



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월23일
(11) 등록번호 10-2035553
(24) 등록일자 2019년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0016725
(22) 출원일자 2018년02월12일
심사청구일자 2018년02월12일
(65) 공개번호 10-2019-0097379
(43) 공개일자 2019년08월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR101584246 B1*
KR1020030054254 A*
KR1020140145450 A*
WO2017109693 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이민형
경기도 화성시 동탄청계로 303-33 1103동 201호(청계동, 모아미래도아파트)
정재민
경기도 고양시 일산동구 노루목로 80, 302동 602호(장항동, 호수마을3단지아파트)
이상화
경기도 용인시 기흥구 예현로 15, 107동 702호(서천동, 서그내마을에스케이아파트)
(74) 대리인
특허법인도담

전체 청구항 수 : 총 20 항

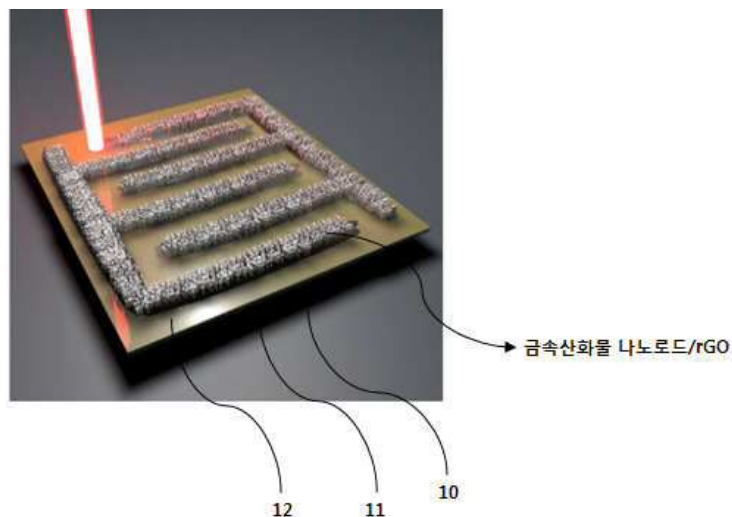
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 패턴화된 금속 산화물 나노로드를 제조하는 방법

(57) 요약

본 개시 내용에서는 광을 열로 전환하는 광열(photothermal) 반응을 이용하여 금속 이온-함유 전구체가 코팅, 임베디드 또는 혼합된 그래핀 산화물(graphene oxide) 층의 원하는 부위를 환원시키면서 금속 이온-함유 전구체를 금속 또는 금속 산화물 나노입자로 전환시키고, 후속적으로 전환된 금속 또는 금속 산화물 나노입자를 시드(seed)로 하여 금속 산화물 나노로드를 성장시킴으로써 패턴화된 금속 산화물 나노로드를 제조하는 방법이 기재된다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01G 11/46 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20161653

부처명 교육부

연구관리전문기관 (주)삼성전자

연구사업명 지원사업

연구과제명 레이저 패터닝 기술을 이용한 나노스케일 metal oxide 바텀-업 합성법 개발과 이를 이용한 소자 구현(2/5)

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2020.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3D1A1039379

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 d-오비탈의 소자적, 기하학적 제어

기여율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기재(substrate)를 제공하는 단계;

상기 기재 상에 그래핀 산화물 층을 형성한 후에 상기 그래핀 산화물 층에 금속(M1) 이온-함유 전구체를 코팅 또는 임베딩하는 단계;

상기 금속(M1) 이온-함유 전구체가 임베딩된 그래핀 산화물 층에 대하여 원하는 패턴으로 레이저를 선택적 조사하는 단계, 여기서 상기 레이저는 그래핀 산화물의 적어도 일부를 환원시키는 에너지를 제공하여 조사 영역에서 열을 발생시키는 한편, 금속(M1) 이온-함유 전구체를 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자로 전환시킴; 및
상기 전환된 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자를 시드로 하여 금속(M2) 산화물 재질의 나노로드를 성장시키는 단계;

를 포함하고, 그리고

상기 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자의 사이즈는 1 내지 300 nm 범위인 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 2

기재(substrate)를 제공하는 단계;

상기 기재 상에 그래핀 산화물 및 금속(M1) 이온-함유 전구체를 함유하는 혼합 용액을 도포하여 혼합층을 제조하는 단계;

상기 혼합층에 대하여 원하는 패턴으로 레이저를 선택적 조사하는 단계, 여기서 상기 레이저는 그래핀 산화물의 적어도 일부를 환원시키는 에너지를 제공하여 조사 영역에서 열을 발생시키는 한편, 금속(M1) 이온-함유 전구체를 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자로 전환시킴; 및

상기 환원된 그래핀 산화물 상에 존재하는 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자를 시드로 하여 금속(M2) 산화물 재질의 나노로드를 성장시키는 단계;

를 포함하고, 그리고

상기 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자의 사이즈는 1 내지 300 nm 범위인 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노로드를 성장하는 단계는 수열합성 반응에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속(M1) 및 상기 금속(M2) 각각은 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 실리콘(Si), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속(M1) 이온-함유 전구체는 질산염, 황산염, 아세트산염, 포름산염, 할로젠화물, 수산화물, 이의 조합 또는 이의 수화물인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속(M1) 및 금속(M2)은 서로 동일하거나, 또는 상이한 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기재는 무기계 기재 또는 유기계 기재인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 무기계 기재는 실리콘, 실리콘카바이드, 비소갈륨, 인화인듐, 인화갈륨, 인화알루미늄, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 티타니아, 사파이어, 석영 및 파이렉스로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 유기계 기재는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA) 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 그래핀 산화물 층의 두께는 0.5 내지 10 μm 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 그래핀 산화물 : 금속(M1) 이온 함유-전구체의 비는 중량 기준으로 1 : 0.5 내지 2 범위이고, 그래핀 산화물과 금속(M1) 이온-함유 전구체의 혼합층의 두께는 0.5 내지 10 μm 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레이저는 적외선 레이저인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 적외선 레이저의 파장 범위는 700 내지 850 nm이고, 상기 적외선 레이저의 출력은 30 내지 100 mW 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제3항에 있어서, 상기 수열 합성 반응은,
 금속(M2) 전구체를 함유하는 용액을 제공하는 단계; 및
 상기 금속(M2) 전구체를 함유하는 용액을 전환된 상기 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자의 시드 상에 60 내지 200°C에서 1 내지 24 시간 동안 접촉시켜 반응시키는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 금속(M2) 전구체를 함유하는 용액은, 헥사메틸렌테트라아민, 에틸렌디아민, 암모니아, 폴리에틸렌아민, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 금속(M2) 전구체를 함유하는 용액 내 금속(M2) 전구체의 농도는 10 내지 50 mM 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 금속(M2) 전구체를 함유하는 용액 내 첨가 성분의 전체 농도는 12.5 내지 100 mM 범위이고, 또한 금속(M2) : 첨가 성분의 물 비는 1 : 0.5 내지 3의 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 금속 산화물 나노로드의 직경은 50 내지 200 nm이고, 상기 금속 산화물 나노로드의 길이는 2 내지 15 μ m 범위인 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 따라 제조된 패턴화된 금속 산화물 나노로드가 형성된 기재 상에 전해질을 도포하는 단계; 및

상기 도포된 전해질을 건조시키는 단계;

를 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 전해질은 고상 전해질로서 고분자 매트릭스 및 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 전해질은 무기계 전해질, 유기계 전해질 또는 이온성 액체로서,

상기 무기계 전해질은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄), 수산화칼륨(KOH), 염화칼륨(KCl), 황산나트륨(Na₂SO₄), 염화리튬(LiCl), 과염소산리튬(LiClO₄) 및 이의 조합으로부터 선택되고,

상기 유기계 전해질은 메탄설폰산, 에탄설폰산, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), Et₄NBF₄(tetraethylammonium tetrafluoroborate) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고

상기 이온성 액체는 테트라에틸-암모늄(tetraethyl-ammonium), 테트라부틸-암모늄(tertabutyl-ammonium), 테트라페닐-포스포늄(tetraphenyl-phosphonium), 에틸-메틸이미다졸리움(ethyl-methylimidazolium), 퍼클레이트(perchlorate), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate), 테트라페닐보레이트(tetraphenylborate), 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate; triflate), 비스((트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 패턴화된 금속 산화물 나노로드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 광을 열로 전환하는 광열(photothermal) 반응을 이용하여 금속 이온-함유 전구체가 코팅, 임베디드(매립된) 또는 혼합된 그래핀 산화물(graphene oxide) 층의 원하는 부위를 선택적으로 환원시키면서 금속 이온-함유 전구체를 금속 또는 금속 산화물 나노입자로 전환시키고, 후속적으로 전환된 금속 또는 금속 산화물 나노입자를 시드(seed)로 하여 금속 산화물 나노로드를 성장시킴으로써 패턴화된 금속 산화물 나노로드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 현재 석탄에너지의 고갈 문제 및 대체에너지에 대한 문제가 지속적으로 제기되어 왔으며 이로 인하여 효율적인 에너지 생산뿐만 아니라 효율적인 에너지의 저장 및 사용도 크게 중요해지고 있다. 이중에서도 에너지 저장 장치는 전자 장치의 소형화와 에너지 저장 장치의 수요 증가로 인하여 주목을 받고 있다. 특히, 전기이중층 커패시터 또는 슈퍼 커패시터와 같은 전기화학적 저장 장치의 성능 및 효율을 개선하고, 휴대 가능한 스마트 전자 디바이스에 적합하도록 경량이면서 박막 및 컴팩트 특성을 갖는 연성 유닛 형태로 제조하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이와 관련하여, 전기이중층 커패시터는 전극과 전해질 사이의 계면에서 전극 내의 전하와 전해질 내의 이온의 배열에 따라 에너지가 충전이 이루어진다.
- [0003] 그러나, 기존 기술의 경우 소형화 과정 중 단락 현상이 발생할 수 있고, 종래의 전극 재료를 사용할 경우 신규의 디바이스 구조와의 상용성이 문제시된다. 이러한 문제점을 완화하기 위하여, 리소그래피 테크닉, 선택적 습식(wetting) 유도 패터닝, 레이저 유도 패터닝과 같은 다양한 미세패턴 기술을 이용하여 높은 에너지 및 출력 밀도를 갖는 마이크로 슈퍼-커패시터(micro-supercapacitor, MSC)를 제조하는 연구 역시 진행 중이다.
- [0004] 그럼에도 불구하고, 일반적으로 사용되는 탄소 재료로부터 제조되는 이중 층 고유의 낮은 에너지 밀도로 인하여 성능을 개선하는데 한계가 있으며, 따라서 패러데이 반응(faradaic reaction)에 의하여 에너지 밀도(즉, 전도성 고분자 및 금속 산화물)를 잠재적으로 증가시킬 수 있는 산화 환원 반응(redox reaction) 재료를 이용하고, 이에 미세패턴을 형성하는 기술이 요구된다.
- [0005] 이와 관련하여, 탄소 재료와 금속산화물 재료 또는 반도체 산화물 재료를 함유한, 환원 반응 구조를 갖는 층 구조에 국소적으로 에너지를 집중하는 방식으로 열원을 조사하여 선택적으로 가열하는 방식으로 탄소 재료에 의하여 금속산화물 재료 또는 상기 반도체 산화물 재료를 각각 금속 또는 반도체로 환원시킴으로써 원하는 형상의 금속 영역 또는 반도체 영역을 형성하는 방법도 알려져 있다(예를 들면, 일본특허공개번호 제2010-287810호 및 제2010-287811호). 이때, 국소적 에너지 집중 수단으로 레이저를 사용할 수 있고, 원하는 위치에 원하는 패턴으로 금속층 또는 반도체 층을 형성할 수 있다.
- [0006] 그러나, 미세패턴화 기술은 여전히 개선 필요성이 있으며, 더 나아가 에너지 및 출력 밀도 등을 증가시키면서도 미세 패터닝을 달성할 수 있는 방안에 대한 기술적 요구가 지속적으로 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 개시 내용에서는 종래 기술에 비하여 간편하면서도 효과적인 미세패턴(예를 들면, 도전성 미세패턴)을 구현함과 동시에 패러데이 반응에 의하여 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 신규의 레독스(산화환원)-활성 재료 시스템의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면,
- [0009] 기재(substrate)를 제공하는 단계;
- [0010] 상기 기재 상에 그래핀 산화물 층을 형성한 후에 상기 그래핀 산화물 층에 금속(M1) 이온-함유 전구체를 코팅 또는 임베딩하는 단계;
- [0011] 상기 금속(M1) 이온-함유 전구체가 임베딩된 그래핀 산화물 층에 대하여 원하는 패턴으로 레이저를 선택적 조사하는 단계, 여기서 상기 레이저는 그래핀 산화물의 적어도 일부를 환원시키는 에너지를 제공하여 조사 영역에서 열을 발생시키는 한편, 금속(M1) 이온-함유 전구체를 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자로 전환시킴; 및
- [0012] 상기 전환된 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자를 시드로 하여 금속(M2) 산화물 재질의 나노로드를 성장시키는 단계;
- [0013] 를 포함하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법이 제공된다.
- [0014] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면,
- [0015] 기재(substrate)를 제공하는 단계;

- [0016] 상기 기재 상에 그래핀 산화물 및 금속(M1) 이온-함유 전구체를 함유하는 혼합 용액을 도포하여 혼합층을 제조하는 단계;
- [0017] 상기 혼합층에 대하여 원하는 패턴으로 레이저를 선택적 조사하는 단계, 여기서 상기 레이저는 그래핀 산화물의 적어도 일부를 환원시키는 에너지를 제공하여 조사 영역에서 열을 발생시키는 한편, 금속(M1) 이온-함유 전구체를 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자로 전환시킴; 및
- [0018] 상기 환원된 그래핀 산화물 상에 존재하는 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자를 시드로 하여 금속(M2) 산화물 재질의 나노로드를 성장시키는 단계;
- [0019] 를 포함하는 패턴화된 금속 산화물 나노로드의 제조방법이 제공된다.
- [0020] 예시적 구체예에 따르면, 상기 나노로드를 성장하는 단계는 수열합성 반응에 의하여 수행될 수 있다.
- [0021] 예시적 구체예에 따르면, 금속(M1) 및 금속(M2) 각각은 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 실리콘(Si), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있다.
- [0022] 예시적 구체예에 따르면, 상기 금속(M1) 이온-함유 전구체는 질산염, 황산염, 아세트산염, 포름산염, 할로젠화물, 수산화물, 이의 조합 또는 이의 수화물일 수 있다.
- [0023] 예시적 구체예에 따르면, 금속(M1) 및 금속(M2)은 서로 동일하거나, 또는 상이할 수 있다.
- [0024] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면,
- [0025] 전술한 바와 같이 제작된 패턴화된 금속 산화물 나노로드가 형성된 기재 상에 전해질을 도포하는 단계; 및
- [0026] 상기 도포된 전해질을 건조시키는 단계;
- [0027] 를 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조방법이 제공된다.
- [0028] 예시적 구체예에 따르면, 상기 전해질은 고상 전해질로서 고분자 매트릭스 및 전해질을 포함할 수 있다.
- [0029] 예시적 구체예에 따르면, 상기 고분자 매트릭스는 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리옥시메틸렌, 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(디메틸 실록산), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 또는 이의 조합일 수 있다.
- [0030] 예시적 구체예에 따르면, 상기 전해질은 무기계 전해질, 유기계 전해질 또는 이온성 액체로서,
- [0031] 상기 무기계 전해질은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄), 수산화칼륨(KOH), 염화칼륨(KCl), 황산나트륨(Na₂SO₄), 염화리튬(LiCl), 과염소산리튬(LiClO₄) 및 이의 조합으로부터 선택되고,
- [0032] 상기 유기계 전해질은 메탄설포산, 에탄설포산, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), Et₄NBF₄(tetraethylammonium tetrafluoroborate) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고
- [0033] 상기 이온성 액체는 테트라에틸-암모늄(tetraethyl-ammonium), 테트라부틸-암모늄(tertabutyl-ammonium), 테트라페닐-포스포늄(tetraphenyl-phosphonium), 에틸-메틸이미다졸리움(ethyl-methylimidazolium), 퍼클레이트(perchlorate), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate), 테트라페닐보레이트(tetraphenylborate), 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate; triflate), 비스((트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 개시 내용에 따른 패턴화된 금속산화물계 나노로드의 제조방법은 레이저와 같은 에너지를 이용하여 간편한 방법으로 비전도성을 갖는 그래핀 산화물 층에 전도성의 금속 또는 금속 산화물 나노입자 패턴을 정밀하게 구현할 수 있으며, 더 나아가 금속 산화물 나노입자 패턴을 시드로 하여 이에 나노로드를 성장시킴으로써 전지, 슈퍼 커패시터 등에 적용 시 전해질 등과 접촉하는 면적을 증가시킬 수 있고, 그 결과 높은 에너지 및 출력 밀도

와 같은 성능을 현저히 높일 수 있는 장점을 제공한다. 특히, 레이저 스크라이빙(scribing) 방식을 도입할 경우, 광을 이용하기 때문에 1회에 걸쳐 광원을 조사함으로써 원하는 디자인의 전도성 또는 반도체 패턴 등을 신속하고 용이하게 제작할 수 있어 제작 공정 단계 및 비용을 저감할 수 있다. 따라서, 본 개시 내용에 따른 방법은 전자 소자(예를 들면, 트랜지스터), 반도체 소자, 센서(예를 들면, 가스 센서, 화학 센서), 배터리, 슈퍼커패시터 등과 같이 다양한 용도에 적용될 수 있는 바, 향후 광범위한 상용화가 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0035]

도 1a는 일 구체예에 따라 레이저를 이용하여 패턴화된 환원 그래핀 산화물(rGO) 상에 금속 산화물 나노로드가 형성되어 있는 외관을 개략적으로 도시하는 도면이고;

도 1b는 기재 상에 선(line) 및 면(plane) 금속 산화물 나노로드/rGO 패턴을 형성하는 일련의 과정을 개략적으로 도시하는 도면이고;

도 1c는 예시적 구체예에 있어서, 금속 전구체로서 아세트산아연 2수화물을 사용할 경우, 이를 그래핀 산화물에 처리하는 과정에서 아연 이온과 그래핀 산화물 간의 반응 모델을 개략적으로 보여주는 도면이고;

도 2는 그래핀 산화물(GO) 상에 금속 나노입자/rGO 패턴을 형성하는 일련의 과정을 도시하는 도면이고;

도 3은 마이크로 슈퍼-커패시터 제조 과정 중 패턴화된 금속 산화물 나노로드가 형성된 기판 상에 전해질을 도포하고 건조시키는 일련의 과정을 도시하는 도면이고;

도 4a는 실시예에 있어서, 레이저에 의하여 유도된 rGO의 SEM 사진이고;

도 4b 및 도 4c 각각은 레이저에 의하여 유도된 rGO의 암시야 광학 현미경 사진이고;

도 5a는 레이저 스캐닝된 rGO의 개략도(스캐닝 영역은 2개의 구별되는 영역(중간 선 및 측면 선)으로 구분되고, 중간 선은 급격한 광열 탈산화 반응에 의하여 형성됨)이고;

도 5b 및 5c 각각은 ZnO 나노로드/rGO의 SEM 사진이고;

도 6은 ZnO 나노로드/rGO의 라인 패턴의 SEM 사진이고;

도 7a는 레이저 스크라이빙 후 ZnO 시트/rGO에 대한 MSC 전극 패턴(검은색)의 사진이고,

도 7b 및 도 7c 각각은 도 7a의 표시 영역의 확대 SEM 사진이고;

도 7d는 아연 전구체 용액 내에서 ZnO 시트/rGO 전극의 수열 합성에 의한 성장(6 시간) 후 ZnO 나노로드/rGO 전극 패턴의 사진이고;

도 7e 및 도 7f 각각은 도 7d에서 표시된 영역의 ZnO 나노로드/rGO 확대 SEM 사진이고;

도 7g는 도 7f의 고해상도 SEM 사진이고(wurtzite hexagonal phase를 나타냄);

도 8은 ZnO 나노로드/rGO의 TEM 사진 및 SAED(selected area electron diffraction) 패턴이고(a 및 d는 rGO로부터 분리된 ZnO 나노로드, (b) 및 (e)는 rGO 시트 상의 ZnO 나노로드, 그리고 (e) 및 (f)는 rGO 시트 상의 다량의 ZnO 나노로드임);

도 9a 및 도 9c 내지 도 9f는 ZnO 나노로드/rGO로 이루어지는 P자, N자 및 L자의 SEM 사진이고;

도 9b는 PNL 패턴의 사진이고;

도 10은 XRD 및 XPS 분석 데이터를 나타내는 그래프이고((a) ZnO 나노로드/rGO 부분 및 GO 부분; (b) 및 (c) GO 및 rGO 부분의 코어 레벨 C 1s XPS 스펙트럼; (d) 내지 (e) ZnO 나노로드/rGO 부분, ZnO 시트/rGO 부분 및 GO 부분의 코어 레벨 Zn 2p XPS 스펙트럼)이고;

도 11은 (a) 베어(bare) GO 및 (b) 레이저 유도된 rGO 필름의 디컨볼루션 C 1s XPS 스펙트럼이고;

도 12는 커패시터 성능 비교를 위하여 테스트된 ZG MSC의 전극 설계에 관한 정보를 나타내고;

도 13은 H2SO4/PVA 겔 전해질을 갖는 310-, 330-, 및 350-ZG MSC의 전기화학적 분석 결과를 나타내는 그래프이고((a) 100 mVs⁻¹의 주사 속도에서 CV 곡선, (b) 0.1 A cm⁻³에서 GCD(Galvanostatic charge-discharge) 곡선, (c) 개방 회로 전압에서 100 kHz에서 0.01 Hz까지의 범위에서 Nyquist 플롯, (d) 상이한 전류밀도에서 GCD로부

터 측정된 스택 커패시턴스);

도 14는 H₂SO₄/PVA 겔 전해질을 갖는 350-ZG MSC와 대비된 350-rGO MSC의 전기화학적 분석 결과를 나타내고((a) 100 mVs⁻¹의 주사 속도에서 CV 곡선, (b) 0.1 A cm⁻³에서 GCD(Galvanostatic charge-discharge) 곡선, (c) 상이한 전류밀도에서 GCD로부터 측정된 스택 커패시턴스, (d) 350-rGO MSC 및 350-ZG MSC의 사이클 안정성);

도 15a 및 도 15b 각각은 10 내지 500 mVs⁻¹의 주사 속도에서 350-rGO MSC의 CV 곡선이고;

도 15c는 상이한 전류밀도에서 베어 rGO MSC의 GCD 곡선이고;

도 15d 및 도 15e 각각은 10 내지 500 mVs⁻¹의 주사 속도에서 350-ZG MSC의 CV 곡선이고;

도 15f는 상이한 전류밀도에서 350-ZG MSC의 GCD 곡선이고;

도 16은 기준 데이터 셋에서 350-ZG 및 350-rGO MSC의 체적 에너지 및 출력 밀도에 기초한 라곤 플롯이고; 그리고

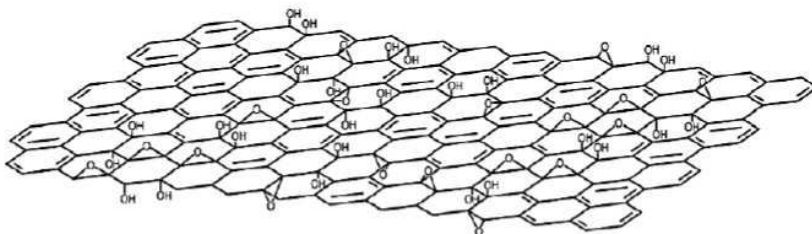
도 17은 GO 및 6회에 걸쳐 HP-DVD 557s를 이용하여 레이저 처리된 rGO의 I-V 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 명세서에서, "그래핀 산화물(GO)"은 하기 구조식 1과 같이 산소-함유 화학적 그룹(예를 들면, 에폭시 또는 히드록시기)으로 관능화된 그래핀, 구체적으로 단일층 그래파이트 산화물(C-O 공유 결합을 도입함으로써 그래핀 으로부터 유도된 2차원 물질)을 의미할 수 있고, 그래핀의 엣지(edge) 부위에는 카르보닐기 및 카르복시기가 위치하여 극성 표면 특성을 나타낼 수 있다.

[0038] [구조식 1]



[0039]

[0040] 예를 들면, 카르복시기의 존재로 인하여 친수성을 나타내어 물에 용이하게 분산되어 콜로이드 용액을 형성할 수 있다. 그래핀 산화물은 그래핀계 격자 및 다양한 산소-함유 그룹의 존재로 인하여 그래핀 산화물 표면의 작용기는 다양한 활성종을 고정하기 위한 앵커 사이트로 작용할 수 있고, 조절 가능한 전자적 특성을 갖게 된다.

[0041] "환원된 그래핀 산화물(rGO)"는 그래핀과 유사한 구조를 갖는 물질로서 높은 비표면적, 박막 및 도전성을 나타낼 수 있다.

[0042] 전형적으로, 그래핀 산화물은 절연 특성을 갖게 되는 바, 시트 저항은 10¹² Ω/sq 이상을 나타낸다. 그러나, 그래핀 산화물이 환원될 경우, rGO의 시트 저항은 현저히 감소하여 반도체 등으로 전환될 수 있다.

[0043] 또한, 본 명세서에서 "복합체"는 2종 이상의 개별 성분이 상이한 비율로 혼합되어 개별 성분과는 상이한 특성을 갖는 최종 물질을 형성할 수 있는 조합물을 의미할 수 있다.

[0044] 본 개시 내용에 따르면, 그래핀 산화물의 특성 중 하나인 광열 반응(photothermal reaction)을 이용한다. 그래핀 산화물이 선택적으로 조사되는 레이저(구체적으로 적외선 레이저)를 흡수할 경우, 온도가 급격히 증가하게 되어 환원 반응이 유도됨으로써 환원된 그래핀 산화물(rGO)이 형성된다. 이때, 금속(M1) 이온-함유 전구체는 그래핀 산화물과 접촉(예를 들면, 도포 또는 코팅, 임베딩 또는 혼합물)된 상태에서 그래핀 산화물의 환원과 함께 금속 나노입자 또는 금속 산화물의 나노입자로 전환될 수 있다.

[0045] 이와 같이 전환된 금속(M1) 나노입자 또는 금속(M1) 산화물의 나노입자는 환원된 그래핀 산화물(또는 환원된 그

래핀 산화물 층) 내부 및/또는 표면에 분포(분산)되어 있고, 금속 산화물의 성장을 위한 시드로 기능하게 된다. 이후, 성장 테크닉을 이용하여 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자 시드 상에 금속(M2) 산화물의 나노로드를 합성할 수 있다. 이와 관련하여, 금속(M1)과 금속(M2)는 동일할 수 있으나, 경우에 따라서는 서로 상이할 수 있다(시드와 나노로드를 상이한 재질로 구성할 수 있음).

[0046] 도 1a는 일 구체예에 따라 레이저를 이용하여 패터닝된 환원 그래핀 산화물(rGO) 상에 금속 산화물 나노로드가 형성되어 있는 외관, 그리고 도 1b는 기재 상에 선(line) 및 면(plane) 금속 산화물 나노로드/rGO 패턴을 형성하는 일련의 과정을 개략적으로 도시한다.

[0047] 상기 도면에 따르면, 기재(10) 상에 순차적으로 그래핀 산화물 층(11) 및 금속(M1) 이온-함유 전구체 층(12)이 형성된다. 이때, 금속 전구체 층(12)은 독립적인 층으로 도시되어 있으나, 적어도 1회에 걸쳐 침적 또는 적시는 방식(wetting 방식)을 통하여 이와 접촉하는 그래핀 산화물 층(11)에 스며들어 추후 선택적인 광열 반응에 의하여 환원된 그래핀 산화물(rGO) 영역에 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물의 나노입자가 임베드된(매립된) 형태로 존재하게 할 수도 있다.

[0048] 기재(10)의 재질로서, 예를 들면 태양전지, 전극, 수퍼-커패시터 등에 있어서 기재로 사용 가능한 종류를 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 기재(10)는 무기계(금속 또는 글라스) 기재, 유기계(고분자) 기재 등의 재질일 수 있다. 일 예로서, 무기계 기재의 경우, 실리콘, 실리콘카바이드, 비소갈륨, 인화인듐, 인화갈륨, 인화알루미늄, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 티타니아, 사파이어, 석영, 파이렉스 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 또한, 유기계 기재로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI), 폴리아미드(PA), 폴리에틸렌나프탈레이트 또는 이의 조합(예를 들면, 공중합체 또는 혼합물 포함)일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 기재는 투명성, 더 나아가 연성(flexibility)을 갖는 것이 유리할 수 있는 바, 예를 들면 하기 표 1 및 2 각각에 예시된 기계적 및 전기적 특성 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다.

표 1

물성	범위	측정방법
인장강도(MD)	15000-40000(구체적으로 20000-30000)	ASTM-D882
인장강도(TD)	20000-50000(구체적으로 30000-40000)	ASTM-D882
연신강도(MD)	10000-25000 psi(구체적으로 12000-17000 psi)	ASTM-D882
모듈러스(MD)	500000-850000 psi(구체적으로 600000-800000 psi)	ASTM-D882
모듈러스(TD)	550000-900000 psi(구체적으로 660000-850000 psi)	ASTM-D882
연신율(MD)	100-170%(구체적으로 105-130%)	ASTM-D882
연신율(TD)	85-105%(구체적으로 90-100%)	ASTM-D882
표면 조도	30-45 nm(35-40 nm)	광학 조면계
밀도	1.25-1.45 g/cc(구체적으로 1.3-1.4 g/cc)	ASTM-D1505
점도	0.5-0.6 dl/g(구체적으로 0.53-0.57 dl/g)	ASTM-D4603
항복응력(yield)	17000-25000 in ² /lb(구체적으로 19000-23000 in ² /lb)	n/a

표 2

물성	조건	범위	측정방법
유전강도	AC, 20℃	6000-8000 V/mm(구체적으로 6500-7500 V/mm)	ASTM-D149-64
유전상수	25℃, 1kHz	3-3.5(구체적으로 3.1-3.3)	ASTM-D150-81
체적저항	25℃	1.00E+17-1.00E+21ohm·cm(구체적으로 1.00E+18-1.00E+20ohm·cm)	ASTM-D257-78

[0051]

[0052] 일 구체예에 따르면, 상술한 바와 같이 제공된 기재(10) 상에 그래핀 산화물 층(11)을 형성한다. 그래핀 산화물은 당업계에서 알려진 방법에 따라 제조될 수 있다. 이러한 방법의 예로서 Brodie 방법, Staudenmaier 방법, Hummer 방법 등이 알려져 있는 바, 보다 전형적으로는 개량된 Hummer 방법을 적용할 수 있다. Hummer 방법의 경우, 예를 들면 산화제인 포타슘 퍼망가네이트(KMnO₄) 3중량 당량 및 소듐 니트레이트 0.5 중량 당량을 사용

하여, 강산(질산 또는 질산/황산)의 존재 하에서 그래파이트(구체적으로 플레이트 형태) 1 중량 당량을 그래핀 산화물로 전환시킬 수 있다. 예시적 구체예에 있어서, 상술한 바와 같이 제조된 그래핀 산화물의 분산물(농도: 예를 들면 약 1 내지 5 mg/ml, 구체적으로 약 1.5 내지 3 mg/ml) 을 제조한 후, 기재(10) 상에 도포하여 그래핀 산화물 층(11)이 코팅된 기재(10)를 제조할 수 있다. 이때, 도포 방법으로, 드롭-캐스팅법 등과 같이 당업계에서 공지된 방식을 적용할 수 있다. 또한, 그래핀 산화물 층(11)의 두께는, 예를 들면 약 0.5 내지 10 μm , 구체적으로 약 0.8 내지 5 μm , 보다 구체적으로 약 0.9 내지 3 μm 범위일 수 있다.

[0053] 기재(10) 상에 그래핀 산화물 층(11)이 형성되면, 금속(M1) 이온-함유 전구체를 그래핀 산화물 층(11) 상에 층 형태로 코팅할 수 있다. 이러한 코팅 방법으로, 딥-코팅, 드롭-캐스팅 등과 같이 당업계에서 알려진 방식을 적용할 수 있다.

[0054] 택일적으로, 금속(M1) 이온-함유 전구체의 용액을 제조한 후, 앞서 제조된 그래핀 산화물(GO)/기재 구조물에 전구체 용액을 접촉시켜 그래핀 산화물 층에 스며들게 할 수 있다(습식 또는 함침법). 이때, 그래핀 산화물 층(11)에 접촉하는 금속 전구체의 밀도를 증가시키도록 복수 회에 걸쳐 접촉시킬 수 있으며, 금속(M1) 전구체 용액에 사용되는 용매로서, 예를 들면 C1-4의 알코올 및/또는 물, 구체적으로 에탄올, 이소프로판올, 및/또는 물을 예시할 수 있다.

[0055] 예시적 구체예에 따르면, 본 구체예에서 적용 가능한 금속(M1)은, 예를 들면 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 실리콘(Si), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있고, 구체적으로는 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn) 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 아연(Zn)일 수 있다. 또한, 금속 전구체는 금속(M1)의 질산염, 황산염, 아세트산염, 포름산염, 할로겐화물, 수산화물, 이의 조합 또는 이의 수화물일 수 있다. 다만, 금속 전구체의 종류에 따라 후술하는 그래핀 산화물의 환원 과정에서 발생하는 열에 의하여 전환되는 금속의 원자가(예를 들면, 금속 원소 또는 금속 산화물)는 변화할 수 있다.

[0056] 예시적 구체예에 따르면, 금속 이온-함유 전구체의 농도는, 그래핀 산화물 또는 그래핀 산화물 층을 충분히 적셔주는 한, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 약 1 내지 50 mM, 구체적으로 약 3 내지 20 mM, 보다 구체적으로 약 4 내지 10 mM 범위일 수 있다.

[0057] 금속 이온 전구체로서 아연 아세테이트 2수화물을 사용하는 경우, 그래핀 산화물과 접촉함에 따른 아연 이온과 그래핀 산화물 간의 반응 형태를 도 1c에 나타내었다.

[0058] 상기 도면에 따르면, 2가의 아연 이온과 그래핀 산화물의 산소 작용기 간에 상호 작용이 일어나는 것으로 볼 수 있다.

[0059] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 전술한 바와 같이 제조된 그래핀 산화물 및 금속(M1) 이온-함유 전구체를 포함하는 혼합액(또는 분산액)을 제조하고, 이를 기재(10) 상에 도포할 수 있다. 이 경우, 그래핀 산화물과 금속 전구체의 함량 비율을 비교적 용이하게 조절할 수 있는 한편, 혼합액 또는 분산액 내 금속 전구체 중 일부(예를 들면, 기재에 근접한 위치에 존재하는 금속 전구체)는 후속 광열 반응 중 금속 원소 또는 금속 산화물로 전환되지 않을 수 있다. 이와 관련하여, 혼합액 또는 분산액 내 금속(M1) 전구체의 농도는, 예를 들면 약 1 내지 50 mM, 구체적으로 약 3 내지 20 mM, 보다 구체적으로 약 4 내지 10 mM 범위일 수 있다.

[0060] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 그래핀 산화물 : 금속(M1) 전구체의 비는, 중량 기준으로, 예를 들면 약 1 : 0.5 내지 2, 구체적으로 약 1 : 0.8 내지 1.5, 보다 구체적으로 약 1 : 0.9 내지 1.2 범위일 수 있다.

[0061] 다만, 상기 수치 범위는 예시적인 것으로 이해될 수 있다. 상기 구체예에서 그래핀 산화물과 금속(M1) 전구체 혼합층의 두께는, 예를 들면 약 0.5 내지 10 μm , 구체적으로 약 0.8 내지 5 μm , 보다 구체적으로 약 0.9 내지 3 μm 범위일 수 있다.

[0062] 한편, 전술한 바와 같이 기재(10) 상에 그래핀 산화물 층-금속 전구체 층(물리적으로 구별되는 코팅 층 또는 임베디드된 층) 또는 그래핀 산화물과 금속 전구체의 혼합층이 형성된 후에는 에너지를 패턴화하여 공급하여 그래핀 산화물을 환원시킴과 동시에 환원에 의하여 발생하는 열을 이용한 열 분해 반응을 통하여 금속 이온 전구체를 금속 원소 또는 금속 산화물로 전환시킬 수 있다.

[0063] 예시적 구체예에 따르면, 그래핀 산화물의 환원을 위한 광열 반응의 에너지 원(21)으로서 국소적 또는 패턴화 방식으로 적용 가능한 수단을 적용할 수 있는 바, 예를 들면 레이저, 전자 빔, 집속 이온 빔, 마이크로파 빔 등

을 예시할 수 있다. 다만, 원하는 패턴화의 용이성 및 소프트웨어를 이용한 고정밀도의 패턴 구현 가능성을 고려하면 레이저를 적용하는 것이 유리할 수 있다.

[0064] 예시적 구체예에 따르면, 에너지 원으로서 레이저, 구체적으로 적외선 레이저, 보다 구체적으로 약 700 내지 850 nm(구체적으로 약 750 내지 800 nm, 보다 구체적으로 약 770 내지 790 nm)의 파장 범위를 갖는 적외선 레이저를 사용할 수 있다. 이와 같이 적외선 대역, 구체적으로 특정 파장 대역의 레이저를 적용하는 것이 유리한 이유는 그래핀 산화물의 국소 적용 시 레독스(산화환원) 반응 및 금속 이온 전구체의 열 분해에 필요한 열을 발생시킬 수 있는 에너지를 공급하는 것이 요구될 수 있기 때문이다. 또한, 레이저의 출력의 경우, 전형적으로 레이저 출력이 강할수록 이에 따른 광열 반응에 의한 환원 역시 증가하는 점을 고려하여, 예를 들면 약 30 내지 100 mW, 구체적으로 약 50 내지 90 mW, 보다 구체적으로 약 60 내지 80 mW 범위 내에서 선정할 수 있다. 이외에도, 레이저의 스캐닝은 1회에 걸쳐 수행될 수 있으나, 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물의 시드의 밀도를 높이기 위하여 복수 회에 걸쳐 스캐닝을 수행할 수 있다. 또한, 조사되는 레이저의 폭은, 예를 들면 약 5 내지 30 μm , 구체적으로 약 10 내지 25 μm , 보다 구체적으로 약 15 내지 20 μm 범위일 수 있으나, 이의 예시적인 것으로 이해될 수 있다.

[0065] 이처럼, 레이저 조사 또는 스캐닝 방식을 이용할 경우, 기체가 광에 의하여 손상되는 현상을 방지할 수 있기 때문에 열 등에 취약한 재질, 예를 들면 연성 특성을 갖는 고분자 기재 및 종이 재질의 기체를 비롯하여 반도체 웨이퍼 등의 다양한 기재에 대하여도 적용할 수 있는 장점을 갖는다. 더욱이, 레이저 출력의 조절 여하에 따라서는 1회의 레이저 조사에 의하여도 패턴화에 필요한 에너지를 제공할 수도 있다.

[0066] 도 2는 그래핀 산화물(GO) 상에 금속 나노입자/rGO 패턴을 형성하는 일련의 과정을 도시한다.

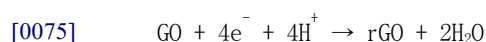
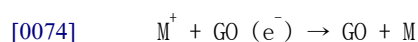
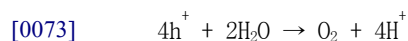
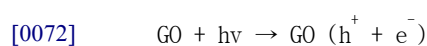
[0067] 상기 도면을 참조하면, 그래핀 산화물 층에 금속 이온 전구체가 함께 혼합되어 있거나 임베디드(매립)되어 표면에 분산되어 있다(푸른색 참조). 이때, 미리 정해진 패턴을 따라 레이저를 조사하거나 스캐닝함에 따라 해당 조사 또는 스캐닝 영역에서 높은 면적-대-체적 비를 갖는 그래핀 산화물(GO)은 광열 반응에 의하여 탈산소화되어 환원 그래핀 산화물(rGO)으로 전환된다.

[0068] 예시적 구체예에 따르면, 패턴화 구현을 위하여 이미징 소프트웨어가 사용될 수 있으며, 선택적 레이저 조사는, 예를 들면 일반적인 DVD 레코딩 드라이브 등을 통하여 수행될 수 있다.

[0069] 이때 주목할 점은 그래핀 산화물은 에너지를 흡수할 경우 이를 분산시키기 어려운 물성을 갖고 있기 때문에 조사된 그래핀 산화물의 국지적 또는 선택적 영역에서의 온도가 급격히 상승하게 되는 바, 예를 들면 적외선 레이저를 조사하거나 스캐닝할 경우에는, 예를 들면 약 400 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$, 구체적으로 약 500 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온될 수 있다.

[0070] 그 결과, 그래핀 산화물이 환원되는 반응 이외에도 금속(M1) 전구체는 국지적 가열로 인하여 열 분해되어 금속 원소 또는 금속 산화물의 나노입자로 전환될 수 있다. 이때, 그래핀 산화물은 산소-함유 작용기를 함유하고 있어 나노입자의 핵 생성 및 고정 또는 앵커 사이트로 작용할 수 있고, 따라서 환원된 그래핀 산화물의 표면 및 엣지 부위에 하기 반응식 1과 같이 금속(M1) 또는 금속 산화물(M1)의 나노입자를 형성할 수 있다.

[0071] [반응식 1]

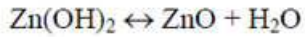
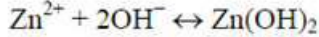
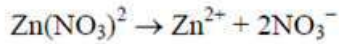


[0077] 예시적 구체예에 따르면, 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물 나노입자의 사이즈(직경)은, 예를 들면 약 1 내지 300 nm, 구체적으로 약 10 내지 100 nm, 보다 구체적으로 약 20 내지 50 nm 범위일 수 있다.

[0078] 상술한 절차를 통하여 환원된 그래핀 산화물 층에 함유되어 노출된 금속 또는 금속산화물 나노입자는 후속의 나노로드 성장 단계에서 시드로 작용하게 된다.

- [0079] 일 구체예에 있어서, 그래핀 산화물 층에서 형성되는 나노로드는 금속(M2) 산화물 재질로 이루어질 수 있다. 이와 같이 금속 산화물을 로드(필라 또는 와이어) 형상으로 성장시키기 위하여, 당업계에서 알려진 방법을 적용할 수 있는 바, 대표적으로 VLS 공정(vapor-liquid-solid process), 전기도금법(electrodeposition), 졸-겔법(sol-gel), MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition), 수열합성법(hydrothermal process) 등을 예시할 수 있다. 이중 간편성, 경제성 등을 고려할 때, 수열합성법에 의한 나노로드의 형성 방식이 유리할 수 있다.
- [0080] 이와 관련하여, 수열 합성법을 통한 금속(M2) 산화물 나노로드를 형성할 경우, 금속(M2) 전구체-함유 용액(구체적으로 수용액)을 이용한 습식 성장 방식을 이용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 금속(M2) 전구체에 있어서 금속(M2)은, 전술한 금속(M1) 전구체에서와 같이 예를 들면 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 코발트(Co), 실리콘(Si), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 지르코늄(Zr) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군으로부터 적어도 하나가 선택될 수 있고, 구체적으로는 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co), 아연(Zn) 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 아연(Zn)일 수 있다.
- [0081] 또한, 금속(M2) 전구체는 수용성 금속 화합물(또는 염)일 수 있으며, 구체적으로 질산염, 황산염, 아세트산염, 포름산염, 염화물, 요오드화물, 이의 조합, 이의 수화물 등일 수 있는 바, 이들을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 금속(M2) 전구체로서 질산염 또는 이의 수화물을 사용할 수 있는 바, 이는 질산염 또는 이의 수화물을 사용할 때 나노로드 구조와 같은 1차원적 형상을 구현하기가 보다 용이하기 때문이다.
- [0082] 이와 관련하여, 용액 내 금속(M2) 전구체의 농도는 금속 산화물 나노로드의 밀도에 영향을 줄 수 있는 인자로서, 예를 들면 금속(M2) 이온의 농도가 증가함에 따라 이와 접촉하는 기저의 시드/rGO 층에 생성되는 핵 생성점이 증가하게 된다. 이러한 점을 고려할 때, 용액 내 금속(M2) 전구체의 농도는, 예를 들면 약 10 내지 50 mM, 구체적으로 약 15 내지 40 mM, 보다 구체적으로 약 20 내지 30 mM 범위일 수 있는 바, 금속(M2) 전구체의 농도가 지나치게 낮거나 높은 경우에는 금속(M2) 산화물의 생성이 곤란한 만큼, 전술한 범위 내에서 조절하는 것이 유리할 수 있다. 다만, 상기 농도 범위는 예시적인 것으로 반응 조건, 원하는 나노로드의 형상 및 치수, 배향 등을 고려하여 변경될 수 있다.
- [0083] 수열합성 반응을 위하여 금속(M2) 전구체-함유 용액은 금속(M2) 전구체가 금속(M2) 산화물로 전환됨과 동시에 기저 층의 표면으로부터 특정 면 방향으로(예를 들면, 1차원 방향으로) 성장할 수 있도록 하는 적어도 하나의 첨가 성분을 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가 성분의 예는 헥사메틸렌테트라아민, 에틸렌디아민, 암모니아, 폴리에틸렌아민, 또는 이들의 조합일 수 있다. 특히, 상술한 첨가 성분은 수열합성 반응 중 금속(M2) 산화물 나노로드의 형태학적 특징에 영향을 주는 바, 구체적으로 특정 결정 면의 성장을 촉진하거나 억제하는 역할을 한다. 즉, 금속(M2) 전구체가 산화물로 전환되고 나노로드와 같이 1차원적 구조로 성장하도록, 측 방향의 성장은 억제하는 역할을 한다.
- [0084] 이와 관련하여, 금속(M2) 산화물의 나노로드는 기저 층(시드/rGO 층)의 표면에 대하여 비등방성으로, 구체적으로 수직(perpendicular) 또는 비수직(non-perpendicular) 방향으로 성장할 수 있는 바, 예를 들면 약 60 내지 120°, 구체적으로 약 70 내지 110°, 보다 구체적으로 약 80 내지 100°, 특히 구체적으로는 실질적으로 수직 방향으로 성장(구체적으로 결정 성장)할 수 있다.
- [0085] 예시적으로, 금속(M2) 전구체-함유 용액 내 상기 첨가 성분의 전체 농도는 약 12.5 내지 100 mM, 구체적으로 약 18 내지 70 mM, 보다 구체적으로 약 20 내지 40 mM 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0086] 또한, 예시적 구체예에 따르면, 금속(M2) 전구체-함유 용액 내에서 금속(M2) : 첨가 성분의 몰 비는, 예를 들면 1 : 약 0.5 내지 3. 구체적으로 1 : 약 0.7 내지 2, 보다 구체적으로 1 : 약 0.9 내지 1.3의 범위일 수 있다.
- [0087] 예시적 반응 시스템에 있어서, 용액(구체적으로 수용액) 내에서 금속(M2) 전구체는 하기 반응식 2에 따라 금속(M2) 산화물로 전환되면서 나노로드 형상으로 성장하게 된다.

[0088] [반응식 2]



[0089]

[0090]

한편, 금속(M2) 산화물 나노로드의 성장을 위한 반응 시간 및 온도 역시 금속(M2) 산화물의 형태에 영향을 주는 바, 반응 온도는, 예를 들면 약 60 내지 200℃, 구체적으로 약 70 내지 120℃, 보다 구체적으로 약 80 내지 100℃, 특히 구체적으로 약 80 내지 95℃ 범위일 수 있고, 또한 반응(열처리) 시간은, 예를 들면 약 1 내지 24 시간, 구체적으로 약 3 내지 12 시간, 보다 구체적으로 약 5 내지 8 시간, 특히 구체적으로 약 6 내지 7 시간 범위일 수 있다.

[0091]

이와 같이 나노사이즈의 시드 입자로부터 결정 성장하여 복수의 나노로드를 형성하게 되는 바, 이때 나노로드 각각의 직경은, 예를 들면 약 50 내지 200 nm, 구체적으로 약 80 내지 180 nm, 보다 구체적으로 약 120 내지 150 nm 범위일 수 있다.

[0092]

또한, 복수의 나노로드 각각의 길이는, 예를 들면 약 2 내지 15 μm, 구체적으로 약 5 내지 12 μm, 보다 구체적으로 약 7 내지 10 μm 범위일 수 있다.

[0093]

본 구체예에 있어서 특히 주목할 점은 앞서 그래핀 산화물의 환원 과정에서 형성된 금속(M1) 또는 금속(M1) 산화물의 나노입자 시드는 금속(M2) 산화물이 성장할 수 있는 핵점(nucleation spot)으로 작용하여 양호한 성상의 나노로드를 형성하도록 유도할 수 있다.

[0094]

본 개시 내용에 따라 제조되는 패턴화된 금속 산화물 나노로드 구조물은 전자 소자(예를 들면, 트랜지스터), 반도체 소자, 센서(예를 들면, 가스 센서, 화학 센서), 배터리, 슈퍼-커패시터 등과 같이 다양한 용도에 적용될 수 있다.

[0095]

이와 관련하여, 도 3은 마이크로 슈퍼-커패시터 제조 과정 중 패턴화된 금속 산화물 나노로드가 형성된 기재 상에 전해질을 도포하고 건조시키는 일련의 과정을 도시한다.

[0096]

도시된 바와 같이, 패턴화된 금속 산화물 나노로드가 형성된 기재 상에 전해질, 구체적으로 고상 전해질을 도포할 수 있는 바, 이때 고상 전해질은 고분자 매트릭스 및 전해질을 포함할 수 있으며, 보다 전형적으로는 액상 매질(물, 유기 용매 또는 이온성 액체) 내에 고분자 매트릭스 및 전해질을 포함하는 혼합물 형태로 도포될 수 있다. 이러한 고분자 매트릭스로서, 겔 형성 고분자, 구체적으로 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리옥시메틸렌, 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(디메틸 실록산), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0097]

또한, 전해질은 산, 염기 또는 이의 염(구체적으로 유기염 또는 무기염)으로서, 예를 들면 무기계 전해질은 황산(H₂SO₄), 염산(HCl), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄), 수산화칼륨(KOH), 염화칼륨(KCl), 황산나트륨(Na₂SO₄), 염화리튬(LiCl), 과염소산리튬(LiClO₄) 및 이의 조합으로부터 선택될 수 있고, 또한 유기계 전해질은 메탄설폰산, 에탄설폰산, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA), Et₄NBF₄(tetraethylammonium tetrafluoroborate) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 테트라에틸-암모늄(tetraethyl-ammonium), 테트라부틸-암모늄(tertabutyl-ammonium), 테트라페닐-포스포늄(tetraphenyl-phosphonium), 에틸-메틸이미다졸리움(ethyl-methylimidazolium), 퍼클레이트(perchlorate), 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate), 테트라페닐보레이트(tetraphenylborate), 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(tetrakis(pentafluorophenyl)borate), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate; triflate), 비스((트리플루오로메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온성 액체일 수도 있다. 전술한 전해질의 경우, 필요에 따라서는 2종 이상의 전해질의 조합도 가능하다.

- [0098] 또한, 고상 전해질의 도포 시 당업계에서 알려진 방법을 이용하여 수행할 수 있는 바, 예를 들면 드롭-캐스팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 압출 코팅, 브러쉬 코팅 등을 적용할 수 있다.
- [0099] 이외에도, 예시적 구체예에 따르면, 겔 전해질 형성용 혼합물(도포액) 내 전해질의 농도는, 예를 들면 약 0.5 내지 5 M, 구체적으로 약 0.7 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 0.8 내지 1.5 M 범위일 수 있다. 또한, 고분자 매트릭스에 대한 전해질의 중량 비는, 예를 들면 약 0.5 내지 2, 구체적으로는 약 0.8 내지 1.5, 보다 구체적으로는 약 0.9 내지 1.2 범위일 수 있다. 다만, 전술한 수치 범위는 예시적 목적으로 이해될 수 있다.
- [0100] 이와 같이, 전해질(특히, 고상전해질)이 도포된 후에는 건조 과정(예를 들면, 약 10 내지 40 °C, 구체적으로 약 15 내지 30°C, 보다 구체적으로는 상온)을 거쳐 고상의 수퍼-커패시터를 제작할 수 있다.
- [0101] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0102] **실시예**
- [0103] 그래핀 산화물(GO)의 합성
- [0104] 그래핀 산화물(GO)은 개량된 Hummer 방법을 통하여 합성하였다. 구체적으로, 그래파이트 플레이크(Alfa Aesar, -325 mesh, 99.8% metal basis flakes) 1g 및 질산나트륨(NaNO₃) 0.5 g을 둥근 플라스크에 넣은 뒤 아이스 베스에 위치시켰다. 그 다음, 마그네틱 바를 이용하여 교반하면서 황산 23 ml를 천천히 첨가하였고, 용액이 충분히 냉가되면 교반 상태 및 낮은 온도를 유지하면서 포타슘 퍼망가네이트(KMnO₄) 3 g을 조금씩 첨가하였다. KMnO₄를 모두 첨가한 후, 둥근 플라스크를 아이스 베스로부터 꺼내어 35 °C로 조절된 실리콘 오일 베스로 옮겼다.
- [0105] 이후, 약 1시간 동안 교반상태를 유지하였는 바, 반응이 진행될수록 용액의 점성이 증가하였다. 마그네틱 바가 더 이상 회전하지 않는 시점에서 40 ml의 증류수를 천천히 투입하였는 바, 반응 중 용액의 온도는 급격하게 증가하였다. 후속적으로, 용액의 온도가 40 °C에 도달하면 100 ml의 증류수를 추가적으로 투입하고 34.5% 과산화수소를 첨가하였다.
- [0106] 상기 용액을 여과 장치를 이용하여 여과한 다음, 고형분을 수득한 후에 물에 희석하여 4,000 rpm속도로 원심분리하였고, 이로부터 수득된 성분을 세척하였다. 이후, 10% 염산에 분산시킨 후 원심분리하고 추가적으로 세척하여 금속 잔류성분을 제거하였다.
- [0107] 그 다음, 증류수에 다시 희석하여 30,000 rpm속도로 3회 세척한 후에 증류수에 분산시켜 투석막을 이용하여 약 1주 동안 투석하여 pH 7에 도달하도록 하였고, 중성 상태의 용액을 60 °C 오븐에 건조시켜 그래핀 산화물 필름을 수득하였다.
- [0108]
- [0109] 레이저 스캐닝을 이용한 ZnO 시드/rGO 복합체 및 베어 rGO 패턴의 합성
- [0110] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름을 Lightscribe 라벨 CD에 맞게 절단하였다. 이때, PET 필름을 CD 상에 조심스럽게 로딩하여 디스크의 정확한 지점에 위치시키기 위하여 사용된 CD 중앙의 특유한 코드를 덮지 않도록 하였다. 상기 코드는 GO의 추가적인 환원을 달성하기 위하여 정확히 동일한 위치 상에 레이저 스캐닝을 반복하는데 유용하다. 그 다음, 앞서 제조한 GO를 2.0 mg/ml 농도로 분산시킨 분산액 20 ml를 O₂ plasma를 처리한 PET 필름 상에 드롭-캐스팅하였고, 하룻밤 동안 건조시켜 균일한 GO가 코팅된 PET 필름을 수득하였다.
- [0111] 이후, 아연 이온 전구체로서 아세트산아연(M.W. 219.50, 99.0%, Samchun-Chemistry, Korea)의 5 mM 에탄올 용액을 제조하였고, 제조된 GO 필름을 아연아세테이트 용액으로 적신 다음, 30초 후에 에탄올로 세정하였다. GO 필름 상의 아연전구체의 밀도를 증가시키기 위하여 상기 단계를 5회 반복하였다. 마지막으로, 아연아세테이트로 처리된 GO 필름을 LightScribe DVD drive (HP-337s) 내에서 적외선(IR) 레이저(780 nm, 60 mW)를 이용하여 교차형(interdigitated) 전극 디자인에 따라 스캐닝하였고, 3회 반복하여 rGO 및 ZnO 시드가 동시에 형성되도록 하였다. 고밀도 ZnO 시드를 형성하기 위하여 아연아세테이트의 함침 단계 및 레이저 스캐닝을 반복 수행하였다.
- [0112] ZnO 시드/rGO를 이용한 ZnO 나노로드의 성장
- [0113] 질산아연 6수화물(M.W. 297.47, 98.0%, Samchun-Chemistry) 2.97g 및 헥사메틸렌테트라아민(M.W. 140.19, 99.0%, Kanto-Chemical, Japan) 1.40g을 400 ml의 탈이온수에 용해시켜 ZnO 성장용 아연 전구체 용액을 제조하

였다. 그 다음, 앞서 제조된 ZnO 시드/rGO 필름을 아연 전구체 용액 상에서 거꾸로 플로팅하였고, 90℃에서 6 시간 동안 수열 반응을 수행하였다. 반응 종료 후, ZnO 나노로드/rGO 필름을 즉시 탈이온수로 세정하였고, 상온 조건 하에서 건조시켰다.

[0114] H₃PO₄/PVA 겔 전해질 제조

[0115] 1 g의 폴리비닐 알코올(PVA; 89,000-98,000, 99% hydrolyzed, Sigma-Aldrich)와 10 g의 증류수를 혼합하였다. 용액이 90 °C에서 투명해질 때까지 혼합물을 교반하였다. 용액이 투명해지면 가열을 중단하고 상온으로 냉각시킨 후에 인산(M.W. 98.07, 95.07% Samchun-Chemistry, KOREA) 1 g을 상기 용액에 첨가하고 균일한 겔을 형성할 때까지 교반시켰다.

[0116] ZG MSC 및 rGO MSC의 제작

[0118] 레이저로 유도된 rGO는 전극뿐만 아니라 집전체(current collector)의 역할을 하는 바, 상기 제조된 H₃PO₄/PVA gel 전해질을 MSC의 전극들이 교차하는 부분 상에 드롭-캐스팅한 후에 상온에서 하룻밤 동안 건조시켜 MSC 상에 고상 전해질 필름을 형성하였다. 그 다음, 집전체 부분을 은 페이스트(Elcoat p-100, CANS)로 코팅하여 전기화학적 워크스테이션 프로브에 의하여 스크래치되는 것으로부터 rGO 접촉 패드를 보호하였다.

[0119] 물질 분석

[0120] 전계방출형주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; LEO SUPRA 55), 투과전자현미경(field emission transmission electron microscopy, FE-TEM; JEOL JEM-2100 F, 200 kV), 및 X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Thermo Electron K-Alpha)를 이용하여 제조된 물질을 분석하였다. 모든 XRD 스펙트럼은 C 1s 결합에너지인 284.6 eV의 바인딩 에너지로 보정되었다.

[0121] 전기화학적 분석

[0122] MSC의 전기화학적 분석은 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV), 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge, GCD), EIS(equivalent series resistance) 및 충방전 순환 안정성 테스트에 의하여 수행되었다. CV, GCD 및 EIS 측정은 potentiogalvanostat (IVIUMSTAT, Ivium Technologies)를 이용하여 수행되었다. EIS 측정은 개방-전류 전위에서 10 mV의 진폭 및 100 kHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에 걸쳐 기록하였다. 충방전 순환 안정성 테스트는 0.1 A/cm²의 전류밀도에서 멀티채널 potentiostat/galvanostat (WMPG1000, WonATech)를 이용하여 수행되었다.

[0123] 분석 결과

[0124] 최적의 MSC 설계를 위하여, 커패시터 성능을 3개의 상이한 ZnO NRs/rGO MSC 설계를 이용하여 대비하였는 바, 상기 결과는 ZnO 나노로드/rGO MSC가 3.90 F/cm² 및 0.43 mWh/cm²의 스택 커패시턴스 및 에너지 밀도를 보유할 수 있고, 이는 베어 rGO MSC에 비하여 약 3배 높은 수준이었는데, ZnO 나노로드/rGO MSC는 현저히 높은 성능 개선을 제공하였다. 이처럼, 본 실시예에 따른 방법은 간단할 뿐만 아니라, 레독스 반응 및 높은 전도성을 필요로 하는 다른 전기화학적 마이크로 디바이스에 적용 가능성을 알 수 있다.

[0125] 도 1b를 참조하여 설명하면, 실시예에서 그래핀 산화물은 개량된 Hummer 방법에 의하여 합성되었고, 이로부터 제조된 GO 필름에 아연아세테이트를 부착시킨 필름의 특정 영역에 대하여 783±3 nm 적외선 레이저를 스캐닝하였는 바, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0126] 도 4에서 나타난 바와 같이, GO가 레이저 스캐닝에 의하여 환원될 뿐만 아니라, 국지적 가열에 의하여 아연 아세테이트가 열분해되어 ZnO 시드를 형성하였다. 또한, 레이저를 GO 필름 상에 스캐닝한 경우, 급격한 열적 탈산소화 반응에 의하여 노출된 GO의 형태학적 특징이 변화하였다. 이러한 급격한 가열 프로세스는 산소-함유 그룹을 분해함으로써 GO 시드를 박리하고 환원시켜 팽윤된 rGO 형태를 형성시켰다.

[0127] 또한, 산소 모이티(moiety)의 분해는 탄소 격자로부터 탄소 원자를 제거하여 rGO의 탄소 면의 비틀림 현상을 유발하는 바, 도 5에 나타난 바와 같이 레이저 스캐닝 라인의 중앙 부위에서 특히 현저하다. 상기 부위에서는 조사된 레이저 출력 밀도가 레이저 스팟의 엣지보다 상대적으로 높기 때문에 크랙이 관찰되었다.

[0128] 결과적으로, 레이저 스캐닝된 rGO 중 크랙 상의 ZnO 나노로드(중앙 선)의 성장은 억제되었는 바, 이는 ZnO 시드가 이러한 극단적으로 변형된 구조 상에는 거의 존재하지 않기 때문으로 파악된다.

- [0129] 한편, 도 6은 ZnO 나노로드/rGO의 라인 패턴의 SEM 사진인 바, 레이저-비노출 영역에서의 ZnO/rGO 라인 사이의 레이저-노출 영역에서 rGO 라인 패턴을 따라 ZnO 나노로드가 형성되었다. 이때, 삽입 사진은 ZnO 나노로드/rGO 라인의 확대 사진이다.
- [0130] 도 6을 참조하면, 적외선 레이저의 해상도가 약 20 μ m이므로, 약 20 μ m 라인 폭 및 스페이스를 갖는 ZnO 나노로드/rGO 라인의 어레이가 형성되었다. 또한, rGO 라인을 따라, 특히 도 5에 도시된 rGO 라인의 엣지 상에서 선택적으로 성장된 ZnO 나노로드가 관찰되었다. 비록 비노출된 영역이 레이저 스크라이빙된 영역의 바로 옆에 위치하고 있음에도 불구하고, ZnO 나노로드가 성장하지 않는 평평한 GO 필름으로 남아 있는 바, 이는 GO의 낮은 연전도율로부터 기인한다.
- [0131] 전기화학적 디바이스 응용에 레이저 패터닝 기술을 적용하기 위하여, 앞서 제작된, 교차하는 (-) 및 (+) 전극을 갖는 MSC의 패터닝을 분석하였는 바, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0132] 상기 도면에 따르면, 2개의 직사각형 전기 컨택 패드 사이에 교차하는 패턴이 형성되어 있는 바, 레이저 스크라이빙이 복잡한 디바이스 패턴을 간편하게 형성하는데 사용될 수 있음을 보여준다. 교차된 패턴 내 각각의 핑거 전극의 길이, 폭 및 간격은 각각 5 mm, 300 μ m, 및 100 μ m이었다. 정사각형 컨택 패드의 사이즈는 약 8 mm \times 8 mm이었다. 이와 관련하여, ZnO 나노로드의 수열합성에 의한 성장 단계에 앞서, ZnO 시드/rGO 샘플의 정사각형 면을 관찰하였는 바, 도 7b는 레이저 스캔의 트랙에 대응하는 20 μ m의 팽윤된 rGO 라인으로 채워졌다. 아연아세테이트의 열 분해에 의하여 형성된 rGO 상의 ZnO 시드층은 너무 얇아서 SEN 사진에서는 명확히 관찰되지 않았다. 도 7c에 나타난 바와 같이, 교차된 영역에서도 rGO 라인으로 채워졌고 교차된 전극 사이에 비노출된 GO 겹 영역이 존재하였다. ZnO 전구체 용액 내에서 ZnO 시드/rGO의 수열 합성에 의한 성장 단계 후, ZnO 시드가 형성될 것으로 판단된 rGO 표면 상에서 고밀도의 ZnO 나노로드가 성장하였는 바, 이는 레이저-스크라이빙된 rGO 영역이 ZnO 나노로드의 핵 생성 지점임을 지시한다(도 7e 및 도 7f). 도 7g에 나타난 바와 같이, 흰색의 ZnO 나노로드 라인은 정계-형상의 ZnO 나노로드로 이루어졌으며, ZnO 나노로드(4 μ m의 길이 및 70-120 nm의 직경)의 그룹이 명확히 관찰되었다. SAED를 통하여 성장된 ZnO 나노로드의 결정도를 분석하였는 바, ZnO 나노로드는 c-축 방향을 따라 성장된 우르짜이트 육방정계 상(wurtzite hexagonal phase)을 갖고 있음을 확인하였다(도 8 참조).
- [0133] 또한, 본 실시예에서 제안된 레이저-스크라이빙된 패턴화 방법이 보다 복잡한 디바이스 패턴을 형성하는데 적용될 수 있다는 점은 주목할만하다(도 9 참조).
- [0134] 팽윤된 rGO 상에 ZnO 나노로드가 선택적으로 성장하는 메커니즘을 추가적으로 확인하기 위하여, IR 레이저로 스캐닝되지 않은 영역(GO) 및 스캐닝된 영역(ZnO 나노로드/rGO)로부터 수집된 XRD 및 XPS 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과를 도 10a에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 31.9 $^{\circ}$, 34.6 $^{\circ}$, 및 36.4 $^{\circ}$ 에서 3개의 특징적인 피크가 관찰되었는 바, 이는 우르짜이트 ZnO의 ZnO (1010), ZnO (0002) 및 ZnO (1011)에 각각 상당한다. 특히, 34.6 $^{\circ}$ 에서 관찰된 날카롭고 강한 피크는 합성된 ZnO 나노로드가 주로 c-축을 따라 성장하였음을 지시한다.
- [0135] 한편, 스캐닝되지 않은 영역에서는 ZnO 나노로드에 상당하는 피크가 발견되지 않았다. 이러한 결과는 ZnO 나노로드가 오직 레이저 스캐닝된 영역 상에서만 성장함을 지시한다. XRD 커브에 있어서, PET 기제가 GO 필름 및 rGO 필름보다 상당히 더 두껍기 때문에 GO 또는 rGO에 상당하는 특정 피크는 관찰되지 않았다.
- [0136] ZnO 나노로드/rGO 형성 프로세스를 더욱 분석하기 위하여, 개별 단계에서 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과도 도 10에 나타내었다. 첫째, 적외선 레이저 스크라이빙에 의하여 GO를 광열 환원시키는 점을 확인하기 위하여 C1 XPS는 레이저 스캐닝된 영역(rGO) 및 스캐닝되지 않은 영역(GO)에서 분석하였으며, 그 결과도 도 10b 및 도 10c에 나타내었다. C-O (286.3 eV), C=O (288.1 eV), O-C=O (289.4 eV), 및 C-C/C=C 피크 (284.6 eV)와 같이 구별되는 GO 특성 피크의 디컨벌루션이 GO 영역에서 관찰되었다(도 10b 참조). 그러나, 첫 번째 3개의 산소-함유 탄소 피크는 rGO 영역 내에서의 C-C/C=C 피크 (284.6 eV)를 제외하고는 레이저 스캐닝 처리 후에는 거의 사라졌다(도 10c 참조).
- [0137] 그 다음, rGO 상에서 ZnO 시드 및 ZnO 나노로드가 형성되는 것을 확인하기 위하여 Zn 2p XPS 분석을 수행하였다. 도 10d는 수열합성 성장 전후의 ZnO 시드/rGO 및 ZnO 나노로드/rGO 영역 각각으로부터 GO 영역(즉, 적외선 레이저에 대하여 비노출된 영역)의 Zn 2p XPS를 나타낸다. GO 영역 내 2개의 Zn 2p 피크(Zn 2p_{1/2} 및 Zn 2p_{3/2} 바인딩 에너지에 상당함)가 존재함이 확인되었는 바, 이는 탈이온수로 세정한 후에도 아연아세테이트로부터 유래하는 약간의 아연 원자가 여전히 GO 상에 잔류한다는 점을 의미한다. GO 영역의 Zn 2p XPS와 비교하면, Zn 2p_{1/2} 피크는 보다 높은 바인딩 에너지 쪽으로 약 0.4 eV 쉬프트하였는 바, 이는 아연아세테이트의

열 분해에 의한 ZnO 형성과 관련하여 관찰된, 낮게 쉬프트된(down-shifted) 피크와 부합되지 않다(도 10e 참조). 높게 쉬프트된 것(up-shift)은 2가의 아연과 GO의 산소 작용기의 상호 작용을 지시한다(도 1(c) 참조). 실제 2가의 금속 이온은 GO 표면 상의 산소 원자와 결합되는 경향이 있고, 그 결과 이러한 2가 이온은 종종 GO 시트의 가교를 유도한다. 베어 GO 필름(도 11a)과 대비하면, C-O 결합의 강도는 아연 이온의 영향 하에서 아연 아세테이트로 처리된 GO 필름에서 훨씬 낮았는 바, 이는 GO 필름 내 2가 금속 이온의 영향을 지시한다(도 10b 참조). 따라서, 아연 이온은 GO 필름의 표면 산소 원자와 결합하고, 이는 레이저 처리 후 ZnO 시드로 변화되었다. 또한, ZnO 나노로드/rGO 영역의 Zn XPS는 ZnO 시드/rGO 영역 (Zn 2p_{3/2}: 1022.4 eV)과 거의 동일한 피크 위치(Zn 2p_{3/2}: 1022.5 eV)를 나타내었으나, 다른 샘플보다는 높은 Zn 2p 피크 강도를 나타내었다. XPS 피크에 따르면, ZnO 나노로드는 GO 시트 상의 2가의 아연 이온으로부터 선택적으로 변화된 ZnO 시드 상에서 성장한 것으로 결론내릴 수 있다.

[0138] 전술한 패턴화 테크닉의 장점 중 하나는 컴퓨터 소프트웨어를 이용하여 슈퍼커패시터 전극의 설계에 있어서 유연성을 제공하는 것이다. ZnO 나노로드/rGO 마이크로-수퍼커패시터(ZG MSC)의 다양한 디자인이 PET 상에 패턴화될 수 있고, 최적 MSC 디자인은 개별 MSC의 성능을 평가함으로써 결정될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 14개의 전극(폭: 350 μm, 330 μm 및 310 μm)을 구비한 3개의 상이한 ZG MSC를 제작하는 과정에서 모든 MSC에 대하여 동일한 디바이스 영역을 유지하였다(도 12). MSC의 전기화학적 특성화는 H₃PO₄/PVA 고상 전해질을 갖는 2개의 전극 시스템에 의하여 수행되었다.

[0139] 도 13a는 100 mV/s의 주사 속도에서 350, 330 및 310-ZG MSC의 CV 곡선을 보여준다. 350-ZG MSC의 CV 곡선으로부터의 평균 적분 면적은 330-ZG MSC 및 310-ZG MSC보다 훨씬 넓었는 바, 이는 350-ZG MSC의 스택 커패시턴스가 보다 크다는 점을 시사한다. 상이한 전극 사이즈를 갖는 ZG MSC 샘플의 전기화학적 성능은 GCD 측정에 의하여 보다 연구되었다. 각각의 ZG MSC의 전형적인 GCD 테스트를 0.1 A/cm²의 전류 밀도에서 수행하였다(도 13b). 350-ZG MSC의 GCD 곡선은 더욱 연장되었고 다른 ZG MSC보다 더 낮은 적외선 드롭 값을 갖고 있다. 방전 곡선을 이용하여 산출된 개별 ZG MSC의 스택 커패시턴스는 350-ZG MSC, 330-ZG MSC 및 310-ZG MSC 각각의 경우 3.90 F/cm², 2.32 F/cm² alc 1.51 F/cm²이었다. MSC의 경우, 체적에 기반하는 커패시턴스 평가가 질량에 기반하는 경우에 비하여 보다 합리적이므로 스택의 체적에 기반하는 MSC의 비커패시턴스가 계산되었다. 도 13c는 평형 상태의 개방 회로 전위에서 100 kHz에서 0.01 Hz까지의 범위에 걸친 ZG MSC의 Nyquist 플롯을 나타낸다. 다른 ZG MSC와 비교하면, 350-ZG MSC는 가장 낮은 EIS를 갖는 바, 이는 1 kHz에서의 복잡한 임피던스의 실제 부분이다.

[0140] 전류 밀도에 따라 상이한 ZG MSC의 스택 커패시턴스는 도 13d에 나타내었다. 모든 ZG MSC의 스택 커패시턴스 값이 전류 밀도의 증가에 따라 감소함에도 불구하고, 350-ZG MSC는 모든 ZG MSC 중에서 가장 높은 스택 커패시턴스 값을 나타내었다. 이러한 경향은 350-ZG MSC, 330-ZG MSC 및 310-ZG MSC 순으로 전극 폭을 좁힘으로써 전극 간의 증가된 상호 간격으로부터 기인한다. 전극 간 상호 간격의 증가는 이온 확산 길이의 증가를 초래하여 내부 저항을 증가시킨다. 이러한 효과는 ZG MSC의 EIS(도 13c 참조) 및 IR-드롭 경향(도 13d 참조)에도 잘 매칭된다. 이외에도, 전극의 폭이 감소됨에 따라 스택 커패시턴스 역시 감소하였다.

[0141] ZG MSC 내 ZnO 나노로드의 준-커패시턴스 기여를 확인하기 위하여, ZnO를 갖지 않고 오직 전기-이중층-커패시턴스(EDLC)만을 갖는 350-ZG MSC와 전기화학적 성능을 대비하였다.

[0142] 100 mV/s의 주사 속도에서 350-rGO MSC의 CV 곡선은 350-ZG MSC보다 더 많은 직사각형 형상을 갖고 있다(도 14a 참조). 게다가, ZG MSC는 같은 전류 밀도에서 rGO MSC보다 더 큰 IR 드롭을 나타내었다(도 14b 참조). 즉, ZG MSC는 rGO MSC와 대비하면 옴 거동을 나타내었는 바, 이는 ZnO 나노로드의 보다 낮은 전도성으로 인하여 rGO MSC와 대비하면 ZG MSC가 보다 높은 내부 저항을 갖고 있음을 지시한다. 비록 ZnO 나노로드가 rGO에 비하여 낮은 전도성을 갖고 있기는 하나, ZnO 나노로드와 전극 사이의 표면 반응에 의하여 생성된 파라데이 전류로 인하여 스택 커패시턴스 값이 증가할 수 있는 것이다. 실제, ZG MSC는 CV 테스트에서 훨씬 큰 평균 면적을 갖고 있고, 또한 350-ZG MSC의 GCD 곡선은 350-rGO MSC보다 훨씬 연장되었다. 그 결과, ZG MSC의 계산된 스택 커패시턴스는 GCD 테스트 과정에서 상이한 전류 밀도에서 rGO MSC에 비하여 더 높았다(도 14d 참조). 350-ZG MSC 및 350-rGO MSC의 장기 안정성 역시 10000회의 GCD 사이클을 수행하여 모니터링하였으며, 그 결과들도 14d에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, 첫 번째 2000회의 사이클 과정에서, 양쪽 MSC 모두 불안정하여 안정화 프로세스 하에 있을 수 있다. 이후, 양쪽 MSC 모두 9000 사이클까지 양호하고 안정적인 보존 속도(retention rate)를 나타내었다. 결국, ZG MSC는 rGO MSC에 비하여 현저히 양호한 커패시터 성능, 즉 보다 높은 스택 커패시터(1.31 F/cm²(rGO MSC) 대 3.90 F/cm²(ZG MSC)), 개선된 출력 밀도(0.26 W/cm²(rGO MSC) 대

0.40 W/cm²(ZG MSC)), 및 증가된 에너지 밀도 또는 보다 높은 스택 커패시턴스(0.13 mWh/cm²(rGO MSC) 대 0.43 mWh/cm²(ZG MSC))을 나타내었다.

[0143] rGO MSC 및 ZG MSC에 대하여, 상이한 주사 속도(10 내지 500 mVs⁻¹)에서의 CV 곡선 및 다양한 전류 밀도(114 내지 327 mA/cm²)에서의 GCD 곡선을 측정여 도 15에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, rGO MSC와 비교하면 ZG MSC의 커패시턴스 특성 및 속도 성능이 우수하였다.

[0144] 도 16은 기준 데이터 셋에서 350-ZG 및 350-rGO MSC의 체적 에너지 및 출력 밀도에 기초한 라곤 플롯이다. 상기 도면에 따르면, ZG MSC가 높은 출력 밀도 및 에너지 밀도를 운반할 수 있는 바, 이는 상이한 설계 구조를 갖는 다른 슈퍼커패시터에 상응한다.

[0145] 본 실시예에 따른 rGO(LightScribe DVD 드라이브에 의하여 환원됨)는 GO의 전류 레벨이 앞서 보고된 값과 매우 유사함에도 불구하고, IV 곡선 내에서 전류 레벨에 있어서는 기존에 보고된 값(1 V에서 20 mA)에 비하여 보다 낮은 값(1 V에서 800 μA)을 나타내었다(도 17 참조).

[0146] 본 실시예에 있어서, 상이한 커패시터 성능은 종래기술에서 사용된 설비와 상이한 LightScribe DVD 드라이브의 레이저 출력 밀도 및 주사 속도로부터 기인한 것일 수 있는 바, 이는 rGO의 환원 및 후속 전도성에 중대한 영향을 미친다.

[0147] 본 실시예에서 사용된 LightScribe DVD 드라이브와 동일한 설비를 이용하여 레이저-스크라이빙된 rGO로 제작된 슈퍼커패시터에 관한 종래 기술은 GO 및 rGO에 있어서 유사한 IV 특성을 나타내었다. 따라서, 종래기술과 동일한 품질을 나타내는 rGO를 이용하여 ZG MSC를 제작함으로써 현저한 잠재적인 성능 개선을 기대할 수 있다.

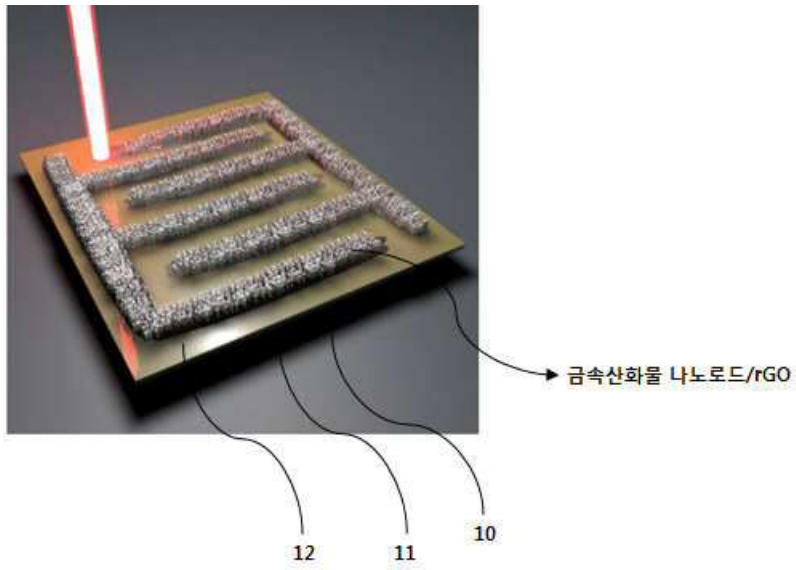
[0148] 결론

[0149] 레이저 스크라이빙 및 후속 수열합성 반응에 의한 ZnO 성장을 통하여 ZnO 나노로드/rGO 복합체를 다용도의 선택적인 패터닝하는 방법을 성공적으로 제작하였다. 레이저 스크라이빙 방법이 제공하는 설계 상의 유연성으로 인하여, 최적 디바이스 구조를 결정하기 위하여, 다양한 마이크로-슈퍼커패시터 설계가 용이하게 도출될 수 있다. 또한, rGO MSC와 대비하면, 커패시턴스의 모든 평가 항목에서 유의미한 개선점을 나타내었는 바, 이는 ZG MSC의 준-커패시턴스 및 전기-이중층 커패시턴스의 상승 효과로부터 기인한 것으로 볼 수 있다. 이외에도, ZG MSC는 장기 사이클 안정성을 나타내었다. 현재까지 원하는 위치 상에 금속 산화물/그래핀 복합체를 선택적으로 성장시키는 기술은 달성하기 곤란하나 상이한 디바이스의 응용을 위하여는 필수적이라 할 수 있다. 따라서, 본 실시예에 따라 제공되는 테크닉은 탑-다운 제조 및 버텀-업 합성의 장점을 조합함으로써 다양한 MSC를 비롯하여 기능성 마이크로 디바이스를 제작하는데 이용될 수 있다.

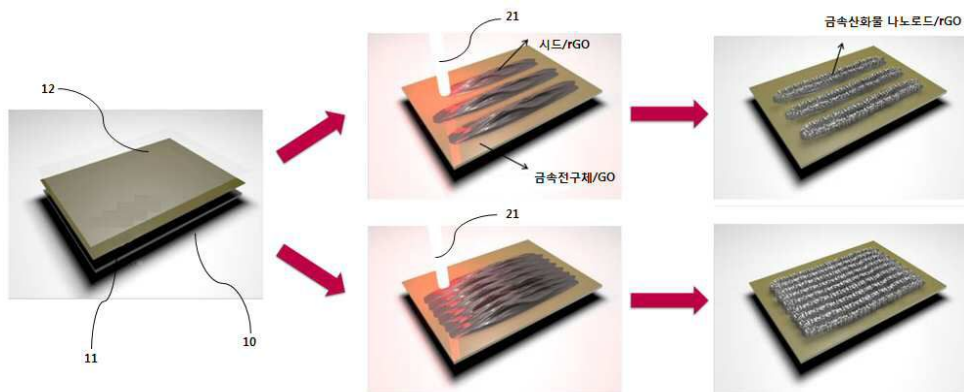
[0150] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

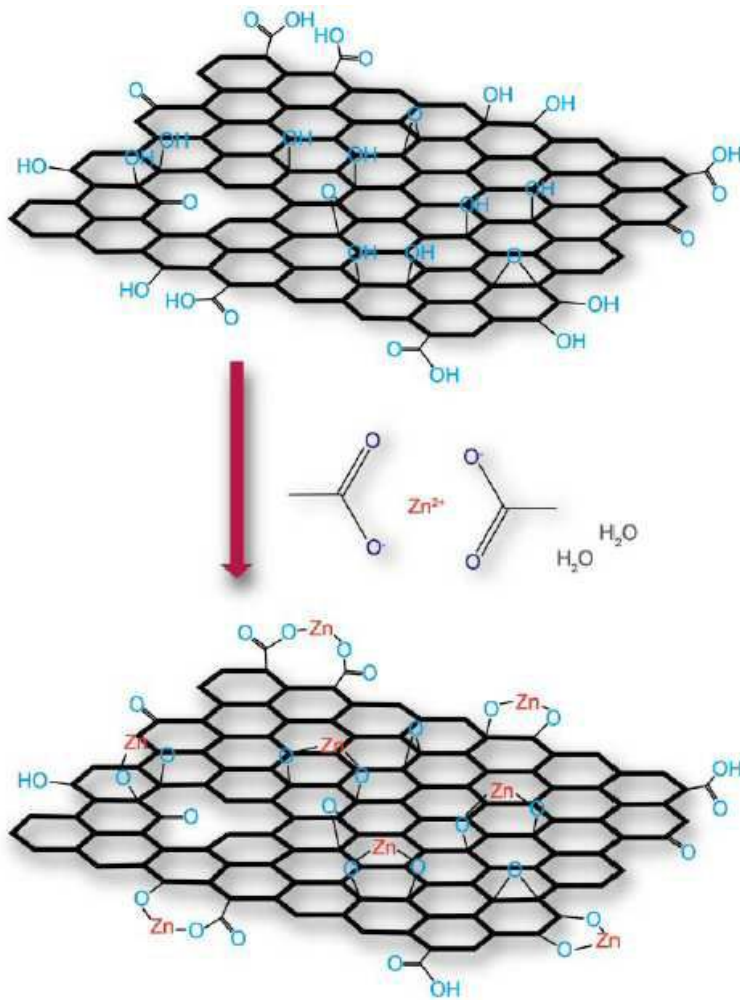
도면1a



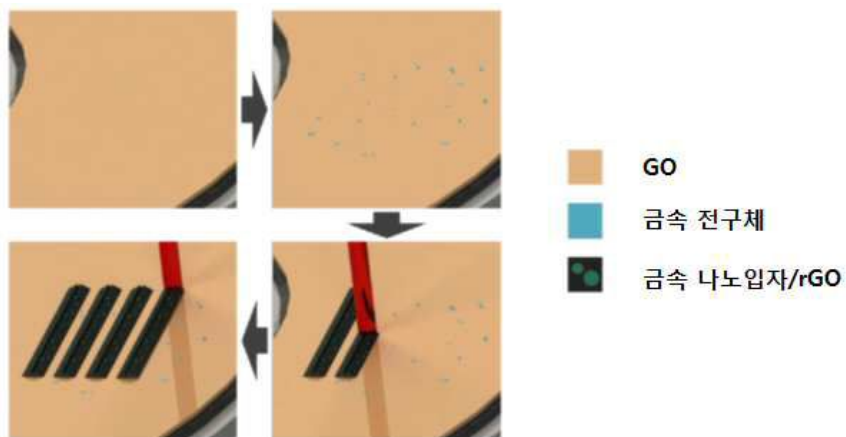
도면1b



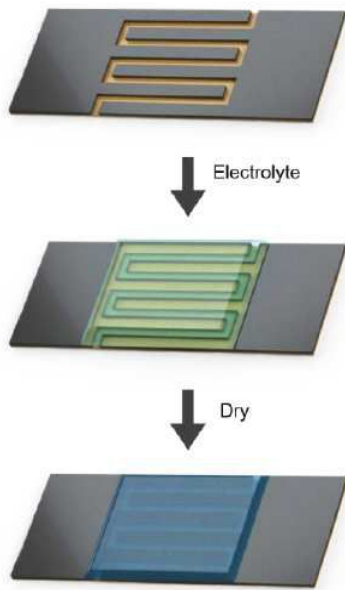
도면1c



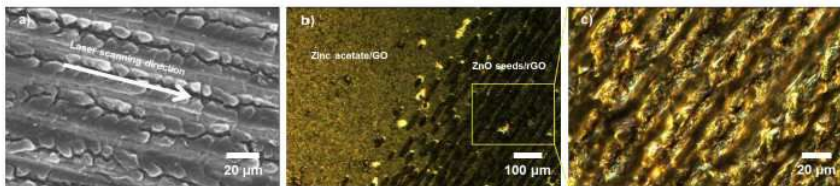
도면2



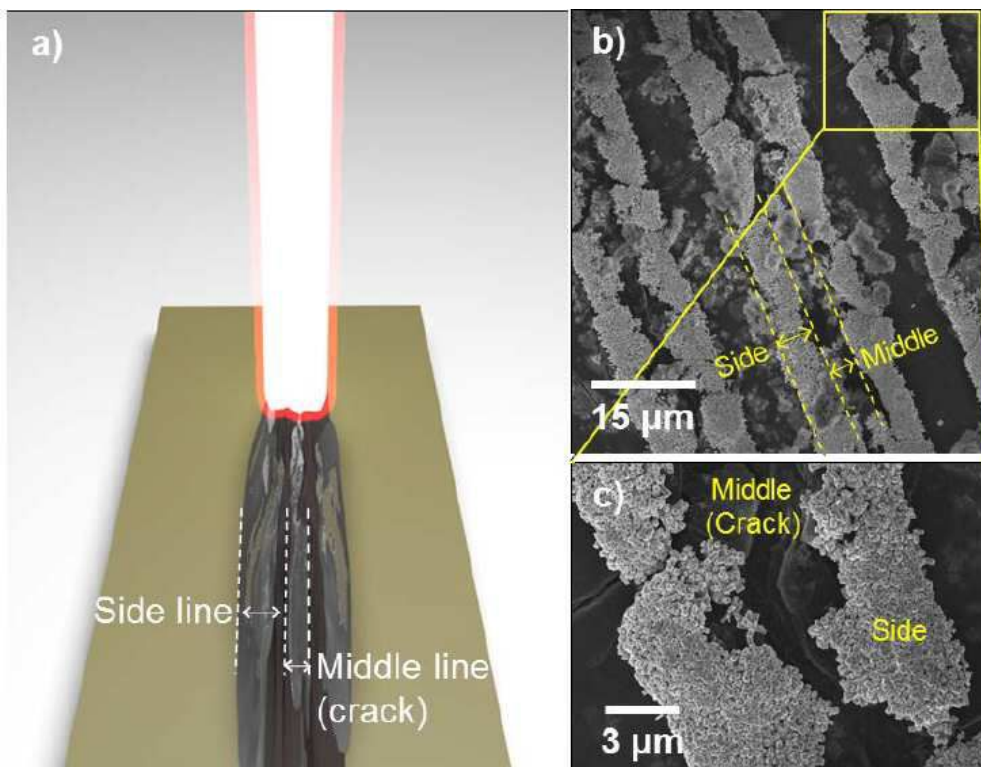
도면3



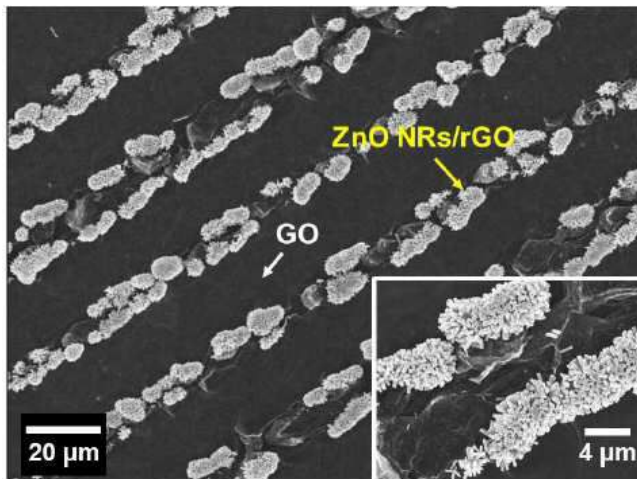
도면4



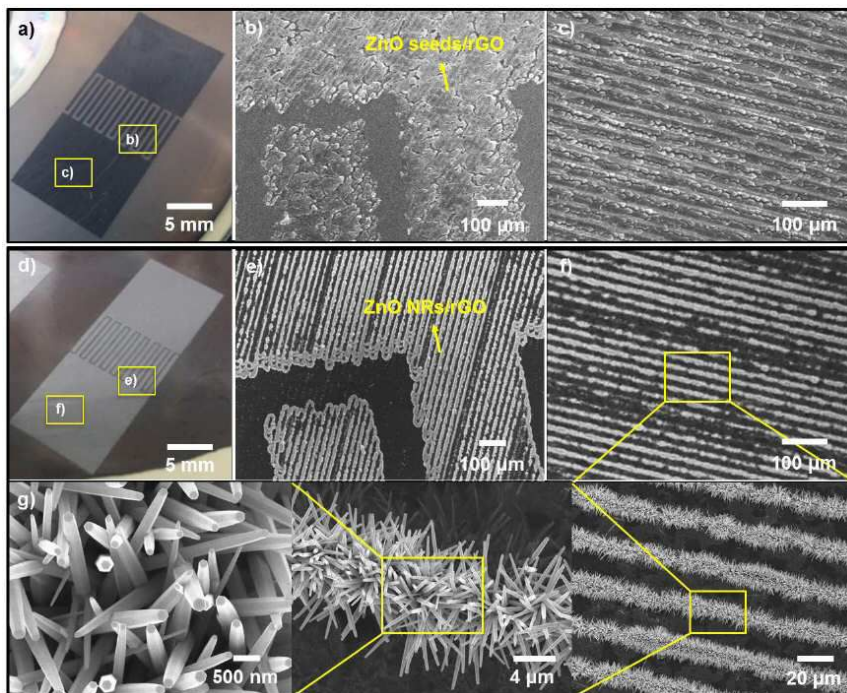
도면5



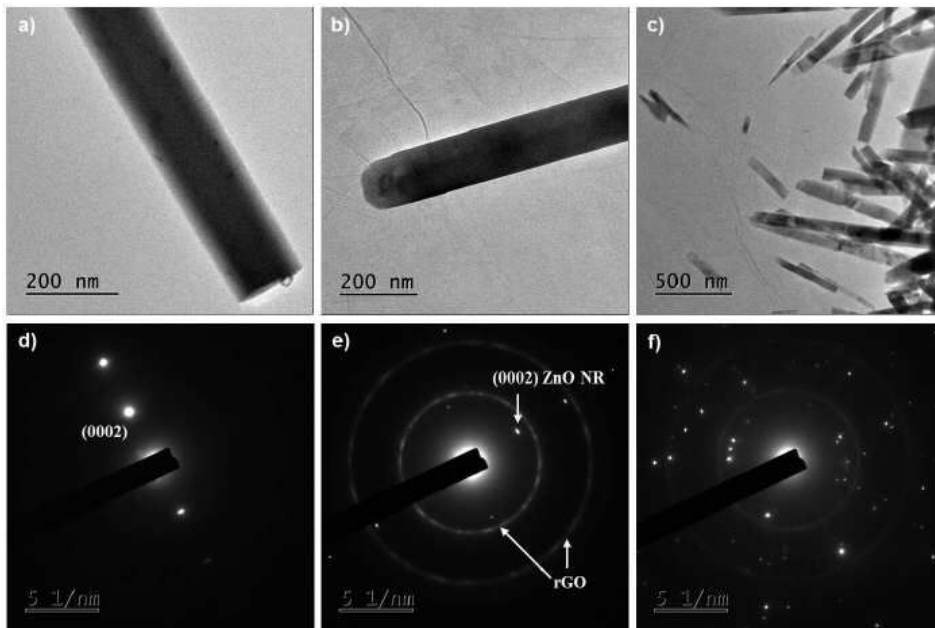
도면6



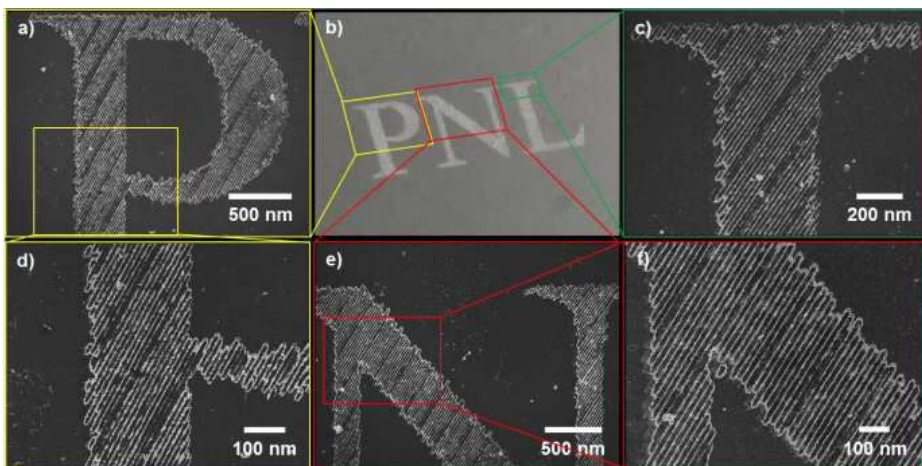
도면7



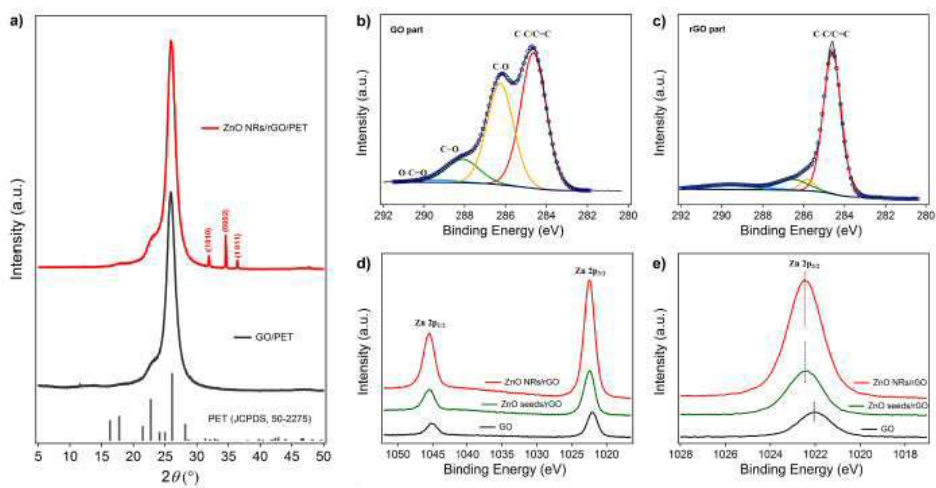
도면8



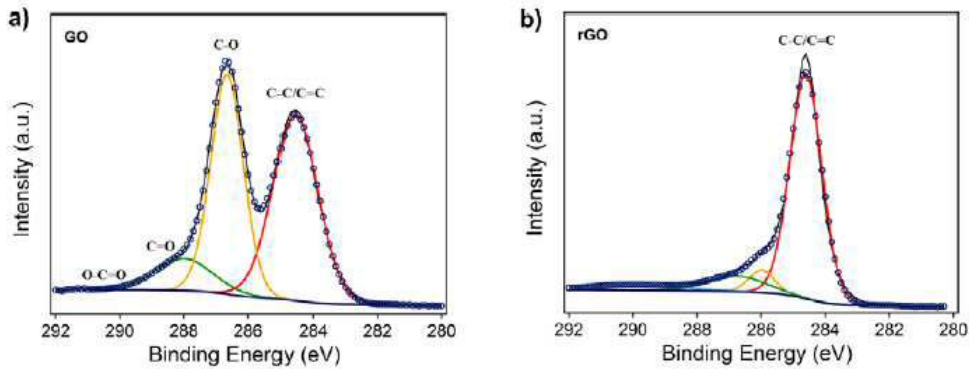
도면9



도면10



도면11



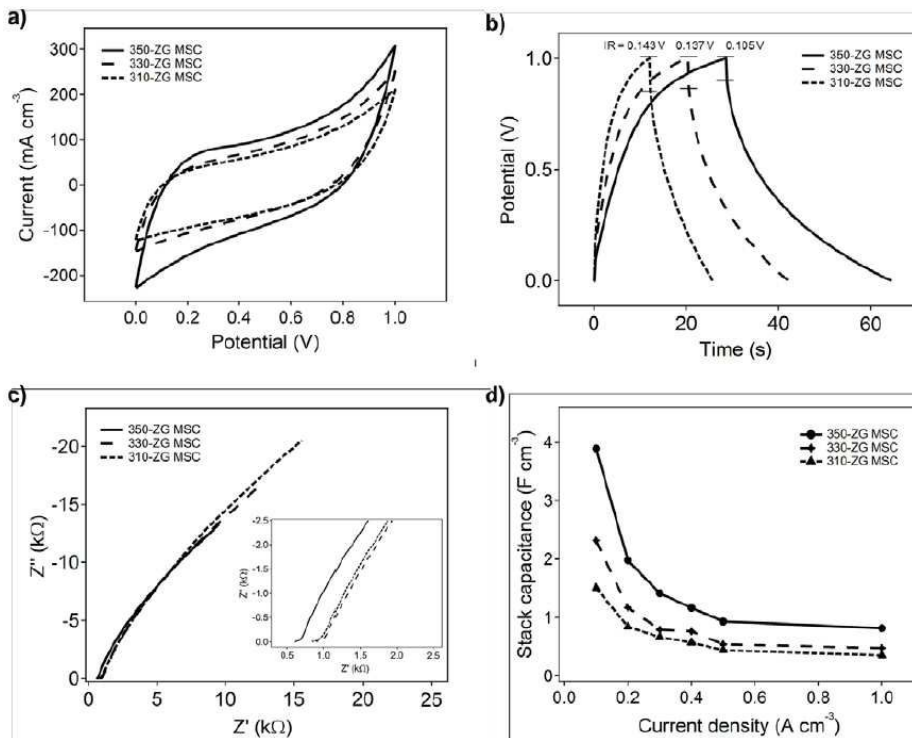
도면12



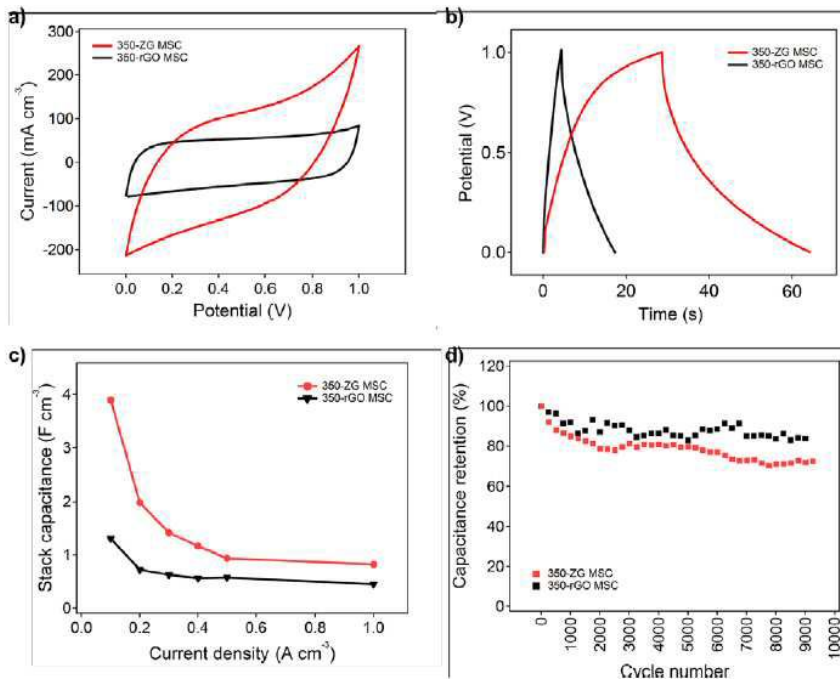
A: Width of electrode
 B: Interspace
 C: Width of current collector

	350-ZG MSC	330-ZG MSC	310-ZG MSC
A (μm)	350	330	310
B (μm)	200	221.5	243
C (μm)	700	700	700
Number of electrodes	14	14	14
Total area (cm^2)	0.495	0.495	0.495

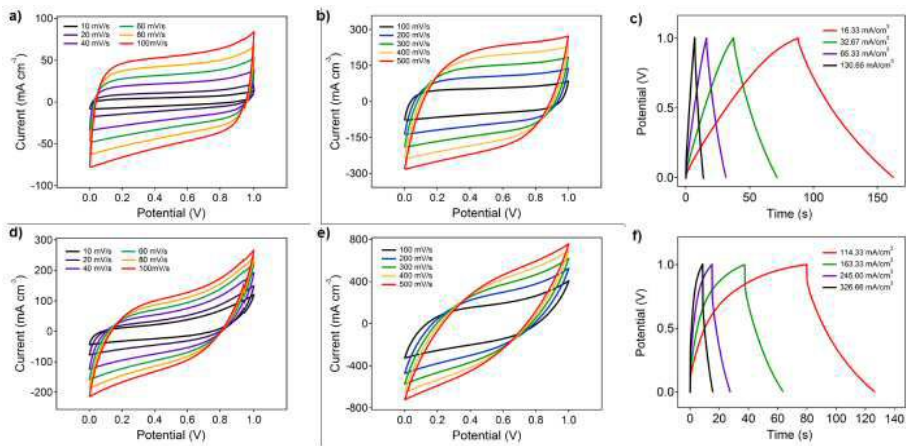
도면13



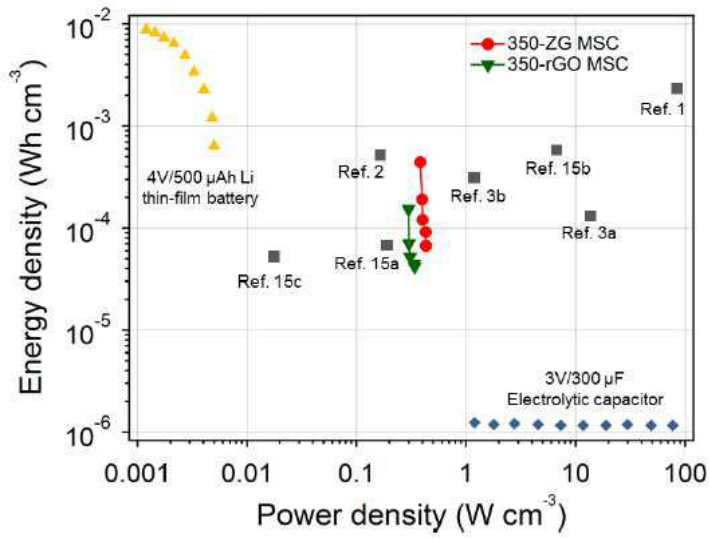
도면14



도면15



도면16



도면17

