

육방정질화붕소 나노플레이크/폴리이미드 복합체를 이용한 마찰전기 나노발전기 평가

박선영¹ · 변도영² · 조대현^{3*}

¹성균관대학교 기계공학부 공학연구원

²성균관대학교 기계공학부 교수

³경상국립대학교 메카트로닉스공학부 조교수

Evaluation of h-BN Nanoflakes/Polyimide Composites for a Triboelectric Nanogenerator

Sunyoung Park¹, Doyoung Byun² and Dae-Hyun Cho^{3*}

¹Researcher, Dept. of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

²Professor, Dept. of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

³Assistant Professor, Dept. of Mechatronics Engineering, Gyeongsang National University

(Received July 27, 2021 ; Revised August 17, 2021 ; Accepted August 19, 2021)

Abstract—A means of enhancing the performance of triboelectric nanogenerators (TENGs) is increasing the differences in work functions between contacting materials. Hexagonal boron nitride (h-BN) exhibits excellent mechanical properties and high chemical stability as well as a high work function. As a result, engineers in the field of energy harvesting have envisioned using h-BN in the electrification layer in TENGs. For the industrial application of h-BN in TENGs, large-scale production is necessary, and h-BN is generally exfoliated and dispersed in various solvents. In this study, we evaluate the performance of a TENG with h-BN nanoflakes in the polyimide (PI) layer. To synthesize a PI composite containing h-BN nanoflakes, h-BN powders are exfoliated and dispersed in poly(amic acid) (PAA), which is the precursor of PI. Then, h-BN dispersion is spin-coated onto the PI film and cured for 2 h under 300°C. This composite material can then be used for the electrification layer in TENGs. Below the electrification layer, an aluminum foil is placed and used as an electrode. When the contact and separation processes with polyethylene terephthalate are repeated, the fabricated TENG shows a maximum power density of 190.8 W/m². This study shows that h-BN is a promising material for enhancing the performance of the electrification layer in TENGs.



© Korean Tribology Society 2021. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords—hexagonal boron nitride(육방정 질화붕소), polyimide(폴리이미드), triboelectric nanogenerator (마찰전기 나노발전기)

*Corresponding author: Dae-Hyun Cho

Tel: +82-55-772-3387, Fax: +82-55-772-3389

E-mail:cho@gnu.ac.kr

<http://orcid.org/0000-0002-6208-3142>

<http://orcid.org/0000-0003-0426-9309>(Sunyoung Park)

1. 서 론

전기적 포텐셜(Electrical potential) 차이가 있는 두 물질을 이용하여 대전층과 전기회로를 구성하고, 대전층의

접촉/비접촉 상태를 반복하면 대전현상(Triboelectrification)과 정전기 유도 현상(Electrostatic induction)에 의해 교류전력이 발생한다[1]. 이러한 현상을 이용한 발전기를 마찰전기 나노발전기(Triboelectric nanogenerator, TENG)라 한다[1]. TENG는 접촉/비접촉 상태를 반복적으로 만들 수 있는 다양한 역학적 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이기 때문에 친환경 에너지원으로부터 전기를 생성할 수 있는 차세대 발전기로서 주목을 받고 있다.

TENG의 동작은 반복적인 접촉을 수반하므로, 접촉이 발생하는 표면에 마모와 같은 손상이 발생한다. 특히, TENG의 대전층(Triboelectrification layer)으로 사용되는 물질들이 주로 경도가 낮은 중합체(Polymer)가 주를 이루고 있어, 표면손상 방지는 성능유지 관점에서 볼 때 중요한 이슈이다. 따라서 표면 손상을 억제할 수 있는 기계적 특성과 TENG 성능을 향상시킬 수 있는 전기적 포텐셜을 모두 보유한 2차원 물질에 대한 응용연구가 활발히 진행 중이다[1-4].

2차원 물질을 TENG에 이용하는 대표적 방법은 TENG의 대전층으로 주로 사용하는 중합체에 첨가하는 것이다. 2차원 물질들이 보유한 우수한 기계적 특성으로부터 열손상 및 마모에 취약한 폴리이미드와 같은 재료의 내구성을 확보할 수 있다[5-8]. 특히, 육방정 질화붕소(Hexagonal boron nitride, h-BN)는 열적, 화학적 안정성이 매우 우수하며 높은 수준의 전기적 절연 특성을 가지고 있다. 이러한 특성 때문에 h-BN은 반도체의 절연막[9]이나 폴리머 복합체 형태의 플렉시블 압전소자[10]와 같은 어플리케이션에 적용된 연구가 보고된 바 있다.

h-BN을 TENG산업에 적용하기 위해서는 대량 생산할 수 있어야 한다. 용매를 이용한 화학적 박리 방법이 적은 비용으로 대량 생산이 가능하기 때문에 가장 효율적인 공정으로 여겨진다. 따라서 본 연구에서는 저비용으로 대량 생산이 가능한 화학적 박리법을 이용해 h-BN 나노플레이크(Nanoflakes)를 준비하였고 이를 폴리이미드(Polyimide, PI)에 혼합하여 TENG를 제작하고 그 성능을 평가하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. h-BN 나노플레이크 분산액 준비

Fig. 1(a)과 같이 h-BN 나노플레이크 분산액을 준비하였다. 박리가 잘 이루어졌는지 확인하기 위해, 초순수에 분산한 h-BN 분산액을 동시에 준비하고 형상을 비교 관찰 하였다.

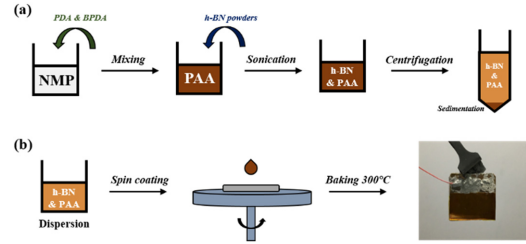


Fig. 1. Preparation of triboelectric nanogenerator (TENG). (a) Exfoliation process of h-BN nanoflakes in PAA and (b) fabrication of h-BN/PI composite film.

2-1-1. PI 전구체 용매 준비

N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 20 mL에 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (BDPA) 1.285 g과 p-phenylenediamine (PDA) 1.285 g을 혼합하여 상온에서 6시간 동안 합성하였다.

2-1-2. h-BN과 PI 전구체 혼합액 준비

PI 전구체 (Polyamic acid, PAA) 20 mL에 h-BN powder 10 mg을 혼합하고 이를 9시간 동안 초음파 분산하였다. 분산된 용액을 4000 revolution per minute (RPM)으로 30분 동안 원심분리 하여 준비하였다. 초순수에 분산한 h-BN도 마찬가지로 초순수 20 mL에 9시간 동안 초음파 분산하고, 30분 동안 4000 RPM조건에서 원심분리하였다.

2.2. h-BN 나노플레이크: PI 필름 복합체 기반의 TENG 제작

Fig. 1(a)에서 제작한 h-BN나노플레이크 분산액을 이용하여 Fig. 1(b)와 같이 h-BN 나노플레이크와 PI 필름 복합체 기반의 TENG를 준비하였다.

분산액에서 추출한 h-BN 나노플레이크 코팅 용액을 PI (Kapton) 필름 위에 스핀 코팅하여 $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 면적으로 제조하였다. 이후, 300°C 에서 2시간 동안 경화시켜 h-BN 나노플레이크와 PI 복합체를 형성하였다. 이 복합체를 TENG로 제작하기 위해 전극의 역할을 하는 알루미늄(Aluminum, Al) 포일 (Foil) 위에 부착하였다. 상대 접촉 물질은 Polyethylene terephthalate (PET) 필름을 사용하였으며 이를 Al 포일 위에 부착하고 각 모서리에 10 mm 길이의 스페이서 (spacer)를 설치하여 두 물질이 정렬된 형태의 TENG를 제작하였다 (Fig. 2).

2-3. TENG 성능 평가

TENG 성능 평가는 디지털 오실로스코프 (Oscilloscope, Keysight DSOX2024A)와 고저항 및 저전류 전위계

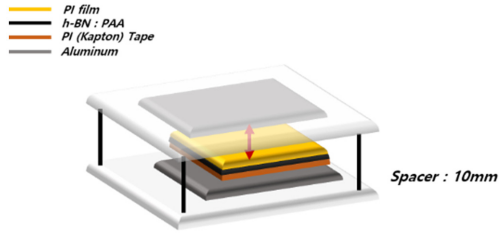


Fig. 2. Schematic of TENG device.

(Electrometer, Keithley 6514A)를 이용하여 전압과 전류를 측정하는 방식으로 이루어졌다. 또한 외부 저항은 10^6 - $10^9 \Omega$ 으로 설치하여 저항 값에 따른 출력 변화를 관찰하였다. 출력은 외부에서 수직 방향으로 2 Hz의 주파수로 반복적인 힘을 인가하여 TENG를 구동하는 방식으로 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

초순수에 분산시킨 h-BN 나노플레이크와 PI의 전구체인PAA에 분산시킨 h-BN 나노플레이크의 형상을 비교하여 PAA에서 h-BN 파우더가 나노플레이크 형태로 원활히 분산되는지 확인하였다(Fig. 3). Fig. 3 (a)는 h-BN 파우더의 SEM 이미지이고, Fig. 3 (b)와 (c)는 초순수와 PAA에 분산된 나노플레이크의 SEM 이미지이다. Fig. 3 에서 보이는 바와 같이 초순수 그리고 PAA 용매에서 파우더 형태가 나노플레이크 형태로 박리되고 분산된 것을 확인할 수 있다. 또한, 물 또는 PAA에 분산한 h-BN 나노플레이크의 형상과 너비(1~4 μm)는 거의 비슷한 것

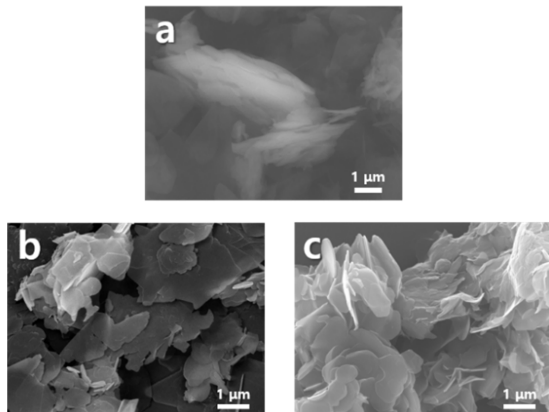


Fig. 3. SEM images of h-BN: (a) as-received h-BN powder, and h-BN nanoflakes exfoliated and dispersed in (b) the deionized water and (c) PAA.

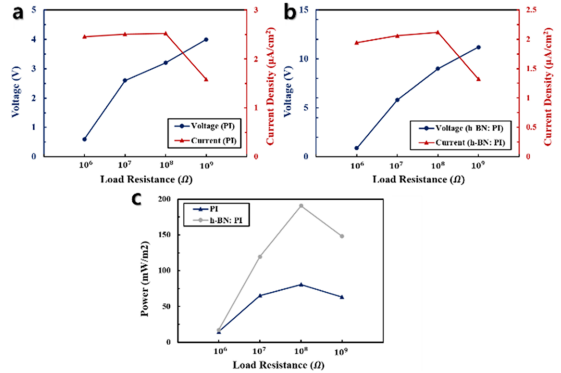


Fig. 4. Electrical outputs of TENGs depending on external resistance from 10^6 to $10^9 \Omega$. Variation of open-circuit voltage and short-circuit current density of TENGs (a) without and (b) with h-BN nanoflakes. (c) Variation of the power density of TENGs based on PI film with and without h-BN.

으로 확인된다. 이 결과는 선행논문에서 관찰한 결과와 유사하다[11]. 따라서 PAA에 분산하였을 때에도 물에 분산한 것과 같이 h-BN 나노플레이크를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

PAA에 직접 분산시킨 h-BN 나노플레이크를 이용한 TENG의 성능을 Fig. 4에 나타냈다. 저항이 106에서 109 Ω 까지 변할 때, h-BN을 포함하지 않는 TENG의 전압은 0.6 V에서 4.0 V까지, 전류는 $2.45 \mu\text{cm}^2$ 에서 $1.58 \mu\text{cm}^2$ 까지 변했다(Fig. 4 (a)). 한편, h-BN이 PI에 포함된 TENG는 저항이 106에서 109 Ω 까지 변할 때, 0.88 V에서 11.2 V까지의 전압 변화를, 그리고 $1.94 \mu\text{cm}^2$ 에서 $1.32 \mu\text{cm}^2$ 까지의 전류밀도 변화를 나타냈다(Fig. 4 (b)). 옴의 법칙(Ohm's law)에 의해 개방 회로에서 측정된 전압은 외부 저항이 증가함에 따라 증가하는 것을 보였고 단락 회로에서 측정된 전류 밀도는 외부 저항이 $10^6 \Omega$ 일 때 크게 감소하는 것을 보였다. 또한, Fig. 4(a)와 (b)에서 보이는 바와 같이 전압(voltage) 곡선과 전류밀도(current density) 곡선이 만나는 지점은 외부 저항이 $10^8 \Omega$ 대역인 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 최대 전력 공급의 원리(maximum power-transfer theorem)에 따라 전력 밀도(power density)가 외부 저항이 $10^8 \Omega$ 대역에서 가장 큰 값을 보이는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 4(c)).

이 때, h-BN이 PI에 포함된 TENG와 그렇지 않은 것의 전력 밀도 값은 190.8 mW/m^2 와 80.7 mW/m^2 로 약 2.4배 이상 차이나는 것을 확인하였다. 따라서 h-BN을 이용하여 TENG의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 2차원 물질인 h-BN을 대량 생산하기 위해 PI 전구체인 PAA를 용매로 사용하여 초음파 분산을 시도하였다. 이 때 얻어진 h-BN 나노플레이크의 형상 확인을 위해 SEM 분석을 수행하였다. 물과 PAA에 h-BN을 분산했을 때, h-BN 파우더가 나노플레이크의 형태로 박리되고 분산된 것을 확인하였고, 용매의 종류와 무관하게 비슷한 형상과 크기를 보이는 것을 관찰하였다. TENG의 성능을 측정할 결과, h-BN을 PI에 포함시켰을 때, 190.8 mW/m^2 의 출력을 보이는 것을 확인하였다. 이는 h-BN이 포함되지 않은 TENG 성능의 약 2.4배에 해당한다. 따라서 h-BN이 TENG의 성능 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있었다. 한편, 표면 손상관점에서 PI에 비해 h-BN의 우수한 기계적 물성이 TENG의 수명 향상에도 기여할 수 있을 것으로 생각할 수 있으나, 이는 향후 연구를 통해 정량적으로 평가할 필요가 있다.

Acknowledgements

이 논문은 2020~2021년도 경상국립대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Kim, S., Gupta, M. K., Lee, K. Y., Sohn, A., Kim, T. Y., Shin, K. S., et al., "Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators", *Advanced materials*, Vol.26, No.23, pp.3918-3925, 2014.
- [2] Dong, Y., Mallineni, S. S. K., Maleski, K., Behlow, H., Mochalin, V. N., Rao, A. M., et al., "Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators", *Nano Energy*, Vol.44, pp.103-110, 2018.
- [3] Muralidharan, N., Li, M., Carter, R. E., Galioto, N., Pint, C. L., "Ultralow frequency electrochemical-mechanical strain energy harvester using 2D black phosphorus nanosheets", *ACS Energy Letters*, Vol.2, No.8, pp.1797-1803, 2017.
- [4] Park, S., Kang, H., Byun, D., Cho, D.-H., "Synthesis and Evaluation of Superhydrophobic ODA/PDMS Dip Coating on PET for Liquid-Solid Contact Electrification", *Tribol. Lubr.*, Vol.37, No.2, pp.71-76, 2021.
- [5] Bhimanapati, G. R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., et al., "Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene", *ACS nano*, Vol.9, No.12, pp.11509-11539, 2015.
- [6] Butler, S. Z., Hollen, S. M., Cao, L., Cui, Y., Gupta, J. A., Gutiérrez, H. R., et al., "Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene", *ACS nano*, Vol.7, No.4, pp.2898-2926, 2013.
- [7] Nayak, A. P., Pandey, T., Voiry, D., Liu, J., Moran, S. T., Sharma, A., et al., "Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide", *Nano letters*, Vol.15, No.1, pp.346-353, 2015.
- [8] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, Vol.321, No.5887, pp.385-388, 2008.
- [9] Lee, J. S., Choi, S. H., Yun, S. J., Kim, Y. I., Boandoh, S., Park, J.-H., et al., "Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation", *Science*, Vol.362, No.6416, pp.817-821, 2018.
- [10] Lee, G.-J., Lee, M.-K., Park, J.-J., Hyeon, D. Y., Jeong, C. K., Park, K.-I., "Piezoelectric energy harvesting from two-dimensional boron nitride nanoflakes", *ACS applied materials & interfaces*, Vol.11, No.41, pp.37920-37926, 2019.
- [11] Cho, D.-H., Park, M., Ha, S., "Relation between the Concentration of Hexagonal Boron Nitride Nano-Sheets Dispersed in Pure Water and Their Width and Height", *Tribol. Lubr.*, Vol.35, No.6, pp.343-349, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.6.343>