(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월05일
(11) 등록번호 10-2817893
(24) 등록일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/24 (2013.01) *C01B 32/90* (2017.01)
H01G 11/32 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/24 (2023.08)
C01B 32/90 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2024-0000063
(22) 출원일자 2024년01월02일
심사청구일자 2024년01월02일
(56) 선행기술조사문헌
인용발명 1: 공개특허공보 제10-2022-0118855호(2022.08.26.) 1부.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
전용석
서울특별시 은평구 진관4로 78-38 은평지웰테라스, 1508동 403호
이찬용
서울특별시 성북구
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 김기완

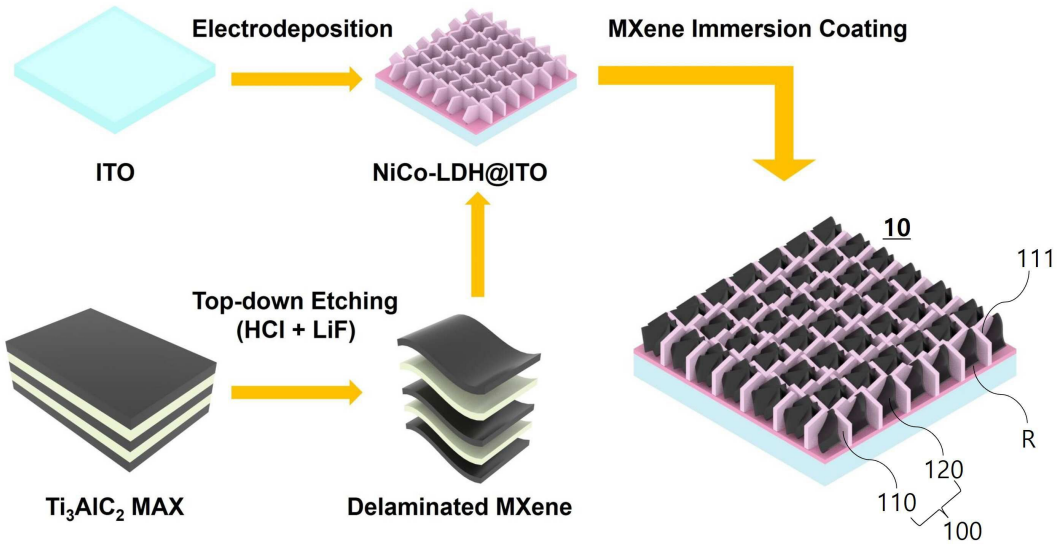
(54) 발명의 명칭 **이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

일 실시예에 따르면, 기판 상에 전착되되, 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체;와 상기 망상 골격구조에 침지된 박리 맥신;으로 이루어진 이중층수산화물-맥신 복합체를 포함하는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2023.08)
H01G 11/86 (2023.08)
Y02E 60/13 (2020.08)
(72) 발명자
정무영
서울특별시 성북구 개운사길 60-8, 404호

박지혜
경기도 의정부시 녹양로62번길 96-13, 201동 407호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711179622
과제번호 2023R1A2C1003959
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 전하 수직이동 결정 구조를 포함하는 효율 24% 이상의 무기물 기반 페로브스카이트 태양전지 개발
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711194183
과제번호 2022M3J7A1066428
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 과학기술혁신인재양성
연구과제명 에너지 · 환경 기후기술인재양성 센터
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2023.02.01 ~ 2024.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186643
과제번호 20213091010020
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명 확장이 용이한 투명태양전지 플랫폼 개발
과제수행기관명 고려대학교산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상에 전착되되, 복수로 구획된 구획부가 비정형 격자 모양으로 배열되는 형태인 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체;와 상기 망상 골격구조에 침지된 박리 맥신;으로 이루어진 이중층수산화물-맥신 복합체를 포함하는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 이중층수산화물 막구조체는,

전기증착(Electrodeposition) 공정에 의해 전착되는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제2 항에 있어서,

상기 박리 맥신은,

상기 구획부에 의해 형성되는 침지영역(R) 내에 침지되는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 박리 맥신은,

상기 구획부의 개방단을 마감하되, 상기 구획부의 높이보다 낮은 높이로 침지되는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 박리 맥신은,

나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어 나이프 코팅(air

knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정에 의해 침지되는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극.

청구항 7

복수로 구획된 구획부가 비정형 격자 모양으로 배열되는 형태인 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체를 기판 상에 전착하는 제1 단계; 및

상기 이중층수산화물 막구조체의 망상 골격구조에 박리 맥신을 침지하는 제2 단계;를 포함하되,

상기 제1 단계는,

NiSO·6HO 수용액, CoSO·7HO 수용액, CH_4N_2S 수용액, 증류수를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계; 및

준비된 전구체 수용액에 기판을 넣고 40~400초 동안 전기증착(Electrodeposition) 공정을 수행하는 단계;를 포함하는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7 항에 있어서,

상기 제2 단계는,

염산(HCL)과 리튬플로라이드(LiF)를 포함하는 에칭 수용액에 MAX를 투입한 후 반응시켜 박리 맥신을 수득하는 단계; 및

수득된 박리 맥신을 상기 이중층수산화물 막구조체가 전착된 기판 상에 10~30분 동안 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어 나이프 코팅(air knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정을 수행하여 침지시키는 단계;를 포함하는,

이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수퍼캐패시터는 빠른 충전과 방전 속도, 높은 출력 밀도, 그리고 긴 수명과 같은 장점으로 인해 휴대용 전자기기, 메모리 백업 시스템, 전기자동차 및 재생 가능 에너지 저장 시스템 등 다양한 분야에서 사용되는 에너지 저장 소자이다.

[0003] 최근, 소비자 전자 제품, 특히 휴대용 기기와 웨어러블 기술에서 심미성과 기능적인 요구가 증가하면서 투명 전자기기의 필요성이 높아지고 있으며, 이러한 기기들은 디스플레이와 함께 전력을 공급하는 구성 요소도 투명해야 하는 경우가 많아, 투명 수퍼커패시터 기술이 중요한 연구 분야로 여겨지고 있다.

[0004] 한편, 맥신(MXene)은 2차원 나노 전이 금속이 포함된 탄소 재료로 $M_{n+1}X_nT_x$ (M: 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 등, X: 탄소(C) 혹은 질소(N), T: 산소(O), 수산화기(OH) 및 불소(F)) 화학 구조로 되어 있으며 뛰어난 전도성, 높은 전기적 용량, 그리고 기계적 유연성으로 인해 수퍼커패시터 전극 재료로 많은 가능성을 보여주는 소재이다.

[0005] 또한, Layered Double Hydroxides (LDHs), 또는 이중층 수산화물은 이중층을 가진 고유한 구조의 나노재료로, 그 구조는 자연에 존재하는 광물인 하이드로탈사이트(hydrotalcite)와 유사하며, 이 재료는 두 가지 서로 다른 양이온(일반적으로 한 가지는 양이온 반경이 큰 2가 금속 이온, 다른 하나는 3가 금속 이온)이 층상 구조를 이루고 있으며, 그 사이에 음이온이 위치하여 전하 중성을 이루는 구조를 가지고 있다.

[0006] 구체적으로, 이중층수산화물(LDH)의 화학식은 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ $[A_{x/n}^{n-}\cdot yH_2O]^{x-}$으로 표현되고, 2가 금속 이온은 마그네슘($Mg^{2+}$), 철($Fe^{2+}$), 코발트($Co^{2+}$), 구리($Cu^{2+}$), 니켈($Ni^{2+}$) 및 아연($Zn^{2+}$)가 가능하며, 3가 금속 이온은 알루미늄($Al^{3+}$), 크롬($Cr^{3+}$), 갈륨($Ga^{3+}$), 망간($Mn^{3+}$), 철($Fe^{3+}$)이 가능하다.

[0007] 이 구조의 특징은 금속 이온들이 산화수에 따라 층상 구조 안에서 OH^- 그룹과 함께 옥타헤드럴 패킹을 이루고, 그 결과 생성되는 양전하를 중성화하기 위해 층 사이에 음이온들이 위치하고 있으며, 이 층간 공간은 수화 물 분자를 포함할 수 있으며, 이를 통해 다양한 화학적 성질을 가질 수 있다.

[0008] 이러한, LDH는 뛰어난 이온 교환 능력과 화학적 안정성을 제공하며 전기화학적 응용을 위한 호스트 물질로 사용되어, 특히 전해질 이온과의 상호작용을 통해 고용량의 전기화학적 에너지 저장이 가능하다.

[0009] 이에 따라, 본 발명은 상기와 같은 이중층수산화물(LDH)과 수퍼커패시터 전극 재료로 많은 가능성을 보여주는 소재인 MXene으로 이루어진 복합체를 수득하고, 이를 이용하여 투명 수퍼커패시터 전극을 제조함으로써, 이중층 수산화물(LDH)를 단독으로 사용하였을 때 발생하는 비가역적인 산화환원 반응에 의한 장기적인 사이클 안정성 저하 문제와 투명성 저하 문제를 극복하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 맥신(MXene)을 이중층수산화물 매트릭스에 침지 코팅함으로써, 투명 수퍼커패시터 전극의 전기화학적 성질과 사이클 안정성을 크게 향상시키는 동시에 우수한 투명성을 확보할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 실시예에 따르면, 기판 상에 전착되되, 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체;와 상기 망상 골격구조에 침지된 박리 맥신;으로 이루어진 이중층수산화물-맥신 복합체를 포함하는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 이중층수산화물 막구조체는, 전기증착(Electrodeposition) 공정에 의해 전착되는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 망상 골격구조는, 복수로 구획된 구획부가 비정형 격자 모양으로 배열되는 형태인, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 박리 맥신은, 상기 구획부에 의해 형성되는 침지영역(R) 내에 침지되는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 박리 맥신은, 상기 구획부의 개방단을 마감하되, 상기 구획부의 높이보다 낮은 높이로 침지되는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 박리 맥신은, 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어

나이프 코팅(air knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정에 의해 침지되는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극이 제공될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체를 기판 상에 전착하는 제1 단계; 및 상기 이중층수산화물 막구조체의 망상 골격구조에 박리 맥신을 침지하는 제2 단계;를 포함하는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 제1 단계는, NiSO·6HO 수용액, CoSO·7HO 수용액, CH_4N_2S 수용액, 증류수를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계; 및 준비된 전구체 수용액에 기판을 넣고 40~400초 동안 전기증착(Electrodeposition) 공정을 수행하는 단계;를 포함하는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제2 단계는,염산(HCL)과 리튬플로라이드(LiF)를 포함하는 에칭 수용액에 MAX를 투입한 후 반응시켜 박리 맥신을 수득하는 단계; 및 수득된 박리 맥신을 상기 이중층수산화물 막구조체가 전착된 기판 상에 10~30분 동안 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어 나이프 코팅(air knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정을 수행하여 침지시키는 단계;를 포함하는, 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법은 맥신(MXene)을 이중층수산화물 매트릭스에 침지 코팅함으로써, 투명 수퍼커패시터 전극의 전기화학적 성질과 사이클 안정성을 크게 향상시키는 동시에 우수한 투명성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조공정을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물 막구조체의 전기증착 결과를 나타낸 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물 막구조체의 전기증착 시간별 투과도를 나타낸 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 나타낸 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 CV, GCD, Cycle test 및 투과도 평가결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 장기 사이클 운전 전후 실물사진을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

[0024] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본 명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상

적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0025] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)에' 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0026] 본 발명에서는 기판 상에 이중층수산화물을 전착시키고, 전착된 이중층수산화물 상에 박리 맥신을 침지시킴으로써, 전기화학적 성질과 장기 사이클 안정성을 크게 향상시키는 동시에 우수한 투명성을 갖는 투명 수퍼커패시터 전극을 확보하였다.

[0027] 구체적으로, 본 발명의 투명 수퍼커패시터 전극은 이중층수산화물과 맥신의 복합체를 이용하므로써, 수퍼커패시터뿐만 아니라 배터리, 기타 전도성 전극에 활용할 수 있도록 설계하였다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조공정을 설명하기 위한 도면이다.

[0029] **<투명 수퍼커패시터 전극>**

[0030] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극(10)은 기판 상에 전착되되, 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체(110)와 상기 망상 골격구조에 침지된 박리 맥신(120)으로 이루어진 이중층수산화물-맥신 복합체(100)를 포함할 수 있다.

[0031] 구체적으로, 기판 상에 이중층수산화물 막구조체(110)가 전기증착(Electrodeposition) 공정에 의해 전착된 후, 박리 맥신(120)이 침적(immersion) 코팅 공정에 의해 침지된다. 전기증착 공정 및 침적 코팅 공정의 구체적인 실시예는 후술하여 살펴보도록 한다.

[0032] 상기 기판은 유리 기판일 수 있으며, 더 구체적으로 결정성 또는 비결정성의 실리콘 기판, 석영 또는 ITO 등의 무기계 기판 및 플라스틱 기판을 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 기판은 투명한 ITO 기판일 수 있다.

[0034] 이중층수산화물 막구조체(110)는 망상 골격구조를 가질 수 있다. 상기 이중층수산화물 막구조체(110)는 이중층수산화물(LDH)로 이루어져 있으며, 상기 이중층수산화물은 2가의 금속 양이온이 팔면체(octahedral) 형태의 6개의 OH^-에 둘러싸여 있으며, 상기 2가의 금속 양이온 중 일부는 3가의 금속 양이온에 의해 치환되어 표면이 양전하를 띠는 이차원 층상 구조체를 가지는 수산화물을 의미하며, 상기 이중층수산화물의 표면의 양전하는 층상 구조 사이에 존재하는 음이온(A^{n-})들에 의해 상쇄될 수 있다.

[0035] 여기서, 2가의 금속 양이온은 마그네슘, 철, 코발트, 구리, 니켈 및 아연을 포함할 수 있으며, 3가의 금속 양이온은 알루미늄, 크롬, 갈륨, 망간, 철을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 이중층수산화물은 매우 큰 비표면적을 가지고, 다른 교환체와 비교하여 쉽게 음이온 교환이 가능하며 열에 대한 안정성, 전기적 및 광학적인 특성 등에 의하여, 촉매, 흡착제, 난연제, 광촉매 등 다양한 분야에 대한 응용이 가능하다.

[0037] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 이중층수산화물은 니켈코발트-이중층수산화물(NiCo-LDH)일 수 있다.

[0038] 더 구체적으로, 이중층수산화물 막구조체(110)에 있어서, 상기 망상 골격구조는 복수로 구획된 구획부(111)가 비정형 격자 모양으로 배열되는 형태일 수 있다.

[0039] 이중층수산화물 막구조체(110)는 기판 상에서 수평 방향으로 이중층수산화물(LDH)의 핵이 생성되고 성장하는 초기단계와 다시 수직으로 성장하는 중기단계와 전구체 물질의 환원 속도가 줄어들며 안정화되는 후기단계를 거쳐

형성된다.

[0040] 한편, 이중층수산화물 막구조체(110)의 전착이 완료되면 복수로 구획된 구획부(111)는 침지영역(R)을 형성하는데, 상기 침지영역(R)에 기 설정된 침지율을 만족하도록 박리 맥신(120)이 침지될 수 있다.

[0041] 이때, 침지율이란 침지영역(R)에 박리 맥신(120)이 수용된 비율을 말하여, 침지율이 100% 이상일 때, 즉, 구획부(111)의 높이보다 침지된 박리 맥신(120)의 높이가 더 높으면, 침지영역(R)을 벗어난 박리 맥신(120)이 구획부(111)의 개방단으로 빠져나가게 될 수 있다.

[0042] 이에 따라, 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 침지영역(R)에 50~90%의 침지율을 만족하도록 박리 맥신(120)이 침지된다.

[0043] 박리 맥신(120)은 나노시트 구조를 가질 수 있다. 더 구체적으로, 박리 맥신(120)은 Ti_3AlC_2의 화학식으로 표현되는 맥스(MAX)로부터 유래한 물질일 수 있다.

[0044] 박리 맥신(120)은 앞서 설명한 바와 같이, 상기 이중층수산화물 막구조체(110)의 복수로 구획된 구획부(111)가 비정형 격자 모양으로 비열되는 형태인 망상 골격구조에 침지되되, 상기 구획부(111)에 의해 형성되는 침지영역(R) 내에 침지된다.

[0045] 박리 맥신(120)은 침지영역(R) 내에 침지된다는 것은 박리 맥신(120)이 침지영역(R)에 기 설정된 침지율을 만족하도록 수용되거나 충전되는 것을 말하며, 더 구체적으로, 상기 이중층수산화물 막구조체(110)는 포지티브 표면 전하를 갖고, 상기 박리 맥신(120)은 네거티브 표면 전하를 가짐에 따라 정전기적 인력에 의하여 견고하게 침지될 수 있다.

[0046] 더하여, 박리 맥신(120)은 상기 구획부(111)의 개방단을 마감하되, 상기 구획부(111)의 높이보다 낮은 높이로 침지될 수 있다.

[0047] 여기서, 박리 맥신(120)은 침지영역(R)에 50~90%의 침지율을 만족하도록 침지되는 것이 바람직하며, 상기 침지영역(R)을 벗어나 지붕을 이루지 않도록 침지되는 것이 바람직하다.

[0048] 또한, 박리 맥신(120)은 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어 나이프 코팅(air knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정에 의해 침지될 수 있다.

[0049] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 박리 맥신(120)은 침적(immersion) 코팅 공정에 의해 침지될 수 있으며, 더 구체적으로는, 스핀 코팅(spin coating)에 의해 침지될 수 있다.

[0051] **<투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법>**

[0052] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0053] 본 제조방법에서는 앞서 설명한 투명 수퍼커패시터 전극을 참조하여 설명한다. 본 제조방법에 대한 설명에, 앞선 투명 수퍼커패시터 전극에 관한 설명은 본질적으로 결합될 수 있다.

[0054] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법(S10)은 망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체를 기판 상에 전착하는 제1 단계(S100) 및 상기 이중층수산화물 막구조체의 망상 골격구조에 박리 맥신을 침지하는 제2 단계(S200)를 포함할 수 있다.

[0055] 제1 단계(S100)에서는, 기판 상에 이중층수산화물 막구조체가 전착될 수 있다.

[0056] 구체적으로, 제1 단계(S100)는 $NiSO \cdot 6HO$ 수용액, $CoSO \cdot 7HO$ 수용액, CH_4N_2S 수용액, 증류수를 포함하는 전구체 수용액을 준비하는 단계 및 준비된 전구체 수용액에 기판을 넣고 40~400초 동안 전기증착(Electrodeposition) 공정을 수행하는 단계를 포함한다.

[0057] 전기증착 공정에 있어서, 상대전극으로는 메쉬 형태의 백금전극이 사용되고, 기준전극으로는 Ag/AgCl이 사용되고, 작업전극으로는 ITO 기판을 사용한다.

[0058] 전기증착 공정은 정전압 방식으로 수행될 수 있으며, 상기 전기증착 공정에 있어서, 전구체 물질의 환원이 일어나면서 수평방향으로의 니켈코발트-이중층수산화물 핵 생성 및 성장이 진행되고 이후로 수직방향으로의 성장이

진행된다. 그 다음으로, 전구체 물질의 환원속도가 줄어들어 일정한 전류 흐름을 보이면서 안정화가 진행된다.

[0059] 제2 단계(S200)에서는, 전착된 이중층수산화물 막구조체 상에 박리 맥신이 침지될 수 있다.

[0060] 구체적으로, 제2 단계(S200)는 염산(HCL)과 리튬플로라이드(LiF)를 포함하는 에칭 수용액에 MAX를 투입한 후 반응시켜 박리 맥신을 수득하는 단계 및 수득된 박리 맥신을 상기 이중층수산화물 막구조체가 전착된 기판 상에 10~30분 동안 나이프-오버-롤(knife-over-roll) 코팅 공정, 플레이트-오버-롤(plate-over-roll) 코팅 공정, 그라비어(gravure) 코팅 공정, 리버스 롤(reverse roll) 코팅 공정, 미터링 로드(metering rod) 코팅 공정, 슬롯 다이(slot die) 코팅 공정, 침적(immersion) 코팅 공정, 커튼 코팅(curtain coating) 공정, 에어 나이프 코팅(air knife coating) 공정으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 공정을 수행하여 침지시키는 단계;를 포함한다.

[0061] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 수득된 박리 맥신을 상기 이중층수산화물 막구조체가 전착된 기판 상에 20분 동안 침적 코팅 공정을 수행하여 침지시킬 수 있으며, 더 구체적으로는 스핀 코팅 공정을 수행할 수 있다.

[0062] 이하에서는 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 샘플을 제조하는 구체적인 실시예와 제조된 전극 샘플을 다른 전극 샘플과 비교한 결과를 살펴보기로 한다.

[0064] **실시예 1. 투명 수퍼커패시터 전극의 제조**

[0065] 먼저, 5mM의 NiSO · 6HO 수용액과 10 mM의 CoSO · 7HO 수용액과 6mM의 CH_4N_2S 수용액을 증류수(DI) 40 mL에 용해하여 전구체 수용액을 준비하였다.

[0066] 준비된 전구체 수용액을 전기증착용 비커에 넣고, 상대전극으로는 2cm x 2cm의 메쉬 형태의 백금전극을 준비하고, 기준전극으로는 Ag/AgCl을 준비하고, 작업전극으로는 2cm x 2cm의 ITO 기판을 준비하였다.

[0067] 다음으로, 전기증착 공정을 수행하되, 전기증착은 정전압 방식으로 -1V의 전압으로 40초에서 400초까지 변화시켜 수행하였다.

[0068] 이후, 염산과 리튬플로라이드를 포함하는 에칭 수용액에 Ti_3AlC_2 MAX를 투입한 후 탑-다운 에칭하여 박리 맥신을 수득하였다.

[0069] 수득된 박리 맥신을 100초 전기증착된 기판 상에 10분에서 40분 동안 스핀 코팅을 이용하여 침지시켜 투명 수퍼커패시터 전극을 제조하였다(실시예 1).

[0070] 여기서, 40초 전기증착된 기판은 실시예 1의 샘플 A이고, 100초 전기증착된 기판은 실시예 1의 샘플 B이고, 200초 전기증착된 기판은 실시예 1의 샘플 C이고, 400초 전기증착된 기판은 실시예 1의 샘플 D이고, 10분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극은 실시예 1의 샘플 E이고, 20분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극은 실시예 1의 샘플 F이고, 40분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극은 실시예 1의 샘플 G이다.

[0072] **비교예 1. 투명 수퍼커패시터 전극의 제조**

[0073] 2cm x 2cm의 ITO 기판 전극을 준비하였다.

[0075] **실험예 1. 전기증착 시간에 따른 이중층수산화물 막구조체의 미세조직 평가**

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극에 있어서, 전기증착 공정에 의한 이중층수산화물 막구조체의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 A 내지 D와 비교예 1에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 이를 도 3에 나타내었다.

[0077] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물 막구조체의 전기증착 결과를 나타낸 SEM 사진이다.

[0078] 도 3a)는 40초 전기증착된 기판의 SEM 사진이고, 도 3b)는 100초 전기증착된 기판의 SEM 사진이고, 도 3c)는 200초 전기증착된 기판의 SEM 사진이고, 도 3d)는 400초 전기증착된 기판의 SEM 사진이고, 도 3e)는 0초 전기증착된 기판의 SEM 사진이다.

[0079] 도 3에 도시된 바와 같이, 전기증착 시간이 40초인 경우 수평 방향으로의 이중층수산화물 핵 생성 및 성장이 진행되는 것을 확인할 수 있으며, 전기증착 시간이 100초 및 200초인 경우 수직 방향으로의 이중층수산화물 성장이 진행되는 것을 확인하였다.

[0080] 더하여, 전기증착 시간이 400초인 경우 전구체 물질의 환원속도가 줄어들며 일정한 전류 흐름을 보이면서 안정

화가 진행되는 것을 확인하였다.

[0082] **실험예 2. 전기증착 시간별 이중층수산화물 막구조체의 투과도 평가**

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극에 있어서, 전기증착 공정에 의한 이중층수산화물 막구조체의 투과도를 평가하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 A 내지 D에 대한 550nm의 파장에서 투과도 실험을 수행하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0084] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물 막구조체의 전기증착 시간별 투과도를 나타낸 결과이다.

[0085] 도 4에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 샘플 A, 샘플 B, 샘플 C 및 샘플 D의 550nm 파장에서의 투과도는 각각 88.6%, 86.4%, 76.8% 및 42.4%로 확인되었으며, 전기증착 시간이 증가함에 따라 두께와 구조 차이에 의해 투과도가 감소하는 것을 확인하였다.

[0087] **실험예 3. 침지 시간별 이중층수산화물-맥신 복합체의 미세조직 평가**

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극에 있어서, 침지 공정에 의한 이중층수산화물-맥신 복합체의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 E 내지 G에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 이를 도 5에 나타내었다.

[0089] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 나타낸 SEM 사진이다.

[0090] 도 5a)는 10분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극의 SEM 사진이고, 도 5b)는 20분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극의 SEM 사진이고, 도 5c)는 40분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극의 SEM 사진이고, 도 5d)는 20분 침지된 투명 수퍼커패시터 전극의 EDS 분석 사진이다.

[0091] 도 5에 도시된 바와 같이, 침지 시간이 10분 및 20분인 경우 이중층수산화물 막구조체와 박리 맥신을 쉽게 구분하여 확인할 수 있으며, 표면 구조가 크게 망가지지 않고 잘 유지되고 있는 것을 확인하였다. 반면, 침지 시간이 40분인 경우 너무 많은 박리 맥신으로 인해 박리 맥신이 지붕을 이루면 표면을 뒤덮고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이 경우 이중층수산화물 막구조체와 전해질과의 접촉면적이 줄어들어 에너지 저장 용량이 감소될 수 있다.

[0093] **실험예 4. 침지 시간별 이중층수산화물-맥신 복합체의 성능평가**

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극에 있어서, 전극의 성능을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1의 샘플 E 내지 G와 상기 실시예 1의 샘플 B에 대한 CV, GCD, Cycle test 및 투과도 실험을 수행하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. Cycle test는 7000 사이클 운전으로 진행되었다.

[0095] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 CV, GCD, Cycle test 및 투과도 평가결과를 나타낸 도면이다.

[0096] 도 6에 도시된 바와 같이, 침지 시간이 10분 및 20분인 경우 단일 LDH 전극 대비 저장 용량이 증가하지만, 40분 이상 침지 시 오히려 단일 LDH 전극보다 낮은 성능을 보이는 것을 확인하였다.

[0097] 장기 안정성의 경우 실시예 1의 샘플 F와 실시예 1의 샘플 B를 비교하였을 때 향상되는 모습을 보였으며, 장기 사이클 운전이후 투과도의 유지력도 향상되는 것을 확인하였다.

[0099] **실험예 5. 장기 사이클 운전 전후 투과도 평가**

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극에 있어서, 7000 사이클 운전 전후 전극의 투과도를 평가하기 위하여, 상기 실시예 샘플 F와 상기 실시예 1의 샘플 B에 대한 사이클 운전 전후 투과도 실험을 수행하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0101] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극의 장기 사이클 운전 전후 실물사진을 나타낸 도면이다.

[0102] 도 7a)는 장기 사이클 운전전 실시예 1의 샘플 B에 대한 실물사진이고, 도 7b)는 장기 사이클 운전전 실시예 1의 샘플 F에 대한 실물사진이고, 도 7c)는 장기 사이클 운전후 실시예 1의 샘플 B에 대한 실물사진이고, 도 7d)는 장기 사이클 운전후 실시예 1의 샘플 F에 대한 실물사진이다.

[0103] 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 샘플 F의 경우 7000회의 장기 사이클 운전 전후에도 투과도 감소의 정도

가 실시예 1의 샘플 B보다 훨씬 적은 것을 확인하였다.

[0104] 이상 본 발명의 실시예에 따른 이중층수산화물-맥신 복합체를 이용한 투명 수퍼커패시터 전극 및 이의 제조방법을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시 형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 실시 형태를 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 권리범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

부호의 설명

[0105] 100 : 이중층수산화물-맥신 복합체

110 : 이중층수산화물 막구조체

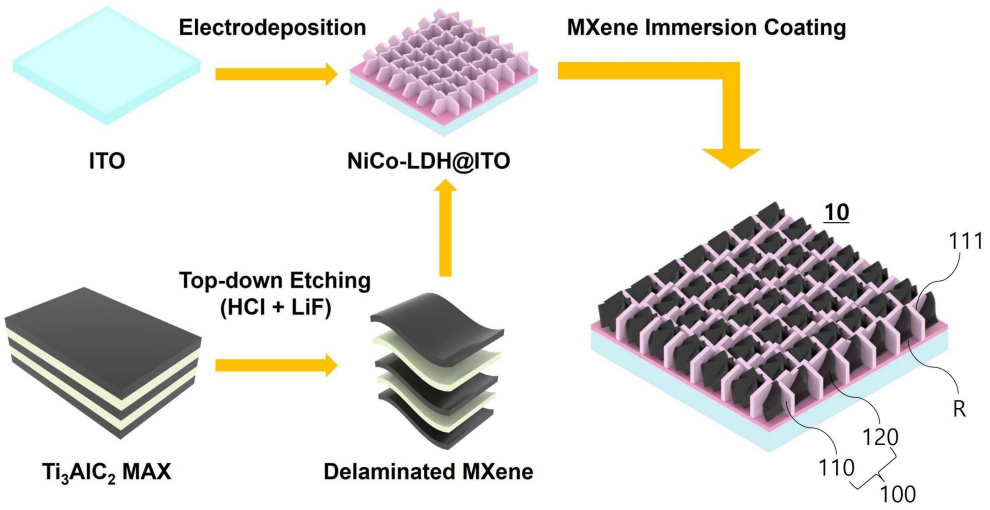
111 : 구획부

120 : 박리 맥신

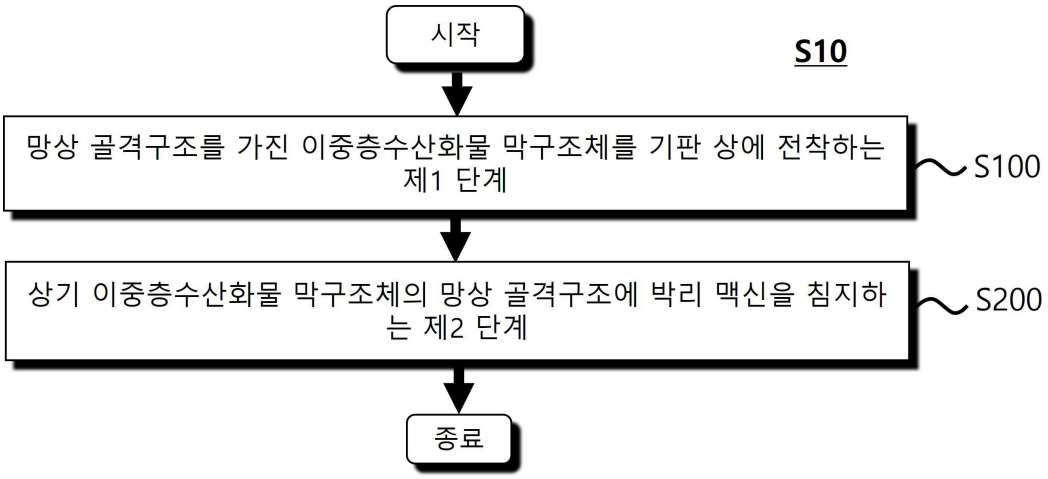
R : 침지영역

도면

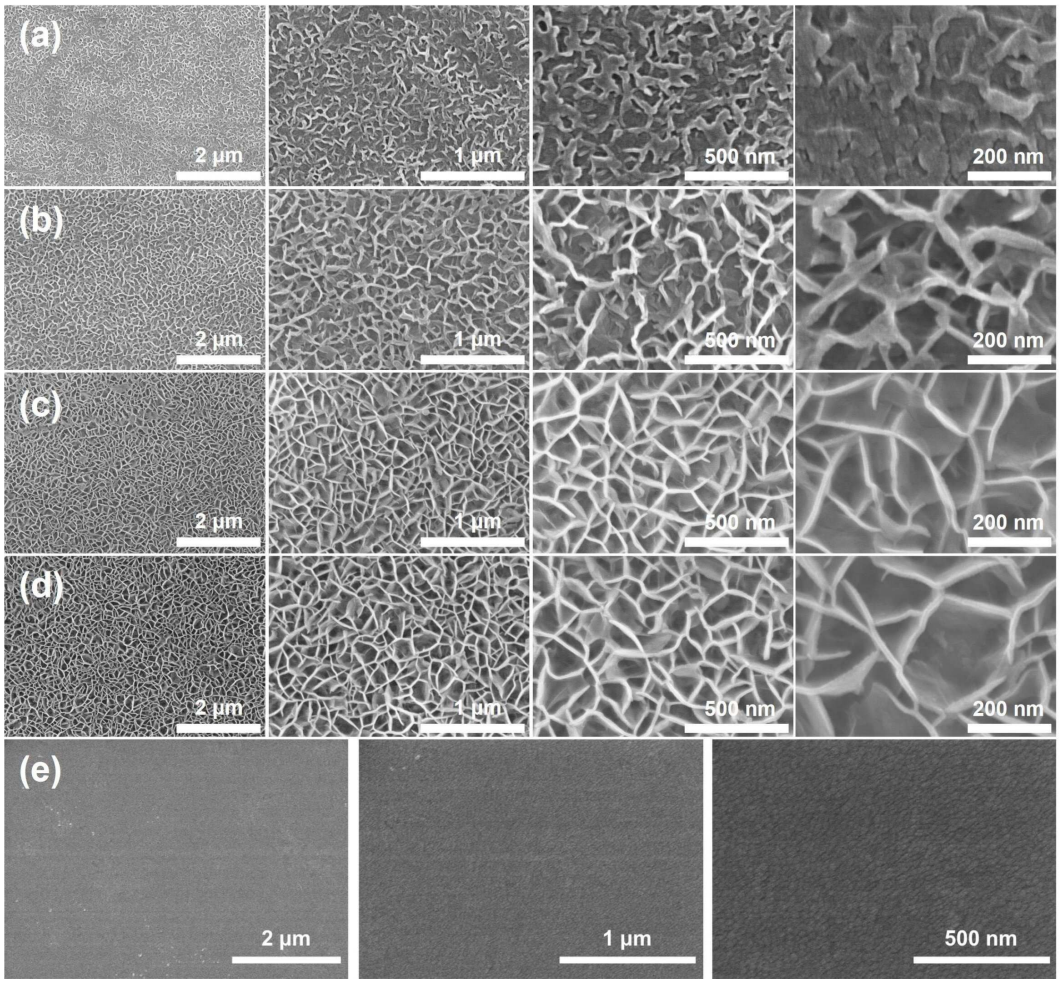
도면1



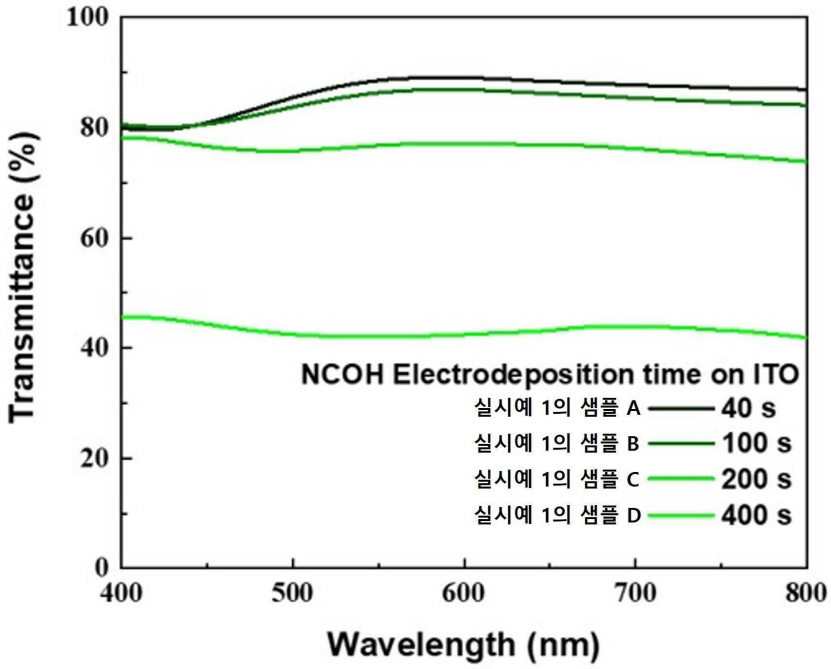
도면2


시작
S10
망상 골격구조를 가진 이중층수산화물 막구조체를 기판 상에 전착하는 제1 단계
S100
상기 이중층수산화물 막구조체의 망상 골격구조에 박리 맥신을 침지하는 제2 단계
S200
종료

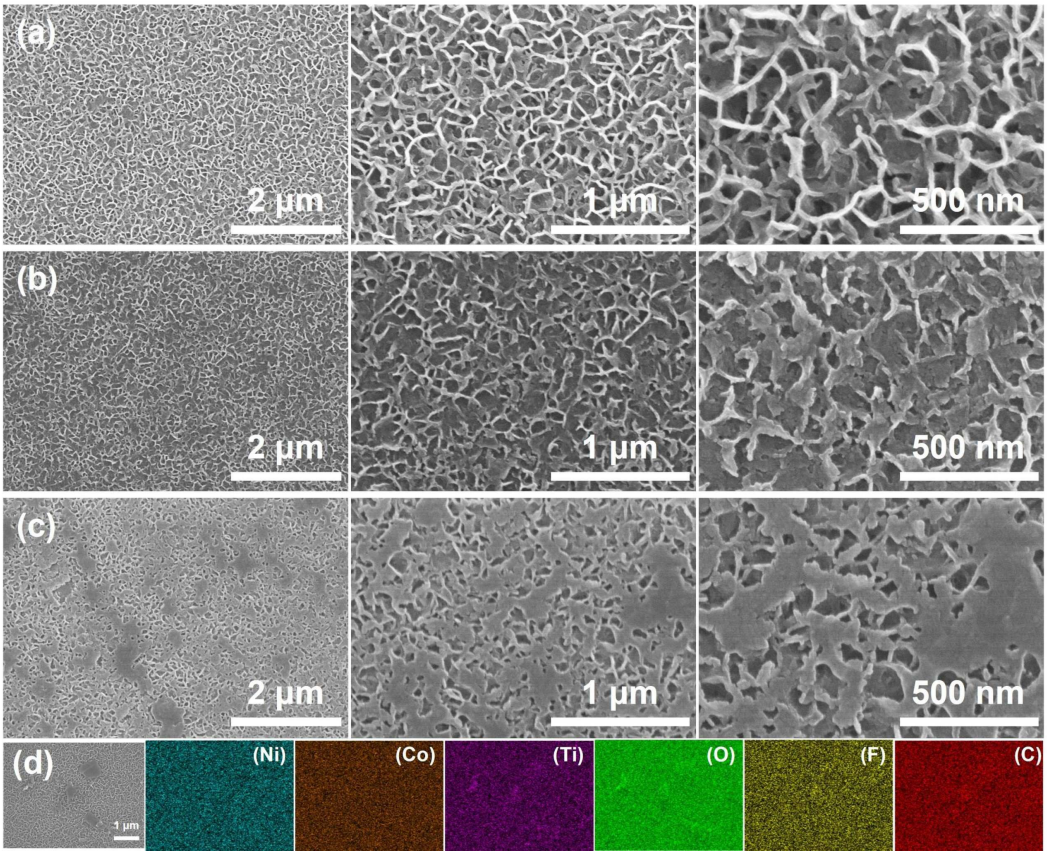
도면3


(a)
2 μm
1 μm
500 nm
200 nm
(b)
2 μm
1 μm
500 nm
200 nm
(c)
2 μm
1 μm
500 nm
200 nm
(d)
2 μm
1 μm
500 nm
200 nm
(e)
2 μm
1 μm
500 nm

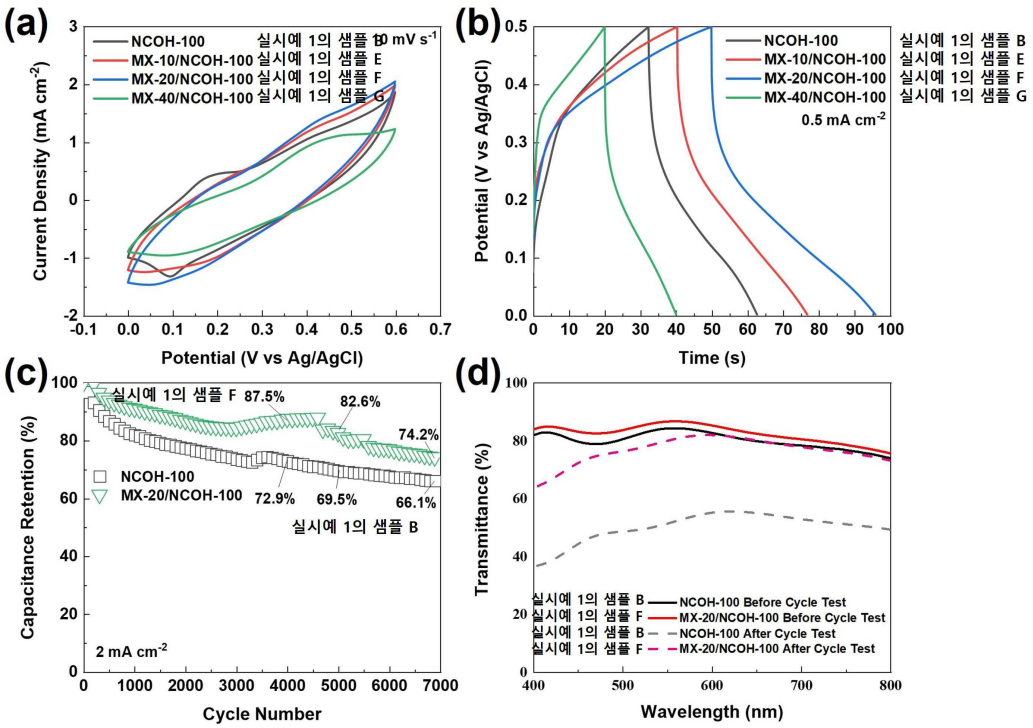
도면4


Transmittance (%)
Wavelength (nm)
NCOH Electrodeposition time on ITO
실시예 1의 샘플 A 40 s
실시예 1의 샘플 B 100 s
실시예 1의 샘플 C 200 s
실시예 1의 샘플 D 400 s

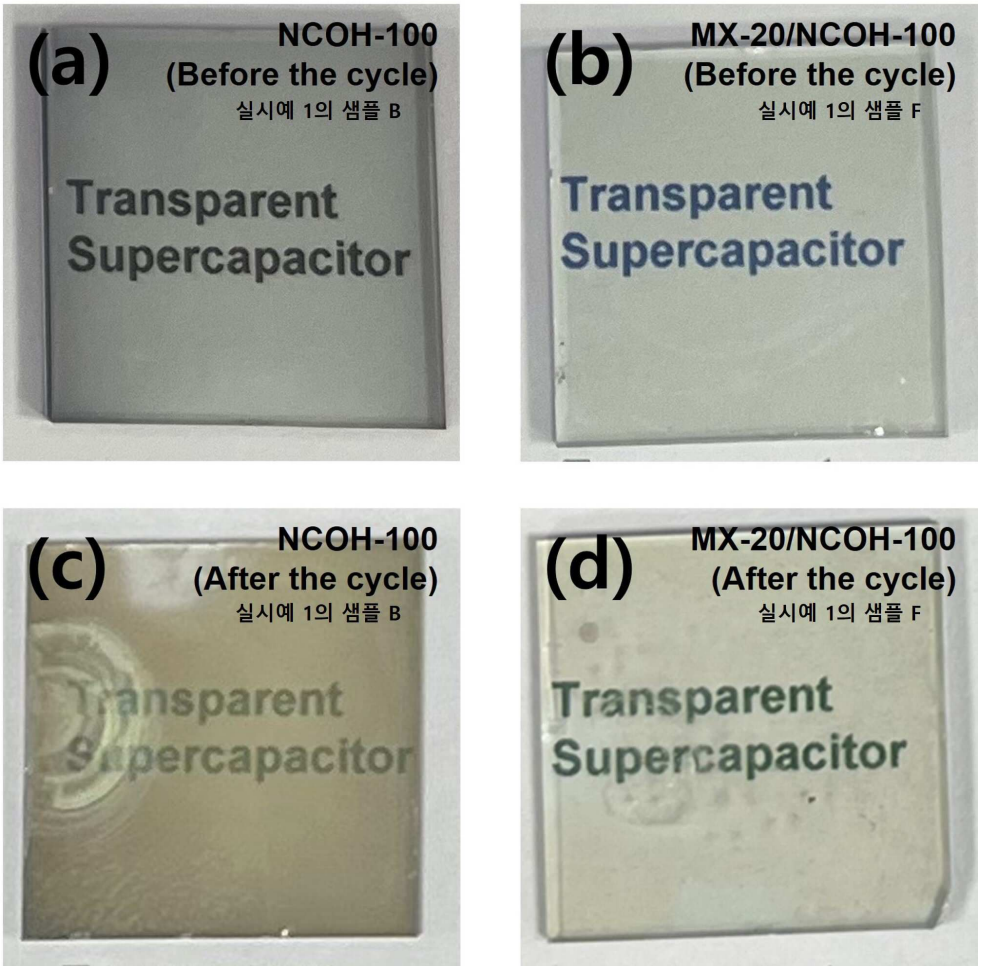
도면5


(a)
2 μm
1 μm
500 nm
(b)
2 μm
1 μm
500 nm
(c)
2 μm
1 μm
500 nm
(d)
1 μm
(Ni)
(Co)
(Ti)
(O)
(F)
(C)

도면6


(a)
NCOH-100
MX-10/NCOH-100
MX-20/NCOH-100
MX-40/NCOH-100
실시예 1의 샘플 B 10 mV s-1
실시예 1의 샘플 E
실시예 1의 샘플 F
실시예 1의 샘플 G
Current Density (mA cm-2)
Potential (V vs Ag/AgCl)
(b)
NCOH-100
MX-10/NCOH-100
MX-20/NCOH-100
MX-40/NCOH-100
0.5 mA cm-2
실시예 1의 샘플 B
실시예 1의 샘플 E
실시예 1의 샘플 F
실시예 1의 샘플 G
Potential (V vs Ag/AgCl)
Time (s)
(c)
실시예 1의 샘플 F 87.5%
82.6%
74.2%
NCOH-100
MX-20/NCOH-100
72.9%
69.5%
66.1%
실시예 1의 샘플 B
2 mA cm-2
Capacitance Retention (%)
Cycle Number
(d)
실시예 1의 샘플 B NCOH-100 Before Cycle Test
실시예 1의 샘플 F MX-20/NCOH-100 Before Cycle Test
실시예 1의 샘플 B NCOH-100 After Cycle Test
실시예 1의 샘플 F MX-20/NCOH-100 After Cycle Test
Transmittance (%)
Wavelength (nm)

도면7


(a)
NCOH-100
(Before the cycle)
실시예 1의 샘플 B
Transparent
Supercapacitor
(b)
MX-20/NCOH-100
(Before the cycle)
실시예 1의 샘플 F
Transparent
Supercapacitor
(c)
NCOH-100
(After the cycle)
실시예 1의 샘플 B
Transparent
Supercapacitor
(d)
MX-20/NCOH-100
(After the cycle)
실시예 1의 샘플 F
Transparent
Supercapacitor