



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102787
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023707
(22) 출원일자 2018년02월27일
심사청구일자 2018년02월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김성욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

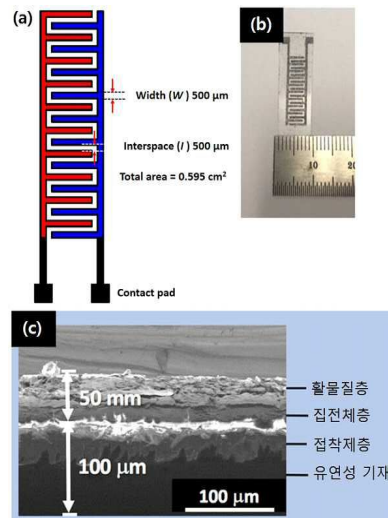
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 마이크로-수퍼커패시터 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로-수퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 마이크로-수퍼커패시터는 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 10 내지 50 mF/cm^2 의 높은 표면적당 정전용량(areal capacitance), 및 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 80 % 이상의 정전용량을 가져 높은 정전용량 유지능(capacitance retention)을 갖는다. 또한, 상기 마이크로-수퍼커패시터를 포함하는 웨어러블 디바이스는 안정적인 전기화학적 성능을 갖는다. 나아가, 본 발명의 제조방법은 플로터 커팅 기술(xunography)을 이용하여 빠르고 간단하게 마이크로-수퍼커패시터를 제조할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01G 11/84 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711052103

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 가시선 영역 물분해를 위한 헤마타이트 수소 생산 전극의 최적화

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

유연성 기재;
 상기 유연성 기재 상에 형성된 접착제층;
 상기 접착제층 상에 형성되고, 그래파이트를 포함하는 패턴화된 집전체(current collector)층;
 상기 패턴화된 집전체층 상에 형성되고, 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는 활물질층; 및
 상기 활물질층 및 접착제층 상에 일체로 형성된 고체상 전해질층을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 유연성 기재가 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 사이클로올레핀 공중합체(COC), 폴리카보네이트(PC), 고온 폴리카보네이트(HTPC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이써케톤(PEEK), 폴리아미드(PI), 및 폴리아마이드이미드(PAI)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 패턴화된 집전체층이 대칭하는 음극과 양극의 패턴을 갖는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 패턴이 직렬 또는 병렬로 나열된, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 활물질층이 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 탄소나노튜브 및 0.1 내지 10 중량부의 은나노와이어를 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 그래핀이 3차원 그래핀 나노-네트워크 분말을 포함하고,

상기 탄소나노튜브가 단일벽 탄소나노튜브인, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고체상 전해질층이 폴리비닐알콜 및 염화리튬을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폴리비닐알콜은 중량평균분자량이 80,000 내지 100,000 g/mol이고,

상기 고체상 전해질층이 폴리비닐알콜과 염화리튬을 1: 1 내지 3의 중량비로 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유연성 기재, 상기 접착제층, 상기 집전체층, 상기 활물질층 및 상기 고체상 전해질층은 평균 두께가 각각 1 내지 1,000 μm 인, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 마이크로-수퍼커패시터가 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 10 내지 50 mF/cm^2 의 표면적당 정전용량(areal capacitance)을 가지며, 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 80 % 이상의 정전용량을 갖는, 마이크로-수퍼커패시터.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 마이크로-수퍼커패시터를 포함하는 웨어러블 디바이스.

청구항 12

(1) 제1 유연성 기재, 접착제층 및 제2 유연성 기재를 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 적층체로부터 상기 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단하여 제거하는 단계;

(2) 상기 제2 유연성 기재의 일부가 제거된, 접착제층 노출 부위에 그래파이트를 충전하여 집전체 패턴을 형성하는 단계;

(3) 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 유연성 기재 상에 활물질 조성물을 코팅하여 활물질층을 형성하는 단계;

(4) 상기 활물질층이 코팅된, 잔존하는 제2 유연성 기재를 제거하는 단계; 및

(5) 상기 활물질층 및 접착제층 상에 겔 전해질 조성물을 코팅하여 고체상 전해질층을 일체로 형성하는 단계를 포함하고,

상기 활물질 조성물이 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제1 유연성 기재 및 제2 유연성 기재가 각각 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 사이클로올레핀 공중합체(COC), 폴리카보네이트(PC), 고온 폴리카보네이트(HTPC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이써케톤(PEEK), 폴리이미드(PI), 및 폴리아마이드이미드(PAI)로 이루어진 군으로부터 선택된, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 플로터(plotter)를 이용하여 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 단계 (3)에서 활물질 조성물을 스프레이 코팅하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 활물질 조성물이 유기 용매를 추가로 포함하고,

상기 유기 용매가 이소프로필알콜, 에탄올, 다이메틸포름알데히드, 메탄올 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 활물질 조성물이 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 탄소나노튜브 및 0.1 내지 10 중량부의 은나노와이어를 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 겔 전해질 조성물이 폴리비닐알콜, 염화리튬 및 용매를 포함하고,

상기 용매는 물, 다이메틸설폭사이드(DMSO), 에틸렌글리콜(EG), 헥실렌 글리콜(HG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 메탄올, 아세토나이트릴 및 다이메틸포름알데하이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 겔 전해질 조성물이 용매 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부의 폴리비닐알콜 및 10 내지 60 중량부의 염화리튬을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마이크로-수퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 마이크로-수퍼커패시터는 높은 표면적당 정전용량을 가지며 반복되는 충방전 후에도 높은 정전용량을 갖는다.

배경 기술

[0002] 종래의 수성 전해질 수퍼커패시터는 전해질이 누출되거나 회로의 단락이 발생하는 등의 문제가 있었다. 이에 대한 대안으로 전고체상(all-solid-state) 마이크로-수퍼커패시터(mSC)가 제안되었으며, 상기 전고체상 mSC는 휴대용 및 웨어러블 디바이스의 에너지 저장 장치로 적합하다. 또한, 종래 수퍼커패시터는 마이크로 전자제품에 비해 너무 큰 단점이 있었으나, 소형화된 전고체상 mSC는 마이크로 전자제품에 적용할 수 있는 작은 크기를 가져 종래 커패시터 전력원의 대체품으로 주목받고 있다.

[0003] 한편, 종래에는 온칩(on-chip) mSC를 제조하기 위해 e-빔 노광, 레이저 전사 및 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)과 같은 고가의 첨단 기술을 사용해야 하는 단점이 있었다. 이로 인해, 첨단 웨어러블 및 플렉서블 mSC를 상업화하여 다양한 휴대용 장치에 적용하기가 어려웠다.

[0004] 한편, 플로터 커팅(plotter cutting) 기술(xunography)은 마이크로 패턴이 필요한 많은 분야의 복잡한 제조 공정에 적용될 수 있는 쾌속 조형 방법이다. 상기 플로터 커팅 기술은 쉽고 빠른 공정으로 인해, 다양한 기관 상에 마이크로 구조체를 형성하는데 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 미세유체 채널은 새도 마스크킹 또는 전기도금을 사용하지 않고 상기 플로터 커팅 기술을 이용하여 간단하게 제조될 수 있다.

[0005] 또한, 전기 이중층 커패시터(EDLC) 시스템은 에너지 저장 장치로서, 이온의 빠른 흡착-탈착, 우수한 방전용량비(rate capability), 높은 전기 전도도, 우수한 장기 사이클 안정성(long-term cycle stability) 및 변형 스트레스 하에서 탁월한 기계적 안정성을 갖는다(한국 공개특허공보 제2015-0012242호 참조). 따라서, EDLC형의 탄소 기반 수퍼커패시터는 전방위 스트레스 조건에 노출될 경우에도 장기간 사용할 수 있는 등 강건성(robustness)이 필요한 웨어러블 장치의 전력원으로 적용하기 적합하다.

[0006] EDLC 내 용량은, 전하들이 전극 표면에서 캐리어 이온들의 흡착에 의해 저장되기 때문에 전극의 표면적과 밀접하게 관련된다. 따라서 연구자들은 고유의 물리적 및 전기화학적 성능이 감소되지 않고 탄소물질의 표면적을 증가시키는 방법에 대해 광범위하게 연구해 왔다. 이런 면에서, 대량 생산가능한 3차원 그래핀 나노 네트워크(3DGN)는 그래핀의 전기 전도도 및 장기 안정성 뿐만 아니라 넓은 표면적으로 인해 EDLC 내 활성 물질로서 상당한 잠재력을 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2015-0012242호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 플로터 커팅 기술(xunography)을 이용하여 빠르고 간단하게 마이크로-수퍼커패시터를 제조하는 방법, 및 표면적당 정전용량이 우수하고 반복되는 충방전 후에도 우수한 정전용량을 갖는 마이크로-수퍼커패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

- [0010] 유연성 기재;
- [0011] 상기 유연성 기재 상에 형성된 접착제층;
- [0012] 상기 접착제층 상에 형성되고, 그라파이트를 포함하는 패턴화된 집전체(current collector)층;
- [0013] 상기 패턴화된 집전체층 상에 형성되고, 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는 활물질층; 및
- [0014] 상기 활물질층 및 접착제층 상에 일체로 형성된 고체상 전해질층을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 마이크로-수퍼커패시터를 포함하는 웨어러블 디바이스를 제공한다.
- [0016] 나아가, 본 발명은
- [0017] (1) 제1 유연성 기재, 접착제층 및 제2 유연성 기재를 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 적층체로부터 상기 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단하여 제거하는 단계;
- [0018] (2) 상기 제2 유연성 기재의 일부가 제거된, 접착제층 노출 부위에 그라파이트를 충전하여 집전체 패턴을 형성하는 단계;
- [0019] (3) 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 유연성 기재 상에 활물질 조성물을 코팅하여 활물질층을 형성하는 단계;
- [0020] (4) 상기 활물질층이 코팅된, 잔존하는 제2 유연성 기재를 제거하는 단계; 및
- [0021] (5) 상기 활물질층 및 접착제층 상에 겔 전해질 조성물을 코팅하여 고체상 전해질층을 일체로 형성하는 단계를 포함하고,
- [0022] 상기 활물질 조성물이 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 마이크로-수퍼커패시터는 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 10 내지 50 mF/cm^2 의 높은 표면적당 정전용량(areal capacitance), 및 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 80 % 이상의 정전용량을 가져 높은 정전용량 유지능(capacitance retention)을 갖는다. 또한, 상기 마이크로-수퍼커패시터를 포함하는 웨어러블 디바이스는 안정적인 전기화학적 성능을 갖는다.
- [0024] 나아가, 본 발명의 제조방법은 플로터 커팅 기술(xunography)을 이용함으로써 빠르고 간단하게 마이크로-수퍼커패시터를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 마이크로-수퍼커패시터(mSC)의 일구현예의 단면이다.
- 도 2는 본 발명의 mSC의 제조방법의 모식도이다.
- 도 3의 (a)는 단일 mSC의 설계도이고, (b)는 제조된 단일 mSC 사진이고, (c)는 제조된 mSC의 단면 SEM 이미지이다.
- 도 4는 ① 유연성 기재인 PET 필름, ② 접착제층을 포함하는 PET 필름 및 ③ 그라파이트가 접착제층에 충전된 PET 필름의 전기 저항 측정 결과이다.
- 도 5의 (a)는 제조된 단일 mSC의 표면을 저배율로 관찰한 SEM 이미지이고, (b)는 상기 단일 mSC의 활물질층의 SEM 이미지이고, (b)의 삽입도는 상기 단일 mSC의 활물질층의 TEM 이미지이다.
- 도 6은 브루나우어-에메트-텔러 방법(Brunauer-Emmett-Teller theory; BET)으로 3차원 그래핀 나노 네트워크(3DGN), 단일벽 탄소나노튜브(SWNT) 및 활물질층(3DGN/SWNT/AgNW)의 표면적 및 상대압력에 따른 흡착된 부피 그래프이다.
- 도 7은 ① 3DGN, ② SWNT 및 ③ 활물질층의 라만 스펙트럼이다.
- 도 8의 (a)는 활물질층의 X선 회절분석기 분석 결과이고, (b) 내지 (d)는 활물질층의 X선 광전자 분광기 분석 결과이다.

도 9는 0 내지 1.0 V의 전위창(potential window)에서 단일 mSC의 순환 전압전류 곡선이다.

도 10의 (a)는 그라파이트층(집전체층)의 순환 전압전류 곡선이고, (b)는 그라파이트층 없이 접착제층에 3DGN을 포함하는 PET 필름의 순환 전압전류 곡선이다.

도 11은 10 내지 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 단일 mSC의 정전류 충방전 곡선이다.

도 12는 단일 mSC의 충방전 횟수에 따른 정전용량 유지율 변화 그래프이다.

도 13의 (a)는 mSC와 3DGN의 나이퀴스트 선도이고, (b)는 그라파이트층의 나이퀴스트 선도이다.

도 14는 활물질층의 보드 선도이다.

도 15는 단일 mSC의 주파수에 따른 ① 실수부($C'(\omega)$) 및 ② 허수부($C''(\omega)$)의 정전용량 그래프이다.

도 16은 단일, 병렬 및 직렬 mSC의 설계도이다.

도 17은 ① 단일, ② 병렬 및 ③ 직렬 mSC의 순환 전압전류 곡선, 제조된 직렬 및 병렬 mSC의 사진, 및 mSC를 이용하여 점등한 LED 사진이다.

도 18의 (I)은 A4 크기의 PET 필름을 이용하여 제조된 162개의 단일 mSC 사진이고, (II) 내지 (IV)는 단일 mSC의 변형 테스트 사진이다.

도 19는 변형 테스트시 단일 mSC의 순환 전압전류 곡선 및 정전용량 유지율 그래프이다.

도 20의 (a)는 실시예에서 제조한 웨어러블 디바이스의 모식도이고, (b)는 이때 사용한 슈퍼커패시터 패턴 모식도이다.

도 21은 실시예에서 제조한 웨어러블 디바이스의 사진 및 이를 전원으로 하는 입자 측정기의 프로토타입이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명에서 "단일 mSC" 또는 "단일 유닛 mSC"는 대칭전극 한쌍으로 이루어진 패턴을 갖는 패턴화된 집전체층을 포함하는 마이크로-수퍼커패시터를 의미한다. 또한, 본 발명에서 "직렬 mSC"는 단일 mSC의 패턴이 직렬로 2개 이상 집합된 패턴을 갖는 패턴화된 집전체층을 포함하는 mSC를 의미하며, "병렬 mSC"는 단일 mSC의 패턴이 병렬로 2개 이상 집합된 패턴을 갖는 패턴화된 집전체층을 포함하는 mSC를 의미한다.
- [0027] 본 발명은 유연성 기재; 상기 유연성 기재 상에 형성된 접착제층; 상기 접착제층 상에 형성되고, 그라파이트를 포함하는 패턴화된 집전체(current collector)층; 상기 패턴화된 집전체층 상에 형성되고, 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는 활물질층; 및 상기 활물질층 및 접착제층 상에 일체로 형성된 고체상 전해질층을 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터를 제공한다.
- [0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 마이크로-수퍼커패시터는 유연성 기재(100), 상기 유연성 기재 상에 형성된 접착제층(200), 상기 접착제층 상에 형성된 패턴화된 집전체층(300), 상기 패턴화된 집전체층 상에 형성된 활물질층(400) 및 상기 활물질층 및 접착제층 상에 일체로 형성된 고체상 전해질층(500)을 포함한다.
- [0029] 유연성 기재
- [0030] 상기 유연성 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 사이클로올레핀 공중합체(COC), 폴리카보네이트(PC), 고온 폴리카보네이트(HTPC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이써케톤(PEEK), 폴리이미드(PI), 및 폴리아마이드이미드(PAI)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유연성 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 유연성 기재는 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 유연성 기재는 평균 두께가 10 내지 1,000 μm , 10 내지 800 μm , 10 내지 500 μm , 또는 10 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0032] 접착제층
- [0033] 상기 접착제층은 상기 유연성 기재 상에 형성되고, 유연성 기재와 집전체층을 접착시키는 역할을 한다.
- [0034] 상기 접착제층은 아크릴 수지(acrylic resin), α -올레핀 수지(α -olefin resin), 폴리우레탄 수지(polyurethane resin), 에테르 셀룰로오스(ether cellulose), 에틸렌-초산비닐 공중합 수지(ethylene-

vinylacetate copolymer resin, EVA), 에폭시 수지(epoxy resin), 폴리염화비닐 수지(polyvinyl chloride resin, PVC) 폴리클로로프렌 고무(polychloroprene rubber), 사이아노아크릴레이트(cyanoacrylate), 실리콘계 접착제(silicone adhesives), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber), 나이트릴계 고무(nitrile rubber, NBR), 나이트로셀룰로스(nitrocellulose), 페놀계 수지(phenolic resin), 폴리아미드(polyamide), 폴리이미드(polyimide), 폴리초산비닐 수지(polyvinyl acetate, PVAc), 폴리스티렌 수지(polystyrene resin), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVAI), 멜라민계 수지(melamine resin), 우레아수지(urea resin) 및 레조르시놀 수지(resorcinol resin)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 접착제층은 에틸렌-초산비닐 공중합 수지를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 접착제층은 중량평균분자량 50 내지 5,000 g/mol의 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 접착제층은 중량평균분자량 100 내지 5,000 g/mol, 100 내지 3,000 g/mol, 또는 1,000 내지 3,000 g/mol의 수지를 포함할 수 있다.

[0036] 상기 접착제층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 접착제층은 평균 두께가 10 내지 1,000 μm , 10 내지 800 μm , 10 내지 500 μm , 또는 10 내지 200 μm 일 수 있다.

[0037] 집전체층

[0038] 상기 집전체층은 접착제층 상에 형성되고, 그라파이트를 포함하고 원하는 패턴을 갖도록 패턴화된 것이다.

[0039] 상기 패턴화된 집전체층은 대칭하는 음극과 양극의 패턴을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 패턴은 직렬 또는 병렬로 나열될 수 있다. 보다 구체적으로, 수십개, 예컨대 10 내지 30 개의 핑거(finger) 형상이 서로 접촉하지 않으면서 맞물리게 대칭전극으로 구성되어 상기 패턴을 형성할 수 있다.

[0040] 상기 집전체층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 집전체층은 평균 두께가 1 내지 500 μm , 1 내지 30 μm , 5 내지 30 μm , 5 내지 20 μm , 5 내지 15 μm , 10 내지 200 μm , 또는 50 내지 200 μm 일 수 있다.

[0041] 상기 집전체층은 그라파이트를 포함한다. 구체적으로, 상기 집전체층은 그라파이트 박편으로 이루어질 수 있으며, 상기 그라파이트 박편은 필요에 따라 연마될 수 있다.

[0042] 활물질층

[0043] 상기 활물질층은 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함한다. 구체적으로, 상기 활물질층은 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 탄소나노튜브 및 0.1 내지 10 중량부의 은나노와이어를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 활물질층은 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 15 중량부, 1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 5 중량부의 탄소나노튜브, 및 0.1 내지 8 중량부, 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 2 중량부의 은나노와이어를 포함할 수 있다.

[0044] 상기 그래핀은 3차원 그래핀 나노-네트워크 분말을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 "3차원 그래핀 나노-네트워크"는 나노 단위의 두께(원자 단위의 두께)를 가지는 2차원 평면상의 그래핀들이 서로 연결되어 수개층을 이루어 측정 가능한 두께를 가지는 구조(3차원의 네트워크 구조)를 형성하고 있는 것을 의미한다.

[0046] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 평균 직경이 1 내지 10 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노튜브는 평균 직경이 1 내지 8 nm, 1 내지 5 nm, 또는 1 내지 2 nm일 수 있다.

[0047] 상기 은나노와이어는, 예를 들어, 질산은 염(AgNO_3)을 물에 녹인 뒤 촉매를 넣어 환원시켜 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 은나노와이어는 1 내지 100 nm의 평균 직경 및 1 내지 100 μm 의 길이를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 은나노와이어는 10 내지 80 nm, 10 내지 50 nm, 또는 20 내지 40 nm의 평균 직경, 1 내지 80 μm , 10 내지 50 μm , 또는 10 내지 20 μm 의 길이, 및 0.001 내지 0.005 : 1, 또는 0.002 내지 0.004 : 1의 종횡비를 가질 수 있다.

[0048] 상기 활물질층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 활물질층은 평균 두께가 1 내지 800 μm , 1 내지 500 μm , 1 내지 100 μm , 또는 1 내지 50 μm 일 수 있다.

[0049] 고체상 전해질층

- [0050] 상기 고체상 전해질층은 서로 높이가 다른 상기 활물질층 및 집착체층 상에 일체로(연속적으로) 형성된다.
- [0051] 상기 고체상 전해질층은 폴리비닐알콜 및 염화리튬을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고체상 전해질층은 폴리비닐알콜 및 염화리튬으로 이루어질 수 있다.
- [0052] 상기 폴리비닐알콜은 중량평균분자량이 80,000 내지 100,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리비닐알콜은 중량평균분자량이 85,000 내지 100,000 g/mol, 또는 89,000 내지 98,000 g/mol일 수 있다.
- [0053] 상기 고체상 전해질층은 폴리비닐알콜과 염화리튬을 1: 1 내지 3의 중량비로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고체상 전해질층은 폴리비닐알콜과 염화리튬을 1: 1 내지 2의 중량비로 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 고체상 전해질층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm , 또는 10 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 고체상 전해질층은 평균 두께가 10 내지 800 μm , 또는 10 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 마이크로-수퍼커패시터는 전기화학적 특성이 매우 우수하고, 안정성이 우수하다.
- [0056] 상기 마이크로-수퍼커패시터는 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 10 내지 50 mF/cm^2 의 표면적당 정전용량(areal capacitance)을 가지며, 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 80 % 이상의 정전용량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 마이크로-수퍼커패시터는 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 10 내지 30 mF/cm^2 , 또는 10 내지 20 mF/cm^2 의 표면적당 정전용량을 가지며, 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 80 내지 95 %, 또는 80 내지 90 %의 정전용량을 가질 수 있다.
- [0057] 상기 마이크로-수퍼커패시터는 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 1 내지 10 mF/cm^2 의 비정전용량(specific capacitance)을 가지며, 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 1,000 회 충방전시 초기 정전용량의 90 % 이상의 정전용량을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 마이크로-수퍼커패시터는 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 5 내지 10 mF/cm^2 , 또는 6 내지 10 mF/cm^2 의 비정전용량(specific capacitance)을 가지며, 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 1,000 회 충방전시 초기 정전용량의 90 내지 99 %, 또는 93 내지 98 %의 정전용량을 가질 수 있다.
- [0058] **웨어러블 디바이스**
- [0059] 또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 마이크로-수퍼커패시터를 포함하는 웨어러블 디바이스를 제공한다.
- [0060] 본 발명의 마이크로-수퍼커패시터는 열전사지를 매개로 웨어러블 기재 상에 전사될 수 있으며, 이렇게 형성된 웨어러블 디바이스는 의류, 신발, 액세서리 또는 스마트 워치일 수 있다.
- [0061] **마이크로-수퍼커패시터의 제조방법**
- [0062] 나아가, 본 발명은
- [0063] (1) 제1 유연성 기재, 집착체층 및 제2 유연성 기재를 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 적층체로부터 상기 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단하여 제거하는 단계;
- [0064] (2) 상기 제2 유연성 기재의 일부가 제거된, 집착체층 노출 부위에 그라파이트를 충전하여 집전체 패턴을 형성하는 단계;
- [0065] (3) 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 유연성 기재 상에 활물질 조성물을 코팅하여 활물질층을 형성하는 단계;
- [0066] (4) 상기 활물질층이 코팅된, 잔존하는 제2 유연성 기재를 제거하는 단계; 및
- [0067] (5) 상기 활물질층 및 집착체층 상에 겔 전해질 조성물을 코팅하여 고체상 전해질층을 일체로 형성하는 단계를 포함하고,
- [0068] 상기 활물질 조성물이 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함하는, 마이크로-수퍼커패시터의 제조방법을 제공한다.
- [0069] 단계 (1)
- [0070] 본 단계에서는 제1 유연성 기재, 집착체층 및 제2 유연성 기재를 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 적층체로부터 상기 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단하여 제거한다(도 2 참조).
- [0071] 상기 제1 유연성 기재 및 제2 유연성 기재는 각각 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 사이클로올레핀 공중합체(COC), 폴리카보네이트(PC), 고온 폴리카보네이트(HTPC), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리에테르술폰(PES),

폴리에테르이써케톤(PEEK), 폴리이미드(PI), 및 폴리아마이드이미드(PAI)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 유연성 기재 및 제2 유연성 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름일 수 있다.

[0072] 상기 제1 유연성 기재는 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 유연성 기재는 평균 두께가 10 내지 1,000 μm , 10 내지 800 μm , 10 내지 500 μm , 또는 10 내지 200 μm 일 수 있다.

[0073] 상기 제2 유연성 기재는 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 유연성 기재는 평균 두께가 10 내지 1,000 μm , 10 내지 800 μm , 10 내지 500 μm , 또는 10 내지 200 μm 일 수 있다.

[0074] 본 단계에서는 플로터(plotter)를 이용하여 제2 유연성 기재의 일부를 소정의 패턴으로 절단할 수 있다(도 2 참조).

[0075] 상기 플로터는 인쇄기의 일종으로 마이크로 패턴의 형성에 적용될 수 있는 패속 조형기이다. 상기 플로터를 이용한 절단은 플로터를 이용하여 대상 기재의 표면에 원하는 패턴을 인쇄하면서 절단해냄으로써 이루어진다.

[0076] 본 발명의 방법에 따르면, 플로터를 이용함으로써 종래의 첨단 마이크로-구조화(micro-structuring) 기술에 비해 제조원가가 저렴하고 빠르게 마이크로-수퍼커패시터를 제조할 수 있다. 또한, PET 필름 뿐만 아니라 다양한 종류의 기재들, 예를 들어 알루미늄 호일과 같은 기재를 사용할 수 있으며, 다양한 종류의 활성 물질의 증착도 가능한 장점이 있다.

[0077] 상기 패턴은 대칭하는 음극과 양극의 패턴일 수 있다. 구체적으로, 상기 패턴은 직렬 또는 병렬로 나열될 수 있다.

[0078] 단계 (2)

[0079] 본 단계에서는 상기 제2 유연성 기재의 일부가 제거된, 집착제층 노출 부위에 그라파이트를 충전하여 집전체 패턴을 형성한다(도 2 참조).

[0080] 상기 집전체 패턴은 상기 그라파이트 박편을 충전시킨 후 이를 연마하여 형성할 수 있다. 이 경우, 보다 낮은 전기저항을 갖는 마이크로-수퍼커패시터를 제조할 수 있다.

[0081] 상기 집전체 패턴은 상기 제2 유연성 기재의 두께와 동일하거나 얇을 수 있다. 구체적으로, 상기 집전체 패턴은 상기 제2 유연성 기재의 평균 두께의 10 내지 100 %일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 집전체 패턴은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 집전체 패턴은 평균 두께가 1 내지 500 μm , 1 내지 30 μm , 5 내지 30 μm , 5 내지 20 μm , 5 내지 15 μm , 10 내지 200 μm , 또는 50 내지 200 μm 일 수 있다.

[0082] 단계 (3)

[0083] 본 단계에서는 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 유연성 기재 상에 활물질 조성물을 코팅하여 활물질층을 형성한다.

[0084] 도 2를 참조하면, 본 단계는 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 유연성 기재 상에 활물질 조성물을 스프레이 코팅하여 활물질층을 형성할 수 있다.

[0085] 상기 활물질 조성물은 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어를 포함한다. 또한, 상기 활물질 조성물은 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 활물질 조성물이 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부의 탄소나노튜브 및 0.1 내지 10 중량부의 은나노와이어를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 활물질 조성물이 그래핀 100 중량부를 기준으로 1 내지 15 중량부, 1 내지 10 중량부, 또는 1 내지 5 중량부의 탄소나노튜브; 0.1 내지 8 중량부, 0.1 내지 5 중량부, 또는 0.1 내지 2 중량부의 은나노와이어; 및 10 내지 500 중량부, 50 내지 500 중량부, 또는 50 내지 300 중량부의 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0087] 상기 유기 용매는 이소프로필알콜, 에탄올, 다이메틸포름알데히드, 메탄올 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0088] 상기 그래핀, 탄소나노튜브 및 은나노와이어는 상기 마이크로-수퍼커패시터에서 설명한 바와 같다.

[0089] 또한, 상기 은나노와이어는 용제에 0.1 내지 10 mg/ml의 농도로 분산된 형태로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 은나노와이어는 용제에 0.1 내지 8 mg/ml, 0.1 내지 5 mg/ml, 또는 0.1 내지 1 mg/ml의 농도로 분산된 형태

로 사용될 수 있다.

- [0090] 상기 용제는 물, 이소프로필알콜, 에탄올, 다이메틸포름알데히드, 메탄올 및 헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 활물질층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 활물질층은 평균 두께가 1 내지 800 μm , 1 내지 500 μm , 1 내지 100 μm , 또는 1 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0092] 단계 (4)
- [0093] 본 단계에서는 상기 활물질층이 코팅된, 잔존하는 제2 유연성 기재를 제거한다(도 2 참조).
- [0094] 단계 (5)
- [0095] 본 단계에서는 상기 활물질층 및 접착제층 상에 겔 전해질 조성물을 코팅하여 고체상 전해질층을 일체로 형성한다.
- [0096] 상기 겔 전해질 조성물은 폴리비닐알콜, 염화리튬 및 용매를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 겔 전해질 조성물은 폴리비닐알콜, 염화리튬 및 용매로 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 겔 전해질 조성물이 용매 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부, 또는 10 내지 20 중량부의 폴리비닐알콜 및 10 내지 60 중량부, 10 내지 40 중량부, 또는 10 내지 20 중량부의 염화리튬을 포함할 수 있다.
- [0097] 상기 폴리비닐알콜은 상기 마이크로-수퍼커패시터에서 설명한 바와 같다.
- [0098] 상기 용매는 물, 다이메틸설폭사이드(DMSO), 에틸렌글리콜(EG), 헥실렌 글리콜(HG), 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 메탄올, 아세토나이트릴 및 다이메틸포름알데하이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 고체상 전해질층은 평균 두께가 1 내지 1,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 고체상 전해질층은 평균 두께가 10 내지 800 μm , 또는 10 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0100] [실시예]
- [0101] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 이하의 실시예에서 사용된 약어들의 의미는 아래와 같다:
- [0103] - 3DGN: 3차원 그래핀 나노 네트워크
- [0104] - SWNT: 단일벽 탄소나노튜브
- [0105] - AgNW: 은나노와이어
- [0106] 이하의 실시예에서 사용한 물성 측정 방법 및 기기는 다음과 같다:
- [0107] - 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM): 일본 히타치, S4800
- [0108] - 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM): 제올, TEM 2100
- [0109] - 라만 분광기(raman spectroscopy): 독일 WITec, alpha 300R
- [0110] - X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD): 미국 브루커, AXS D8 어드밴스
- [0111] - 면저항 측정기: 다솔 엔지니어링, FPP-RS8(핀 간격 1 mm, 핀 반경 100 μm)
- [0112] - 표면적 측정기: 일본 BEL, BELSORP-max
- [0113] - X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS): 미국 ESCALAB, 250XI
- [0114] - 전기화학적 물성 측정: 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 측정
- [0115] - 정전류 충방전(galvanostatic charge/discharge, GCD) 프로파일 및 전기화학적 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정: 다채널 전위 가변기(potentiostat)(VMP-3, 바이오-로직)로 측정
- [0116] 제조예 1. 3DGN 분말의 제조

- [0117] 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)사로부터 폴리비닐알콜(PVA, 중량평균분자량: 31,000 내지 50,000 g/mol) 및 건식 실리카(직경: 0.2 내지 3 μm)를 구입하였다. 또한, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 야쿠리 퓨어 케미칼사(yakuri pure chemicals, 일본 오사카)로부터 구입하였다.
- [0118] 5g의 PVA 및 15g의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 90℃에서 45g의 초순수(DI-water)에 용해시켰다. 이후, 10g의 건식 실리카를 상기 용액에 첨가하고 볼텍스(vortex) 믹서와 초음파 수조를 이용하여 완전히 혼합하였다. 혼합 용액은 7일 동안 냉동 건조기에서 완전히 건조하였다. 건조된 PVA/ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /실리카 분말은 H_2/Ar 분위기 및 1,000℃에서 30분 동안 탄화시켰다. 이후, 니켈 및 실리카 경질 주형은 24시간 동안 초순수에서 염화수소(HCl) 및 불화수소(HF)를 제거하여 3DGN을 제조하였다. 3DGN은 0.2mm의 셀룰로오스 아세테이트 필터를 통해 여과하고 6시간 동안 120℃에서 건조하여 분말형태로 제조하였다.
- [0119] **제조예 2. 3DGN 및 SWNT를 포함하는 현탁액의 제조**
- [0120] 60g의 이소프로필알코올(대정화금)에 계면활성제로 0.6g의 도데실벤젠설페이트 나트륨(sodium dodecylbenzenesulfate, SDBS) 용액(시그마-알드리치), 9mg의 단일벽 탄소나노튜브(OCSiAl사 제품, SWNT, 평균 직경 1.8 nm), 및 180mg의 제조예 1의 3DGN을 투입하였다. 이후 용액을 얼음 수조에 넣고 30분 동안 초음파 처리기(VC 505, Sonics and materials사)로 처리하여 균질 현탁액을 얻었다.
- [0121] **제조예 3. PVA 및 염화리튬(LiCl)을 포함하는 겔 전해질 조성물의 제조**
- [0122] 6g의 PVA(중량평균분자량: 89,000 내지 98,000 g/mol, 시그마-알드리치사) 및 6g의 염화리튬(LiCl)을 초순수에 첨가하였다. 이후 용액을 3시간 동안 85℃에서 투명해질 때까지 강하게 교반하여 겔 전해액 조성물을 제조하였다.
- [0123] **제조예 4. 적층체의 제조**
- [0124] 제1 PET 필름(두께: 55 μm , 한국 동서화학사) 상에 아크릴레이트 접착제(제조사: 시그마 알드리치, 제품명: 폴리아크릴산, 중량평균분자량: 1,800 g/mol)를 50 μm 로 도포하여 접착제층을 형성하였다. 이후 상기 접착제층 상에 제2 PET 필름(두께: 20 μm , 한국 동서화학사)을 적층하여 적층체를 제조하였다.
- [0125] **실시예 1. 마이크로-수퍼커패시터의 제조**
- [0126] 제조예 4의 적층체의 제2 PET 필름을 플로터(CAMEO3, 실루엣 아메리카)를 사용하여 미리 설계된 형상으로 절단하고 제거하였다. 이후, 제2 PET 필름의 일부가 제거된, 접착층 노출 부위에 그라파이트 박편(일본 칸토화학)을 충전 및 연마하여 두께 13 μm 의 집전체 패턴을 형성하였다.
- [0127] 제조예 2의 균질 현탁액 5 ml에 1 ml의 은나노와이어(한국 디토 테크놀로지사제, 농도: 0.1 mg/ml)를 첨가하고, 10분 동안 초음파 처리하여 활물질 조성물을 제조하였다.
- [0128] 상기 집전체 패턴 및 잔존하는 제2 PET 필름 상에 상기 활물질 조성물을 36 μm 의 두께로 스프레이 코팅하여 활물질층을 형성하였다. 이후, 활물질층이 코팅된, 잔존하는 제2 PET 필름을 박리하고, 제조예 3의 겔 전해액 조성물을 드롭 캐스트(drop cast)하여 마이크로-수퍼커패시터(mSC)를 제조하였다.
- [0129] 상기 미리 설계된 형상은 20개의 핑거(finger)가 대칭전극으로 구성되어 서로 맞물리는 형상을 가지며, 각 핑거는 길이가 4.5 mm이고, 폭(W)이 500 μm 이며, 서로 맞물리는 마이크로 핑거들 사이의 공간은 500 μm 로 설정하였다(도 3의 (a) 참조).
- [0130] 또한, 제조된 단일 유닛 mSC의 사진은 도 3의 (b)에 나타냈고, 제조된 단일 유닛 mSC의 단면 SEM 사진은 도 3의 (c)에 나타냈다.
- [0131] **실험예 1. 단일 마이크로-수퍼커패시터의 특성 평가**
- [0132] 실시예 1의 단일 마이크로-수퍼커패시터를 대상으로 다양한 특성을 평가하였다.
- [0133] 1-1: 전기저항
- [0134] 도 4는 ① 유연성 기재인 PET 필름, ② 접착제층을 포함하는 PET 필름 및 ③ 그라파이트가 접착제층에 충전된 PET 필름의 전기 저항 측정 결과이다.
- [0135] 도 4에서 보는 바와 같이, 258 M Ω /sq의 전기저항을 갖는 PET 필름, 및 93.7 M Ω /sq의 전기저항을 갖는 접착제

층에 비해, 그래파이트를 포함하는 집전체 패턴을 포함하는 필름은 전기저항이 $507 \Omega/\text{sq}$ 로 현저히 낮은 전기저항을 보였다. 또한, 상기 집전체 패턴을 연마한 후에는 집전체로서 보다 적합한 $82.4 \Omega/\text{sq}$ 로, 전기저항이 보다 감소되었다.

[0136] 1-2: SEM 및 TEM 이미지

[0137] 도 5의 (a)는 제조된 단일 mSC의 표면을 저배율로 관찰한 SEM 이미지이고, (b)는 상기 단일 mSC의 활물질층의 SEM 이미지이고, (b)의 삽입도는 상기 단일 mSC의 활물질층의 TEM 이미지이다.

[0138] 도 5의 (a)는 $500 \mu\text{m}$ 의 폭을 갖는 활물질층이 증착된 mSC의 저배율 평면 SEM 이미지로, 서로 엮힌 핑거들이 깨끗하게 증착되었음을 보여준다. 또한, 도 5의 (b)의 확대된 SEM 이미지는 연마된 흑연/PET 필름에 코팅된 3DGN/SWNT/AgNW로, 균일하게 엮힌 형태의 활물질층을 확인할 수 있다. 나아가, 도 5의 (b)의 삽입 TEM 이미지는 3DGN의 메조포러스 구조체(mesoporous structures)가 SWNT와 서로 연결되어 있음을 나타내며, 이로 인해, 수터 커패시터의 전기 전도성이 향상되는 것을 확인할 수 있다(도 6 참조).

[0139] 1-3: 라만 스펙트럼

[0140] 도 7은 ① 3DGN, ② SWNT 및 ③ 활물질층의 라만 스펙트럼이다.

[0141] 도 7에서 보는 바와 같이, 3DGN의 라만 스펙트럼은 고주파 대역의 작은 2D 대역 및 넓은 D 및 G 대역이 나타났 다. 또한, 3DGN/SWNT/AgNW 혼합물의 라만 스펙트럼은 SWNT의 높은 결정성(crystallinity)로 인해 3DGN의 넓은 D 밴드가 치환되어, SWNT와 유사한 약 1334 cm^{-1} 의 매우 낮은 D 피크, 약 1571 cm^{-1} 의 날카로운 G 피크, 및 약 2641 cm^{-1} 의 2D 피크를 나타냈다.

[0142] 1-4: XRD 및 XPS

[0143] 도 8의 (a)는 활물질층의 X선 회절분석기 분석 결과이고, (b) 내지 (d)는 활물질층의 X선 광전자 분광기 분석 결과이다.

[0144] 도 8의 (a)에서 보는 바와 같이, 20° 근처의 넓은 X선 회절 피크는 비결정 탄소의 (002) 면(plane)의 존재를 나타내고, 38° 및 44.1° 에서의 피크는 AgNW의 존재를 나타내며, 32.9° 에서의 피크는 부분적으로 산화된 Ag_2O 의 존재를 나타낸다.

[0145] 도 8의 (b)는 3DGN/SWNT/AgNW의 C1 스펙트럼으로, $284 \text{ eV}(\text{sp}^2 \text{ 카본 피크})$, $285 \text{ eV}(\text{sp}^3)$, $286.1 \text{ eV}(\text{에테르})$, $287.1 \text{ eV}(\text{하이드록실 카본})$, 및 $288.3 \text{ eV}(\text{카르복실})$ 의 결합 에너지에서 몇 개의 피크들이 복잡하게 얹혀 있음을 나타내며, 이는 말단 작용기의 존재 및 내부 동공이 존재함을 나타낸다.

[0146] 도 8의 (c)는 3DGN/SWNT/AgNW의 O1 스펙트럼으로, 532.6 eV 의 결합에너지에서 C-OH 및 C-O와 같은 산소 작용기, 및 531.1 eV 에서 C=O의 존재를 나타낸다. 또한, 535.9 eV 근처의 잔류 Na KLL 피크는 잔존 SDBS에서 유래된 피크이다.

[0147] 도 8의 (d)는 3DGN/SWNT/AgNW의 Ag3 스펙트럼으로, AgNW $3d_{5/2}$ 및 $3d_{3/2}$ 의 XPS 피크들은 367.5 eV 및 373.6 eV 에 서 나타났다.

[0148] 1-5: 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)

[0149] 도 9는 0 내지 1.0 V 의 전위창(potential window)에서 단일 mSC의 순환 전압전류 곡선으로, 스캔 속도를 100 mV/s 까지 증가시키면서 측정한 CV 프로파일은 뚜렷한 형상 변화가 없었다. 이는 전극과 전해질 인터페이스 사이에 전기 이중층이 안정적으로 형성되었음을 나타낸다.

[0150] 또한, 도 10의 (a)는 그래파이트층(집전체층)의 순환 전압전류 곡선이고, (b)는 그래파이트층 없이 집착체층에 3DGN을 포함하는 PET 필름의 순환 전압전류 곡선이다.

[0151] 도 10에서 보는 바와 같이, 그래파이트층을 포함하지 않는 3DGN의 CV 프로파일은 집전체의 정전용량이 거의 없 음을 확인할 수 있다.

[0152] 1-6: 정전류 충방전(GCD) 프로파일

[0153] 도 11은 10 내지 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 단일 mSC의 정전류 충방전 곡선이다.

- [0154] 도 11에서 보는 바와 같이, mSC의 GCD 곡선은 대칭적인 삼각 형상을 유지한다. 또한, mSC는 전류가 증가하면서 약간의 IR 드롭이 나타나는데, 이는 활물질에 흡착된 이온들이 쉽게 접근할 수 없는 높은 전류밀도에서는 충/방전이 제한되기 때문이다.
- [0155] 1-7: 장기 사용 안정성
- [0156] 슈퍼커패시터의 표면적당 정전용량(areal specific capacitance, C_a , mF/cm^2)은 GCD 곡선을 기반으로 하기 수학적 식 1 내지 3을 사용하여 계산하였다.
- [0157] [수학적 식 1]
- [0158] $C_{\text{cell}} = I / (\Delta V / \Delta t)$
- [0159] [수학적 식 2]
- [0160] $C_{\text{device}} = I / (\Delta V / \Delta t) \times 4$
- [0161] [수학적 식 3]
- [0162] 표면적당 정전용량(C_a) = $C_{\text{device}} / A_{\text{cell}}$
- [0163] 수학적 식 1 내지 3에서,
- [0164] ΔV 는 전위차(IR 드롭 제외, V)이고,
- [0165] I는 방전 전류(mA)이고,
- [0166] Δt 는 방전 시간(초)이고,
- [0167] A_{cell} 는 mSC의 활물질의 총 면적(cm^2)이다.
- [0168] 상기 활물질의 총 면적은 양극 및 음극 면적의 합(0.595 cm^2 , 도 3의 (a) 참조)이다.
- [0169] 상술한 바와 같은 방법으로 계산된 mSC의 표면적당 정전용량은 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 $19 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 였다. 또한, $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 높은 전류밀도에서도 mSC의 비정전용량은 $8.1 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 으로 유지되었다.
- [0170] 장기 사용 안정성은 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 측정되었으며, 10,000 회 충방전 후 mSC의 비정전용량은 초기값의 84 %로, 우수한 장기 사용 안정성을 보였다(도 12 참조).
- [0171] 1-8: 전기화학적 임피던스 분광(EIS) 측정
- [0172] 도 13의 (a)는 mSC와 3DGN의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이고, (b)는 그래파이트층의 나이퀴스트 선도이다.
- [0173] 나이퀴스트 선도에서 x축을 고주파로 갖는 나이퀴스트 선도의 절편은 mSC의 등가 직렬 저항을 나타낸다. 도 13의 (a)에서 보는 바와 같이, mSC는 약 62 Ω 의 낮은 등가 직렬 저항을 갖고, 이로 인해 서로 연결된 SWNT와 AgNW 네트워크 구조가 그래파이트층보다 표면 저항을 더 감소시킴을 확인할 수 있었다.
- [0174] 도 13의 (b)의 ESR은 등가 직렬 저항(equivalent series resistance)을 의미한다.
- [0175] 1-9: 보드 선도(bode plot)
- [0176] 도 14는 활물질층의 보드 선도이고, -45° 에서 mSC의 응답 주파수는 1.46 Hz였다. 따라서, 이완시간상수(relaxation time constant, τ_0)는 684 ms이고, 이로써 mSC는 순 용량성 반응을 수행할 수 있고 대부분의 축적된 전하가 상기 응답 주파수보다 낮은 수준에서 접근 가능함을 알 수 있었다. 또한, mSC의 위상각은 0.1 Hz에서 -80° 이고, 이는 이상적인 커패시터의 위상각인 -90° 에 매우 가까운 값이다.
- [0177] 도 15는 단일 mSC의 주파수에 따른 ① 실수부($C'(\omega)$) 및 ② 허수부($C''(\omega)$)의 정전용량 그래프이다. 상기 $C(\omega)$, $C'(\omega)$ 및 $C''(\omega)$ 은 하기 수학적 식 4 내지 6으로 계산되고, 이때 ω 는 진동(5mV), $R(\omega)$ 는 저항, $C(\omega)$ 은 정전용량, $Z(\omega)$ 는 임피던스, i 는 허수부이다.
- [0178] [수학적 식 4]
- [0179] $C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$

[0180] [수학식 5]

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}$$

[0181]

[0182] [수학식 6]

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}$$

[0183]

[0184] 실수부 복합 정전용량($C'(\omega)$)의 저주파수 값은 일정 전류가 방전되는 동안의 정전용량이다. 또한, 허수부 복합 정전용량($C''(\omega)$)은 비가역 과정에 의한 에너지 감쇠이다.

[0185] 도 15에서 보는 바와 같이, 1 Hz 내지 10 Hz의 범위에서 주파수가 감소할수록 $C'(\omega)$ 는 증가했고, 10 mHz의 주파수에서 22 mF/cm²을 기록했다. 이는 정전류 충방전 곡선에서 얻어진 비정전용량과 일치하는 결과이다. 또한, $C''(\omega)$ 의 이완시간상수는 680 ms로 계산되었고, 이는 보드 선도에서 계산된 이완시간과 일치한다.

[0186] **실시예 2 및 3**

[0187] 집전체 패턴을 직렬 및 병렬로 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 마이크로-수퍼커패시터를 제조하였다(도 16 참조).

[0188] **실험예 2. 직렬 및 병렬 마이크로-수퍼커패시터의 특성 평가**

[0189] 실시예 1 내지 3의 단일, 직렬 또는 병렬 마이크로-수퍼커패시터를 대상으로 다양한 특성을 평가하였다.

[0190] 2-1: 순환 전압전류(cyclic voltammetry, CV)

[0191] 도 17은 단일, 병렬 및 직렬 mSC의 순환 전압전류 곡선, 제조된 직렬 및 병렬 mSC의 사진, 및 mSC를 이용하여 점등한 LED 사진이다.

[0192] 도 17에서 보는 바와 같이, 직렬로 집적된 mSC는 전위창을 향상시켰고 병렬 연결에서는 정전용량성 전류가 향상되었다. 또한, mSC가 3개까지 직렬로 집적되었을 때, 전위 범위는 3V까지 올라갔고, 이는 단일 mSC보다 3배 더 높은 결과이다. 나아가, 3개의 mSC를 병렬로 집적한 mSC는 단일 mSC의 출력 전류보다 3배 높은 전류가 출력되었다. 이로 인해, 본 발명의 mSC는 집적 과정에서 접촉 저항을 증가시킬 수 있는 절단점을 포함하지 않아, 종래 집적 mSC와 비교하여 완전히 집적된 회로임을 알 수 있었다.

[0193] 2-2: 변형 테스트

[0194] 도 18의 (I)은 A4 크기의 PET 필름을 이용하여 제조된 162개의 단일 mSC 사진이고, (II) 내지 (IV)는 단일 mSC의 변형 테스트 사진이다.

[0195] 도 18의 (II) 내지 (IV)에서 보는 바와 같이, 장치의 유연성(접기 D = 1.5cm / 휘기 180° / 감기 D = 2cm)을 확인하기 위해 변형 테스트를 수행하였다. 변형 테스트 결과, 단일 mSC는 변형 테스트 후 기계적 결함이 발견되지 않았고, 본래 형상을 유지했다.

[0196] 도 19는 변형 테스트시 단일 mSC의 순환 전압전류 곡선 및 정전용량 유지율 그래프이다.

[0197] 도 19에서 보는 바와 같이, 단일 mSC는 변형 테스트 후에도 정전용량 유지율이 우수하여 전기적 성능의 저하가 없었으며, 열화도 나타나지 않았다. 이는 유연성 기체에 집적된 mSC 어레이를 웨어러블 디바이스에 적용 가능함을 보여준다.

[0198] **실시예 4. 웨어러블 디바이스의 제조**

[0199] 본 발명의 mSC의 웨어러블 디바이스로의 적용을 확인하기 위해, 티셔츠에 열전사지를 사용하여 수퍼커패시터를 전사하였다(도 20 및 21).

[0200] 구체적으로, 도 20의 (a)는 실시예에서 제조한 웨어러블 디바이스의 모식도이고, (b)는 이때 사용한 수퍼커패시터 패턴 모식도이다. 또한, 도 21은 실시예에서 제조한 웨어러블 디바이스의 사진 및 이를 전원으로 하는 입자 측정기의 프로토타입이다.

[0201] 도 21은 본 발명의 mSC의 잠재적인 적용분야를 확인한 결과로, 본 발명의 mSC는 유연하고 전기화학적으로 안정

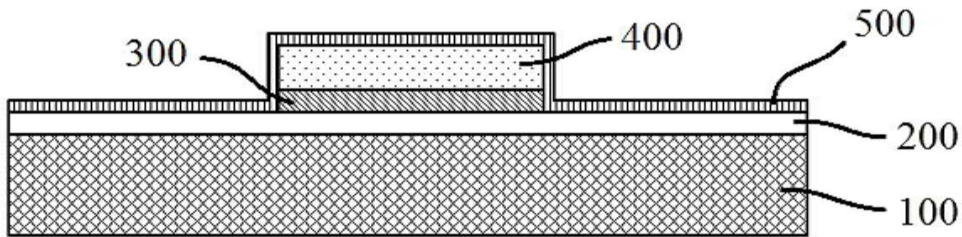
하며 웨어러블 디스플레이에 직접 전사가능함을 알 수 있었다.

[0202]

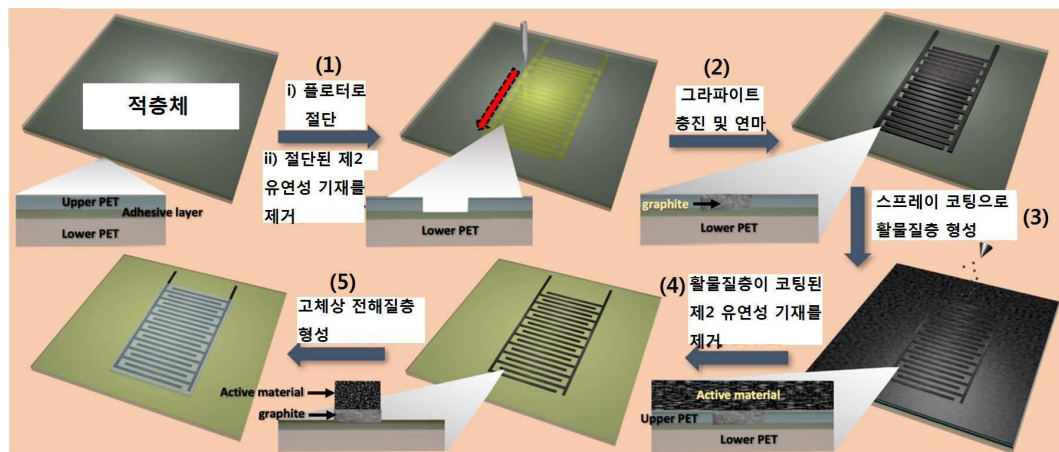
이로 인해, 본 발명의 제조방법은 저가의 플로터를 이용하여 제조원가를 낮출 수 있고, 쉽고 빠르게 mSC를 제조할 수 있었다. 또한, 본 발명의 마이크로-수퍼커패시터는 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 $19 \text{mF}/\text{cm}^2$ 의 높은 표면적당 정전용량(areal capacitance), 및 10,000 회 충방전시 초기 정전용량의 84 %의 정전용량을 가져 높은 정전용량 유지능을 가졌다.

도면

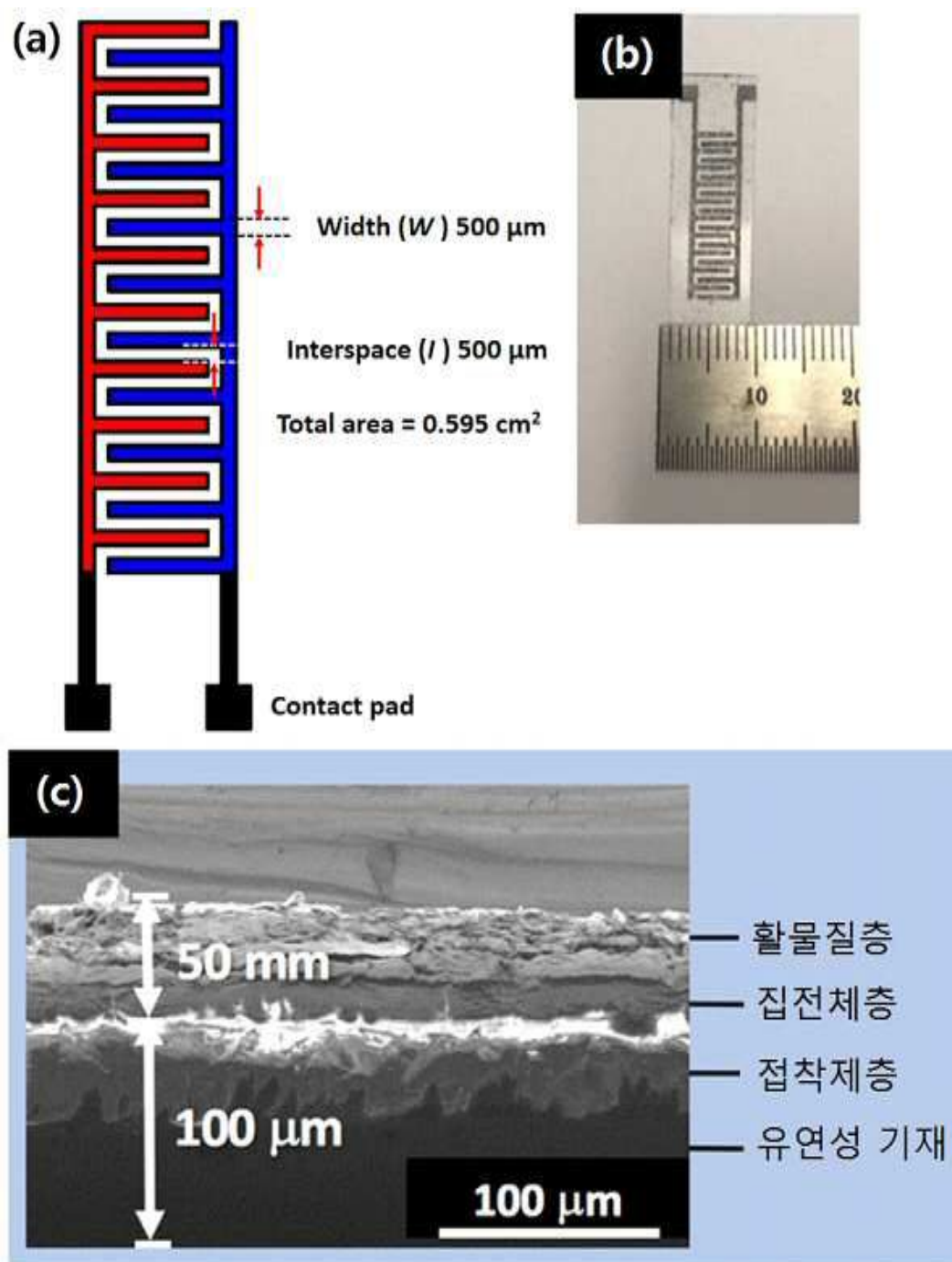
도면1



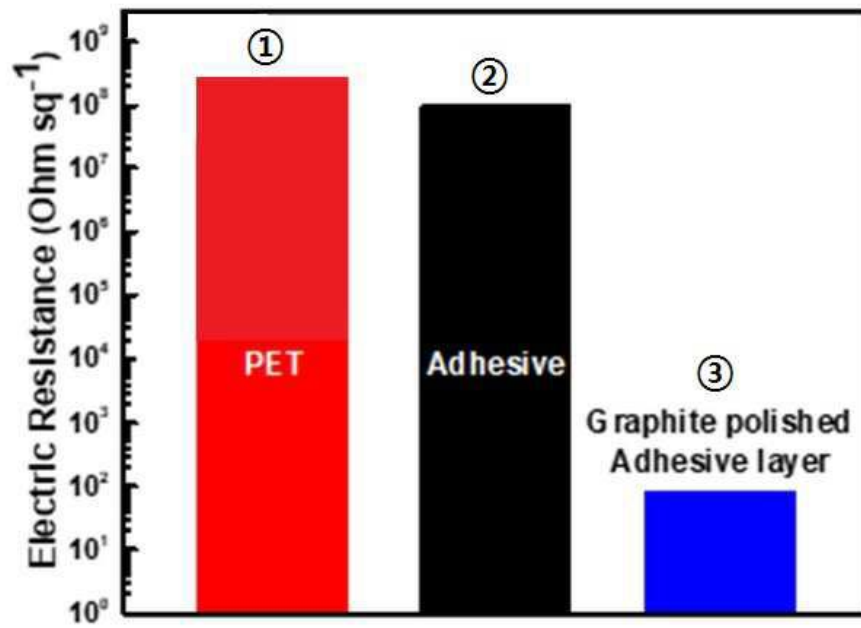
도면2



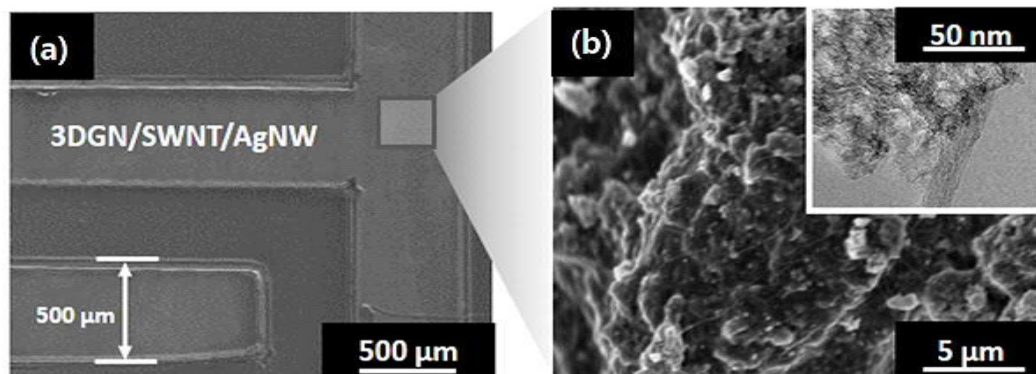
도면3



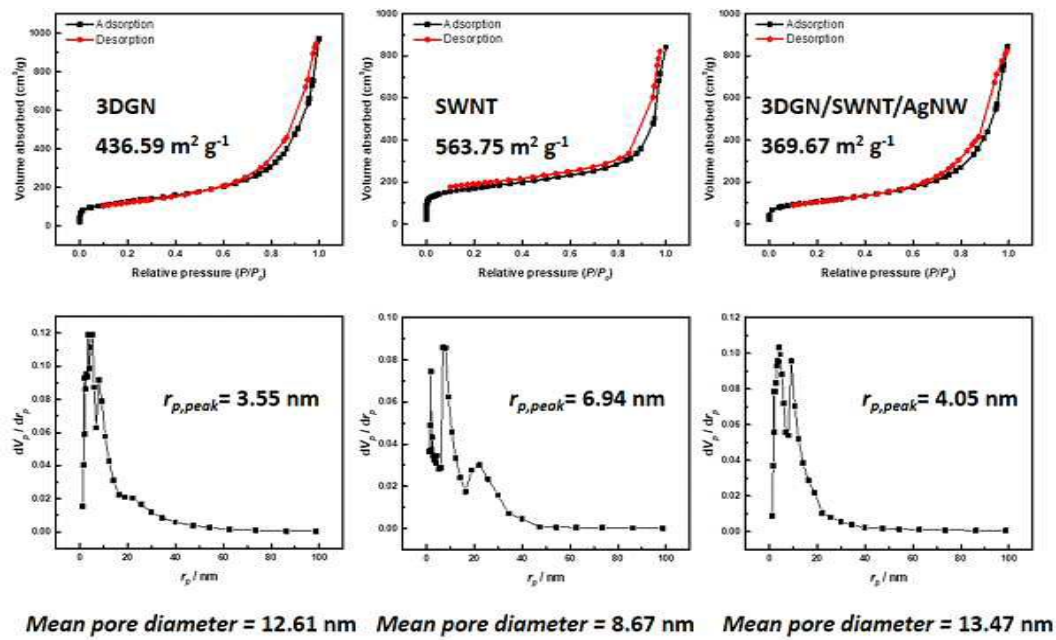
도면4



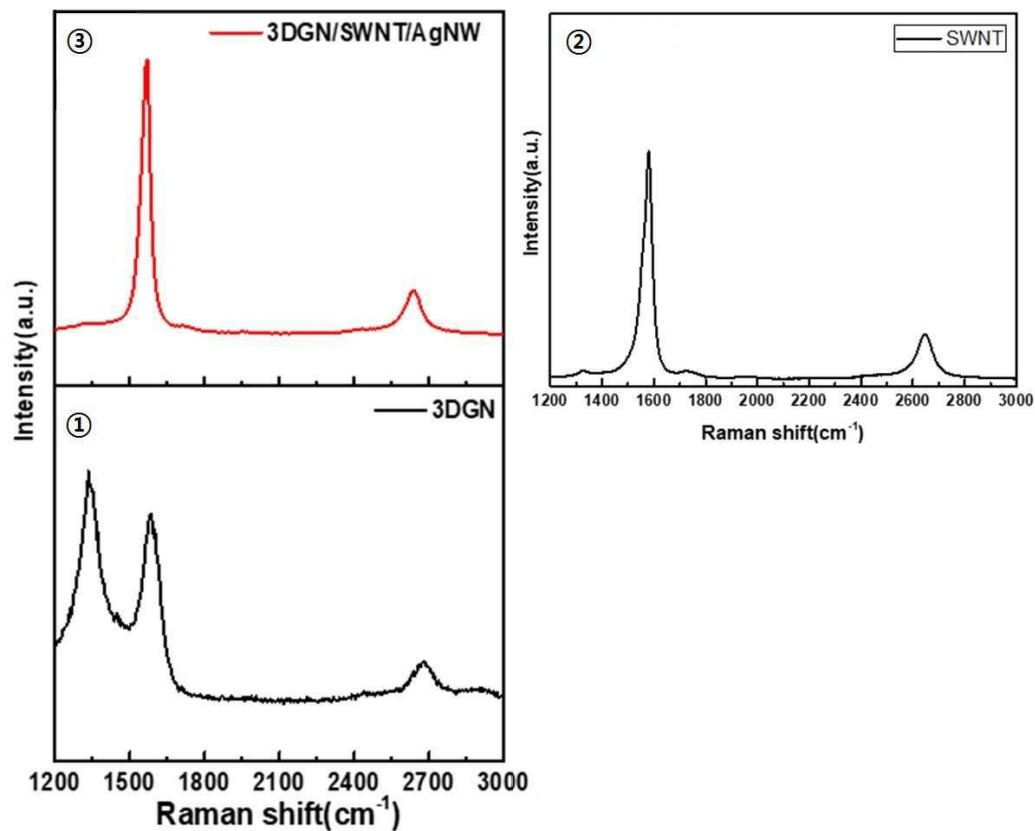
도면5



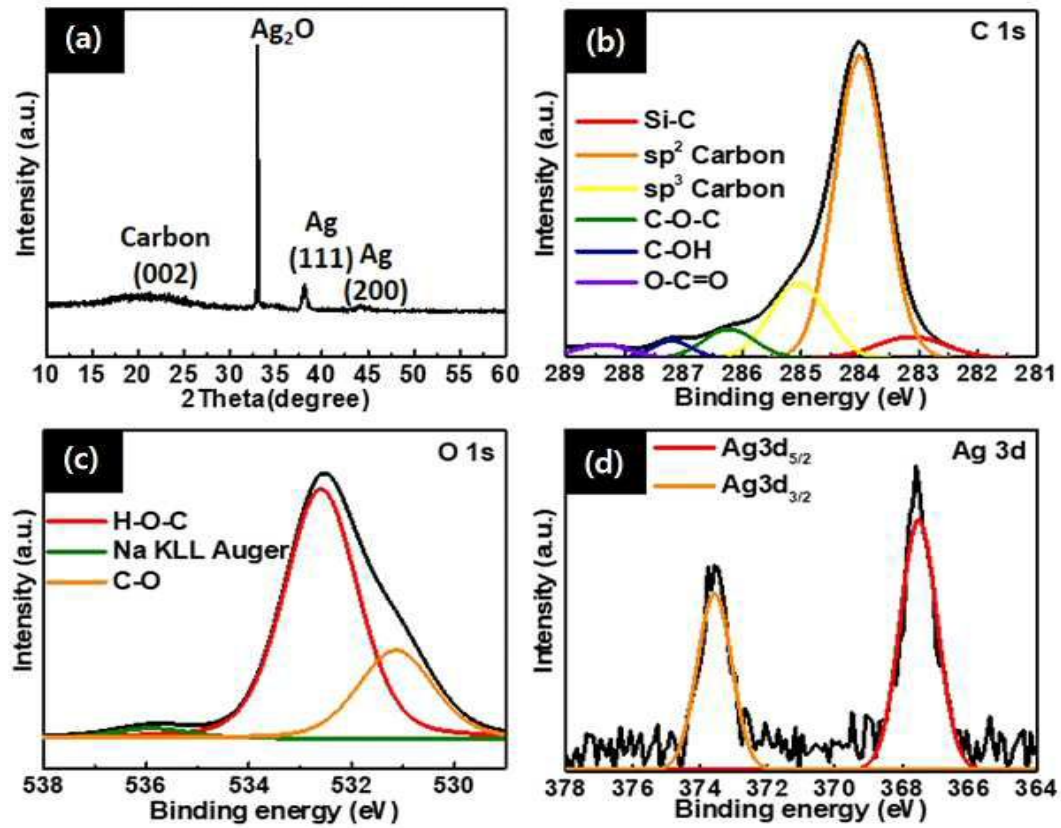
도면6



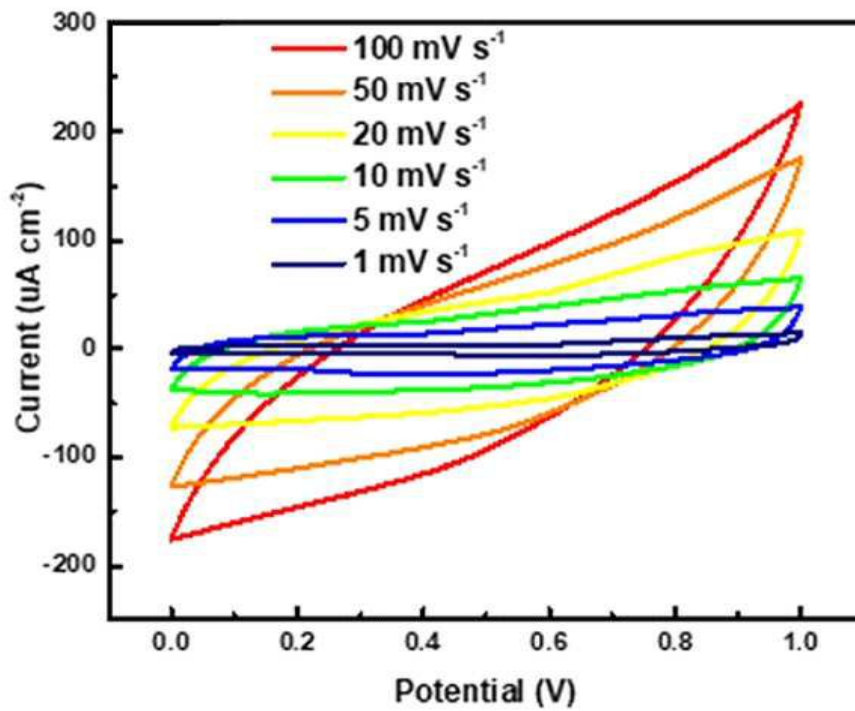
도면7



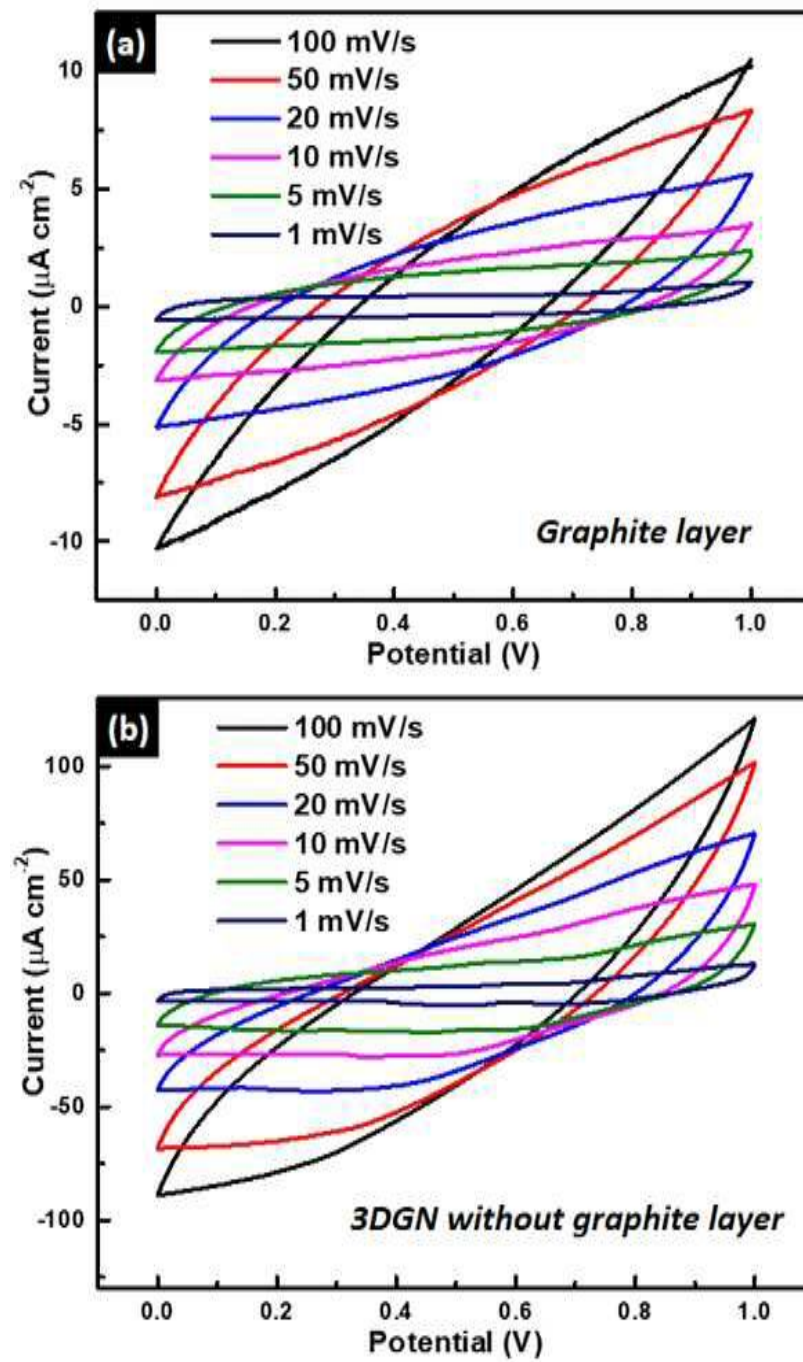
도면8



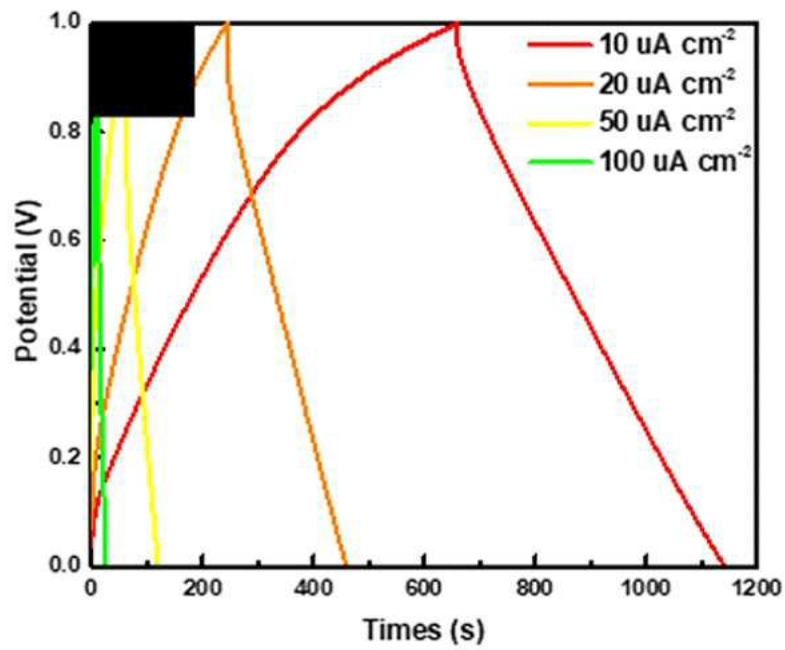
도면9



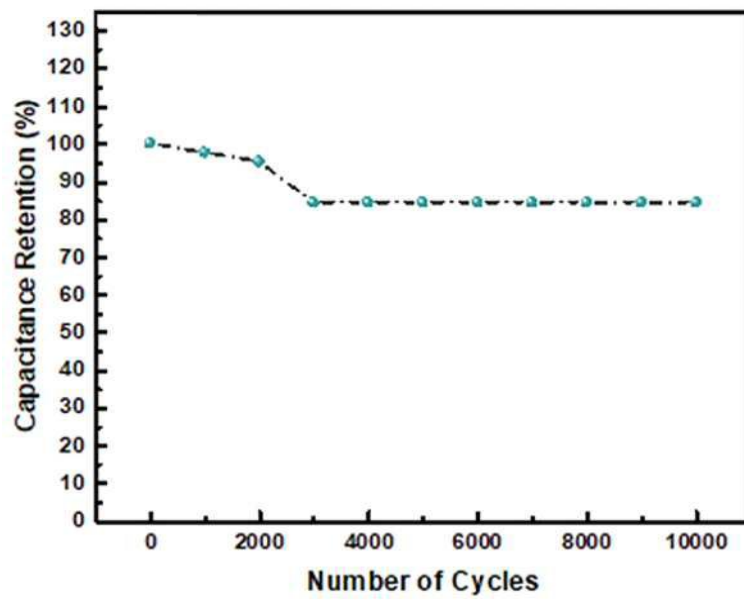
도면10



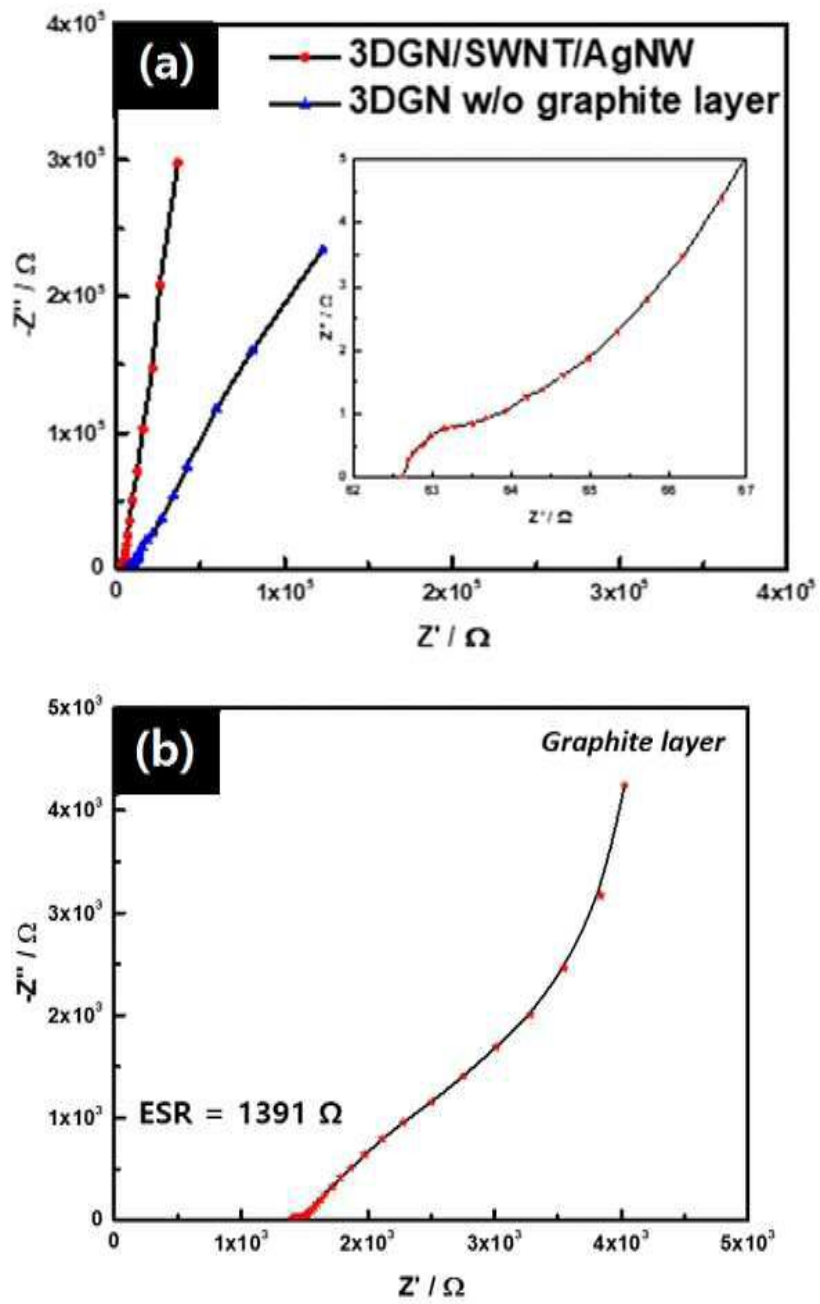
도면11



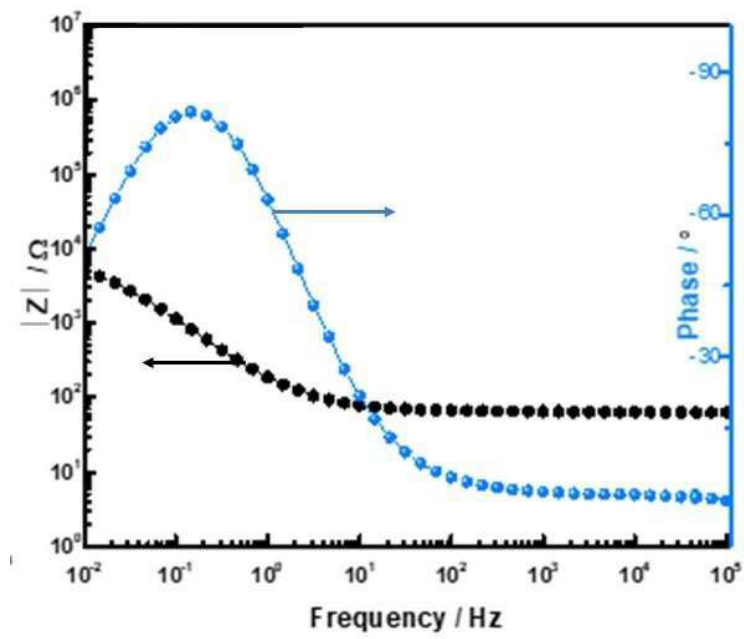
도면12



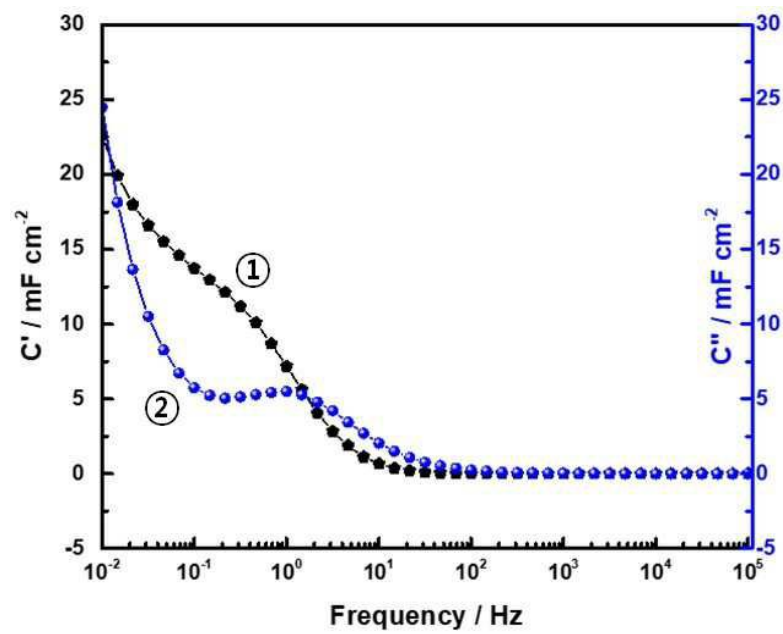
도면13



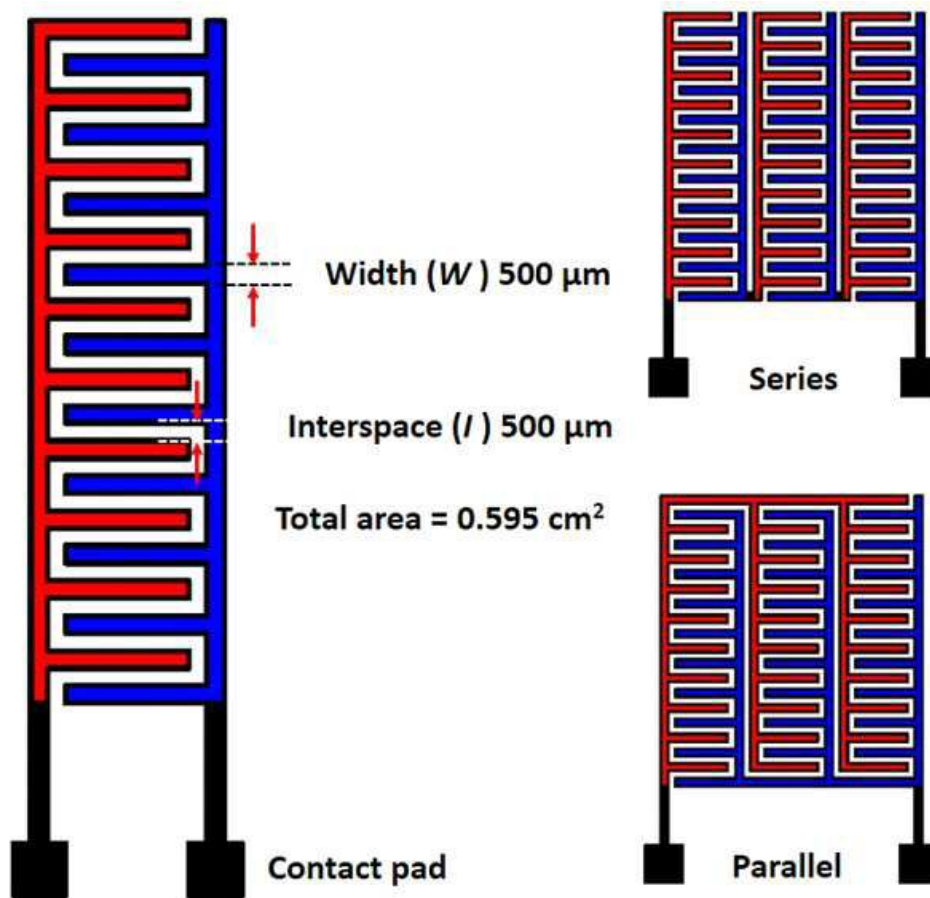
도면14



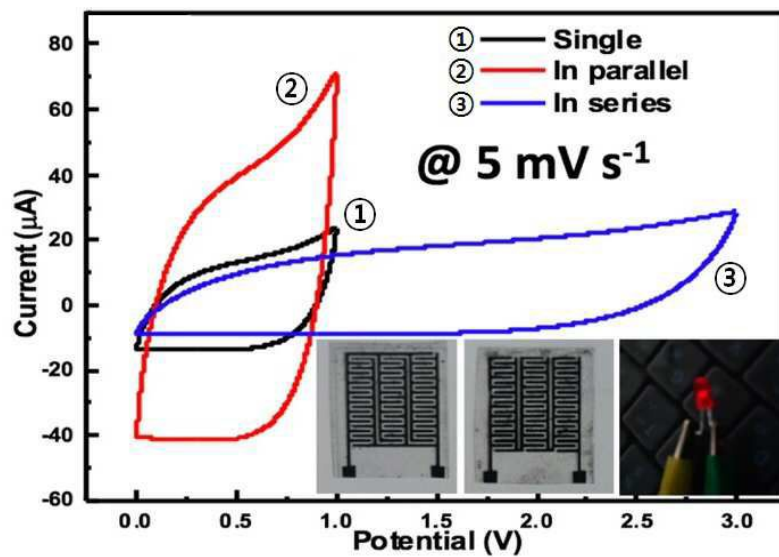
도면15



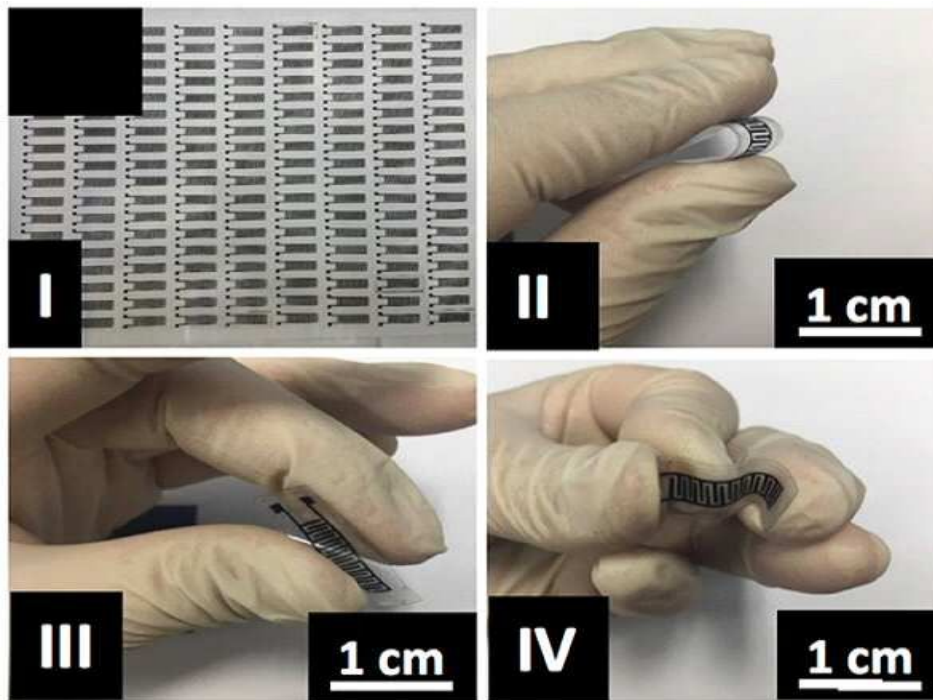
도면16



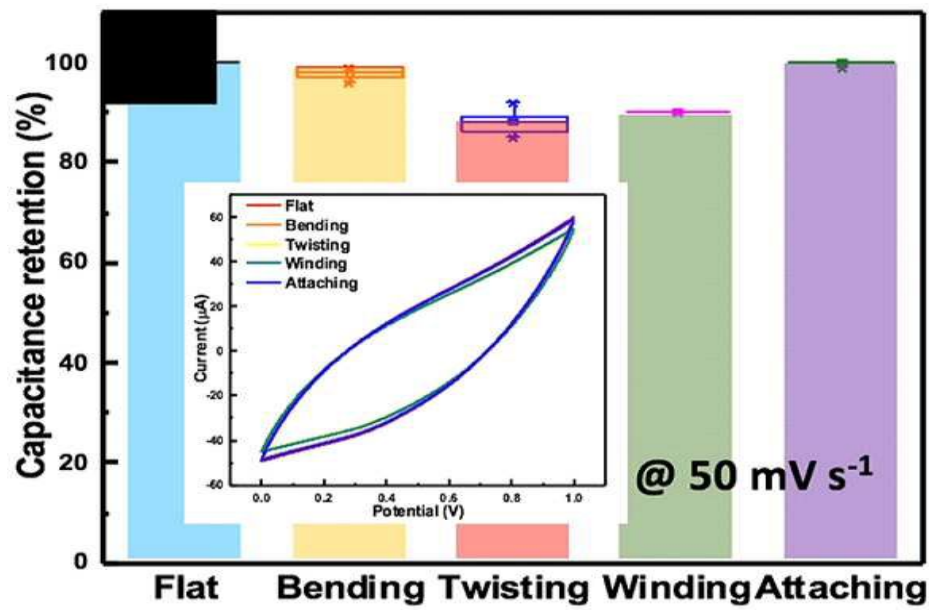
도면17



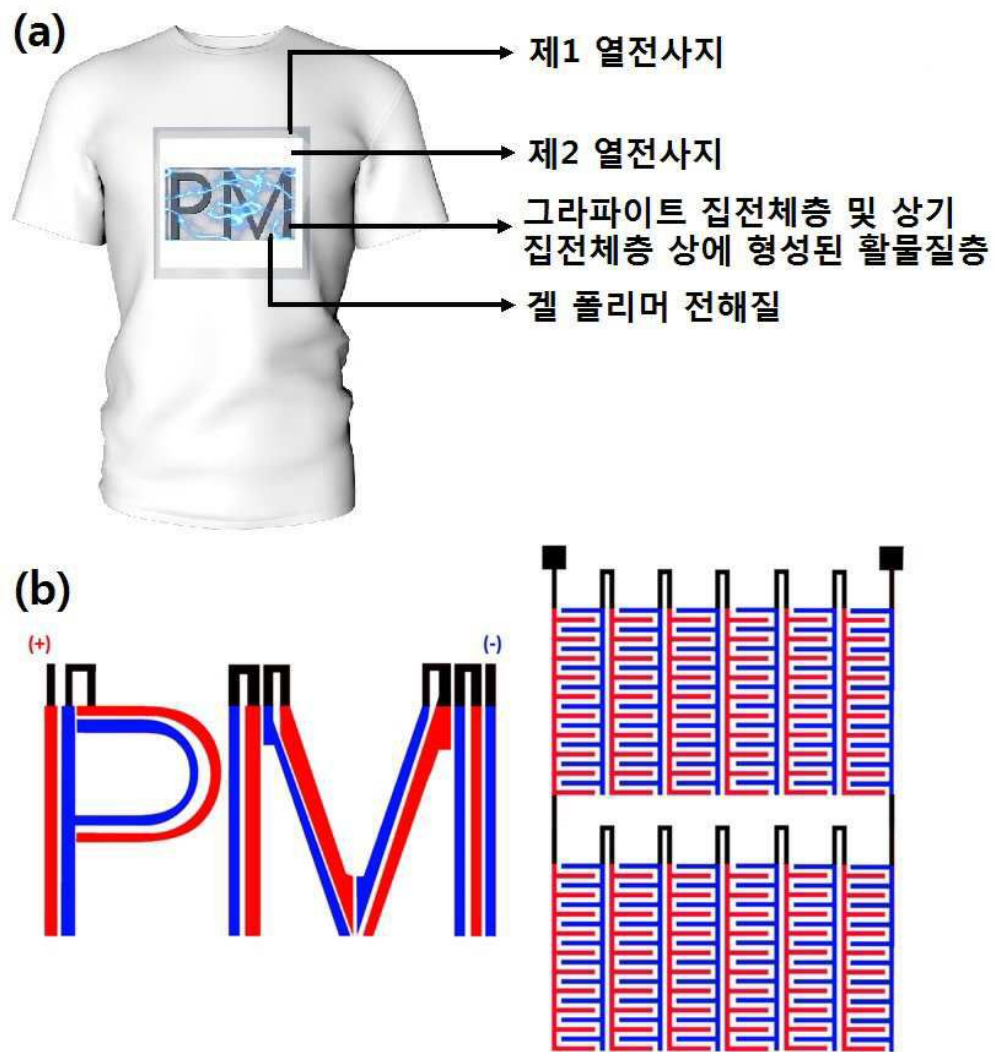
도면18



도면19



도면20



도면21

