



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0073431
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/84 (2013.01) H01G 11/32 (2013.01)
H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/68 (2013.01)
H01G 11/78 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/84 (2021.01)
H01G 11/32 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0161493

(22) 출원일자 2020년11월26일

심사청구일자 2020년11월26일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이상영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이주원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이성선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

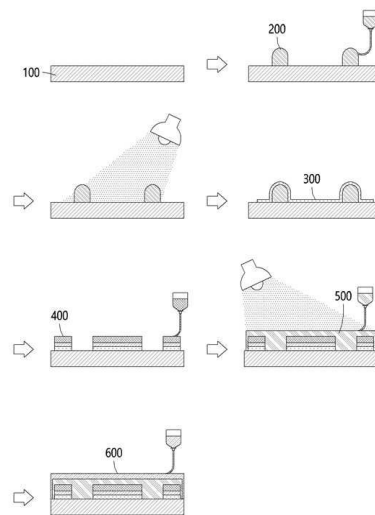
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다형상 유연 슈퍼커패시터

(57) 요약

본 발명은 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법 및 이에 따라 제조된 다형상 유연 슈퍼커패시터에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터는, 기재를 준비하는 단계; 상기 기재 상에 마스크를 형성하는 단계; 상기 마스크가 형성된 기재를 에칭하는 단계; 상기 에칭하는 단계를 거친 기재 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계; 상기 마스크를 제거하는 단계; 상기 집전체 상에 전극을 형성하는 단계; 상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계; 및 상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계;를 포함하는 것이다. 본 발명에 따르면, 특히 전극의 고로딩이 가능한 슈퍼커패시터로서, 셀 성능이 우수하면서도 굽힘 등의 변형에 강한 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2021.01)

H01G 11/68 (2021.01)

H01G 11/78 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167223
과제번호	10080540
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	나노융합산업핵심기술개발(R&D)
연구과제명	나노소재 기반 마이크로 전극 구조의 필름형 유연 슈퍼커패시터 제작을 위한 원천기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

기재를 준비하는 단계;
상기 기재 상에 마스크를 형성하는 단계;
상기 마스크가 형성된 기재를 에칭하는 단계;
상기 에칭하는 단계를 거친 기재 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계;
상기 마스크를 제거하는 단계;
상기 집전체 상에 전극을 형성하는 단계;
상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계; 및
상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계;를 포함하는,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 기재는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 기재를 준비하는 단계는, 스핀 코팅을 통해 형성되는 기재인 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 에칭하는 단계는, 이온빔 소스를 이용하여 수행되는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 집전체는, 금, 은, 티타늄, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 마스크를 제거하는 단계 이후에,
상기 집전체 상에 제2 금속을 증착하는 단계;를 더 포함하는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 제2 금속은, 니켈, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 전극은, 활성탄, 그래핀 및 백신으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 전해질은, 티올 및 탄소 이중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 가지는 물질을 포함하는 것이고,
상기 전해질을 형성하는 단계는, 겔 형태의 고분자를 도포하여 수행되는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 패키징은, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸메타아크릴레이트 및 폴리우레탄을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 마스크를 형성하는 단계, 전극을 형성하는 단계, 전해질을 형성하는 단계 및 패키징을 형성하는 단계 중 적어도 하나의 단계는, 사출 프린팅을 통해 수행되는 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계 이후에,

상기 패키징 상에 소수성 필름층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것이고,

상기 소수성 필름층은, 파릴렌 C, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 13

기재;

상기 기재 상에 형성된 집전체;

상기 집전체 상에 형성된 전극;

상기 전극 상에 형성된 전해질; 및

상기 전해질 상에 형성된 패키징;을 포함하고,

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 슈퍼커패시터의 제조방법에 따라 제조된,

다형상 유연 슈퍼커패시터.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는, 상기 집전체 및 상기 전극의 계면에 중립면이 형성되는 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 기재의 두께는, 2 μm 내지 5 μm 인 것이고,

상기 집전체의 두께는, 5 nm 내지 20 nm인 것이고,

상기 기재 및 집전체의 두께비는, 150 : 1 내지 500 : 1인 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 전해질의 두께는, 10 μm 내지 30 μm 인 것이고,

상기 패키징의 두께는, 30 μm 내지 70 nm인 것인,

다형상 유연 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다형상 유연 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IOT 시대와 함께 언택트의 트렌드가 지속됨에 따라, 스마트 기기, 웨어러블 기기, 전자 시스템 기술의 발전이 빠르게 진행되고 있다. 이에 따라, 다양한 분야에 적용될 수 있도록 형태, 크기가 다양한 폼팩터 프리(Form factor free) 에너지 저장 장치 또는 유연한 에너지 저장 장치의 연구가 진행되고 있다.

[0003] 관련하여 리튬이온 배터리와 슈퍼커패시터가 후보군으로 꾸준히 제시되고 있다. 그러나 리튬이온 배터리의 경우 안전성, 전지 수명, 전력 밀도, 가공성 등의 문제로 인하여 차세대 전원으로 많은 제약이 있다.

[0004] 한편, 슈퍼커패시터는 리튬이온 배터리에 비해 상대적으로 전력 밀도가 높고, 전지 수명이 길고, 비용이 낮으며, 가공성이 좋은 이점을 가지고 있어 슈퍼커패시터가 차세대 전원으로 중요성이 증가하고 있다. 때문에, 웨어러블 기기 또는 스마트 전기소자에 일체화될 수 있도록 디자인적 다양성, 유연성, 고에너지 밀도를 가진 마이크로 슈퍼커패시터의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다형상 유연 슈퍼커패시터를 제공하고자 한다.

[0006] 본 발명은, 전기 소자에 적용하기 위해 뛰어난 전기화학 성능뿐만 아니라 기계적 유연성 및 디자인 다양성이 고려된 슈퍼커패시터를 제공하고자 하는 것이다.

[0007] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법은, 기재를 준비하는 단계; 상기 기재 상에 마스크를 형성하는 단계; 상기 마스크가 형성된 기재를 에칭하는 단계; 상기 에칭하는 단계를 거친 기재 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계; 상기 마스크를 제거하는 단계; 상기 집전체 상에 전극을 형성하는 단계; 상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계; 및 상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0009] 일 실시예에 따르면, 상기 기재는, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 파릴렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 따르면, 상기 기재를 준비하는 단계는, 스핀 코팅을 통해 형성되는 기재인 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 에칭하는 단계는, 이온빔 소스를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체는, 금, 은, 티타늄, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 마스크를 제거하는 단계 이후에, 상기 집전체 상에 제2 금속을 증착하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 제2 금속은, 니켈, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 전극은, 활성탄, 그래핀 및 백신으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질은, 티올 및 탄소 이중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 가지는 물질을 포함하는 것이고, 상기 전해질을 형성하는 단계는, 겔 형태의 고분자를 도포하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 패키징은, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸메타아크릴레이트 및 폴리우레탄을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 마스크를 형성하는 단계, 전극을 형성하는 단계, 전해질을 형성하는 단계 및 패키징을 형성하는 단계 중 적어도 하나의 단계는, 사출 프린팅을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계 이후에, 상기 패키징 상에 소수성 필름층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것이고, 상기 소수성 필름층은, 파릴렌 C, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 측면에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터는, 기재; 상기 기재 상에 형성된 집전체; 상기 집전체 상에 형성된 전극; 상기 전극 상에 형성된 전해질; 및 상기 전해질 상에 형성된 패키징;을 포함하고, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법에 따라 제조된 것이다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 상기 슈퍼커패시터는, 상기 집전체 및 상기 전극의 계면에 중립면이 형성되는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따르면, 상기 기재의 두께는, 2 μm 내지 5 μm 인 것이고, 상기 집전체의 두께는, 5 nm 내지 20 nm인 것이고, 상기 기재 및 집전체의 두께비는, 150 : 1 내지 500 : 1인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질의 두께는, 10 μm 내지 30 μm 인 것이고, 상기 패키징의 두께는, 30 μm 내지 70 nm인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다형상 유연 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.
- [0025] 구체적으로, 본 발명은, 전기 소자에 적용하기 위해 뛰어난 전기화학 성능뿐만 아니라 기계적 유연성 및 디자인 다양성이 고려된 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 휘거나 굽히는 등의 변형이 발생하여도 성능이 유지되고 다형상의 디자인으로 제작될 수 있는 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공할 수 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 굽힘 전후의 전류 밀도 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터의 굽힘 전후의 전류 밀도 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면 중 전극과 집전체의 계면을 확대하여 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면 중 전극과 집전체의 계면을 확대하여 촬영한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0031] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0032] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0033] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0035] 본 발명의 일 측면에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법은, 기재를 준비하는 단계; 상기 기재 상에 마스크를 형성하는 단계; 상기 마스크가 형성된 기재를 에칭하는 단계; 상기 에칭하는 단계를 거친 기재 상에 금속을 증착하여 집전체를 형성하는 단계; 상기 마스크를 제거하는 단계; 상기 집전체 상에 전극을 형성하는 단계; 상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계; 및 상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0036] 전기소자의 성공적인 작동 및 에너지원과의 일체화를 위해서는, 뛰어난 전기화학적 성능뿐만 아니라, 기계적으로 유연하면서도 디자인적으로 다양한 슈퍼커패시터가 필요한 실정이다. 한편, 최근의 연구에 따르면 기계적 유연성을 갖추기 위해 활물질을 적게 로딩함으로써 셀의 성능이 저하되고, 반복적으로 변형을 수 회 가할 경우 급격한 셀 성능 저하가 발생하고 있다. 다시 말해서, 커패시터의 전기화학적 성능과 기계적 유연성은 상충되는 관계에 있어 이를 동시에 구현하기 어려운 실정이었다.
- [0037] 그러나, 본 발명에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터는, 패키징을 형성하는 것으로서, 패키징의 두께를 조절하여 전체 슈퍼커패시터의 중립면을 제어할 수 있고, 중립면을 적절하게 위치시킴으로써 슈퍼커패시터를 반복적으로 굽히거나 인장시켜도 셀 성능이 저하되지 않는 장점이 있는 것이다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법은, 다양한 전기 소자에 적용할 수 있도록 다양한 형태의 슈퍼커패시터를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법은, 기재(100)를 준비하는 단계; 마스크(200)를 형성하는 단계; 기재(100)를 에칭하는 단계; 기재(100) 상에 금속을 증착하여 집전체(300)를 형성하는 단계; 마스크(200)를 제거하는 단계; 집전체(300) 상에 전극(400)을 형성하는 단계; 전극(400) 상에 전해질(500)을 형성하는 단계; 및 전해질(500) 상에 패키징(600)을 형성하는 단계;를 포함한다.

- [0041] 이 때, 마스크(200)가 형성되어 있는 기재(100)의 일 부분에는 기재(100) 상에 집전체(300)가 직접적으로 형성되지 않는다. 따라서, 집전체(300)는 마스크(200)가 형성되어 있던 부분에는 형성되지 않고, 기재(100) 상의 일 부분에 형성되는 것일 수 있다. 또한, 전극(400)은 기재(100) 상의 일 부분에 형성된 집전체(300) 상에만 형성되는 것일 수 있으며, 전해질(500)은 전극(400) 또는 집전체(300)가 형성되지 않은 기재(100) 상을 모두 덮도록 형성되는 것일 수 있다.
- [0042] 또한, 패키징(600)은 도 1에 도시된 바와 같이, 전해질(500)이 형성되지 않은 기재(100)의 일 부분 및 전해질(500)을 덮도록 형성되는 것일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 기재는, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 파릴렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따르면, 기재는, 폴리이미드를 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 일 실시예에 따르면, 기재는, 유연성을 가지는 고분자를 포함하는 것일 수 있고, 상기 특성을 가진 고분자라면 본 발명에 이용될 수 있는 것이며, 상기 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 기재를 준비하는 단계는, 스핀 코팅을 통해 형성되는 기재인 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 에칭하는 단계는, 이온빔 소스를 이용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 마스크가 형성된 기재를 이온빔 에칭(Ion beam etching)하여 기재의 거칠기를 증가시킬 수 있고, 이후 형성되는 집전체와의 부착력을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 이온빔 에칭을 통해 유연 기재의 거칠기가 증가하여 기재 표면의 표면적이 증가하게 된다. 에칭 처리된 기판에 금속 집전체가 형성되는 경우, 금속 입자가 더 균일하고 작은 시드(Seed)로 증착되기 때문에, 집전체와 기판 간의 부착되는 정도가 더 커지는 장점이 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 집전체는, 금, 은, 티타늄, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 따르면, 집전체는, 금과 티타늄을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 마스크를 제거하는 단계 이후에, 상기 집전체 상에 제2 금속을 증착하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따르면, 집전체 상에 제2 금속을 전기도금을 통해 증착하는 것일 수 있다.
- [0059] 집전체 상에 제2 금속을 전기도금하여, 전체 셀의 전자 전도도를 확보할 수 있으며, 도금 시간이 증가할수록 집전체의 면저항이 감소하고 전자전도도가 커지는 것일 수 있다.
- [0060] 일 실시예에 따르면, 상기 집전체 상에 제2 금속을 증착하는 단계는, 1시간 내지 8시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0061] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- [0062] 도 2를 참조하면, 마스크(200)를 제거하는 단계 이후에, 집전체(300) 상에 제2 금속(700)을 증착하는 것일 수 있다. 이 때, 전극(400)은, 집전체(300)의 제2 금속(700)이 형성된 일 측면 상에 형성되는 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 니켈, 알루미늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0065] 일 실시예에 따르면, 제2 금속은 집전체에 포함되는 상기 금속과 상이한 것일 수 있다.
- [0066] 제2 금속은, 니켈인 것일 수 있다.
- [0067] 제2 금속이 집전체 상에 형성됨으로써, 셀 전체의 내부 저항이 크게 감소하고 더 높은 표면적당 정전용량(Areal capacitance)를 가질 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전극은, 활성탄, 그래핀 및 맥신으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 따르면, 전극을 형성하는 단계는, 사출 프린팅에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0071] 프린팅되기 위해서는, 잉크의 형태로 전극 조성물이 준비되어야 하며, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은, 콜로이드 입자가 응집되어 노즐이 막히거나 침전되지 않도록 할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은, 고로딩 상태에서도 형태를 유지할 수 있는 유연학적 특성과 충분한 전자전도도를 가지는 것이고, 기계적 변형 하에서도 형태를 유지할 수 있는 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은, 전극 조성물을 이용하여 형성되는 것일 수 있고, 상기 전극 조성물은, 안정적인 분산성을 가지는 콜로이드 상태의 현탁액일 수 있고, 이를 위해 분산제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시예에 따르면, 분산제는 전극 조성물 내 입자를 잘 분산시키고, 표면 전하의 개질제로서 이용되는 것일 수 있다.
- [0074] 상기 분산제는, 일 실시예로서, 폴리비닐피롤리돈(PVP; Polyvinylpyrrolidone)인 것일 수 있다.
- [0075] 일 실시예에 따르면, 전극은, 도전재로서, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT: Multi-wall carbon nanotube)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브는, 지지체로서도 그 역할을 수행하는 것일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질은, 티올(thiol) 및 탄소 이중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 가지는 물질을 포함하는 것이고, 상기 전해질을 형성하는 단계는, 겔 형태의 고분자를 도포하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0079] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질은, 티올 및 탄소 이중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0080] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질은, 가교성 고분자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시예에 따르면, 상기 전해질은, 티올 및 탄소 이중결합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기를 포함하는 가교성 고분자를 포함하는 것으로서, 티올-엔 클릭 반응이 수행되어 가교되는 것일 수 있다.
- [0082] 일 실시예에 따르면, 전해질을 형성하는 단계는, 사출 프린팅에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0083] 일 실시예에 따르면, 전해질을 형성하는 단계 이후에, 전해질을 경화시키는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 패키징은, 폴리디메틸실록산(PDMS; Polydimethylsiloxane), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA : Poly(methyl methacrylate)) 및 폴리우레탄 (PU : Polyurethane)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0086] 일 실시예에 따르면, 패키징을 형성하는 단계는, 사출 프린팅을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 다형상 유연 슈퍼커패시터는, 전극의 두께를 상대적으로 높게 형성하여 셀의 성능을 극대화시킨 것일 수 있는데, 고로딩 전극 슈퍼커패시터의 경우 집전체로부터 전극이 쉽게 탈리될 수 있다는 문제점이 제기되어 왔다. 이를 해결하기 위해 전해질 상에 패키징을 형성할 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 따르면, 패키징을 형성하여 본 발명에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 중립면을 조절할 수 있다. 이를 통해 전극과 집전체 사이의 계면 안정성이 향상될 수 있다.

- [0089] 일 실시예에 따르면, 패키징을 형성하는 단계는, 전극 및 집전체의 계면에 중립면이 위치할 수 있도록 패키징의 두께를 형성하는 것일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 마스크를 형성하는 단계, 전극을 형성하는 단계, 전해질을 형성하는 단계 및 패키징을 형성하는 단계 중 적어도 하나의 단계는, 사출 프рин팅을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0092] 일 실시예에 따르면, 사출 프린팅은 원하는 곳에 원하는 만큼 물질의 인쇄가 가능한 것으로서, 잉크 직접 인쇄 기법에 해당하는 것이다.
- [0093] 일 실시예에 따르면, 사출 프린팅을 이용하여 다형상의 유연 슈퍼커패시터를 제조할 수 있는 것이며, 원하는 형태로 유연 슈퍼커패시터를 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0094] 일 실시예에 따르면, 사출 프린팅은, 정밀도가 높고, 잉크의 고로딩이 가능한 것일 수 있다.
- [0095] 일 실시예에 따르면, 사출 프린팅을 이용하여, 40 μm 내지 100 μm 의 두께로 마스크, 전극, 전해질 및 패키징 중 적어도 하나가 형성되는 것일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질 상에 패키징을 형성하는 단계 이후에, 상기 패키징 상에 소수성 필름층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것이고, 상기 소수성 필름층은, 파릴렌 C(Parylene C), 폴리에틸렌(Polyethylene) 및 폴리프로필렌(Polypropylene)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 일 실시예에 따르면, 소수성 필름층은, 추가적인 수분의 투과를 막는 것일 수 있다.
- [0099] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터의 제조방법을 순차적으로 나타낸 개념도이다.
- [0100] 도 3을 참조하면, 전해질(500) 상에 패키징(600)을 형성하는 단계 이후에, 패키징(600) 상에 소수성 필름층(800)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 다른 측면에 따른, 다형상 유연 슈퍼커패시터는, 기재; 상기 기재 상에 형성된 집전체; 상기 집전체 상에 형성된 전극; 상기 전극 상에 형성된 전해질; 및 상기 전해질 상에 형성된 패키징;을 포함하고, 본 발명의 일 실시형태에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법에 따라 제조된 것이다.
- [0104] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 슈퍼커패시터는, 상기 집전체 및 상기 전극의 계면에 중립면이 형성되는 것일 수 있다.
- [0105] 일 실시예에 따르면, 슈퍼커패시터의 중립면은 하기 수학식 1에 따라 그 위치가 계산되는 것일 수 있다.
- [0106] [수학식 1]
- $$b = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{E}_i h_i \left[\left(\sum_{j=1}^i h_j \right) - \frac{h_i}{2} \right]}{\sum_{i=1}^n \bar{E}_i h_i}$$
- [0107]
- [0108] 이 때, 각 인자가 의미하는 바는 아래와 같다.
- [0109] b : 중립면의 위치 (윗면에서부터 의 높이)
- [0110] n : 전체 형성되는 물질 층의 수
- [0111] h_i : i 번째 층의 두께
- [0112] $\bar{E}_i$: i 번째 층의 영의 계수(Young's modulus)
- [0113] ν_i : i 번째 층의 포아송 비(Poisson's ration)

- [0114] $\bar{E}_i : E_i(1-v_i^2)$
- [0115] 전극 위에 형성되는 물질(예를 들어, 전해질, 패키징 또는 둘 다)의 영의 계수(Young's modulus)와 포아송 비(Poisson's ratio)에 따라 중립면의 변화 정도가 다르며, 형성되는 물질(예를 들어, 전해질, 패키징 또는 둘 다)의 영의 계수와 포아송 비가 클수록 중립면의 위치 변화에 큰 영향을 줄 수 있다.
- [0116] 특히, 일 실시예에 따르면, 패키징의 두께를 조절하여 중립면의 위치를 변화시키는 것일 수 있다. 패키징을 두 겹게 형성할수록 중립면은 기재에서 전극 방향으로 위치를 변화하게 된다.
- [0117] 일 실시예에 따르면, 중립면은 집전체와 전극의 계면에 형성되는 것이 바람직하다. 중립면은 슈퍼커패시터가 휘거나 변형될 때 상대적으로 그 변화가 가장 적은 면을 의미한다. 이 때, 중립면이 기재 혹은 집전체 상에 위치할 경우 기재 혹은 집전체에서 멀어질수록 그 변형 정도가 커지기 때문에 성능에 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있으며, 특히 분리되기 쉬운 슈퍼커패시터의 각 구성요소 간 계면에서 변형에 의한 스트레스가 누적되어 전극의 탈리 또는 집전체의 탈리 현상이 벌어질 수 있다.
- [0119] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 기재의 두께는, 2 μm 내지 5 μm 인 것이고, 상기 집전체의 두께는, 5 nm 내지 20 nm인 것이고, 상기 기재 및 집전체의 두께비는, 150 : 1 내지 500 : 1인 것일 수 있다.
- [0121] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질의 두께는, 10 μm 내지 30 μm 인 것이고, 상기 패키징의 두께는, 30 μm 내지 70 nm인 것일 수 있다.
- [0123] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0124] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 실시예
- [0127] 폴리이미드 고분자를 스핀코팅하여 기재를 준비하였다. 상기 폴리이미드 기재 상에 NOA68T를 이용하여 마스크를 프린팅하였다. 이 때, 마스크는 슈퍼커패시터의 바람직한 디자인을 고려하여 여러 형상으로 제조할 수 있다. 마스크 물질이 프린팅된 기판에 이온빔 에칭을 수행하였다. 이후, 금과 티타늄을 각각 100 nm, 10 nm가 되도록 증착하여 집전체를 형성하였으며, 마스크 물질을 디클로로메탄을 이용하여 제거하였다.
- [0128] 한편, 활성탄, MWCNT, PVdf, PVP를 7 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 반복적으로 사출 프린팅하여 전극을 형성하였다. 이후, 가교성 고분자를 이용하여 전극 상에 전해질을 형성하였고, 패키징으로서 PDMS를 사출 프린팅하여, 실시예에 따른 다형상 유연 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0130] 비교예
- [0131] 폴리이미드 고분자를 스핀코팅하여 기재를 준비하였다. 상기 폴리이미드 기재 상에 NOA68T를 이용하여 마스크를 프린팅하였다. 이 때, 마스크는 슈퍼커패시터의 바람직한 디자인을 고려하여 여러 형상으로 제조할 수 있다. 이후, 금과 티타늄을 각각 100 nm, 10 nm가 되도록 증착하여 집전체를 형성하였으며, 마스크 물질을 디클로로메탄을 이용하여 제거하였다.
- [0132] 한편, 활성탄, MWCNT, PVdf, PVP를 7 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리를 집전체 상에 반복적으로 사출 프린팅하여 전극을 형성하였다. 이후, 가교성 고분자를 이용하여 전극 상에 전해질을 형성하여, 비교예에 따른 슈퍼커패시터를 제조하였다.

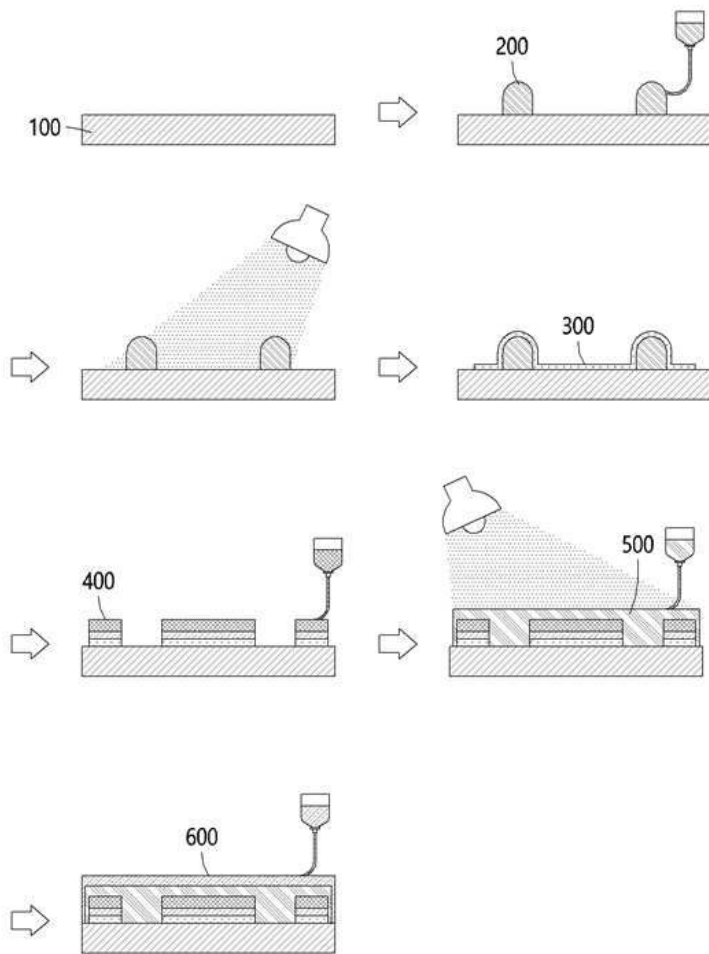
- [0134] 실험예 1
- [0135] 실시예 및 비교예에 따른 슈퍼커패시터에 대하여 만능재료시험기(UTM)를 이용하여 곡률반경 1 mm 하 10,000회의 반복 굽힘 실험을 하였다. 이후, 포텐시오스탯을 이용하여 1 mV/s의 스캔 속도로 순환 전압전류법을 통한 축전 용량 평가를 진행하였다.
- [0136] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 굽힘 전후의 전류 밀도 그래프이다.
- [0137] 도 5는 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터의 굽힘 전후의 전류 밀도 그래프이다.
- [0138] 도 4 및 5를 참조하면, 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 경우 굽힘 전후를 비교하였을 때 그 축전용량에 큰 변화가 없으나, 비교예에 따른 슈퍼커패시터의 경우 굽힘 이후의 축전용량이 크게 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 경우 굽힘 테스트 이후, 굽힘 전의 축전용량 대비 96% 이상의 축전용량을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0140] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.
- [0141] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면 중 전극과 집전체의 계면을 확대하여 촬영한 SEM 이미지이다.
- [0142] 도 8은 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면을 촬영한 SEM 이미지이다.
- [0143] 도 9는 본 발명의 비교예에 따른 슈퍼커패시터를 굽힘 테스트 수행 후 그 단면 중 전극과 집전체의 계면을 확대하여 촬영한 SEM 이미지이다.
- [0144] 도 7 및 9의 확대 부분은, 각각 도 6 및 8에 네모로 표시된 부분을 확대한 이미지에 해당한다.
- [0145] 특히, 도 7 및 9를 비교하면, 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 집전체와 전극이 잘 부착되어 있는 것을 확인할 수 있으나, 비교예에 따른 슈퍼커패시터는 집전체와 전극의 계면에서 탈리가 발생한 것을 확인할 수 있었다.
- [0146] 이는, 비교예와 달리 패키징을 더 형성한 실시예의 슈퍼커패시터에서 중립면이 집전체와 전극 사이에 위치함으로써 굽힘에 따른 스트레스를 덜 받았기 때문이며, 집전체 상에 중립면이 위치했던 비교예의 슈퍼커패시터는 그 스트레스를 이기지 못하고 탈리가 발생한 것을 확인할 수 있었다.
- [0148] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0149] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

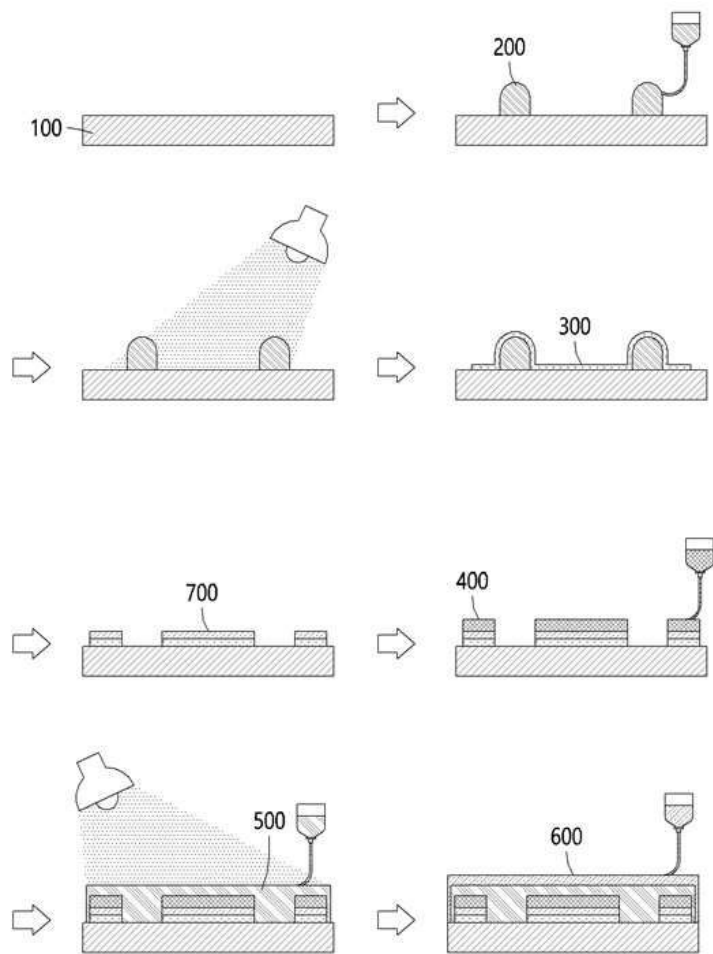
- [0150] 100: 기재
200: 마스크
300: 집전체
400: 전극
500: 전해질
600: 패키징
700: 제2 금속
800: 소수성 필름층

도면

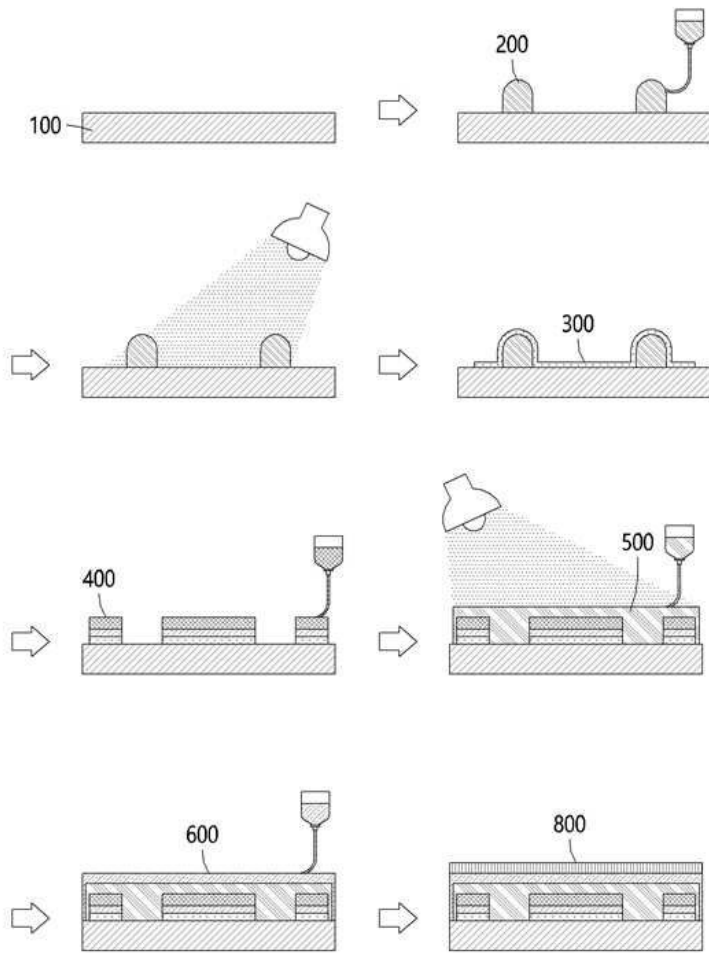
도면1



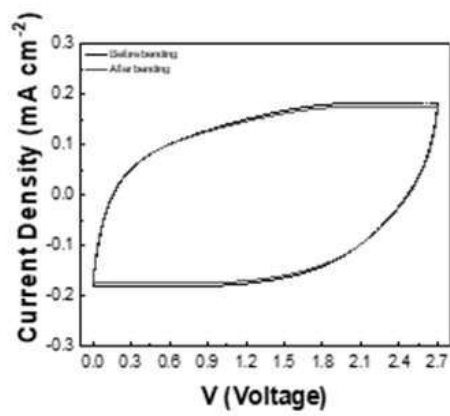
도면2



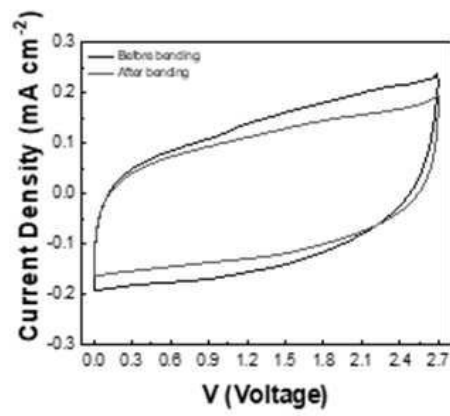
도면3



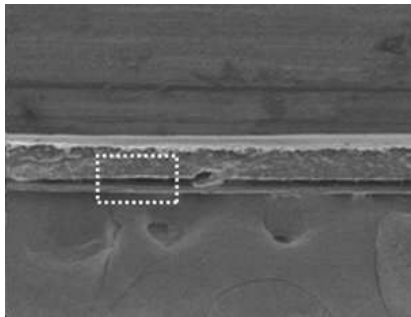
도면4



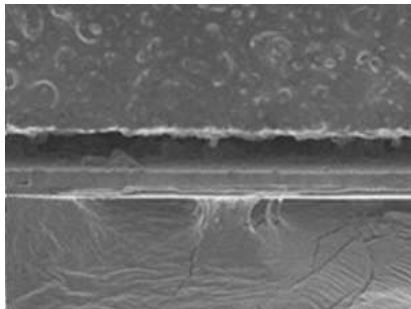
도면5



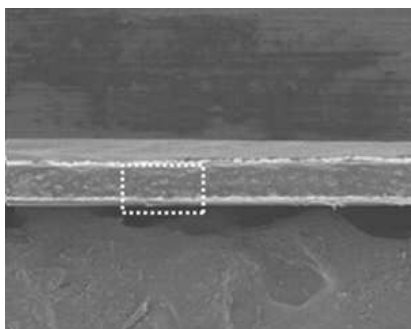
도면6



도면7



도면8



도면9

