

## 마찰대전 기반의 에너지 하베스팅에서 다층박막적층법의 응용

합타무 게베예후 멩게\* · 박용태\*†

# Application of Layer-by-Layer Assembly in Triboelectric Energy Harvesting

Habtamu Gebeyehu Menge\*, Yong Tae Park\*†

**ABSTRACT:** Triboelectric nanogenerator (TENG) devices have generated a lot of interest in recent decades. TENG technology, which is one of the technologies for harvesting mechanical energy among the energy wasted in the environment, is obtained by the dual effect of electrostatic induction and triboelectric charging. Recently, a multilayer thin film stacking method (or layer-by-layer (LbL) self-assembly technique) is being considered as a method to improve the performance of TENG and apply it to new fields. This LbL assembly technology can not only improve the performance of TENG and successfully overcome the thickness problem in applications, but also present an inexpensive, environmentally friendly process and be used for large-scale and mass production. In this review, recent studies in the accomplishment of LbL-based materials for TENG devices are reviewed, and the potential for energy harvesting devices reviewed so far is checked. The advantages of the TENG device fabricated by applying the LbL technology are discussed, and finally, the direction and perspective of this fabrication technology for the implementation of various ultra-thin TENGs are briefly presented.

**초 록:** 마찰대전 나노발전기(triboelectric nanogenerator, TENG) 장치는 최근 몇 십여년 동안 많은 관심을 불러일으켰다. 주변에서 버려지는 에너지 중 기계적 에너지를 수확하는 기술 중 하나인 TENG 기술은 정전기 유도 및 마찰 대전의 이중 효과로 얻어진다. 특히, 나노 로봇이나 마이크로 전자기계 장치와 같은 초소형 전자 장치의 급속한 발전으로 초박막 장치에 대한 수요가 크게 증가했다. TENG 기술의 급속한 성장과 함께 높은 전기 출력 성능과 저렴한 제조 기술을 갖춘 적절한 마찰대전 재료를 선택하는 것은 지속 가능한 나노발전기 작동에 필수적이다. 최근 이러한 문제를 극복하기 위한 하나의 방법으로 다층박막적층법 (혹은 층상자기조립법, layer-by-layer (LbL) self-assembly technique)이 고려되고 있다. 이 LbL 자기조립 기술은 TENG의 성능 향상 및 응용 분야에서 두께 문제를 성공적으로 극복할 뿐만 아니라 저비용, 친환경 공정을 제시했으며 대규모 생산에 사용할 수 있다. 본 리뷰에서는 TENG 장치를 위한 LbL 기반의 소재 개발에 있어 최근의 연구들을 검토하였으며, 현재까지 검토된 에너지 수확 장치 분야에서의 잠재력을 살펴보았다. LbL 기술을 적용하여 제작한 TENG 장치의 이점에 대해 논의하고, 마지막으로 다양한 초박형 TENG 구현을 위한 본 제작 기술의 방향과 관점을 간략하게 제시하였다.

**Key Words:** 다층박막적층법(Layer-by-layer assembly), 마찰대전 나노발전기(Triboelectric nanogenerator), 에너지 수확(Energy harvesting), 박막(Thin film)

## 1. 서 론

수십 년간의 혁신을 통해 다층박막적층법(혹은 층상자기조립법, layer-by-layer (LbL) self-assembly technique)은 다기능성 박막을 제작하는 데 있어 가장 다양하게 적용되는 제조 방법 중 하나로 발전하였다[1,2]. 이 방법은 고분자 전해질의 분자 자기조립(molecular self-assembly) 특성을 이용한 다층막 형성방법으로, 1990년대 초중반 처음으로 소개된 후 최근 다층구조 박막을 만드는 기술이 광범위하게 진보되어 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 해마다 많은 관련 논문들이 보고되고 있다. 정전기적 자기조립법(electrostatic self-assembly method, ESA)을 이용한 단계적 적층법이라고도 불리는 이 적층기술은 초기에는 수용액 상에서 양전하와 음전하의 상반된 대전 특성을 갖는 고분자 전해질을 정전기적 상호인력(electrostatic interaction)을 이용하여 교대로 반복하여 흡착시켜 다양한 기판의 표면 위에 나노 스케일의 유기다층박막을 정교하게 구현하였다. 여기서 고분자 전해질이란 전해질 그룹이 반복된 단위를 가지고 있는 고분자를 말하며, 이 그룹이 수용액 상태에서는 전하를 띄게 되어 상대 전하 간의 인력으로 인하여 표면에 고분자 전해질이 흡착되고 순차적으로 반복함으로써 원하는 두께만큼의 박막을 형성시킬 수 있다[3,4].

각 흡착 단계에는 적층된 박막 표면 전하의 반전이 수반되어 다음 증착이 가능해지게 되고, 이러한 고분자 전해질의 착물화(complexation) 방향으로 재현성 높은 고분자 박막의 제작이 가능해진다[5,6]. 정전기적 상호인력 외에 수소 결합[7], 전하 이동[8], 정전기 상호작용[9] 및 수소성 상호작용[10] 등이 다층박막적층법을 이용한 초박막 제조를 주도하는 가장 일반적인 방법이다. 다층박막적층법이 갖는 장점은 (1) 수용액 환경 하에서 간단한 정전기적 상호인력을 구동력으로 하여 대면적 상에 구현할 수 있어 공정조건이 까다롭지 않고, (2) 적용 가능한 재료의 선택 범위가 넓어 (물에 녹거나 퍼질 수 있으며, 전기장을 가지고 있거나 수소결합이 가능한 물질은 모두 가능) 다양한 기능성 박막의 제조가 가능하고, (3) 유리, 실리콘 웨이퍼, 고분자 박막, 단백질, 바이러스, 나노 입자 등 기판을 선정함에 있어 제한이 거의 없으며, (4) 수 미터에 이르는 대면적 평판에서부터 수십 나노미터 크기의 콜로이드 입자 등 기판의 모양이나 크기에 제한받지 않고, (5) 나노 단위로 박막의 두께, 표면거칠기, 기공률 등을 자유롭게 조절함과 동시에 서로 다른 특정 재료들을 각각의 층에 삽입시킬 수 있어 우리가 원하는 다양한 기능성 초박막을 구현할 수 있다[1,2]. 이렇듯 LbL 자기조립 기법은 다른 공법에 비해 박막의 두께 및 조성, 구조를 정밀하게 제어할 수 있어 저렴한 제작 비용으로 매우 유리한 다양한 장점을 가지고 있다. 따라서, 여러 작용기를 포함한 기능성 재료를 사용하여 분리막, 약물 전달, 센서 장치 및 에너지 하베스팅과 같은 여러 영역에서 실행

가능한 제조 기법으로 조사되었다[11-15].

본 논문에서는 LbL 기술을 적용한 TENG용 소재 개발 및 TENG 장치의 제작에 대한 최근의 연구들을 검토하였으며, 현재까지 검토된 에너지 수확 장치 분야에서의 잠재력을 살펴보았다. 추가적으로 각 연구에서 분석한 LbL 기반의 TENG 장치의 특성에 대해 살펴보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 다층박막적층법 연구 최신 동향

다층박막적층법을 이용한 기능성 고분자 박막에 관한 연구는, 최근 여러 기능성 재료를 직접적으로 적용하거나, 자기조립 공정을 복잡한 3차원 구조체에 확장하여 적용하기도 하고, 다양한 분자간 상호작용을 기반으로 하는 공정이 개발되면서 폭넓게 이루어지고 있다. 특히, 전자/광학 소자 외에 에너지 및 바이오 등에 이르는 전방위적 응용 분야에서 표면 코팅 및 기능성 초박막의 중요성이 높아지고 있어, 많은 국내외 대학교와 연구소 및 기업에서 활발한 연구가 진행되고 있으며 해마다 많은 관련된 논문들이 보고되고 있다.

초기 연구에 주로 고분자 전해질이 사용되었으나, 현재는 이외에도 다양한 전기적, 광학적, 자기적 성질을 갖는 금속 또는 무기 나노입자 뿐만 아니라 거대 바이오분자(즉, 양자점, 나노튜브, 나노와이어, 나노판, 나노입자, 염료, 덴드리머, DNA, 단백질, 효소, 바이러스 등)들이 이용되고 있다. 이들은 고분자 전해질과 함께 사용되어 기능성 박막을 형성하기도 하고, 더 나아가 나노 재료의 기능을 최적화하기 위하여 고분자 전해질 없이 기능성 재료만으로 다기능성 박막을 만드는 연구들이 분야와 종류에 제한없이 매우 다양하게 수행되고 있다[2].

최근 들어 기능성 소자들의 3차원 복합화 및 구조체의 고집적화에 대한 요구로 인해 기존의 2차원 기판 표면 뿐만 아니라 3차원 구조체까지 다층박막의 응용 영역이 확장되고 있다. 다층박막적층법을 이용하면 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있어 박막의 성질을 효과적으로 제어할 수 있고, 기판의 크기나 형태에 관계없이 구조적으로 매우 안정적인 다층박막을 구현할 수 있어 2차원 대면적 필름에서부터 캡슐 및 튜브, 템플레이트 등 다양한 형태에서 다층박막 구현이 가능하다. 2차원 기판 표면상의 코팅막 형성이라는 제한 범위를 넘어 다양한 형태의 패턴 및 3차원 구조에까지 폭넓게 사용되면서 자기조립 기술에 기반한 다층박막적층 기술은 그 영역을 넓히고 있다.

공정 측면에 있어서도, 정전기적 인력 외에 수소 결합 또는 공유 결합, 향원-향체 결합 등의 다양한 분자간 상호작용으로 연결하는 방법이 개발되어 손쉬운 방법으로 기능성 재료들의 적층이 가능해지고, 따라서 전자, 광학 및 바이오 소자들에서 요구되는 다양한 기능을 충족시키기 위

한 응용 연구들이 다양한 학문분야에서 진행되고 있다.

## 2.2 LbL 기술을 통한 다층박막 형성 및 분석

다층박막 제작을 위해 우선적으로 기판의 표면을 화학적 처리나 특정 화합물과의 반응을 통하여 전하를 띠거나 이온을 지닌 표면으로 전환시킨다. 그 후, 기판 표면의 전하와 그와 반대되는 전하를 갖는 고분자 전해질의 전하 사이의 정전기적 인력을 이용하여 최초 흡착시킨 뒤, 양전하 고분자 전해질과 음전하 고분자 전해질을 교대로 반복 흡착시켜 다층박막을 제작한다. Fig. 1에서와 같이 만일 박막의 표면이 초기에 음전하로 대전되었다면, 이 박막을 양전하 재료의 용액에 담가 양전하 물질을 정전기적 인력으로 흡착시킨 후, 세정 용매에 다시 담가 약하게 흡착된 양전하 물질을 제거한다. 이때 박막은 강하게 흡착된 양전하 물질로 인하여 표면이 양전하로 대전되게 되며, 이를 다시 음전하 재료의 용액에 담가 음전하 물질을 흡착시킨 후 세정 용매에 다시 세척한다. 이 방법을 지속적으로 반복함으로써 정전기적 인력에 바탕을 둔 다층박막의 제작이 가능하다. 재료의 선택이나 여러 공정 조건에 따라 다층박막의 특성을 다양하게 조절할 수 있는데, pH에 따른 전하밀도 차이에 의한 것이 대표적이다. pH에 따라 전하밀도가 변하는 고분자 전해질을 사용할 경우, pH 및 이온농도를 조절함으로써 고분자 박막의 두께, 표면 모폴로지, 분해 속도까지 조절할 수 있는 고분자 전해질 다층박막을 제작할 수 있다.

LbL 다층박막은 다음의 여러 방법들로 그 구조 및 성질 등을 정량적으로 측정할 수 있다. 이를 통해 정성적인 측정(microscopy 등)을 보완할 수 있으며, 요구되는 박막 특성을 구현하기 위한 최적의 LbL 다층박막 적층 조건을 찾을 수 있다. 그 기술들로는 편극된 간섭성 빔의 중첩을 이용하여 박막층의 두께 또는 굴절률을 분석할 수 있는 타원편광 반사법(ellipsometry), 수직으로 입사된 빛의 박막의 윗면(표면)과 아랫면에서의 반사율에 따른 입사광과 반사광의 보강/상쇄 간섭 스펙트럼을 측정하여 두께를 산출하는 분광 반사율 기술(reflectometry), 수정 진동자의 금속 박막 표면에 질량의 증감이 일어나면 발생하는 주파수 변화를 감지하여 역으로 다층박막의 변화된 미세 질량을 측정하는 수정진동자 저울(quartz crystal microbalance), 시료에 자외선

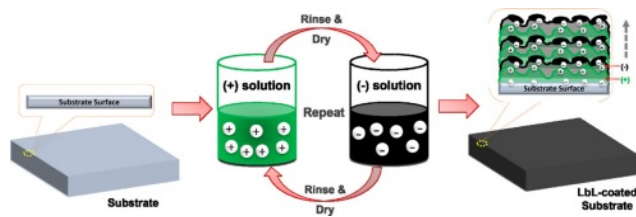


Fig. 1. Schematic of layer-by-layer process based on electrostatic interaction

자외선 영역의 빛을 조사하였을 때 특정 물질이 최대 흡광도를 나타내는 파장에서 측정하여 검출기에서 전기신호로 검출하여 시료의 정성분석 및 정량분석을 수행하는 자외선 및 가시광선 분광법(UV-vis spectroscopy), 기능기들이 분자 간 원자의 진동에너지와 일치하는 주파수의 빛에너지만 흡수하는 점을 이용하여 박막의 화학적 구조와 성질을 분석하는 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy) 등이 있어서 다양한 용도로 사용이 되고 있다.

## 2.3 다층박막적층법을 통한 마찰대전 나노발전기

최근 들어 LbL 기술을 도입한 TENG 연구는 LbL 자기조립 기술로 제작한 다층박막을 또 다른 새로운 분야에 활용할 수 있는 가능성을 보여주고 있지만, 아직은 LbL 방법을 사용하는 마찰대전 소재의 개발은 덜 강조되었다. 이는 LbL 자기조립 기반 TENG 연구가 다른 기술을 통한 TENG 개발보다 아직은 뒤떨어져 있음을 보여준다. 현재는 다음에서 논의될 몇 가지 마찰대전 소재들이 LbL 자기조립 기술로 제작이 되었다. 아직은 기존 방법들 대비 TENG 분야에 기여함에 격차가 있으나, 다양한 응용 분야, 단순하고 저렴한 비용, 재료 기능의 큰 자유도 및 친환경 조립 공정의 장점을 갖는 LbL 기술을 통해 다양한 TENG 연구에 기여하리라 기대한다.

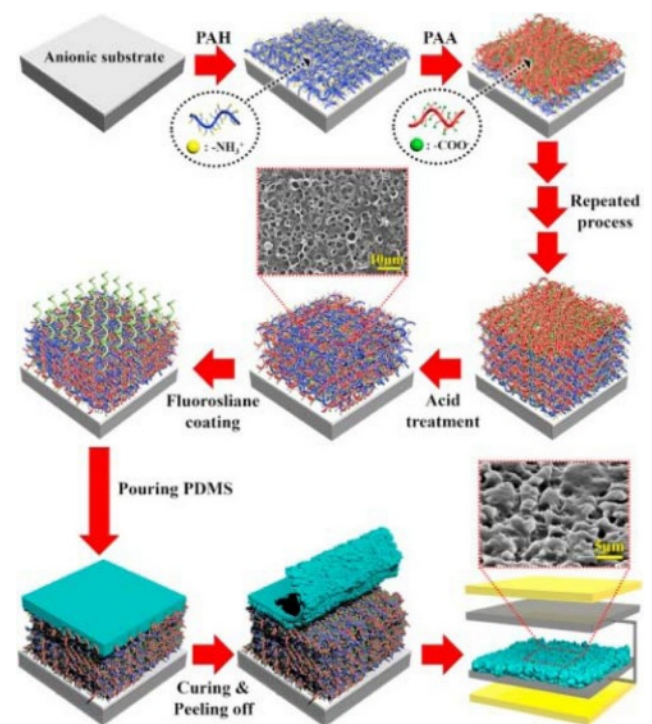


Fig. 2. Schematic for the preparation of triboelectric PDMS films with hierarchically embossed structures using porous LbL-multilayered templates [16]. Reproduced with permission from Elsevier (2017)

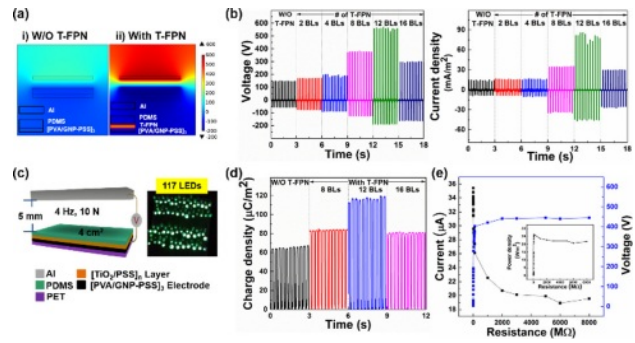


### 2.3.1 LbL 방법을 사용한 마찰대전 재료의 표면 개질

Kim 등은 나노 크기의 미세 다공성 고분자 전해질 다층 박막의 복제물을 사용하여 광범위한 습도 조건에서 높은 전기 출력을 나타내는 LbL 기술을 이용한 초박형 TENG를 제작하였다[16]. 다층박막 제작을 위해 정전기적 인력을 기반으로 한 LbL 공정을 사용하여 (양이온성 폴리(알릴아민 염산염)/음이온성 폴리(아크릴산)(PAA/PAH)) 다층 박막을 제조한 다음, 박막을 산성수에 순차적으로 침지하여 나노 또는 마이크로 사이즈의 공극을 갖는 다공성 다층을 형성시켰다. 다공성 고분자 전해질 다층박막을 마찰전기 PDMS 필름 제조용 몰드로 사용했을 때 복제된 PDMS 필름은 나노/마이크로 사이즈로 표면에 범프가 형성되고, PDMS의 상대적으로 낮은 표면 에너지로 인해 향상된 소수성 특성을 나타냈다(Fig. 2). 이 필름 장치는 상대습도 20%에서 90 N의 압축력 하에서 242 V 및  $16 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 높은 전기 출력을 나타냈다. 비교를 위해 같은 조건하에서 표면 처리하지 않은 평평한 PDMS 필름의 전기 출력은 각각 75 V 및  $6.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 였다. 상대습도 80%의 고습 조건에서도 194 V (비교하여 평평한 PDMS 필름의 출력 전압은 14 V)의 높은 출력 전압을 유지하였다. 본 논문에서는 다층박막의 구조 및 표면 개질을 LbL 공정과 추가적인 플루오르화 처리를 사용하여 쉽고 섬세하게 제어될 수 있다는 점에서 주목할 만하다. 높은 습도에 대한 저항성과 높은 전기 출력을 갖는 대면적 TENG를 설계하는 효율적인 방법을 제안하였다.

### 2.3.2 LbL 자기조립 방법을 사용한 플렉시블 TENG 내 기능성 박막층 개선

Menge 등은 고도로 변형 가능한 플렉시블 TENG의 성능을 향상시키기 위한 간단하고 손쉬우며 저렴한 공정을 소개하였다. LbL 자기조립을 통해 다층 사이에 기능성 고분자 나노복합체 기능성 층을 삽입 가능하게 하는 기술이다[17]. TENG의 출력 전력을 향상시키기 위해 마찰대전 음극재인 PDMS와 전극 사이에 고유전율 티타늄 산화물( $\text{TiO}_2$ ) 기반 고분자 나노복합체 중간층을 LbL 기술을 사용하여 삽입하였다. LbL 공정을 통해  $\text{TiO}_2$  나노입자와 폴리(4-스티렌-술폰산)(PSS)의 다층박막을 역시 LbL 기술로 코팅한 그래핀 기반의 TENG용 전극 위에 적층하였다. 수용액 상태에서 음전하를 갖는  $\text{TiO}_2$  나노입자와 양전하를 띠는 PSS 고분자 사슬이 정전기적 인력을 통해 그래핀 전극 위에 차례대로 적층되었다. 표면 분석을 통해  $\text{TiO}_2$  나노입자 층이 적층되어 있음이 확인되었고, 기존의 플렉시블 특성도 유지됨을 확인하였다. 최적의 성능을 위해 다양한 층수로 적층하여 LbL 기술로 개선된 마찰대전 출력성능을 비교하여 본 결과, 12층의  $[\text{TiO}_2/\text{PSS}]$  다층박막을 삽입한 TENG의 출력 성능이 기능성 필름을 삽입하지 않았을 때보다 출력 전압이 약 3.8배, 출력 전류밀도가 5.7배 높았다(Fig. 3). 이는 기능성  $\text{TiO}_2$  다층박막의 효과인 전하 누출의 감소, 표면 전하



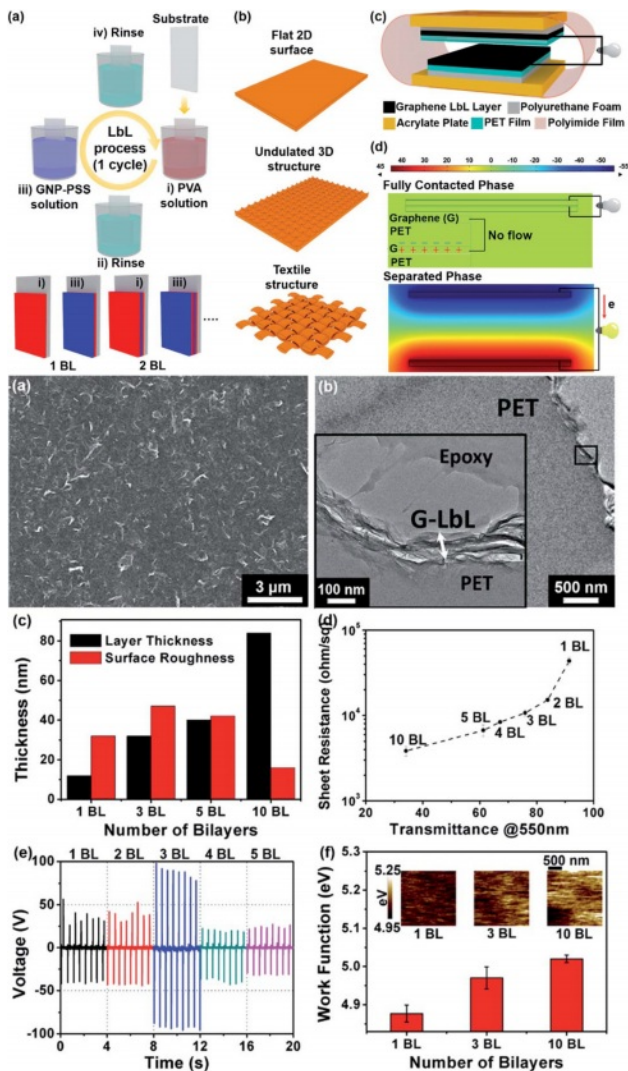
**Fig. 3.** Output performance (output voltage, current density, charge density, and output power density) of the  $\text{TiO}_2$ -layer-modified TENG device by LbL technique [17]. Reproduced with permission from Elsevier (2022)

밀도의 유지, 향상된 분극성으로 인한 마찰대전 성능의 향상 때문이다.

### 2.3.3 LbL 자기조립 방법을 통한 마찰대전 소재의 제작

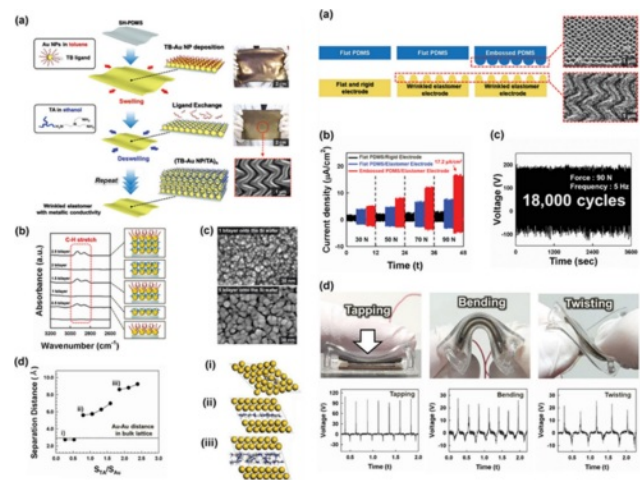
Guo 등은 접촉 대전이 고분자 전해질 필름에 의해 어떻게 제어될 수 있는지 처음으로 조사했다[18]. 해당 연구에서 선택한 기판은 전자 패키징 산업과 마찰전기 나노발전기 모두에서 사용되는 폴리이미드(Kapton)이다. Chung 등은 폴리(4-스티렌-술폰산)(PSS)으로 분산시킨 그래핀 나노판(GNP)으로부터 LbL 자기조립 기법을 사용하여 유연한 그래핀 기반의 초박형 마찰대전 소재를 개발하였다[19]. 폴리비닐알코올(PVA)은 LbL 자기조립에서 그래핀 용액에 대응하는 재료로 중요한 역할을 합니다(Fig. 4). 그래핀의 수중 분산에 효과적인 것으로 알려진 PSS는 그래핀의 표면 전하를 증가시켜 그래핀의 분산 및 표면 접착력을 향상시키는 데 사용되었다. PVA 및 PSS는 수소 결합을 통해 LbL 다층박막의 성장을 유도하였고, 이를 통해 원하는 층수의 다층박막이 제작되었다. LbL 기술로 증착한 그래핀 다층은 높은 내구성과 고성능을 가진 그래핀 기반의 마찰대전 재료로 사용되었다. 이러한 성장 경향은 앞서 기술한 여러 박막 특성 분석 기법(예를 들면, 타원편광 반사법, 수정진동자 저울, 자외선 및 가시광선 분광법 등)을 통하여 필름 내에서 PVA와 그래핀의 성공적인 조합과 일정한 조성을 확인하였다. 1, 3, 5 및 10 층수 등 다양한 샘플들 중에서 흥미롭게도 3개의 그래핀 층이 포함된 TENG에서 100 V의 최대 출력 전압과 5 mA의 최대 출력전류를 보여주었다. 이는 적절한 형태학적 특성 및 전기적 특성 때문으로 판단된다. 마지막으로, 섬유 위에 코팅된 그래핀 다층박막은 단일 전극 모드에서 작동하는 착용 가능한 섬유 기반 TENG로도 제작되었다.

Lee 등은 용매 팽윤과 금속 나노입자 기반의 LbL 자기조립 기법을 통해 벌크 금속과 같은 전도성, 높은 전기적 안정성, 큰 전극 표면을 갖는 주름진 탄소체를 다른 추가 처



**Fig. 4.** (top) Schematic illustrating LbL deposition of PVA/PSS-stabilized GNP multilayers, (bottom) Characteristic of the graphene multilayers from 1 to 10 BLs [19]. Reproduced with permission from RSC (2018)

리 공정 없이 제작하여 보고하였다[20]. 이 연구에서는 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TB)로 안정화시킨 후 톨루엔에 분산시킨 직경  $7 \pm 3$  nm의 금 나노입자와 에탄올에 용해된 트리스(2-아미노에틸)아민(TA,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ )을 두 재료로 하여 티올(SH)로 기능화된 PDMS 기판 위에 적층하였다. LbL 공정은 두 재료 간 리간드 교환으로 진행되고, 이 과정에서 금 나노입자의 표면에 느슨하게 결합된 부피가 큰 TB 리간드가 다음에 오는 TA 링커의  $\text{NH}_2$  그룹으로 교체된다. 이 교환은 TA의 1차 아민 그룹이 TB 리간드의 암모늄 그룹보다 금 나노입자의 표면에 대해 더 높은 친화도(공유 결합에 의해)를 갖기 때문에 발생한다(Fig. 5). 이렇게 제작한 탄성체 전극 기반 TENG(즉, 탄성체 전극/굴곡진 PDMS-TENG 및 탄성체 전극/평평한 PDMS-TENG)은 전기

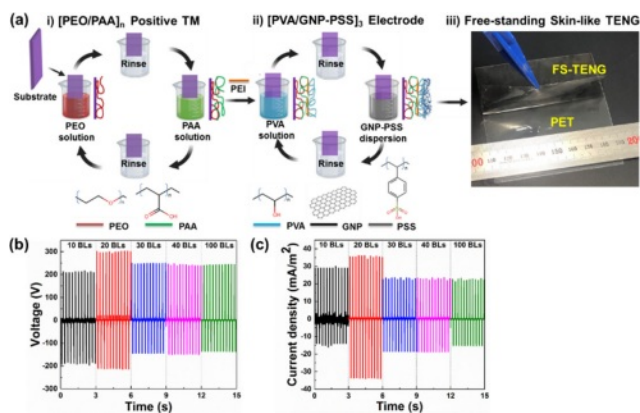


**Fig. 5.** Schematic of the fabrication and characteristic of wrinkled elastomeric electrode-based TENGs by LbL technique [20]. Reproduced with permission from Willey (2019)

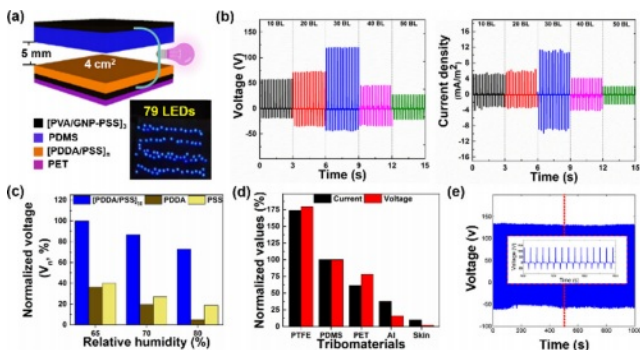
출력에서 평평하고 단단한 전극 기반 TENG(즉, 단단한 접촉 전극/평평한 PDMS-TENG)보다 뛰어난 성능을 보였다. 탄성체 접촉 전극이 양각의 굴곡진 PDMS 플레이트와 결합되었을 때 결과 TENG 장치의 전기 출력은 18,000 사이클 동안 안정적인 전기 출력으로 최대  $198 \text{ V}$  및  $17.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  까지 크게 증가하여, 동일한 실험 조건에서 단단한 접촉 전극을 기반으로 한 TENG의 성능을 능가하였다. LbL 자기조립으로 제작한 주름진 탄성체 전극을 기반으로 하는 마찰 전기 나노발전기는 주기적인 접촉과 분리 동안 주름진 표면의 압축성, 큰 접촉 면적으로 인해 우수한 발전 성능을 나타냈다.

Menge 등은 LbL에 의해 제작된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 및 폴리(아크릴산)(PAA) 고분자 나노 복합 다층필름을 제작하였다[21]. 이 다층필름은 PEO와 PAA 간 수소 결합을 이용하였으며, LbL 자기조립을 통해 초박형의 고도로 변형 가능하고 투명한 마찰대전 양극 소재로 적용하였다. 연구에서는  $1.6 \mu\text{m}$  두께를 갖는 20 층의 [PEO/PAA] 다층박막을 마찰대전 양극소재로 사용한 TENG가 전자 공여에 대한 높은 친화도와 가장 낮은 일함수로 인해,  $303 \text{ V}$  및  $36.1 \text{ mA}/\text{m}^2$ 의 최적 출력 성능을 나타냈다. 무엇보다, 이 연구에서는 LbL 기술로 제작된 다층박막이 기판 없이 독립된 필름으로 구현되고 사용될 수 있음을 보여주었다. PET 기판위에 차례대로 적층된 50층의 [PEO/PAA] 다층박막은 손쉽게 PET 기판에서 분리되어 독립된 필름으로 사용이 가능하며, 이 복합 필름은 사람의 피부같이 얇고 신축성 있는 특성을 보였다. PEO와 PAA의 기계적으로 안정적인 맞물림 특성으로 인해 LbL 독립 필름은 다양한 형태로 자르고 붙일 수 있는 장점이 있으며, 투명도와  $\sim 900\%$ 의 초신축성, 원래 크기의  $1/32$ 로 접히는 접힘성이 높아 다양한 형태의 기판에 붙여서 사용이 가능하여 응용성이 높다. 또한, 피부, 벽 또는 신





**Fig. 6.** Schematic of the LbL process and isolation of [PEO/PAA] multilayers for free-standing TENGs and output performance [21]. Reproduced with permission from American Chemical Society (2021)



**Fig. 7.** Output performance of [PDDA/PSS]-based TENG devices [9]. Reproduced with permission from American Chemical Society (2021)

발 갈창 등 다양한 기물에 부착되어 TENG로 사용이 가능하며 각각 321, 501 및 319 V의 출력을 보여주었다.

Jo 등은 정전기적 인력을 통한 LbL 자기조립 제조 기술을 이용하여 양전하 고분자 전해질인 폴리(디아릴디메틸암모늄 클로라이드)(PDDA)와 음전하 고분자 전해질인 폴리(4-스티렌-술폰산)(PSS)의 복합 다층박막을 제작하였다[9]. 손쉽고 저렴하게 제작된 이 초박형 다층박막은 마찰대전 양극 재료로 잠재적인 가능성이 있다. LbL 기반의 마찰대전 재료를 이용한 기존의 다른 TENG와 같이 전기 출력 성능은 다층박막의 층수에 따라 변화하는 특성을 보였으며, 30층의 [PDDA/PSS] 다층박막을 양극 재료로 사용한 경우 최적화된 출력 성능을 보여주었다. 또한, 30층의 [PDDA/PSS] 다층박막을 사용한 TENG는 상대습도 65%의 열악한 환경에서 189 V의 상당한 전압과  $17 \text{ mA m}^{-2}$ 의 전류 밀도를 보여 LbL 자기조립 다층박막 기반의 TENG 장치의 지속 가능성을 보여주었다. 또한 최적화된 TENG의 단일 전극 모드는 215 V 및  $79 \text{ mA m}^{-2}$ 의 인상적인 TENG 성능을 나타내었다.

### 3. 결 론

이 리뷰는 정전기적 상호 작용 및 수소결합 혹은 공유 결합을 기반으로 하는 LbL 자기 조립법을 이용하여 제작한 고분자 기반의 다층박막을 적용한 마찰전기 나노발전 장치에 대한 최근 연구 동향을 요약하였다. 연구들을 종합해 볼 때, 마찰대전 발전 기반의 에너지 하베스팅용 박막의 제조를 위한 LbL 기법의 주요 장점과 특성을 LbL 다층박막 구성 요소, 흡착 메커니즘, 계면 상호 작용, 전기 활성 구성 요소의 전기적 특성, 표면 형태 제어 및 장치 성능의 관점에서 연구되었다. 그리고 해당 연구들을 통해, 정전기적 인력이나 수소결합을 통한 LbL 다층박막이 마찰전기 나노발전 기용 마찰대전 재료 및 기능성 재료로서 박막 제조에 효과적으로 적용될 수 있음이 입증되었다.

향후, LbL 기법을 적용한 보다 체계적이고 개선된 TENG 연구가 진행될 것이고, 한 분야로 기존의 나노발전기용 금속 전극을 대체할 금속 나노입자 기반의 다층박막 전극을 기대한다. 전극과 마찰대전 재료 사이의 계면 상호작용에 초점을 맞춰 보다 효율적인 전하의 전달을 실현할 수 있을 것이다. 또한 LbL 다층박막을 사용하여 유연성과 압축성이 높은 마찰대전 재료와 전극을 개발할 수 있다면 TENG의 전기적 성능 및 활용도 면에서 현재까지 보고된 다양한 TENG 보다 크게 향상될 수 있다고 제안한다.

### 후 기

이 논문은 2022년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구로 (No. 2022R1A2C2006081) 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

### REFERENCES

- Decher, G., Lvov, Y., and Schmitt, J., "Proof of Multilayer Structural Organization in Self-assembled Polycation-polyanion Molecular Films," *Thin Solid Films*, Vol. 244, No. 1-2, 1994, pp. 772-777.
- Richardson, J.J., Cui, J., Bjornmalm, M., Braunger, J.A., Ejima, H., and Caruso, F., "Innovation in Layer-by-layer Assembly," *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 23, 2016, pp. 14828-14867.
- Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A., and Legras, R., "Ultra-thin Polymer Coatings by Complexation of Polyelectrolytes at Interfaces: Suitable Materials, Structure and Properties," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 21, No. 7, 2000, pp. 319-348.
- Klitzing, R.V., "Internal Structure of Polyelectrolyte Multilayer Assemblies," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 8, 2006, pp. 5012-5033.
- Schlenoff, J.B., "Retrospective on the Future of Polyelectrolyte Multilayers," *Langmuir*, Vol. 25, No. 24, 2009, pp. 14007-14010.
- Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J., "Buildup of Ultrathin

- Multilayer Films by a Self-assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces," *Thin Solid Films*, Vol. 210-211, Part 2, 1992, pp. 831-835.
7. Kim, T., Yong, H., Kim, B., Kim, D., Choi, D., Park, Y.T., and Lee, S., "Energy-loss Return Gate via Liquid Dielectric Polarization," *Nature Communications*, Vol. 9, 2018, pp. 1437.
  8. Tagliazucchi, M., and Calvo, E.J., "Charge Transport in Redox Polyelectrolyte Multilayer Films: the Dramatic Effects of Outmost Layer and Solution Ionic Strength," *ChemPhysChem*, Vol. 11, No. 13, 2010, pp. 2957-2968.
  9. Menge, H.G., Jo, S.H., and Park, Y.T., "Layer-by-layer Self-assembled Thin Films for Triboelectric Energy Harvesting under Harsh Conditions," *ACS Applied Electronic Materials*, Vol. 3, No. 12, 2021, pp. 5475-5482.
  10. Seo, J., Lutkenhaus, J.L., Kim, J., Hammond, P.T., and Char, K., "Effect of the Layer-by-layer (LbL) Deposition Method on the Surface Morphology and Wetting Behavior of Hydrophobically Modified PEO and PAA LbL Films," *Langmuir*, Vol. 24, No. 15, 2008, pp. 7995-8000.
  11. Mun, S.C., Park, J.J., Park, Y.T., Kim, D.Y., Lee, S.W., Cobos, M., Ye, S.J., Macosko, C.W., and Park, O.O., "High Electrical Conductivity and Oxygen Barrier Property of Polymer-stabilized Graphene Thin Films," *Carbon*, Vol. 125, 2017, pp. 492-499.
  12. Tang, Z., Wang, Y., Podsiadlo, P., and Kotov, N.A., "Biomedical Applications of Layer-by-layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering," *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 24, 2006, pp. 3203-3224.
  13. Kato, S., and Pac, C., "Molecularly Thin Polymer Films that Function to Enhance Charge Injection Efficiency in Organic Light-emitting Diodes," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 52, 2004, pp. 19932-19939.
  14. Cho, C., Wallace, K.L., Tzeng, P., Hsu, J.H., Yu, C., and Grunlan, J.C., "Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials," *Advanced Energy Materials*, Vol. 6, 2016, pp. 1502168.
  15. Sun, R., Wu, Q., Guo, J., Wang, T., Wu, Y., Qiu, B., Luo, Z., Yang, W., Hu, Z., Guo, J., Shi, M., Yang, C., Huang, F., Li, Y., and Min, J., "A Layer-by-layer Architecture for Printable Organic Solar Cells Overcoming the Scaling Lag of Module Efficiency," *Joule*, Vol. 4, No. 2, 2020, pp. 407-419.
  16. Kim, D., Lee, S., Ko, Y., Kwon, C.H., and Cho, J., "Layer-by-layer Assembly-induced Triboelectric Nanogenerators with High and Stable Electric Outputs in Humid Environments," *Nano Energy*, Vol. 44, 2018, pp. 228-239.
  17. Menge, H.G., Huynh, N.D., Cho, C., Choi, D., and Park, Y.T., "Designable Functional Polymer Nanocomposites via Layer-by-layer Assembly for Highly Deformable Power-boosted Triboelectric Nanogenerators," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 230, 2022, pp. 109513.
  18. Guo, X., and Helseth, L.E., "Layer-by-layer Polyelectrolyte Films for Contact Electric Energy Harvesting," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 48, No. 7, 2015, pp. 075302.
  19. Chung, I.J., Kim, W., Jang, W., Park, H.-W., Sohn, A., Chung, K.-B., Kim, D.-W., Choi, D., and Park, Y.T., "Layer-by-Layer Assembled Graphene Multilayers on Multidimensional Surfaces for Highly Durable, Scalable, and Wearable Triboelectric Nanogenerators," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, No. 7, 2018, pp. 3108-3115.
  20. Lee, S., Song, Y., Ko, Y., Ko, Y., Ko, J., Kwon, C.H., Huh, J., Kim, S.W., Yeom, B., and Cho, J., "A Metal-like Conductive Elastomer with a Hierarchical Wrinkled Structure," *Advanced Materials*, Vol. 32, No. 7, 2020, pp. 1906460.
  21. Menge, H.G., Huynh, N.D., Hwang, H.J., Han, S., Choi, D., and Park, Y.T., "Designable Skin-like Triboelectric Nanogenerators with Layer-by-layered Self-assembled Polymeric Nanocomposites," *ACS Energy Letters*, Vol. 6, 2021, pp. 2451-2459.