



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0106449
(43) 공개일자 2018년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D02G 3/44 (2006.01) D02G 3/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D02G 3/441 (2013.01)
D02G 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0034793
(22) 출원일자 2017년03월20일
심사청구일자 2017년03월20일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001
호
신동엽
서울특별시 서대문구 거북골로18다길 2, 3층
(74) 대리인
정은열

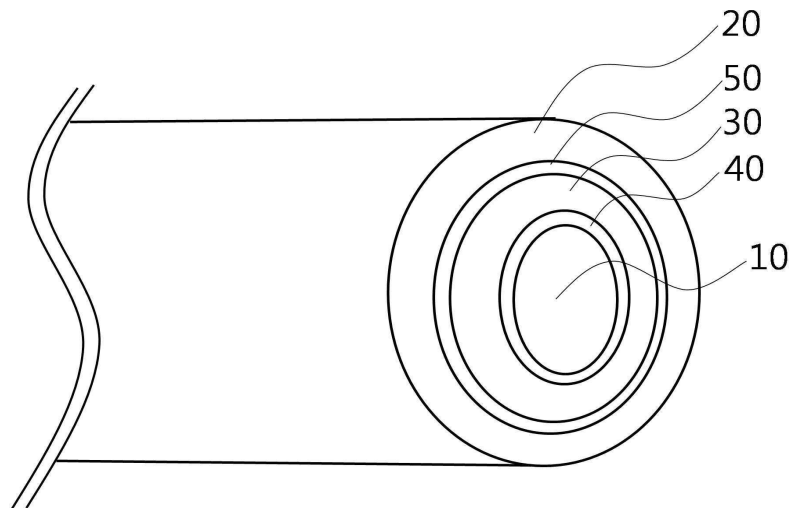
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 에너지 저장용 실 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에너지 저장용 실 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 유연하고, 적어도 하나 이상의 섬유(fiber)로 이루어지는 실(thread, 10), 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자로 이루어지고, 실(10)을 둘러싸도록 배치되는 에너지저장층(20), 금속 나노입자로 이루어지고, 실(10)과 에너지저장층(20) 사이에, 실(10)을 둘러싸도록 배치되는 전도층(30), 제1 단분자 물질로 이루어지고, 실(10)과 전도층(30) 사이에 배치되어, 실(10)과 전도층(30)을 결합하는 제1 결합층(40), 및 제2 단분자 물질로 이루어지고, 전도층(30)과 에너지저장층(20) 사이에 배치되어, 전도층(30)과 에너지저장층(20)을 결합하는 제2 결합층(50)을 포함한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016901073

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구

연구과제명 [이지바로]초박막 계면 설계를 통한 증상자기조립형 에너지 저장/하베스팅 및 촉매용 박막

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

유연하고, 적어도 하나 이상의 섬유 (fiber)로 이루어지는 실 (thread);

에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자로 이루어지고, 상기 실을 둘러싸도록 배치되는 에너지저장층;

금속 나노입자로 이루어지고, 상기 실과 상기 에너지저장층 사이에, 상기 실을 둘러싸도록 배치되는 전도층;

제1 단분자 물질로 이루어지고, 상기 실과 상기 전도층 사이에 배치되어, 상기 실과 상기 전도층을 결합하는 제1 결합층; 및

제2 단분자 물질로 이루어지고, 상기 전도층과 상기 에너지저장층 사이에 배치되어, 상기 전도층과 상기 에너지저장층을 결합하는 제2 결합층;

을 포함하는 에너지 저장용 실.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 실은

폴리에스테르, 셀룰로오스, 및 실크로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진 에너지 저장용 실.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제1 단분자 물질, 및 상기 제2 단분자 물질은

아민기를 가지는 단분자 물질인 에너지 저장용 실.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 단분자 물질은

디에틸렌트리아민 (Diethylenetriamine, DETA)인 에너지 저장용 실.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 금속 나노입자는

금 (Au), 백금 (Pt), 은 (Ag), 구리 (Cu), 및 알루미늄 (Al)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진 에너지 저장용 실.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 전도층은

다수 개로, 상기 실과 상기 제2 결합층 사이에서, 상기 제1 결합층을 사이에 두고, 다중으로 적층되는 에너지 저장용 실.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 전이금속 산화물 나노입자는

Fe_3O_4 , 및 MnO_x ($x=1$ 또는 2)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진 에너지 저장용 실.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 에너지저장층은

다수 개로, 상기 제2 결합층을 사이에 두고, 다중으로 적층되는 에너지 저장용 실.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 전도층, 및 상기 에너지저장층 각각은

다수 개로, 상기 실을 중심으로, 상기 제2 결합층을 사이에 두고, 순차적으로 반복 적층되는 에너지 저장용 실.

청구항 10

(A) 제1 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 실 (thread)을 담지하여, 상기 실의 외면에 제1 결합층을 형성하는 단계;

(B) 금속 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 상기 제1 결합층이 형성된 상기 실을 담지하여, 상기 제1 결합층의 외면에 전도층을 형성하는 단계;

(C) 제2 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 상기 전도층이 형성된 상기 실을 담지하여, 제2 결합층을 형성하는 단계; 및

(D) 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 상기 제2 결합층이 형성된 상기 실을 담지하여, 에너지저장층을 형성하는 단계;

를 포함하는 에너지 저장용 실 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 (C) 단계 이전에, 상기 (A) 단계 및 상기 (B) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;

를 더 포함하는 에너지 저장용 실 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 (C) 단계 및 상기 (D) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;

를 더 포함하는 에너지 저장용 실 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 (A) 단계에서부터 상기 (D) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;

를 더 포함하는 에너지 저장용 실 제조방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 유기용매는 에탄올이고,

상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 및 클로로포름으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 에너지 저장용 실 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 웨어러블 에너지 저장용 실 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 단분자 물질에 의해 기능성 나노입자가 실 표면에 코팅되어 웨어러블 소자 구동에 사용 가능한 고용량 에너지 저장용 실에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기능성 의류, 의료용 밴드, 휴대용 전자기기 등 다양한 분야에서 웨어러블 (wearable) 전자기기에 대한 관심이 집중됨에 따라, 가벼우면서도 안정적으로 웨어러블 전자기기를 구동할 수 있는 고용량 에너지 저장 소자에 대한 요구도 함께 증가하고 있다. 최근에는, 웨어러블 에너지 저장 소자에 적합한 전극 형태가 기존의 패브릭 (fabric)이나 박막 형태의 2D, 3D 형태에서 벗어나, 섬유 (fiber) 또는 yarn과 같이 상대적으로 좀 더 가볍고, 형태 변화가 용이한 1D 형태로 개발되고 있다.

[0004] 가장 대표적으로는, 하기 선행기술문헌의 비특허문헌 1 및 2에 개시된 탄소재료를 기반으로 하는 1D 형태의 전극이 있다. 이러한 전극은 면실에 탄소나노튜브 또는 그래핀을 코팅하거나, 순수한 탄소나노튜브-yarn (CNT-Yan)을 기반으로 하여 높은 출력과 기계적 안정성을 확보한다. 그러나 이러한 탄소소재 기반의 1D 전극은 금속 재료보다 전도성이 낮고, EDLC 기반의 에너지 충전·방전으로 인해 에너지 밀도가 충분하지 않은 문제가 있다.

[0005] 이외에도, 높은 전도성을 통해 고출력 에너지 저장 소자로 제작 가능한 금속와이어 기반의 에너지 저장 전극이 있으나, 순수 금속와이어 사용 시에 에너지 밀도가 낮고, 소자 경량화 및 기계적 유연성을 확보하기에 곤란한 단점이 있다.

[0006] 이에 종래 에너지 저장 소자에 대한 문제점을 해결하기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: K. Jost et al., Natural Fiber Welded Electrode Yarns for Knittable Textile Supercapacitor, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1401286

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: J. A. Lee et al., Ultrafast Charge and Discharge Biscrolled Yarn Supercapacitors for Textiles and Microdevices, Nat. Commun. 2013, 4, 1970

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 유연한 절연성 소재의 실(thread)에 단분자 물질과 금속 나노입자로 전도층을 유도하고, 전도층 상에 에너지 저장 소재인 전이금속 산화물 나노입자로 에너지저장층을 형성함으로써, 웨어러블 소자에 적용 가능하도록 유연하고, 고전도성으로 에너지 용량 및 출력 특성이 우수한 에너지 저장용 실을 제공하고자 하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 측면은 서로 근접한 상기 에너지저장층 사이에 전도층을 배치함으로써, 전자기동 특성을 향상시켜 다층의 고용량 전이금속이 집적되는 에너지 저장용 실을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 유연하고, 적어도 하나 이상의 섬유(fiber)로 이루어지는 실(thread); 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자로 이루어지고, 상기 실을 둘러싸도록 배치되는 에너지저장층; 금속 나노입자로 이루어지고, 상기 실과 상기 에너지저장층 사이에, 상기 실을 둘러싸도록 배치되는 전도층; 제1 단분자 물질로 이루어지고, 상기 실과 상기 전도층 사이에 배치되어, 상기 실과 상기 전도층을 결합하는 제1 결합층; 및 제2 단분자 물질로 이루어지고, 상기 전도층과 상기 에너지저장층 사이에 배치되어, 상기 전도층과 상기 에너지저장층을 결합하는 제2 결합층;을 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 실은 폴리에스테르, 셀룰로오스, 및 실크로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 제1 단분자 물질, 및 상기 제2 단분자 물질은아민기를 가지는 단분자 물질이다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 단분자 물질은 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine, DETA)이다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 금속 나노입자는 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 구리(Cu), 및 알루미늄(Al)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 전도층은 다수 개로, 상기 실과 상기 제2 결합층 사이에서, 상기 제1 결합층을 사이에 두고, 다중으로 적층된다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , 및 MnO_x ($x=1$ 또는 2)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어진다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 에너지저장층은 다수 개로, 상기 제2 결합층을 사이에

두고, 다중으로 적층된다.

- [0021] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 상기 전도층, 및 상기 에너지저장층 각각은 다수 개로, 상기 실을 중심으로, 상기 제2 결합층을 사이에 두고, 순차적으로 반복 적층된다.
- [0022] 한편, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법은 (A) 제1 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 실 (thread)을 담지하여, 상기 실의 외면에 제1 결합층을 형성하는 단계; (B) 금속 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 상기 제1 결합층이 형성된 상기 실을 담지하여, 상기 제1 결합층의 외면에 전도층을 형성하는 단계; (C) 제2 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 상기 전도층이 형성된 상기 실을 담지하여, 제2 결합층을 형성하는 단계; 및 (D) 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 상기 제2 결합층이 형성된 상기 실을 담지하여, 에너지저장층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0023] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법에 있어서, 상기 (C) 단계 이전에, 상기 (A) 단계 및 상기 (B) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법에 있어서, 상기 (C) 단계 및 상기 (D) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법에 있어서, 상기 (A) 단계에서부터 상기 (D) 단계를 다수 회에 걸쳐, 순차적으로 반복하는 단계;를 더 포함한다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법에 있어서, 상기 유기용매는 에탄올이고, 상기 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 및 클로로포름으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상이다
- [0028] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0030] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따르면, 유연한 실 (thread)에 금속 나노입자로 전도층이, 그 전도층 상에 전이금속 산화물 나노입자로 에너지저장층이 형성됨으로써, 기계적 안정성이 우수하고, 종래 탄소소재 기반의 1D 재료에 비해 상대적으로 높은 전도성을 구현할 수 있어서, 웨어러블 소자 등에 보다 효율적으로 적용할 수 있다.
- [0034] 또한, 에너지 저장용량을 갖는 전이금속 산화물 나노입자가 용액공정을 통한 층상자기조립법을 기반으로 코팅되므로, 실을 구성하는 각각의 섬유에 전이금속 산화물 나노입자가 높은 밀도로 균일하게 적층되어, 소형화에 따른 에너지 저장 용량을 극대화할 수 있다.
- [0036] 나아가, 근접하는 에너지저장층 사이에 전도층이 삽입됨으로써, 에너지 저장용 실의 전하이동 특성을 향상시켜, 에너지 저장 용량의 증가 및 고출력을 구현할 수 있으며, 서로 다른 전이금속 산화물 나노입자로 코팅된 다수 개의 에너지 저장용 실을 하나의 실로 직조하여 다양한 웨어러블 소자에 손쉽게 적용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 횡으로 절단한 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.

도 4는 본 발명의 제4 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법을 도시한 공정도이다.

도 6은 실 표면에 코팅된 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층 수에 따른 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.

도 7은 실 표면에 코팅된 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층 수에 따른 전도성을 나타내는 그래프이다.

도 8은 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층이 코팅된 실의 전도성 실험 사진이다.

도 9는 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 원소분석 (EDX) 이미지이다.

도 10은 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 에너지 저장 용량을 나타내는 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 전기화학적 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0043] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 횡으로 절단한 사시도이다.

[0044] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1 실시예에 따른 에너지 저장용 실은 유연하고, 적어도 하나 이상의 섬유 (fiber)로 이루어지는 실 (thread, 10), 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자로 이루어지고, 실(10)을 둘러싸도록 배치되는 에너지저장층(20), 금속 나노입자로 이루어지고, 실(10)과 에너지저장층(20) 사이에, 실(10)을 둘러싸도록 배치되는 전도층(30), 제1 단분자 물질로 이루어지고, 실(10)과 전도층(30) 사이에 배치되어, 실(10)과 전도층(30)을 결합하는 제1 결합층(40), 및 제2 단분자 물질로 이루어지고, 전도층(30)과 에너지저장층(20) 사이에 배치되어, 전도층(30)과 에너지저장층(20)을 결합하는 제2 결합층(50)을 포함한다.

[0046] 웨어러블 전자기기에 대한 관심이 증가함에 따라 유연하고 가벼우면서도 안정적으로 웨어러블 전자기기를 구동할 수 있는 고용량 에너지 저장 소자에 대한 요구도 함께 증가하고 있다. 이에 적합한 소자용 전극으로서 종래에는 패브릭 (fabric)이나 박막 형태의 2D, 3D 전극을 사용하였는데, 최근에는 이보다 가볍고 형태 변화가 용이한 1D 형태, 즉 섬유 (fiber) 또는 yarn 형태의 1D 전극이 개발되어 에너지 저장 소자에 적용될 전망이다. 이러한 1D 전극은 탄소재료 또는 금속와이어를 기반으로 하는데, 탄소재료 기반의 1D 전극의 경우에는 높은 출력과 기계적 안정성 확보가 가능하지만, 금속재료에 비해 상대적으로 전도성 및 에너지 밀도도 낮다. 반면, 금속와이어를 기반으로 하는 전극은 높은 전도성을 통해 고출력의 에너지 저장 소자를 구현할 수 있는 장점이 있으나, 여전히 에너지 밀도가 낮고, 소자 경량화 및 기계적 유연성이 떨어지는 문제가 있다. 이에 종래 에너지 저장 소자 전극 소재의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에 따른 에너지 저장용 실이 안출되었다.

[0048] 구체적으로, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 실(10), 에너지저장층(20), 전도층(30), 제1 결합층(40), 및 제2 결합층(50)을 포함하고, 전체적으로 실(10)을 중심으로, 제1 결합층(40), 전도층(30), 제2 결합층(50), 및 에너지저장층(20)이 순차적으로 배치된 다층 피복 구조로 이루어진다.

[0050] 여기서, 실(10)은 섬유를 꼬아서 길게 만든 부재이다. 일반적인 실(10)은 다수의 섬유를 길이방향으로 나란히

꼬아서 제조하지만, 본 발명의 실(10)은 2 개 이상의 섬유뿐만 아니라, 하나의 섬유로 이루어질 수 있다. 이러한 실(10)은 1D 형태로서, 가볍고 유연하다.

[0051] 한편, 실(10)은 절연성 소재로 이루어지는데, 예를 들어 폴리에스테르, 셀룰로오스, 및 실크로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 이러한 실(10)은 기계적 강도가 매우 우수하다. 따라서, 가볍고 유연하며 기계적 안정성이 우수한 1D 형태의 에너지 저장 소자 재료를 구현할 수 있다. 다만, 실(10)의 소재는 절연성 및 유연성이 있는 한, 반드시 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0053] 에너지저장층(20)은 실(10)을 중심으로 가장 외측에 배치되는 층으로, 실(10)을 둘러싸는 피막 형태로 형성된다. 이러한 에너지저장층(20)은 에너지 저장 소재인 전이금속 산화물 나노입자로 이루어지는데, 이때 전이금속 산화물 나노입자는 에너지 저장 소자에 적용하기에 적합한 높은 이론 용량값을 갖는 소재로서, 예를 들어 Fe_3O_4 , 및 MnO_x ($x=1$ 또는 2)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상, 즉 상기 각각의 산화물이나, 또는 그 혼합물을 사용할 수 있다. 다만, 전이금속 산화물 나노입자의 소재가 반드시 상기 물질에 한정되어야 하는 것은 아니고, 에너지 저장 성질을 가지는 한, 모든 공지의 전이금속 산화물 나노입자를 포함할 수 있다.

[0055] 전도층(30)은 실(10)과 에너지저장층(20) 사이에 배치되고, 실(10)을 둘러싸는 피막 형태로 형성된 층이다. 상술한 전이금속 산화물 나노입자로 이루어진 에너지저장층(20)의 경우에는 전도성이 매우 낮다. 또한, 실(10)이 절연성 소재로 이루어지므로, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 전도성을 부여하기 위해, 전도층(30)이 배치된다. 이러한 전도층(30)은 금속 나노입자로 이루어지는데, 여기서 금속은 예를 들어, 금 (Au), 백금 (Pt), 은 (Ag), 구리 (Cu), 및 알루미늄 (Al)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있다. 이러한 금속 나노입자가 절연성 소재의 실(10)에 코팅되는 경우에, 종래 탄소소재 기반의 1D 재료에 비해 상대적으로 높은 전도성을 구현할 수 있다. 다만, 금속 나노입자는 전도성을 갖는 금속 성분의 미세입자로서 절연성 소재의 실(10)에 전도성을 부여할 수 있는 한, 반드시 상기 금속에 한정되어야 하는 것은 아니다.

[0057] 제1 결합층(40)은 실(10)의 외면을 둘러싸는 피막 형태로, 실(10)과 전도층(30) 사이에 배치되어, 실(10)과 전도층(30)을 결합한다. 제1 결합층(40)은 실(10)에 잘 흡착되고, 전도층(30)을 이루는 금속 나노입자와 매우 강한 친화력을 가지는 제1 단분자 물질로 이루어지는데, 그 단분자 물질은 용액공정에 기반한 층상자기조립법 (layer by layer assembly, LbL assembly)을 통해 금속 나노입자를 실(10)에 코팅시킨다. 이러한 제1 단분자 물질로서는 아민기를 가지는 단분자 물질이 있고, 구체적으로는, 디에틸렌트리아민 (Diethylenetriamine, DETA) 등을 사용할 수 있다. 다만, 제1 단분자 물질이 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 금속 나노입자를 실(10)의 표면에 고정할 수 있는 한, 아민기를 보유한 트리스(2-아미노에틸)아민 (tris(2-aminoethyl)amine, TREN)이나, 카르복실(10)기를 보유한 화합물 등과 같은 모든 화합물을 사용할 수도 있다.

[0059] 제2 결합층(50)은 전도층(30)과 에너지저장층(20) 사이에서, 전도층(30)의 외면을 둘러싸도록 형성된다. 이때, 제2 결합층(50)은 전도층(30)을 이루는 금속 나노입자에 코팅되어, 에너지저장층(20)을 이루는 전이금속 산화물 나노입자를 흡착하는 제2 단분자 물질로 이루어진다. 여기서, 제2 단분자 물질은 제1 단분자 물질과 동일하게, 아민기를 가지는 단분자 물질로서 DETA이거나, TREN, 또는 카르복실(10)기를 보유한 화합물 동일 수 있다. 이때, 제2 단분자 물질은 제1 단분자 물질과 동일한 화합물일 수 있는데, 다른 화합물이어도 무방하다.

[0060] 여기서, 전이금속 산화물 나노입자와 상기 단분자 물질은 용액공정을 통한 층상자기조립법을 통해 전도층(30)에 고르게 코팅된다. 이러한 방식에 의하면, 다수의 섬유가 꼬여서 실(10)을 형성하는 경우에도, 실(10)의 내부에 배치되는 섬유의 표면에까지 효과적으로 전이금속 산화물 나노입자가 코팅된다. 따라서, 실(10)의 외면뿐만 아니라, 내면에까지 높은 밀도로 전이금속 산화물 나노입자를 코팅할 수 있는 장점이 있다.

[0062] 종합적으로 보면, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 실(10)을 중심으로 외측방향으로 갈수록, 금속 나노입자로 형성된 전도층(30)과 전이금속 산화물 나노입자로 형성된 에너지저장층(20)이 순차적으로 배치되어, 가벼우

면서도, 기계적 안정성이 우수하고, 전도성이 높은 에너지 저장 소자 재료를 구현한다.

- [0063] 또한, 에너지 저장용량을 갖는 전이금속 산화물 나노입자가 용액공정을 통한 증상자기조립법을 기반으로 코팅되므로, 실(10)을 구성하는 각각의 섬유에 전이금속 산화물 나노입자가 고밀도로 균일하게 적층되어, 소형화에 따른 에너지 저장 용량을 극대화할 수도 있다.
- [0065] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.
- [0066] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 다수의 전도층(30)이 제1 결합층(40)을 사이에 두고, 하나씩 다중으로 적층된 구조로 이루어질 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 본 실시예에서 제1 결합층(40)과 전도층(30)은 다수 개로, 실(10)과 제2 결합층(50) 사이에서, 순차적으로 반복하여 배치된다. 즉, 실(10)을 중심으로, 제1 결합층(40a), 전도층(30a), 제1 결합층(40b), 전도층(30b) 순으로 교대로 순차 배치되는 것이다. 이때, 제1 결합층(40)은 실(10)과 전도층(30a) 사이와, 인접하는 전도층(30a, 30b) 사이를 결합하고, 다중으로 적층된 전도층(30a, 30b)은 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 전도성을 더욱 향상시킨다.
- [0069] 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.
- [0070] 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 도 3과 같이, 다수의 에너지저장층(20)이 제2 결합층(50)을 사이에 두고, 하나씩 다중으로 적층될 수 있다. 이때, 인접하는 다수의 에너지저장층(20a, 20b) 사이에는 제2 결합층(50b)이 각각 배치되어, 그 에너지저장층(20a, 20b)을 서로 결합한다. 따라서, 본 실시예에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 다수 개의 제2 결합층(50a, 50b)과 에너지저장층(20a, 20b)이 순차적으로 교대 배치되는 구조를 이룬다.
- [0071] 이러한 구조 하에서, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 에너지 저장 용량이 증가한다. 다만, 에너지저장층(20)은 전이금속 산화물 나노입자로 구성되어 전도성이 낮기 때문에, 무한정으로 에너지저장층(20)의 두께를 증가시키거나, 또는 에너지저장층(20)을 다중으로 적층하기에는 한계가 있다. 이에, 근접한 에너지저장층(20) 사이에 전도층(30)을 배치하여 그 문제를 해결할 수 있는데, 이에 대해서는 아래에서 자세히 설명한다.
- [0073] 도 4는 본 발명의 제4 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 횡단면도이다.
- [0074] 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실은 다수의 전도층(30) 및 에너지저장층(20)이, 실(10)을 중심으로, 제2 결합층(50)을 사이에 두고, 순차적으로 하나씩 반복 적층되는 구조로 이루어질 수 있다.
- [0075] 구체적으로, 중심에서부터 외측으로, 실(10), 제1 결합층(40a), 제1 전도층(30a), 제2 결합층(50a), 제1 에너지저장층(20a), 제2 결합층(50b), 제2 전도층(30b), 제2 결합층(50c), 제2 에너지저장층(20b)과 같은 순서대로 배치된다.
- [0076] 전도성이 낮은 전이금속 산화물 나노입자로 이루어진 에너지저장층(20)을 두껍게 하거나 다중 적층하는 경우에, 어느 수준 이상에서는 전자의 이동이 원활하지 못하여 오히려 소자의 성능이 저하된다. 따라서, 전도층(30)과 에너지저장층(20)이 증상자기조립법에 의해 교대로 반복 적층됨에 따라, 에너지저장층(20)의 전자 이동 특성이 향상되어, 본 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 에너지 저장 용량이 증가하고, 고출력을 가지게 된다.
- [0078] 상술한 본 발명의 제1 내지 제4 실시예에 따른 에너지 저장용 실은 각각 하나씩, 또는 다수 개를 직조하는 방식 등으로 엮어서, 다양한 웨어러블 소자에 사용될 수 있다.
- [0079] 특히, 다수 개를 사용하는 경우에는, 이종의 전이금속 산화물 나노입자를 이용하여 각각의 에너지저장층을 형성할 수 있고, 서로 다른 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 서로 엮어서 사용할 수도 있다.
- [0081] 이상 설명한 에너지 저장용 실은 하기의 방법에 의해 제조된다. 앞서 설명한 부분과 중복되는 사항에 대해서는 설명을 생략하거나 간단하게만 기술한다.

- [0083] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- [0084] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 제조방법은 (A) 제1 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 실 (thread)을 담지하여, 실의 외면에 제1 결합층을 형성하는 단계(S100), (B) 금속 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 제1 결합층이 형성된 실을 담지하여, 제1 결합층의 외면에 전도층을 형성하는 단계(S200), (C) 제2 단분자 물질이 분산된 유기 용매에, 전도층이 형성된 실을 담지하여, 제2 결합층을 형성하는 단계(S300), 및 (D) 에너지를 저장하는 전이금속 산화물 나노입자가 분산된 무극성 용매에, 제2 결합층이 형성된 실을 담지하여, 에너지저장층을 형성하는 단계(S400)를 포함한다.
- [0086] 본 발명에 따른 에너지 저장용 실을 제조하기 위해서는, 먼저 실의 외면에 제1 단분자 물질을 흡착시켜, 제1 결합층을 형성한다(S100). 제1 단분자 물질의 흡착은 제1 단분자 물질이 분산된 유기 용매를 준비하고, 그 유기 용매에 실을 담지하는 방식으로 수행하는데, 이때 제1 단분자 물질이 실의 표면에 흡착되어 제1 결합층을 형성한다. 여기서, 유기 용매는 에탄올일 수 있고, 제1 단분자 물질은 DETA와 같이 아민기를 보유한 물질일 수 있다. 다만 그 종류가 반드시 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.
- [0088] 실에 제1 결합층이 형성되면, 그 제1 결합층의 외면에 금속 나노입자로 이루어진 전도층을 형성한다(S200). 구체적으로, 무극성 용매에 금속 나노입자를 분산시켜 분산액을 제조하고, 그 분산액에 제1 결합층이 형성된 실을 담지하면, 금속 나노입자가 단분자 물질과 층상자기조립법을 통해 실의 표면에 코팅되어 전도층을 형성하게 된다. 여기서, 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 및 클로로포름으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 사용할 수 있고, 금속 나노입자는 금 (Au), 백금 (Pt), 은 (Ag), 구리 (Cu), 및 알루미늄 (Al)으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0090] 다음으로, 유기 용매에 제2 단분자 물질을 분산시킨 분산액을 준비하고, 그 분산액에 전도층이 형성된 실을 담그는 과정을 거쳐, 제2 결합층을 형성한다(S300). 이때, 유기 용매에 적합한 예로서는, 에탄올 등이 있고, 제1 단분자 물질로서는 DETA와 같은 아민기를 보유한 물질 등을 사용할 수 있는데, 그렇다고 하여 그 종류가 반드시 이에 한정되어야 하는 것은 아니다.
- [0092] 마지막으로, 무극성 용매에 전이금속 산화물 나노입자를 분산시키고, 그 무극성 용매에 제2 결합층이 형성된 실을 담지한다(S400). 이때, 전이금속 산화물 나노입자가 제2 결합층을 이루는 단분자 물질과 층상자기조립법을 통해 에너지저장층을 형성하게 된다. 여기서, 무극성 용매는 톨루엔, 헥산, 및 클로로포름으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있고, 전이금속 산화물 나노입자는 Fe_3O_4 , 및 MnO_x ($x=1$ 또는 2)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다.
- [0094] 상기와 같은 제조공정을 통해, 상술한 제1 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 제조할 수 있다.
- [0096] 한편, 전도층이 다중 적층되는 제2 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 제조하기 위해서는, 상기 제조공정 중, 제2 결합층을 형성(S300)하기 전에, 제1 결합층 형성 단계(S100)와, 전도층 형성 단계(S200)를 다수 회에 걸쳐 순차적으로 반복한다. 이로써, 제1 결합층을 사이에 두고 전도층이 다중 적층되는 구조를 구현할 수 있다.
- [0098] 에너지저장층이 다중 적층되는 제3 실시예에 따른 에너지 저장용 실은, 상기 제조공정 중에 제2 결합층 형성 단계(S300)와, 에너지저장층 형성 단계(S400)를 다수 회에 걸쳐 순차적으로 반복함으로써 형성할 수 있다.
- [0100] 한편, 인접하는 에너지저장층 사이에 전도층이 배치되는 제4 실시예에 따른 에너지 저장용 실을 제조하기 위해

서는, 상기 제1 결합층 형성 단계(S100), 전도층 형성 단계(S200), 제2 결합층 형성 단계(S300), 및 에너지저장층 형성 단계(S400)를 다수 회에 걸쳐 순차적 반복한다.

- [0102] 이하에서는 보다 구체적인 실험예를 통해 본 발명에 대해 설명한다.
- [0103] 도 6은 실 표면에 코팅된 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층 수에 따른 주사전자현미경 (SEM) 이미지이고, 도 7은 실 표면에 코팅된 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층 수에 따른 전도성을 나타내는 그래프이다.
- [0104] 도 6에서는, 에탄올에 단분자 물질인 DETA를 분산시킨 분산액에 폴리에스테르 실을 담지함으로써, 실 표면에 DETA를 흡착시키고, 금 나노입자 (Au NP)를 톨루엔에 분산시킨 용액에 그 폴리에스테르 실을 담지하는 공정을 n 회 반복하여, DETA/Au NP 다층박막 이중층이 n회 적층된 구조의 폴리에스테르 실을 제조하고, 그 실의 SEM 이미지를 촬영했다.
- [0105] 그 결과, 다층박막 이중층의 수가 증가함에 따라 폴리에스테르 실 표면에 코팅된 금 나노입자의 밀도가 증가했다.
- [0107] 도 7에서는, 폴리에스테르 실 표면에 상기 DETA/Au NP 다층박막 이중층의 수를 20회까지 증가시키면서 전도성을 측정하였는데, 그 결과 다층박막 이중층의 수가 증감함에 따라 전도성이 높게 나타났다.
- [0109] 상기 결과를 종합하면, 본 발명에 따른 에너지 저장용 실에 있어서, 금속 나노입자로 이루어진 전도층이 다층으로 적층됨에 따라 금속 나노입자의 밀도가 증가하여, 종래 탄소소재 기반의 1D 재료에 비해 상대적으로 높은 전도성을 구현할 수 있음을 알 수 있다.
- [0111] 도 8은 단분자 물질/금 나노입자 다층박막 이중층이 코팅된 실의 전도성 실험 사진이다.
- [0112] 도 8에서는, 폴리에스테르 실 표면에 DETA/Au NP 다층박막 이중층을 20회 코팅하고, 그 폴리에스테르 실을 직경 1 mm 유리관에 감아서 사용하였는데, 이때에도 소자가 구동되었다. 이는, 전도층이 다층으로 배치되는 본 발명에 따른 에너지 저장용 실이 꼬이거나 휘어지는 경우에도 전도성을 유지하므로, 웨어러블 소자에 적용될 수 있음을 의미한다.
- [0114] 도 9는 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 원소분석 (EDX) 이미지이다.
- [0115] 도 9에서는, 표면에 DETA/Au NP 다층박막 이중층이 20회 코팅되고, 그 위에 DETA/Fe₃O₄ 다층박막 이중층이 10회 코팅된 폴리에스테르 실의 EDX 이미지를 촬영했다. 여기서, 10회 코팅된 DETA/Fe₃O₄ 다층박막 이중층은 ETA/Au NP 다층박막 이중층이 코팅된 폴리에스테르 실을 DETA가 분산된 유기 용매에 담지했다가 빼낸 다음, Fe₃O₄ 나노입자가 분산된 무극성 용매에 담지하는 과정을 10회 반복하여 제조하였다.
- [0116] EDX 이미지를 보면, 폴리에스테르 실을 구성하는 각각의 섬유 표면에 금 나노입자와 Fe₃O₄ 나노입자가 균일하게 고밀도로 코팅되어 있다. 따라서, 용액공정을 통한 층상자기조립법을 기반으로 전도층 및 에너지저장층을 형성한 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 경우에, 실의 외면뿐만 아니라, 내부에 배치되는 섬유에까지, 즉 실의 내부에까지 금속 나노입자 및 전이금속 산화물 나노입자가 고밀도로 고르게 코팅되어, 에너지 저장 입자의 적층량이 극대화되는 것을 알 수 있다.
- [0118] 도 10은 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 에너지 저장 용량을 나타내는 그래프이고, 도 11은 본 발명에 따른 에너지 저장용 실의 전기화학적 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0119] 도 10에서는, 금 나노입자만이 코팅된 폴리에스테르 실 (샘플 1, 검정색), 금 나노입자로 이루어진 전도층 상에

Fe₃O₄ 나노입자로 에너지저장층이 10회 반복 코팅된 폴리에스테르 실 (샘플 2, 분홍색), 금 나노입자의 전도층 상에 5회씩 코팅된 Fe₃O₄ 나노입자로 이루어진 에너지저장층 2개가 금 나노입자로 이루어진 전도층을 사이에 두고 배치된 폴리에스테르 실 (샘플 3, 파란색), 및 금 나노입자의 전도층 상에 5회 코팅된 Fe₃O₄ 나노입자의 에너지저장층이 배치되고, 그 위에 각각 5회씩 코팅된 금 나노입자의 전도층과 Fe₃O₄ 나노입자의 에너지저장층이 적층된 다층박막이 2회 코팅된 폴리에스테르 실 (샘플 4, 빨간색) 각각에 대하여 에너지 저장 용량을 측정하였다.

[0120] 그 결과, 샘플 1에 비해 샘플 2가 더 큰 에너지 저장 용량을 보인다. 샘플 2와 샘플 3을 비교해 보면, 동일 횟수로 Fe₃O₄ 나노입자가 코팅되더라도, 에너지저장층 사이에 전도층이 삽입된 샘플 3의 에너지 저장 용량이 더 크게 나타나는데, 이는 삽입된 전도층에 의해 에너지저장층의 전도성이 향상되기 때문이다.

[0121] 한편, 샘플 4의 경우에는 다른 샘플에 비해 가장 우수한 에너지 저장 용량을 가진다.

[0122] 이로써, 본 발명은 전도층과 에너지저장층의 적층 구조를 통해 전도성이 낮은 에너지 저장 재료의 성능을 증가시킬 수 있는 방안으로 제안될 수 있다.

[0124] 도 11에서는, 에너지저장층 사이에 전도층이 삽입 배치됨으로써 에너지 저장용 실의 전하이동특성이 향상되어, 에너지 저장 용량이 증가하고 출력 값이 높아짐 증명하기 위해서, 전극의 전기화학적 분석을 시행하였다. 여기서, 전류전압순환 측정법 (cyclic voltammetry, CV)을 통해 3전극 시스템 하에서 샘플 2와 샘플 3의 전극 특성을 측정하였다.

[0125] 그 결과, 샘플 3은 5 ~ 5000 mV/s의 높은 주사속도까지 수도커패시터의 거동을 명확히 보이며, 1000 mV/s에서 최대 성능 대비 60%의 우수한 rate capability를 나타낸다. 이러한 현상은 에너지 저장용 실에 전해질 이동이 충분한 공극이 형성되어 있으며, 낮은 전도성을 갖는 전이금속 산화물 나노입자 층 사이에 삽입된 금 나노입자에 의해 빠른 전하이동이 구현되었음을 증명한다.

[0127] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

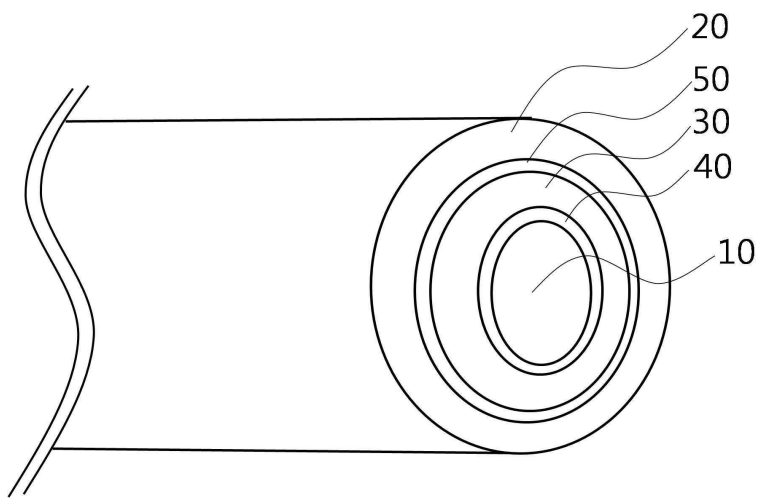
[0129] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

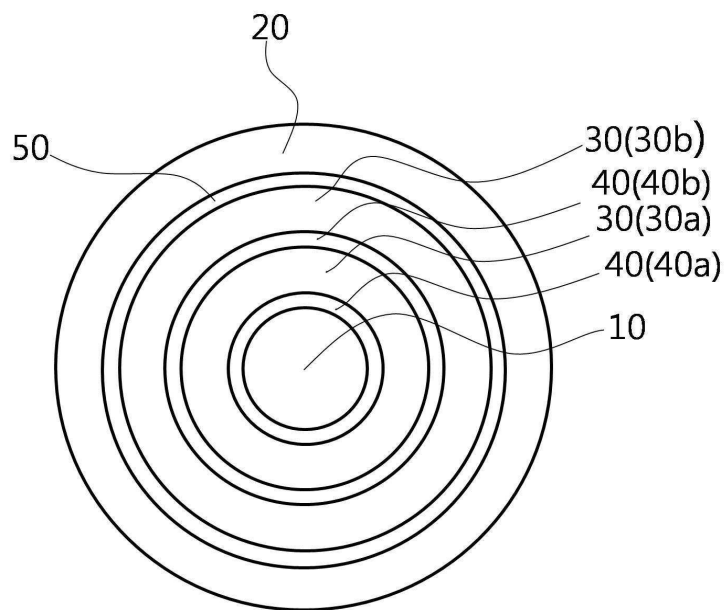
[0131] 10: 실 20: 에너지저장층
30: 전도층 40: 제1 결합층
50: 제2 결합층

도면

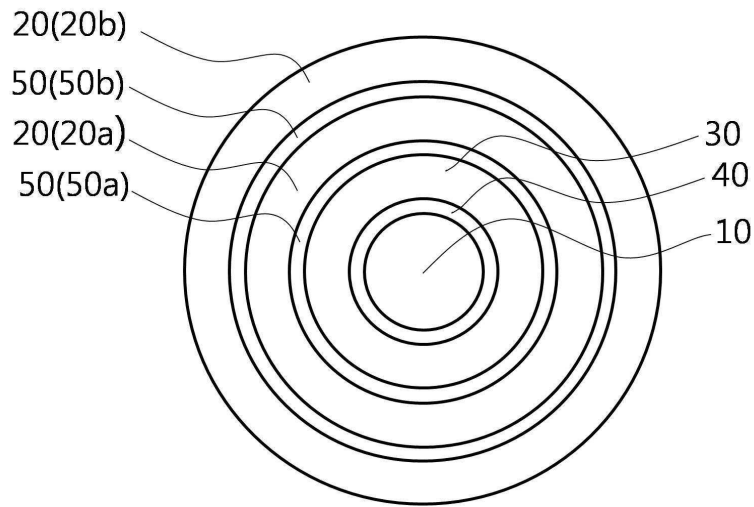
도면1



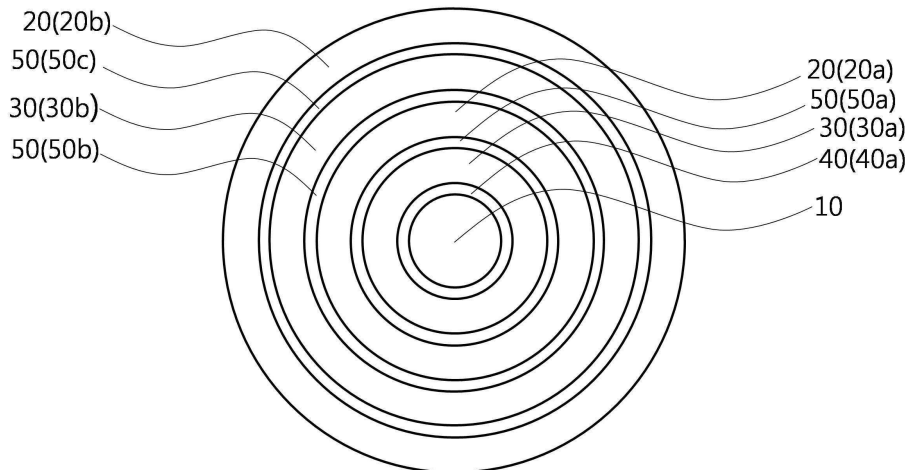
도면2



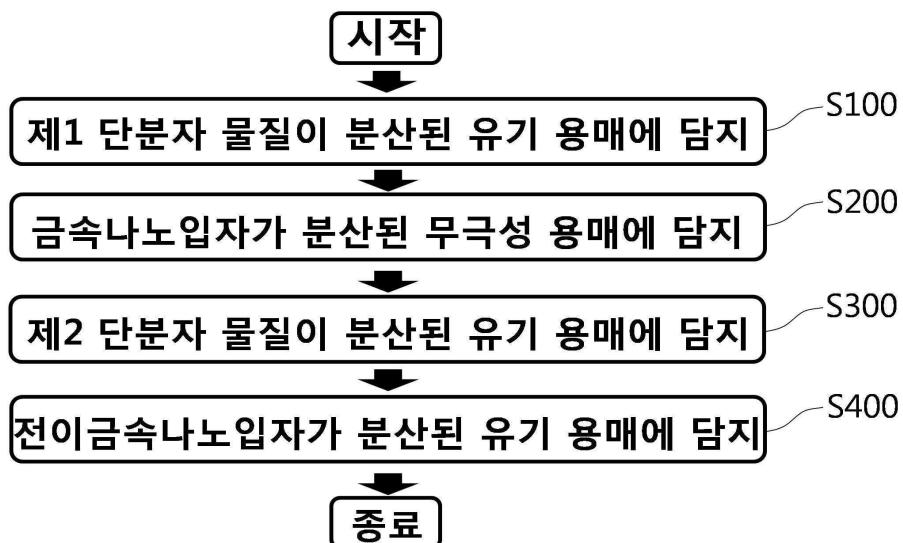
도면3



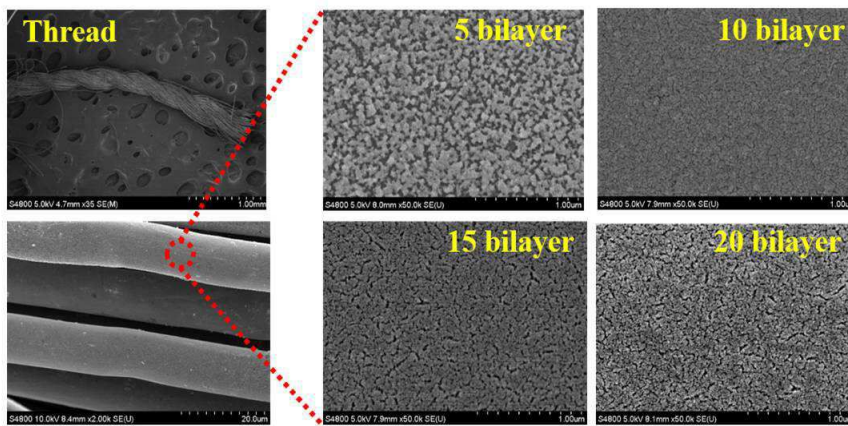
도면4



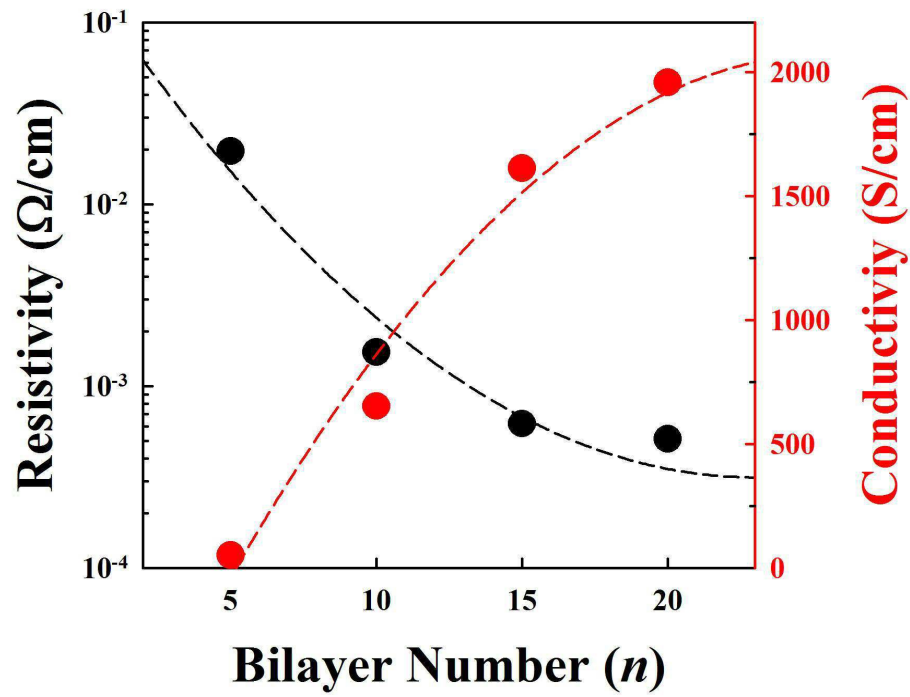
도면5



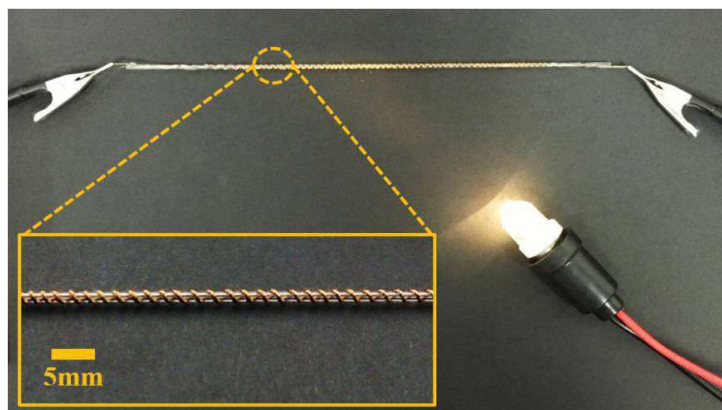
도면6



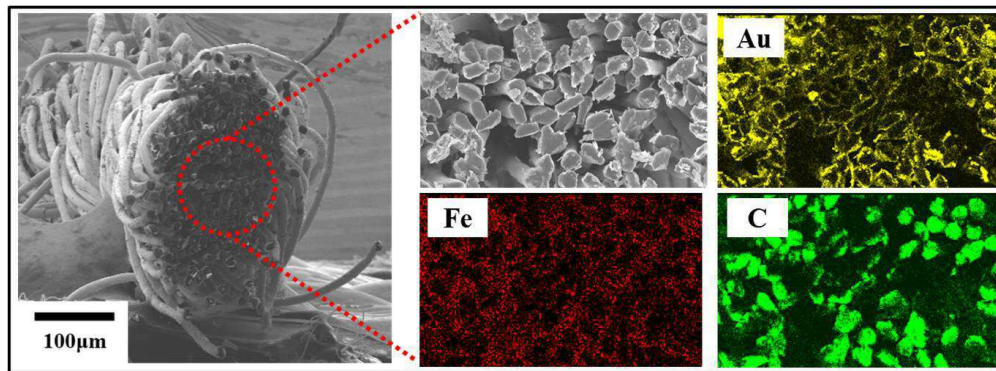
도면7



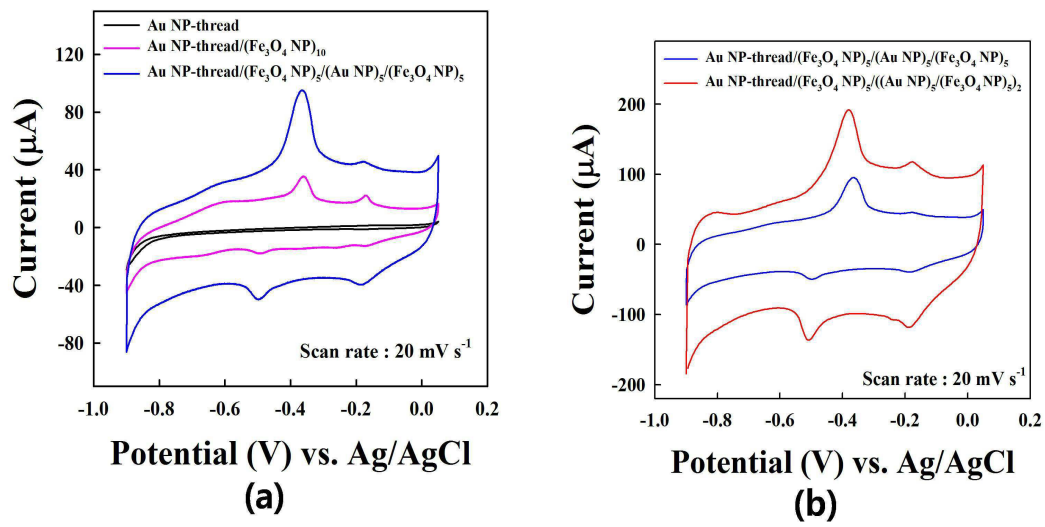
도면8



도면9



도면10



도면11

