저장 장치는 매우 일반적인 TENG 어플리케이션이나, 배터리는 전력 밀도가 제한되어 있는 반면, 슈도커패시터 및 울트라커패시터는 낮은 주기 안정성과 낮은 전도도를 가지며, 이들의 원료는 상당히 고가인 문제가 있다.

[0006] 이에, 전기적 특성을 향상시키고 보다 효과적인 에너지 수확 및 저장을 위한 장치가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1538082호 (2015년07월22일 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 에너지 수확 및 저장을 위한 우수한 다기능성 장치 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 복수 개의 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF) 전극 층 및 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 포함하고 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터; 및 직조 탄소 섬유 및 상기 직조 탄소 섬유 표면에 형성된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 포함하는 마찰전기 전극;을 포함하는 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치를 제공한다.

[0010] 상기 직조 탄소 섬유는 상기 섬유 표면에 나노다공성 구조의 아연-구리-셀렌화물이 형성될 수 있고, 상기 아연-구리-셀렌화물은 $ZnCuSe_2$ 또는 질소(N) 도핑된 $ZnCuSe_2$ 일 수 있다.

[0011] 상기 폴리머 전해질은 맥신(MXene)이 분산 처리된 폴리에스터계 고체 전해질일 수 있다.

[0012] 상기 장치는 상기 슈퍼커패시터 및 마찰전기 전극 사이에 일정 거리만큼 이격되도록 구성된 스페이스(spacer)를 더 가질 수 있다.

[0013] 상기 장치는 상기 슈퍼커패시터의 일 전극 층이 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고, 상기 마찰전기 전극이 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용할 수 있다.

[0014] 상기 장치는 상기 슈퍼커패시터의 전극 및 마찰전기 전극에 구리(Cu) 전극이 부착될 수 있다.

[0015] 상기 장치는 83 내지 90%의 에너지 변환 효율을 가지고, 75 내지 80%의 쿨롱 효율을 가질 수 있다.

[0016] 본 발명은 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF)에 나노다공성 구조의 아연-구리-셀렌화물을 성장시켜 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계; 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 사이에 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계; 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 중 하나의 표면에 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 슈퍼커패시터 및 상기 마찰전기 전극을 조립하는 단

계;를 포함하는 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치의 제조방법을 제공한다.

- [0017] 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는, 염화아연 6수화물($\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 염화구리 2수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이 용해된 탈이온수에 우레아(NH_2CONH_2)를 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액에 직조 탄소 섬유를 침지시켜 제1 열수 합성하여 아연-구리 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계; 및 상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 셀렌화 나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이 첨가된 에탄올 용액에 넣어 제2 열수 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는, 상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 열수 합성한 후, 500 내지 700℃의 온도의 질소(N_2) 가스가 유동되는 머플로에 투입하여 질소 도핑된 아연-구리-셀렌화물이 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 제1 열수 합성은 90 내지 110℃에서 5 내지 10시간 동안 수행되고, 상기 제2 열수 합성은 100 내지 120℃에서 3 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0020] 상기 폴리머 전해질은 맥신(MXene)을 초음파 처리하여 폴리에스터 수지에 분산시켜 제조된 폴리에스터계 고체 전해질일 수 있다.
- [0021] 상기 마찰전기 전극을 제조하는 단계는 상기 직조 탄소 섬유 전극 일면을 폴리디메틸실록산으로 스펀코팅하여 수행될 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 또는 상기의 제조방법에 따라 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치를 포함하는 에너지 수확(harvesting) 및 저장 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치는 마찰전기 발전기에 의해 동시에 전기를 생성하고 그 에너지를 슈퍼커패시터에 저장할 수 있으며, 특히 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물(selenide) 나노다공성 물질의 코팅으로 비표면적이 향상되어 더 높은 에너지 생성 및 장치의 증가된 에너지 용량을 가능하게 한다.
- [0024] 상기 장치는 사용 편의성, 비용 효율성 및 친환경성의 진공-보조 수지 전사 성형(vacuum-assisted resin transfer molding, VARTM)에 의해 제작될 수 있고 장치 전체에 걸쳐 전해질의 균일한 분포를 제공하여 일관된 성능을 보장한다.
- [0025] 또한, 상기 장치는 높은 기계적 강도를 가지고 엄청난 외부 충격에서도 견딜 수 있으며, 에너지 효율 및 전환율이 우수하여 자가-충전 자동차, 항공 우주, 센서 및 전자 분야 등 다양한 다기능성 장치로의 활용에서 굉장한 잠재력을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 ZnCuSe_2 의 나노다공성 물질의 합성 과정 및 진공-보조 수지 전사 성형(vacuum-assisted resin transfer molding, VARTM)과 스펀 코팅법에 의한 다기능성 장치 개발 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 도 1에 따라 제조된 N-도핑된 $\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF}(\text{N}@\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF})$ 의 화학적 및 형태학적 분석 결과로, (a)는 $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF}$ 및 MXene의 X-선 회절분석(XRD) 결과 그래프이고, (b) 내지 (e)는 $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF}$ 의 Zn(2p), Cu(2p), Ti(2p) 및 Se(3d)의 X-선 광전자 분광 분석(XPS) 결과 그래프이며, (f) 내지 (h)는 $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2$ 나노다공성 물질의 주사전자현미경(SEM) 이미지, (i)는 에너지 분산 X-선 분광 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 N-도핑된 ZnCuSe_2 및 MXene의 N (1s), C (1s), O (1s), 및 F (1s)의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4는 WCF 및 N-도핑된 $\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF}$ 의 N_2 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다.
- 도 5는 도 1에 따라 제조된 $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2\text{-WCF}$ 의 전기화학적 특성을 분석한 결과로, (a)는 $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2$ 및 MXene 로딩된 WCF 기반의 슈퍼커패시터의 순환 전압전류(CV) 곡선(스캔 속도 : 10 mV s^{-1})을 나타낸 것이고, (b)는 다른

스캔 속도 ($0.5, 1, 5, 20, 30, 70, 100 \text{ mV s}^{-1}$)에서의 전압전류 곡선, (c)는 1 A g^{-1} 에서의 CD 분석 결과, (d)는 다른 방전 전류 ($0.2, 0.7, 1.5, 3.0, 5.0, 7.0 \text{ A g}^{-1}$)에서의 CD 분석 결과, (e)는 장치의 정전 용량 유지 및 쿨롱 효율, 및 (f)는 N@ZnCuSe_2 및 MXene가 로딩된 WCF 기반 슈퍼커패시터의 Nyquist 플롯을 나타낸 것이다.

도 6은 이온성 액체(EMIMBF_4) 및 리튬염(LiTf)을 첨가한 폴리에스터-기반 고분자 고체 전해질(SPE) 내부 미세 다공성 구조의 SEM 현미경 이미지이다.

도 7은 환원 피크 전류 대 스캔 속도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 8은 ZnCuSe_2 -WCF-MXene 기반 슈퍼커패시터 장치의 정전용량 유지 대비 사이클 수의 사이클 안정성(4000 사이클)을 나타낸 것이다.

도 9는 다양한 온도에서의 N@ZnCuSe_2 -WCF 기반 슈퍼커패시터의 순환 전압전류(CV) 및 충방전 분석을 나타낸 것이다.

도 10은 도 1에 따라 제조된 N@ZnCuSe_2 -WCF의 기계적 특성을 분석한 결과로, (a)는 N@ZnCuSe_2 기반 WCF 장치의 인장 응력-변형률 분석을, (b)는 상기 장치의 충격 에너지 흡수 분석을 나타낸 것이고, (c)는 In-situ 다기능성 분석 (강도 vs. 정전용량)을, (d)는 일반적인 적용으로 TENG-슈퍼커패시터가 구현된 자동차 모델을, (e)는 다기능성 TENG-슈퍼커패시터 장치의 전자회로도, 및 (f)는 $1 \mu\text{F}$ 부하 정전용량의 TENG 장치에 의해 발생된 전위를 나타낸 것이다.

도 11은 N@ZnCuSe_2 -WCF 기반 TENG-슈퍼커패시터 장치의 마찰전기 에너지 생성 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 12는 마찰전기의 전기화학적 특성에 관한 것으로, (a)는 N@ZnCuSe_2 기반 WCF 장치의 개방 회로(OC)의 전압, (b)는 전류를 나타내고, (c)는 다른 주파수 ($1, 2, 3, 4, 5$ and 6 Hz)에서의 장치의 OC 전압을, (d)는 폐쇄 회로(CC)의 전압 및 전류를, (e)는 다른 부하 저항에서 장치의 전력 밀도 및 (f)는 장치의 효율 측정 및 출력 성능 (60 led 켜짐)을 나타낸 것이다.

도 13은 장치의 일관성 및 신뢰성을 확인한 것으로, (a) 및 (b)는 연속 1000 사이클 동안 OC 전압 및 전류 생성을 나타낸 것이고, (c)는 TENG에 의해 생성된 AC 전류를 정류기에 의해 DC 전류로 변환됨을 보여준다.

도 14는 다양한 온도에서 TENG 장치에 의해 생성된 출력 OC 전압 및 전류를 나타낸 것으로, (a)는 $40, 50, 60, 70^\circ\text{C}$ 의 고온에서의 전압, (b)는 $10, 5, 0, -5^\circ\text{C}$ 의 저온에서의 전압, (c)는 상기 고온에서의 전류, 및 (d)는 상기 저온에서의 전류를 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명자는 N-도핑된 Cu-Zn 셀렌화물 나노다공성 재료를 통합한 직조 탄소 섬유(WCF)-기반 마찰전기 발전기-통합 구조 슈퍼커패시터 장치를 제작하였고, 이의 고강도, 높은 발전량, 에너지 저장 용량, 내구성 및 간단한 제작 방법을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0029] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0030] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0031] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0032] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0033] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시 예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0035] 본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치를 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치는 복수 개의 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF) 전극 층 및 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 포함하고 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터; 및 직조 탄소 섬유 및 상기 직조 탄소 섬유 표면에 형성된 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 포함하는 마찰전기 전극;을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 직조 탄소 섬유는 상기 섬유 표면에 나노다공성 구조의 아연-구리-셀렌화물이 형성될 수 있다.
- [0039] 바람직하게는, 상기 나노다공성 구조의 평균 직경은 5 내지 30 nm 일 수 있다.
- [0040] 상기 아연-구리-셀렌화물에서 아연 및 구리는 1 : 3 내지 3 : 1의 몰 비로 이루어질 수 있다. 만일, 상기 구리가 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 전기적 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 기계적 물성이 저하될 수 있고, 전력 밀도가 감소할 수 있다. 반면, 상기 아연이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 기계적 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 전기적 활성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 구리 및 아연의 몰비가 상기 범위를 벗어날 경우, 슈퍼커패시터의 전력밀도가 감소할 수 있다.
- [0041] 바람직하게는, 상기 아연-구리-셀렌화물은 $ZnCuSe_2$ 또는 질소(N) 도핑된 $ZnCuSe_2$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 셀렌화물은 밴드 갭이 낮아 산화물이나 황화물과 비교하여 전자 전이가 촉진될 수 있으며, 상기 직조 탄소 섬유 표면에 형성된 아연-구리-셀렌화물에 의해 비표면적이 증가하여 전기 화학적 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 상기 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막은 두께가 0.3 mm 이하이고, 단위 면적당 중량이 200 g/m^2 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 분리막은 전극 사이에 위치하여 전기적 단락을 방지하고 이온의 이동 통로 역할을 할 수 있다. 상기 분리막의 두께 및 단위면적당 중량은 상기 슈퍼커패시터의 기계적 강도 및 이온의 이동성을 동시에 확보하기 위한 중요한 요소일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 폴리머 전해질은 폴리에스터계 고체 전해질을 포함할 수 있고, 바람직하게는 맥신(MXene)이 분산 처리된 폴리에스터계 고체 전해질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본 명세서에서, "맥신(MXene)"은 2차원 무기 화합물의 일 종류로, 전이금속탄화물, 질화물 또는 탄질화물의 몇 원자 두께 층으로 구성된다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 맥신(MXene)은 $Ti_3C_2T_x$ ($T_x = O^-$ 또는 F^-) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 슈퍼커패시터에는 맥신(MXene)이 분산 처리된 폴리에스터 수지가 분포될 수 있고, 맥신(MXene)이 제공하는 더 높은 속도, 안정성 및 산화 환원 가능성으로 인해 특정 정전용량을 향상시킨다.
- [0051] 상기 폴리머 전해질은 이온성 액체 및 리튬염을 더 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 이온성 액체는 상기 폴리머 전해질 내 미세 기공을 형성하여 이온 전도성을 향상시키고, 폴리머 전해질의 이온 저항 및 계면 저항을 감소시킨다. 또한, 상기 이온성 액체는 높은 열 안정성, 낮은 증기압 및 우수한 가수분해 안정성으로 안정적인 전기 화학적 성능을 촉진한다.
- [0053] 바람직하게는, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-

methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIMBF₄) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0054] 상기 리튬염은 상기 폴리머 전해질 내 미세 기공을 형성하여 이온 전도성을 향상시키고, 폴리머 전해질의 이온 저항 및 계면 저항을 감소시킨다.
- [0055] 바람직하게는, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(lithium trifluoromethanesulfonate, LiTf), 리튬 헥사플루오로소프레이트(LiPF₆), 리튬 퍼클로레이트 (LiClO₄), 리튬 비스(옥살로토)보레이트(LiBOB), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄) 또는 리튬 디플루오로(옥살라 토)보레이트(LiODFB)에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 이온성 액체 및 상기 리튬염은 상기 폴리머 전해질 내에 마이크로 및 메조 크기의 기공을 형성하고, 형성된 기공은 이온 수송을 용이하게 하여 이온 전도성을 개선시키는 마이크로 채널을 제공한다.
- [0057] 상기 폴리머 전해질은 상기 슈퍼커패시터의 내부 또는 표면에 모두 존재할 수 있다.
- [0059] 본 발명에 있어서, 상기 슈퍼커패시터는 표면에 폴리머 전해질이 분산되어 있고, 상기 전극들과 절연체 분리막 사이에 폴리머 전해질이 위치한다. 그리고 상기 슈퍼커패시터의 표면은 상기 마찰전기 발전기의 전극으로 작용할 수 있다.
- [0060] 상기 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치는 상기 슈퍼커패시터 및 마찰전기 전극 사이에 일정 거리만큼 이격되도록 구성된 스페이서(spacer)를 더 가질 수 있다.
- [0062] 상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극은 서로 다른 극성을 가진다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 일체형 장치는 상기 슈퍼커패시터의 일 전극 층이 마찰전기 발전기의 양(+)으로 대전된 전극으로 작용하고, 상기 마찰전기 전극이 마찰전기 발전기의 음(-)으로 대전된 전극으로 작용할 수 있다.
- [0064] 즉, 상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극이 접촉하면, 상기 슈퍼커패시터의 표면은 양으로 대전되고 상기 마찰전기 전극은 음으로 대전되어 유전 평형에 도달하고, 이후, 상기 슈퍼커패시터의 표면과 상기 마찰전기 전극의 표면이 분리되면, 전자가 평형을 유지하기 위해 움직여 전기 유도가 발생하게 된다. 이어서, 상기 두 표면이 다시 접촉하게 되면 전자가 반대 방향으로 흐르면서 전기 유도가 발생한다.
- [0065] 상기 2 개의 유전체(상기 폴리머 전해질이 분산된 슈퍼커패시터의 표면과 상기 PDMS 코팅층이 표면에 형성된 마찰전기 전극)가 서로 접촉할 때 마찰전기 교류 전압(AC)이 생성되고, 정류기를 통해 직류 전압(DC)로 변환되어 슈퍼커패시터에 저장되는 것이다.
- [0067] 상기 일체형 장치는 상기 슈퍼커패시터의 전극 및 마찰전기 전극에 구리(Cu) 전극이 부착될 수 있다.
- [0068] 상기 구리 전극은 에폭시 접착제로 부착되어 전기적으로 연결될 수 있다. 상기 구리 전극은, 작동 전극으로 작용할 수 있다.
- [0070] 상기 일체형 장치는 마찰전기 발전기를 통해 에너지를 생성하고, 생성된 에너지를 동일 장치 내 슈퍼커패시터에 저장함으로써 에너지 생성 및 저장 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 일체형 장치는 83 내지 90%의 에너지 변환 효율을 가질 수 있고, 75 내지 80%의 쿨롱 효율을 가질 수 있다.
- [0073] 본 발명은 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치의 제조방법을 제공한다.
- [0074] 본 발명에 따른 제조방법은 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF)에 나노다공성의 아연-구리-셀렌화물을 성

장시켜 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계; 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 사이에 직조 케블라 섬유(woven kevlar fiber, WKF) 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계; 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 중 하나의 표면에 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 코팅층을 형성시켜 마찰전기 전극을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 슈퍼커패시터 및 상기 마찰전기 전극을 조립하는 단계;를 포함할 수 있다,

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는, 직조 탄소 섬유 표면에 나노다공성의 아연-구리-셀레늄화물을 성장시킴으로 수행될 수 있다.

[0077] 보다 상세하게는, 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는 염화아연 6수화물($ZnCl_2 \cdot 6H_2O$) 및 염화구리 2수화물($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)이 용해된 탈이온수에 우레아(NH_2CONH_2)를 첨가하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액에 직조 탄소 섬유를 침지시켜 제1 열수 합성하여 아연-구리 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계; 및 상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 셀레늄 나트륨(Na_2SeO_3) 및 히드라진 수화물 용액($N_2H_4 \cdot 6H_2O$)이 첨가된 에탄올 용액에 넣어 제2 열수 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 제1 열수 합성은 90 내지 110℃, 바람직하게는 100℃에서, 5 내지 10시간 바람직하게는 6 내지 7시간 동안 수행되고, 상기 제2 열수 합성은 100 내지 120℃, 바람직하게는 110℃에서, 3 내지 5시간, 바람직하게는 4시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극을 제조하는 단계는 상기 중간 복합체가 형성된 직조 탄소 섬유를 열수 합성한 후, 500 내지 700℃의 온도의 질소(N_2) 가스가 유동되는 머플로에 투입하여 질소 도핑된 아연-구리-셀레늄화물이 형성된 직조 탄소 섬유를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명에 있어서, 슈퍼커패시터를 제조하는 단계는 상기 복수 개의 직조 탄소 섬유 전극 사이에 직조 케블라 섬유(WKF) 분리막을 위치시키고, 폴리머 전해질을 주입함으로써 수행될 수 있다.

[0082] 상기 폴리머 전해질은 맥신(MXene)을 초음파 처리하여 폴리에스터 수지에 분산시켜 제조된 폴리에스터계 고체 전해질일 수 있다.

[0083] 또한, 상기 폴리에스터 수지에 이온성 액체 및 리튬염을 더 혼합한 것일 수 있다.

[0085] 본 발명에 있어서, 상기 마찰전기 전극을 제조하는 단계는 상기 직조 탄소 섬유 전극 일면을 폴리디메틸실록산으로 스핀코팅하여 수행될 수 있다.

[0087] 또한, 본 발명은 상기의 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치 또는 상기의 제조방법에 따라 제조된 마찰전기 발전기-슈퍼커패시터 일체형 장치를 포함하는 에너지 수확(harvesting) 및 저장 시스템을 제공한다.

[0089] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0091] <준비예 1> 제작 재료

[0092] 98% 순도의 T-300 등급 3K 평직(plain) 직조 탄소 섬유(woven carbon fiber, WCF) (밀도: 1.76 g cm^{-3})를 Amoco Corporation (Chicago, IL, USA) 에서 구매하였다. 1/1 평직-직조케블라섬유(woven kevlar fiber, WKF, K49; 두께: 0.28 mm; 중량: 200 g m^{-2})는 JMC Corporation Ltd. (Korea) 로부터 받았다. 나노다공성 $ZnCuSe_2$ 의 합성을 위한 모든 화학물질, 즉 염화아연 6수화물(zinc chloride hexahydrate, $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$), 염화구리 2수화물

(copper chloride dihydrate, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 우레아(urea, NH_2CONH_2), 셀렌화 나트륨(sodium selenide, Na_2SeO_3), 및 히드라진 수화물 용액(hydrazine hydrate solution, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)은 Sigma-Aldrich (Korea) 에서 공급받았다. 전해질 합성에 사용되는 불포화 폴리에스터 수지(LSP-8020B) 및 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드(methyl ethyl ketone peroxide, MEKP) 경화제는 CCP Composites and Arkema (Korea) 에 의해 현지 공급되었다. 맥신(MXene)의 합성을 위한 Ti_3AlC_2 는 Forsman Scientific Co., Ltd. (Beijing) 로부터 구입하였고, LiF 및 HCl은 Aldrich 로부터 구입하였다. 이온성 액체 EMIMBF₄ 및 전해질용 LiTf 염은 Sigma-Aldrich 에서 구입하였다. 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane) 및 이의 경화제는 Dow Corning (Korea) 으로부터 받았다. 합성에 사용된 모든 시약 및 화학물질은 분석 등급이다.

[0094] <실시예 1> $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2$ 나노구조의 합성

[0095] WCF에서 나노 다공성 ZnCuSe_2 의 열수 합성(hydrothermal synthesis)은 두 단계로 수행되었다 (도 1).

[0096] 먼저, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액을 탈이온수 (DIW; 1 mmol)에서 제조한 다음, NH_2CONH_2 (5 mmol)를 첨가하였다. 전구체 용액 및 WCF를 30분 동안 계속 교반한 다음, 처리된 WCF를 오토클레이브에 옮겨 100℃에서 6시간 동안 가열하였다. 샘플을 오토클레이브에서 제거하고 처리된 WCF를 DIW로 세척 후 건조시켰다. 이 단계는 Zn-Cu 중간 복합체 $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 를 형성하였고, 이는 두번째 단계에서 Zn-Cu 셀렌화물로 변환되었다.

[0097] 중간체-WCF 샘플을 Na_2SeO_3 및 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 에탄올 용액에 넣은 다음, 오토클레이브로 옮겼다. 110℃에서 4시간의 열수 처리 후, 샘플을 제거하고, 세척 및 건조하여 ZnCuSe_2 나노다공성 물질이 고정된 WCF를 얻었다. N-도핑을 위해, 처리된 WCF 샘플을 순수한 N_2 가스가 연속적으로 흐르는, 600℃ 머플로(muffle furnace)에 넣었다. 2시간 후, 샘플은 제거되고 N-도핑된 ZnCuSe_2 -WCF($\text{N}@\text{ZnCuSe}_2$ -WCF)를 후속 장치 제조를 위해 수집하였다.

[0099] <실시예 2> MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 합성 및 폴리에스터 기반 전해질의 개발

[0100] $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 는 다른 곳에서 보고된 최소 집중 레이어 박리(minimally intensive layer delamination, MILD) 방법으로 제조되었다 (*Chemistry of Materials* 29 (2017) 7633-7644. M. Alhabeb et al.).

[0101] 에칭 용액은 격렬한 교반 하에서 LiF (1.5 g)를 HCl (20 ml, 9 M)에 첨가하여 제조하였다. 제조된 에칭 용액에 Ti_3AlC_2 (1 g) 분말을 30분에 걸쳐 서서히 첨가한 후, 35℃에서 24시간 동안 교반하였다. 생성된 분말은 다중 원심분리 사이클 (각 3500 rpm 에서 5분)로 에칭 용액에서 분리되었다. 각 사이클 후, 상등액 산 용액을 따라내고 침전물을 새 DIW로 세척하였다. 여러번의 세척 후에 얻은 질은 녹색의 상등액 용액은 박리된 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 안정적인 분산액이다 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 용액의 pH는 5보다 큼). 이 상등액 용액을 Ar 가스로 퍼지하고 더 사용할 때까지 냉각시켰다. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 용액을 동결건조 (FDCF-12012, Operon)하여 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 분말을 생성하였다.

[0102] 폴리에스터 기반의 고분자 고체 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)의 개발을 위해, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 분말을 2시간의 초음파 처리 동안 불포화된 폴리에스터 수지에 분산시켰다 (0.2%). 별도로, LiTf 염을 기계적 교반에 의해 EMIMBF₄ 이온성 액체에 용해시켰다 (5%). 이온성 액체-LiTf 염 용액(25%)을 MXene-폴리에스터 수지와 혼합하여 기계적으로 1시간 동안 교반하였다. 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 경화제를 혼합된 전해질 용액에 첨가하고 기포가 형성되지 않도록 천천히 손으로 혼합하였다. 5분 후, 전해질을 VARTM 챔버에 주입하였다.

[0104] <실시예 3> 슈퍼커패시터 제작 및 마찰전기 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG)와의 통합

[0105] 슈퍼커패시터는 VARTM을 사용하여 제작되었다. 이 과정에서, 샘플은 진공 백에 넣고, SPE를 진공 상태에서 샘플을 통해 균일하게 주입하였다. $\text{N}@\text{ZnCuSe}_2$ -WCF (70 mm²)의 두 시트 및 WKF 분리막이 처음에 진공 백 내부에 배치되었다 (도 1). 백 내부에서 약 120 KPa의 안정적인 압력을 달성하기 위하여 진공 펌프가 사용되었다. 약 1시간

동안 압력 평형에 도달하기까지 기다린 후, 전해질을 주입구(inlet)를 통해 챔버로 주입하였다. 전해질 주입이 완료되면, 샘플을 60℃에서 48시간 동안 진공 하에 경화시킨 뒤 챔버에서 제거하였다.

[0106] TENG 용 WCF-기반 전극은 PDMS 고분자로 $N@ZnCuSe_2$ -WCF 시트를 스핀 코팅하여 제작되었다. 그런 다음 샘플은 60℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 슈퍼커패시터 및 두 PDMS-코팅된 층은 PDMS 층이 양극으로, 슈퍼커패시터의 폴리에스터 기반 표면이 음극으로 작용하도록 조립되었다; 스페이서는 두 층 사이에 배치되었다. 이 장치는 층이 접촉하고 분리될 때 마다 AC를 생성하였다.

[0108] <실험예 1> 화학적 및 형태학적 분석

[0109] 1. 실험방법

[0110] 결정학적 분석은 Cu K α 방사선 (20 mA, 40 kV)을 사용하는 광각 X-선 회절 분석 (XRD, Bruker, USA)으로 수행되었다. $N@ZnCuSe_2$ -WCF 전극의 원소 분석을 위해 X-선 광전자 분광법 (XPS, K-alpha; ThermoFisher, UK)을 사용하였다. 전극 표면의 형태는 주사전자현미경 (SEM, Nanonova 230; FEI, USA)으로 평가하였고, 원소 조성의 퍼센트는 에너지 분산 X선 분광법(EDX)으로 평가하였다. 처리된 전극의 비표면적(specific surface area)은 브루нау어, 에멧 및 텔러(Brunauer, Emmett, and Teller, BET) 방법에 따라, 77 K, N_2 분위기 하에서 ASAP2020 물리흡착 분석기 (Micromeritics, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0112] 2. 실험결과

[0113] MXene ($Ti_3C_2T_x$, where $T_x = O^-$ or F^-), 다공성의 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물이 코팅된 WCF, 및 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물/MXene이 코팅된 WCF의 X선 회절(XRD) 분석 결과, 도 2(a)에 나타난 바와 같이, MXene의 특징적인 피크는 5.6° (002), 17.2° (006), 28.5° (008), 및 60.6° (110)에서 나타났다. 25.7° (002)의 넓은 피크는 WCF- $N@Zn-Cu$ 셀렌화물의 결정면에 해당한다. 31.2° (006), 41.1° (106), 49.4° (102), 54.1° (108), 및 67.5° (208)의 다른 피크는 CuSe 결정 구조에 해당하고, 45.1° (200), 56.9° (400), 및 73.9° (331)의 피크는 ZnSe 나노구조에 해당한다. 25.7° (111)의 피크는 ZnSe 및 WCF의 중첩 피크에 해당한다. N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물/MXene-코팅된 WCF 샘플은 MXene, WCF, 및 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물에 대한 모든 특성 피크가 표시되었다.

[0115] 나노다공성 N-도핑된 Zn-Cu 셀렌화물의 원소 조성 및 화학적 상태를 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 분석한 결과, 도 2(b) 내지 2(e)에 나타난 바와 같이, Zn (2p), Cu (2p), Ti (2p) 및 Se (3d)의 특징적인 피크가 확인되었다. N (1s), C (1s), F (1s), 및 O (1s)의 산화 상태 및 결합 상태는 도 3에 나타나 있다.

[0116] 아연(Zinc, 2p) 스핀-궤도(spin-orbit) 이중선(doublet) 피크는 1045.2 ($2p_{1/2}$) 및 1022.2 eV ($2p_{3/2}$)에서 관찰되었다. 마찬가지로, Cu^{2+} 에 대한 특징적인 스핀-궤도 이중선 피크는 952.4 ($2p_{1/2}$) 및 932.4 eV ($2p_{3/2}$)에서 관찰되었다. Se (3d)에 대한 스핀-궤도 이중선 피크는 58.3 ($3d_{3/2}$) 및 54.7 eV ($3d_{5/2}$)에서 관찰되었다. 흑연 N에 대한 특징적인 피롤릭(pyrrolic)/피리도닉(pyridonic) 이중선 및 피리디닉(pyridinic) N 피크는 400.4 및 398.3 eV에서 각각 관찰되었다.

[0117] MXene에서 Ti^{2+} 의 특징적인 피크는 461.1 ($2p_{1/2}$) 및 454.8 eV ($2p_{3/2}$)에서 코어 Ti-C 결합의 이중선 ($2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$)으로 나타났다. MXene의 산화는 표면 Ti-O 결합 (TiO_2)을 형성하고 464.2 및 458.1 eV 에서 두 개의 Ti-O 흔들림 피크를 일으킨다. MXene은 C-O (285.6 eV), C-C/C-H (284.5 eV), 및 C-Ti (282.3 eV)에 해당하는 세 개의 C (1s) 피크를 표시하였다. 산소 1s 피크는 각각 533.4 및 531.9 eV 에서 OH^- 및 O 종에 대해 관찰된 반면, C-F (1s) 피크는 686.1 eV 에서 관찰되었다

[0119] WCF상의 $N@ZnCuSe_2$ 나노구조의 형태를 SEM으로 관찰한 결과, 도 2(f) 내지 2(h)에 나타난 바와 같이, 탄소 섬유

나노구조가 잘 코팅됨을 확인할 수 있다. 나노구조의 평균 크기는 약 5-30 nm 였다.

[0121] 도 2(i)를 참조하면, X-선 광전자 분광법 및 EDX 분석은 Zn 및 Cu의 산화 상태를 각각 Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 로 지정하였으며, $N@ZnCuSe_2$ 나노구조의 Zn, Cu, 및 Se의 전체 조성은 1.01:1.07:2.06로 나타났다. 따라서, 나노다공성 N-도핑된 금속 셀렌화물에 대한 실험식은 $N(Zn_xCu_{1-x})Se_2$ 이다.

[0123] 하기 표 1은 TENG-슈퍼커패시터 장치의 표면적, 전기화학적 성능 및 기계적 성능의 분석 결과이다.

표 1

Sl No	Sample	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)	Specific capacitance ($F g^{-1}$)	Energy density ($Wh kg^{-1}$)	Power density ($W kg^{-1}$)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Impact energy (J)
1	WCF	0.69 (± 0.01)	0.16	0.02	1.63	202.98 (± 5.32)	15.24 (± 0.54)	34.22 (± 0.24)
2	WCF- ZnCuSe ₂	425.68 (± 2.35)	8.02	1.11	26.69	364.32 (± 6.48)	27.38 (± 0.86)	53.51 (± 0.18)
3	WCF- ZnCuSe ₂ - Mxene	583.98 (± 3.62)	11.93	1.66	34.24	413.14 (± 6.85)	33.85 (± 0.74)	56.75 (± 0.37)
4	WCF- N@ZnCuSe ₂ -MXene	657.32 (± 4.25)	13.88	1.93	39.23	453.97 (± 5.21)	35.29 (± 0.91)	59.83 (± 0.69)

[0124]

[0125] 상기 표 1을 참조하면, BET 방법에 따라 측정된 $N@ZnCuSe_2$ 나노구조 캡슐화 후 WCF의 유효 표면적은 WCF, WCF-ZnCuSe₂, WCF-ZnCuSe₂-MXene 및 WCF-N@ZnCuSe₂-MXene로 갈수록 증가하는 것으로 나타났다. 상기 나노구조는 유효 표면적 및 기공 크기 분포를 증가시켜 활성 부위의 수를 증가시키고 이에 따라 탄소 섬유의 전기 화학적 활성을 향상시켰다.

[0126] N-도핑된 ZnCuSe₂ 다공성 나노구조의 비표면적은 베어(bare) WCF ($0.69 m^2 g^{-1}$)와 비교하여 $657.32 m^2 g^{-1}$ 로 얻은 반면, 평균 기공 직경은 0.16 nm의 WCF와 비교하여 $N@ZnCuSe_2$ -WCF는 13.42 nm로 나타났다.

[0127] 또한, 도 4를 참조하면, N₂ 흡탈착 등온선은 비처리된 WCF ($3.2 \times 10^{-4} cm^3 g^{-1}$)에 비해 처리된 WCF ($0.261 cm^3 g^{-1}$)의 기공 부피의 증가를 나타낸다.

[0128] 따라서, 나노다공성 N-도핑된 ZnCuSe₂는 장치의 전기화학적 성능에 큰 기여를 한다.

[0130] <실험예 2> 전기 화학적 분석

[0131] 1. 실험방법

[0132] 슈퍼커패시터의 비정전용량(specific capacitance, (C))은 NuVant system (Crown Point, USA)을 사용한 후, 1, 5, 20, 30, 70, 및 $100 mV s^{-1}$ 의 주사율에서 1 V (0 to 1.0 V) 전위 창 내 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 사용하여 측정하였다. 분석은 2전극 시스템을 사용하여 3 M KCl 용액에서 수행되었다. 비정

전용량은 하기 식 1에 따라 계산되었다:

<식 1>

$$C = \frac{1}{mv(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I_v dV$$

여기서, m (g)은 전극의 활성 질량, v는 스캐닝 속도, 및 $V_c - V_a$ 는 적용된 전위 창 (V)을 의미한다.

실험 중 인가된 전압전류 (A)는 I_v 로 설계되었다. 장치의 CD 분석은 1 A g^{-1} 방전 전류에서 수행되었고, 장치의 에너지 (E) 및 전력 밀도 (P)는 하기 식 2 및 식 3에 따라 제조되었다.

<식 2>

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2$$

<식 3>

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

여기서, ΔV 는 적용된 전위 창이고, Δt 는 장치의 방전 시간이다.

더불어, 동일한 NuVant 기기가 전기화학적 임피던스 분석에 사용되었다.

2. 실험결과

순환 전압전류법에 의해 WCF 기반 슈퍼커패시터의 비정전용량을 평가한 결과, 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 잘 정의된 직사각형 모양의 전압전류도가 WCF 기반 슈퍼커패시터의 전형으로 나타났다. 나노다공성 ZnCuSe_2 로 코팅된 WCF는 비정전용량이 0.16 에서 8.02 F g^{-1} 로 증가하였다 (표 1).

바이메탈 화합물은 모노메탈 화합물에 비해 더 빠르고 높은 산화환원 전위를 제공한다. 폴리에스터 기반 SPE에 이온성 액체 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIMBF₄) 및 무기 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(lithium trifluoromethanesulfonate, LiTf) 염의 첨가는 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 향상시켰다. 이온성 액체 및 리튬염은 수지 내부에 미세 다공성 구조를 형성하여 이온이 쉽게 이동할 수 있었다. 도 6의 SEM 이미지는 전해질 내 미세다공성 구조를 보여준다.

이온성 액체는 높은 가수분해 안정성, 낮은 증기압 및 높은 열안정성으로 인해 안정적인 전기화학적 성능을 제공한다. 게다가, 이온성 액체 내 유리 BF₄ 및 Tf 음이온 및 리튬 양이온은 커패시터 내부 이온 이동성을 촉진하는 넓은 전기화학적 창을 제공한다.

MXene-데코된 고분자 전해질 기반 슈퍼커패시터는 MXene에 의해 제공되는 더 높은 방전용량비(rate capability), 안정성 및 산화환원 전위 때문에 11.93 F g^{-1} 로 비정전용량이 더 향상되었다. N을 추가로 도핑한 후, 슈퍼커패시터의 비정전용량은 13.88 F g^{-1} 에 도달했다. N 도펀트(dopant)는 나노다공성 ZnCuSe_2 의 표면에 양 전위를 생성하였고, 이는 표면에 가해지는 힘이 증가함에 따라 증가되었다.

출력 전압은 전하 캐리어 흐름이 임계값에 도달하면 생성되었다. 게다가, 전극 표면에 생성된 쇼트키 장벽(Schottky barrier)은 더 높은 전위 방향으로 이동하였고, 같은 방향으로 많은 전류 또한 흘렀다. 또한, MXenes의 탄소 층의 무질서 및 흑연 특성 및 N 도펀트에 의해 변경된 전극은 이 장치의 전기화학적 효율을 풍부하게

한다.

[0153] 도 5(b)를 참조하면, 0.5, 1, 5, 20, 30, 70, 및 100 mV s^{-1} 의 주사율(scanning rates)에서 슈퍼커패시터의 비정전용량을 평가한 결과, 주사율이 증가함에 따라 용량은 감소되는 것으로 나타났다. 더 높은 주사율에서, 전자는 극성화되고 고갈되어 전극 및 전해질의 나노기공을 차단하였다. 게다가, 더 높은 주사율을 이온의 확산 계수 및 전극 표면에서의 가용성을 감소시켰다. 따라서, 주사율이 증가함에 따라 비정전용량이 감소됨이 관찰되었다. 전자의 확산 계수는 하기 식 4의 **Randles-Ševčik** 방정식을 사용하여 계산되었다:

[0154] <식 4>

[0155]
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A C_0 D_0^{0.5} v^{0.5}$$

[0156] 여기서, i_p 는 피크 전류 (A), n 은 전달 전자 수, A 는 전극의 면적 (cm^2), C_0 (mol cm^{-3})는 분석물의 벌크 농도, 및 v 는 스캔 속도(scan rate) (V s^{-1})를 의미한다. 도 7을 참조하면, 플로팅된 환원 피크 전류 대 스캔 속도는 선형 관계($R^2=0.9968$)를 나타낸다. 명확하게는, 확산 계수 (D_0)는 $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 계산되었다. 계산은 2 전자 전달 프로세스를 가정한 것이다.

[0158] 저장 용량(storage capacity)을 설정하기 위해 장치의 정전류식 충전-방전(charge-discharge, CD) 성능을 1 A g^{-1} 의 일정한 방전 전류에서 평가한 결과, 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 모든 샘플은 안정적인 CD 성능을 보여주었다. 앞서 논의된 이유로 $\text{N@ZnCuSe}_2\text{-MXene}$ -기반 장치는 가장 높은 저장 용량을 나타내었다.

[0160] 0.2, 0.7, 1.5, 3.0, 5.0, 및 7.0 A g^{-1} 의 방전 전류에서 방전용량비 및 저장 성능을 평가한 결과, 도 5(d)에 나타난 바와 같이, 가장 높은 방전 전류에서, 전극은 빠른 이온 이동을 경험하였고, 확산 계수 및 전력 밀도는 가장 높은 값에 도달하였다.

[0162] 도 5(e)를 참조하면, 4000회의 연속적인 CD 사이클 후 87% 정전용량 유지는 장치의 안정성을 입증하였다. 도 8을 참조하면, 질소가 도핑되지 않은 장치 (WCF-ZnCuSe₂-MXene)의 정전용량 유지가 확인되었고, 4000 CD 사이클 후 82.4%를 달성하였다. 또한, 4000회 연속 CD 사이클 후 거의 79%에 달하는 쿨롱 효율이 장치의 안정성 및 성능이 우수함을 입증하였다.

[0164] 전기화학적 임피던스 분광법으로 등가 직렬 저항(equivalent series resistance), 이온 전하 전달률(ionic charge transfer rate), 및 흡탈착률(adsorption-desorption rate)을 측정한 결과, 도 5(f)에 나타난 바와 같이, 나노다공성 N@ZnCuSe_2 를 포함하는 슈퍼커패시터의 Nyquist 플롯이 더 높은 주파수 영역에서 반원으로 표시되고, 더 낮은 주파수 영역에서 선형으로 표시되었다. 상기 반원의 직경은 $\text{WCF} > \text{WCF-ZnCuSe}_2 > \text{WCF-ZnCuSe}_2\text{-MXene} > \text{WCF-N@ZnCuSe}_2\text{-MXene}$ 순서로 감소하였다. WCF-N@ZnCuSe₂-MXene의 가장 작은 직경은 더 많은 활성 부위의 존재로 전극간 및 전극-전해질간의 전기화학적 저항이 감소했기 때문이다. 게다가, 더 낮은 주파수 영역에서 확장된 선형 플롯은 전극에 대한 낮은 전자 분극, 더 높은 사이클 안정성 및 더 높은 흡-탈착률과 함께 빠른 전하 이동 속도와 일치하였다.

[0165] 따라서, 슈퍼커패시터 장치는 낮은 등가 직렬 저항 및 더 높은 비정전용량을 경험하였다. 특히, 바이메탈 나노다공성 물질은 또한 더 빠른 전하 이동 속도를 촉진하고, 전해질에 존재하는 이온성 액체 및 Li 기반 염 또한 전극의 이온 침착(ionic deposition) 및 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킨다.

[0166] $i = a v^b$ 의 관계는 훑기 속도(sweep rate, v)에 대하여 대수 피크 전류(i)를 나타내는 장치의 전하 저장 동역

학을 더 설명해준다. 전극의 용량 특성에 대해 $b = 1$ 인 반면, 확산-제어 프로세서에 대해서는 $b = 0.5$ 로 언급되었다. 현재 슈퍼커패시터 장치에서 b 값은 0.79로 계산되었으며, 이는 장치의 확산-제어된 침투 및 용량 거동의 시너지 특성을 나타낸다.

[0167] 도 9에 나타난 바와 같이, -5°C 에서 70°C 의 시뮬레이션된 실외 온도 하에서 장치의 성능을 확인한 결과, 온도에 따라 비정전용량은 증가하는 반면, 정전용량은 감소하는 것으로 나타났다. 더 높은 온도에서, 빠른 이온 이동은 정전용량을 증가시키나, 낮은 온도에서 낮은 이온의 움직임은 장치의 비정전용량을 방해한다. 예상대로, 장치는 고온에서 빠르게 충전되는 반면, 저온에서 이온 이동성의 제한이 충전 과정을 연장시켰다.

[0169] <실험예 3> 기계적 및 다기능성 분석

[0170] 1. 실험방법

[0171] 장치의 인장강도(tensile strength) 및 모듈러스(modulus)는 10-kN 로드 셀이 장착된 만능 시험기 (model 5982; Instron, USA)를 사용하여 2 mm min^{-1} 의 크로스헤드 스피드에서 표준 ASTM D3039에 따라 측정되었다. 충격 시험은 5kg 충격기 및 40mm 직경의 원형 클램프가 장착된 낙하 충격 시험기 (model 5982; Instron)를 사용하여 ASTM D628-10에 따라 수행되었다.

[0172] TENG 장치의 출력 신호는 디지털 포스트 오실로스코프 (DPO 2024B; Tektronix, USA)를 사용하여 관찰되었고, 디지털 멀티미터 (2002; Keithley, USA)를 사용하여 모든 전기적 출력을 모니터링하였다.

[0173] 각각 6, 12, 18, 24, 30, 및 36 mm s^{-1} 의 접촉 속도를 제공하기 위하여, 보정된 5-N 로드 셀 (LC8118/U-K100)을 사용하여 1, 2, 3, 4, 5, 및 6 Hz에서 하중을 가하였다.

[0175] 2. 실험결과

[0176] 구조적 슈퍼커패시터 겸 TENG 장치의 기계적 성능은 광범위한 실외 환경을 견뎌야 하기 때문에 매우 중요하다.

[0177] 응력-변형률(stress-strain) 분석 결과는 상기 표 1에 요약되어 있으며, 그 곡선을 나타낸 도 10(a)를 참조하면, WCF 전극 및 WKF 분리막으로 구성된 장치는 고강도 (202.98 MPa) 및 높은 모듈러스 (15.24 GPa)를 얻을 수 있다. 이러한 특성은 WCF 전극 표면에 나노다공성 바이메탈 ZnCuSe_2 의 증착에 의해 더욱 향상되었다. (strength: 364.32 MPa; modulus: 27.38 GPa). 나노다공성 바이메탈 화합물은 표면적이 매우 커서 전해질과의 상호작용을 강화하여 강도 및 모듈러스를 향상시켰다.

[0178] 이전 연구에서 MXene 층의 높은 기계적 강화 효과로 인해 MXenes를 추가하면 강도 및 모듈러스가 증가한다고 보고하였으나, 이온성 액체 및 Li 기반 염의 첨가는 전극 및 전해질의 일부 활성 부위를 차단하여, 강도 및 모듈러스에서 약간의 감소를 야기했다. N@ZnCuSe_2 -MXene 기반 WCF 전극을 가진 장치는 가장 높은 강도 (453.97 MPa) 및 모듈러스 (35.29 GPa)를 나타내었다.

[0180] 장치가 외부에 있을 때 지속적으로 충격에 노출되는 바, 장치의 충격 에너지 흡수 용량(impact energy absorption capacity)을 측정하였다. 이론적으로 장치의 표면에 충돌하는 충돌기의 반발 및 흡수 에너지는 총 충격 에너지이다. 그러나, 장치의 박리 및 변형 에너지 또한 저속 충격 동안 포함되어야 한다.

[0181] 표 1 및 도 10(b)를 참조하면, 충격기가 장치의 표면과 충돌할 때 발생하는 에너지는 주로 WCF 전극 및 WKF 분리막에 의해 흡수되었고, 나머지 에너지는 바이메탈 ZnCuSe_2 나노다공성 구조 및 그 전해질을 통해 소산되었다. 게다가, WCF의 하이드록실(hydroxyl), 카르복실(carboxyl), 및 카르보닐(carbonyl) 표면 작용기와 폴리에스터-기반 전해질의 결합 또한 부과된 하중을 견디는데 도움이 되었다.

[0182] 장치는 충격 에너지가 흡수 에너지를 초과하였을 때 고장났다. bare WCF 전극을 가진 장치는 충격 에너지를 흡수 또는 분산시킬 수 있는 2차 요소가 없어, 모든 에너지는 섬유 및 매트릭스에 의해 흡수되어야 했다. 따라서, 모든 샘플 중 충격 에너지 흡수 용량이 가장 낮았다 (32.22 J). N@ZnCuSe_2 -MXene를 가진 장치는 ZnCuSe_2 나노구조 및 2차 흡수제로서 MXene의 존재로 가장 높은 흡수 능력 (59.83 J)을 보였다. 특히, WCF- N@ZnCuSe_2 -MXene 전

극 기반 장치는 bare WCF 기반 장치에 비해 71.1% 더 높은 충격 에너지 흡수 용량을 가졌다.

- [0184] 지속적인 기계적 응력 하에서 장치의 현장(in situ) 다기능성 분석을 수행하였다. 이러한 분석은 가혹한 실외 조건에서 수행되어야 하는 기계-전기화학적 장치에서 매우 중요하다.
- [0185] 각 지점에서의 출력 정전용량 유지를 나타낸 도 10(c)를 참조하면, 응력 수준이 122.9 MPa로 증가함에 따라, 섬유-매트릭스 결합은 손상되지 않고 장치는 100% 정전용량을 유지하였으나, 섬유-매트릭스가 분리되기 시작하면서 응력이 더 증가한 후 정전용량은 감소하기 시작했다. 장치는 전극의 박리로 인해 421.2 MPa 기계적 응력에서 궁극적으로 실패했다. 장치는 기계적 고장 시점에서 90.7%의 정전용량을 유지하였다.
- [0187] 도 10(d) 및 10(e)를 참조하면, TENG 및 슈퍼커패시터는 상용 정류기를 통해 부하 저항에 연결되었고, 정류기는 TENG에 의해 발생한 AC를 연속 태핑 프로세스를 통해 DC로 변환하였으며, DC는 슈퍼커패시터에 저장되었다. CD 프로세스는 회로에 연결된 S1 및 S2 스위치에 ON-OFF 프로세스를 교대로 적용하여 관리하였다. S1 스위치가 켜지고 S2가 꺼지면 TENG는 슈퍼커패시터에 전류를 생성하고 생성된 에너지를 저장하기 시작하며, 슈퍼커패시터는 S1이 꺼지고 S2가 켜질 때 수행을 시작한다.
- [0189] 도 10(f)를 참조하면, 1 μ F 부하 정전용량에서 약 30-40초 동안 TENG 태핑 후 21.37 V 전위로 충전된 슈퍼커패시터는 50-70개의 LED를 쉽게 밝힐 수 있었다 (도 원래 6f).
- [0191] <실험예 4> 마찰전기 에너지(triboelectric energy) 생성
- [0192] 폴리에스터 기반 나노다공성 ZnCuSe₂-고정 WCF 슈퍼커패시터는 스핀 코팅된 나노다공성 ZnCuSe₂-WCF 시트를 양극으로 사용하고, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 고분자를 음극으로 사용하였다. 구리 전극은 WCF 표면에 직접 연결되어 있으며, 전해질은 둘 모두를 덮어 각 층의 접촉 시 충분한 양의 마찰전기 에너지가 생성되었다.
- [0194] 도 11을 참조하면, 접촉-분리 현상을 가능하게 하기 위해, 두 마찰전기 층 사이에 스페이서를 배치하였다. 두 개의 유전층이 서로 접촉할 때 유전체 평형이 설정되었다 (a). 유전층이 분리되기 시작하면서 흐르는 전자에 의해 평형이 유지되어 전기 유도가 발생하였다 (b-c). 한번의 접촉-분리 주기가 완료된 후, 마찰전기 층이 다시 접촉하면 음의 전기 유도와 함께 역전자 흐름이 발생한다 (a-d)
- [0195]
- [0196] 장치에 의해 생성된 마찰전기 개방 회로(open-circuit, OC) 전압 및 전류는 105 Ω 부하 저항으로 5 Hz (mechanical force: ~5 N)에서 측정되었다.
- [0197] 도 12(a) 및 12(b)를 참조하면, 처리되지 않은 WCF 기반 장치의 낮은 접촉 면적은 가장 낮은 OC 전압 (114.1 V) 및 전류 (36.1 μ A)를 생성하였다. 나노다공성 ZnCuSe₂를 WCF 표면에 성장시켰을 때 전압 및 전류 생성이 향상되었다. WCF의 표면적을 크게 증가시킨 이러한 코팅은 또한 접촉 면적을 증가시켰다. 결과적으로, OC 전압 및 전류 생성이 증가하였다. 게다가, 바이메탈 전이 금속 셀렌화물 화합물은 장치의 전기화학적 활성을 향상시키는 다양한 산화 상태에 대한 접근성을 가능하게 했다. 전해질 내 MXenes를 통합하면, OC 전압 및 전류가 유사하게 증가하였다.
- [0198] MXenes은 전이 금속 및 탄소 π - π 비편재화된 전자의 존재로 인해 전기 전도도와 유전 전류를 증가시켰다. N-도핑된 나노다공성 ZnCuSe₂-WCF 기반 장치는 가장 높은 OC 전압 (636.5 V) 및 전류 (165.4 μ A)를 가졌다.
- [0200] 장치의 일관성 및 신뢰성은 1000번 press-release cycles (frequency: 5 Hz; load resistance: 105 Ω)을 수행하여 표준화한 결과, 도 13(a) 및 13(b)에 나타난 바와 같이, 장치 성능이 매우 안정적이고 항상 균일한 전압과

전류를 전달함을 확인할 수 있다.

[0202] TENG 장치 성능에 대한 램핑 주파수(ramping frequency)의 영향을 1, 2, 3, 4, 5, 및 6 Hz에서 확인한 결과, 도 12(c)에 나타난 바와 같이, 장치에 의해 생성된 출력 전압은 램핑 주파수와 함께 증가하였다. 이는 더 높은 주파수에서 더 높은 표면적 접촉-분리에 기인하며, 전극 표면에 더 높은 전하 밀도를 생성하여 출력 전압을 증가시켰다.

[0203] 다른 부하 저항에서 출력 전위 및 전류를 측정한 결과, 도 12(d)에 나타난 바와 같이, 부하 저항이 증가하면 OC 전압이 높아지고 전류가 감소하였다.

[0204] 또한, 도 12(e)를 참조하면, 다양한 부하 저항 하에서 측정된 전압 및 전류에서 계산된 최종 전력 생성은 $3 \times 10^6 \Omega$ 에서 8.9 W m^{-2} 였다.

[0205] TENG 장치에 의해 생성된 AC는 연결된 슈퍼커패시터에 저장할 수 없어, 이는 정류기를 사용하여 DC로 변환한 후 슈퍼커패시터에 저장하였다 (도 13(c)).

[0207] 장치는 생성된 에너지를 효율적으로 변환할 수 있어야 한다. 에너지 변환율이 낮으면 많은 양의 에너지가 낭비된다. 에너지 변환 효율(energy conversion efficiency, η)은 TENG 장치의 매우 중요한 성능 매트릭이며, 장치에 의해 생성된 전기적 에너지와 특정 부하 저항에서 저장된 기계적 에너지의 비율에 해당한다.

[0208] TENG 장치에서, 두 마찰전기 층 사이의 스페이서 참여가 0으로 가정되고, 마찰 에너지 손실 또한 무시할 수 있는 것으로 간주되면, 장치가 소유한 운동 에너지만 하기 식 5와 같이 전기 에너지로 전달된다.

[0209] <식 5>

[0210]
$$\eta = \frac{E_{electric}}{E_{kinetic}} \times 100\%$$

[0212] TENG 장치는 다른 부하 저항에 연결되었으며, 각 저항 수준에서 에너지 변환 효율이 계산되었다. 장치는 외부 부하 저항에 연결될 때 더 높은 정전기 저항을 생성하기 시작하였다. 이 장치는 에너지의 84%를 효율적으로 변환하였으며 (도 12(f)), 이는 마찰전기 층 사이의 낮은 마찰 계수에 기인한다.

[0213] TENG 장치에 의해 생성된 출력 OC 전압 및 전류는 -5°C 에서 70°C 의 온도 범위에서 평가하였다.

[0215] 하기 표 2는 다양한 온도에서의 TENG에 의해 생성된 전력을 나타낸 것이다.

표 2

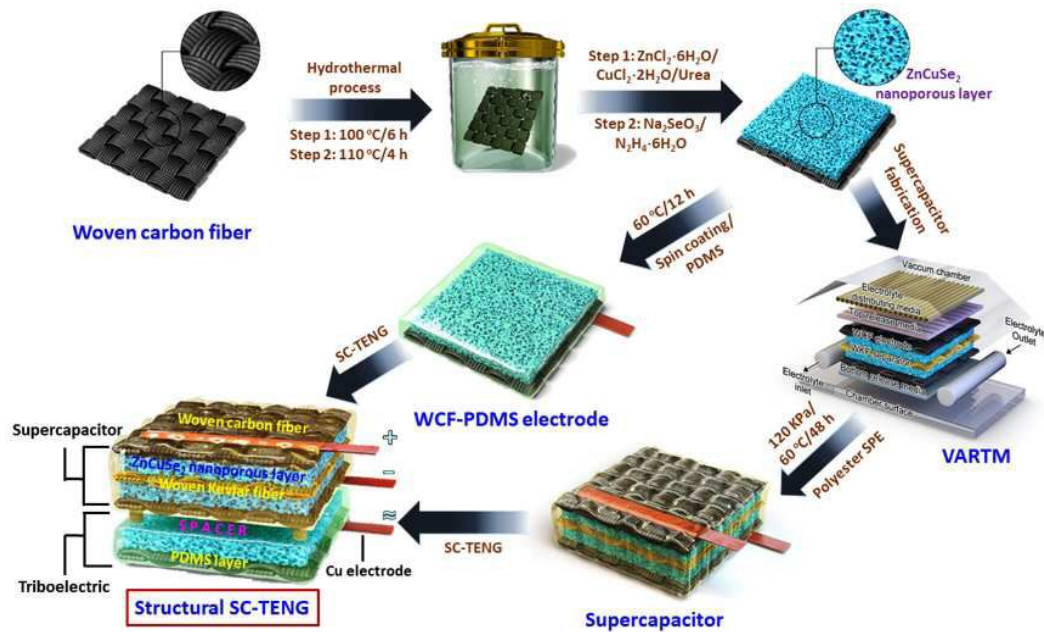
Sl no.	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Maximum power density (W m^{-2})
1	70	10.73
2	60	10.21
3	50	9.89
4	40	9.32
5	10	7.81
6	5	6.05
7	0	3.96
8	-5	2.42

[0216]

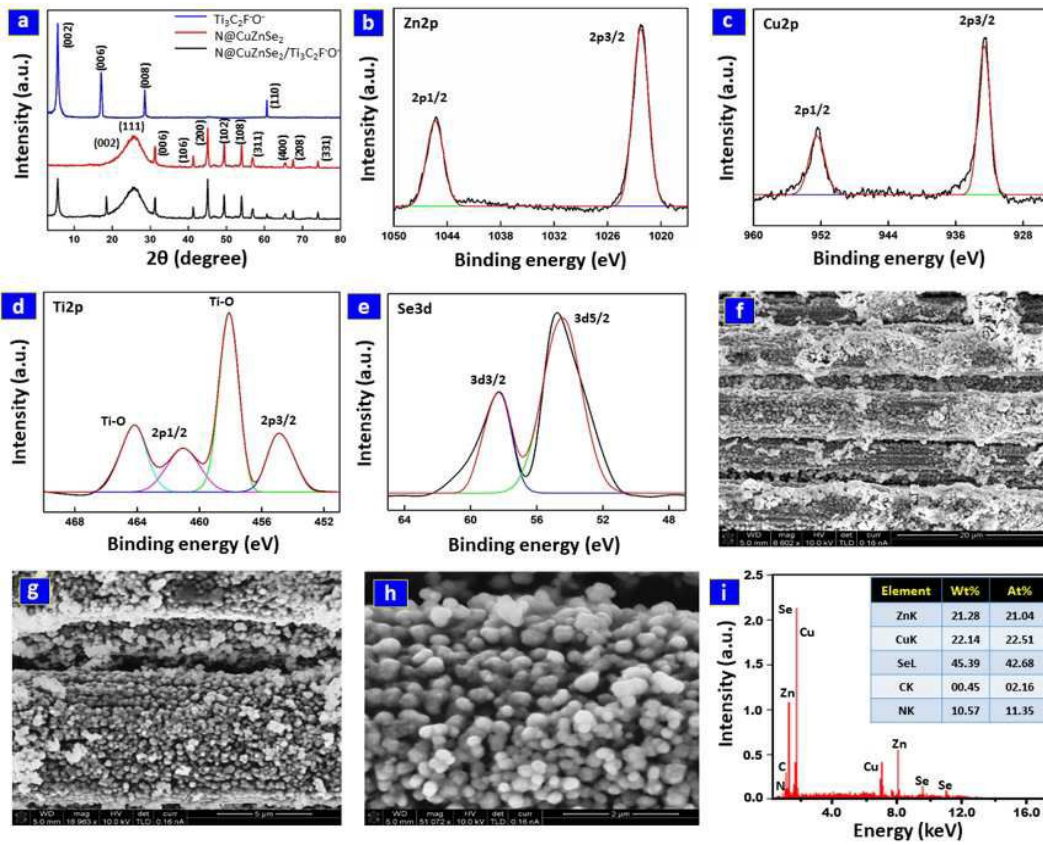
[0217] 도 14 및 하기 표 2를 참조하면, 40℃에서 70℃로 작동 온도가 증가함에 따라 전압 및 전류 생성이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 두 마찰전기 층 사이의 전자의 빠른 이동으로 인해 발생하며, 장치의 출력 전력 생성을 향상시킨다. 그러나 10℃에서 -5℃로 온도가 감소하는 경우, 층 간 전자 이동도가 감소하여 장치에 의해 생성되는 전압 및 전류도 감소하는 것으로 나타났다.

도면

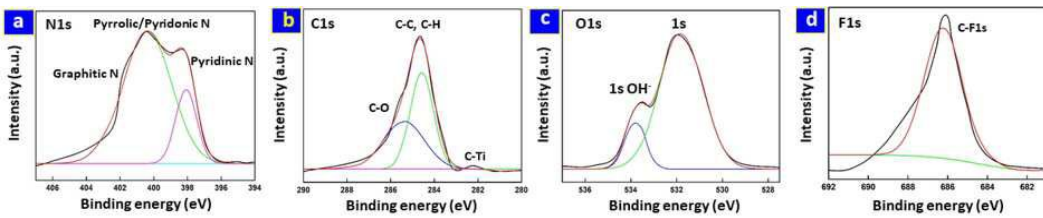
도면1



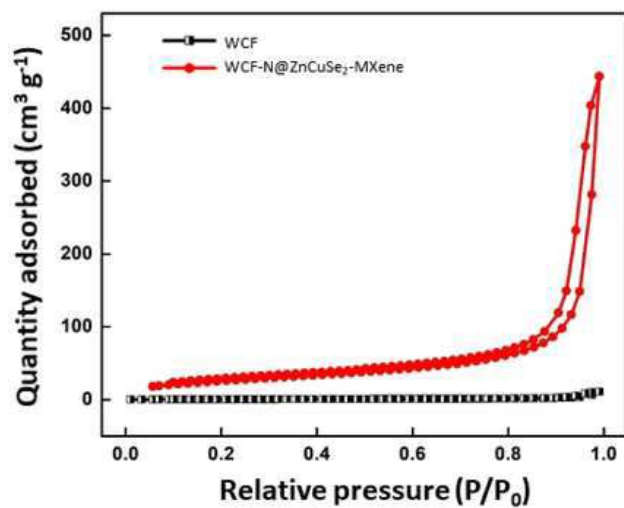
도면2



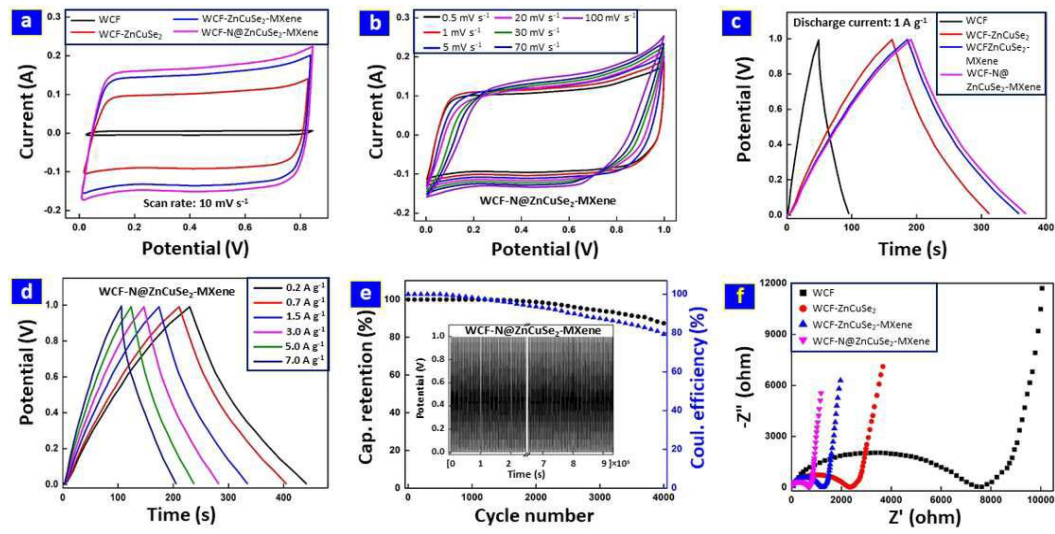
도면3



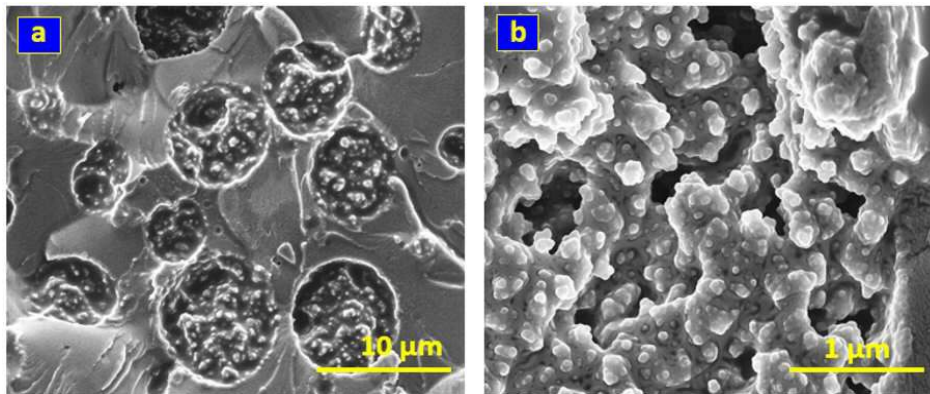
도면4



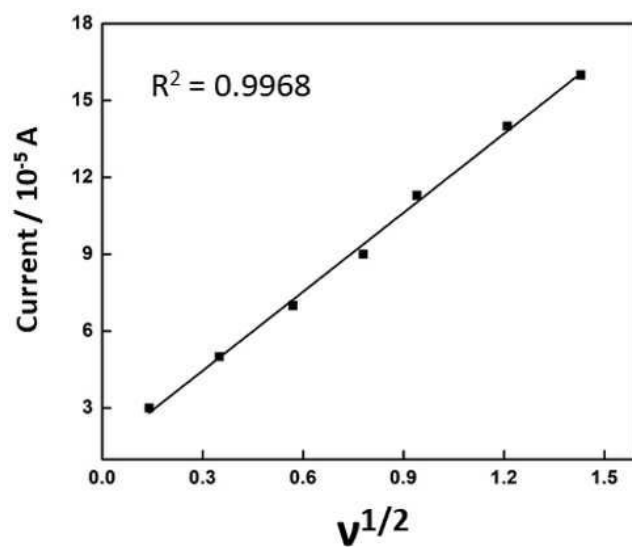
도면5



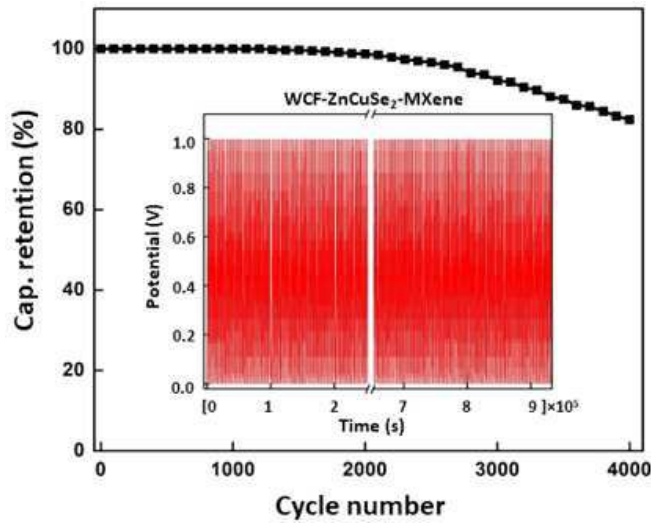
도면6



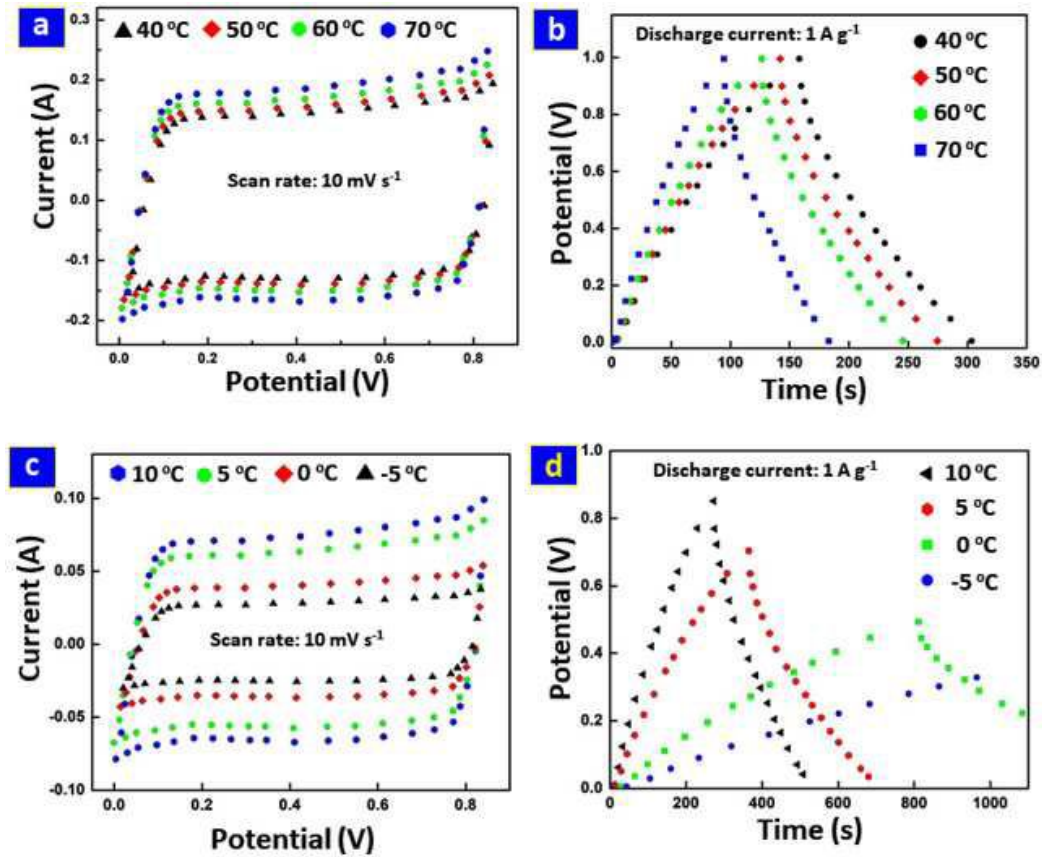
도면7



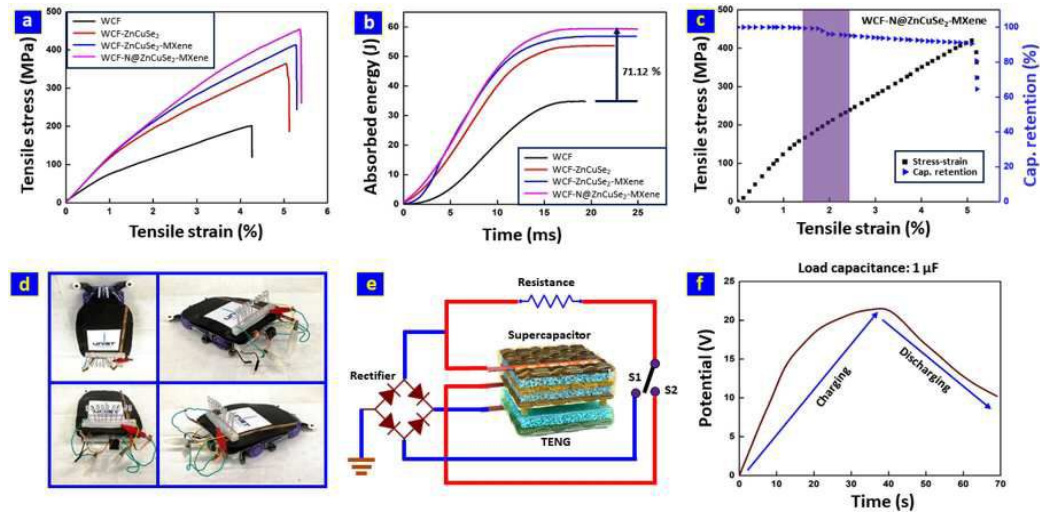
도면8



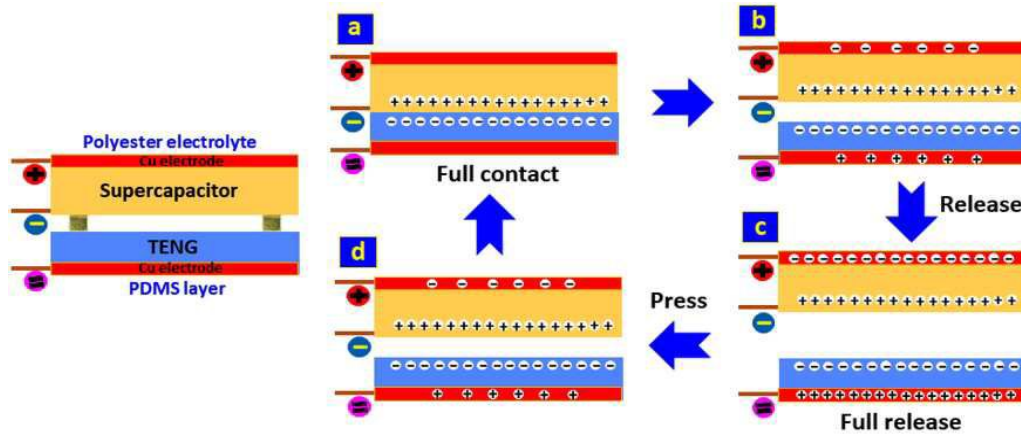
도면9



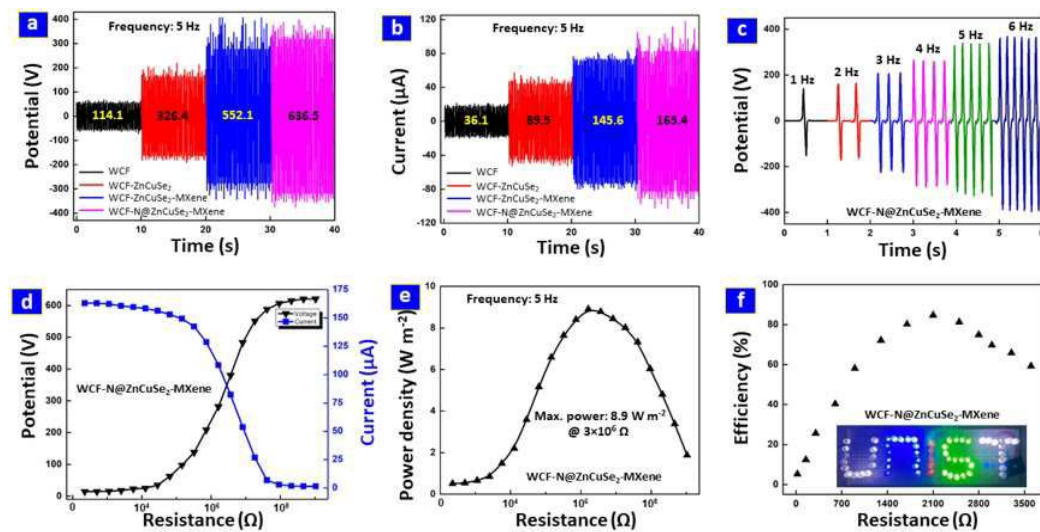
도면10



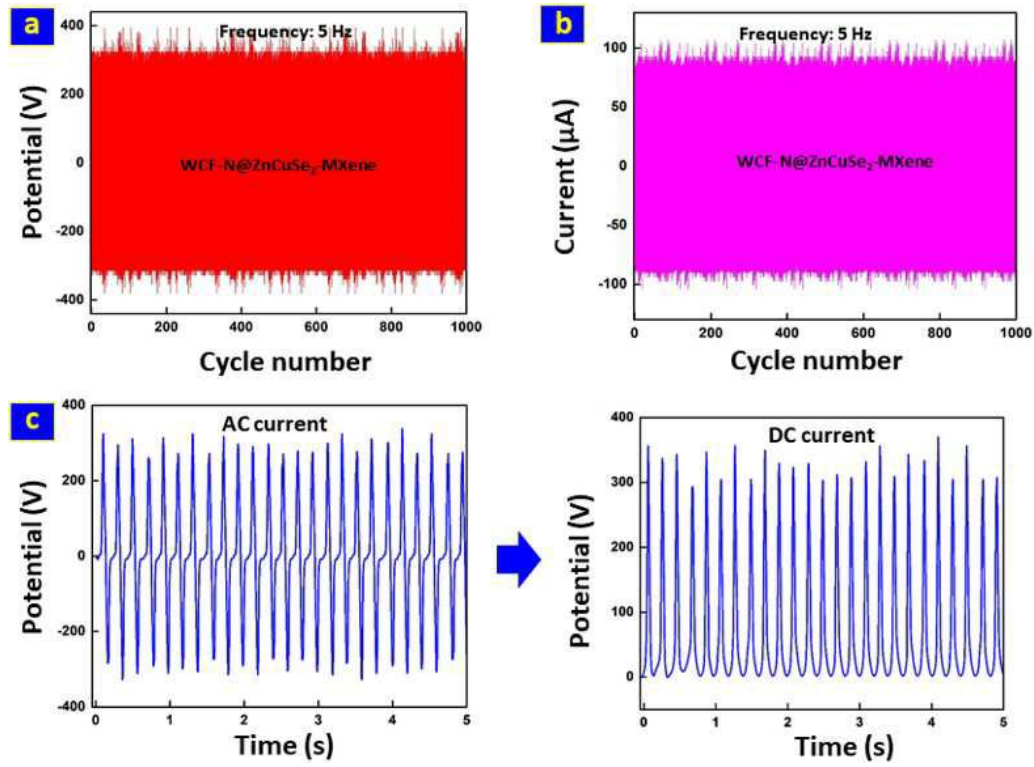
도면11



도면12



도면13



도면14

