



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085008
(43) 공개일자 2020년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/42 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2013.01)
H01G 11/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0000992
(22) 출원일자 2019년01월04일
심사청구일자 2019년01월04일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김승욱
서울특별시 노원구 공릉로46길 32, 104동 905호 (공릉동, 삼익아파트)
이희욱
경기도 고양시 일산서구 송산로 420-81 (가좌동)
진준형
서울특별시 마포구 동교로38길 8 (연남동)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 7 항

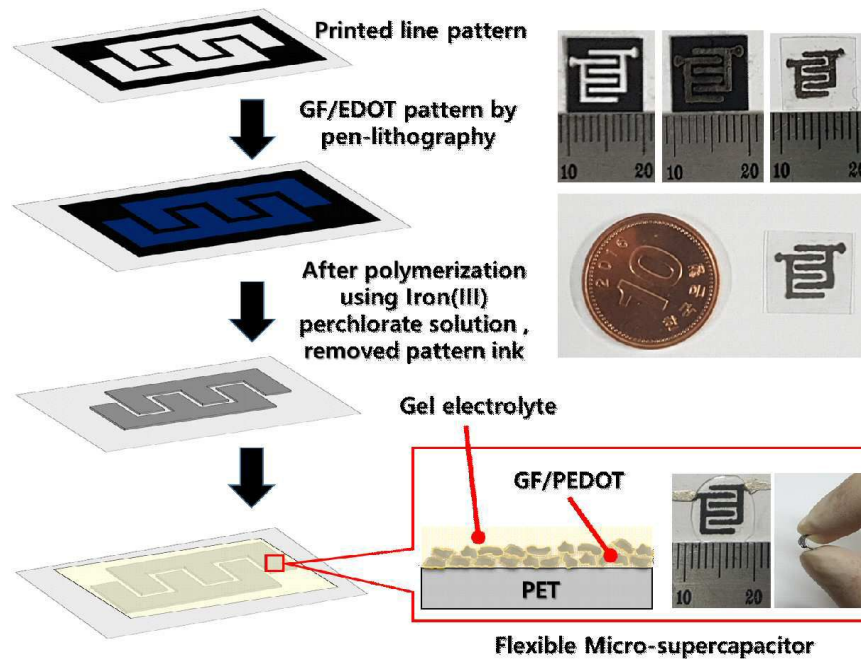
(54) 발명의 명칭 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물, 이를 이용하여 제조된 소형 마이크로슈퍼커패시터 및 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물은, 그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 포함하고, 상기 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함되는 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터는, 그래핀 플레이크 및 PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))을 포함하는 전극; 및 상기 전극 상에 형성된 고체전해질을 포함하고, 상기 고체전해질은 H_2SO_4 , $LiClO_4$, 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법은, 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물을 준비하는 단계; 상기 전극 조성물을 플렉서블 기판 상에 펜 리소그래피 (Pen-lithography) 방식으로 직접 패터닝하는 단계; 상기 전극 조성물을 중합하여 전극을 형성하는 단계; 및 상기 전극 상에 고체전해질을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2018R1D1A1B07048927

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 펜 리소그래피 기반의 미세패턴 전극잉크를 이용한 신축성 아연-공기 이차전지 제반 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 포함하고,

상기 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함되는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물.

청구항 2

그래핀 플레이크 및 PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))을 포함하는 전극; 및

상기 전극 상에 형성된 고체전해질을 포함하고,

상기 고체전해질은 H_2SO_4 , $LiClO_4$, 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 포함하는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터.

청구항 3

마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물을 준비하는 단계;

상기 전극 조성물을 플렉서블 기판 상에 펜 리소그래피(Pen-lithography) 방식으로 직접 패터닝하는 단계;

상기 전극 조성물을 중합하여 전극을 형성하는 단계; 및

상기 전극 상에 고체전해질을 형성하는 단계를 포함하는 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전극 조성물을 준비하는 단계는,

그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 혼합 및 분산하는 단계를 포함하고,

상기 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함되는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 직접 패터닝하는 단계에서는,

펜 노즐이 1 mm 이하인 볼-볼 형태의 펜을 이용하는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 전극을 형성하는 단계에서는,

상기 전극 조성물의 EDOT이 PEDOT으로 중합되고, 층상자기조립방법(Layer-by-layer assembly)에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 고체전해질을 형성하는 단계에서는,

H_2SO_4 , $LiClO_4$, 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 상기 전극 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물, 이를 이용하여 제조된 소형 마이크로슈퍼커패시터 및 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소형화되고 있는 플렉서블 및 웨어러블 디바이스의 빠른 발전으로 인하여 에너지 저장장치의 소형화된 새로운 파워 공급원 개발이 필요하다. 에너지 저장 장치 중 하나인 전기화학적 슈퍼커패시터는 일반 배터리가 수용 못하는 출력 특성 영역을 순간적으로 혹은 연속적으로 높은 출력량 및 에너지 밀도를 가지고 있는 전기에너지 저장 기기이다. 특히, MEMS(micro-electromechanical systems), 소형 로봇, 착용가능한 전자직물, 이식가능한 의료 장치 등 소형화된 디바이스에 적용하기 위해 고출력이고, 유연성을 가지면서 소형화된 특성을 가지는 소형 플렉서블 슈퍼커패시터 개발이 요구되고 있다.

[0003] 또한 전극의 종류에 따라 활용되는 적합한 고체 전해질의 최적화에 관한 연구가 진행되고 있다. 이는 전극 평면 상에서 내부 저항을 최소화 할 수 있으며, 효율적인 이온 전달로 인해 높은 파워밀도를 가지게 된다. 그리고 전극의 방식제 역할을 통해 오랜 기간 활용 할 수 있기 때문이다.

[0004] 그러나 현재 활용되고 있는 소형 마이크로 슈퍼커패시터의 제조 방법은 복잡하고 고가의 장비를 활용해야 하는 등 고비용의 제조 공정으로 인해 제한되고 있다. 또한, 마이크로 슈퍼커패시터의 비적합한 전해질을 사용할 경우, 마이크로 슈퍼커패시터의 출력량, 수명 등의 효율성과 성능이 크게 떨어질 수도 있다. 이에 웨어러블 디바이스에 활용되기 위해서 소형화된 크기로 안정적인 제작과 유연성을 함께 가지고 있기 어렵기 때문에 저비용 및 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 소형화된 마이크로슈퍼커패시터를 간단하고 저비용의 제조 방법으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명을 통해 제조된 마이크로슈퍼커패시터는 유연성을 가지고, 출력량, 고수명 등의 효율성과 성능을 크게 향상할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물은, 그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 포함하고, 상기 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0007] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터는, 그래핀 플레이크 및 PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))을 포함하는 전극; 및 상기 전극 상에 형성된 고체전해질을 포함하고, 상기 고체전해질은 H_2SO_4 , $LiClO_4$, 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법은, 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물을 준비하는 단계; 상기 전극 조성물을 플렉서블 기판 상에 펜 리소그래피(Pen-lithography) 방식으로 직접 패터닝하는 단계; 상기 전극 조성물을 중합하여 전극을 형성하는 단계; 및 상기 전극 상에 고체전해질을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 소형 플렉서블 마이크로 슈퍼커패시터는 유연성을 가지는 기판 상에 제조되며, 셀 전체 면적이 0.38 cm^2 의 소형화가 가능하여 웨어러블 디바이스 또는 센서 시스템과 같이 소형화 및 유연성을 갖는 평판형의 작은 전원공급장치가 필요한 소형화 전자기기 분야에 있어서 배터리를 대체 또는 보완할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 적합한 고체전해질을 적용을 통해 높은 전압 범위를 가짐으로써 저비용, 장수명, 그리고 높은 에너지 및 출력밀도를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 제조하는 과정을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 조성물을 이용하여 형성된 전극 소자의 SEM(scanning electron microscope)이미지이다.

도 3은 Graphene Flake/EDOT 및 Graphene Flake/PEDOT의 Raman 스펙트럼 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과이다.

도 5는 고체전해질의 종류에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다.

도 6은 최적화 과정을 거쳐 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로 슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 실시예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0013] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물은, 그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 전기전도성 폴리머인 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 포함하고, 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함되는 것을 특징으로 한다. 그래핀 플레이크 분말이 상기 중량비로 포함될 경우, 소형화된 전극 패턴을 형성할 수 있다. 구체적으로, 플렉서블 기판 상에 상기 조성물을 이용하여 전극 패턴 형성 시, 펜 리소그래피(Pen-lithography) 방식으로 직접 패턴링을 적용할 수 있어 소형화된 전극 패턴 형성이 가능하다. 바람직하게는, 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 약 25 wt%로 포함될 수 있다. 본 발명에서는 그래핀 플레이크 분말을 기존 전극 조성물보다 높은 농도로 사용함으로써 탄소 구조체를 통해 마이크로슈퍼커패시터의 충방전 효율을 높일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터는, 그래핀 플레이크 및 PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))을 포함하는 전극; 및 상기 전극 상에 형성된 고체전해질을 포함할 수 있다. 이때, 고체전해질은 H_2SO_4 , LiClO_4 , 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 포함할 수 있다. 즉, 고체전해질은, PVA/ H_2SO_4 , PVA/ LiClO_4 , PVA/ H_3PO_4 의 조성을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 고체전해질은 PVA/ H_2SO_4 의 조성을 포함할 수 있다. 고체전해질로써 PVA/ H_2SO_4 가 적용되었을 때, 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 제조하는 과정을 나타내는 흐름도이다.

[0016] 도 1을 참고하면, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 소형 마이크로슈퍼커패시터의 제조 방법은, 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물을 준비하는 단계, 전극 조성물을 플렉서블 기판 상에 펜 리소그래피(pen-lithography) 방식으로 직접 패턴링하는 단계, 전극 조성물을 중합하여 전극을 형성하는 단계 및 전극 상에 고체전해질을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 먼저, 전극 조성물을 준비하는 단계는, 앞서 설명한 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물을 준비할 수 있다. 구체적으로, 그래핀 플레이크(graphene flake) 분말, 부틸아세테이트(butyl acetate) 및 EDOT(3,4-

ethylenedioxythiophene)을 혼합하여 분산할 수 있다. 이때, 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 15 wt % 내지 35 wt% 포함될 수 있다. 바람직하게는, 그래핀 플레이크 분말이 조성물 총 wt %에 대하여 25 wt % 포함될 수 있다. 본 발명에서는 그래핀 플레이크 분말을 기존 전극 조성물보다 높은 농도로 사용함으로써 탄소 구조체를 통해 마이크로슈퍼커패시터의 충방전 효율을 높일 수 있다.

[0018] 다음으로, 이러한 전극 조성물을 플렉서블 기판상에 직접 패터닝할 수 있다. 플렉서블 기판으로는 예를 들면, 유연한 PET 기판일 수 있다. 한편, 전극 조성물 패터닝 전에, 플렉서블 기판 상에 일반 프린터를 이용하여 패턴들(도 1의 Printed line pattern)을 인쇄하는 단계가 선행될 수 있다. 이후, 이러한 패턴들을 따라 전극 조성물을 펜 리소그래피(Pen-lithography) 방식으로 직접 패터닝할 수 있다. 이때, 펜 노즐이 1 mm 이하인 물-불 형태의 펜을 이용할 수 있다. 이러한 펜 노즐을 이용한 펜 리소그래피를 통해 소형화된 전극 패턴을 형성할 수 있다.

[0019] 다음으로, 전극 조성물을 중합하여 전극을 형성할 수 있다. 이때, 전극 조성물 내의 부틸아세테이트가 빠르게 증발할 수 있다. 또한, 전극 패턴 상에 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 를 3차 증류수에 녹인 용액을 뿌린 후 EDOT 단량체가 PEDOT 고분자체로 중합할 수 있다. 전극은 층상자기조립방법(Layer-by-layer assembly)에 의해 형성될 수 있다.

[0020] 다음으로, 전극 상에 고체전해질을 형성할 수 있다. 이때, 고체전해질은 H_2SO_4 , LiClO_4 , 및 H_3PO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 PVA가 혼합된 조성을 포함할 수 있다. 즉, 고체전해질은, PVA/ H_2SO_4 , PVA/ LiClO_4 , PVA/ H_3PO_4 의 조성을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 고체전해질은 PVA/ H_2SO_4 의 조성을 포함할 수 있다. 고체전해질으로써 PVA/ H_2SO_4 가 적용되었을 때, 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 고체전해질 조성을 전극 상에 뿌리고 건조함으로써, 고체전해질을 적용할 수 있다.

[0021] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 마이크로슈퍼커패시터는 셀 전체 면적이 0.38 cm^2 의 소형화가 가능하고 플렉서블하므로, 웨어러블 디바이스 또는 센서 시스템에서 배터리를 대체 또는 보완할 수 있다. 또한, 제조 방법이 간단하고 고가의 장비가 필요 없어 상용화 및 산업화에 유리하다. 또한, 소형 마이크로슈퍼커패시터에 최적화된 고체전해질을 적용하여 높은 전압 범위를 확보할 수 있고 장수명이고 높은 에너지 및 출력밀도를 가진다.

[0023] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 실시예 1- 소형 마이크로슈퍼커패시터 제조용 전극 조성물의 제조

[0026] 그래핀 플레이크를 butyl acetate 용액에 약 25wt%를 섞은 후, EDOT 용액을 50 $\mu\text{l}/\text{ml}$ 을 넣고 1시간 동안 초음파로 분산 시킨다. 기존의 전기전도성 전극 조성물에는 그래핀 플레이크가 약 15 wt% 포함되지만, 본 실시예에서는 소형화된 전극 패턴 형성을 위해서 25 wt%로 최적화 하였다.

[0028] 실시예 2- 실시예 1에서 제조된 전극 조성물을 이용하여 전극 제조

[0029] 도 1과 같이 유연성을 가지는 기판, 예를 들어 PET 기판을 일반 프린터를 이용하여 패턴들을 인쇄한다. 다음으로, 실시예 1에서 제조된 전극 조성물을 1mm 이하의 물-불 형태의 펜에 넣는다. 패턴들의 모양을 따라 전극 조성물을 펜 리소그래피 방식으로 직접 패터닝하여 소형화된 패턴을 형성한다. 이때 부틸아세테이트의 빠른 증발을 통해 전극 조성물이 기판 위에 흡착 된다. 그 다음 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 3.4g을 3차 증류수 5 ml에 녹인 용액을 전극 패턴 위에 뿌린 후 1시간 동안 EDOT 단량체가 PEDOT 고분자체로 중합하게 되며, 그 후 에탄올로 세척한 후 상온에서 약 30분 동안 건조 시킨다. 다중벽 그래핀/PEDOT층인 전극은 층상자기조립방법에 의해 형성될 수 있다. 이렇게 형성된 소형화된 전극 패턴을 아세톤이나 THF 용매를 이용하여 상기 패턴들을 제거할 수 있다.

[0031] 실시예 3- 실시예 2에 따라 형성된 전극 상에 다양한 고체 전해질을 적용한 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 제조

[0032] 실시예 2에 따라 제조된 전극 상에 고체전해질을 형성하였다. 이때, 고체전해질의 조성으로써 PVA/H₂SO₄, PVA/LiClO₄, 및 PVA/H₃PO₄를 각각 제조 하기 위하여 PVA 3g과 3차 증류수 30ml을 넣고 80 ° C 상에서 녹인 후 0.01M의 H₂SO₄, LiClO₄, 및 H₃PO₄를 각각 혼합시켜 제조한다. 그 다음 이 고체전해질을 전극 위에 뿌리고 약 12 시간 후 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터가 제작되었다.

[0034] 상기 실시예 1 내지 3을 통해, 전기전도성 조성물을 1mm 이하의 펜노즐을 이용하여 소형 패턴의 전극 소자를 쉽게 제작할 수 있었다.

[0036] 이하 실험예 1 내지 3을 통해, 본 발명의 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터의 특성을 확인하였다.

[0037]

[0038] **실험예 1 - 전극 조성물 및 전극 소자의 화학적/물리적 특성 분석**

[0039] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 조성물을 이용하여 형성된 전극 소자의 SEM(scanning electron microscope)이미지이다.

[0040] 도 2의 a) 내지 d)를 참고하면, 실시예 2에 따라 전극 조성물을 소형 패턴의 전극으로 형성 시킨 후, SEM으로 측정하여 표면 및 단면에 그래핀 플레이크의 증착을 확인하였고, EDOT이 중합되어 패턴이 형성된 것을 확인 하였다.

[0041] 도 3은 Graphene Flake/EDOT 및 Graphene Flake/PEDOT의 Raman 스펙트럼 분석 결과이다. 도 3을 참고하면, 532 nm 파장에서 Graphene Flake, Graphene Flake/EDOT, 및 Graphene Flake/PEDOT의 각 성분들의 파장에서 검출 되는 것을 확인 할 수 있었으며, PEDOT 고분자 중합 구조 사슬이 형성된 것을 확인 하였다.

[0042] 도 4는 실시예 2에 따른 전극의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과이다.

[0043] 도 4를 참고하면, 실시예 2에 따른 전극인 graphene/PEDOT의 전체 구성 성분은 C : 60.3 ± 0.3%, O : 33.9 ± 0.7 %, and S : 5.8 ± 0.7% 되는 것을 확인 할 수 있었으며, 주요 성분인 C 1S의 결합 에너지는 283 내지 288 eV 이고, S 2p의 결합 에너지는 165 내지 161 eV인 것을 확인할 수 있었다.

[0045] **실험예 2 - 실시예 3에 따라 제조된 소형 마이크로슈퍼커패시터의 성능 분석**

[0046] 도 5는 고체전해질의 종류에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다.

[0047] 구체적으로, 도 5의 a)는 각 고체전해질에 따른 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 순환볼타모그램(Cyclic voltammogram)의 0 내지 1.2 V 범위상에서 scan rate 50 mV/s의 데이터이다.

[0048] 도 5의 b)는 각 고체전해질에 따른 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 충방전(charge-discharge curve)의 0 내지 1.2 V 범위상에서 0.05mA/cm²의 데이터이다

[0049] 도 5의 c)는 각 고체전해질에 따른 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 셀 면적당 용량을 나타내는 그래프 이다. 도 5의 c)를 참고하면 본 실시예에 따른 각 고체전해질의 마이크로슈퍼커패시터는 10 wt% PVA당 0.01 mol 의 H₂SO₄의 용량은 32.08 mF/cm², 0.01 mol의 LiClO₄의 용량은 28 mF/cm², 0.01 mol의 H₃PO₄의 용량은 27.5 mF/cm² 을 가짐을 확인 할 수 있다. 이는 수화된 양이온들과 음이온(SO₄²⁻, ClO₄¹⁻, PO₄³⁻)들의 크기에 의해서 출력량의 차이가 보이는 것을 확인 할 수 있다.

[0050] 도 5의 d)는 각 고체전해질에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)으로 각 내부 저항을 측정한 결과이다. 도 5의 d)를 참고하면, H₂SO₄는 43 Ω, LiClO₄는 64 Ω, H₃PO₄는 169 Ω을 갖게 된다. 이는 전극과 전해질의 큰 내부저항 또는 제한된 이온 전달로 인하여 출력량에 차이가 보이는 것을 확인 할 수 있다.

[0051] 도 5의 전체적인 결과로 볼 때, 고체전해질로써 PVA/H₂SO₄의 성능이 가장 우수한 것으로 확인되었다.

[0053] 실험예 3

[0054] 도 6은 실험예 2의 최적화 과정을 거쳐 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로 슈퍼커패시터의 성능을 나타내는 그래프이다.

[0055] 도 6의 a)는 PVA/H₂SO₄ 고체전해질로 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 순환볼타모그램(Cyclic voltammogram)의 0 내지 1.2 V 범위상에서 5 내지 100 mV/s의 데이터이다.

[0056] 도 6의 b)는 PVA/H₂SO₄ 고체전해질로 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 충방전(charge-discharge curve)의 0 내지 1.2 V 범위상에서 0.05 mA/cm² 내지 0.5 mA/cm²의 실제 데이터이다

[0057] 도 6의 c)는 PVA/H₂SO₄ 고체전해질로 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 측정한 면적당 용량을 나타내는 그래프로, 본 실시예에 따른 완성된 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터는 면적당 37.08 mF/cm² 용량을 가짐을 확인 할 수 있다.

[0058] 도 6의 d)는 충방전 횟수에 따른 마이크로슈퍼커패시터의 용량 변화를 나타내는 그래프이다. 또한, 도 6의 d)를 참고하면, 최대 출력밀도 299.7 Wcm⁻²가 충전되고, 약 2500번의 충방전이 반복된 이후에도 마이크로슈퍼커패시터가 최초 용량의 89% 수준을 유지함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 본 실시예에 따른 소형화된 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터가 높은 안정성(내구성 또는 반복재현성)을 가짐을 확인할 수 있다.

[0059] 한편, 하기 표 1은 PVA/H₂SO₄ 고체전해질을 적용한 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 전극 조성물을 달리하여 동일조건 아래에서 출력량 및 에너지 밀도를 비교한 결과이다.

표 1

[0060]	전극 조성물 (Electrode materials)	고체전해질 (solid electrolyte)	Areal capacitance (mF cm ⁻²)	Energy density (mWh cm ⁻²)	Voltage window (V)
	실시예1	PVA/H ₂ SO ₄	37.08	6.4	1.2
	GF@3D-G	PVA/H ₂ SO ₄	1.7	0.15	0.8
	EG-PH1000	PVA/H ₂ SO ₄	0.1	0.03	1
	Reduced GO	PVA/H ₂ SO ₄	2.3	0.32	1
	PEDOT	PVA/H ₂ SO ₄	9	0.8	0.8

[0061] GF: graphene fiber, 3D-G: three-dimensional graphene, EG: exfoliated graphene, PH1000: poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), GO: graphene oxide, PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

[0062] 상기 표 1을 참고하면, 본 실시예에 따른 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터가 높은 전압 범위를 가지며, 이를 통해 에너지 밀도가 6.4 mWhcm⁻²로 매우 높은 것을 확인할 수 있다.

[0064] 상술한 바와 같이, 본 실시예에 따르면 개선된 전극 조성물인 그래핀/PEDOT 복합물을 이용하여 소형화가 가능한 유연한 마이크로슈퍼커패시터를 제조할 수 있다. 특히, 유연성을 가지는 기판 상에 펜을 이용한 펜 리소그래피를 통해 소형 플렉서블 마이크로슈퍼커패시터를 제조하였으며, 저비용의 상용화 가능한 제조 방법을 확보하였다. 또한, 마이크로슈퍼커패시터의 성능 향상을 위해서 최적화된 고체전해질의 조성을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 마이크로슈퍼커패시터를 이용하여 웨어러블 디바이스와 같이 소형화 및 유연성이 필요한 전자 기기로의 적용이 가능하다.

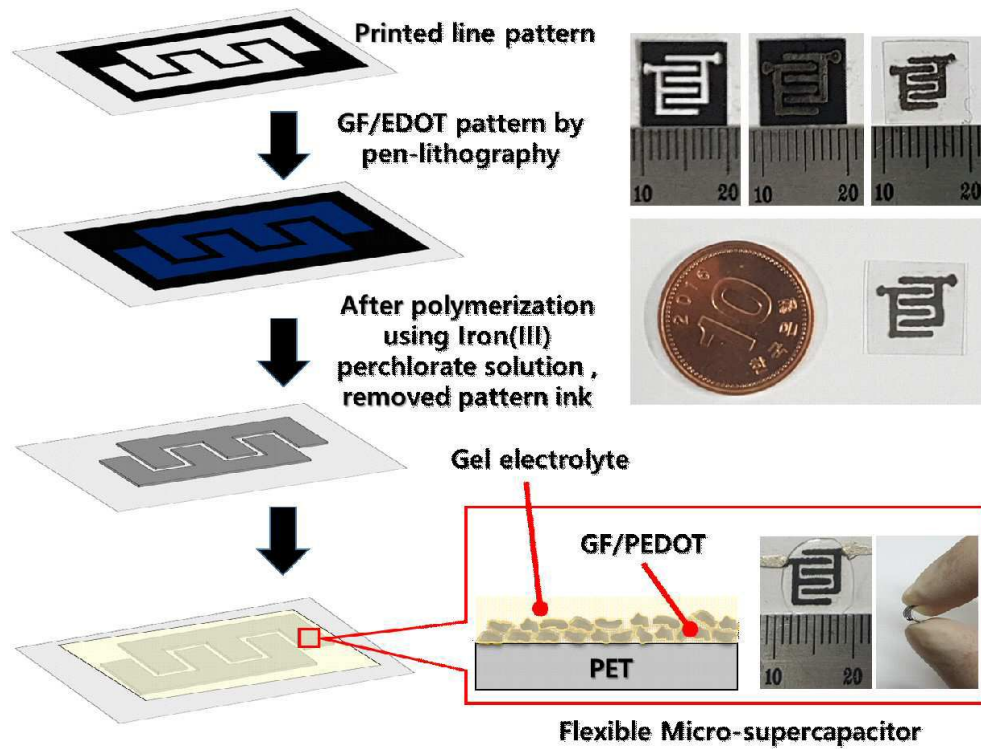
[0065]

[0066]

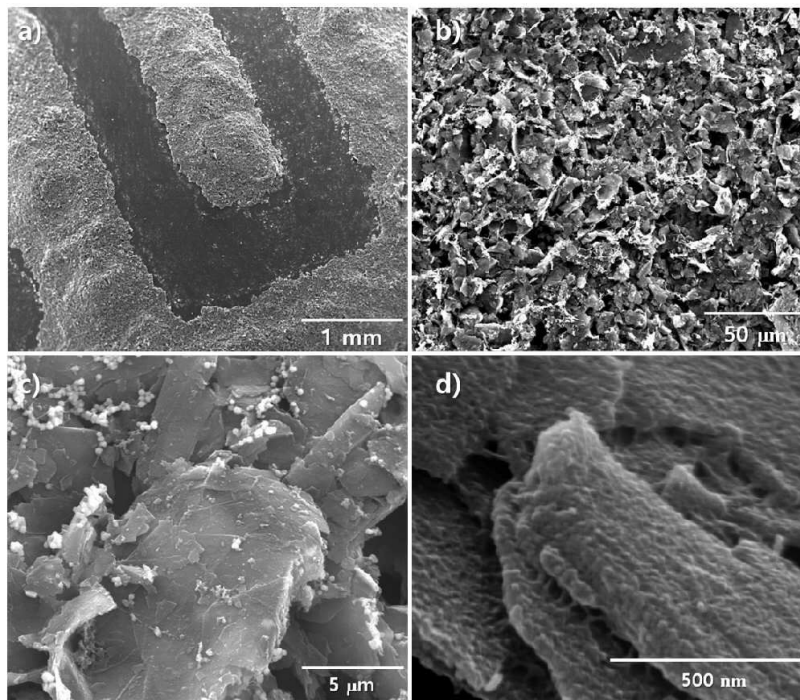
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

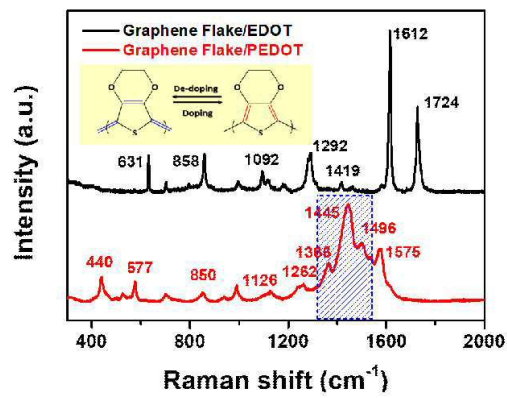
도면1



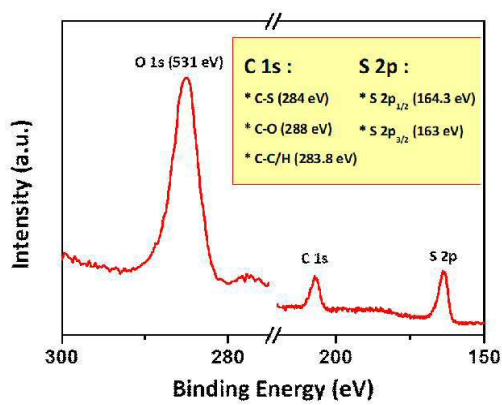
도면2



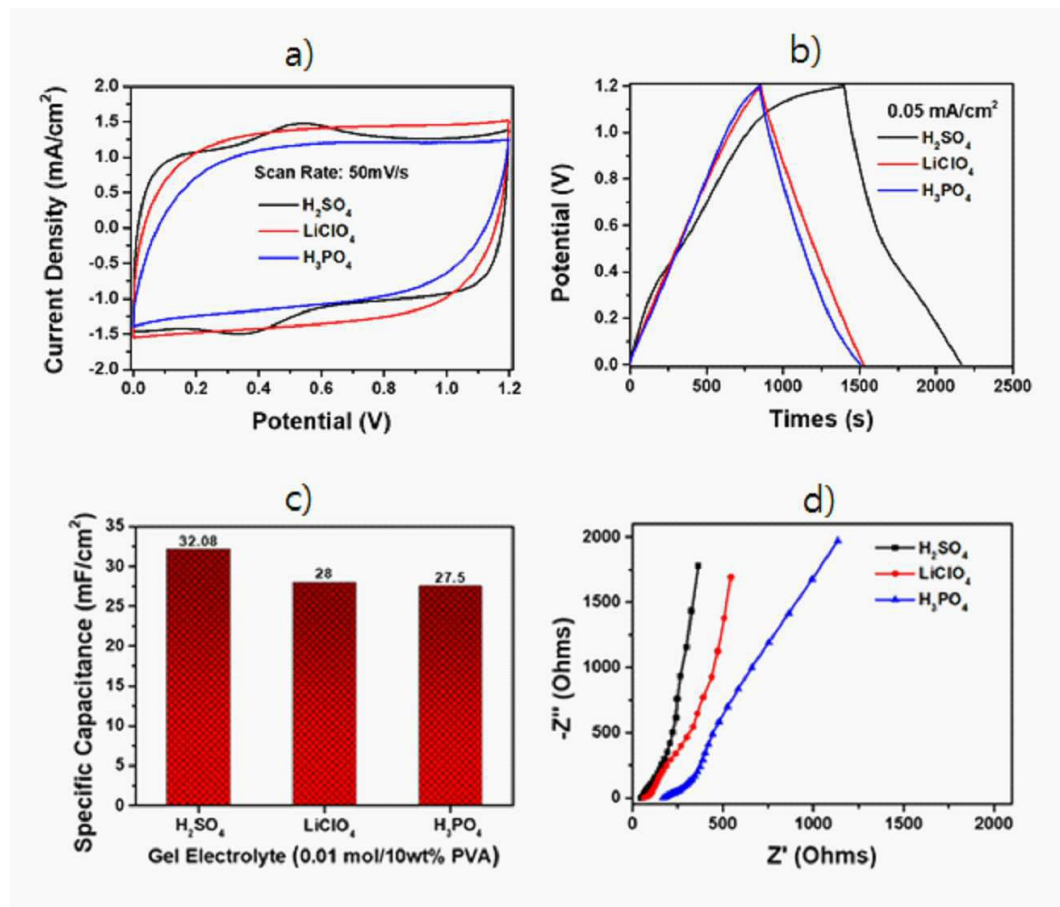
도면3



도면4



도면5



도면6

