

자가 치유가 가능한 이온젤 개발

웨어러블 소자는 차세대 전자소자로 각광받고 있고 이를 실현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 전기화학소자의 경우 전해질은 기본 구성 요소로써 소자 성능에 큰 영향을 미친다. 전형적 전해질은 크게 액체 및 고체 전해질로 분류할 수 있다. 하지만 각각 누액 현상과 낮은 이온전도성으로 인해 차세대 웨어러블 전기화학 소자에 적절치 않다. 이와 같은 한계점들은 이온성 액체와 공중합체의 복합체 형태인 이온 젤 전해질을 활용하여 극복할 수 있다. 더 나아가 지속적으로 기계적 스트레인을 받는 웨어러블 전기화학소자의 경우 외부에서 충격이 가해져 물리적 손상이 생기더라도 이를 스스로 치유할 수 있는 유연 전해질 개발이 필요하다.

최근 분자 간 수소 결합이 가능한 블록 공중합체를 도입하여 젤의 손상 이후에도 자가 치유가 가능한 이온젤이 개발되었다. 또한 자가 치유 과정은 상온에서도 3시간이면 충분히 가능했으며, 자가 치유를 통해 복구된 이온젤 전해질은 초기 우수한 전기화학적 및 기계적 특성과 큰 차이가 없음이 관찰되었다. 개발된 이온젤이 최근 개발된 자가 치유 전극과 함께 활용된다면 소자 전체적으로 자가 치유가 가능한 전기화학 전자소자 개발이 가능할 것으로 기대된다.

Yokohama National University의 Masayoshi Watanabe 교수 및 University of Tokyo의 Mitsuhiro Shibayama 교수 등에 의해 수행된 본 연구결과는 "Self-Healing Micellar Ion Gels Based on Multiple Hydrogen Bonding"이라는 제목으로 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<R. Tamate et al., *Adv. Mater.*, **30**, 1802792
DOI:10.1002/adma.201802792 (2018)>

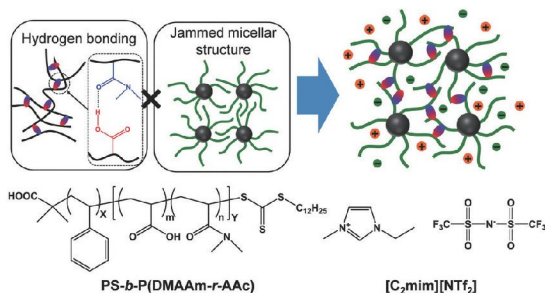


그림 1. 자가 치유가 가능한 이온젤 모식도 및 구성 요소들의 화학적 구조.

기존 한계를 뛰어넘는 고성능 발광전기화학셀

발광전기화학셀(light-emitting electrochemical cell, LEC)은 이미 상용화된 유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED)처럼 주입된 전자와 홀의 재결합(recombination)을 통해 발광하는 측면은 유사하지만, 활성층(active layer)에 이동 가능한 이온(mobile ion)들이 존재한다는 큰 차이가 있다. 특히 이온들은 구동과정에서 전극 표면에 전기이중층(electrical double layer)을 형성하며 발광층의 전기화학적 도핑을 도와 실시간으로 p-n junction을 유도하는데 중요한 역할을 하는 등 소자 성능에 큰 영향을 미친다. 아울러 고체층을 포함하는 고분자(이온전도성 고분자)와 발광 가능한 고분자의 블렌드 형태로 구성된 단일층(single-layer)만으로도 강한 발광 현상을 보일 수 있는 점도 중요한 특징이다.

본 연구에서는 기존에 주로 이온전도성 고분자로 사용되던 polyether 기반 고분자가 아닌 star형의 구조를 갖는 carbonate 기반의 ion transporter를 적용하여 hydrophobic한 발광 고분자와의 혼합성(compatibility)을 향상시켰다. 그 결과 높은 구동 안정성과 함께(300 Cd/m²의 밝기로 140시간 이상) 기존에 보고된 단일 발광층 LEC 소자 중 최고 성능인 전류 효율(current efficiency) 13.8 Cd/A에서 밝기 1,060 Cd/m²를 달성하였다. 아울러 제안한 ion transporter의 알킬 그룹 길까지의 길이를 조절하며 실험한 결과, 이온전도성 고분자 및 발광고분자 간 contact이 molecular level에서 잘 이루어졌기에 소자 전 영역에서 균일한 도핑 과정이 유도되어 유도된 결과임도 알 수 있었다. 이와 같은 최적의 ion conductor 분자 디자인에 대한 가이드는 향후 LEC 소자의 고성능화 및 상용화에 크게 기여할 것으로 기대된다.

스웨덴 Umeå University의 Ludvig Edman 교수 등에 의해 수행된 본 연구 결과는 "Ion Transport beyond the Polyether Paradigm: Introducing Oligocarbonate Ion Transporters for Efficient Light-Emitting Electrochemical Cells"라는 제목으로 *Advanced Functional Materials*에 게재되었다.

<J. Mindemark et al., *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1801295
DOI: 10.1002/adfm.201801295 (2018)>

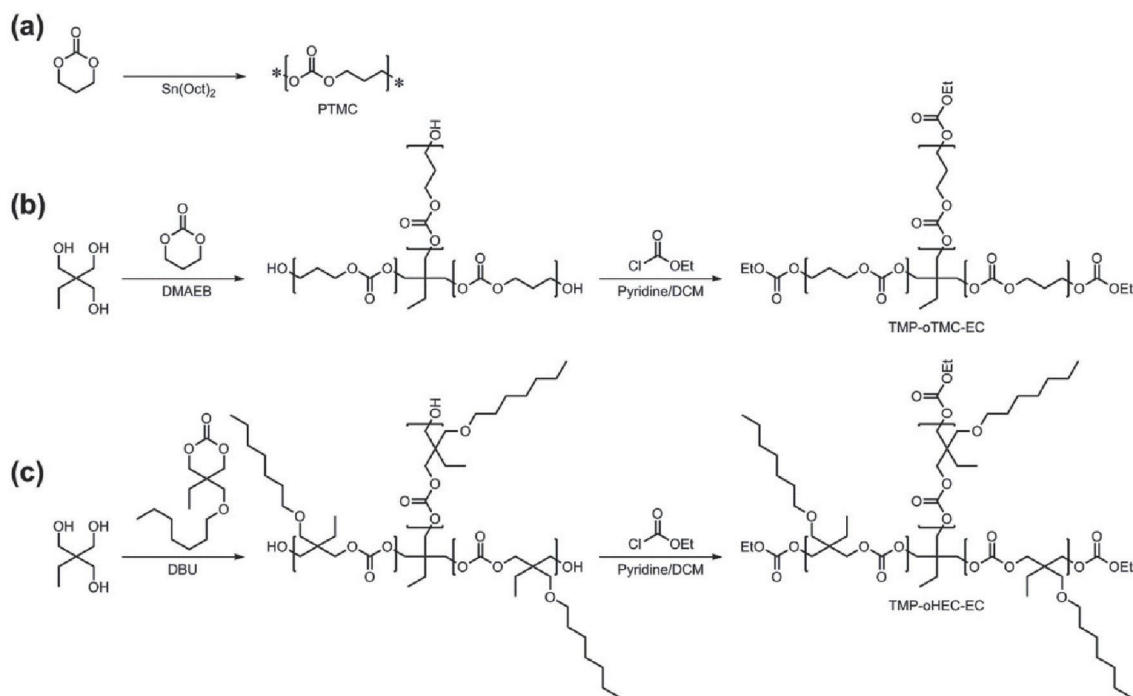


그림 2. 다양한 스타형 carbonate기반 ion transporters의 화학 구조 및 합성 과정의 예: (a) poly(trimethylene carbonate)(PTMC), (b) Ethyl carbonate-capped trimethylolpropane oligo(trimethylene carbonate)(TMP-oTMC-EC), (c) Ethyl carbonate-capped trimethylolpropane oligo(2-heptyloxymethyl-2-ethyltrimethylene carbonate)(TMP-oHEC-EC).

자가 치유가 가능한 연신성(stretchable) 에너지 저장 장치

최근 웨어러블 소자가 각광 받음에 따라 연신성 에너지 저장 소자에 관한 많은 연구가 행해지고있지만, 소자를 구성하는 모든 부분의 자가 치유 및 연신성이 확보되어야 하므로 아직까진 초기단계에 머물러 있다. 특히 보고된 전극의 경우 자가 치유 후 스트레인이 없는 상황에서는 어느정도 전기적 특성을 유지하지만, 당겨진 상태(stretched state)에서는 급격한 성능 저하를 보이는 점이 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 이에 따라 변형 및 손상 후 기계적/전기적으로 회복이 가능한 완전한 자가치유 전극에 기반한 에너지 저장 장치 제작이 요구된다.

이를 해결하고자 최근 nickel flake, eutectic gallium indium 입자 및 카르복실화된 폴리우레탄 복합체로 구성된, 자가 치유 전도체가 개발되었다. 개발된 전도체는 당겨져서 끊어지면 고분자의 수소결합 및 사이 결합을 액체 메탈이 다시 메우게 됨에 따라 기계적/전기적으로 복구 될 수 있다. 이를 바탕으로 신축성 및 자가치유가 가능한 에너지 저장 장치를 제작하면 성능저하 없이 200% 연신성을 유지할 수 있으며, 600회의 충방전 및 1,000회의 연신성 테스트에서도 처음의 전기용량을 유지할 수 있었다. 이는 기존에 보고된 연신성 및 자가치유가 가능한 그 어떤 배터리보다 뛰어난 성능이다.

Nanyang Technological University의 Pooi See Lee 교수

등에 의해 수행된 본 연구 결과는 “A Stretchable and Self-Healing Energy Storage Device Based on Mechanically and Electrically Restorative Liquid-Metal Particles and Carboxylated Polyurethane Composites”라는 제목으로 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<S. Park *et al.*, *Adv. Mater.*, 1805536
DOI:10.1002/adma.201805536 (2018)>

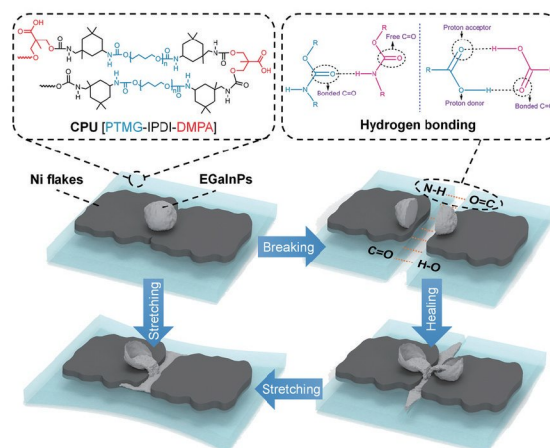


그림 3. 기계적/전기적 자가 치유가 가능한 연신성 전도체 구동 메커니즘에 대한 모식도.

3D 프린팅으로 제작된 웨어러블 소자용 마찰전기 나노발전기

마찰/정전기 나노 발전기(triboelectric nanogenerators, TENGs)는 친환경 에너지 하베스팅 기술의 새로운 패러다임으로 큰 주목을 받고 있다. 특히, 넓은 선택 범위의 구성 물질과 플렉서블 구조 디자인을 기반으로 빠른 진보를 이뤄내고 있으며, 미래의 웨어러블 소자로의 응용을 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 대부분 복잡한 소자 구조와 몰딩(molding) 제작 과정을 필요로 하기 때문에, 웨어러블 소자 구현을 위해 요구되는 3D 구조 제작 및 연신성 확보 등에서 한계를 보이고 있다. 아울러 실용적인 시스템 구현을 위해서 기존의 출력 향상 기반의 연구를 넘어 지속 가능한(sustainable) 시스템 개발이 요구되고 있다.

최근 3D 프린팅 기술과 접목시켜 하나의 통합된 공정으로 제작한 TENGs(3D-printed TENGs, 3DP-TENGs)이 발표되었다. 본 연구에서는 poly(glycerol sebacate)(PGS)와 카본 나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 포함하는 에틸 알코올 용액을 3D 프린팅 잉크로 활용하였다. 또한 염(salt particles)을 잉크에 첨가하고 침출(leaching)과정을 유도하여 증가된 접촉 표

면적을 가지는 계층적 다공성(hierarchical porous) 구조를 가능케 하였다. 결과적으로, 같은 조성의 잉크를 이용하여 기존 몰딩 방식으로 제작된 마이크로 사이즈의 다공성을 가지는 TENG (출력 전압~35 V/출력 전류 < 600 nA) 대비 우수한 성능(출력 전압 ~ 45 V/출력 전류 > 800 nA)을 보였다. 아울러, 사용 목적에 따른 다양한 형태의 3DP-TENGs를 성공적으로 구현하였으며, 미래 웨어러블 전자소자 및 스마트 로봇 등으로의 활용 가능성을 한층 높였다는 점에서 큰 의의가 있다.

중국 Donghua University의 Zhengwei You 교수 등에 의해 수행된 본 연구 결과는 "A Single Integrated 3D-Printing Process Customizes Elastic and Sustainable Triboelectric Nanogenerators for Wearable Electronics"라는 제목으로 *Advanced Functional Materials*에 게재되었다.

<S. Chen et al., *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1805108

DOI: 10.1002/adfm.201805108 (2018)>

<문홍철, email: hcmoon@uos.ac.kr>

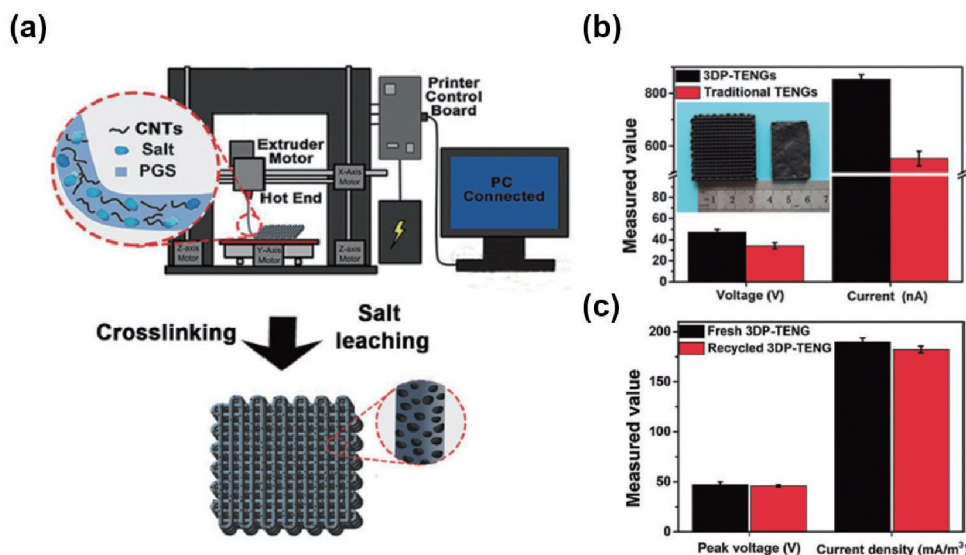


그림 4. (a) 계층적 다공성(hierarchical porous) 구조의 3DP-TENGs 제작 구성도, 3DP-TENG과 출력성능 비교 그래프, (b) vs 기존 몰딩(molding) 방식으로 제작된 microporous 구조의 TENG, (c) vs 재활용 된 PGS 및 CNT를 기반으로 제작된 3DP-TENG.