



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월01일
 (11) 등록번호 10-1653110
 (24) 등록일자 2016년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H02N 2/18 (2006.01) D04H 1/435 (2012.01)
 D04H 1/728 (2012.01) H02J 7/00 (2006.01)
 B82Y 40/00 (2011.01)
 (52) CPC특허분류
 H02N 2/18 (2013.01)
 D04H 1/435 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0100500
 (22) 출원일자 2015년07월15일
 심사청구일자 2015년07월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120122402 A
 KR101541967 B1

(73) 특허권자
 경희대학교 산학협력단
 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
 (72) 발명자
 김갑진
 경기도 수원시 장안구 만석로 29, 713동 302호 (천천동, 비단마을현대성우.우방아파트)
 이솔지
 경기도 군포시 산본로 451-45 (산본동)
 (74) 대리인
 이종우

전체 청구항 수 : 총 6 항

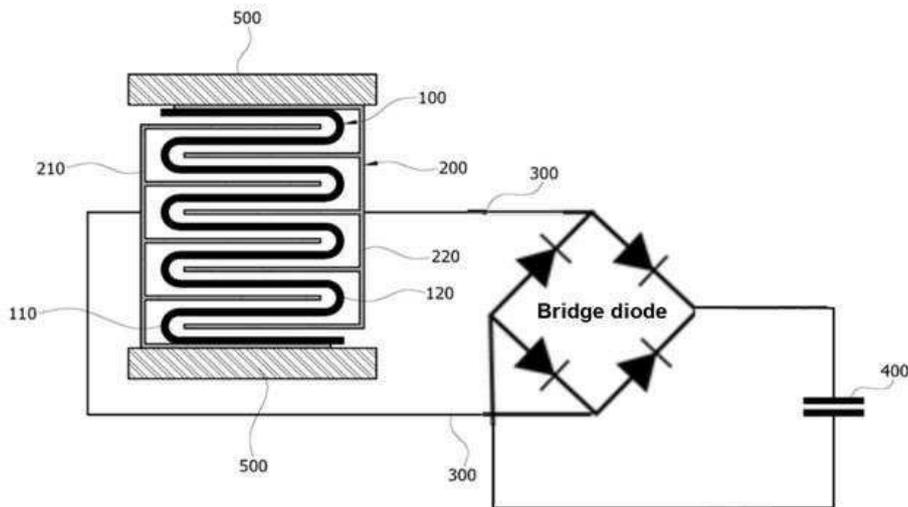
심사관 : 임은정

(54) 발명의 명칭 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터

(57) 요약

본 발명은 나노제너레이터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 압력 인가시 압전효과에 의해 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 발생하는 전기적 신호를 커패시터와 같은 에너지 저장수단에 저장하도록 전도성 직물로 이루어진 신호전달부에 의해 전송하게 함으로써, 직물의 특성을 보유하면서도 저렴한 비용으로 소형 자가 발전기를 구현할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 나노제너레이터에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D04H 1/728 (2013.01)

H02J 7/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044953

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)

연구사업명 산업융합원천기술개발

연구과제명 신장탄성을 20g/De 이하의 신축성 PLA 섬유 제조기술 개발

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10047976

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원 (KEIT)

연구사업명 산업융합원천기술개발

연구과제명 압전/압정전용량 특성 부여 나노웹과 신축성 섬유전극 개발을 통한 다주파수 전기임피던스 단층영상 기반의 대면적 비격자 압력분포 감지시스템 개발

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2013.11.01 ~ 2018.10.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가 교대로 적층되도록 접은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹;

상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어, 압력 인가시 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 전기적 신호인 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부;

전도성 직물로 이루어지며 상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 가해지는 압력에 의해 생성된 교류형 압전신호를 전달하는 신호전달부; 및

상기 신호전달부에 전기적으로 연결되어 교류형 압전신호를 정류화시키는 브리지 다이오드(bridge diode)를 지난 후에 생성되는 직류형 전류를 저장하는 에너지 저장수단;을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리락트산(PLA)을 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체 (L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유연성 병렬 전극부는

상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극; 및 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극;으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는 형태를 구현하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 에너지 저장수단은, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 압력이 가해지거나 압력이 제거될 때 발생하는 전기적 신호인 압전신호를 상기 신호전달부를 통하여 전달받아 전기에너지로 저장하는 커패시터로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 신호전달부를 통하여 전달되거나 상기 에너지 저장수단에 저장되어 있는 전기에너지를 이용하는 에너지 소비수단을 더 포함하여 구성되며, 상기 에너지 소비수단은 상기 신호전달부 또는 커패시터에 연결되어 있는 저항으로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 유연성 병렬 전극부의 외부를 감싸는 보호층을 더 포함하고;

상기 보호층은 발수성 나노섬유 또는 유연성 있는 물질로 이루어지며, 상기 제1전극의 저면에 부착되는 제1보호층과, 상기 제2전극의 상면에 부착되는 제2보호층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노제너레이터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 압력 인가시 압전효과에 의해 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 발생하는 전기적 신호를 커패시터와 같은 에너지 저장수단에 저장하도록 전도성 직물로 이루어진 신호전달부에 의해 전송하게 함으로써, 직물의 특성을 보유하면서도 저렴한 비용으로 소형 자가 발전기를 구현할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 나노제너레이터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래 친환경적으로 전원을 생성하기 위하여 풍력, 지열, 태양열 또는 파력 등 자연환경을 이용하는 다양한 발전 장치들이 이용되고 있지만, 이러한 종래의 발전 장치들은 규모나 크기가 매우 크기 때문에 일상생활에서 필요한 소량의 전원을 생성하기 위한 용도로 사용되기는 어려운 문제점이 있었다.

[0003] 그에 따라, 여러 연구자들은 사람이 걷거나 뛰는 등 일상생활을 영위하면서 발생하는 운동에너지를 새로운 전원 공급원으로 이용할 수 있는 방안들을 연구하게 되었는데, 특히 압력이 인가될 때 전기적 신호를 생성할 수 있는 압전성(piezoelectric) 물질을 이용하여 물리적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 것에 대한 연구를 활발히 하게 되었다.

[0004] 이러한 연구에서는 압전 효과가 우수한 것으로 널리 알려진 납지르코늄티타네이트(lead zirconate titanate, 이하 'PZT' 라 함)와 같이 무기물질들로 이루어진 제너레이터를 이용하여 물리적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 것에 대한 방안들을 연구하게 되었으며, 이와 같이 PZT로 이루어진 전원 공급원을 보행시 지속적으로 압력이 가해지는 신발이나 무릎 등 관절부분에 부착시키고, 보행시 가해지는 압력에 의해 발생하는 물리적 에너지를 이용하여 전기적 에너지를 생성할 수 있게 하는 방안들을 연구하게 되었다. 그에 따라, PZT나 ZnO 등의 무기계 압전 재료를 이용하여 제너레이터를 구성하는 내용의 논문들이 제안되기도 하였다.

[0005] 그러나, 이러한 PZT와 같은 무기물질들이 기본적으로 금속 계열의 물질이기 때문에 물질 자체적으로 상당한 중량감을 갖고 있으며, 제너레이터를 부착하기 위한 부위에 따른 다양한 성형이 쉽지 않은 한계로 인하여 휴대용으로 제작하기에는 쉽지 않은 문제점이 있었다.

[0006] 또한, PZT와 같은 무기물질들의 경우 금속 계열이라는 물질 자체의 특성으로 인하여 외부에서 가해지는 압력 등의 힘에 대한 변위가 작아 기대만큼 충분한 전원을 발생시키지 못하기 때문에 다양하게 이용될 수 있는 형태의 제너레이터로 상업화되기 어려운 문제점이 있었다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 출원인은 대한민국 등록특허 제10-1248415호에 개시된 바와 같이, 압전성 고분자인 나노섬유를 전기 방사법에 의해 생성한 나노섬유 웹의 상부와 하부에 각각 유연성 전극부를 직물로 얹게 형성하고, 타격과 같은 압력에 의해 나노섬유 웹에서 발생하는 압전효과로 야기되는 전기적 신호를 커패시터와 같은 에너지 저장수단에 저장하게 함으로써, 직물의 특성을 그대로 보유하여 대면적화와 성형이 용이하면서도 가볍고 유연하여 적용분야를 크게 확대시킬 수 있는 소형 자가 발전기인 압전성 나노섬유 웹을 이용한 나노제너레이터를 제안한 바 있다.

[0008] 이러한 압전성 나노섬유 웹을 이용한 나노제너레이터에서는 압전물질로서 PZT와 같은 무기계 물질보다 압전계수는 작지만, 유연성, 경량성, 성형성, 제작공정 상의 시간 및 용이성 등에서 무기계 물질보다 유리한 장점을 갖는 고분자 기반의 강유전성 유기 물질인 PVDF(polyvinylidene fluoride) 또는 PVDF의 공중합체로 형성되는 것을

제안하였다.

[0009] 그러나, PVDF 또는 PVDF 공중합체를 압전물질로 하여 나노제너레이터를 구현할 경우 연구 개발단계에서의 소량 생산을 위한 비용은 크지 않지만, 이러한 연구 개발단계를 넘어 스마트 의류나 신발 또는 바닥면에 넓게 설치하기 위한 용도로 대량생산하고자 할 경우에는 불소계고분자는 원료 자체가 매우 고가이고 나노섬유 웹의 제조를 위한 초기 투자비용이 상당한 정도로 증가하게 되는 문제점이 있었는바, 이러한 생산단계에서의 초기 비용 증가는 나노제너레이터를 일상생활 등에서 접하게 되는 다양한 수단에 적용하기 위한 여러 시도들의 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1248415호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 나노제너레이터에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 나노섬유 웹 형태로 구현된 PLA 압전소재를 나노섬유 웹의 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 접힌 각 층에 유연성 병렬 전극부를 연결하고, 압력 인가시 압전효과에 의해 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 발생하는 전기적 신호를 커패시터와 같은 에너지 저장수단에 저장하도록 전도성 직물로 이루어진 신호전달부에 의해 전송하게 함으로써, 직물의 특성을 보유하면서도 저렴한 비용으로 소형 자가 발전기를 구현할 수 있게 한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전센서를 이용한 나노제너레이터를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위한 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터는,

[0013] 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가 교대로 적층되도록 접은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹; 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어, 압력 인가시 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 전기적 신호인 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부; 전도성 직물로 이루어지며 상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 가해지는 압력에 의해 생성된 교류형 압전신호를 전달하는 신호전달부; 및 상기 신호전달부에 전기적으로 연결되어 교류형 압전신호를 정류화시키는 브리지 다이오드(bridge diode)를 지난 후에 생성되는 직류형 전류를 저장하는 에너지 저장수단;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 이때, 상기 폴리락트산(PLA)을 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체 (L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부는

[0016] 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극; 및 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극;으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는 형태를 구현하도록 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 에너지 저장수단은, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 압력이 가해지거나 압력이 제거될 때 발생하는 전기적 신호인 압전신호를 상기 신호전달부를 통하여 전달받아 전기에너지로 저장하는 커패시터로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 신호전달부를 통하여 전달되거나 상기 에너지 저장수단에 저장되어 있는 전기에너지를 이용하는 예

너지 소비수단을 더 포함하여 구성되며, 상기 에너지 소비수단은 상기 신호전달부 또는 커패시터에 연결되어 있는 저항으로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부의 외부를 감싸는 보호층을 더 포함하고; 상기 보호층은 발수성 나노섬유 또는 유연성 있는 물질로 이루어지며, 상기 제1전극의 저면에 부착되는 제1보호층과, 상기 제2전극의 상면에 부착되는 제2보호층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 폴리락트산(Poly Lactic Acid)을 전기방사하여 제조되는 PLA 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보고 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접어서 폴딩형 PLA 나노섬유 웹을 형성한 후, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 유연성 병렬 전극부를 연결함으로써, 폴딩형 PLA 나노섬유 웹이 접혀 있는 모든 영역에서 동시에 압전신호를 획득하면서 전기에너지를 생성할 수 있는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 압전특성을 이용하여 나노제너레이터를 구현할 수 있게 되어, PVDF를 이용할 경우보다 나노제너레이터의 제조비용을 현저히 절감시킬 수 있음은 물론, 그로 인하여 연구 개발을 위한 소량 제조를 넘어 스마트 의류나 신발 또는 바닥면에 넓게 설치하는 등의 다양한 용도로 대량생산할 수 있게 하여 나노제너레이터의 활용을 확대시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터의 단면도.

도 2는 본 발명에 따라 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 다양하게 적층하고 전극을 연결한 상태를 나타내는 단면도로서, (a)는 constructive/destructive 적층, (b) 다층 적층, (c) 지그재그로 접어서 적층한 후의 전극 연결 형태, (d) LED 점등이 가능한 병렬 전극 연결 구조.

도 3은 본 발명에 따라 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 서로 다른 배율((a)2000×, (b)5000× 및 (c)100000×)로 촬영한 FE-SEM 이미지.

도 4는 본 발명에 따른 나노제너레이터에 인가되는 주기적인 외부압력에 의해 압전신호가 발생하는 것을 나타내는 구성도.

도 5는 본 발명에 따라 동적인 압력의 인가 실험을 위한 장치를 나타내는 사진.

도 6은 본 발명에 따른 나노제너레이터를 전력원으로 사용하여 커패시터를 충전하기 위한 등가회로도.

도 7은 본 발명에 따른 나노제너레이터를 전력원으로 사용하여 LED 다이오드를 작동시키는 것을 나타내는 등가회로도.

도 8은 전기방사하여 얻은 순수 PVDF 나노섬유 웹(a)과 순수 PLA 나노섬유 웹(b)으로 제조한 압전소재의 동적 압력 테스트($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB) 신호를 나타내는 그래프.

도 9는 전기방사하여 얻은 PVDF 나노섬유 웹(a)과 PLA 나노섬유 웹(b)의 constructive 및 destructive 적층 효과를 나타내는 구성도.

도 10은 2층으로 constructive 및 destructive 적층한 PVDF 나노섬유 웹((a), (b)) 및 PLA 나노섬유 웹((c), (d))에서의 압전신호($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB)를 나타내는 그래프.

도 11은 다층((a) 1, (b) 3, (c) 5 및 (d) 8층)으로 constructive 적층한 PLA 나노섬유 웹에서 발생하는 압전신호 및 적층수에 따른 V_{p-p} 를 나타낸 그래프(e)($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB).

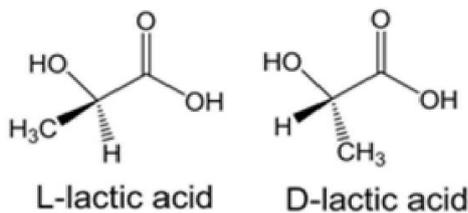
도 12는 도 2의 (c)에서와 같이 단순 폴딩(a), 전극의 직렬연결 폴딩($R_{in}=1G\Omega$, Gain=0dB)(b) 및 전극의 병렬연결 폴딩($R_{in}=100M\Omega$, Gain=0dB)(c)한 5층 PLA 나노섬유 웹의 압전신호를 나타내는 그래프.

도 13은 3가지 타입의 폴딩(단순 폴딩, 전극의 직렬연결 폴딩, 전극의 병렬연결 폴딩) 구조에 따른 발생전류를 비교한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

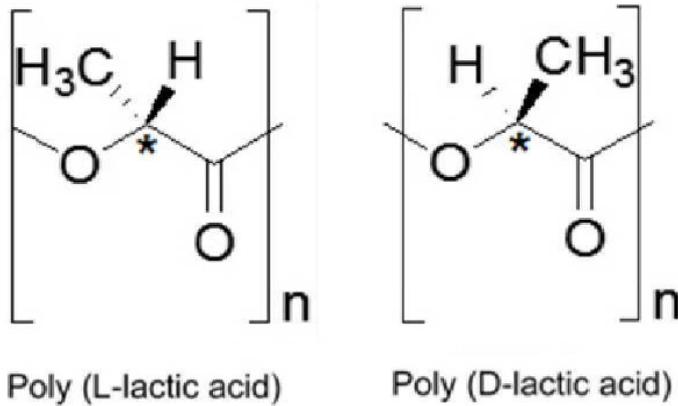
- [0023] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.
- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터의 단면도이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터는, 폴리락트산(Poly Lactic Acid, PLA)을 전기방사하여 생성된 나노섬유 웹을 탑(top)부와 탑(top)부가 상호 마주보도록 접은 제1폴딩부와 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 상호 마주보도록 접은 제2폴딩부가 교대로 적층되도록 접은 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부와 상면인 탑(top)부에 각각 연결되어 압력 인가시 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에서 생성되는 전기적 신호인 압전신호를 수신하는 유연성 병렬 전극부(200)와, 전도성 직물로 이루어지며 상기 유연성 병렬 전극부에 연결되어 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 가해지는 압력에 의해 생성된 교류형 압전신호를 전달하는 신호전달부(300)와, 상기 신호전달부에 전기적으로 연결되어 교류형 압전신호를 정류화 시키는 브리지 다이오드(bridge diode)를 지난 후에 생성된 직류형 전류를 저장하는 에너지 저장수단(400)을 포함하여 구성된다.
- [0026] 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)은, 생분해성 및 생물적합성이 우수한 친환경고분자인 폴리락트산(poly-lactic acid, PLA)을 전기방사하여 형성된 나노섬유 웹을 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 적층된 형태로 구성된다.
- [0027] 상기 폴리락트산(PLA)은 많은 연구자들이 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 및 이의 중합체(예를 들어, PVDF-TrFE)와 같은 기존의 고분자 압전물질의 대체수단으로 관심을 갖고 있는 소재로서, 이러한 폴리락트산(PLA)의 압전특성은 원자들이 탄소원자 주위 모든 방향에서 독특하고 독립적인 전기적 특성을 나타내는 비대칭 분자 구조에 의해 나타난다.
- [0028] 이때, 상기 폴리락트산(PLA)을 구성하는 단량체의 80% 이상은 L-이성질체(L-isomer) 또는 D-이성질체(D-isomer) 중에서 선택된 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것이 바람직하다. PLA의 단량체인 락트산은 광학이성질체로, L-이성질체(L-isomer)와 D-이성질체(D-isomer)의 두 가지 형태를 가지며(화학식 1 참조), L-이성질체로 이루어진 PLA를 PLLA, D-이성질체로 이루어진 PLA를 PDLA라고 한다(화학식 2 참조). 본 발명에서는 PLA에서 이러한 각 이성질체의 순도가 압전특성에 큰 영향을 미치며, 어떤 이성질체이든지 총 PLA의 단량체 중 80% 이상인 한 종류의 이성질체로 이루어지는 것이 압전특성을 나타내기 위해 필요하다. 보다 바람직하게는 총 PLA의 단량체 중 90% 이상, 더욱 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상인 것이 좋다. 기존에 PLA와 압전성 무기입자를 전기방사한 소재의 압전특성을 연구한 결과, 대조군으로 사용된 순수 PLA 소재에서는 압전특성이 나타나지 않는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 아마도 이성질체를 염두하지 않았기 때문에 나타난 결과로 보인다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] [화학식 2]



- [0032]
- [0033] 그에 따라, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)은 총 단량체 중 80% 이상이 어느 한 종류의 이성질체로 이루어진 PLA를 용매에 용해한 방사용액을 전기방사하여 나노섬유가 랜덤하게 어셈블리 되면서 기공을 내포하고 있는 나노섬유 웹 형태를 구현하게 된다.
- [0034] 이때, 상기 용매는 클로로포름 및 디메틸아세트아마이드의 혼합용액인 것이 바람직하며, 상기 클로로포름과 디메틸아세트아마이드가 2 : 1 내지 4 : 1의 부피비로 혼합된 것이 바람직하고, 방사용액은 이러한 용매에 PLA를 5 내지 20중량%로 용해한 것이 바람직하다. 이러한 조건들에 따르면 보다 용이하게 우수한 효과를 갖는 PLA 나노섬유 웹을 제조할 수 있게 된다.
- [0035] 이와 같이 PLA를 전기방사하여 이루어짐으로써, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)은 도 3에 도시된 바와 같이 자체적으로 기공이 포함된 형태를 갖게 되며, 이러한 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)에 압력이 가해지거나 제거될 때 기공이 압착되거나 복원되면서 공기가 출입하여 두께 변화를 초래하고 그에 따라 정전용량을 가변시키는 동시에 PLA 나노섬유 자체의 두께 변화를 초래함으로써 PLA 고유의 전단압전전류(shear piezoelectric current)를 생성할 수 있게 된다. 이때, 도 3은 9wt.-% PLA 용액을 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹을 다른 배율((a)는 2k×, (b)는 5k×, (c)는 100k×)로 캡처한 FE-SEM 이미지를 나타낸다. 비록 이후의 연구를 통하여 더 작은 나노 스케일(5 ~ 15nm 직경)의 섬유가 더 높은 비율을 차지하도록 하는 것이 필요하지만, 본 연구에서 확립된 최적 전기방사 조건을 통해 100nm 직경 스케일의 비교적 균일한 전기방사 순수 PLA 나노섬유가 생성된 것을 확인하였다. 덩어리 없이 균일한 형태를 나타내는 것은 전기방사시의 전압, 상대습도, 용매, 용액 농도 및 전기방사 챔버의 TCD 거리와 같은 전기방사 조건의 최적화 때문인 것으로 보인다.
- [0036] 이와 같이 전기방사하여 형성된 PLA 나노섬유 웹은 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 접힌 상태로 적층 형성된 폴딩형을 구현할 수 있도록, 같은 면이 서로 마주보도록 적어도 2회 이상 접어서 이루어진다.
- [0037] 이때, 상기 PLA 나노섬유 웹을 적층할 경우 도 2의 (a)에 도시된 Constructive 적층과 같이 상기 PLA 나노섬유 웹의 탑(top)부와 바텀(bottom)부가 상호 접하면서 순차 적층되도록 구성될 수도 있으나, 보다 강화된 압전신호를 얻을 수 있도록 도 2의 (a)에 도시된 Destructive 적층과 같이 연결되어 있는 하나의 나노섬유 웹을 바텀(bottom)부와 바텀(bottom)부가 서로 마주보고 탑(top)부와 탑(top)부도 서로 마주보도록 접어서 바텀부가 마주보는 영역과 탑부가 마주보는 영역이 교대로 순차 적층되도록 구성되는 것이 바람직하다.
- [0038] 그에 따라, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)은 Destructive 적층되어, 상기 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑(top)부가 서로 마주보는 영역인 제1폴딩부(110)와, 상기 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀(bottom)부가 서로 마주보는 영역인 제2폴딩부(120)가 교대로 연속되면서 적층된 형태로 이루어지게 된다.
- [0039] 이와 같이 제1폴딩부(110)와 제2폴딩부(120)가 교대로 적층된 형태의 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)은 전도성 직물로 구성되므로, 압력 인가시 상기 제1 및 제2폴딩부가 눌러서 접히더라도 압력 제거시에는 원래의 상태로 복원되어, 스마트 슈즈나 일정 영역의 바닥과 같이 반복적으로 가해지는 압력에 의해 전기적 신호인 전단압전전류를 생성할 수 있게 된다.
- [0040] 또한, 상기 유연성 병렬 전극부(200)는, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면과 저면에 각각 연결되어 외부에서 인가되는 압력에 의해 압착되거나 복원될 때 발생하는 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)의 두께 변화로 인하여 생성되는 전기적 신호인 압전신호를 상기 신호전달부로 전달할 수 있는 전도성 직물로 형성되며, 상기 폴딩형

PLA 나노섬유 웹의 저면에 부착되는 제1전극(210)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면에 부착되는 제2전극(220)을 포함하여 구성된다.

- [0041] 상기 제1전극(210)과 제2전극(220)은 도 2의 (c)에서 ‘단순히 접는 형태’ 나 ‘전극이 직렬로 연결되도록 접는 형태’에 도시된 바와 같이 부착될 수도 있으나, ‘전극이 병렬로 연결되도록 접는 형태’에 도시된 바와 같이 접힌 상태에서의 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹 최하부면과 최상부면에 제1전극과 제2전극이 각각 설치되어 펼쳐진 상태를 고려할 때 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면과 상면에 제1전극과 제2전극이 설치되도록 구성되는 것이 바람직하다.
- [0042] 이때, 상기 제1전극(210)은 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)의 저면인 최하부면에 설치됨과 아울러, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면이 서로 마주 보이도록 접힌 제2폴딩부(120)의 사이 공간에도 각각 삽입되도록 형성되고, 상기 제2전극(220)은 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)의 상면인 최상부면에 설치됨과 아울러, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면이 서로 마주보도록 접힌 제1폴딩부(110)의 사이 공간에도 삽입되도록 형성된다.
- [0043] 그에 따라, 상기 유연성 병렬 전극부(200)는, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면인 바텀부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 적어도 하나 이상의 상기 제2폴딩부 사이 공간에 위치하는 제1전극(210)과, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 상면인 탑부에 연결되어 있으며 적층되어 있는 상기 제1폴딩부 사이 공간에 위치하는 제2전극(220)으로 이루어져, 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 같은 면에 접하는 전극들 상호간이 전기적으로 연결되어 있는 형태를 구현할 수 있게 된다.
- [0044] 따라서 외부에서 압력이 인가될 경우에는, 상기 제1 및 제2폴딩부가 교대로 적층되어 있는 폴딩형 PLA 나노섬유 웹이 압착됨에 따라 적층된 각 층이 압착되면서 제1 및 제2폴딩부(110, 120) 사이가 눌리게 되어 그 사이 공간에 삽입되어 있는 제2전극(220)과 제1전극(210)이 폴딩형 PLA 나노섬유 웹의 저면과 상면에 각각 접하여 접혀 있는 모든 영역으로부터 압전신호를 획득하게 된다.
- [0045] 따라서 접힌 상태의 PLA 나노섬유 웹의 상면과 저면에서만 압전신호를 획득하는 것보다, 압력이 인가될 때 접혀 있는 PLA 나노섬유 웹의 여러 영역(제1 및 제2폴딩부에 의해 형성되는 영역)에서 동시에 압전신호를 획득할 수 있게 되므로, 보다 강한 압전신호를 획득할 수 있게 된다.
- [0046] 이때, 상기 유연성 병렬 전극부(200)는 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹에 부착될 수 있는 전도성 직물로 형성되되, 폴딩형 PLA 나노섬유 웹과의 접촉면적을 증가시킴으로써 면적에 비례하는 정전용량 값을 크게 할 수 있도록 무늬가 없는 직물, 바람직하게는 평직물(Taffeta)이나 립스톱(Rip Stop) 조직에 니켈, 구리, 금, 은 또는 카본블랙 등 전도성이 우수한 도전성 물질이 코팅되어 구성되는 것이 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 신호전달부(300)는 일단이 유연성 병렬 전극부를 이루는 상기 제1전극(210)과 제2전극(220)에 각각 연결되고, 타단이 정전용량 값의 변화에 따른 전기적 신호를 전달하고자 하는 회로에 연결되어 있는 디지털사로 구성된다. 이때, 상기 신호전달부(300)는 외형상 표출되는 것을 최소화할 수 있도록 압력측정 센서의 두께보다 얇은 직경을 갖도록 구성되는 것이 바람직하며, 외부의 영향에 의한 노이즈를 줄이면서도 유연성도 우수한 디지털사로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 에너지 저장수단(400)은 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹(100)에 압력이 가해지거나 압력이 제거될 때 발생하는 전기적 신호인 압전신호를 상기 신호전달부를 통하여 전달받아 전기에너지로 저장하는 커패시터와 같은 저장수단으로 구성된다. 이때, 상기 에너지 저장수단(400)으로 공급되는 전기적 신호를 전파정류하여 공급하는 bridge diode형 정류기를 더 포함하여 구성되어야 함은 물론이다.
- [0049] 이와 같이 본 발명은 에너지 저장수단을 이루는 커패시터에 전기에너지를 누적 저장하도록 구성될 수 있음과 더불어, 발생한 전기에너지를 이용하여 열을 발생시켜 보온효과를 구현하거나 LED를 점등시키는 저항 등으로 이루어져 전기에너지를 지속적으로 소비하는 에너지 소비수단을 더 포함하여 구성될 수도 있음은 물론이다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터는, 상기 유연성 병렬 전극부(200)의 외부를 감싸서 불필요한 외부의 자극이나 오염물질로부터 전극부와 센서부를 보호하는 보호층(500)을 더 포함하여 구성되는 것이 바람직하다.
- [0051] 이러한 상기 보호층(500)은 수분이나 오염물이 상기 폴딩형 PLA 나노섬유 웹으로 유입되는 것을 방지할 수 있도록 발수성 나노섬유나 필름과 같은 유연성 있는 물질로 이루어지며, 상기 제1전극(210)의 저면에 부착되는 제1 보호층과, 상기 제2전극(220)의 상면에 부착되는 제2보호층을 포함하여 구성되는 것이 바람직하다. 이때, 상기 제1 및 제2보호층은 상기 유연성 병렬 전극부를 충분히 감쌀 수 있도록 상기 제1 및 제2전극보다 넓은 면적으로

형성되는 것이 바람직하다.

[0052] 또한, 상기 제1보호층과 제2보호층으로 이루어진 상기 보호층(500)은 정전용량 값의 변화에 의해 상기 유연성 병렬 전극부에서 발생하는 전기적인 신호가 원하지 않게 누출되는 것을 방지할 수 있도록 절연성 있는 직물로 형성되는 것이 바람직하다.

[0053] 다음에는 이와 같이 구성된 본 발명에 따른 전기방사하여 얻은 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터를 이용하여 압력인가시 전기적 신호가 발생하는 압전특성을 분석한 실험을 설명한다.

[0054] 1-1. 실험방법

[0055] 1-1-1. 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)

[0056] 순수 PLA 나노섬유 웹의 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM 장치(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss Inc., USA)를 사용하였다.

[0057] 1-1-2. 전단압전전류 신호 측정

[0058] 자체 제작한 동적 압력 장치(도 5)를 사용하여 산출되는 V_{p-p} 를 측정하였다. 주기적인 외부 압력에 의해 나노제너레이터에서 생성되는 압전전류 신호를 1GΩ의 R_{in} 으로 전압 모드를 세팅한 Piezo Film Lab Amplifier로 전이 하였다. 이후 신호를 도 4와 같이 NIDAQ 보드를 통해 PC에 저장하였다. 압전신호를 검출하기 위해, 0.5Hz로 1kgf의 정현 압력(sinusoidal pressure)을 나노제너레이터에 가하였다. 또한 LED 작동 실험의 경우에는 2Hz로 6kgf의 정현 압력을 나노제너레이터에 가하였다.

[0059] 1-1-3. 회로 디자인 및 측정

[0060] 커패시터(축전기)에의 충전을 위한 최적의 배열을 확인하기 위해, 전극이 평행하게 연결된 9층의 나노섬유 웹 형태의 PLA 압전소재를 사용하였다. 전극의 면적을 $7cm^2$ 로 증가시켰고, 2Hz의 주기적인 외부 압력을 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터에 가하였다. 도 6은 파워소스로 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터를 사용하는 축전기(Capacitor) 충전 회로를 나타낸다. 추가로 파워소스로 PLA 압전소재를 이용한 나노제너레이터를 사용하여 LED 다이오드를 작동할 때의 효율도 확인하였다. 도 7은 LED 다이오드를 작동하기 위해 사용된 회로도 를 나타낸다.

[0061] 1-2. 실험결과

[0062] 1-2-1. 전기방사 PLA 나노웹을 기초로 하는 압전센서

[0063] 1-2-1-1. FE-SEM 연구

[0064] $1\frac{1}{2}nm$ 에 이르는 전통적인 SEM에 비해 3 ~ 6배 더 우수한 공간 해상도를 가지면서 선명하고, 정전기로 인한 이미지 왜곡이 덜하다는 사실 때문에 전통적인 SEM 방법 보다는 FE-SEM을 선택하였다. 도 3은 9wt.-% PLA 용액을 전기방사하여 얻은 순수 PLA 나노섬유 웹을 다른 배율($2k\times$, $5k\times$ 및 $100k\times$)로 캡처한 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0065] 1-2-1-2. 동적 압력 신호

[0066] 순수 PVDF 나노섬유 웹과 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 나노제너레이터의 V_{p-p} 신호를 비교하여 도 8에 나타내었다. 일정한 외부 압력 뿐만 아니라 R_{in} , 부가물이 동일한 실험 조건 하에서, ~ 3.7V를 생성하는 PVDF 나노섬유 웹과 비교하여 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 나노제너레이터는 약 3.2V의 V_{p-p} 를 생성하였다. 도 9는 선형 PVDF의 C-F 쌍극자 배열과 나선형 PLA의 C=O 쌍극자 배열 방향 간의 효과를 구별하기 위해, PVDF 및 PLA 나노섬유 웹을 사용하여 constructive 및 destructive 형태로 적층한 배치의 개략도를 나타낸다. PVDF 나노섬유 웹의 경우, C-F 쌍극자가 주로 한쪽으로 배열되어 있고, 이에 따라 constructive 형 적층에서 압전신호가 강화되지만, destructive 형 적층에서는 압전신호가 사라진다(도 9의 a). 위에서 설명한 바와 같이, PLA의 압전신호는 C=O 쌍극자가 특적으로 그리고 나선 방향을 따라 배열된 나선 구조의 변형에 의해서만 생성될 수 있다. 따라서 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 나노제너레이터에서는 constructive 및 destructive 형태 모두에서 거의 유사한 V_{p-p} 신호가 생성될 것으로 기대되었다(도 9의 b). 하지만, 도 10에서 얻은 결과에 따르면 PVDF와 PLA 나노섬유 웹의 constructive 형 적층 구조에서의 V_{p-p} 신호(도 10의 a, c)가 destructive 형 적층(도 10의 b, d) 구조에 비해 강화된 것으로 나타났다. PVDF와 PLA의 constructive 형 적층 구조 모두 도 9에 나타난 것에 비해 강화되

었다. destructive 형 적층 PVDF 센서(도 10의 b)와 비교하면, destructive 형 적층 PLA 나노섬유 웹으로 제작한 나노제너레이터(도 10의 d)의 V_{p-p} 신호가 개선된 것으로 나타났다. 위의 결과는 전기방사 PVDF 나노섬유 웹에서처럼 나선형 PLA 나노섬유 웹이 어떠한 추가적인 연신 공정 없이도 전기방사하는 동안 분극되어 C=O 쌍극자가 특정한 각도로 배열을 나타낸다는 것을 설명한다.

[0067] 도 11은 PLA 나노섬유 웹의 적층수에 따른 압전신호의 변화를 나타내는 것으로, PLA 나노섬유 웹 적층수가 증가함에 따라 최종 압전신호가 비선형으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 비록 초반에 적층 증가로 생성되는 신호가 유의적으로 증가(5층까지)하였지만, 적층이 더 증가하더라도 신호가 적정 정도로만 증가하는 것으로 나타났고, 이는 외부압력이 내부층에 적층된 PLA 사슬 상에 미치는 영향이 제한적이라는 것을 나타낸다. 달리 말하면, 특정한 두께가 최종 압전신호를 생성하는데 중요한 역할을 한다(도 11). 압전신호 상에서 세 가지의 다른 폴딩방법에 대한 효과를 연구하기 위해 5층으로 적층된 PLA 나노섬유 웹을 사용하여 추가실험을 수행하였다. PLA 나노섬유 웹을 접고 상단과 하단 전극이 다양한 구조(도 2)를 이루도록 서로 다른 방법으로 삽입하여 세 가지 서로 다른 형태의 압전센서를 제작하였다. 단순 폴딩의 경우(도 12의 a), 그리고 destructive 형 적층과 유사한 형태로 전극이 직렬 연결되도록 접은 경우(도 12의 b), 모든 층간의 C=O 쌍극자 분극의 합은 현저히 줄어들 수 밖에 없다. 하지만, 전극이 직렬 연결되도록 접은 경우 단순 폴딩의 경우에 비해 훨씬 높은 압전신호가 나타났는데, 아마도 접힌 나노섬유 웹 사이에 전극이 삽입됨에 따라 모든 층간의 전도도가 증가하였기 때문일 것이다. 배터리의 병렬연결과 같이 전극이 병렬 연결되도록 접은 경우(도 12의 c), 압전 전류를 생성하는 전극의 총 면적이 증가하여 생성되는 전류의 총 값이 증가함에 따라 유의적으로 강화된 압전신호가 나타났다. 전극이 병렬 연결되도록 접은 경우의 생성 신호를 측정하였을 때, 1GΩ의 입력저항(R_{in})을 사용하면 출력전압이 10V 이상으로 되어서 NIDAQ 보드 (최대 입력전압±10V)로는 측정할 수 없기 때문에 입력저항 R_{in} 을 100MΩ으로 10배 줄여서 출력전압도 10배 감소하도록 하여 측정하였다. 전극이 나노섬유 웹 적층물의 상단과 하단에만 위치한 단순 폴딩과 비교하여, 접힌 나노섬유 웹 사이에 전극이 삽입된 병렬연결의 경우 증가한 전체 전극의 면적으로 인해 외부압력이 주기적으로 전달되는 상태에서 변화하는 C=O 쌍극자의 총 수가 더 증가한다. 최대 생성 전류(I_{max})는 최대 피크 압력(V_{max})으로부터 계산식(1)을 사용하여 계산할 수 있다. 동일한 실험조건 하에서, 병렬 연결된 PLA 구조는 직렬 연결된 구조에 비해 압전 전류 신호가 ~ 9배 이상인 것으로 나타났으며, 단순 폴딩형 구조에 비해서는 ~ 40배 이상인 것으로 나타났다(도 13).

[0068]
$$I_{max} (A) = \frac{V_{max} (V)}{R_{in}(\Omega)} \quad (1)$$

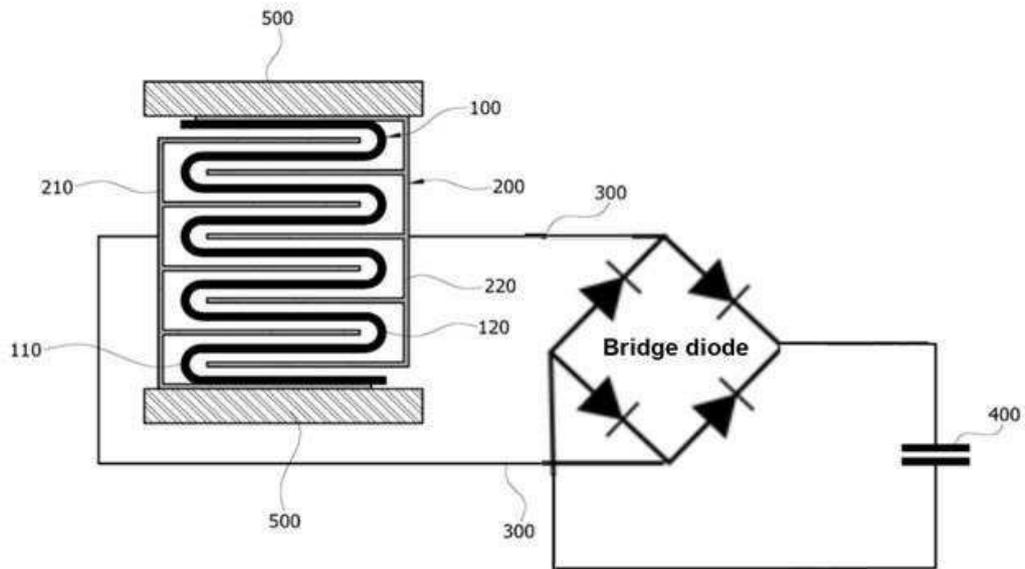
부호의 설명

- [0069] 100 : 폴딩형 PLA 나노섬유 웹
 110 : 제1폴딩부
 200 : 유연성 병렬 전극부
 210 : 제1전극
 300 : 신호전달부
 400 : 에너지 저장수단
 500 : 보호층

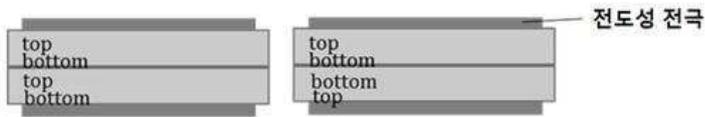
- 120 : 제2폴딩부
 220 : 제2전극

도면

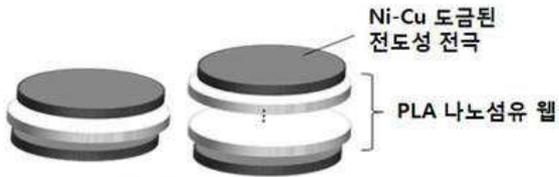
도면1



도면2



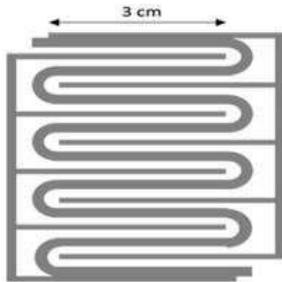
(a) Constructive/Destructive 적층



(b) 단층/다층 적층

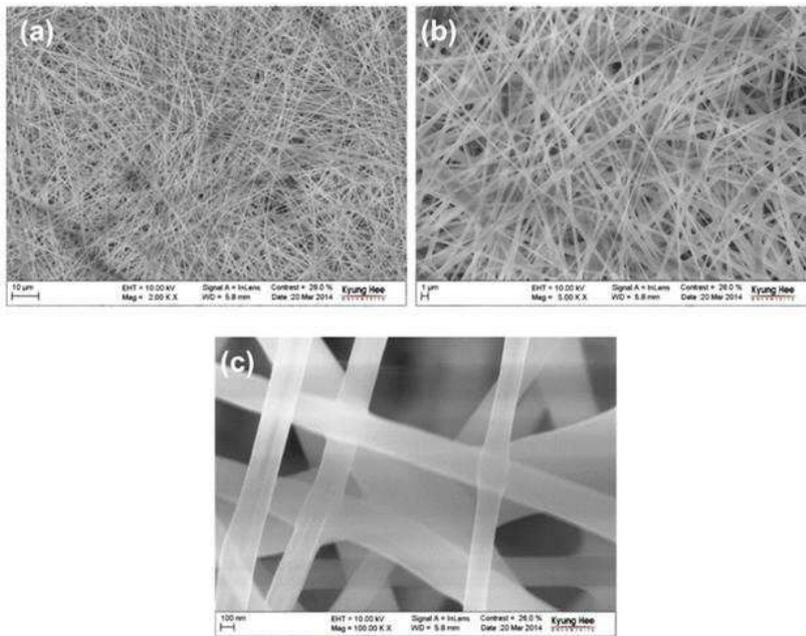


(c) 3가지의 접는 형태

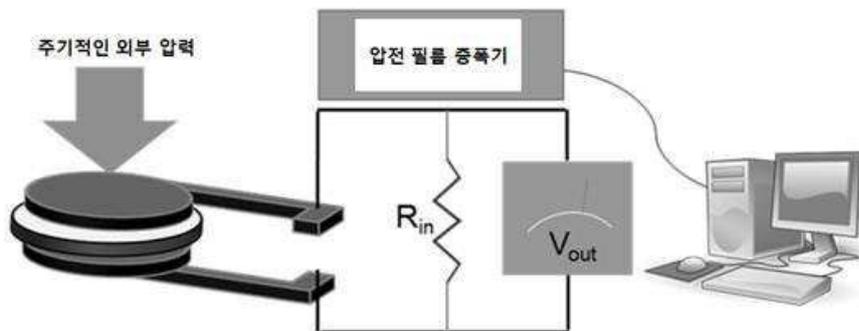


(d) LED 작동을 위해 전극이 병렬로 연결되도록 접어 만든 센서

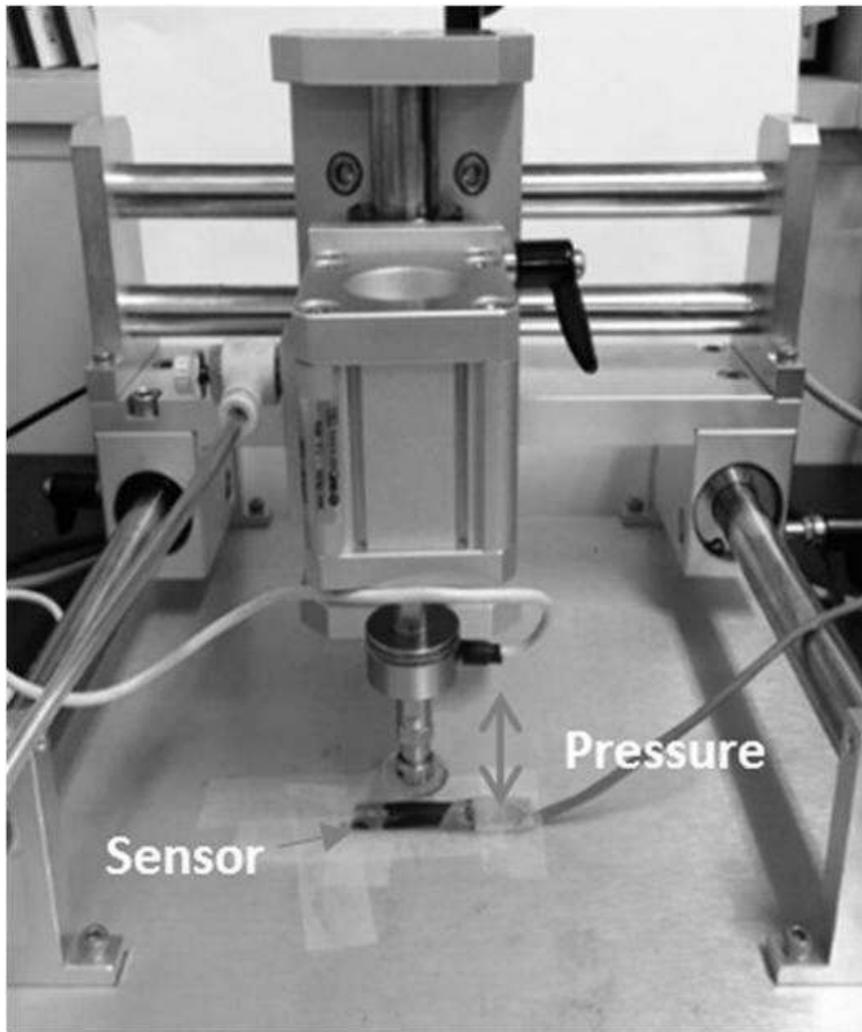
도면3



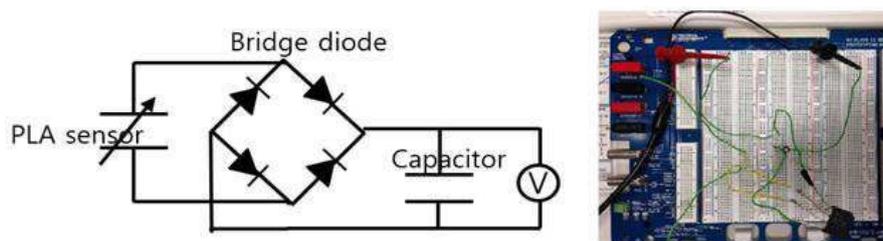
도면4



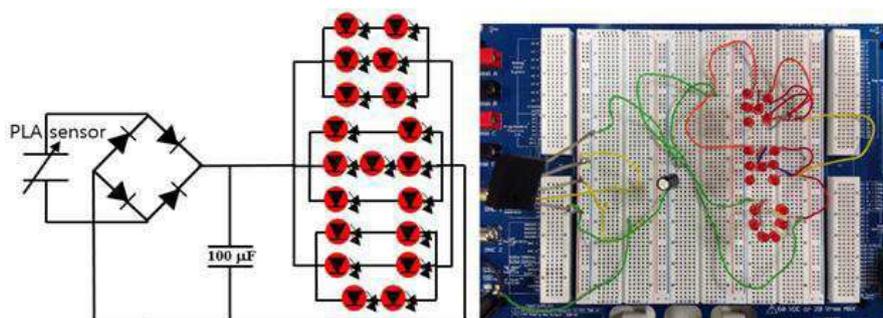
도면5



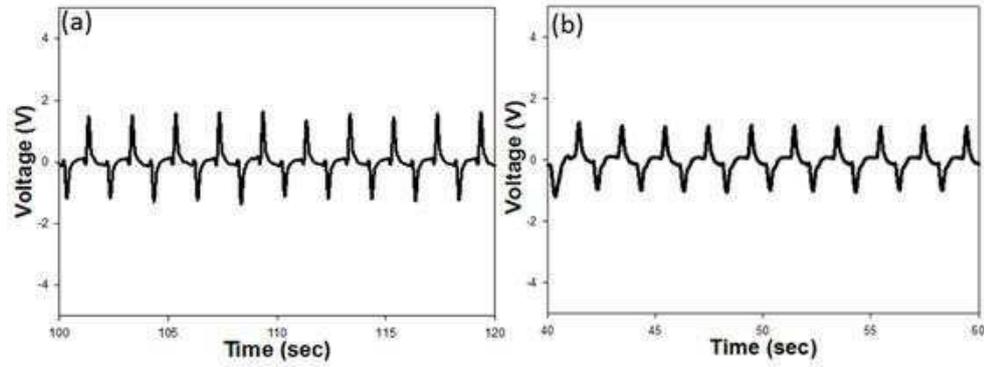
도면6



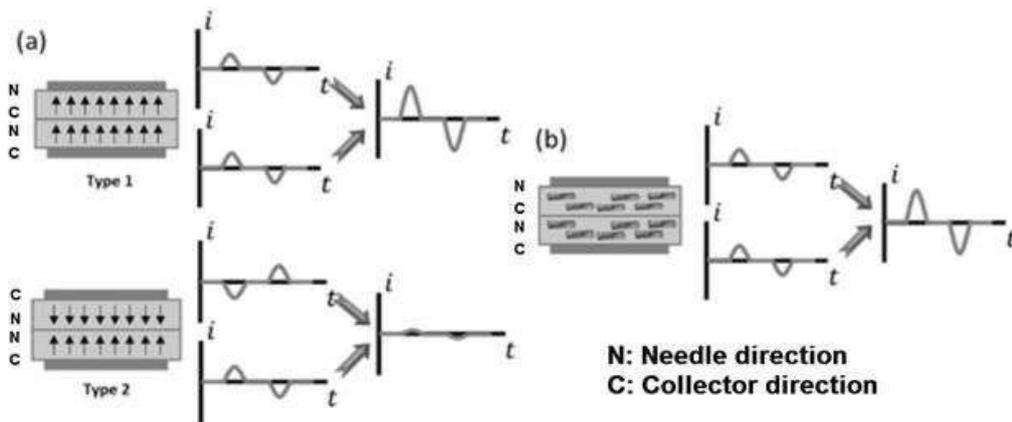
도면7



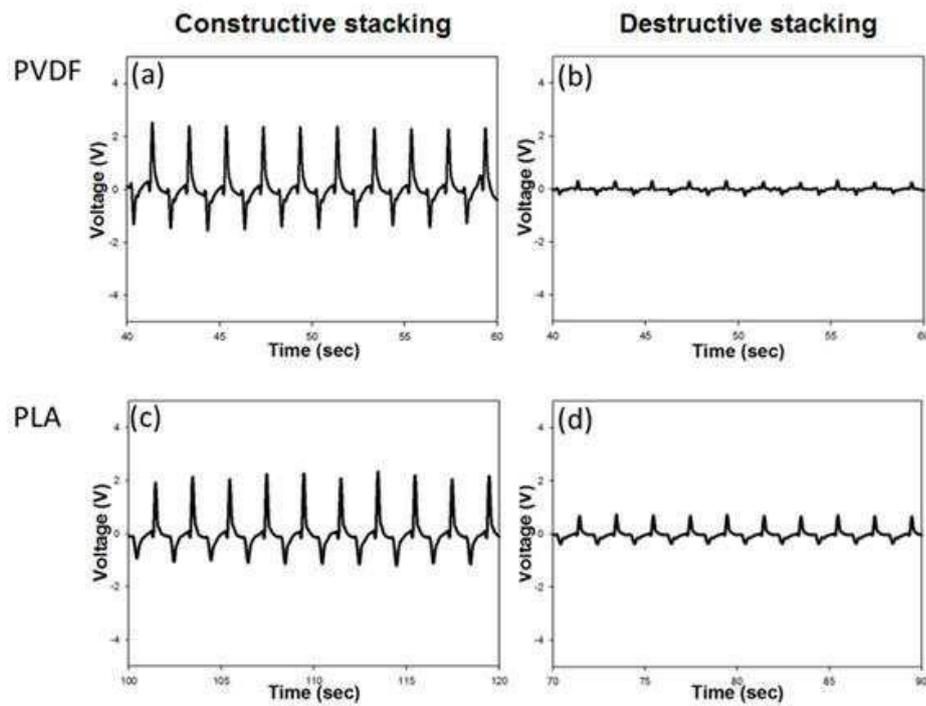
도면8



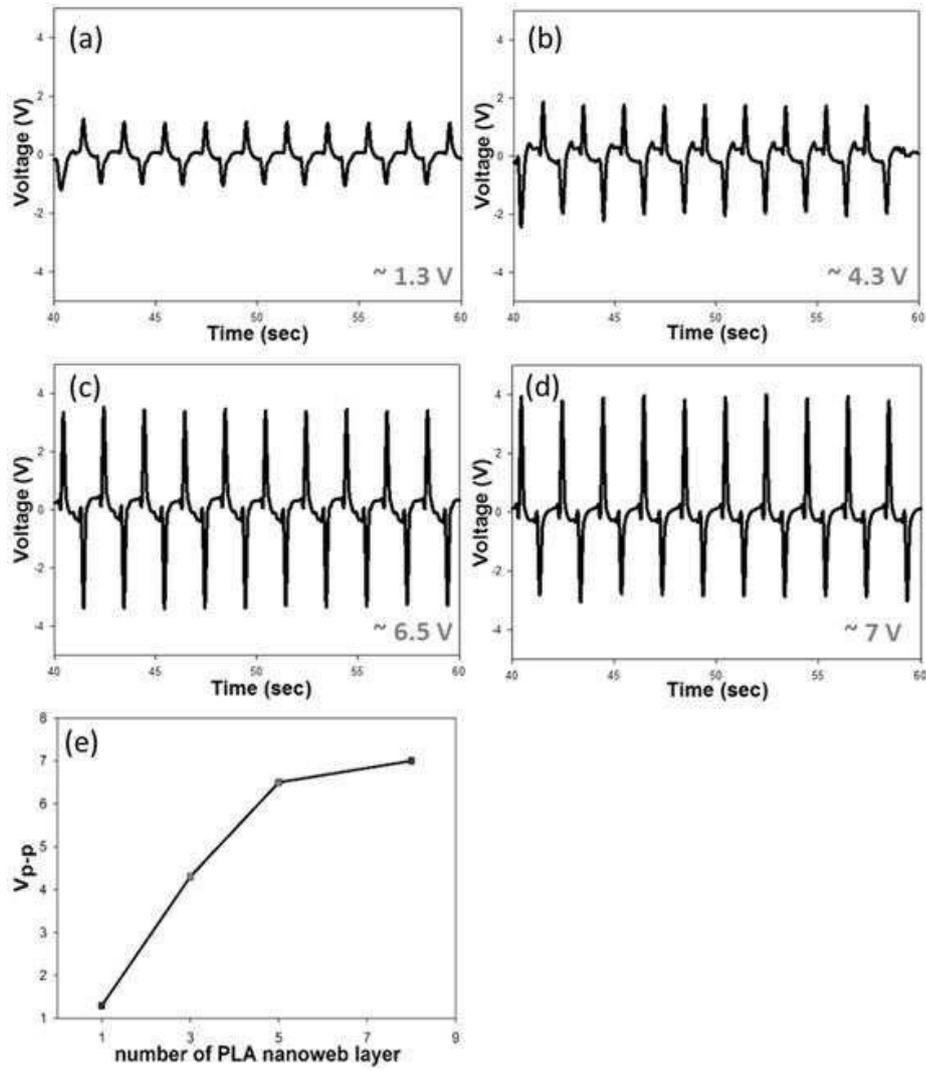
도면9



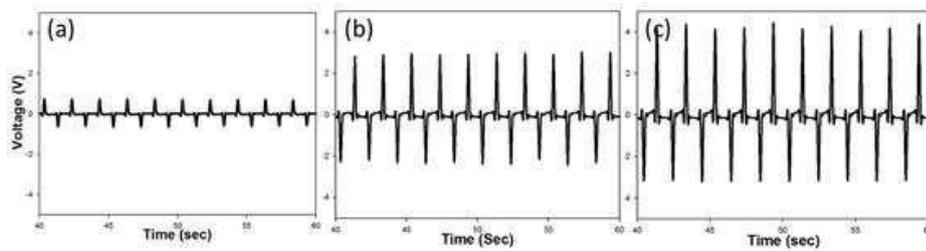
도면10



도면11



도면12



도면13

