



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0127439
(43) 공개일자 2016년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/84 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)
H01G 11/78 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/84 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0058849
(22) 출원일자 2015년04월27일
심사청구일자 2015년04월27일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 약령시로 25 벽산아파트 10
6동 1105호
강유진
서울특별시 성북구 안암로 47 상경빌라 406호
(74) 대리인
이동건

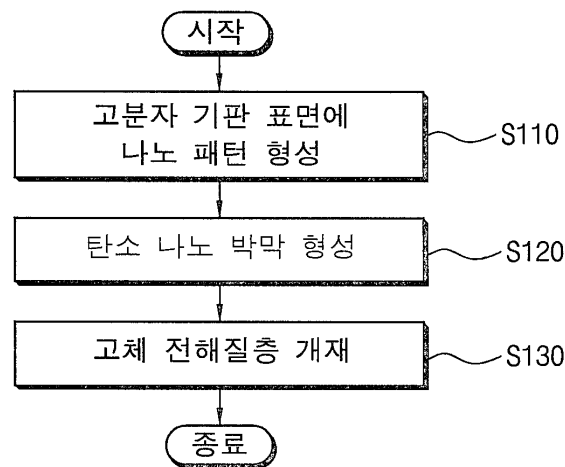
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법

(57) 요약

유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 고분자 기관들 각각의 표면에 대하여 반응성 이온 식각 공정을 수행하여 상기 고분자 기관의 표면에 나노 패턴을 형성한다. 상기 나노 패턴이 형성된 고분자 기관 표면들 각각에 탄소 나노 박막을 형성한다. 이후, 상기 고분자 기관들 사이에 고체 전해질층을 개재시킨다. 이로써 고분자 기관 및 탄소 나노 박막 사이의 계면 부착력이 개선된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/78 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014054955

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_핵심연구

연구과제명 고성능 비대칭형 슈퍼커패시터 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 기관들 각각의 표면에 대하여 반응성 이온 식각 공정을 수행하여 상기 고분자 기관의 표면에 나노 패턴을 형성하는 단계;

상기 나노 패턴이 형성된 고분자 기관 표면들 각각에 탄소 나노 박막을 형성하는 단계; 및

상기 고분자 기관들 사이에 고체 전해질층을 개재시키는 단계를 포함하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응성 이온 식각 공정은 상기 고분자 기관들 각각의 표면에 산소를 포함하는 작용기를 부착시키는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산소를 포함하는 작용기는 C-O 17-21%, C=O 6-10%, O=C-O 6-10% 분율을 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 반응성 이온 식각 공정은 60 내지 80 W의 전력, 30 내지 50 mTorr의 챔버 압력 및 20 내지 40 sccm의 산소 유량 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 탄소 분말을 포함하는 탄소 잉크를 이용하는 스프레이 공정을 통하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 $0.25-0.30 \text{ mg/cm}^2$ 의 밀도를 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고체 전해질층은 이온성 액체 전해질 및 블록 공중합체 고분자를 포함하는 혼합물을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 이온성 액체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드이고, 상기 블록 공중합체 고분자는 폴리(스티렌-블론-에틸렌 옥사이드-블록-스티렌)이고, 상기 블록 공중합체 고분자는 고체 전해질 총 중량 기준 3-5 중량%인 것을 특징으로 하는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 물리적으로 유연성을 갖고 에너지 저장장치로 응용되는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 유연한 물리적 특성을 갖는 유연 전자 기기의 시장의 수요가 급증하고 있다. 따라서, 다양한 분야에서 유

연한 특성을 갖는 소자에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히, 유연 슈퍼커패시터와 같은 유연 에너지 저장장치에 관한 개발 역시 높은 관심을 받고 있다.

- [0003] 상기 유연 슈퍼커패시터는 반영구적인 수명, 높은 출력 밀도, 간단한 구조, 구성 물질의 환경친화성 등의 장점을 가짐에 따라, 플렉서블 에너지 저장장치 분야에서 각광받고 있는 소자들 중 하나이다.
- [0004] 상기 유연 슈퍼커패시터는 일반적으로 기판, 전극 및 전해질층과 같은 구성 요소를 포함하는 층상 구조를 가진다. 또한, 상기 유연 슈퍼커패시터는 구부러졌다 펴는 동작이나 충-방전을 반복하여 실시할 때 어느 하나의 구성 요소가 박리되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 유연 슈퍼커패시터의 안정적인 작동을 위해서 상기 구성 요소에 대하여 안정적인 계면 점착력이 요구된다.
- [0005] 한편, 유연 고체 슈퍼커패시터 분야에서 탄소나노튜브와 이온 젤은 각각 전극 물질과 고체 전해질층으로 응용될 수 있다.
- [0006] 특히, 상기 탄소나노튜브는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성, 화학적 안정성, 물리적으로 유연한 특성을 가짐에 따라 전극 물질로 이용될 수 있다. 또한, 이온 젤은 비휘발성과 전기화학적 안정성, 높은 작동 전압 범위 등의 장점을 가짐에 따라 고체 전해질층을 이루는 물질로 이용될 수 있다. 나아가, 상기 이온 젤은 탄소나노튜브로 이루어진 전극의 표면에 매우 강하게 접합할 수 있으며, 견고하고 안전한 계면을 형성한다.
- [0007] 한편, 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 고분자 기판은 물리적으로 유연함, 높은 물리적 강도, 낮은 밀도, 화학적 안정성, 간편한 공정 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점이 있음에도 불구하고 탄소나노튜브로 이루어진 전극 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판 사이에 계면 점착력이 매우 낮다. 따라서, 탄소나노튜브로 이루어진 전극 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 기판을 포함하는 유연 슈퍼커패시터의 제작에 어려움이 있다.
- [0008] 특히, 유연 슈퍼커패시터는 구부러졌다 펴는 동작이 반복되고 지속적으로 높은 전압이 가해지며 고체 전해질층에 노출되어 있다. 따라서, 상기 유연 슈퍼커패시터를 이루는 구성 요소들 간의 계면 점착력이 낮을 경우 박리 현상이 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 목적은 유연 고분자 기판 및 탄소 나노 박막 사이에 개선된 계면 점착력을 갖는 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 실시예들에 따른 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 고분자 기판들 각각의 표면에 대하여 반응성 이온 식각 공정을 수행하여 상기 고분자 기판의 표면에 나노 패턴을 형성한다. 상기 나노 패턴이 형성된 고분자 기판 표면들 각각에 탄소 나노 박막을 형성한다. 이후, 상기 고분자 기판들 사이에 고체 전해질층을 개재시킨다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응성 이온 식각 공정은 상기 고분자 기판들 각각의 표면에 산소를 포함하는 작용기를 부착시킬 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 산소를 포함하는 작용기는 C-O 17-21%, C=O 6-10%, O=C-O 6-10% 분율을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응성 이온 식각 공정은 60 내지 80 W의 전력, 30 내지 50 mTorr의 챔버 압력 및 20 내지 40 sccm의 산소 유량 조건으로 수행될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 탄소 분말을 포함하는 탄소 잉크를 이용하는 스프레이 공정을 통하여 형성될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 $0.25\text{--}0.30\text{ mg/cm}^2$ 의 밀도를 갖도록 형성될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고체 전해질층은 이온성 액체 전해질 및 블록 공중합체 고분자를 포함하는 혼합물을 이용하여 형성될 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 이온성 액체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드이고, 상기 블록 공중합체 고분자는 폴리(스티렌-블론-에틸렌 옥사이드-블록-스티렌)이고, 상기 블록 공중합체 고분자는 고체 전해질 총 중량 기준 3-5 중량%일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 따르면, 반응성 이온 식각 공정을 통하여 고분자 기판의 표면에 나노 패턴을 형성하고 나아가 친수성의 작용기를 부착한다. 이로써 탄소 나노 박막 및 고분자 기판 사이의 계면 접착력이 증대될 수 있다.

[0019] 나아가, 상기 유연 슈퍼커패시터는 수천회의 충-방전과 수백회의 벤딩 테스트를 수행할 경우, 정전용량의 변화가 거의 없이 안정적으로 구동할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름(a), 자외선 오존(ultraviolet-ozone, UVO) 처리를 한 PET 필름(b) 및 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 처리를 한 PET 필름(c) 각각에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅한 전극을 증류수에 담근 후 초음파 분산기(bath-sonication)을 3분간 실시했을 때 표면 상태를 나타내는 사진들이다.

도 3은 PET 필름 표면(a), RIE 처리를 한 PET 필름(b), 45도 기울인 각도로 촬영한 RIE 처리를 한 PET 필름(c) 및 RIE 처리를 한 PET 필름(d) 각각에 CNT를 코팅한 주사 전자 현미경 사진들이다.

도 4는 PET 필름, UVO 처리를 한 PET 필름 및 RIE 처리를 한 PET 필름의 X선 광전자 분광 스펙트럼(a), PET 필름 표면(b), UVO 처리를 한 필름 표면(c) 및 RIE 처리를 한 필름 표면(d)에 대한 C1s 스펙트럼을 나타내는 그래프들이다.

도 5는 PET 필름(a), UVO 처리를 한 PET 필름(b) 및 RIE 처리를 한 PET 필름(c) 위에서 CNT 잉크의 접촉각 사진들이다.

도 6은 UVO 처리를 한 PET 필름의 표면을 나타내는 주사 전자 현미경 사진이다.

도 7은 수용액 전해질에서 CNT/PET 전극과 CNT/RIE 처리를 한 PET 전극의 정전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 슈퍼커패시터의 순환 전압-전류(a), 정전류 충-방전지(b), 나이퀴스트 선도(c) 및 질량당 정전용량과 전류밀도값(d)을 나타내는 그래프들이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 슈퍼커패시터에 대한 10,000회 이상의 충-방전 테스트 측정 결과를 나타내는 그래프(a), 유연성을 보여주는 사진(b) 및 유연성 측정으로 굽힘 실험 전/후의 순환 전압-전류값을 나타내는 그래프(c)이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유연 슈퍼커패시터를 이용하여 LED를 작동 상태를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0022] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0023] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가

아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 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.

[0025] 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유연 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 고분자 기판들 각각의 표면에 대하여 반응성 이온 식각 공정을 수행하여 상기 고분자 기판의 표면에 나노 패턴을 형성한다(S110). 이로써 상기 고분자 기판에 후속하여 형성되는 탄소 나노 박막 사이에 접촉 면적이 증가될 수 있다. 따라서, 상기 고분자 기판 및 탄소 나노 박막 사이의 계면 접착력이 증대될 수 있다.

[0028] 상기 나노 패턴은 예를 들면 요철 형상을 가질 수 있다. 이와 다르게, 상기 나노 패턴은 다양한 형상을 가질 수 있다. 이로써 상기 고분자 기판은 증가된 표면 거칠기를 가질 수 있다.

[0029] 상기 반응성 이온 식각 공정에서 산소가 공급됨에 따라, 상기 고분자 기판들 각각의 표면에 산소를 포함하는 작용기가 부착될 수 있다. 후속하여 형성되는 탄소 나노 박막을 형성하기 위한 탄소 잉크가 사용될 경우, 상기 산소를 포함하는 작용기가 상기 탄소 잉크의 젖음성이 증대되고 이로써 상기 탄소 나노 박막 및 고분자 기판 사이의 계면 접착력이 증대될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 산소를 포함하는 작용기는 C-O 17-21%, C=O 6-10%, O=C-O 6-10% 분율을 갖도록 형성될 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 반응성 이온 식각 공정은 60 내지 80 W의 전력, 30 내지 50 mTorr의 챔버 압력의 조건에서 수행될 수 있다. 이때, 산소는 20 내지 40 sccm 범위의 유량으로 챔버 내에 공급될 수 있다.

[0032] 이어서, 상기 나노 패턴이 형성된 고분자 기판 표면들 각각에 탄소 나노 박막을 형성한다(S120). 이로써 상기 탄소 나노 박막의 표면에는 나노 패턴이 형성됨에 따라 상기 탄소 나노 박막 및 상기 고분자 기판 사이에 접촉 면적이 증대될 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 탄소 분말을 포함하는 탄소 잉크를 이용하는 스프레이 공정을 통하여 형성될 수 있다. 즉, 상기 나노 패턴이 형성된 고분자 기판 표면들 각각을 향하여 스프레이 건으로 상기 탄소 잉크를 분사한다. 이후, 상기 고분자 기판들 각각에 형성된 분사된 탄소 잉크를 건조시킴으로써 상기 고분자 기판들 각각에 탄소 나노 박막이 형성될 수 있다. 이때, 상기 탄소 나노 박막은 0.25-0.30 mg/cm²의 밀도를 가질 수 있다.

[0034] 한편, 상기 탄소 잉크는 탈이온수에 탄소나노튜브 및 계면 활성제를 첨가하여 상기 탄소나노튜브를 분쇄함으로써, 탄소나노튜브 잉크로 형성될 수 있다.

[0035] 또한, 상기 탄소 나노 박막에 대하여 탈이온수를 세정액으로 이용하는 세정 공정이 추가적으로 수행될 수 있다.

[0036] 상기 고분자 기판들 사이에 고체 전해질층을 개재시킨다(S130). 이로써, 유연 슈퍼커패시터가 제조될 수 있다.

[0037] 상기 고체 전해질층은 이온성 액체 전해질 및 블록 공중합체 고분자를 포함하는 혼합물을 이용하여 형성될 수 있다.

[0038] 여기서, 상기 이온성 액체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드를 포함하고, 상기 블록 공중합체 고분자는 폴리(스티렌-블론-에틸렌 옥사이드-블록-스티렌)를 포함한다. 이때, 상기 블록 공중합체 고분자는 고체 전해질 총 중량 기준 3-5 중량%인 중량비를 가질 수 있다.

- [0039] 유연 슈퍼커패시터의 제조
- [0040] 제조예 1. 나노 패턴이 형성된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판 제조
- [0041] 먼저 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 물과 에탄올을 이용하여 세척하였다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 표면에 대하여 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 공정을 수행하였다. 이로써 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 표면에 나노 패턴이 형성되었다.
- [0042] 제조예 2. 탄소나노튜브 잉크의 제조
- [0043] 탄소나노튜브 분산 용액은 20 ml의 증류수에 20 mg의 탄소나노튜브와 20 mg의 계면활성제인 sodium dodecylbenzenesulfonate 를 첨가하고 초음파 분산기(bath-sonication)를 5분, 초음파 분쇄기(bar-sonication)을 20분 실시하였다.
- [0044] 제조예 3. 폴리에틸렌 테레프탈레이트/탄소나노튜브 전극 제조
- [0045] 제조예 2에서 제작한 탄소나노튜브 잉크를 이용하여 제조예 1에서 제작한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판을 향하여 스프레이 건을 이용하여 스프레이 공정(spray-method)이 수행되었다. 40-60℃ 핫플레이트에서 상기 탄소나노튜브로 코팅한 후 1시간동안 건조시켜 탄소나노튜브로 이루어진 전극을 형성하였다.
- [0046] 이후, 건조된 전극을 15 ml의 증류수에 30-60분간 넣고 잔여 불순물을 제거한 후 40-60℃ 핫플레이트에서 1시간 동안 건조시킨다.
- [0047] 제조예 4. 고체 전해질 제조
- [0048] 이온성 전해질을 기반으로 한 고체 전해질은 이온성 액체 전해질인 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)([EMIM][Nf₂]) 3 ml에 poly(styrene-block-ethylene oxide-block-styrene)(PS-PEO-PS) 공중합체 고분자 192 mg과 acetonitrile 20 ml를 넣고 12시간 동안 질소분위기에서 교반시킨 후, 130 ℃에서 24시간 동안 진공펌프를 이용하여 acetonitrile을 제거하여 얻었다.
- [0049] 제조예 5. 폴리에틸렌 테레프탈레이트/탄소나노튜브 전극 및 고체 전해질을 포함하는 슈퍼커패시터의 제조
- [0050] 고체 전해질을 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름/탄소나노튜브 전극의 활성물질층 위에 코팅한다. 이후 또 다른 테레프탈레이트/탄소나노튜브 전극을 상기 고체 전해질층로 향하도록 한 후, 전면적에 코팅될 수 있도록 가압하여 유연 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0051] <비교예 1>
- [0052] 제조예 2 내지 제조예 3과 동일한 방법으로 전극을 제작하였다. 다만 기판을 제조예1에서 제조한 반응성 이온 식각 공정이 수행되지 않아 표면 처리되지 않은 기판을 사용하였다. 이후, 제조예 4 및 5와 동일하게 방법으로 유연 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0053] <비교예 2>
- [0054] 제조예 2 내지 제조예 3과 동일한 방법으로 전극을 제작하였다. 다만 기판을 제조예 1에서 제조한 반응성 이온 식각 방식 대신 자외선 오존 방식으로 처리 한 기판을 사용하였다. 자외선 오존 방식은 저압 수은 램프를 사용하여 25 mW/cm²의 자외선을 5분동안 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판에 가하였다. 이후, 제조예 4 및 5와 동일하게 방법으로 유연 슈퍼커패시터를 제조하였다.

- [0055] 유연 슈퍼커패시터에 대한 평가
- [0056] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 표면과 탄소나노튜브가 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 표면의 구조와 형상은 주사전자현미경을 통하여 확인하였다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트 표면의 화학적 조성과 작용기 상태는 X선 광전자 분광 스펙트럼을 사용해 확인하였다. 전극의 전기화학적 특성은 전기화학 분석장치를 이용하여 3전극 시스템에서 실시하였다. 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성은 전기화학 분석장치를 이용하여 2전극 시스템에서 실시하였다.
- [0057] (1) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 표면에 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE)처리를 하면 PET기판과 CNT 사이의 점착력이 향상된다. CNT/PET 사이의 점착력 영향을 보기 위하여 증류수에 CNT가 코팅된 PET 전극을 넣고 초음파 분산기(bath-sonicator)를 3분간 실시하였다.
- [0058] 도 2는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름(a), 자외선 오존(ultraviolet-ozone, UVO) 처리를 한 PET 필름(b) 및 반응성 이온 식각(reactive ion etching, RIE) 처리를 한 PET 필름(c) 각각에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅한 전극을 증류수에 담근 후 초음파 분산기(bath-sonication)을 3분간 실시했을 때 표면 상태를 나타내는 사진들이다.
- [0059] 도 2의 (a), (b) 및 (c)의 경우는 표면 처리를 하지 않은 PET, 자외선 오존(ultraviolet/ozone, UVO)처리한 PET 및 RIE처리를 한 PET 기판 각각에 코팅된 CNT가 초음파 분산기 실험 이후 잔류하는 CNT를 나타낸다.
- [0060] (a) PET 기판에 아무 처리를 하지 않았을 경우, PET와 CNT 사이의 점착력은 매우 약하다. 초음파 분산 실험 이후로 대부분의 CNT들이 박리됨으로 확인할 수 있다.
- [0061] (b) UVO처리를 한 PET의 경우, 점착력이 다소 향상되어 초음파 분산기 실험 이후 CNT들이 PET 기판에 어느 정도 잔류하는 상태를 확인할 수 있다. 하지만, UVO 처리를 해도 PET와 CNT간의 계면 점착력은 그다지 높지 않아, 상당수의 CNT들이 PET 기판 표면에서 박리됨을 확인할 수 있다.
- [0062] (c) RIE 처리가 된 PET의 경우, PET 기판 상에 코팅된 CNT들이 거의 그대로 잔류함을 확인할 수 있다. 이로써, RIE 처리에 의해 PET 표면이 물리적, 화학적으로 변화하였고 그로 인해 계면 점착력 특성이 개선됨을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 3은 PET 필름 표면(a), RIE 처리를 한 PET 필름(b), 45도 기울인 각도로 촬영한 RIE 처리를 한 PET 필름(c) 및 RIE 처리를 한 PET 필름(d) 각각에 CNT를 코팅한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [0064] 도 3을 참조하면, RIE 처리에 의해 PET 표면에 생성된 나노 패턴은 점착력 특성 향상에 영향을 준다.
- [0065] (a)의 경우, 표면 처리하지 않은 PET의 표면이 평평하다.
- [0066] (b)의 경우, PET 표면에 RIE 처리를 하여, 그 표면이 거칠어지고 미세한 구조물들이 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0067] (c)의 경우, RIE 과정에서 발생하는 높은 에너지의 이온들에 의해 PET 표면이 식각되고 거칠어지게 된다. 이렇게 생성된 나노 패턴들의 평균 높이와 두께는 각각 270-410 nm, 60-100 nm이다. 평균 나노 패턴들의 밀도는 3-7 개/ μm^2 이다.
- [0068] 또한, 각각의 나노 패턴들을 원기둥 모양으로 가정하고 표면적을 계산했을 때, 평평한 PET의 표면적보다 약 45% 증가하는 것으로 나타난다. 즉, 증가된 면적만큼 CNT로 이루어진 탄소 나노 박막 및 PET 기판 사이의 접촉 면적이 증가하게 된다.
- [0069] (d)의 경우, CNT는 특유의 1차원 형태와 유연성 때문에 거친 PET 표면을 따라서 균일하게 코팅된다. 결과적으로 나노 패턴들에 의해 CNT로 이루어진 탄소 나노 박막 및 PET 기판 사이의 접촉 면적이 증가하게 되고, 이로 인해 계면 점착력이 향상된다.
- [0070] 도 4는 PET필름, UVO 처리를 한 PET 필름 및 RIE 처리를 한 PET 필름의 X선 광전자 분광 스펙트럼(a), PET 필름 표면(b), UVO 처리를 한 필름 표면(c) 및 RIE 처리를 한 필름 표면(d)에 대한 C1s 스펙트럼을 나타내는 그래프

들이다.

[0071] 도 4를 참고하면, RIE 처리에 의해 PET 표면의 화학적 상태가 변화하며 이 점 역시 CNT로 이루어진 탄소 나노 박막 사이의 접촉 특성이 개선된다.

[0072] 이를 확인하기 위하여, RIE 처리를 했을 경우 화학적, 물리적 변화가 모두 일어나기 때문에 화학적 변화에 의한 영향만 분리하여 알아보기 위해 표면의 물리적 변화는 거의 없고 화학적 변화만 일어나는 UVO 처리를 한 PET 기판과 비교 실험을 진행하였다.

[0073] (a)를 참고하면, PET 표면의 탄소 대 산소의 비율을 X선 광전자 분광 스펙트럼을 통해 알아본 결과 아무 처리를 하지 않은 PET는 3.9, UVO 처리를 했을 경우 1.9, RIE 처리를 했을 경우 2.1로 변화하였다.

[0074] (b) 내지 (d)를 참고하면, PET 표면의 작용기의 경우 극성 결합인 C-O, C=O, O=C-O 그룹은 증가하고 무극성 그룹인 C-C결합은 감소하는 것으로 나타났다. 산소를 포함하는 작용기의 증가는 PET 표면의 친수성 향상의 원인이 된다.

표 1

작용기 종류	PET	UVO-PET	RIE-PET
C-C	73.22%	62.43%	64.58%
C-O	13.89%	15.14%	19.23%
C=O	7.45%	11.04%	8.00%
O=C-O	5.43%	11.38%	8.19%

[0076] 도 5는 PET 필름(a), UVO 처리를 한 PET 필름(b) 및 RIE 처리를 한 PET 필름(c) 위에서 CNT 잉크의 접촉각 사진들이다. 도 6은 UVO 처리를 한 PET 필름의 표

[0077] 도 5를 참고하면, UVO와 RIE 처리를 했을 경우 PET 표면의 친수성이 증가하게 되고, 이 점은 CNT 잉크의 젖음성에 영향을 준다.

[0078] (a)를 참고하면, 표면 처리하지 않은 PET 표면에 CNT 잉크 한방울을 떨어뜨리면 접촉각이 약 55-65도로 측정된다.

[0079] (b) 및 (c)를 참고하면, UVO처리를 한 PET와 RIE 처리를 한 PET는 모두 약 35-40도 정도의 접촉각을 갖는다.

[0080] 따라서, 표면 처리를 진행한 PET에서 CNT 잉크의 젖음성이 증대됨에 따라 PET 기판과 CNT로 이루어진 탄소 나노 박막 사이의 계면 접촉력이 개선된다. UVO 처리와 RIE 처리를 했을 경우 탄소와 산소의 비율, 젖음성 등 화학적 특성의 영향은 유사한 반면에, UVO 처리를 했을 경우 PET 표면의 물리적인 변화들이 거의 나타나지 않았다. (도 6 참조) 그러므로 RIE 처리에 의한 PET 표면의 물리적 변화와 화학적 변화는 모두 CNT와의 접촉력 향상에 기여를 한다.

[0081] 도 7은 수용액 전해질에서 CNT/PET 전극과 CNT/RIE 처리를 한 PET 전극의 정전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

[0082] 도 7을 참조하면, CNT와 PET 간 향상된 계면 접촉 특성은 전극의 충-방전 반복실험을 통해 증명할 수 있다. 상기 충-방전 반복 실험에서, 작동 전압 범위 ~1 V, 스캔 속도 200 mV/s에서 충-방전 1000회를 반복했을 때 질량당 정전용량의 변화를 측정하였다.

[0083] 전극 수명 테스트는 0.5 M Na₂SO₄ 수용액에서 3전극 시스템을 이용하여 순환 전압-전류법으로 실시하였다. 충-방전을 1000회 반복했을 때, RIE 처리를 한 PET 위에 CNT를 코팅한 전극의 정전용량은 95.4% 유지가 된 반면, 아무 처리를 하지 않은 PET위에 CNT를 코팅한 전극의 정전용량은 67.2% 유지되었다. 이 결과는 CNT와 PET 사이의 접촉력 향상은 슈퍼커패시터의 수명 향상에 매우 크게 기여할 수 있다는 것을 보여준다. 아무 처리하지 않은 PET 기판의 경우 수명 테스트가 끝난 후 기판에서 떨어진 CNT들이 전해질 용액에 떠 있는 것을 발견할 수 있다. RIE처리를 한 PET의 경우 실험이 끝난 후에도 전극에 큰 변화가 발견되지 않는다.

[0084] 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 슈퍼커패시터의 순환 전압-전류(a), 정전류 충-방전지(b), 나이퀴스트 선도(c) 및 질량당 정전용량과 전류밀도값(d)를 나타내는 그래프들이다.

[0085] 도 8을 참조하면, RIE 처리를 한 PET 위에 CNT를 코팅한 전극과 고체 전해질을 이용해 제작한 플렉서블 고체 슈퍼커패시터는 전기화학적으로 좋은 특성을 보임을 확인할 수 있다.

[0086] (a)는, 2전극 시스템에서 측정한 순환 전압-전류 그래프이다. 상기 슈퍼커패시터는 다양한 스캔 속도에서 안정적으로 작동이 가능하다. 또한 이온성 액체 전해질 기반의 고체전해질을 사용했기 때문에 작동 가능한 전압범위가 3 V까지 가능하다.

[0087] (b)는, 전류 밀도 2 A/g에서 측정한 정전류 충-방전 측정 그래프이다. 이등변 삼각형 모양의 그래프 모양은 이 슈퍼커패시터가 전기 이중층 커패시터로 작동하는 것을 의미한다. 정전류 충-방전 그래프의 방전시 기울기를 이용해서 질량당 정전용량, 에너지 밀도, 출력 밀도를 구했을 때 각각 70 F/g, 21.1 Wh/kg, 2.95 kW/kg으로 측정되었다.

수학식 1

$$C_{SP} = \frac{4 \cdot I}{M \cdot dV/dt}, \quad E_{cell} = \frac{1}{2} C_{cell} \times V^2, \quad P_{cell} = \frac{E_{cell}}{dt}$$

[0088]

[0089] 여기에서 M은 양쪽 전극의 CNT질량, I는 가해진 전류, dV/dt는 방전시 기울기, V와 t는 각각 IR드랍 이후 전압과 시간을 의미한다.

[0090] 이 때, C_{cell}은 C_{sp}의 1/4의 값을 갖는다.

[0091] (c)를 참고하면, 나이퀴스트 선도에서 등가 직렬 저항을 측정하면 약 34 Ω 정도이다.

[0092] (d)를 참고하면, 전류 밀도를 2 A/g에서 20 A/g까지 증가시켰을 때 질량당 정전용량은 약 70%정도 유지됨을 확인할 수 있다.

[0093] 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 슈퍼커패시터에 대한 10,000회 이상의 충-방전 테스트 측정 결과를 나타내는 그래프(a), 유연성을 보여주는 사진(b) 및 유연성 측정으로 굽힘 실험 전/후의 순환 전압-전류값을 나타내는 그래프(c)이다.

[0094] 도 9를 참조하면, 상기 유연 슈퍼커패시터는 구부렸다 펴는 동작을 반복하거나 충-방전을 반복해도 구성 물질간 계면 상태와 전기화학적 특성을 그대로 유지한다.

[0095] (a)는, 표면 처리를 하지 않은 PET 전극으로 제작한 슈퍼커패시터와 RIE 처리를 한 PET 전극으로 제작한 슈퍼커패시터의 충-방전 수명테스트 결과를 나타낸다.

[0096] 10,000회의 충-방전 이후에 RIE처리를 한 PET 기반 슈퍼커패시터와 표면 처리하지 않은 PET 기반 슈퍼커패시터의 정전용량은 각각 87.5%, 55.8% 유지된다.

[0097] (b)에서 유연 슈퍼커패시터의 유연성을 확인할 수 있다.

[0098] (c)는 플렉서블 슈퍼커패시터를 반지름 5 mm의 곡률로 200번 구부렸다 펴는 동작을 반복했을 때 순환 전압-전류 그래프의 변화를 나타낸다. 질량당 정전용량과 순환 전압-전류 그래프의 개형은 200번 굽혔다 펴는 동작을 반복했음에도 불구하고 변하지 않는다.

[0099] 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유연 슈퍼커패시터를 이용하여 LED를 작동 상태를 나타내는 사진이다.

[0100] 도 10을 참조하면, 상기 유연 슈퍼커패시터를 이용하여 LED를 작동시킬 수 있다.

[0101] 상술한 바와 같이 같이 같이 CNT로 이루어진 탄소 나노 박막 및 반응성 이온 식각 공정을 통하여 나노 패턴이 형성된 PET 기반 사이의 계면 접착성이 개선된다. 따라서, 유연 슈퍼커패시터의 성능이 크게 향상될 수 있다.

산업상 이용가능성

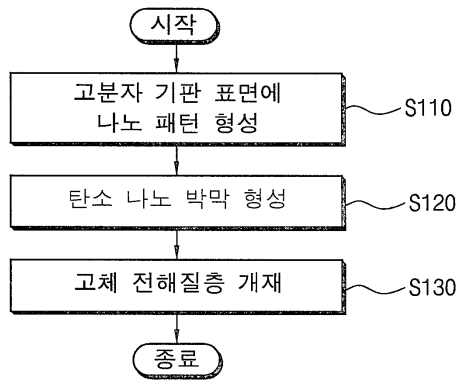
[0102] 이러한 슈퍼커패시터는 고용량 에너지 저장 소자로서 유연 전자기기에서 유용하게 활용될 수 있다.

[0103] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특

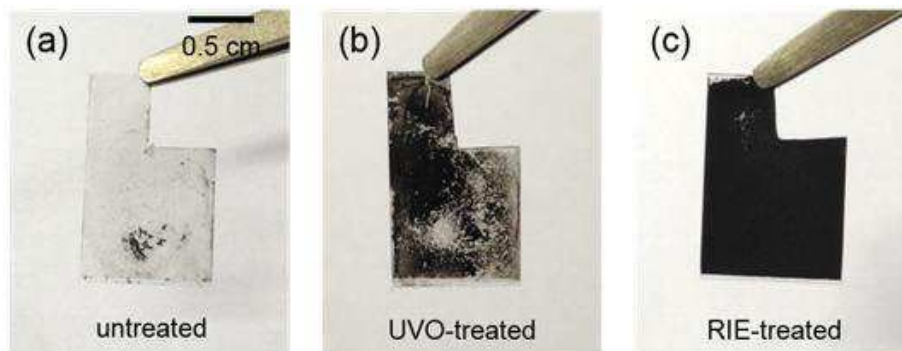
허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

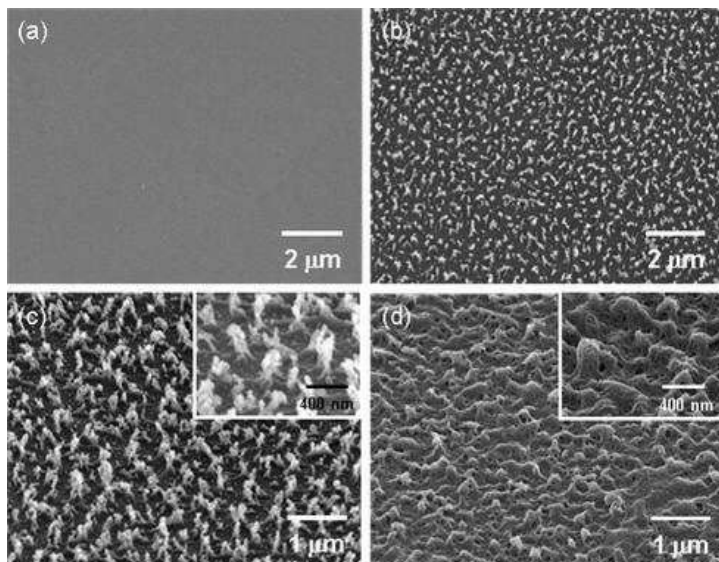
도면1



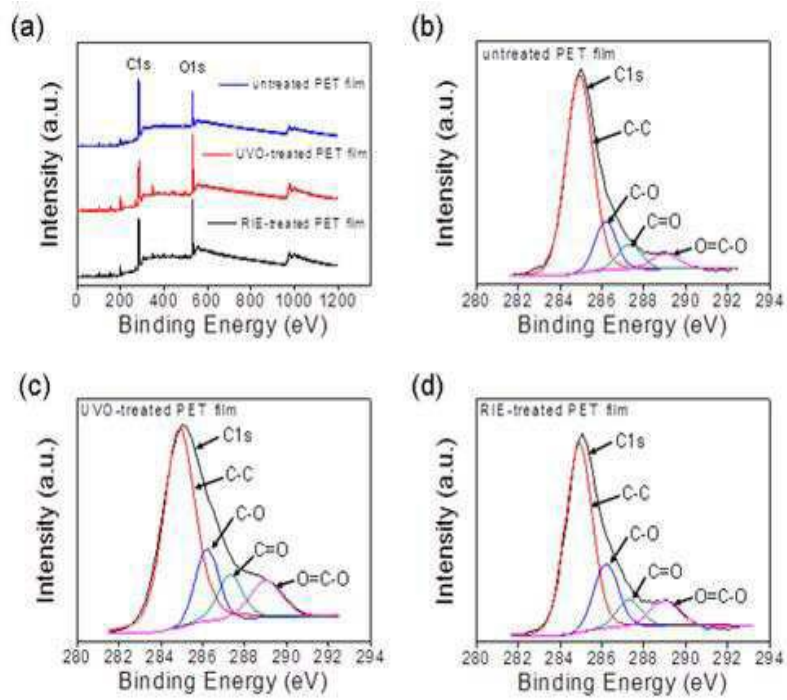
도면2



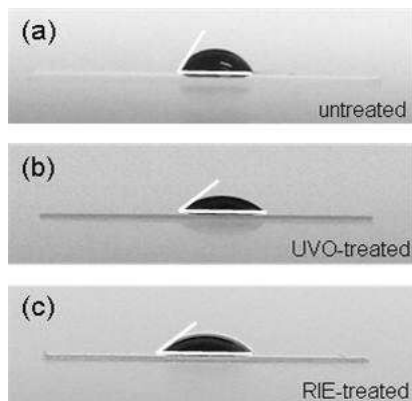
도면3



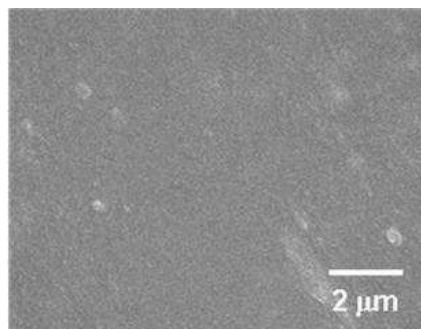
도면4



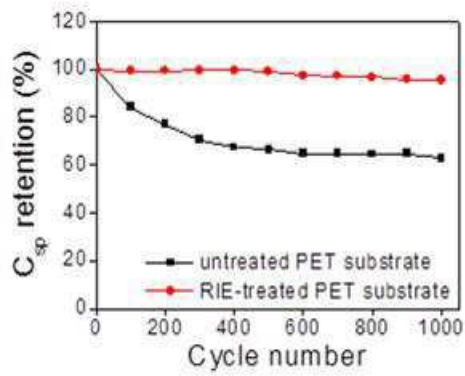
도면5



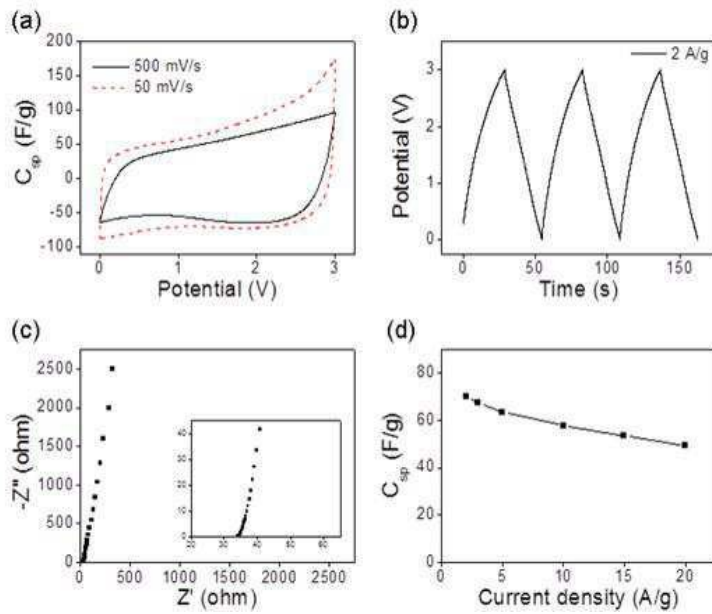
도면6



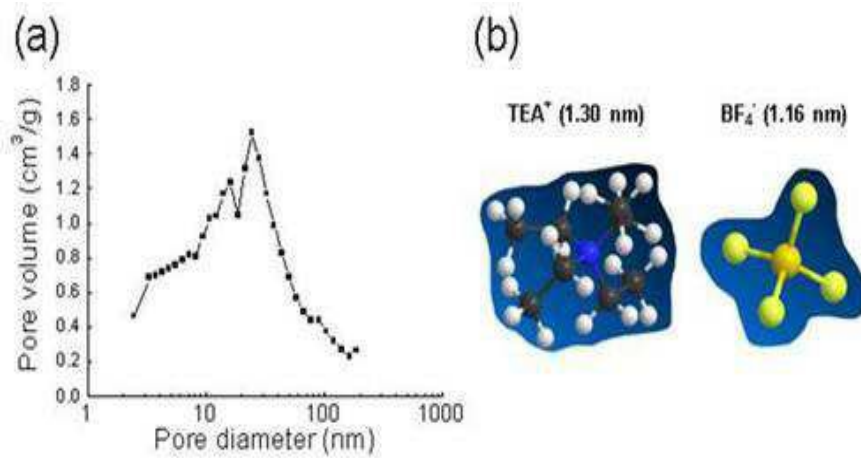
도면7



도면8



도면9



도면10

