



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월01일

(11) 등록번호 10-2307513

(24) 등록일자 2021년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)

H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 10/0436 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0048711

(22) 출원일자 2020년04월22일

심사청구일자 2020년04월22일

(56) 선행기술조사문헌

JP11003704 A*

KR1020170076552 A*

KR1020200005796 A*

KR1020200011110 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이상영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이권형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 15 항

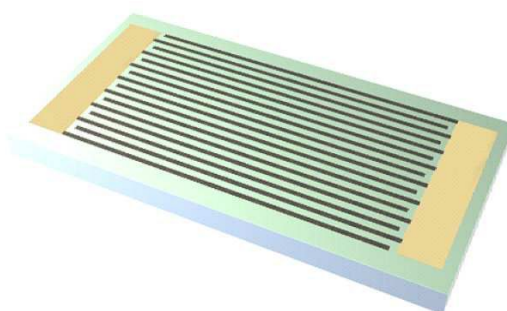
심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 초소형 전기화학 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초소형 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 초소형 전기화학 소자는, 기재; 상기 기재 상에 형성되는 탄소 전극; 및 상기 탄소 전극 상에 형성되는 전해질층;을 포함하며, 전기수력학 젯 프린팅을 이용하여 미세한 선폭으로 탄소 전극이 인쇄되고 이에 따라 초소형으로 전기화학 소자를 인쇄할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0463 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/0419 (2013.01)
H01M 4/1393 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/583 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/64 (2013.01)

안병선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이성선

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083062
과제번호	2018R1A2A1A05019733
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스
템	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415161967
과제번호	10080540
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	나노융합산업핵심기술개발(R&D)
연구과제명	나노소재 기반 마이크로 전극 구조의 필름형 유연 슈퍼커패시터 제작을 위한 원천기
술 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기재;

상기 기재 상에 형성되는 탄소 전극; 및

상기 탄소 전극 상에 형성되는 전해질층;을 포함하고,

상기 탄소 전극은, 탄소 나노 입자를 포함하는 것이고,

상기 탄소 나노 입자는, 그 표면에 형성된 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfate), 소듐 도데실 벤조설페이트(sodium dodecyl benzoic sulfate) 및 트리톤 X-100(triton X-100)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 표면개질 물질을 포함하는 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면개질 물질은, 상기 탄소 나노 입자 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 25 중량부인 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소 전극의 폭이 10 μm 내지 30 μm 인 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해질층은, 광가교성 물질을 포함하는 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 광가교성 물질은, 아크릴레이트(acrylate)계 물질 및 씨올(thiol)계 물질을 포함하는 것이고,

상기 아크릴레이트계 물질은, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판

프로폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylopropane propoxylate triacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 씨울게 물질은, 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트) (trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 물질 대 상기 씨울게 물질의 몰비는, 1 : 1.5 내지 2.5 인 것인,

초소형 전기화학 소자.

청구항 8

초소형 전기화학 소자의 제조방법으로서,

기재를 준비하는 단계;

상기 기재 상에 탄소 전극 잉크를 프린팅하여 탄소 전극을 형성하는 단계;

상기 탄소 전극 상에 전해질 잉크를 프린팅하여 전해질 전구체층을 형성하는 단계; 및

자외선을 조사하여 상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계;를 포함하고,

상기 초소형 전기화학 소자는, 제1항에 따른 초소형 전기화학 소자인 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소 전극 잉크의 용매는, 물, 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 (diethylene glycol), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 DMF(dimethylformamide)로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 전해질 잉크는, 이온성 액체, 광가교성 물질 및 광가교 개시제를 포함하는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 이온성 액체는, [EMIM][TFSI] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide),

[BMIM][BF₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) 및 [BMIM][TFSI] (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 이온성 액체 대 상기 광가교성 물질의 중량비는, 8 : 2 내지 9 : 1인 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 광가교 개시제는, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜론 (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 1-하이드록시-사이클로헥실-페틸-케톤 (1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone) 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부타논-1 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 광가교성 물질 100 중량부를 기준으로, 상기 광가교 개시제는 0.5 중량부 내지 5 중량부인 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 탄소 전극을 형성하는 단계, 상기 전해질 전구체층을 형성하는 단계 또는 두 단계 모두는, 전기수력학 젯 프린팅 (Electrohydrodynamic jet printing; EHD)을 이용하여 형성되는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전기수력학 젯 프린팅은, 0.1 kV 내지 3.0 kV의 인가전압 하에서 수행되는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 탄소 전극을 형성하는 단계; 이후에 상기 탄소 전극이 형성된 상기 기재의 표면을 자외선-오존 처리하는 단계;가 수행되는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계는, 10 °C 내지 60 °C에서 5 초 내지 30 초 동안 수행되는 것인,

초소형 전기화학 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초소형 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 초소형 전기화학 소자에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 또한, 초소형 전기화학 소자에 적용 가능한 초소형 전지에 대하여 관심이 대두되고 있다.

[0003] 전지는 전극, 전해질 및 분리막과 그 외 기타 다른 구성을 포함하여 제조된다. 고체형 마이크로전지가 상용화되어 있지만, 충전 속도가 느리고 반복 충전시 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

[0004] 초소형 전지를 구현하기 위해서는 상기 언급한 전지의 주요 소재들이 모두 최소화될 필요가 있다. 그러나, 초소형 전지는 높은 출력에 비해 에너지 밀도가 떨어져 상용화에 걸림돌이 되어 왔다.

[0005] 포토리소그래피 (Photolithography) 기반의 나노공정 기술 (Nanofabrication technique)을 이용하여 미세한 선폭을 구현할 수 있으나, 공정상 매우 복잡하고 적용 가능한 소재가 제한적이며, 막대한 비용이 투자될 필요가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 프린팅을 이용한 초소형 전지를 구현한다.

[0007] 보다 구체적으로, 전극 및 전해질 소재를 잉크 프린팅을 이용하여 전지 기판 상에 인쇄하여 일체화된 초소형 전기화학 소자를 제작한다.

[0008] 또한, 본 발명은 전극 및 전해질 소재를 프린팅하는 것으로써 비교적 간단한 공정을 통해 정밀한 전극 선폭을 포함하는 초소형 전기화학 소자를 제공하고자 하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 다른 초소형 전기화학 소자는, 기재; 상기 기재 상에 형성되는 탄소 전극; 및 상기 탄소 전극 상에 형성되는 전해질층;을 포함한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전극은, 탄소 나노 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 나노 입자는, 그 표면에 형성된 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfate), 소듐 도데실 벤조설페이트(sodium dodecyl benzoic sulfate), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone) 및 트리톤 X-100(triton X-100)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 표면개질 물질을 포함하는 것이고, 상기 표면개질 물질은, 상기 탄소 나노 입자 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 25 중량부인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전극의 폭이 10 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질층은, 광가교성 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광가교성 물질은, 아크릴레이트(acrylate)계 물질 및 씨올(thiol)계 물질을 포함하는 것이고, 상기 아크릴레이트계 물질은, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane propoxylate triacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 씨올계 물질은, 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하

는 것일 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아크릴레이트계 물질 대 상기 씨울계 물질의 몰비는, 1 : 1.5 내지 2.5 인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면에 따른 초소형 전기화학 소자의 제조방법은, 기재를 준비하는 단계; 상기 기재 상에 탄소 전극 잉크를 프린팅하여 탄소 전극을 형성하는 단계; 상기 탄소 전극 상에 전해질 잉크를 프린팅하여 전해질 전구체층을 형성하는 단계; 및 자외선을 조사하여 상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계;를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전극 잉크의 용매는, 물, 에틸렌 글리콜 (ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜 (diethylene glycol), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 DMF(dimethylformamide)로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 잉크는, 이온성 액체, 광가교성 물질 및 광가교 개시제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온성 액체는, [EMIM][TFSI] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), [BMIM][BF₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) 및 [BMIM][TFSI] (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 이온성 액체 대 상기 광가교성 물질의 중량비는, 8 : 2 내지 9 : 1인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 광가교 개시제는, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜 (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤 (1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone) 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부타논-1 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 광가교성 물질 100 중량부를 기준으로, 상기 광가교 개시제는 0.5 중량부 내지 5 중량부인 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전극을 형성하는 단계, 상기 전해질 전구체층을 형성하는 단계 또는 두 단계 모두는, 전기수력학 젯 프린팅 (Electrohydrodynamic jet printing; EHD)을 이용하여 형성되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기수력학 젯 프린팅은, 0.1 kV 내지 3.0 kV의 인가전압 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소 전극을 형성하는 단계; 이후에 상기 탄소 전극이 형성된 상기 기재의 표면을 자외선-오존 처리하는 단계;가 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계는, 10 °C 내지 60 °C에서 5 초 내지 30 초 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은, 프린팅을 이용한 초소형 전지를 제공할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은, 전극 및 전해질 소재를 잉크 프린팅을 이용하여 전지 기관 상에 인쇄하여 일체화된 초소형 전기화학 소자를 제공할 수 있다.
- [0028] 본 발명은, 전극 및 전해질 소재를 프린팅하는 것으로써 비교적 간단한 공정을 통해 정밀한 전극 선폴을 포함하는 초소형 전기화학 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 초소형 전기화학 소자를 나타낸 사진 이미지이다.
- 도 2는 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크의 제타 전위를 측정한 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크의 파장에 따른 흡수도를 측정한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1의 탄소 전극 잉크의 전기수력학 젯 프린팅을 통한 반복 프린팅 수에 따른 선폴을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 2의 고체상-겔 전해질에 대하여 온도에 따른 이온전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 2의 고체상-겔 전해질에 대하여 150 °C의 고온에서 시간에 따라 이온전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 7은 실험예 4의 순환전압전류법에 따라 측정된 초소형 전기화학 소자의 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 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.
- [0034] 어느 하나의 실시 예에 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.
- [0036] 본 발명의 일 측면에 따른 초소형 전기화학 소자는, 기재; 상기 기재 상에 형성되는 탄소 전극; 및 상기 탄소 전극 상에 형성되는 전해질층;을 포함한다.
- [0037] 전기화학 소자의 바탕이 되는 본 발명의 기재는, 표면 상에 탄소 전극 및 전해질층이 형성될 수 있는 것이라면 어떤 것이든지 이용될 수 있다.
- [0038] 탄소 전극은 기재 상에 형성되는 것으로서, 양극 및 음극의 역할을 하도록 설계되어 프린팅되는 것일 수 있다.
- [0039] 전해질층은, 상기 탄소 전극을 덮도록 형성되는 것일 수 있으며, 기재 중 탄소 전극이 형성되지 않은 일 부분의 기재를 함께 덮도록 형성되는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 초소형 전기화학 소자는, 기재 상에 전극 및 전해질을 미세하고 정밀하게 프린팅하여 일체화된 전기화학 소자를 제공할 수 있다.
- [0041] 또한, 포토리소그래피 나노공정에 비해 비교적 간단하고 용이하게 초소형 전기화학 소자를 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 초소형 전기화학 소자를 나타낸 사진 이미지이다.
- [0044] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극은, 탄소 나노 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 탄소 나노 입자란, 입자의 크기가 나노 사이즈인 것으로서, 구형, 다공성 등의 다양한 형태의 탄소 입자를 포함할 수 있다.
- [0046] 일 예로서, 본 발명의 탄소 나노 입자는, 구형 탄소 입자, 다공성 탄소 입자 (Ketjen black) (AkzoNobel 社 제조) 또는 도전성 탄소 입자(Super-P) 일 수 있다.
- [0047] 탄소 나노 입자는, 평균 직경이 50 nm 내지 100 nm인 것일 수 있으며, 바람직하게는 50 nm 내지 70 nm인 것일 수 있다.
- [0048] 일 예시로서, 탄소 나노 입자는, 구형 다공성 탄소 입자 및 도전성 탄소 나노 입자를 9 : 1의 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

- [0050] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 나노 입자는, 그 표면에 형성된 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose), 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfate), 소듐 도데실 벤조설페이트(sodium dodecyl benzoic sulfate), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone) 및 트리톤 X-100(triton X-100)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 표면개질 물질을 포함하는 것이고, 상기 표면개질 물질은, 상기 탄소 나노 입자 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 25 중량부인 것일 수 있다.
- [0051] 표면개질 물질은, 탄소 나노 입자 100 중량부를 기준으로, 바람직하게는 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 15 중량부, 1 중량부 내지 10 중량부 또는 3 중량부 내지 10 중량부인 것일 수 있다.
- [0052] 탄소 나노 입자의 표면에 결합되는 표면개질 물질은, 탄소 나노 입자 상에 형성되는 표면 전하를 제어하는 역할을 할 수 있다.
- [0053] 표면 전하가 제어된 탄소 나노 입자는 탄소 전극 잉크 내에서 안정된 분산 능력을 보여주며, 장기간 보관이 가능하다.
- [0054] 탄소 전극 잉크 내에서 탄소 나노 입자의 제타 포텐셜(Zeta potential)이 -75 mV 내지 25 mV에서 형성되는 것일 수 있고, 제타 전위의 피크는 -20 mV 내지 -40 mV에서 형성되는 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극의 폭이 10 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0057] 전기화학 소자의 전극은 선풍을 얇고 일정하게 유지하는 것이 중요하다.
- [0058] 본 발명에 따른 초소형 전기화학 소자는 탄소 전극의 폭이 10 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있으며, 전기수력학 젯 프린팅에 의해 기재 위에 형성되는 것일 수 있다.
- [0059] 탄소 전극의 폭은, 바람직하게는 10 μm 내지 25 μm 인 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는, 10 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질층은, 광가교성 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 전해질층은, 고체상-겔 형태인 것일 수 있다.
- [0063] 고체상-겔 형태의 전해질은 액상 형태의 전해질에 비해 충격과 고온에 안정하며 전해질 전구체를 광가교시켜 형성되는 것일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 광가교성 물질은, 아크릴레이트(acrylate)계 물질 및 씨올(thiol)계 물질을 포함하는 것이고, 상기 아크릴레이트계 물질은, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate) 및 트리메틸올프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane propoxylate triacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 씨올계 물질은, 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트)(pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 예시로, 아크릴레이트계 물질로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 씨올계 물질로서 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)를 이용하는 것일 수 있다.
- [0067] 아크릴레이트계 물질 및 씨올계 물질은 씨올-엔 클릭 반응(Click reaction)을 일으킬 수 있으며, 클릭 반응을 통해 씨올기와 탄소 이중 결합 간에 라디칼 결합을 통해 결합이 일어날 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 아크릴레이트계 물질 대 상기 씨올계 물질의 몰비는, 1 : 1.5 내지 2.5 인 것일 수 있다.
- [0070] 아크릴레이트계 물질 및 씨올계 물질의 몰비는, 바람직하게는, 1 : 1.9 내지 2.2 인 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 다른 측면에 따른 초소형 전기화학 소자의 제조방법은, 기재를 준비하는 단계; 상기 기재 상에 탄소 전극 잉크를 프린팅하여 탄소 전극을 형성하는 단계; 상기 탄소 전극 상에 전해질 잉크를 프린팅하여 전해질 전구체층을 형성하는 단계; 및 자외선을 조사하여 상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계;를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극 잉크의 용매는, 물, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide) 및

DMF(dimethylformamide)로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0075] 탄소 전극 잉크의 용매는, 일 예시로서, 물/에틸렌 글리콜/디에틸렌 글리콜을 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 3성 분계 용매일 수 있다.
- [0076] 탄소 전극 잉크는, 용매에 탄소 나노 입자를 첨가하여 제조하는 것일 수 있다. 이 때, 탄소 나노 입자의 농도는, 10 mg/mL 내지 50 mg/mL인 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는, 20 mg/mL 내지 35 mg/mL인 것일 수 있다.
- [0077] 또한, 탄소 전극 잉크는, 표면개질 물질을 더 첨가하는 것일 수 있다. 이 때, 표면개질 물질의 농도는 0.5 중량% 내지 1 중량%인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 0.6 중량% 내지 0.8 중량%인 것일 수 있다.
- [0078] 이후, 탄소 전극 잉크는, 초음파 처리 단계 및 원심분리 단계를 거쳐 제조되는 것일 수 있다.
- [0079] 초음파 처리 단계를 통해 둘 이상의 탄소 나노 입자가 혼합된 경우 이를 고르게 혼합시키고 분산시키는 효과가 있다.
- [0080] 원심분리 단계를 통해 탄소 나노 입자가 고르게 분산된 탄소 전극 잉크를 9000 g 이상의 중력가속도에서 원심분리를 수행하여 고품질의 탄소 전극 잉크를 얻을 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질 잉크는, 이온성 액체, 광가교성 물질 및 광가교 개시제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0083] 전해질 잉크는, 광가교성 물질 및 광가교 개시제를 포함하고 있으므로, 갈색 혹은 불투명한 용기에 보관함으로써 자연광에 의한 가교가 일어나지 않도록 조심하여야 한다.
- [0085] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 이온성 액체는, [EMIM][TFSI] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), [BMIM][BF₄] (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) 및 [BMIM][TFSI] (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 이온성 액체 대 상기 광가교성 물질의 중량비는, 8 : 2 내지 9 : 1인 것일 수 있다.
- [0086] 이온성 액체는, 일 예시로서, [EMIM][TFSI]를 이용하는 것일 수 있으며, 이온성 액체 대 광가교성 물질의 중량비는, 바람직하게는, 82 : 18 내지 88 : 12인 것일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 광가교 개시제는, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜 (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 1-하이드록시-사이클로헥실-페틸-케톤 (1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone) 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부타논-1 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 광가교성 물질 100 중량부를 기준으로, 상기 광가교 개시제는 0.5 중량부 내지 5 중량부인 것일 수 있다.
- [0089] 바람직하게는, 상기 광가교성 물질 100 중량부를 기준으로, 광가교 개시제는 0.5 중량부 내지 3 중량부인 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 0.5 중량부 내지 1.5 중량부인 것일 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극을 형성하는 단계, 상기 전해질 전구체층을 형성하는 단계 또는 두 단계 모두는, 전기수력학 젯 프린팅 (Electrohydrodynamic jet printing; EHD)을 이용하여 형성되는 것일 수 있다.
- [0092] 전기수력학 젯 프린팅이란, 내용물에 전하를 띠게 하고 인쇄하고자 하는 기관에 반대 전하를 설정하여 노즐의 끝에서 내용물을 당겨서 프린팅하는 기법이다.
- [0093] 보다 구체적으로, 탄소 전극을 형성하는 단계는 탄소 전극을 유리 미세관이 장착되어 있는 프린팅 장비에 로딩하여 프린팅하는 것일 수 있고, 전해질 전구체층을 형성하는 단계는 세라믹 노즐이 장착되어 있는 프린팅 장비에 로딩하여 프린팅하는 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전기수력학 젯 프린팅은, 0.1 kV 내지 3.0 kV의 인가전압 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0096] 전기수력학 젯 프린팅을 이용하면, 노즐의 끝에서 내용물이 테일러 콘을 형성하게 된다. 테일러 콘을 형성하는 최대 인가 전압보다 더 큰 전압을 인가하게 되면 한 가닥으로 내용물이 분사되며, 인가 전압을 더 높이면 내용물이 여러 가닥으로 분사될 수 있다.

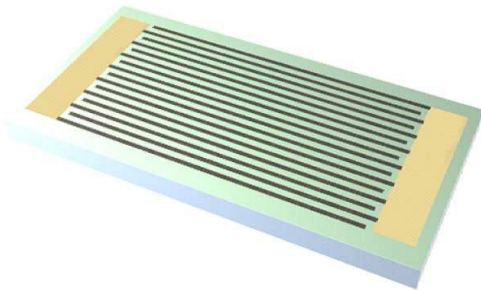
- [0097] 상기 전기수력학 젯 프린팅은, 바람직하게는, 0.4 kV 내지 0.48 kV의 인가전압 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극을 형성하는 단계; 이후에 상기 탄소 전극이 형성된 상기 기재의 표면을 자외선-오존 처리하는 단계;가 수행되는 것일 수 있다.
- [0100] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 탄소 전극을 형성하는 단계; 이후에 상기 전해질 전구체층을 형성하는 단계; 이전 상기 탄소 전극이 형성된 상기 기재의 표면을 자외선-오존 처리하는 단계가 더 수행되는 것일 수 있다.
- [0101] 기재의 표면을 개질하면 전해질 전구체층을 더 안정하게 형성할 수 있으며, 탄소 전극을 기재 상에 형성한 후 자외선-오존 처리를 하여 전해질 전구체 잉크의 접촉각을 균일하게 할 수 있다.
- [0102] 기재 상에 접촉하는 전해질 전구체 잉크의 접촉각은, 15 ° 내지 35 ° 인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 15 ° 내지 30 ° 인 것이고, 보다 바람직하게는, 20° 내지 25 ° 인 것일 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전해질 전구체층을 경화시키는 단계는, 10 °C 내지 60 °C에서 5 초 내지 30 초 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0105] 이 때, 조사해주는 자외선은 300 nm 내지 450 nm의 파장을 가지는 것일 수 있으며, 바람직하게는, 350 nm 내지 370 nm인 것일 수 있다. 또한, 조사해주는 자외선의 강도는 200 mW cm^{-2} 내지 300 mW cm^{-2} 인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 200 mW cm^{-2} 내지 240 mW cm^{-2} 인 것일 수 있다.
- [0107] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0108] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0110] 실시예 1: 탄소 전극 잉크
- [0111] 평균 직경이 64.15 nm이 되도록 구형 다공성 탄소 (Ketjen black) (AkzoNobel 社 제조) 입자 및 도전성 탄소 입자(Super-P) 를 9 : 1 의 중량비로 혼합하였다. 물/에틸렌 글리콜/디에틸렌 글리콜을 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 용매에 카르복시메틸 셀룰로오스 (Carboxymethyl cellulose; CMC)를 0.68 중량%가 되도록, 탄소 나노 입자를 29 mg/mL가 되도록 혼합한다.
- [0112] 혼합된 용액을 1시간 동안 수조형 초음파 처리를 거친 후, 10000 g의 중력가속도에서 1 시간동안 원심 분리를 진행하였다. 원심분리된 용액의 상층액을 시린지 필터(pore-size = 0.45 μm , PTFE)에 통과시켜 탄소 전극 잉크를 제조하였다.
- [0114] 실험예 1: 탄소 전극 잉크의 분산도 측정
- [0115] 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크의 분산도를 측정하기 위해 탄소 나노 입자의 제타 전위를 측정하였다.
- [0116] 또한, 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크를 3주 간의 간격을 가지고 파장에 따른 흡수도를 측정하였다.
- [0117] 도 2는 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크의 제타 전위를 측정한 그래프이다.
- [0118] 도 2를 참조하면, 제타 전위의 피크가 -30.2 mV로서, 음전하를 띠는 것을 확인할 수 있으며, 분산 안정성이 상당히 높은 것을 알 수 있다.
- [0120] 도 3은 실시예 1에 따른 탄소 전극 잉크의 파장에 따른 흡수도를 측정한 그래프이다.
- [0121] 도 3을 참조하면, 3주가 지나서 흡수도를 측정하여도 변화가 거의 없는 것을 알 수 있으며, 오랜 시간이 지나도 안정된 분산 능력을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.
- [0123] 실험예 2: 탄소 전극 잉크의 선폭 측정
- [0124] 실시예 1의 탄소 전극 잉크를 주사기를 이용하여 유리 미세관이 장착되어 있는 프린팅 장비에 주입한 후, 기재 상에 프린팅하여 전극을 형성하고 그 선폭을 측정하였다.
- [0125] 도 4는 실시예 1의 탄소 전극 잉크의 전기수력학 젯 프린팅을 통한 반복 프린팅 수에 따른 선폭을 나타낸 그래프이다.
- [0126] 도 4를 참조하면, 반복 프린팅 수가 늘어날수록 전극의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 20회가량 반

복하여도 약 2.25 μm 의 두께를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

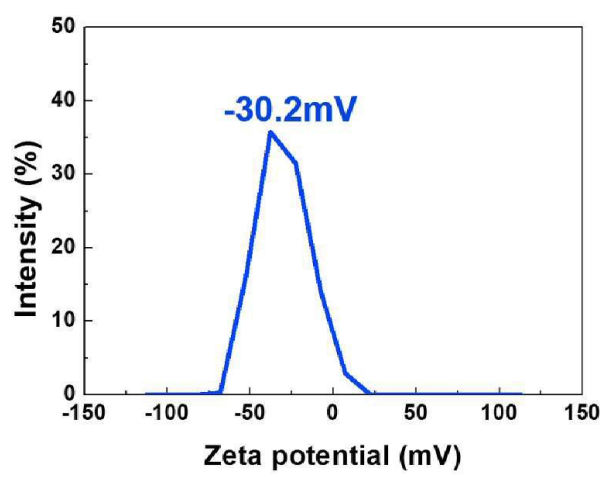
- [0127] 본 발명의 초소형 전기화학 소자의 탄소 전극의 바람직한 선평이 10 μm 이상임을 고려할 때, 탄소 전극을 정밀하고 미세하게 인쇄할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0129] 실시예 2: 전해질 전구체 잉크
- [0130] 이온성 액체로서 [EMIM][TFSI]와 광가교 단량체를 85 : 15의 중량비가 되도록 혼합하였다. 혼합 용액은 갈색 혹은 불투명한 용기를 이용하여 보관하였다. 광가교 단량체로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate) 및 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate))을 1 : 2의 몰 비율로 첨가하였으며, 혼합 용액에 광가교 개시체로서 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜론(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone)을 광가교 단량체의 1 중량%가 되도록 혼합하였다.
- [0131] 제조된 전해질 잉크를 주사기를 이용하여 세라믹 노즐이 장착되어 있는 프린팅 장비에 주입한 후, 전극이 프린팅되어 있는 기재 상에 프린팅 하여 전극 위에 고르게 도포하였다. 이후, 자외선을 조사하여 프린팅 된 전해질 잉크를 고체화하였다.
- [0133] 실험예 3: 전해질 잉크의 이온전도도 측정
- [0134] 실시예 2의 고체상-겔 전해질에 대하여 이온전도도 및 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 시간에 따른 이온전도도를 측정하였다.
- [0135] 도 5는 실시예 2의 고체상-겔 전해질에 대하여 온도에 따른 이온전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0136] 도 5를 참조하면, 상온에서 2.62 mS cm^{-1} 의 이온전도도를 가지는 것으로 측정되며, 비교적 높은 이온전도도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0137] 도 6은 실시예 2의 고체상-겔 전해질에 대하여 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 시간에 따라 이온전도도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- [0138] 도 6을 참조하면, 시간에 따라 이온전도도가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있으며, 안정한 물리적/전기화학적 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0140] 실험예 4: 초소형 전기화학 소자의 전기화학 특성 평가
- [0141] 실시예 2의 전해질 잉크를 도포하여 제조한 초소형 전기화학 소자에 대하여 다양한 초당 인가 전압에 따른 전류 밀도를 측정하였다.
- [0142] 도 7은 실험예 4의 순환전압전류법에 따라 측정된 초소형 전기화학 소자의 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 7을 참조하면, 낮은 작동 전압은 물론 높은 작동 전압에서도 부반응 없이 직사각형과 비슷한 형태의 그래프를 그리는 것을 확인할 수 있었다.
- [0145] 이상과 같이 실시예들이 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.
- [0146] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

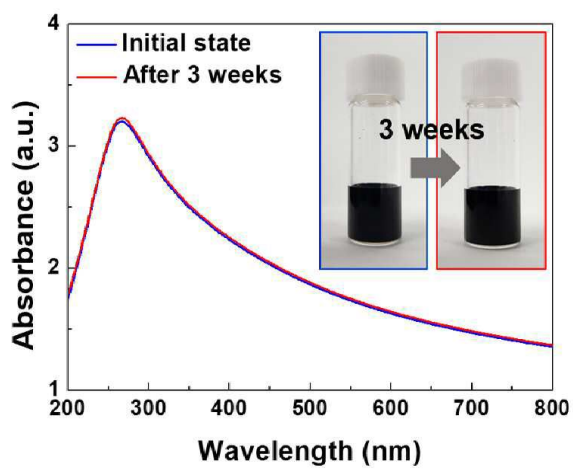
도면1



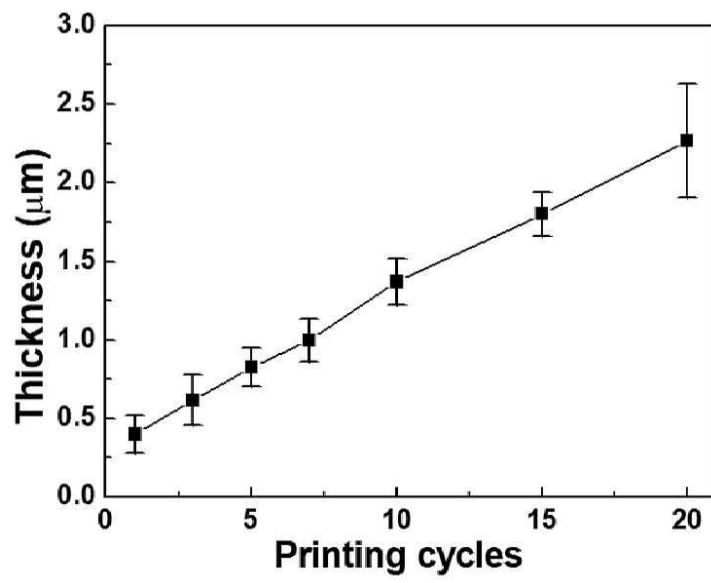
도면2



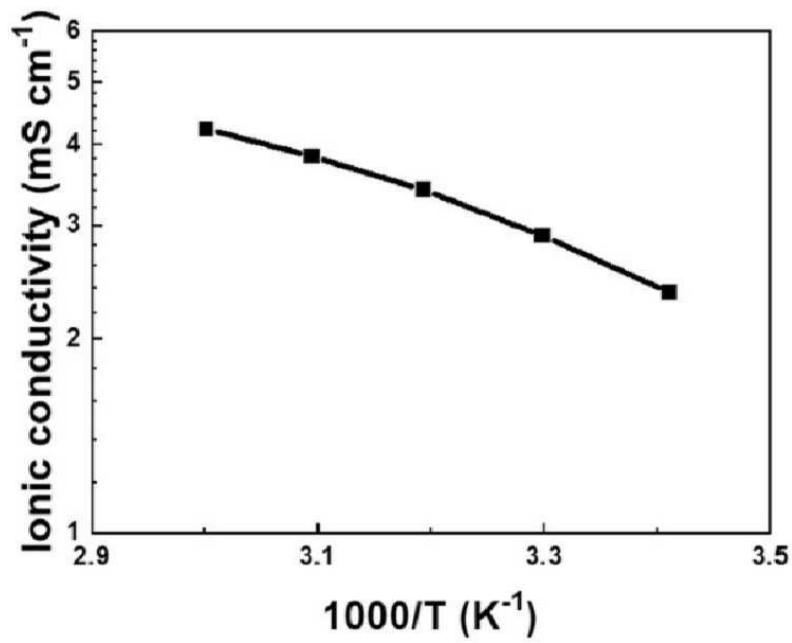
도면3



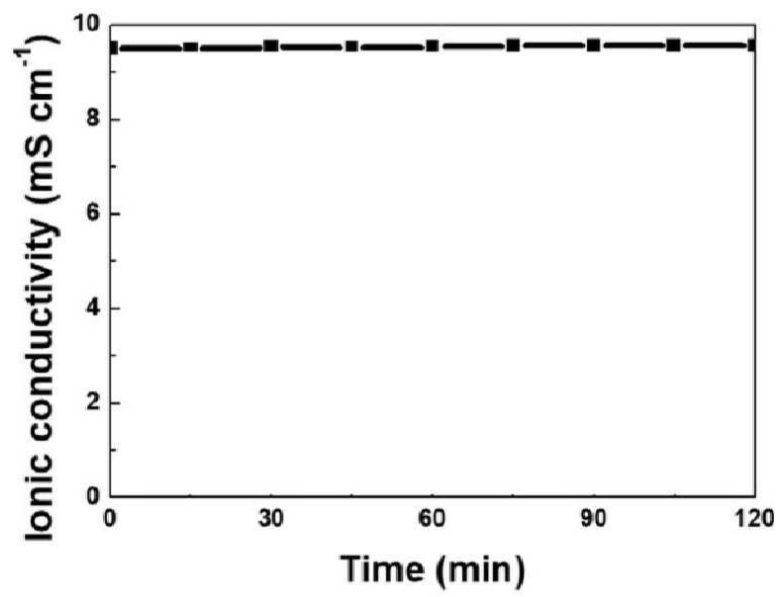
도면4



도면5



도면6



도면7

