



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0105933
(43) 공개일자 2025년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/056 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/085 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/056 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2024-0000095
(22) 출원일자 2024년01월02일
심사청구일자 2024년01월02일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
윤용주
서울특별시 성북구 동소문로 89, 1803호
전용석
서울특별시 은평구 진관4로 78-38, 1508동 403호
(74) 대리인
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 10 항

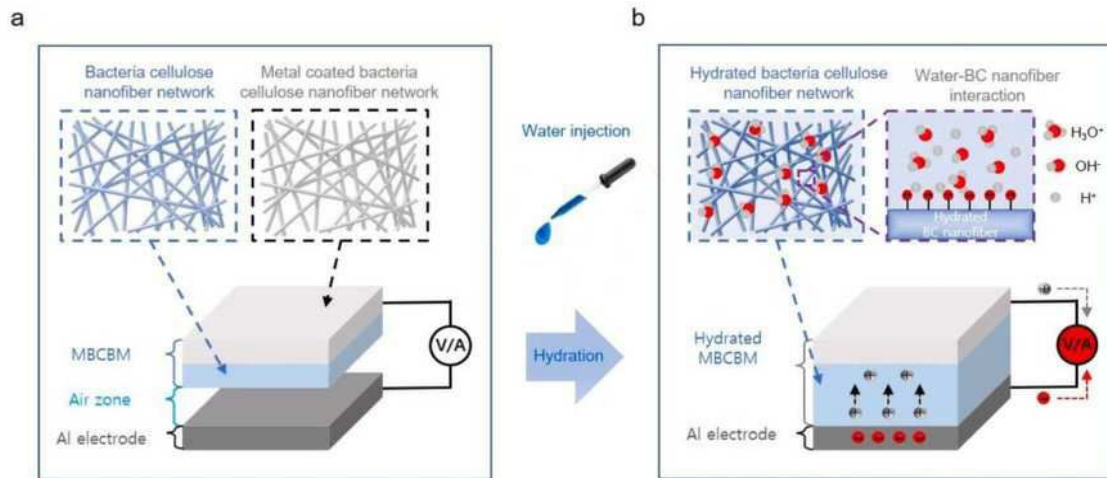
(54) 발명의 명칭 신규한 박테리아 셀룰로오스 발전 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 신규한 박테리아 셀룰로오스 발전 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 박테리아 셀룰로오스 발전 소자는 박테리아 셀룰로오스의 산소 함유기가 우수하고, 수분 흡수율이 뛰어나며, 특유의 다공성 구조로 인해 하이드로볼테익 발전에 우수한 성능을 보이며, 뛰어난 안정성을 보이면서도 비용 효율적인 하이드로볼테익 발전을 가능하게 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/085 (2021.01)

Y02E 60/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345353681
과제번호	2022R1I1A1A01069248
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	미세 압력/스트레인 동시 센싱과 자가 충전이 가능한 생체이식형 전자피부 개발
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계;
- 2) 상기 1)단계에서 준비한 박테리아 셀룰로오스 나노섬유로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 단계; 및
- 3) 상기 2)단계에서 제조한 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 일면에 전도층을 형성시키는 단계;를 포함하는 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- 4) 쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극을 추가로 배치시키는 단계;를 더 포함하는 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

- 5) 지지 모듈을 활용해 전도층이 형성된 셀룰로오스 멤브레인과 4)단계의 전극을 지지시키는 단계;를 더 포함하는 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

박테리아 셀룰로오스 나노섬유는 스코비를 발효하여 제조한 콤부차로부터 수득하는 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

- 2)단계는 진공필터법으로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

박테리아 셀룰로오스 멤브레인은 15 내지 25 μm 의 두께를 갖는 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

전도층은 백금 (platinum), 금 (gold), 은 (silver), 니켈 (nickel), 구리 (copper), 은 전도성 접착제 (silver paste), 은 합금 전도성 접착제 (silver/silver chloride paste), 카본 접착제 (carbon paste), 그래핀 (graphene), 그래핀 산화물 (graphene oxide), 환원 그래핀 산화물 (reduced graphene oxide), 맥신 (Mxene), 탄소 나노 튜브 (carbon nanotube), PEDOT-PSS, 폴리 아닐린 (polyaniline), 및 폴리피롤 (polypyrrole)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

전도층은 30 내지 200 nm의 두께를 갖는 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 9

제2항에 있어서,

알루미늄 전극쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극은 알루미늄 호일, 구리 호일, 텅스텐 호일, 니켈 호일, 탄소 시트 및 탄소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 제조되는 것인, 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조한 박테리아 셀룰로오스 발전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 박테리아 셀룰로오스 발전 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이드로볼테익 기술(Hydrovoltaic technology)은 편재성, 지속 가능성, 단순성, 환경 친화성, 그리고 수자원에 대한 안전성으로 인해 유망한 재생 에너지 전환 기술로 부상했다. 물 분자와 직접 상호 작용하여 다양한 기능성 나노 물질에서 전기를 생성하므로 수분, 비, 구름, 호수, 강, 바다와 같은 다양한 육상 수자원에서 친환경 에너지를 지속 가능하게 수확할 수 있다. 따라서 연구자들은 흐르는 전위에서 파동 전위, 끌어당기는 전위, 증발 유도 전위, 경사 유도 이온 확산 등 다양한 하이드로볼테익 메커니즘을 사용하여 에너지를 수확하기 위해 집중적인 노력을 기울여 왔다. 하이드로볼테익 장치는 최근 에너지 수요가 적은 사물인터넷(IoT) 및 자가 구동 웨어러블 전자기기에서 큰 관심을 끌고 있다. 이러한 장치는 배터리가 필요 없는 전자 시스템에 쉽게 통합할 수 있다. 또한 기존 에너지 장치 사용으로 인한 환경 위험을 제거한다. 이러한 여러 장점으로 인해 탄소 나노 입자, 그래핀 소재, 실리콘 나노 와이어, 금속 산화물 나노 소재, 단백질 나노 와이어 등 다양한 나노 소재를 기반으로 한 고성능 하이드로볼테익 장치가 개발되었다. 그러나 기존의 하이드로볼테익 소자는 낮은 에너지 출력, 전구체 소재 및 제작 설비의 높은 비용, 복잡한 제작 공정 등의 한계가 있다.

[0003] 따라서, 이러한 한계를 극복하기 위한 대체 수전해 나노 소재와 새로운 소자 설계 전략이 시급히 요구되고 있다. 천연 나노소재는 합성 나노소재에 비해 비용이 저렴하고 접근성이 용이하다는 장점이 있다. 자연계에 가장 풍부하고 재생 가능한 천연 소재인 셀룰로오스는 손쉬운 합성 공정, 대량 생산 능력, 기계적 강도, 화학적 안정성, 생분해성, 친환경성 등의 장점으로 인해 다양한 산업 분야에서 활용되고 있는 매력적인 원료이다. 또한 풍부한 수산기의 존재로 인해 화학적 접근에 의해 쉽게 변형될 수 있다. 셀룰로오스 소재는 뛰어난 장점으로 인

해 하이드로볼테익 소재로서 상당한 주목을 받고 있다. 현재까지 일부 셀룰로오스 소재는 물 분자와의 상호작용을 통해 전기 에너지를 수확할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나, 셀룰로오스 소재를 기반으로 하는 기존 하이드로볼테익 장치는 물을 이용한 에너지 수확에 사용할 수 있지만, 에너지변환 효율이 낮아 실제 애플리케이션에서 사용하기에는 한계가 있다.

[0004] 많은 종류의 셀룰로오스 재료 중에서 특정 유형의 박테리아에서 추출할 수 있는 박테리아 셀룰로오스(BC)는 풍부한 산소 함유기(예, 수산기, 카르복실기), 고순도(헤미셀룰로오스, 리그닌 또는 펙틴과 같은 동반물질과의 연관성 없음), 매우 높은 수분 흡수율(> 95%), 높은 표면적, 낮은 제조 비용, 생체 분해성 및 생체 적합성 등의 장점으로 인해 하이드로볼테익 소재로 유망하다. 또한, BC 멤브레인은 복잡한 공정이나 고온 처리 없이 간단한 용액법으로 생산할 수 있으며, 사용되는 나노 또는 마이크로 크기의 다공성 구조에 따라 쉽게 조절할 수 있다. 따라서 나노 섬유질 BC 멤브레인은 전기를 향상시킬 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 본 발명자들은 이에 착안하여, 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 활용한 에너지 하베스팅 소자와 이의 제조방법에 착안하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 하나의 목적은

[0006] 1) 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계;

[0007] 2) 상기 1)단계에서 준비한 박테리아 셀룰로오스 나노섬유로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 단계; 및

[0008] 3) 상기 2)단계에서 제조한 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 일면에 전도층을 형성시키는 단계;를 포함하는 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법이다.

[0009] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 달성하고자 하는 본 발명의 복합재는

[0011] 1) 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계;

[0012] 2) 상기 1)단계에서 준비한 박테리아 셀룰로오스 나노섬유로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 단계; 및

[0013] 3) 상기 2)단계에서 제조한 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 일면에 전도층을 형성시키는 단계;를 포함하는 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조 방법이다.

[0014] 이하, 상기 제조 방법을 하기에 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 제조방법은 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 이용하여 물을 분해하여 발전할 수 있는 발전 소자의 제조 방법에 관한 것으로, 친수성이면서 다공성 구조를 갖는 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 활용하여 저비용이면서도 우수한 효율을 갖는 발전 소자를 제조할 수 있게 한다.

[0016] 상기 1) 단계는 박테리아 셀룰로오스 나노섬유를 준비하는 단계;로 박테리아균에 의해 생성되는 임의의 박테리아 셀룰로오스라면 제한 없이 활용 가능하다. 바람직하게는 박테리아 셀룰로오스 나노섬유는 스코비를 발효하여 제조한 콤부차로부터 수득하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 2)단계는 상기 1)단계에서 준비한 박테리아 셀룰로오스 나노섬유로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 단계로서, 나노섬유를 모아 멤브레인을 제조하는 단계이다. 특별한 추가 처리 없이 박테리아 셀룰로오스를 포집하는 것만으로 용이하게 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조할 수 있다.

[0018] 바람직한 일 예시에서, 2)단계는 진공필터법으로 박테리아 셀룰로오스 멤브레인을 제조하는 것일 수 있다.

[0019] 또한, 박테리아 셀룰로오스 멤브레인은 15 내지 25 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하나 이에 제한되지 아니한다.

바람직한 일 예시에서, 상기 박테리아 셀룰로오스 멤브레인은 20 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

- [0020] 상기 3)단계는 상기 2)단계에서 제조한 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 일면에 전도층을 형성시키는 단계로서, 고전도성 소재를 박테리아 셀룰로오스 멤브레인에 형성시켜 물을 H^+ , OH^- , H_3O^+ 등의 이온으로 용이하게 분해시켜 신속한 전자 전달을 가능하게 한다.
- [0021] 상기 전도층은 백금 (platinum), 금 (gold), 은 (silver), 니켈 (nickel), 구리 (copper), 은 전도성 접착제 (silver paste), 은 합금 전도성 접착제 (silver/silver chloride paste), 카본 접착제 (carbon paste), 그래핀 (graphene), 그래핀 산화물 (graphene oxide), 환원 그래핀 산화물 (reduced graphene oxide), 맥신 (Mxene), 탄소 나노 튜브 (carbon nanotube), PEDOT-PSS, 폴리 아닐린 (polyaniline), 및 폴리피롤 (polypyrrole)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 전도층은 30 내지 200 nm의 두께를 갖는 것일 수 있다. 바람직한 일 예시에서, 상기 전도층은 50 nm의 두께를 갖는다.
- [0023] 상기 제조방법은 4) 쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극을 추가로 배치시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다. 박테리아 셀룰로오스 계면과 쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극 사이에 쇼트키 장벽 접합을 형성시켜 에너지 발생 효율이 증대될 수 있다.
- [0024] 상기 알루미늄 전극쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극은 알루미늄 호일, 구리 호일, 텅스텐 호일, 니켈 호일, 탄소 시트 및 탄소 섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나로 제조되는 것일 수 있다. 바람직한 일 예시에서, 상기 전극은 알루미늄 호일로 제조되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 제조방법은 5) 지지 모듈을 활용해 전도층이 형성된 셀룰로오스 멤브레인과 4)단계의 전극을 지지시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다. 지지 모듈을 통해 쇼트키 장벽 접합이 유지될 수 있도록 셀룰로오스 멤브레인과 쇼트키 장벽 접합 형성을 위한 전극을 지지하는 것이 가능하게 한다.
- [0026] 본 발명은 또한 상기 제조방법으로 제조한 박테리아 셀룰로오스 발전 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 박테리아 셀룰로오스 발전 소자는 박테리아 셀룰로오스의 산소 함유기가 우수하고, 수분 흡수율이 뛰어나며, 특유의 다공성 구조로 인해 하이드로볼테익 발전에 우수한 성능을 보이며, 뛰어난 안정성을 보이면서도 비용 효율적인 하이드로볼테익 발전을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명 수전해 소자의 구조 및 작동 원리 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2의 a는 BC 나노섬유 분산 용액의 이미지 및 개략도를 나타낸 것이고, b는 진공 여과를 통한 BC 멤브레인의 이미지를 나타낸 것이고, c는 BC 멤브레인 상단의 금속 박막 증착을 위한 전자빔 증발 개략도를 나타낸 것이고, d는 Pt-MBCBM 및 Au-MBCBM의 전면 및 후면 이미지를 나타낸 것이고, e 및 f는 Pt-MBCBM의 표면 및 단면 FESEM 이미지를 나타낸 것이고, g 및 h는 Pt-MBCBM의 EDX 맵핑 및 스펙트럼 결과를 나타낸 것이고, i는 금속층 두께가 0nm에서 100nm까지 다른 Pt-MBCBM 및 Au-MBCBM의 시트 저항 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3의 a는 50mm X 30mm X 2mm 크기의 단일 수전해 소자의 이미지를 나타내고, b는 수전해 소자의 대표 출력 (주황색 다이아몬드), 개방 회로 전압 (분홍색 사각형), 단락 전류 (파란색 원)을 나타내고, c는 Pt-MBCBM과 Au-MBCBM 기반의 수전해 소자의 최대 Voc 및 Isc 값을 비교한 것이고, d는 쇼트키 배리어 접합이 있는 경우와 없는 경우의 Pt-MBCBM 기반 수전해 소자의 Voc 및 Isc 값을 비교한 것이고, e는 소자 안정성에 대한 그래프를 나타낸 것이고, f는 50 μl 의 탈이온수를 70 사이클 동안 떨어뜨려서 생성된 소자의 Voc 값을 나타낸 것이다.
- 도 4의 a는 준비된 수전해 소자의 소자 구조 및 에너지 밴드 다이어그램을 나타내고, b는 도 4a에 표시된 전하이중층의 확대도를 나타내고, c는 도 4a의 쇼트키 장벽 영역 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 5의 a 및 b는 1M NaCl 용액 50 μl 를 떨어뜨려 MBCBM 기반 수전해 장치에서 측정된 Voc 및 Isc를 나타내고, c는 수전해 소자로부터의 전력을 나타내고, d는 탈이온수와 1M NaCl 용액에 의한 발전 성능을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세

히 설명한다.

[0030] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본 명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0032] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)에' 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0034] 재료

[0035] 박테리아와 효모의 공생 배양 콤부차(콤부차 스코비)는 지마켓(대한민국)에서 구입하여 셀룰로오스 나노 섬유 원료로 사용했다. 립톤 홍차, 흑설탕, 유리팩 사각 볼(900ml, 그린피아)은 지역 마트(대한민국)에서 구입했다. 은/은 염화물 페이스트(901773), 수산화나트륨(NaOH) 용액(S2770)은 시그마-알드리치(대한민국)에서 구입했다. 모든 용액은 저항이 $\sim 18.0 \pm 1.0 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 인 증류수/탈이온수(DI)를 사용하여 제조되었다.

[0037] 실시예 1. 박테리아 셀룰로오스 발전 소자의 제조

[0038] (1) BC 나노섬유 용액 합성

[0039] 박테리아 셀룰로오스 펠리클은 콤부차 스코비에서 수득하였다. 구체적으로, 배양액은 1.0L의 끓는 물에 15분 동안 주입한 립톤 홍차(4g, 티백 2개)를 사용하여 준비했다. 그런 다음 티백을 제거하고 흑설탕(200g)을 차 용액에 녹인 후 용액을 실온으로 냉각했다. 멸균된 녹색 유리 팩 사각 그릇(900ml)에 시작 콤부차 스코비를 넣어 달게 한 차를 면직물로 덮은 다음 14 일 동안 어두운 곳에 두었다. 콤부차를 발효하는 동안 기체-액체 장벽을 형성하는 새로운 BC 펠리클을 조심스럽게 완전히 제거하고 탈이온수(DI)로 세척하였다. 박테리아를 제거하기 위해 BC 펠리클을 1M 수용성 NaOH 용액에서 15분 동안 끓여 정제했다. 정제된 BC 펠리클은 pH가 중성이 될 때까지 탈이온수에서 2일 동안 반복적으로 헹구어 수득하였다. 정제된 BC 나노섬유 용액은 85 °C에서 12시간 동안 2.4 M HCl을 사용하여 산 가수분해하여 얻었다. 마지막으로, BC 나노 섬유의 수성 분산액을 중성이 될 때까지 탈이온수로 여러 번 세척하여 제조했다.

[0041] (2) 박테리아 셀룰로오스 나노섬유 이중층 멤브레인(bacteria cellulose nanofiber bilayer membrane, MBCBM) 제작

[0042] 박테리아 셀룰로오스 멤브레인 (BCM)을 준비하기 위해 합성된 BC 나노섬유 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 멤브레인에서 진공 여과했다. 그 후, 필터 케이크를 계량지 층 사이에 끼우고 프레스에서 수 시간 동안 건조시켰다. 평균 두께 $20.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ 의 일반적인 BCM을 얻기 위해 약 6시간 동안 약 1 MPa의 압력으로 프레스한 다음 약 6 시간 동안 60 °C에서 약 100 MPa의 압력으로 열압착했다. 이중층 멤브레인을 만들기 위해 전자빔 증착기를 사용하여 준비된 BCM 상단에 백금(Pt)과 금(Au) 두 가지 귀금속을 균일하게 코팅했다. 전자빔 증착기

(FF-EB20, UIVAC)를 사용하여 진공 챔버에서 알루미늄 산화물 또는 흑연 도가니 라이너가 있는 백금 펠릿(순도 99.99%)으로부터 백금 층을 증발시켰다. 증착 중 작동 압력은 2×10^{-6} torr, 가속 전압은 10kV, 증발 속도는 0.2nm/sec이었다. 전체 BCM(10cm X 10cm)에 걸쳐 균일한 필름 두께를 보장하기 위해 Pt 펠릿과 기관 사이의 거리는 30cm 초과로 하였다. 이는 내부 저항을 감소시키고 전력 출력을 증가시켰다. Pt 및 Au 층은 수용액에서 화학적 불활성으로 인해 하이드로 보타닉 소자에서 다공성 전극으로 널리 사용되는 것으로 잘 알려져 있다. Al은 바닥 전극으로 사용되었다.

[0044] (3) 3D 프린팅 서포트 모듈 제작

[0045] 수전해 장치용 지지 모듈은 맞춤형으로 설계된 융합 필라멘트 제조(FFF) 방식의 3D 프린터(스타일 플러스 - A15CR, 주식회사 큐비콘, 대한민국)를 사용하여 제작했다. 3D 도면 소스 소프트웨어(Fusion 360)로 프린팅 경로를 생성하고 상용 소프트웨어(Cubicreator-4, 대한민국 큐비콘)를 사용하여 G-코드로 변환하였다. 프린팅 속도는 60mm/s로 설정했다. 인쇄 공정에는 폴리락트산(PLA) 필라멘트 소재가 사용되었다. 이 과정에서 친환경 소재 기반의 PLA(PLA-i21, 한국 큐비콘)를 가열한 후 부품의 단면 형상을 그리는 0.4mm 크기의 노즐(3DP-0.4 F, 한국 큐비콘)을 통해 압출한다. 압출기의 온도를 210 °C로 높여 PLA 필라멘트를 녹였다. 프린팅 후 3D 프린팅된 지지 모듈을 60 °C에서 2시간 동안 유지했다.

[0047] 실시예 2. 발전 소자의 특성 분석

[0048] 모든 샘플의 형태와 물질 성분은 에너지 분산형 X-선 분광기(EDX) 시스템이 장착된 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM)을 사용하여 얻었다(JEOL- 6701 F, JEOL Company, USA). 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼은 감쇄 총 반사(ATR)-FTIR 스펙트로 카피(Spectrum Two, PerkinElmer Inc., USA)를 사용하여 측정했다. 접촉각은 접촉각 분석기(DSA100, KRUS GmbH)로 측정했다.

[0049] 첫째, 콤팩트 SCOBY 공정(그림 2a)에서 BC 나노섬유 용액을 얻었다. 둘째, 기존의 진공 여과 시스템을 사용하여 두께 20 μm, 직경 95mm의 BCM을 제조했다(도 2b). 두께는 여과에 사용되는 분산액의 양을 조절하여 조절할 수 있다. BCM의 화학적 특성은 FT-IR 분광법을 사용하여 조사했다. 마지막으로, 빠른 전하 캐리어 수집을 달성하기 위해 전자빔 증발기를 사용하여 BCM의 한쪽에 50nm의 Pt 또는 Au 층을 형성했다(도 2c). 도 2d는 Pt 코팅 MBCBM(Pt-MBCBM)과 Au 코팅 MBCBM(AuMBCBM)의 대표적인 앞면과 뒷면 이미지이다. BCM의 흰색이 회색과 노란색으로 눈에 띄게 변했다. 도 2e와 2f는 Pt-MBCBM의 윗면과 단면도의 대표적인 FESEM 이미지를 나타낸다. 평면 FESEM 이미지는 평균 직경이 100 ± 40 nm인 Pt 코팅 BC 나노 섬유 네트워크를 보여준다(도 2e). Pt 코팅된 BC 나노섬유는 균일한 직경과 매끄러운 표면을 가졌다. 또한 나노섬유 사이의 대부분의 마이크로 또는 나노 기공은 얇은 금속층 증착 후에도 잘 보존되어 활성 물질의 표면적이 넓고 이동 이온의 효율적인 확산을 제공한다. 단면 FESEM 이미지를 통해 모든 BCM 표면에 얇은 Pt 층이 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다(도 2f). Pt 층의 존재를 추가로 확인하기 위해 EDX를 수행했다. 얇은 Pt 층의 균일한 분포는 EDX 원소 매핑을 통해 확인되었다(도 2g). EDX 스펙트럼은 2.05 eV의 Pt 피크와 같은 전형적인 Pt 스펙트럼 특징을 나타냈다(도 2h). 모든 스펙트럼에서 C 및 O 피크가 존재하는 것은 MBCBM의 바닥면에 있는 BC 나노섬유 때문이었다. 도 2i는 0nm에서 100nm 범위의 다양한 금속층 두께에 따른 시트 저항의 변화를 보여준다. Pt-MBCBM(회색 열린 원)과 Au-MBCBM(노란색 열린 원)의 시트 저항 값은 10nm에서 100nm 범위의 금속층 두께가 증가함에 따라 점차 감소하다. 따라서 금속 증착은 빠른 캐리어 수송을 위해 전기 전도성을 향상시킨다. 수분 흡착 효율을 최적화하기 위해 금속층 두께와 해당 수분 흡수 능력 간의 상관관계를 조사했다. 과도한 금속 증착(50nm 이상)은 BC나노섬유 네트워크의 기공을 악화시켜 발전량을 저하시킨다. 따라서 금속층 두께를 50nm로 최적화하여 전하 수송과 전력 생산 사이의 최적의 균형을 맞췄다. 따라서, 편한 BC 합성과 간단한 금속 증착을 통해 MBCBM 이중층 막이 수전해 소자로 성공적으로 제조되었음을 확인했다.

[0051] 실시예 3. 전기 생성 실험

[0052] 단일 MBCBM 기반 하이드로볼테익 장치 50 mm(L) x 30 mm (W) x 1mm (T)를 사용하여 전력 생성 특성을 조사하였다. 개방 회로 전압(Voc)과 단락 전류(Isc)의 모든 값은 실험실 조건(20 ± 4 °C 및 $40 \pm 5\%$ RH)에서 소스 미터(키사이트, B2901A)를 사용하여 기록했다.

[0053] 도 3a는 MBCBM을 기반으로 준비된 수전해 소자의 대표적인 사진 이미지를 보여준다. 전체 크기는 약 50(L) x 30(W) x 2(T) mm³ 이었다. 3개의 기능층과 2개의 지지층을 결합하여 설계한 수전해 소자의 구성은 도 3a의 삽입 그림에 나타내었다. 첫 번째 기능층(연회색)은 BCM의 상단에 얇은 Pt 또는 Au 층을 상단 전극으로 사용하여 고속 전하 캐리어 수집을 위한 전기 전도성 전극으로 준비했다. 두 번째 층(하늘색)은 전기 발생 시 물 분자 해리를 이용하는 수화 BCM으로 구성이다. 세 번째 층(짙은 회색)은 자유 전자를 모으는 하단 알루미늄 전극 역할을 한다. 또한, 수화 BCM과 바닥 Al 전극 사이의 계면층은 쇼트키 장벽을 형성하여 전력 레벨을 강화했다. 본 발명자들은 Pt-MBCBM과 Au-MBCBM으로 제작된 수전해 소자의 전기 출력 성능을 평가했다(도 3b 및 3c). 단일 Pt-MBCBM 장치가 마이크로 스케일 물방울(~ 50 μ l)에 노출되었을 때 최대 개방 회로 전압(Voc)이 ~ 720 mV이고, 최대 단락 전류(Isc)는 12.2 μ A이었다(도 3b). 따라서 단일 장치는 최대 8.8 μ W의 최대 전력(Pmax)에 도달하였다. Au-MBCBM을 사용하여 하이드로볼테익 장치를 구성했을 때 생성된 Voc 및 Isc는 ~ 650mV 및 ~ 12.0 μ A로 뚜렷하게 감소하였다(도 3c). 단일 Pt-MBCBM 기반 소자의 결과와 비교할 때, 낮은 Voc는 거친 Au 층에 불균일한 전기 이중층(EDL) 층이 형성되었기 때문이다. 이는 MBCBM 상단의 형태가 중요한 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

[0054] 또한, 쇼트키 장벽이 있는 Pt-MBCBM 기반 수전해 소자의 성능을 조사하여 쇼트키 장벽이 없는 소자의 성능과 비교했다. 쇼트키 장벽은 자유전자를 차단하고 수화된 BCM(하늘색 층)과 Al 전극(짙은 회색 층) 사이의 양성자 흐름 방향을 제어한다. 쇼트키 장벽에 의해 제조된 장치를 사용하면 쇼트키 장벽 접합이 없는 Pt-MBCBM 기반 하이드로볼테익 장치(도 3d)와 비교하여 Voc가 310mV에서 720mV로, Isc가 0.5 μ A에서 12.2 μ A로 향상되었다. 이는 강한 이온 구배를 생성하고 전자 재결합을 최소화함으로써 출력 전압과 전류를 향상시킬 수 있으며, 이는 수전해 물질과 전극 사이에 쇼트키 장벽을 통합함으로써 달성할 수 있음을 시사한다.

[0055] 신뢰할 수 있는 하이드로볼테익 장치를 생산하려면 지속적이고 장기적인 안정성을 보장하기 위해 적절한 고려가 필요하다. 도 3e에서 볼 수 있듯이 Pt-MBCBM 기반 수전해 소자는 70 사이클 동안 생성된 전압 값에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 도 3f에서 볼 수 있듯이 50 μ l 탈이온수 물방울에서도 2시간 동안 지속되는 전압 출력을 얻을 수 있었다. 탈이온수의 낙하량이 5 μ l 및 50 μ l에서 증가하여 50 μ l 이상으로 포화되었을 때 유지 시간은 ~ 20분에서 최대 ~ 120분으로 증가했다. 작동 메커니즘을 자세히 설명하기 위해 단일 장치를 사용하고 건조 및 습한 조건에서의 밴드 구조에 대해 논의했다(도 4a). 물 분자는 수소 결합을 통해 고정된 물과 자유 물 층으로 구성된 BCM에 흡수되었다. 이어서 하전된 나노섬유에서 극성기가 이온화되면서 많은 양의 반대 이온이 방출되었다. 그 후, 수화된 BCM과 금속 층 사이의 경계에 EDL이 형성되어 양성자 이온이 BCM에서 금속 표면으로 방향성 이동을 유도하였다(도 4b). 또한 쇼트키 장벽은 Al 전극에서 BCM으로의 전자의 흐름을 억제하여 전하 분리를 촉진하였다(도 4c). 이 메커니즘은 두 전극 사이에 전위를 발생시켜 외부 회로에 전류 흐름을 유도하여 전력을 생성하였다. MBCBM 기반 수전해 소자의 전기 출력을 향상시키기 위해 BCM과 전해질 용액 사이의 전기 화학적 상호작용을 조사했다. 50 μ l의 1M NaCl 전해질 용액으로 작동했을 때, 최적화된 MBCBM 소자는 최대 전압은 0.935V, 전류는 7.51mA, 전력은 6.07 mW이었다(도 5a 내지 5c). 그 결과 전류 값은 탈이온수를 사용하여 얻은 값에 비해 615.6배, 전압은 1.3배, 전력은 688.8배 더 컸다(도 5d). 이러한 값은 이전에 보고된 값보다 훨씬 높은 것이었다. 전류 생성의 향상은 다공성 구조를 통해 전하 수송에 참여하는 전해질 이온이 추가되었기 때문이다. 또한 이 수전해 소자는 뛰어난 안정성을 보여주었다. 연속 발전 성능은 10시간 동안 유지되었다. 10회 연속 테스트 후에도 Pt-MBCBM의 형태에 어떠한 차이도 발견되지 않았다. 이러한 결과를 바탕으로, 여러 종류의 NaCl 함유 물(해수, 땀, 체액 등)이 최대 0.935V의 충분히 높은 최대 전압과 최대 7.51mA의 최대 전류 수준을 제공하는 훌륭한 자원으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0057] 본 발명자들은 저렴하고 손쉬운 제작 공정으로 BC 나노섬유 멤브레인과 얇은 금속층으로 구성된 비대칭 기능화 이중층 멤브레인에서 하이드로볼테익의 개념을 성공적으로 확인하였다. 본 발명의 하이드로볼테익 소자는 최대 전압 0.935V, 전류 7.51mA, 출력 1.5W의 독특한 에너지 하베스팅 성능을 발휘하였다. 50 μ l 전해질 용액에서 6.07mW. MBCBM은 높은 수분 흡수율, 효율적인 전하 수집, 빠른 전하 수송의 장점을 결합하여 고성능의 실용적인 하이드로볼테익 장치에서 효과적으로 시연했다. 연구 결과는 효과적인 소자 제작 전략을 제시하고 고성능의 비용 효율적인 하이드로볼테익 소자를 위한 소자 구성 설계에 대한 귀중한 통찰력을 제공하였다. 따라서 개발된 하이드로볼테익 소자는 IoT 기기를 위한 실용적인 지속 가능한 에너지원과 차세대 전자기기용 자가발전 웨어러블 및 이식형 소자로서의 큰 잠재력을 확인하였다.

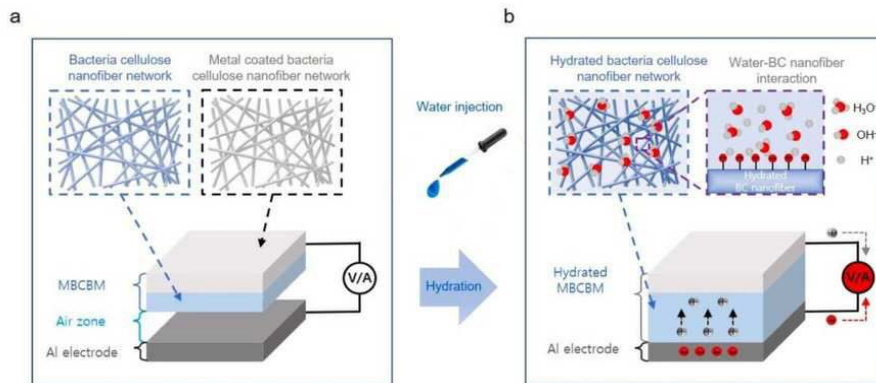
[0058] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다.

[0059]

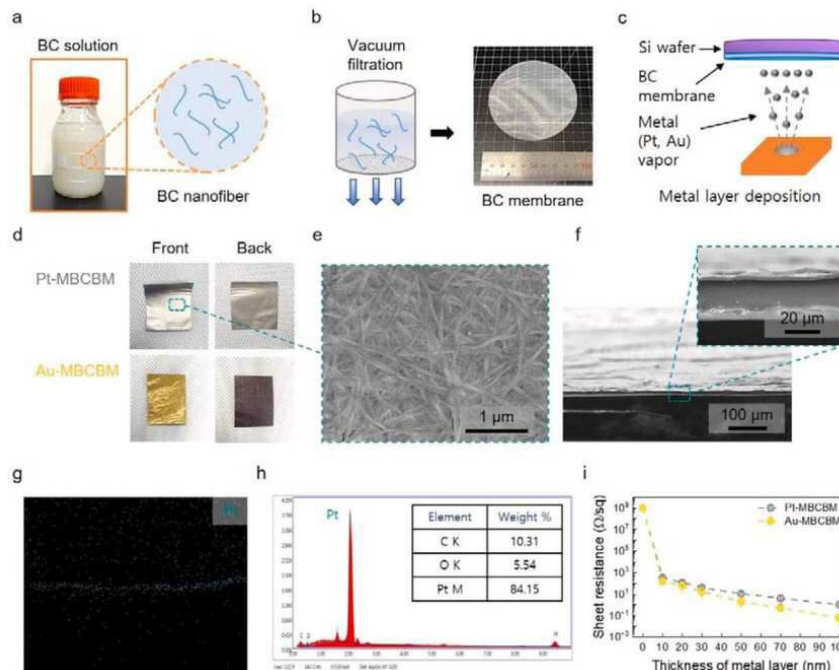
또한, 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당 업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

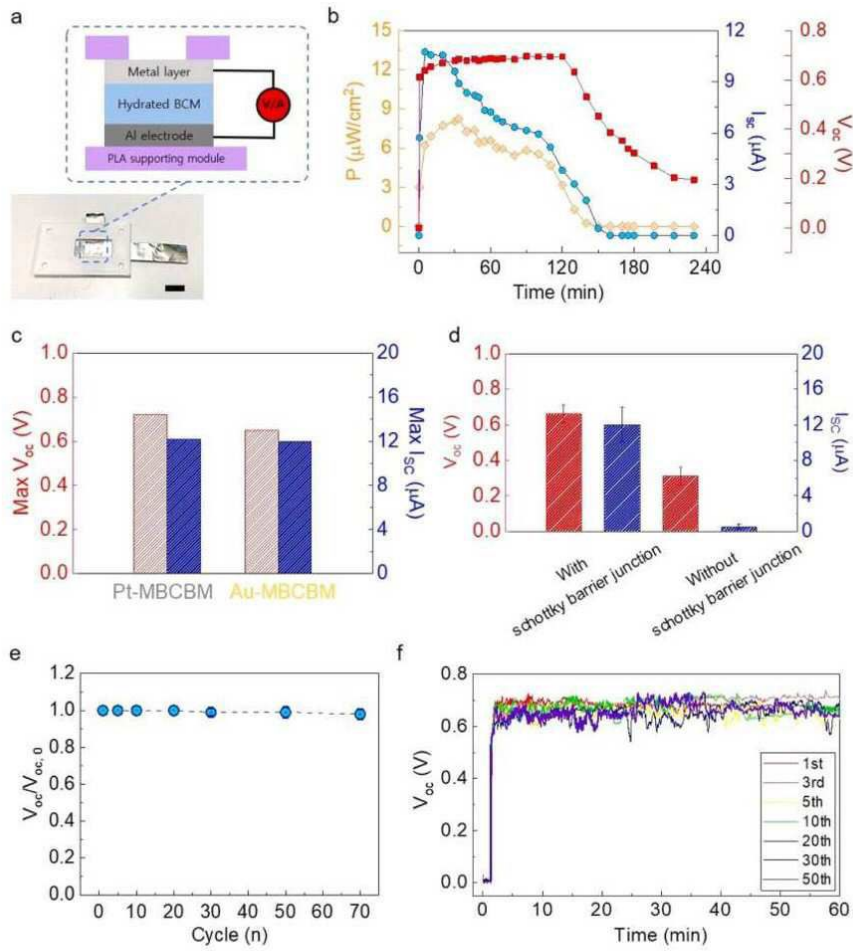
도면1



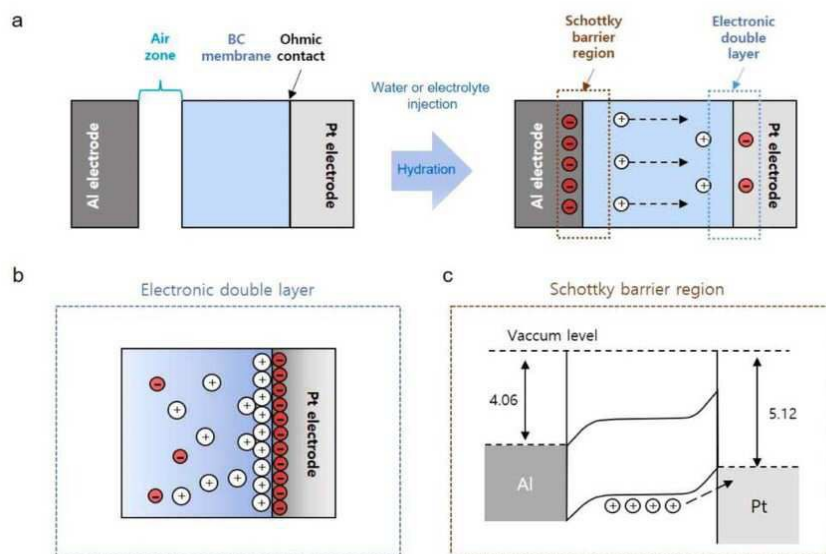
도면2



도면3



도면4



도면5

