



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145652
(43) 공개일자 2016년12월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
H01B 3/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2013.01)
C23C 28/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7031131
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월08일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년11월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/024945
- (87) 국제공개번호 WO 2015/179035
국제공개일자 2015년11월26일
- (30) 우선권주장
61/976,715 2014년04월08일 미국(US)

- (71) 출원인
윌리엄 마쉬 라이스 유니버시티
미국 텍사스주 휴스턴 메인 스트리트 6100
- (72) 발명자
투어 제임스 엠
미국 77401 텍사스주 벨레어 스프루스 스트리트 4625
양 양
미국 77005 텍사스주 휴스턴 메인 스트리트 6100
엠에스-60 라이스 유니버시티 스몰리 인스티튜트
포 나노스케일 사이언스 앤드 테크놀러지 내
루안 거명
미국 77005 텍사스주 휴스턴 메인 스트리트 6100
엠에스-60 라이스 유니버시티 스몰리 인스티튜트
포 나노스케일 사이언스 앤드 테크놀러지 내
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

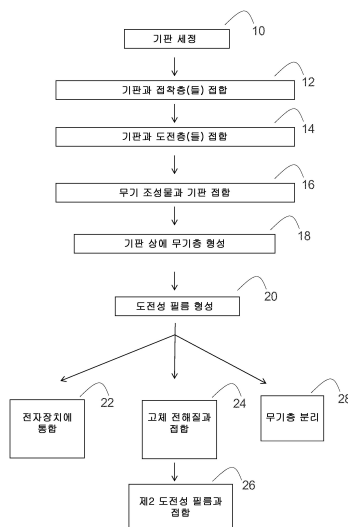
전체 청구항 수 : 총 81 항

(54) 발명의 명칭 전자 장치의 플렉서블 도전성 필름 및 무기층의 제조 및 용도

(57) 요약

본 개시의 실시양태들은, 무기 조성물을 절연 기판과 접합시키는 단계 및 절연 기판 상의 무기 조성물로부터 다공성 무기층을 형성하는 단계에 의해 도전성 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 무기층은 불화니켈과 같은 나노다공성 금속층을 포함할 수 있다. 본 개시의 방법은 또한 전자 장치로 도전성 필름을 포함시키는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시의 방법은 도전성 필름을 전자 장치에 포함시키기 전에 고체 전해질과 접합시키는 단계를 또한 포함할 수 있다. 본 개시의 방법은 도전성 필름으로부터 무기층을 분리하여 자립형 무기층을 형성하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 본 개시의 추가의 실시양태들은 도전성 필름 및 자립형 무기층에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01B 1/02 (2013.01)

H01B 3/422 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전자 장치의 부품으로서 사용되는 도전성 필름의 제조 방법으로서,
무기 조성물을 절연 기판과 접합시키는 단계; 및
절연 기판 상의 무기 조성물로부터 다공성 무기층을 형성하는 단계
를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 절연 기판은 절연 중합체를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 절연 중합체는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 절연 기판은 하나 이상의 접착층과 접합되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 하나 이상의 접착층은 크롬, 티탄, 니켈, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인
제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 절연 기판과 하나 이상의 접착층을 접합시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 절연 기판은 하나 이상의 도전층과 접합되는 것인 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 하나 이상의 도전층은 금, 알루미늄, 구리, 백금, 은, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 기판을 하나 이상의 도전층과 접합시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키기 전에 절연 기판을 하나 이상의 도전층과 접합시키는 것
인 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키기 전에 절연 기판을 세정하는 단계를 추가로 포함하는 제
조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 절연 기판은 하나 이상의 접착층 및 하나 이상의 도전층과 접합되고, 하나 이상의 접착층은 하

나 이상의 도전층 아래에 있는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 집합은 스퍼터링, 분무, 전착, 인쇄, 전자 빔 증발, 열증발, 원자층 증착, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법으로 실시되는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 집합은 전기화학적 증착에 의해 이루어지는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 무기 조성물은 금속, 전이 금속, 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 금속 칼코겐화물, 금속 할로겐화물, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 무기층의 형성은 무기 조성물의 양극 처리(anodic treatment)를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 무기층의 형성은 무기 조성물의 음극 처리(cathodic treatment)를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 무기층은 이하의 화학식을 포함하는 것인 방법:



상기 화학식에서,

M은 금속, 전이 금속, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고;

X는 할로겐화물, 산화물, 칼코겐화물, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되며;

n은 1~6 범위의 정수이다.

청구항 19

제18항에 있어서, M은 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 알루미늄, 크롬, 구리, 망간, 마그네슘, 몰리브덴, 로듐, 규소, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 지르코늄, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속이고; X는 불소, 염소, 브롬, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 할로겐화물이며; n은 1~6 범위의 정수인 것인 제조 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 무기층은 불화니켈(NiF₂)을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 무기층은 약 1 nm 내지 약 50 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 무기층의 두께는 약 1 nm 내지 약 1 μm 범위인 제조 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 무기층의 두께는 약 500 nm 내지 약 1 μm 범위인 제조 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 무기층의 커패시턴스는 약 0.1 mF/cm^2 내지 약 $1,000 \text{ mF/cm}^2$ 범위인 제조 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 무기층의 에너지 밀도는 약 0.1 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위인 제조 방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 무기층의 전력 밀도는 약 1 kW/kg 내지 약 50 kW/kg 범위인 제조 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 형성된 도전성 필름의 두께가 약 $1 \mu\text{m}$ 내지 약 1 m 범위인 제조 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 형성된 도전성 필름의 두께가 약 $100 \mu\text{m}$ 내지 약 $200 \mu\text{m}$ 범위인 제조 방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 전자 장치에 도전성 필름을 포함시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 전자 장치는 에너지 저장 장치, 전극, 전극 시스템, 배터리, 리튬 이온 배터리, 슈퍼커패시터, 전기화학 커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터, 슈도커패시터, 전기 이중층 커패시터, 연료 전지, 마이크로 회로, 반도체, 트랜지스터, 휴대용 전자 장치, 플렉서블 전자 장치, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 전자 장치의 에너지 밀도는 약 10 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위인 제조 방법.

청구항 32

제29항에 있어서, 전자 장치의 커패시턴스는 약 1 mF/cm^2 내지 약 $1,000 \text{ mF/cm}^2$ 범위인 제조 방법.

청구항 33

제29항에 있어서, 전자 장치의 전력 밀도는 약 1 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위인 제조 방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 도전성 필름과 고체 전해질을 접합시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 고체 전해질은 무기층 위에 배치되는 것인 제조 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 고체 전해질과 제2 도전성 필름을 접합시키는 단계를 추가로 포함하고, 제2 도전성 필름은 고체 전해질 위에 배치되고, 제2 도전성 필름의 무기층은 고체 전해질과 직접 접합되는 것인 제조 방법.

청구항 37

제34항에 있어서, 전자 장치에 도전성 필름을 포함시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 38

제1항에 있어서, 도전성 필름으로부터 무기층을 분리하는 단계를 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 분리된 무기층은 자립형인 제조 방법.

청구항 40

전자 장치의 부품으로서 사용되는 도전성 필름으로서,

절연 기판; 및

절연 기판과 접합되는 다공성 무기층

을 포함하는 도전성 필름.

청구항 41

제40항에 있어서, 절연 기판은 절연 중합체를 포함하는 것인 도전성 필름.

청구항 42

제41항에 있어서, 절연 중합체는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 것인 도전성 필름.

청구항 43

제40항에 있어서, 절연 기판은 하나 이상의 접착층과 접합되는 것인 도전성 필름.

청구항 44

제43항에 있어서, 하나 이상의 접착층은 크롬, 티탄, 니켈, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 도전성 필름.

청구항 45

제40항에 있어서, 절연 기판이 하나 이상의 도전층과 접합된 것인 도전성 필름.

청구항 46

제45항에 있어서, 하나 이상의 도전층은 금, 알루미늄, 구리, 백금, 은, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 도전성 필름.

청구항 47

제40항에 있어서, 절연 기판은 하나 이상의 접착층 및 하나 이상의 도전층과 접합되고, 하나 이상의 접착층은 하나 이상의 도전층 아래에 있는 것인 도전성 필름.

청구항 48

제40항에 있어서, 무기층은 이하의 화학식을 포함하는 것인 도전성 필름:



상기 화학식에서,

M은 금속, 전이 금속, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고;

X는 할로겐화물, 산화물, 칼코겐화물, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되며;

n은 1~6 범위의 정수이다.

청구항 49

제48항에 있어서, M은 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 알루미늄, 크롬, 구리, 망간, 마그네슘, 몰리브덴, 로듐, 규소, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 지르코늄, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속이고; X는 불소, 염소, 브롬, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 할로겐화물이며; n은 1~6

범위의 정수인 것인 도전성 필름.

청구항 50

제40항에 있어서, 무기층은 불화니켈(NiF₂)을 포함하는 것인 도전성 필름.

청구항 51

제40항에 있어서, 무기층은 약 1 nm 내지 약 50 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것인 도전성 필름.

청구항 52

제40항에 있어서, 무기층의 두께는 약 1 nm 내지 약 1 m 범위인 도전성 필름.

청구항 53

제40항에 있어서, 무기층의 두께는 약 500 nm 내지 약 1 μm 범위인 도전성 필름.

청구항 54

제40항에 있어서, 무기층의 커패시턴스는 약 0.1 mF/cm² 내지 약 1,000 mF/cm² 범위인 도전성 필름.

청구항 55

제40항에 있어서, 무기층의 에너지 밀도는 약 0.1 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위인 도전성 필름.

청구항 56

제40항에 있어서, 무기층의 전력 밀도는 약 1 kW/kg 내지 약 50 kW/kg 범위인 도전성 필름.

청구항 57

제40항에 있어서, 두께가 약 1 μm 내지 약 1 m 범위인 도전성 필름.

청구항 58

제40항에 있어서, 두께가 약 100 μm 내지 약 200 μm 범위인 도전성 필름.

청구항 59

제40항에 있어서, 전자 장치에 접합되는 것인 도전성 필름.

청구항 60

제59항에 있어서, 전자 장치는 에너지 저장 장치, 전극, 전극 시스템, 배터리, 리튬 이온 배터리, 슈퍼커패시터, 전기화학 커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터, 슈도커패시터, 전기 이중층 커패시터, 연료 전지, 마이크로 회로, 반도체, 트랜지스터, 휴대용 전자 장치, 플렉서블 전자 장치, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 도전성 필름.

청구항 61

제59항에 있어서, 전자 장치의 에너지 밀도는 약 10 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위인 도전성 필름.

청구항 62

제59항에 있어서, 전자 장치의 커패시턴스는 약 1 mF/cm² 내지 약 1,000 mF/cm² 범위인 도전성 필름.

청구항 63

제59항에 있어서, 전자 장치의 전력 밀도는 약 1 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위인 도전성 필름.

청구항 64

제40항에 있어서, 고체 전해질과 접합되는 것인 도전성 필름.

청구항 65

제64항에 있어서, 고체 전해질은 무기층 위에 배치되는 것인 도전성 필름.

청구항 66

제65항에 있어서, 고체 전해질이 제2 도전성 필름과 접합되고, 제2 도전성 필름은 고체 전해질 위에 배치되고, 제2 도전성 필름의 무기층은 고체 전해질과 직접 접합되는 것인 도전성 필름.

청구항 67

이하의 화학식을 포함하고 전자 장치의 부품으로서 사용되는 무기층:



상기 화학식에서,

M은 금속, 전이 금속, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고;

X는 할로젠화물, 산화물, 칼코겐화물, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되며;

n은 1~6 범위의 정수이다.

청구항 68

제67항에 있어서, M은 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 알루미늄, 크롬, 구리, 망간, 마그네슘, 몰리브덴, 로듐, 규소, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 지르코늄, 이의 합금, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속이고; X는 불소, 염소, 브롬, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 할로젠화물이며; n은 1~6 범위의 정수인 것인 무기층.

청구항 69

제67항에 있어서, 불화니켈(NiF₂)을 포함하는 것인 무기층.

청구항 70

제67항에 있어서, 약 1 nm 내지 약 50 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것인 무기층.

청구항 71

제67항에 있어서, 약 1 nm 내지 약 1 μm 범위의 두께를 갖는 것인 무기층.

청구항 72

제67항에 있어서, 약 500 nm 내지 약 1 μm 범위의 두께를 갖는 것인 무기층.

청구항 73

제67항에 있어서, 약 0.1 mF/cm² 내지 약 1,000 mF/cm² 범위의 커패시턴스를 갖는 것인 무기층.

청구항 74

제67항에 있어서, 약 0.1 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 갖는 것인 무기층.

청구항 75

제67항에 있어서, 약 1 kW/kg 내지 약 50 kW/kg 범위의 전력 밀도를 갖는 것인 무기층.

청구항 76

제67항에 있어서, 전자 장치에 접합되는 것인 무기층.

청구항 77

제76항에 있어서, 전자 장치는 에너지 저장 장치, 전극, 전극 시스템, 배터리, 리튬 이온 배터리, 슈퍼커패시터, 전기화학 커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터, 슈도커패시터, 전기 이중층 커패시터, 연료 전지, 마이크로 회로, 반도체, 트랜지스터, 휴대용 전자 장치, 플렉서블 전자 장치, 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 무기층.

청구항 78

제76항에 있어서, 전자 장치의 에너지 밀도는 약 10 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위인 무기층.

청구항 79

제76항에 있어서, 전자 장치의 커패시턴스는 약 1 mF/cm^2 내지 약 $1,000 \text{ mF/cm}^2$ 범위인 무기층.

청구항 80

제76항에 있어서, 전자 장치의 전력 밀도는 약 1 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위인 무기층.

청구항 81

제67항에 있어서, 고체 전해질과 접합되는 것인 무기층.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원 상호참조
- [0002] 본 출원은 2014년 4월 8일자 출원된 미국 가특허출원 61/976,715호를 우선권 주장한다. 상기 출원의 전체 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0003] 연방 정부 지원 연구에 관한 성명
- [0004] 본 발명은 미국 국방부에 의해 부여된 보조금 N00014-09-1-1066호; 미국 국방부에 의해 부여된 보조금 FA9550-12-1-0035호; 및 미국 국방부에 의해 부여된 보조금 FA9550-09-1-0581호 하에 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 대해 일정 권리를 가진다.

배경 기술

- [0005] 현재의 전자 장치 부품의 제조 방법은 비용 효과성, 확장성(scalability), 및 효율 면에서 한계가 있다. 또한, 현재의 전자 장치 부품은 전기적 특성에 제한이 있다. 본 개시의 여러 양태는 상기한 한계를 다룬다.

발명의 내용

- [0006] 개요
- [0007] 일부 실시양태에서, 본 개시는 무기 조성물을 절연 기판과 접합시키는 것에 의한 도전성 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서는, 상기 접합의 결과 절연 기판 상의 무기 조성물로부터 무기층이 형성된다. 일부 실시양태에서, 절연 기판은 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)와 같은 절연 중합체이다. 일부 실시양태에서, 절연 기판은 또한 하나 이상의 접착층(예컨대, 크롬 박막)과 접합된다. 일부 실시양태에서, 절연 기판은 또한 하나 이상의 도전층(예컨대, 금 박막)과 접합된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 접착층은 하나 이상의 도전층 아래에 있다.
- [0008] 일부 실시양태에서, 무기 조성물은 니켈과 같은 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기 조성물은 전기화학 적 증착에 의해 절연 기판과 접합된다. 일부 실시양태에서, 절연 기판 상의 무기층의 형성은 무기 조성물의 양극 처리(anodic treatment)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 절연 기판 상의 무기층의 형성은 무기 조성물의 음극 처리(cathodic treatment)를 포함한다.
- [0009] 일부 실시양태에서, 무기층은 하기 화학식을 포함한다: MX_n ; 상기 화학식에서, M은 비제한적으로 금속, 전이 금

속, 이의 합금, 및 이의 조합을 포함하고; X는 비제한적으로 할로젠화물, 산화물, 칼코겐화물, 및 이의 조합을 포함하며; n은 1~6 범위의 정수이다. 일부 실시양태에서, 무기층은 불화니켈(NiF₂)을 포함한다.

- [0010] 일부 실시양태에서, 무기층은 다공성이다. 일부 실시양태에서, 무기층은 약 1 nm 내지 약 50 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기층의 두께는 약 500 nm 내지 약 1 μm 범위이다. 일부 실시양태에서, 무기층은 약 0.1 mF/cm² 내지 약 1,000 mF/cm² 범위의 커패시턴스, 약 0.1 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도, 및 약 1 kW/kg 내지 약 50 kW/kg 범위의 전력 밀도(power density)를 가진다.
- [0011] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 형성된 도전성 필름을 전자 장치에 포함시키는 단계를 또한 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 도전성 필름을 전자 장치에 포함시키기 전에 도전성 필름을 고체 전해질과 접합시키는 단계를 또한 포함한다.
- [0012] 일부 실시양태에서, 전자 장치는, 비제한적으로, 에너지 저장 장치, 전극, 전극 시스템, 배터리, 리튬 이온 배터리, 슈퍼커패시터, 전기화학 커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터, 슈도커패시터, 전기 이중층 커패시터, 연료 전지, 마이크로 회로, 반도체, 트랜지스터, 휴대용 전자 장치, 플렉서블 전자 장치, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 10 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도, 약 1 mF/cm² 내지 약 1,000 mF/cm² 범위의 커패시턴스, 및 약 1 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다.
- [0013] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 도전성 필름으로부터 무기층을 분리하여 자립형 무기층을 형성하는 단계를 또한 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리된 무기층은 고체 전해질과 접합된 다음 전자 장치에 포함될 수 있다.
- [0014] 일부 실시양태에서, 본 개시는 본 개시의 방법에 의해 형성되는 도전성 필름에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 도전성 필름은 절연 기판 및 절연 기판과 접합된 무기층을 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기층은 다공성이다. 일부 실시양태에서, 절연 기판은 또한 하나 이상의 접착층과 접합된다. 일부 실시양태에서, 절연 기판은 또한 하나 이상의 도전층과 접합된다. 일부 실시양태에서, 도전성 필름의 두께는 약 1 μm 내지 약 1 m 범위이다. 일부 실시양태에서, 도전성 필름의 두께는 약 100 μm 내지 약 200 μm 범위이다.
- [0015] 본 개시의 추가의 실시양태들은 본 개시의 방법에 의해 형성된 자립형 무기층에 관한 것이다. 본 개시의 추가의 실시양태들은 본 개시의 도전성 필름 및 무기층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 도전성 필름 및 무기층에 관한 도식 및 도시를 제공한다. 도 1A는 도전성 필름 및 무기층의 제조 방법 및 제품을 전자 장치에 통합시키는 방법의 도식을 제공한다. 도 1B는 도전성 필름을 도시한 것이다. 도 1C는 도전성 필름과 접합된 전자 장치 부품을 도시한 것이다.
- 도 2는 3차원 나노나공성 층(NPL) 및 전극의 개략적인 3차원 구조를 제공한다. 도 2A는 금(Au) 도전층 및 크롬(Cr) 접착층으로 피복된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 기판(Au (약 40 nm)/Cr (약 10 nm)/PET 기판(~ 35 μm)) 상의 가요성 NPL의 개략도이다. 우측 패널 이미지는 좌측 패널 이미지의 절반을 나타낸다. 맨위 고체 전해질층은 다른 나노다공성 층이고, 이어서 Au/Cr 및 최종적으로 PET가 샌드위치 구조를 완성한다. 더 구체적으로는, 나노다공층의 두 절반, Au/Cr, 및 PET을 분리하는 고체 전해질이 존재한다. 좌측 패널에 나타난 전체 샌드위치는 두께가 약 170 μm이다. 도 2B는 굽힌 상태의 플렉서블 전극의 사진이다. 도 2C는 기판을 제거한 후의 자립형 NPL의 이미지이다. 도 2D-F는 각각 횡단면(도 2D), 상면(도 2E) 및 저면(도 2E)을 포함하는 상이한 관찰 방향에서 찍은 자립형 NPL의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 도 2G는 NPL의 고해상 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지이다.
- 도 3은 저배율 횡단면 SEM 이미지(도 3A), 고배율 횡단면 SEM 이미지(도 3B), 및 TEM 이미지(도 3C-D)를 포함하는 NPL의 현미경 관찰을 제공한다.
- 도 4는 이중 NPL의 등온선의 흡착 분기로부터 유도된 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 공극 크기 분포를 제공한다.
- 도 5는 전기화학 커패시터(EC) 성능 시험 전(질은 선) 및 후(흐린 선) NPL에 대한 X선 광전자 분광법(XPS) 분석을 제공한다. XPS 전체 스펙트럼(도 5A), F 1s 스펙트럼(도 5B), O 1s 스펙트럼(도 5C), 및 Ni 2p 스펙트럼(도 5D)이 도시되어 있다.
- 도 6은 활성화 프로세스 전 상이한 전위창에서 작동된 플렉서블 장치의 순환 전압전류도(CV)를 나타낸다(흑색

곡선은 $-0.8 \sim 0.8$ V이고, 적색 곡선은 $-1 \sim 1$ V이며, 녹색 곡선은 $-1.2 \sim 1.2$ V이고, 청색 곡선은 $-1.4 \sim 1.4$ V임). 도 6A-D는 각각 50 mV s^{-1} , 1 V s^{-1} , 10 V s^{-1} , 및 100 V s^{-1} 의 스캔 속도를 나타낸다.

도 7은 2:3의 중량비로 폴리비닐알콜(PVA, 약 100 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용함으로써 장치에 대한 전기화학 커패시터(EC) 시험과 관련된 데이터를 나타낸다. 도 7A-B는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 7C-D는 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 순환 전압전류도(CV)를 나타낸다. 도 7E-F는 각각 0.2 mA cm^{-2} 및 1 mA cm^{-2} 에서 운전된 정전류 방전/충전(GDC) 곡선을 나타낸다. 도 7G는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz의 주파수 범위 내에서 측정된 전기화학 임피던스 분광분석(EIS)을 나타낸다.

도 8은 약 1:1의 중량비로 PVA(약 100 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 장치에 대한 EC 시험을 나타낸다. 도 8A-B는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 8C-D는 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 8E-F는 각각 0.2 mA cm^{-2} 및 1 mA cm^{-2} 에서 운전된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 8G는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz의 주파수 범위 내에서 측정된 EIS를 나타낸다.

도 9는 약 2:3의 중량비로 PVA(약 50 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 장치에 대한 EC 시험을 나타낸다. 도 9A-B는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 9C-D는 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 9E-F는 각각 0.2 mA cm^{-2} 및 1 mA cm^{-2} 에서 운전된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 9G는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz의 주파수 범위 내에서 측정된 EIS를 나타낸다.

도 10은 약 4:3의 중량비로 PVA(약 50 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 장치에 대한 EC 시험을 나타낸다. 도 10A-B는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 10C-D는 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 10E-F는 각각 0.2 mA cm^{-2} 및 1 mA cm^{-2} 에서 운전된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 10G는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz의 주파수 범위 내에서 측정된 EIS를 나타낸다.

도 11은 약 5:3의 중량비로 PVA(약 50 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 장치에 대한 EC 시험을 나타낸다. 도 11A-B는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 11C-D는 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 50 mV s^{-1} 내지 100 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 나타낸다. 도 11E-F는 각각 0.2 mA cm^{-2} 및 1 mA cm^{-2} 에서 운전된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 11G는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz의 주파수 범위 내에서 측정된 EIS를 나타낸다.

도 12는 상이한 전위창 내에서 2전극 대칭 장치에서의 NPL의 전기화학 커패시터(EC) 성능을 나타낸다: NPW ($-0.8 \sim 0.8$ V) (도 12A-C) 및 WPW ($-1.4 \sim 1.4$ V) (도 12D-F). 도 12A는 $10 \sim 100 \text{ V s}^{-1}$ 의 상이한 스캔 속도에서 NPL의 CV를 제공한다. 도 12B는 로그(양극 피크 전류) 대 로그(스캔 속도) 플롯을 제공한다. 도 12C는 0.1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 NPL의 정전류 방전/충전(GDC) 곡선을 제공한다. 도 12D는 10(흑색선) 및 20(적색선) mV s^{-1} 에서 NPL의 CV를 제공한다. 도 12E는 로그(양극 피크 전류) 대 로그(스캔 속도) 플롯을 제공한다. 도 12F는 1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 NPL의 GDC 곡선을 제공한다.

도 13은 약 1:1의 중량비로 PVA(약 50 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창 내에서 장치에 대한 EC 시험을 제공한다. 도 13A는 50 mV s^{-1} 내지 5 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 제공한다. 도 13B는 0.2 mA cm^{-2} , 0.5 및 1 mA cm^{-2} 에서 기록된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 13C는 C_A/C_V 대 CV에서 측정된 스캔 속도를 나타낸다.

도 14는 400 사이클 이상 동안 1 V s^{-1} 에서의 CV에 의한 활성화 프로세스를 제공한다. 도 14A-D는 각각 1회 내지 100회, 101회 내지 200회, 201회 내지 300회 및 301회 내지 400회 사이클로부터 기록된 CV를 제공한다. (도 14A)에서 삽도는 처음 3회의 CV 사이클이다.

도 15는 약 1:1의 중량비로 PVA(약 50 k의 분자량) 중 KOH로 구성되는 고체 전해질을 이용하는 것에 의한 -1.4 ~1.4 V의 전위창 내에서 장치에 대한 EC 시험을 제공한다. 도 15A-B는 50 mV s^{-1} 내지 10 V s^{-1} 의 상이한 스캔 속도에서 기록된 CV를 제공한다. 도 15C는 2 mA cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} , 및 10 mA cm^{-2} 에서 기록된 GDC 곡선을 나타낸다. 도 15D는 C_A/C_V 대 CV에서 측정된 스캔 속도를 나타낸다.

도 16은 NPL의 EC 성능을 나타낸다. 도 16A는 10^{-2} 내지 10^{-4} Hz 의 주파수 범위내 개방 회로 전위에서 시험된 장치의 나이퀴스트(Nyquist) 선도를 제공한다. 삽도는 고주파수 범위에서의 확대된 선도를 나타낸다. 도 16B는 보드(Bode) 선도를 제공한다. 도 16C는 복합 커패시턴스의 실수(C') 및 허수(C'') 부분을 제공한다. 도 16D는 라곤(Ragone) 선도를 제공한다. 도 16E-F는, 각각 NPW 및 WPW에서 시험된, 하나의 장치 및 직렬 및 병렬 연결된 두 장치의 GDC 곡선을 제공한다. 도 16G는 NPW(흑색) 및 WPW(적색) 둘다에서의 10,000회 사이클 GDC 시험을 제공한다.

도 17은 10,000 GDC 사이클 후 NPL의 현미경 관찰을 제공한다. 도 17A-B는 상이한 배율을 사용한 SEM 단면 이미지를 나타낸다. 도 17C-D는 TEM 이미지를 나타낸다.

도 18은 10,000 GDC 사이클 후 NPL의 나이퀴스트 선도를 나타낸다. 삽도는 확대된 고주파수 영역을 나타낸다.

도 19는 NPL 베이스 EC 장치에 대한 가요성 시험을 나타낸다. 도 19A는 구부러진 상태에서의 플렉서블 EC 장치의 사진을 나타낸다. 도 19B는 굽힘각을 규정하는 대략도이다. 도 19C는 굽힘각에 대한 커패시턴스 보유의 의존성을 나타낸다. 도 19D는 180° 굽힘각까지 굽힘 사이클에 대한 커패시턴스 보유의 의존성을 나타낸다. 삽도는 500 및 1000 사이클 동안 굽힘 전 및 후 기록된 GDC 곡선을 나타낸다.

도 20은 굽힘각에 대한 EC 성능의 의존성에 관한 데이터를 나타낸다.

도 21은 PET 기판 상에 상이한 전착된 금속으로부터 성장된 NPL의 현미경 관찰을 나타낸다. 도 21A-B는 Fe/PET 상에 성장된 나노다공성 층의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 21C-D는 Co/PET 상에 성장된 나노다공성 층의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 상세한 설명

[0018] 상기 일반적 설명 및 이하의 상세한 설명 모두는 예시 및 설명을 위한 것으로 청구되는 발명 대상을 제한하지 않는 것으로 이해하여야 한다. 본 출원에서, 특별히 달리 언급하지 않는 한 단수의 사용은 복수를 포함하고, 부정 관사는 "하나 이상"을 의미하며, "또는"의 사용은 "및/또는"을 의미한다. 또한, "포함하는" 뿐만 아니라 "포함한다" 및 "포함된"과 같은 다른 형태의 용어의 사용은 비제한적인 것이다. 또한, "요소" 또는 "성분"과 같은 용어는 특별히 달리 언급하지 않는 한 하나의 단위를 포함하는 요소 또는 성분 및 하나를 초과하는 단위를 포함하는 요소 또는 성분 둘다를 포함한다.

[0019] 본원에서 사용된 섹션 제목은 체계화를 목적으로 한 것이며 개시되는 발명 대상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 특허, 특허 출원, 논문, 저서 및 조약을 포함하나 이에 한정되지 않는 본 출원에 인용된 모든 문헌 또는 문헌 일부는 명백히 임의의 목적으로 그 전문이 참고로 본원에 인용된다. 하나 이상의 인용된 문헌 및 유사 자료가 본 출원의 용어의 정의와 모순되지 용어를 정의하는 경우, 본 출원이 우선한다.

[0020] 롤업 터치 스크린 디스플레이, 인공 전자 스킨, e-페이퍼 및 개인용 및 군사용 둘다를 위한 착용가능 시스템과 같은 소프트 휴대용 전자 장치(PED)에서의 진보는, 플렉서블 에너지 장치의 발달을 요한다. 플렉서블 슈퍼커패시터 또는 전기화학적 커패시터(EC)는 카본 재료 상의 전기 이중층 커패시터(EDLC)에서와 같이 비패러데이 정전기 흡착에 기초할 수 있다. 이러한 에너지 장치의 거동은 또한 전이 금속 산화물로부터 제조된 슈도커패시터에서와 같이 패러데이 산화환원 반응에 기초할 수 있다. 이들 플렉서블 EC 장치는 그 빠른 동적 반응, 장기 주기성 및 종래의 커패시터(고전력용) 및 배터리(고에너지용)에 대한 통합적인 이점으로 인하여 휴대용 에너지 저장 장치에서의 역할이 증대되었다.

- [0021] 실용적 관점에서, PED에서의 사용을 위해서는, PED는 크기가 작기 때문에 한정된 면적 및 체적 내에서 높은 커패시턴스를 달성하는 것이 바람직하다. 따라서, 종래 사용된 중량 측정에 의한 커패시턴스보다는, 면적 커패시턴스(C_A) 및 체적 커패시턴스(C_V)가, 성능을 더 잘 나타낸다. 폴리아닐린 및 카본 나노튜브(CNT), 환원 그래핀 산화물(rGO) 및 카본 섬유를 포함하는 다양한 탄소계 재료와 같은 도전성 중합체는, 가요성이 높음에도 불구하고, 그 낮은 밀도(2 g cm^{-3} 미만)로 인하여 낮은 C_A 및 C_V 를 전달한다.
- [0022] 일반식 MX (X= O, N 또는 F)를 갖는, 높은 C_A 및 C_V 를 갖는 무기 금속 화합물의 불량한 기계적 가요성은, 매트릭스와 같은 탄소계 재료 또는 도전성 중합체를 사용하는 하이브리드 복합체를 형성함으로써, 또는 재료를 나노구조로 제조함으로써 개선되었다. 예컨대, 3차원(3-D) 나노다공성 구조는 그 양호한 가요성 및 높은 표면적으로 인하여 유망하다. 나노공극은 이온 운반을 용이하게 하고 더 활성인 반응 부위를 형성함으로써 EC의 성능 개선을 이끈다. 그러나, 상기한 3-D 구조의 현행 제조 방법은 비용 효과, 확장성, 및 효율 면에서 한계가 있다. 또한, 상기한 3-D 구조는 제한된 전기 특성을 가질 수 있다. 본 개시의 여러 양태들은 상기 언급한 한계를 다루고 있다.
- [0023] 일부 실시양태에서, 본 개시는 무기층을 포함하는 도전성 필름의 제조 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 본 개시는 본 개시의 방법에 의해 제조된 도전성 필름 및 무기층에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 도전성 필름 또는 무기층은 단독으로 전자 장치의 부품으로서 이용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시는 본 개시의 도전성 필름 또는 무기층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.
- [0024] 본 개시의 도전성 필름 및 무기층의 제조에 다양한 방법이 이용될 수 있다. 도 1A에 도시된 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 이하의 단계 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 절연 기판을 세정하는 단계(단계 10); 절연 기판과 하나 이상의 접착층을 접합시키는 단계(단계 12); 절연 기판과 하나 이상의 도전층을 접합시키는 단계(단계 14); 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키는 단계(단계 16); 및 절연 기판 상의 무기 조성물로부터 무기층을 형성함으로써(단계 18), 도전성 필름을 형성하는 단계(단계 20).
- [0025] 형성된 도전성 필름은 다양한 구조를 가질 수 있다. 예컨대, 도 1B에 도시된 일부 실시양태에서, 형성된 도전성 필름(50)은 절연 기판(58), 절연 기판의 표면에 배치된 접착층(56), 접착층의 표면에 배치된 도전층(54), 및 도전층의 표면에 배치된 무기층(52)을 가질 수 있다.
- [0026] 또한, 본 개시의 형성된 도전성 필름은 다양한 방식으로 이용되고 가공될 수 있다. 예컨대, 도 1A에 추가로 예시된 일부 실시양태에서, 본 개시의 형성된 도전성 필름은 전자 장치에 포함될 수 있다(단계 22). 일부 실시양태에서, 형성된 도전성 필름은 고체 전해질과 접합된(단계 24) 다음 제2 도전성 필름과 접합되어(단계 26) 도 1C에 도시된 전자 장치 부품(60)과 같은 전자 장치 부품을 형성할 수 있으며, 제1 도전성 필름(62) 및 제2 도전성 필름(66)이 고체 전해질(64) 사이에 배치된다. 일부 실시양태에서, 형성된 전자 장치 부품은 이후 전자 장치에 통합될 수 있다.
- [0027] 일부 실시양태에서, 도전성 필름의 무기층(예컨대, 도 1B에 도시된 바와 같은 도전성 필름(50)의 무기층(52))은 도전성 필름으로부터 분리되어 자립형 무기층을 형성할 수 있다(도 1A에서 단계 28). 일부 실시양태에서, 자립형 무기층은 고체 전해질과 접합된 다음 전자 장치로 통합될 수 있다.
- [0028] 본원에서 더 상세히 개시되는 바와 같이, 본 개시는 다수의 실시양태들을 가질 수 있다. 예컨대, 다양한 방법을 이용하여 다양한 유형의 절연 기판과 다양한 유형의 무기 조성물을 접합시켜 다양한 유형의 무기층을 절연 기판 상에 형성할 수 있다. 본 개시의 방법에 의하여 다양한 유형의 도전성 필름을 또한 제조할 수 있다. 또한, 본 개시의 형성된 도전성 필름 및 무기층은 다양한 유형의 전자 장치에 통합될 수 있다.
- [0029] 절연 기판
- [0030] 본 개시는 다양한 유형의 절연 기판을 이용할 수 있다. 또한, 본 개시의 절연 기판은 다양한 조성을 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기판은, 비제한적으로, 절연 중합체, 플라스틱, 유리, 실리콘계 기판(예컨대, Si/SiO₂ 웨이퍼), 금속, 전이 금속, 카본 나노튜브, 그래핀, 카본, 및 이의 조합을 포함한다.
- [0031] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기판은 절연 중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 절연 중합체는, 비제한적으로, 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리알킬 실록산, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 중합체는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)를 포함한다.
- [0032] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기판은 그래핀을 포함한다. 일부 실시양태에서, 그래핀은, 비제한적으로,

그래핀 산화물, 환원 그래핀 산화물, 화학적으로 전환된 그래핀, 작용화된 그래핀, 및 이의 조합을 포함한다.

- [0033] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 하나 이상의 접착층과 접합될 수 있다(예컨대, 도 1B에서 접착층(56)). 일부 실시양태에서, 하나 이상의 접착층은, 비제한적으로, 크롬, 티탄, 니켈, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 접착층은 크롬 박막과 같은 크롬을 포함한다.
- [0034] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 하나 이상의 도전층과 접합될 수 있다(예컨대, 도 1B에서 도전층(54)). 일부 실시양태에서, 하나 이상의 도전층은, 비제한적으로, 금, 알루미늄, 구리, 백금, 은, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 도전층은 금 박막과 같은 금을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 도전층은 무기층과 직접 접합될 수 있다(예컨대, 도 1B에서 도전층(54) 및 무기층(52)). 일부 실시양태에서, 하나 이상의 도전층은 절연 기관 상의 접착층과 무기층 사이에 배치될 수 있다(예컨대, 도 1B의 절연 기관(58) 상에서는 접착층(56), 도전층(54) 및 무기층(52)). 일부 실시양태에서, 무기층은 하나 이상의 도전층의 표면에 배치될 수 있다.
- [0035] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 하나 이상의 도전층 및 하나 이상의 접착층과 접합될 수 있다. 일부 실시양태에서, (예컨대, 도 1B에 도시된 바와 같이) 하나 이상의 접착층은 하나 이상의 도전층 아래에 있다.
- [0036] 본 개시의 절연 기관은 다양한 형상 및 크기를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 원형, 코일형, 롤형, 타원형, 정사각형, 육각형, 직사각형, 등각형 또는 불규칙 형상을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 약 1 mm^2 내지 약 10 m^2 범위의 표면적을 가질 수 있다. 추가의 형상 및 크기도 고려될 수 있다.
- [0037] 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 플렉서블 절연 기관을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 경질 절연 기관을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 절연 기관은 블록 형태로 존재하는 경질 절연 기관이다. 추가의 형태의 절연 기관도 고려될 수 있다.
- [0038] 절연 기관과 무기 조성물의 접합
- [0039] 다양한 방법을 이용하여 절연 기관과 무기 조성물을 접합시킬 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 상기 접합은 비제한적으로 스퍼터링, 분무, 전착, 인쇄, 전자 빔 증발, 열증발, 원자층 증착, 및 이의 조합을 포함하는 방법에 의해 실시된다. 일부 실시양태에서, 절연 기관과 무기 조성물의 접합은 전기화학적 증착에 의해 실시된다. 추가의 접합 방법도 고려될 수 있다.
- [0040] 본 개시의 절연 기관은 무기 조성물과의 접합 전에 다양한 방식으로 전처리될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 무기 조성물과 절연 기관을 접합시키기 전에 절연 기관을 세정하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 세정은 절연 기관을 세정제에 노출시킴으로써 실시된다. 일부 실시양태에서, 세정제는 비제한적으로 알콜(예컨대, 2-프로판올), 물(예컨대, 탈이온수), 또는 가스 스트림(예컨대, 아르곤/산소 가스)을 포함할 수 있다. 추가의 절연 기관 세정 방법도 고려될 수 있다.
- [0041] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 무기 조성물과 절연 기관을 접합시키기 전에 절연 기관과 하나 이상의 접착층 또는 도전층과 접합시키는 단계를 또한 포함할 수 있다. 추가의 절연 기관 전처리 방법도 고려될 수 있다.
- [0042] 무기 조성물
- [0043] 다양한 유형의 무기 조성물이 본 개시의 절연 기관에 적용될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기 조성물은 비제한적으로 금속, 전이 금속, 금속 산화물, 전이 금속 산화물, 금속 칼코겐화물, 금속 할로겐화물, 이의 합금, 및 이의 조합을 포함한다.
- [0044] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기 조성물은 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 금속은 비제한적으로 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 알루미늄, 크롬, 구리, 망간, 마그네슘, 몰리브덴, 로듐, 규소, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 지르코늄, 이의 합금, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기 조성물은 NiSO_4 와 같은 니켈을 포함한다. 추가의 무기 조성물도 고려될 수 있다.
- [0045] 본 개시의 무기 조성물은 다양한 상태에서 절연 기관과 접합될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기 조성물은 액체 상태, 기체 상태, 고체 상태, 또는 이러한 상태들의 조합으로 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기 조성물은 절연 기관과 접합될 때 액체 상태로 존재할 수 있다.
- [0046] 무기 조성물로부터 무기층의 형성

- [0047] 무기층은 다양한 방식으로 무기 조성물로부터 형성될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기층의 형성은 절연 기판 상에서 무기 조성물의 고화에 의해 이루어진다. 일부 실시양태에서, 무기층은 무기 조성물과 절연 기판의 접합시 자발적으로 형성된다. 일부 실시양태에서, 무기층의 형성은 다양한 화학 반응을 포함한다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기층의 형성은 산화 반응, 환원 반응, 및 이러한 반응의 조합을 포함한다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 무기 조성물로부터 무기층의 형성은 추가의 단계를 포함할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기층의 형성은 무기 조성물의 양극 처리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 무기층의 형성은 무기 조성물의 음극 처리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 양극 처리 또는 음극 처리는 무기 조성물에 전류의 인가를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 인가되는 전류를 변화시켜 무기층의 두께 또는 공극 크기를 조절할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 인가되는 전류 밀도를 약 1 mA cm^{-2} 부터 약 100 mA cm^{-2} 까지 변화시켜 무기층의 두께 및 공극 크기를 제어할 수 있다.
- [0049] 무기층
- [0050] 본 개시의 방법을 이용하여 절연 기판 상에 다양한 유형의 무기층을 형성할 수 있다. 본 개시의 추가의 실시양태들은 형성된 무기층에 관한 것이다(예컨대, 도 1B에서 무기층(52)).
- [0051] 본 개시의 무기층은 다양한 조성을 포함할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 이하의 화학식을 포함한다:
- [0052] MX_n
- [0053] 일부 실시양태에서, M은 비제한적으로 금속, 전이 금속, 이의 합금, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, X는 비제한적으로 할로겐화물, 산화물, 칼코겐화물, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, n은 1~6 범위의 정수이다.
- [0054] 일부 실시양태에서, M은 비제한적으로 철, 니켈, 코발트, 백금, 금, 알루미늄, 크롬, 구리, 망간, 마그네슘, 몰리브덴, 로듐, 구소, 탄탈, 티탄, 텅스텐, 우라늄, 바나듐, 지르코늄, 이의 합금, 및 이의 조합을 포함하는 금속이다. 일부 실시양태에서, X는 비제한적으로 불소, 염소, 브롬, 및 이의 조합을 포함하는 할로겐화물이다. 일부 실시양태에서, n은 1~6 범위의 정수이다.
- [0055] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 불화니켈(NiF_2)을 포함한다. 추가의 무기층 조성도 고려될 수 있다.
- [0056] 본 개시의 무기층은 단일 층 또는 다수 층을 포함할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1층 내지 약 10층을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 단일 층을 포함한다.
- [0057] 본 개시의 무기층은 다양한 두께를 포함할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 nm 내지 약 1 m 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 500 nm 내지 약 $1 \mu\text{m}$ 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 800 nm 내지 약 $1 \mu\text{m}$ 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층의 두께는 약 900 nm이다.
- [0058] 본 개시의 무기층은 또한 다양한 다공도를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 비다공성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 다공성이다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 나노미터 내지 약 5 마이크로미터의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공극은 약 50 nm 이상의 직경을 갖는 거대공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공극은 약 50 나노미터 내지 약 3 마이크로미터의 직경을 갖는 거대공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공극은 약 500 나노미터 내지 약 2 마이크로미터의 직경을 갖는 거대공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공극은 약 50 nm 미만의 직경을 갖는 메소공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 공극은 약 2 nm 미만의 직경을 갖는 미세공극을 포함한다.
- [0059] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층의 공극은 약 5 nm 내지 약 100 nm 범위의 직경을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 nm 내지 약 50 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 2 nm 내지 약 20 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 2 nm 내지 약 10 nm 범위의 직경을 갖는 공극을 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 5 nm의 직경을 갖는 공극을 포함한다.
- [0060] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 무기층의 두께 또는 공극 크기를 제어하는 단계를 또한 포함할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키는 단계를 조절하여 무기층의 두께 또는 공극

크기를 제어할 수 있다. 일부 실시양태에서, 전기화학 증착 용액을 변화시켜 무기층의 두께 또는 공극 크기를 제어할 수 있다.

[0061] 일부 실시양태에서, 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키는 단계의 지속시간을 달리하여 무기층의 두께 또는 공극 크기를 제어할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 무기 조성물과 절연 기판을 접합시키는 단계(예컨대, 전기화학적 증착 단계)의 지속시간을 약 1초 내지 약 100시간으로 달리하여 무기층의 두께를 제어할 수 있다.

[0062] 본 개시의 무기층은 여러 유리한 전기적 특성을 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 mF/cm^2 내지 약 $1,000 \text{ mF/cm}^2$ 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 mF/cm^2 내지 약 10 mF/cm^2 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 mF/cm^2 내지 약 1 mF/cm^2 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 mF/cm^2 내지 약 0.5 mF/cm^2 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.29 mF/cm^2 의 커패시턴스를 가진다.

[0063] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 Wh/kg 내지 약 100 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 Wh/kg 내지 약 10 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.1 Wh/kg 내지 약 1 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 0.6 Wh/kg 의 에너지 밀도를 가진다.

[0064] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 kW/kg 내지 약 100 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 20 kW/kg 초과의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 kW/kg 내지 약 50 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 1 kW/kg 내지 약 10 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 약 8 kW/kg 의 전력 밀도를 가진다.

[0065] 본 개시의 무기층은 여러 유리한 기계적 및 구조적 특성을 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 가요성일 수 있다.

[0066] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 자립형일 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 직접 절연 기판의 표면에 배치될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 절연 기판과 접합되는 하나 이상의 접착층의 표면에 직접 배치될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 절연 기판과 접합된 하나 이상의 도전층의 표면에 직접 배치될 수 있다.

[0067] 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 3차원 구조를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 3차원 구조는 롤형 구조를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 3차원 구조는 코일형 구조를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 3차원 구조는 등각형 구조(예컨대, 패키지와 등각형으로 된 구조)를 포함할 수 있다.

[0068] 도전성 필름으로부터 무기층의 분리

[0069] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 형성된 무기층을 도전성 필름으로부터 분리하는 단계를 또한 포함한다. 일부 실시양태에서, 분리된 무기층은 자립형이다. 본 개시의 추가의 실시양태들은 자립형 무기층에 관한 것이다.

[0070] 다양한 방법을 이용하여, 형성된 무기층을 도전성 필름으로부터 분리시킬 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 기계적 방법에 의해 도전성 필름으로부터 분리된다. 일부 실시양태에서, 분리는 핀셋과 같은 기계적 도구를 이용함으로써 이루어진다.

[0071] 형성된 도전성 필름

[0072] 본 개시의 방법을 이용하여 다양한 유형의 도전성 필름을 형성할 수 있다. 본 개시의 추가의 실시양태들은 형성된 도전성 필름에 관한 것이다.

[0073] 일부 실시양태에서, 도전성 필름은 절연 기판 및 절연 기판과 접합된 무기층을 포함한다. 앞서 개시한 바와 같이, 본 개시의 도전성 필름은 다양한 절연 기판 및 무기층을 포함할 수 있다. 또한 앞서 개시한 바와 같이, 본 개시의 도전성 필름은 다양한 배열로 하나 이상의 접착층 및 하나 이상의 도전층과 접합될 수 있다.

- [0074] 본 개시의 도전성 필름은 다양한 형상 및 크기를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 원형, 타원형, 정사각형, 육각형, 직사각형, 코일형, 롤형, 등각형 또는 불규칙 형상을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 1 mm^2 내지 약 10 m^2 범위의 표면적을 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 가요성 구조를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 강성 구조를 가질 수 있다. 추가의 형상, 크기 및 구조도 고려될 수 있다.
- [0075] 본 개시의 도전성 필름은 다양한 두께를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $1\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 1 m 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 10 mm 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $100\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $200\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $70\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $100\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름은 약 $170\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다.
- [0076] 전자 장치로 도전성 필름 및 무기층의 통합
- [0077] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 본 개시의 형성된 도전성 필름 및 무기층을 전자 장치로 통합하는 단계를 또한 포함한다. 추가의 실시양태에서, 본 개시는 본 개시의 도전성 필름 및 무기층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이다.
- [0078] 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 다양한 전자 장치로 통합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 비제한적으로 에너지 저장 장치, 전극, 전극 시스템, 배터리, 리튬 이온 배터리, 슈퍼커패시터, 전기화학 커패시터, 마이크로 슈퍼커패시터, 슈도커패시터, 전기 이중층 커패시터, 연료 전지, 마이크로 회로, 반도체, 트랜지스터, 휴대용 전자 장치, 플렉서블 전자 장치, 및 이의 조합을 포함한다.
- [0079] 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 리튬 이온 배터리와 같은 배터리에 통합된다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 태양 연료 전지와 같은 연료 전지에 통합된다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 2전극 대칭 전지 또는 장치, 3전극 시스템, 2전극 대칭 슈퍼커패시터 장치, 및 이의 조합과 같은 전극 시스템에 통합된다.
- [0080] 본 개시의 도전성 필름 및 무기층을 포함하는 전자 장치는 여러 유리한 특성을 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 10 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 100 Wh/kg 내지 약 500 Wh/kg 범위의 에너지 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 384 Wh/kg 의 에너지 밀도를 가진다.
- [0081] 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 1 mF/cm^2 내지 약 $1,000\text{ mF/cm}^2$ 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 10 mF/cm^2 내지 약 100 mF/cm^2 범위의 커패시턴스를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 66 mF/cm^2 의 커패시턴스를 가진다.
- [0082] 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 1 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 10 kW/kg 내지 약 200 kW/kg 범위의 전력 밀도를 가진다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 전자 장치는 약 112 kW/kg 의 전력 밀도를 가진다.
- [0083] 도전성 필름 또는 무기층과 고체 전해질의 접합
- [0084] 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 본 개시의 형성된 도전성 필름 또는 무기층과 고체 전해질을 접합시키는 단계를 또한 포함한다. 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 전자 장치로 통합되기 전에 고체 전해질과 접합될 수 있다.
- [0085] 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 다양한 유형의 고체 전해질과 접합될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 고체 전해질은 비제한적으로 리튬계 고체 전해질, 중합체계 고체 전해질, 및 이의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질은 유기 중합체(예컨대, 폴리비닐 알콜) 및 전해질 염(예컨대, 수산화칼륨)을 다양한 중량비(예컨대, 1:1, 2:3, 4:3, 또는 5:3의 중량비)로 포함한다.
- [0086] 일부 실시양태에서는, 도전성 필름 또는 무기층과 고체 전해질의 접합의 결과로서 전자 장치 부품(예컨대, 도 1C에서 전자 장치 부품(60))이 형성된다. 형성된 전자 장치 부품은 다양한 두께를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 형성된 전자 장치 부품은 약 $100\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $500\text{ }\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태

에서, 형성된 전자 장치 부품은 약 170 μm의 두께를 가진다.

- [0087] 일부 실시양태에서, 전자 장치 부품은 전극이다. 일부 실시양태에서, 전자 장치 부품은 이후 전자 장치로 통합된다.
- [0088] 일부 실시양태에서, 고체 전해질은 제1 도전성 필름과 접합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질은 제1 도전성 필름 및 제2 도전성 필름과 접합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질은 먼저 제1 도전성 필름과 접합된 다음 제2 도전성 필름과 접합될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 고체 전해질의 제1 표면이 제1 도전성 필름의 무기층 위에 배치된다. 이후, 고체 전해질의 제2 표면이 제2 도전성 필름의 무기층 위에 배치된다. 일부 실시양태에서, 고체 전해질의 제1 및 제2 표면은 서로 반대쪽에 있다. 상기한 실시양태의 예는 도 1C에 도시되어 있는데, 여기서 두 도전성 필름(예컨대, 제1 도전성 필름(62) 및 제2 도전성 필름(66))은 고체 전해질(예컨대, 고체 전해질(64))의 반대면들에 배치된다.
- [0089] 일부 실시양태에서, 제1 및 제2 도전성 필름은 동일한 성분들(예컨대, 동일한 무기층)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 및 제2 도전성 필름은 상이한 성분들(예컨대, 상이한 무기층)을 포함한다.
- [0090] 적용 및 이점
- [0091] 본 개시는 다양한 이점을 제공한다. 예컨대, 본 개시의 방법은 비용 효과적이고 확장가능하고 효율적인 방식으로 도전성 필름 및 자립형 무기층의 제조에 이용될 수 있다. 또한, 앞서 개시한 바와 같이, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 여러 유리한 전기적, 구조적 및 기계적 특성을 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 배터리 유사 박막 슈퍼커패시턴스 성능을 나타낼 수 있다. 또한, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 다수의 사이클 및 상이한 굽힘 조건에서 고성능을 유지할 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 무기층은 10,000 사이클 후 높은 성능을 유지할 수 있다.
- [0092] 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 상이한 용도를 가질 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 도전성 필름 및 무기층은 빨리 충전되는 경우 슈퍼커패시터로서 반응하고 느리게 충전되는 경우 배터리와 같이 반응할 수 있다.
- [0093] 이와 같이, 본 개시의 무기층 및 도전성 필름은 다수의 용도로 다양한 전자 장치에 통합될 수 있다. 예컨대, 일부 실시양태에서, 본 개시의 방법은 확장 가능한 방식으로 자동차, 항공기 및 열차와 같은 다양한 기계의 부품들 및 자립형 고상 전극으로서의 용도를 포함하는 다양한 적용을 위한 도전성 필름 및 무기층의 대량 제조에 이용될 수 있다.
- [0094] 추가 실시양태
- [0095] 이제, 본 개시의 더 구체적인 실시양태들 및 이러한 실시양태들에 대한 뒷받침을 제공하는 실험 결과를 살펴본다. 그러나, 출원인은 본원에 개시된 것은 오직 예시 목적이며 어떤 식으로든 청구되는 발명 대상의 범위를 한정하는 의도가 아님을 언급해 둔다.
- [0096] 실시에 1. 플렉서블 3차원 나노다공성 금속계 에너지 장치
- [0097] 이 실시예에서는, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 상에 플렉서블 3차원(3-D) 나노다공성 NiF₂-우세 층을 발달시켰다. 나노다공성 층 자체는 임의의 지지성 탄소 재료 또는 도전성 중합체의 첨가 없이 자립형일 수 있다. 나노다공성 층을 2전극 대칭 장치에 조립함으로써, 무기 재료는 66 mF cm⁻² (733 F cm⁻³ 또는 358 F g⁻¹)의 최대 커패시턴스, 384 Wh kg⁻¹의 에너지 밀도, 및 112 kW kg⁻¹의 전력 밀도를 갖는 배터리 유사 박막 슈퍼커패시턴스 성능을 나타낸다. 가요성 및 주기성(cyclability) 시험은 나노다공성 층이 장기 사이클링 및 상이한 굽힘 조건에서 그 고성능을 유지함을 나타낸다. 3-D 나노다공성 NiF₂ 플렉서블 전극의 제작은 용이하게 스케일 변경될 수 있다.
- [0098] 이 실시예에서, 출원인은 또한 3-D 나노다공성 NiF₂-우세 플렉서블 박막 에너지 저장 장치를 제작하는 기술을 제공한다. 제작된 박막은 다른 탄소 재료 및 도전성 중합체에 의한 지지 없이 자립형일 수 있다. NiF₂는 금속 불화물의 큰 가동 전위창으로 인하여 이 실시예에서 사용되었다.
- [0099] 슈퍼커패시터 적용을 위한 나노다공성 NiF₂-우세 박막 전극을 베이스로 하는 플렉서블 장치를 제작하기 위하여, 니켈을 Au/Cr/폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판 상에 전착하였다(도 2A). 이후 양극 산화를 이용하여 증착

된 니켈을 전기화학적으로 에칭하여 3-D 나노다공성 구조를 형성하였다.

[0100] 기관 상에 제조된 바와 같은 3-D 나노다공성 층(NPL)은 나노다공성 구조에 의해 보유되는 증대된 기계적 특성으로 인하여 양호한 가요성을 나타내었다(도 2B).

[0101] NPL은 기관의 제거 후 자립형이 되었다(도 2C). NPL을 갖는 제작된 박막은, 상이한 관찰 방향: 횡방향(도 2D, 3A 및 3B), 상면(도 2E) 및 저면(도 2F)으로부터의 주사 전자 현미경(SEM) 관찰에 의해 확인되는 바와 같이, 두께가 약 900 nm이고 평균 공극 크기가 약 5 nm였다. 평균 공극 크기가 약 5 nm인 NPL을 또한 투과 전자 현미경(TEM, 도 2G, 3C, 및 3D)에 의해 관찰하였다.

[0102] 고해상 TEM(HRTEM)으로부터 확인된 d-이격은 약 0.32 nm였는데, 이것은 격자 프린지(lattice fringe)에 의해 나타내어지는 바와 같이 NiF₂ (110) 평면에 상응한다(도 2G). NPL의 다공성 구조를 조사하기 위하여, 질소 가스의 흡착/탈착에 의한 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석을 행하였다. 데이터를 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 공극 크기를 측정하는 데 사용하였다. 주로 2~10 nm 범위에 분포되는 나노스케일 공극이 관찰되었다(도 4). X 선 광전자 분광(XPS) 분석(도 5)도 제조된 바와 같은 NPL이 주로 Ni 및 F로 이루어진다는 것을 확인한다. Ni 2p 스펙트럼은 Ni이 대부분 F에 결합되어 NiF₂를 형성함을 나타낸다. 검출된 O1s 및 C1s 스펙트럼은 흡착된 수분에서 유래한 것이고 CO₂는 대기에서 유래한 것이다.

[0103] 2전극 대칭 장치에서 플렉서블 NPL에 대한 타당한 EC 시험 조건을 발견하기 위하여, 고체 전해질의 상이한 전위창(도 6) 및 조성을 스크리닝하였다(표 1 및 도 7-11). NPL에 대한 최적 고체 전해질 조성은 약 1:1의 중량비를 갖는 폴리(비닐 알콜)(PVA, 분자량 약 50,000) 중의 KOH인 것으로 발견되었다. 작동 전위창은 -0.8~0.8 V(좁은 전위창, NPW) 및 -1.4~1.4 V(넓은 전위창, WPW)에서 설정되었다.

조성 (중량비)	EDLCs (mF) at 0.1 mA cm ²	슈도커패시턴스 (mF) at 1 mA cm ²	ESR (ohm)
PVA (100 k): KOH = 2:3	0.35	31	12.5
PVA (100 k): KOH = 1:1	1.3	112	9.2
PVA (50 k): KOH = 2:3	0.35	47	4.8
PVA (50 k): KOH = 1:1	1.1	251	2.8
PVA (50 k): KOH = 4:3	0.96	118	3.5
PVA (50 k): KOH = 5:3	0.51	133	4.6

표 1. 상이한 조성의 고체 전해질에 의한 EC 성능 변화

[0105] NPW에서의 시험시, NPL은 3-D 나노다공성 구조에서 정전기 흡착에 의해 EDLC로서 거동할 수 있을 뿐이다. 그러나, WPW에서의 작동시, 상기 창은 스캔 속도에 따라 약 1~1.2 V에서 NiF₂로부터 Ni(OH)₂로의 전기화학적 전환을 유발하기에 충분하다. 특히, NPL은 100 V s⁻¹의 높은 스캔 속도에서도 순환 전압전류도(CV)에서 거의 직사각형 형상인 일반적인 EDLC 거동을 나타낸다(도 12A 및 13A). 데이터는 NPL의 나노다공성 구조가 시험 동안 정전기 흡착 효과에 기여함을 입증하며 장치의 높은 전기 전도성은 100 V s⁻¹까지의 높은 스캔 속도에서도 CV 시험 동안 극성화 효과를 완화시킨다. 로그(양극 피크 전류)-로그(스캔 속도) 플롯을 피팅시킴으로써(도 12B), 0.85의 b값이 얻어졌는데, 이것은 표면 제어된 전극 프로세스(커패시턴스에 대하여, b = 1) 장치에서 우세함을 나타내는 것이다.

[0106] 정전류 방전/충전(GDC) 곡선(도 12C 및 13B)에서 거의 삼각형 형상은 또한 NPL의 EDLC 거동을 나타낸다. CV(도 13C)로부터 계산된 C_A/C_V(NPL의 크기에 기초)는 50 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 0.5 mF cm⁻²(5.6 F cm⁻³ 또는 2.7 F g⁻¹)까지 도달할 수 있다. 한편, GDC 곡선(도 12C)으로부터 계산된 C_A/C_V는 0.1 mA cm⁻²(0.54 A g⁻¹)에서 0.29 mF cm⁻²(3.2 F cm⁻³ 또는 1.57 F g⁻¹)이다.

[0107] NiF₂를 Ni(OH)₂로 전환시키기 위하여, 활성화 프로세스는 WPW내 순환 전류전압법에 의해 개시된다(도 14). CV(도

12D 및 15A-B)로부터, 활성화 후 양극(0.19 V) 및 음극(-0.19 V) 스윕에서 한 쌍의 산화환원 피크가 나타난다는 것이 명백하다. 스캔 속도가 증가함에 따른 양극 피크와 음극 피크 사이의 넓어지는 전위차(ΔV)는 확산-제어 프로세스가 전극 반응을 지배함을 나타낸다. 피팅 후 얻어지는 $b = 0.64$ (도 12E)는 또한 확산-제어 프로세스($b = 0.5$)가 전극 반응을 지배함을 나타낸다. 또한, 0.2/-0.2 V에서 한 쌍의 배터리 유사 평탄부가 GDC 곡선에서 발견되었는데(도 12F 및 15C), 이것은 음이온(OFF) 삽입 및 Ni(II)와 Ni(III) 사이의 가역반응에서 유래되었다(즉, $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$).

[0108] 제작된 장치의 에너지 저장 메커니즘은 Ni-Cd 배터리와 유사하다. CV(도 15D) 및 GDC곡선으로부터 계산되는 C_A/C_V 는 50 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 75 mF cm^{-2} (833 F cm^{-3} 또는 407 F g^{-1})이고 1 mA cm^{-2} (5.4 A g^{-1} , 도 12F)에서 66 mF cm^{-2} (733 F cm^{-3} 또는 358 F g^{-1})인데, 이것은 그래핀/폴리아닐린 복합재(2 mV s^{-1} 에서 135 F cm^{-3}), 카본 나노튜브(1 mV s^{-1} 에서 16 F cm^{-3} 미만) 및 탄화물 유래 탄소 재료(1 mA cm^{-2} 에서 90 F cm^{-3} 이하)와 같은 탄소질 재료로 제조된 플렉서블 전극에서 발견되는 것보다 현저히 더 높은 것이다.

[0109] 또한, 플렉서블 장치에서의 전극 반응의 카이네틱 프로세스를 조사하기 위해 전기화학 임피던스 분광분석(EIS)을 이용하였다. 개방 회로 전위(OCP)에서 측정된 NPL의 나이퀴스트 선도(도 16A)는 약 2.8Ω 의 등가 직렬 저항(ESR, 실수축과의 교차)를 도시하며, 이것은 고체 전극의 높은 이온 전도성 및 NPL과 고체 전해질 사이의 낮은 계면 저항을 나타낸다. -45° 의 위상각(ϕ_{45})에서 플렉서블 장치의 커패시턴스 응답 주파수는 보드 선도(도 16B)로부터 800 Hz 인 것으로 구해졌는데, 이것은 완화 시간 상수(τ_0) 약 1.25 ms 와 등가이다. 이것은 슈도커패시턴스 거동 및 저장 에너지가 800 Hz 미만의 주파수에서 접근가능함을 나타낸다.

[0110] 2 Hz 에서, 장치의 위상각은 약 -82° 인데, 이것은 이상적인 커패시턴스 거동(-90°)에 가깝다. 또한, 주파수의 존적 가상 정전용량(C")의 선도로부터 계산되는 τ_0 는 보드 선도로부터 계산되는 것과 일치한다(즉, 1.25 ms) (도 16C). 이 실시예에서 얻어지는 1.25 ms 의 τ_0 는 가장 최근 공개된 보고서에서 발견되는 것, 예컨대 그래핀(33 ms), 탄소-어니언(carbon-onion)(26 ms), 및 MnO_x/Au 다중층(4.7 ms)보다 훨씬 낮다.

[0111] 비교를 위해, 라곤 선도(도 16D)를 NPW($-0.8 \sim 0.8 \text{ V}$) 및 WPW($-1.4 \sim 1.4 \text{ V}$) 둘다에서 시험된 NPL에 대한 면적/체적 전력 밀도(P_A/P_V) 대 면적/체적 에너지 밀도(E_A/E_V)로 플롯하였다. NPW에서 시험된 최대 P_A 및 E_A 는 각각 8 kW kg^{-1} 및 0.6 Wh kg^{-1} 이다. 상기 값은 WPW에서 시험될 때 각각 112 kW kg^{-1} 및 384 Wh kg^{-1} 로 증가한다. 카본 나노튜브와 같은 EDLC에 기초한 플렉서블 EC 장치에 비하여, NPL은 NPW에서 더 양호한 비전력 및 에너지 밀도를 전달한다. 또한, NPL은 최근 공개된 슈도커패시터보다 훨씬 더 높은 WPW에서의 전력 공급 성능을 나타낸다. 표 2는 몇몇 종래 기술의 박막 또는 플렉서블 슈퍼커패시터와의 EC 성능 비교를 나타낸다.

플렉서블 전극	방전 조건	C_A (mF cm ⁻²)	C_V (F cm ⁻³)
NPL in this work	$1 \text{ mA cm}^{-2}/50 \text{ mV s}^{-1}$	66/75	733/833
다중벽 카본 나노튜브 (MWCNTs)/MnO ₂ ¹⁰	10 mV s^{-1}	---	246
MWCNTs ¹¹	50 mV s^{-1}	---	132
그래파이트 폼 ¹² Ni(OH) ₂	0.5 A g^{-1}		93.5
수소화 TiO ₂ 나노튜브 ¹³	100 mV s^{-1}	3.24	---
Biscrolled yarn ¹⁴	1 V s^{-1}	73	179
카본 나노튜브 ¹⁵ 중 금속 산화물 나노입자	100 mV s^{-1}	----	1.26

[0112] 표 2. 슈퍼커패시터용 종래 기술 박막 또는 플렉서블 전극과 비교한 NPL의 EC 성능

[0113] 실용적인 관점에서, 플렉서블 장치의 EC 성능은 이것을 직렬 및 병렬 둘다로 연결할 때 더 잘 측정된다. 각각 직렬 및 병렬 연결에서 NPW(도 16E) 및 WPW(도 16F) 둘다에서 시험된 장치로부터 배가된 작동 전위창 및 GDC 지

속시간이 얻어진다는 것이 명백하다. 장치의 주기성 특성규명을 위하여, NPW (1 mA cm^{-2} 또는 5.4 A g^{-1} 에서) 및 WPW (2 mA cm^{-2} 또는 10.8 A g^{-1} 에서) 둘다에서 10,000 GDC 사이클(도 16G)을 시험하였다. NPW에서 처음 900 사이클 동안 커패시턴스가 220%로 증가하였음을 알 수 있는데, 이것은 전기화학적 활성 표면적 또는 표면 불활성화에서의 점진적인 증가를 지시한다.

[0114] 900 사이클 후, 커패시턴스는 점진적으로 감소하고 마침내 10,000 사이클 후 150%에서 안정화되는데, 이것은 처음의 커패시턴스보다 여전히 높은 것이다. 유사하게, WPW에서 시험될 때, 장치는 처음 300 사이클 동안 105%로 증가한 후 감소하다가 10,000 사이클 후 76% 보유율에서 안정화된다. 이것은 EDLC(NPW) 및 패러데이 반응(WPW) 둘다에 기초한 전달 커패시턴스가 장기 시험에 걸쳐 처음 값의 75% 이상에서 유지될 수 있음을 나타내는 것으로, 이것은 실용적인 응용에 있어서 유망한 것이다. 더 중요한 특징은, 10,000 사이클의 시험 후, NPL이 그 나노다공성 구조를 여전히 유지하고(도 17), 층 붕괴가 관찰되지 않았다는 것이다. 또한, 주기성 시험 후, ESR은 단지 3.8 Ω 까지 증가하였는데(도 18), 이것은 EC 시험이 고체 전해질/NPL 계면을 유의적으로 변화시키지 않았음을 나타낸다.

[0115] NPL계 장치에 대하여 EC 성능에 있어 굽힘의 효과를 또한 측정하였다(도 19A-B). 전달된 커패시턴스는 비선형적으로 굽힘각에 의한 영향을 받는다(도 19C 및 20). 90° 및 120° 의 굽힘각에서, 커패시턴스는 125% 및 117% 증가한 반면, 커패시턴스 유지율은 180° 굽힘각에서 80%였다. 또한, 장치를 180° 로 구부림으로써 가요성 시험을 1000회 실시하였다. 커패시턴스(도 19D)는 처음 몇회의 굽힘 사이클 후 빠른 강하를 보인 후 76% 커패시턴스 보유율에서 유지되었다. 최종적으로, 동일한 제조 기술을 이용하여 Fe 및 Co를 베이스로 하는 상보적 NPL을 제조하였다(도 21).

[0116] 요약하면, PET 상에서 성장된 3-D 나노다공성 NiF_2 -우세 박막은 양호한 가요성을 보이면서 심지어 자립형일 수 있다. 박막 NPL은 정전기 흡착으로부터 0.29 mF cm^{-2} (3.2 F cm^{-3} 또는 1.57 F g^{-1})의 최대 커패시턴스, 0.6 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도 및 8 kW kg^{-1} 의 전력 밀도; 및 패러데이 반응으로부터 66 mF cm^{-2} (733 F cm^{-3} 또는 358 F g^{-1})의 최대 커패시턴스, 384 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도 및 112 kW kg^{-1} 의 전력 밀도를 갖는 정확한 슈퍼커패시턴스 성능을 나타낸다. 가요성 및 주기성 시험은 나노다공성 층이 고성능을 유지함을 보여주며, 이것은 플렉서블 장치에서 중요한 진보이다.

[0117] 실시예 1.1. NPL의 제조

[0118] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET, 약 $35 \mu\text{m}$ 두께)를 2-프로판올(99.5%, Sigma-Aldrich, USA)로 세정한 후 탈이온수로 세정하였다. 이후 Fischione 1020 아르곤/산소 플라즈마 클리너를 사용하여 2분간 600 W 전력하에 노출함으로써 기판을 세정하였다. 그 후, 10 nm의 Cr을 Denton Desk V 스퍼터 시스템을 이용하여 접착층으로서 기판에 스퍼터링한 다음 40 nm의 Au를 도전층으로서 스퍼터링하였다. 0.05 M의 NiSO_4 (99%, Sigma-Aldrich, USA)와 0.5 M의 H_3BO_3 (99.5%, Sigma-Aldrich, USA)의 수용액 중에서 전기화학 증착을 실시하여 처리된 기판 상에 니켈 층을 증착시켰다. 추가의 양극 처리를, 카운터전극으로서 백금 호일과 셋업된 2전극에서 행해진 에틸렌 글리콜 중 2M 탈이온수(Fisher Scientific, USA)와 0.2 M NH_4F 의 용액(98%, Sigma-Aldrich, USA) 중에서 15 mA cm^{-2} 에서 실시했다. 이후 샘플을 탈이온수로 세정하고 질소 가스 흐름에 의해 건조시켰다.

[0119] 실시예 1.2. 장치 어셈블리

[0120] 제작된 플렉서블 전극을 실제 슈퍼커패시터 장치 성능에 근접시킬 수 있기 위해서, 전체 고체상 2전극 대칭 전지(도 2A)를 수용액 중에서 3전극 시험 대신에 이용하였다. N_2 분위기하에 실온에서 4.2 g의 KOH를 50 mL의 물에 용해시킴으로써 PVA/KOH(중량비 약 1:1) 막을 제조하였다. 이어서 4.2 g의 PVA(50,000 또는 100,000 MW)를 빠른 교반하에 5 시간 동안 85°C 에서 가열된 KOH 용액에 첨가하였다. PVA/KOH 졸이 맑아진 후, 졸을 실온에서 10 시간 동안 흡수에서 건조시켜 두께가 약 $100 \mu\text{m}$ 인 PVA/KOH 막을 형성하였다.

[0121] 2전극 대칭 슈퍼커패시터 장치로의 조립을 위해, NPL 전극의 두 부재로 PVA/KOH 막 부재를 사이에 끼웠는데, 후자는 고체 전해질 및 세퍼레이터이다. PET 외층을 포함하는 전체 샌드위치는 두께가 약 $170 \mu\text{m}$ 였다. 전극의 기하학적 면적은 직경 1 cm(약 3.8 cm^2)였고 전극의 질량은 각 부재당 약 0.7 mg이었다. EC 시험 중 CO_2 및 대기 수분에의 노출을 통해 탄산염을 형성함으로써 일어날 수 있는 고체 전해질 중 용해된 KOH의 붕괴를 피하기 위해

여, 장치의 가장자리를 PTFE 테이프로 밀봉하였다.

[0122] 실시예 1.3. 특성규명

[0123] JEOL 6500F 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 샘플의 모폴로지를 조사하였다. JEOL 2010 HRTEM을 사용하여 샘플의 모폴로지 및 격자 프린지를 관찰하였다. NPL의 공극 분포를 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석(Quantachrome Autosorb-3B 표면 분석기)을 이용하여 검사하였다. 데이터를 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 공극 크기를 측정하는 데 이용하였다. 20 mg의 샘플을 시험 전에 17 시간 동안 진공하에 130°C에서 건조시켰다. XPS(PHI Quantera, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 나노다공성 층의 화학 조성 특성을 규명하였다.

[0124] 실시예 1.4. 전기화학적 측정

[0125] 정전류 방전/충전(GDC) 시험, CV 및 EIS 분석을 포함하는, 조립된 플렉서블 전체 고상 슈퍼커패시터 장치의 슈퍼커패시터 성능을 전기화학적 분석기(CHI 608D, CH Instruments, USA)를 이용하여 분석하였다. 장기 GDC 사이클링 시험을 다채널 배터리 분석기(Land, CT2001A)에서 실행하였다. EIS를 5 mV의 ac 신호 진폭과 10^{-2} 내지 10^4 Hz 범위의 주파수를 갖는 개방 회로 전위에서 새로운 전지에 대해 실시하였다.

[0126] 실시예 1.5. NPL의 BET 분석

[0127] 질소 가스 흡착/탈착에 의한 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석을 행하였다. 데이터를 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 공극 크기를 측정하는 데 이용하였다(도 4). 2~10 nm로 분포된 나노공극이 관찰되었다. 공극 분포는 SEM 및 TEM 관찰에 의하면 일정하다.

[0128] 실시예 1.6. NPL의 XPS 분석

[0129] XPS 풀 스펙트럼 스캔 및 미세 스캔을 NPL에 대하여 행하여 전기화학적 시험(활성화 프로세스) 전 및 후 화학 조성을 조사하였다. 화학 조성 변화는 도 5에 나타난 바와 같이 XPS F1s, O1s 및 Ni2p 스펙트럼으로부터 명백하다. EC 시험 전(흑색 곡선), F1s에서는 684 eV에서, O1s에서는 530.9 및 532.4 eV에서, Ni2p_{3/2}에서는 856.9 eV에서 XPS 피크는 각각 NiF₂에서 플루오라이드, 표면 흡착된 수분에서 산소, 및 NiF₂에서 니켈인 것으로 확인된다. EC 시험 후(활성화 프로세스, 적색 곡선), F1s 피크는 사라지고, O1s 피크는 530.5 eV로 이동하고, Ni2p_{3/2} 피크는 855.0 eV로 이동하는데, 이것은 Ni(OH)₂ 및 NiOOH로부터의 산소 및 니켈에 상응한다. XPS 분석에 기초하면, EC 시험 동안 전환 반응이 일어났을 수 있다: NiF₂ + 2KOH → Ni(OH)₂ + 2KF. 이후 형성되는 Ni(OH)₂는 방전/충전 시험 동안 가역적 산화환원 반응에 기여한다.

[0130] 실시예 1.6. 작동 전위창의 최적화

[0131] NiF₂로부터 Ni(OH)₂로의 전환을 확인하고 EC 시험에 대한 작동 전위창을 최적화하기 위하여, 상이한 전위창들을 사용하였다(즉, PW-1: -0.8~0.8 V, PW-2: -1~1 V, PW-3: -1.2~1.2 V 및 PW-4: -1.4~1.4 V)(도 6). 먼저, 상이한 스캔 속도(50 mV s⁻¹, 1, 10 및 100 V s⁻¹)에서 PW-1 및 PW-2에서 시험될 때, 뚜렷한 산화환원 피크는 나타나지 않고 전기 이중층 커패시턴스만이 발견될 수 있다. 전위창이 PW-3로 확장된 경우(도 6A), 약 1 V에서 불완전한 양극 피크(산화 반응)가 출현하였는데, 이것은 NiF₂로부터 Ni(OH)₂로의 전환 반응으로 인한 것이었다. 완전한 전환이 일어나도록, 전위창을 PW-4로 더 연장하였고 (NiF₂로부터 Ni(OH)₂로) 비가역적 전환 반응에 주어지는 약 1.1 V에서의 양극 피크가 형성된 Ni(OH)₂로 인하여 약 0.3 V에서의 음극 피크(환원 반응)와 함께 나타났다(Ni(OH)₂ + OH⁻ ↔ NiOOH + H₂O + e⁻). 스캔 속도가 증가함에 따라 전환 반응이 점차로 약해지는 것(도 6B-D)은 확산-제어되는 전극 프로세스(패러데이 반응)를 나타낸다. 또한, 상이한 전위창 내에서, 전압전류도에서 수분해가 검출되지 않는 것은 유망한 것이다.

[0132] 실시예 1.7. 고체 전극의 조성 최적화

[0133] PVA의 분자량 및 PVA와 KOH의 중량비와 같은, 폴리비닐 알콜(PVA)/KOH 시스템을 베이스로 하는 고체 전해질의 조성물의 영향을 조사하여, 플렉서블 장치의 EC 성능을 최적화하였다(표 1 및 도 7-11). 50 k 및 100 k의 상이한 분자량을 갖는 두 PVA를 이용하였다. 분자량이 낮을수록 개선된 EC 성능을 보이고 PVA와 KOH의 중량비는 50 k-PVA 및 100 k-PVA 시스템 둘다에 있어서 1:1에서 최적 성능을 가진다는 것이 명백하다.

[0134] 실시예 1.8. 활성화 프로세스

[0135] NPL계 대칭 EC 장치는 $-0.8 \sim 0.8$ V의 전위창에서 시험된 EDLC 거동만을 보여 활성화 프로세스 없이 NiF_2 를 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 인시츄 전환시킨다. 활성화 프로세스는 1 V s^{-1} 의 스캔 속도에서 $-1.4 \sim 1.4$ V의 전위창 내에서 CV(도 14)에 의해 실행되었다. NiF_2 로부터 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로의 전환은 비가역적 반응이므로, 더 많은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 형성될수록 CV에서 더 높은 산화환원 반응 피크가 나타나고, 반면에 그 처음 위치에서 멀리 이동되었다. 400 사이클 후, CV에서의 산화환원 전류 피크는 점차로 안정되고, 추가의 피크 강도 증가가 관찰되지 않는다. 이것은 NiF_2 가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 완전히 전환되었고 EC 장치가 p 슈도커패시터로서 거동하기 시작했음을 의미한다.

[0136] 실시예 1.9. 장치의 EC 성능을 추정하기 위한 수학적

[0137] NPL의 실제 두께(약 900 nm)가 EL 시험 동안 사용된 고체 전해질 및 PET 기판의 두께보다 몇단계 더 얇은 것을 고려하면 그리고 대칭 2전극 플렉서블 슈퍼커패시터에서 900 nm 두께 NPL에 에너지가 얼마나 저장될 수 있는지를 평가하기 위하여, 비용량, 에너지 밀도 및 전력 밀도를 이 실시예에서 NPL의 면적 및 체적에 기초하여 계산하였다. 슈퍼커패시터의 에너지 저장에서의 실제 적용에 대해, 고체 전해질의 두께를 기술적으로 감소시킨 후 NPL 전극을 사용하거나 또는 더 두꺼운 NPL을 사용함으로써 두드러진 비용량이 예상되었다.

[0138] CV로부터 계산된 NPL층의 면적(C_A) 및 체적(C_V) 커패시턴스를 하기 방정식 1 및 2에 따라 구하였다:

[0139]
$$C_A = \frac{1}{Sv(\Delta V)} \int I(V)dv \quad (1)$$

[0140]
$$C_V = \frac{1}{V_0v(\Delta V)} \int I(V)dv \quad (2)$$

[0141] 상기 방정식에서, S는 대칭 셀에서 각 NPL층의 기하학적 면적(3.8 cm^2)이고, V_0 는 각 NPL층의 기하학적 체적($3.42 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$)이며, v는 스캔 속도이고, ΔV 는 가동 전위창이고, $I/(V)$ 는 반응 전류이다.

[0142] 방전 곡선으로부터 계산된 NPL층의 C_A 및 C_V 는 하기 방정식 3 및 4를 기초로 한다:

[0143]
$$C_A = \frac{2I\Delta t}{S\Delta V} \quad (3)$$

[0144]
$$C_V = \frac{2I\Delta t}{V_0\Delta V} \quad (4)$$

[0145] 상기 방정식에서, I는 방전 전류이고, Δt 는 방전 시간이며, S는 각 NPL층의 기하학적 면적이고, V_0 는 각 NPL층의 기하학적 체적이며, ΔV 는 IR 강하의 추정을 포함하는 방전 전위창이다.

[0146] NPL층의 에너지 밀도(E)는 하기 방정식 5에 따라 계산하였다:

[0147]
$$E = \frac{1}{2}C(\Delta V)^2 \quad (5)$$

[0148] 상기 방정식에서, C는 방전 전류로부터의 전극 질량에 의해 계산된 커패시턴스이고, ΔV 는 가동 전위창이다.

[0149] NPL층의 P의 전력 밀도(P)는 하기 방정식 6에 따라 계산되었다:

[0150]
$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (6)$$

[0151] 상기 방정식에서, E는 에너지 밀도이고, Δt 는 방전 시간이다.

[0152] b값(즉, 피크 전류와 스캔 속도간 관계)은 하기 방정식 7로부터 유도되었다:

[0153]
$$i = av^b \quad (7)$$

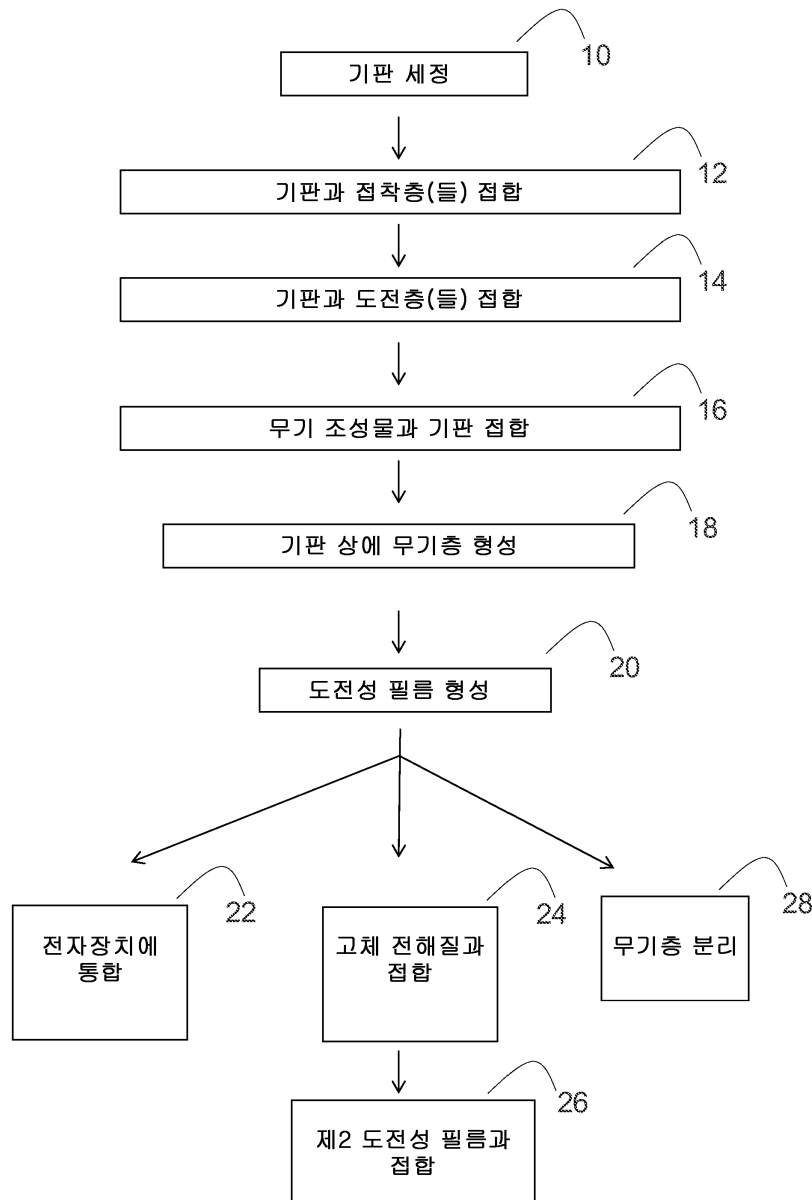
[0154] 상기 방정식에서, i는 피크 전류이고, v는 스캔 속도이며, a 및 b는 조절가능한 파라미터이다. b값의 변동은 피크 전류의 특성, 즉 패러데이($b = 0.5$) 및 비패러데이($b = 1$)를 나타낸다.

[0155]

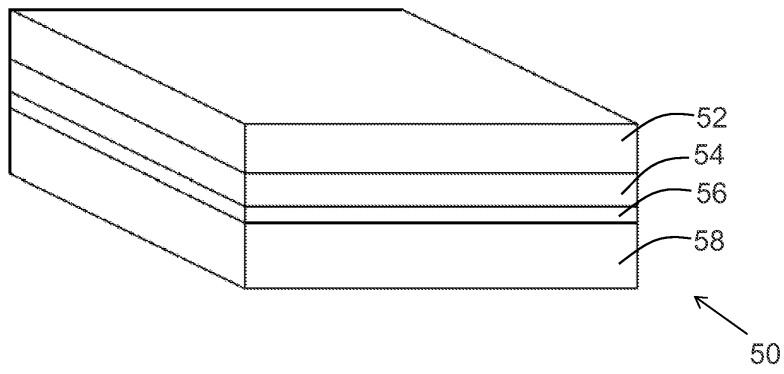
당업자라면, 추가의 고심 없이, 본원의 설명을 이용하여 본 개시 내용을 완전히 이용할 수 있다고 믿어진다. 본원에 개시된 실시양태들은 예시적인 것으로 해석되어야 하며 어떤 식으로든 본 개시의 나머지를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 실시양태들을 제시 및 설명하였지만, 본 발명의 사상 및 교시에서 벗어나지 않고 다수의 변형 및 변경이 당업자에 의해 행해질 수 있다. 따라서, 보호 범위는 상기 개시된 설명에 의해 한정되지 않고, 청구범위 및 청구범위의 발명 대상의 모든 등가에 의해서만 한정된다. 본원에 인용된 모든 특허, 특허 출원 및 공보의 개시 내용은 본원에 개시된 것과 일치하고 이것을 보충하는 절차상의 또는 다른 상세를 제공하는 범위에서 본원에 참고로 포함된다.

도면

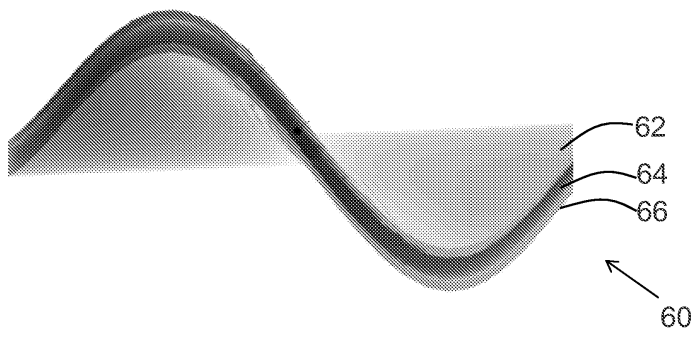
도면1a



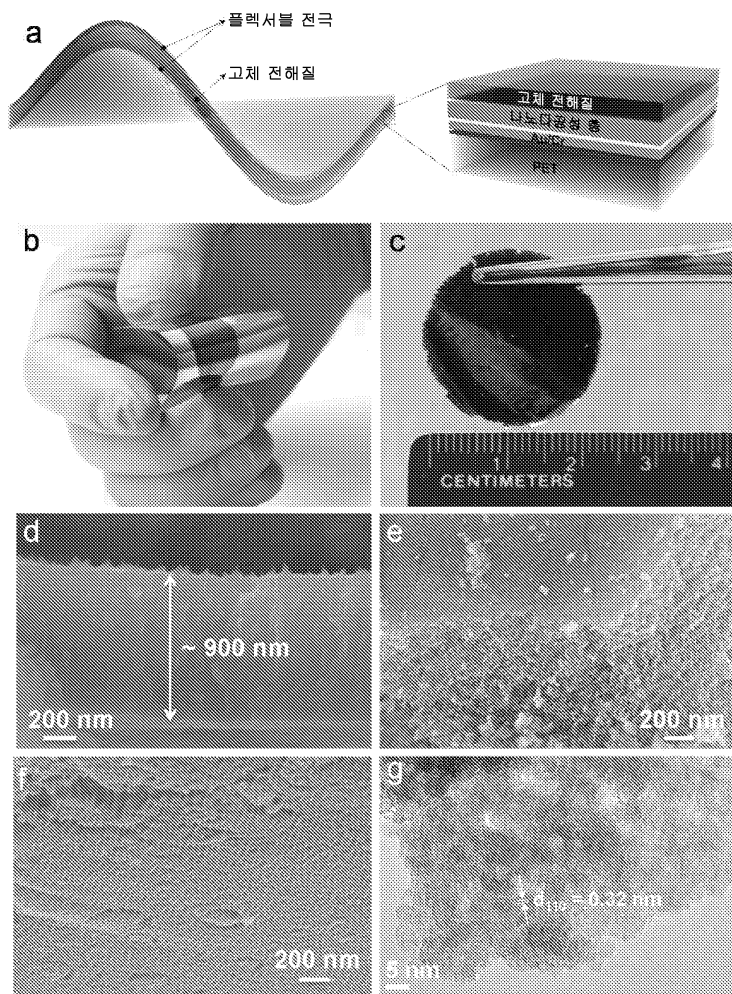
도면1b



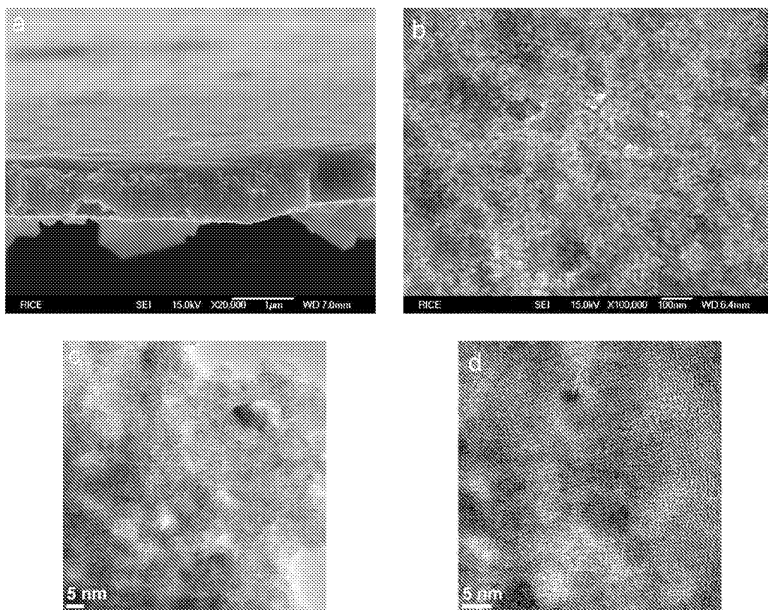
도면1c



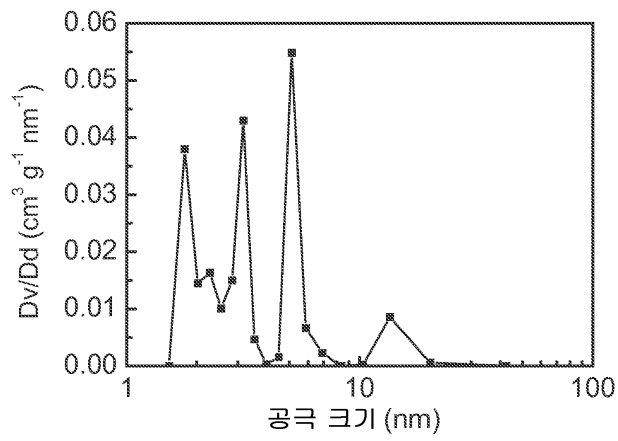
도면2



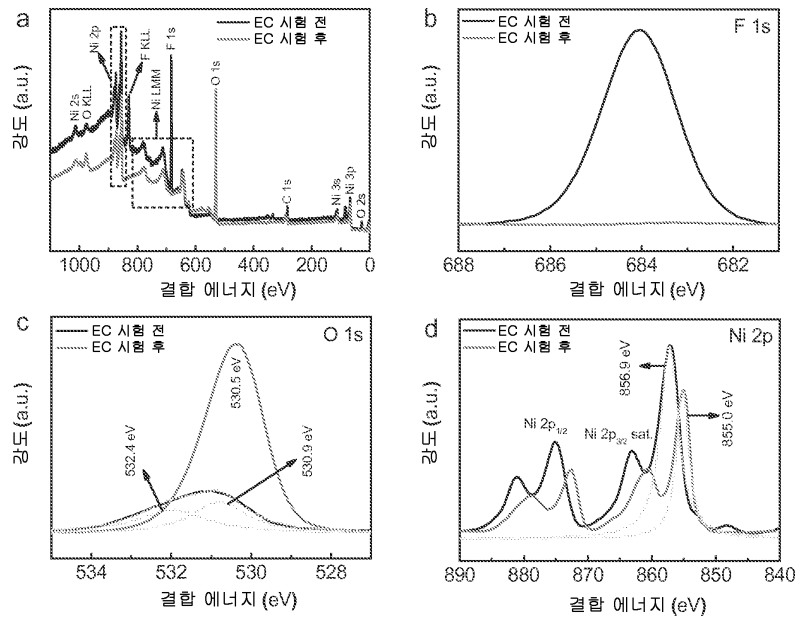
도면3



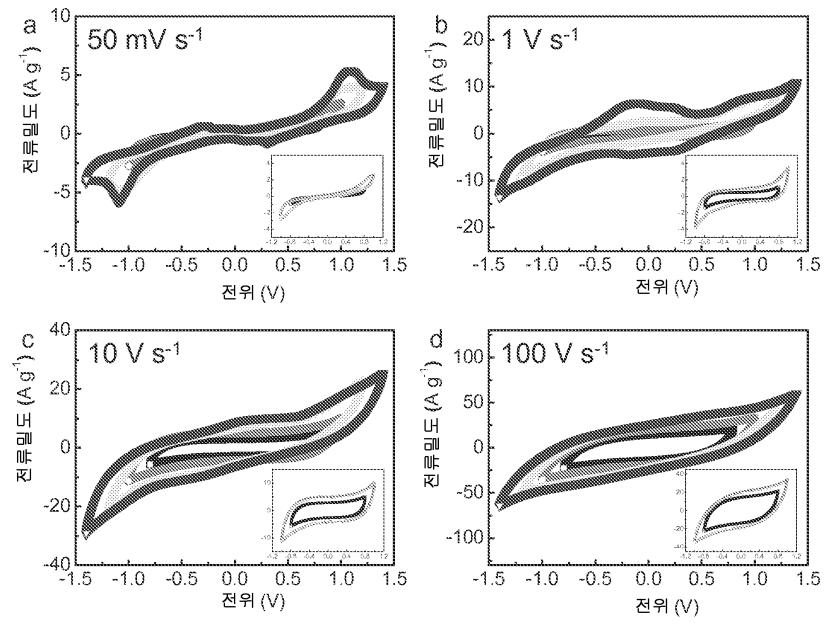
도면4



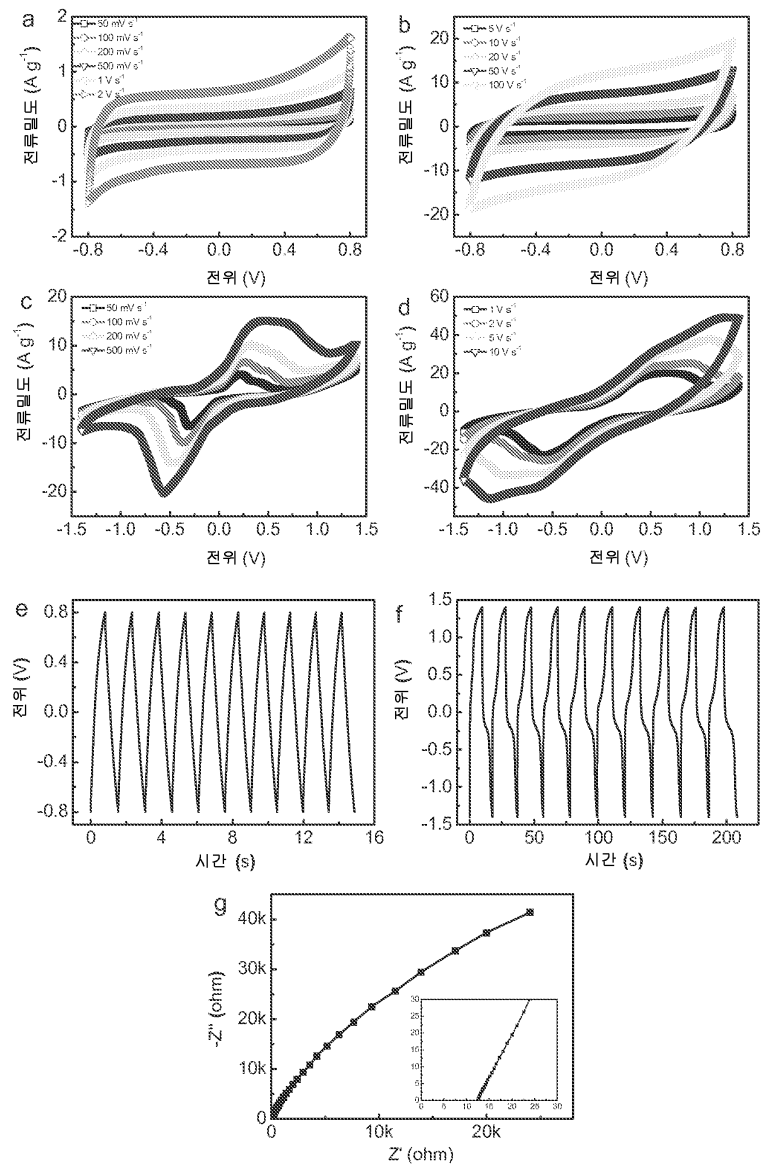
도면5



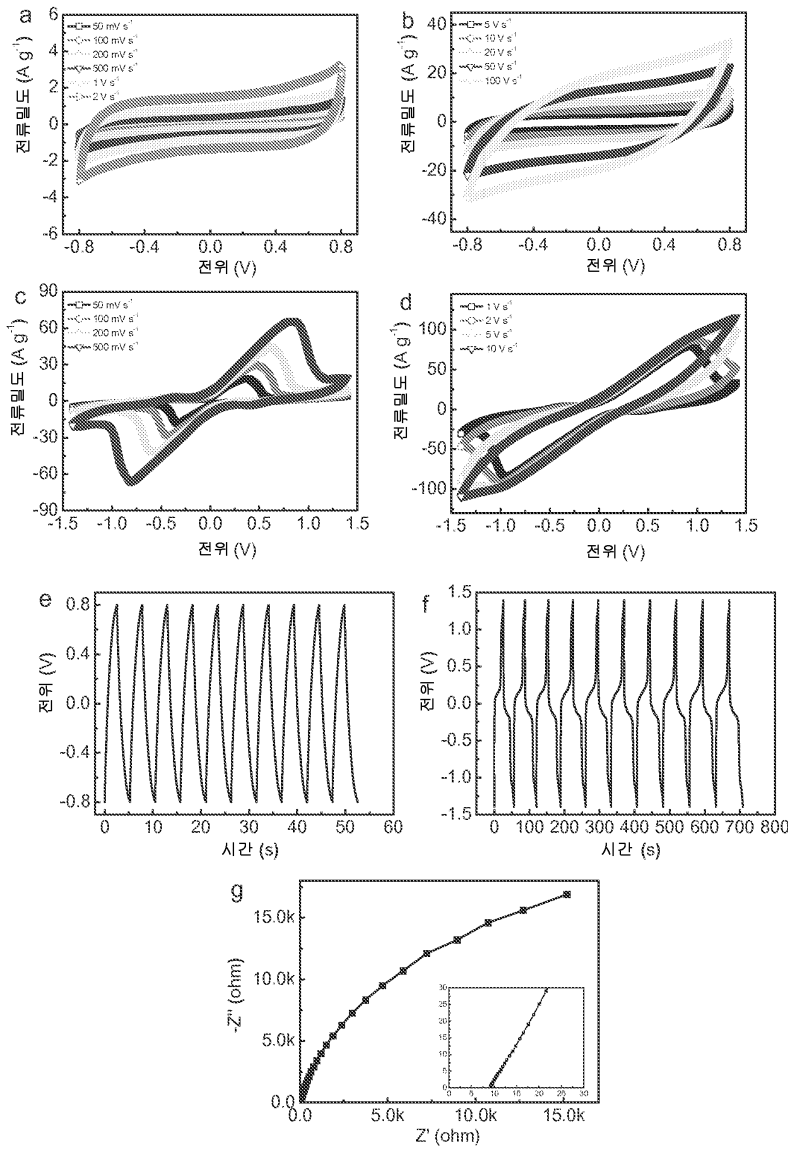
도면6



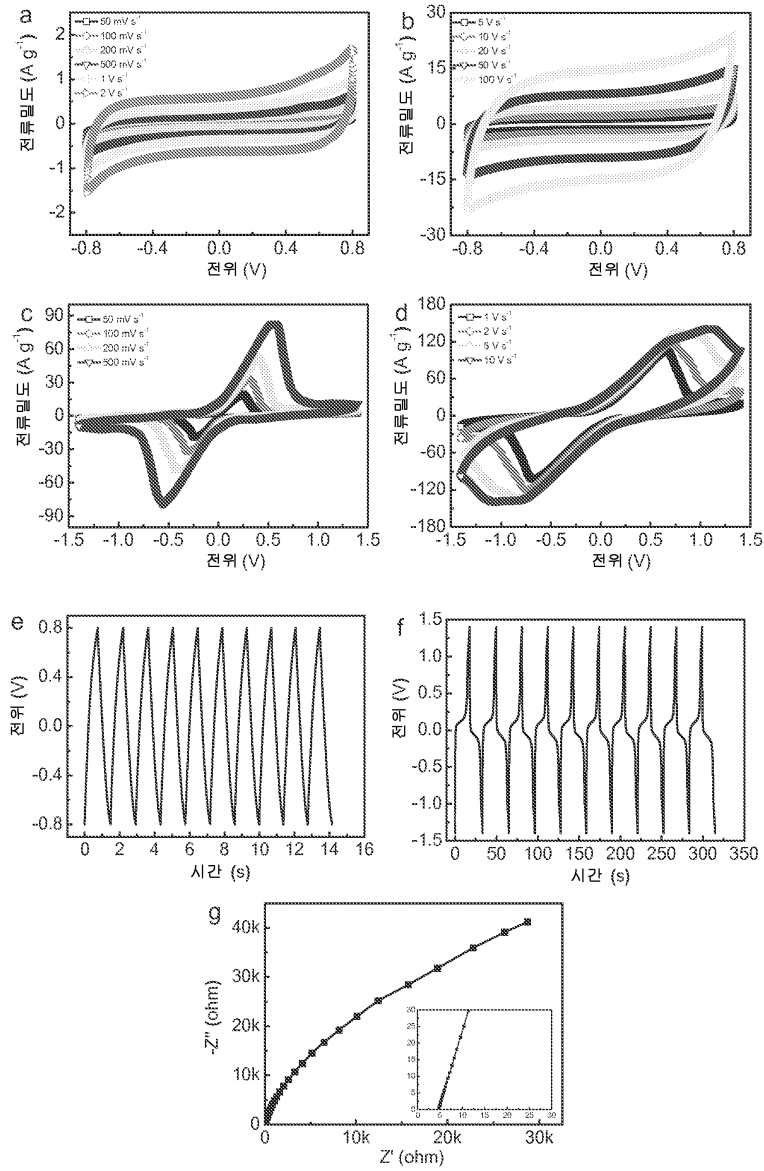
도면7



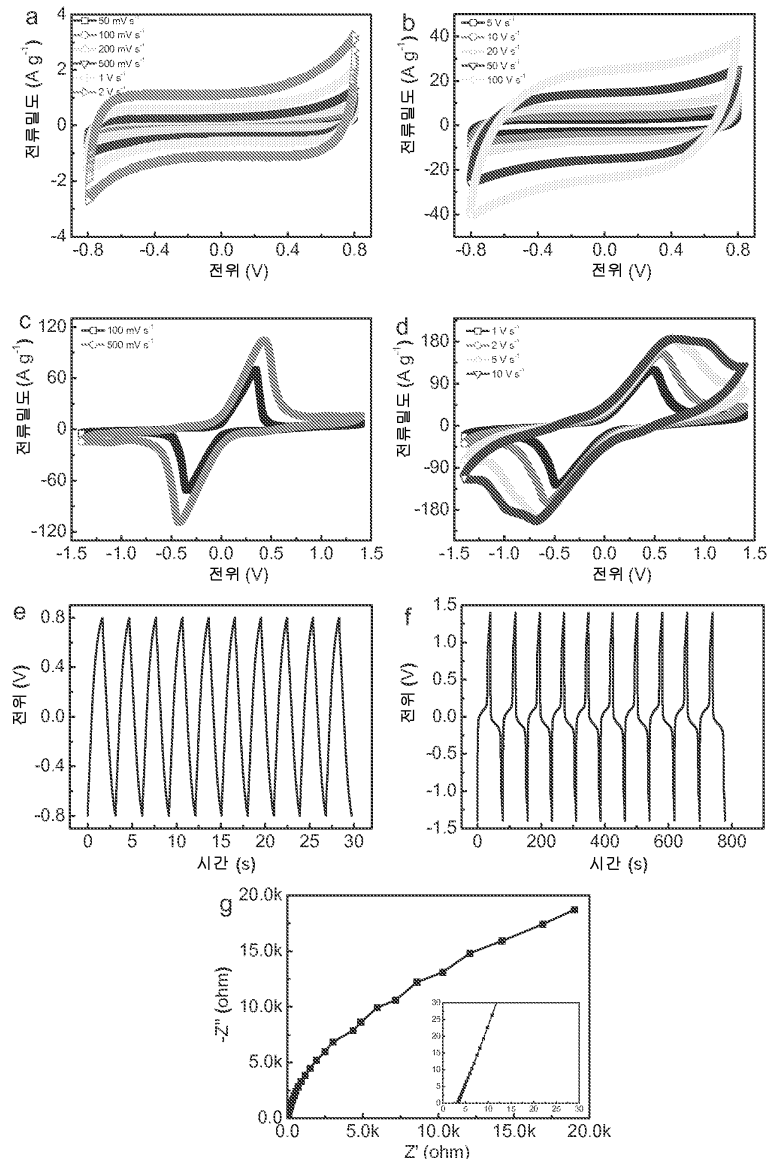
도면8



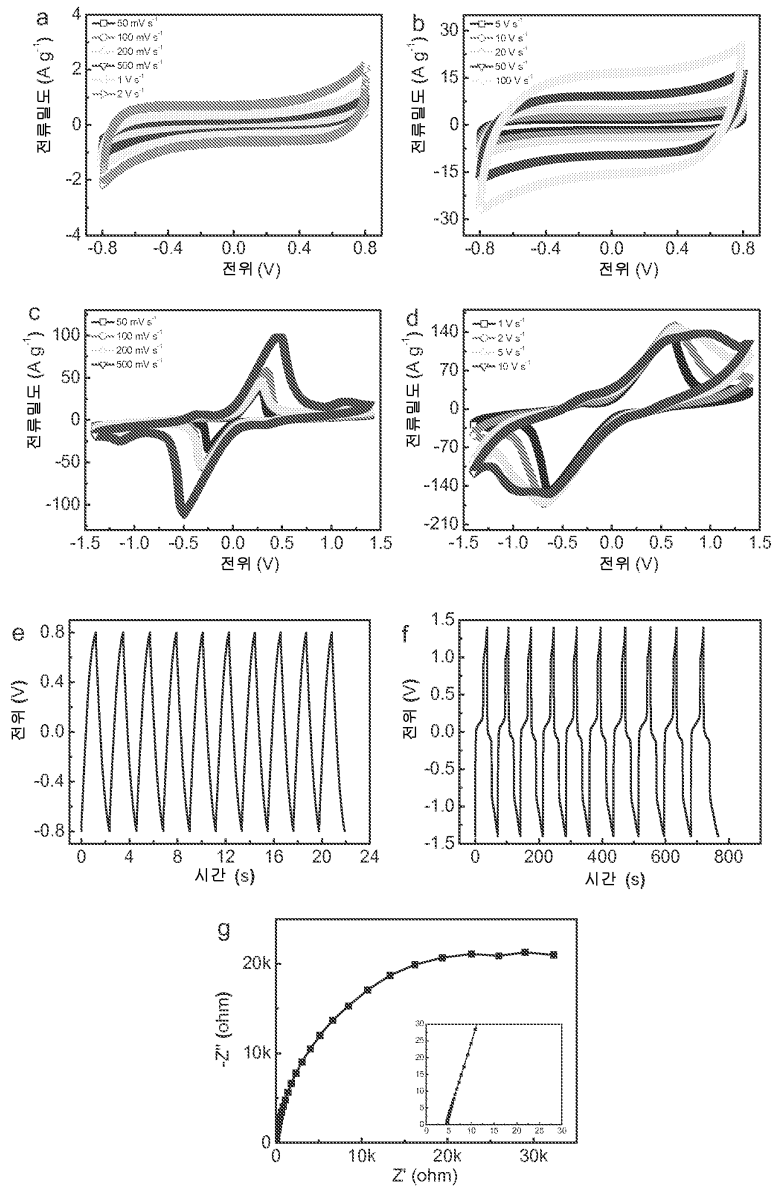
도면9



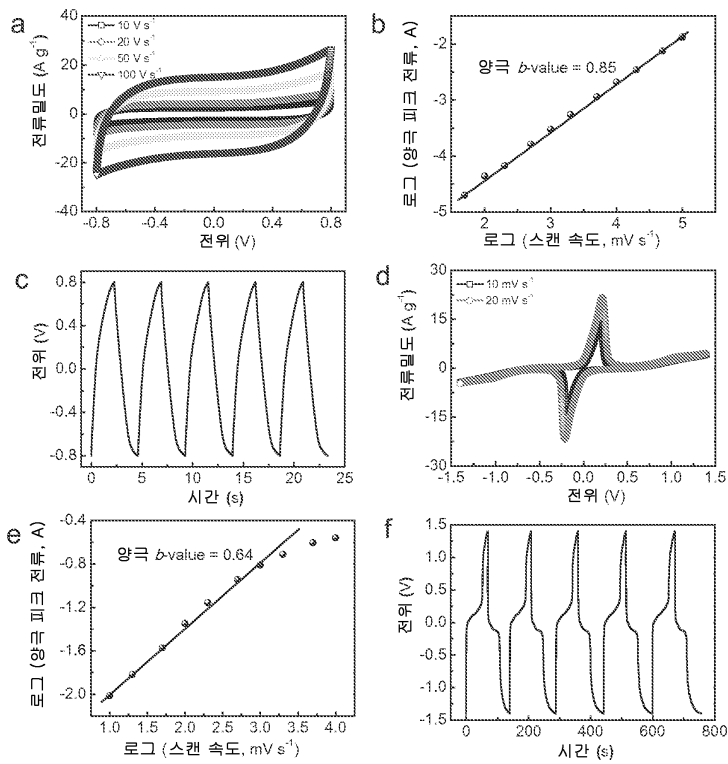
도면10



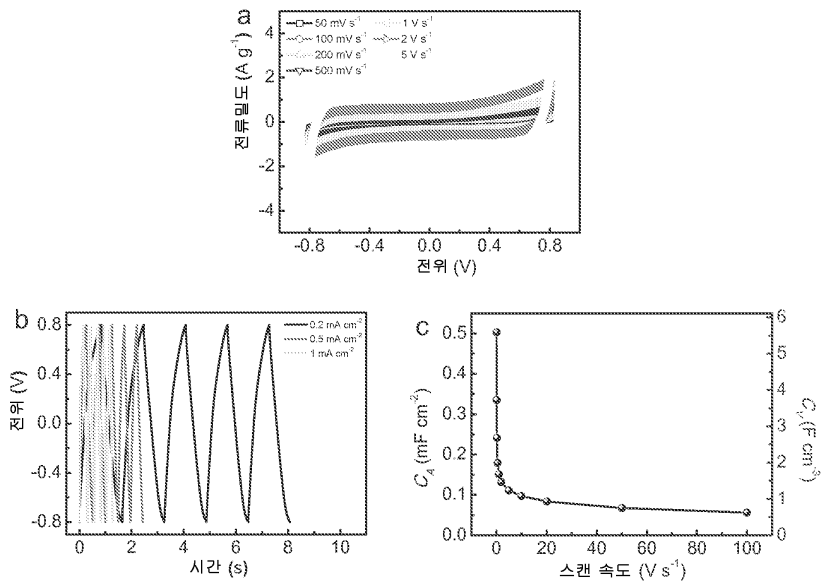
도면11



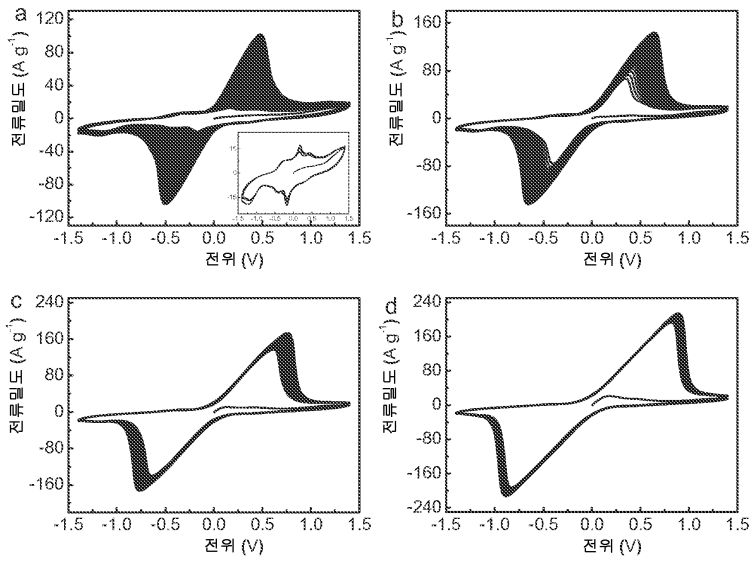
도면12



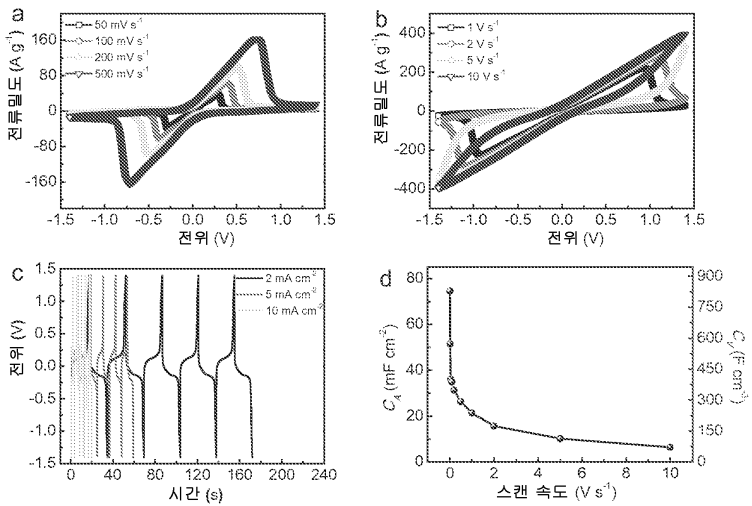
도면13



도면14



도면15



도면16

