

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 7월 4일 (04.07.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/100412 A1

- (51) 국제특허분류:
H01G 9/155 (2006.01) *B81B 3/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/010230
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 29일 (29.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0144618 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 133-791 서울시 성동구 행당동 17번지 한양대학교 내, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김선정 (KIM, Seon Jeong); 133-071 서울시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 312호, Seoul (KR). 김시형 (KIM, Shi Hyeong); 133-071 서울시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 315호, Seoul (KR). 신민균 (SHIN, Min Kyoon); 133-071 서울시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 314호, Seoul (KR).

(KR). 이재아 (LEE, Jae Ah); 133-071 서울시 성동구 행당 1동 한양대학교 산학기술관 314호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

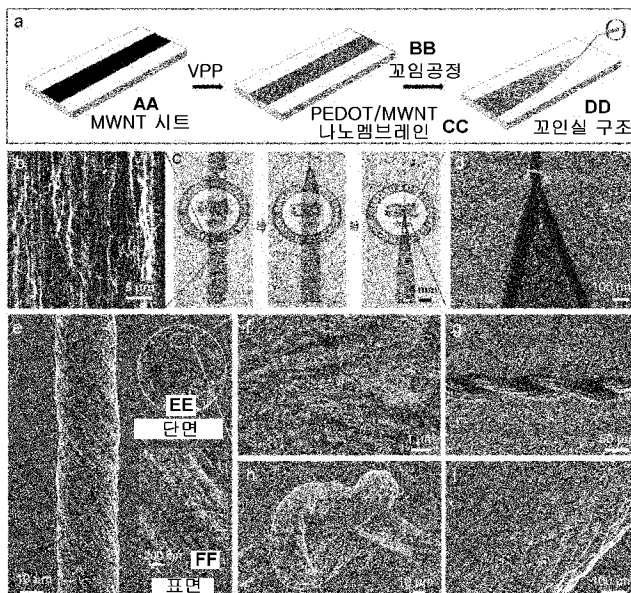
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: YARN-TYPE MICRO-SUPERCAPACITOR AND METHOD FOR FABRICATING SAME

(54) 발명의 명칭 : 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터 및 그 제조 방법



AA ... MWNT sheet
BB ... Twisting process
CC ... PEDOT/MWNT nanomembrane
DD ... Twisted yarn structure
EE ... Cross section
FF ... Surface

(57) Abstract: The present invention relates to a yarn-type micro-supercapacitor fabricated by twisting a hybrid nanomembrane coated with a conductive polymer on a carbon nanotube sheet. Thus, the yarn-type micro-supercapacitor has superior performance. Particularly, since a 2-ply electrode manufactured by being twisted together with a metal wire has very high power and energy density in liquid or solid electrolyte and also has superior mechanical strength and flexibility, the yarn-type micro-supercapacitor may be variously deformed - for example, bent, twisted, or woven - to maintain superior electrochemical performance.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터에 관한 것으로서, 성능이 매우 우수하며, 특히 금속와이어와 함께 꼬아서 제조한 2-플라이(ply) 전극은 액체 및 고체 전해질에서 매우 높은 전력 및 에너지 밀도를 나타내고, 기계적 강도와 유연성이 우수하기 때문에 구부리거나, 꼬거나, 직조하는 것과 같은 여러 변형을 통해서도 탁월한 전기화학적 성능이 유지될 수 있다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터 및 그 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고밀도 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실 형태의 고성능 마이크로-슈퍼커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기화학적 커패시터는 유전체 커패시터와 배터리 중간의 에너지 저장 시스템을 나타내며, 통상의 유전체 커패시터에 비해서는 에너지 밀도가 높고, 배터리와 비교해서는 전력 밀도가 높기 때문에 많은 관심이 모아지고 있다. 특히 마이크로 슈퍼커패시터는 MEMS(micro-electromechanical systems), 소형 로봇, 착용가능한 전자직물, 이식가능한 의료 장치 등의 소형 전자 장치에 적용할 수 있는 휴대가능하고 가벼운 전원으로서 적합하다.
- [3] 마이크로-슈퍼커패시터는 때로 마이크로-배터리 또는 에너지 생산 마이크로-시스템과 결합하여 피크 파워(peak power)를 제공할 수 있다. 통상 슈퍼커패시터 전극은 대용적을 갖는 물질 대신 부피당 표면적이 커서 전해질의 접근이 용이한 나노 또는 마이크로 구조의 물질을 사용한다.
- [4] 최근까지 마이크로-슈퍼커패시터 분야에 많은 연구 성과가 있었으며, 이러한 연구들은 탄소나노튜브, 환원된 그래핀 옥사이드, 활성탄소, 전도성 고분자 및 금속산화물과 같은 여러 활성 물질의 효과적인 구조적 디자인 혹은 다양한 제조방법을 통해 에너지와 전력 밀도를 증가시키는데 가장 큰 초점을 두고 있다.
- [5] 예를 들어, 나노미터 두께 박막의 롤-업(roll-up) 형태를 에너지 저장 장치로 사용한 경우가 있다. Schmidt 등은 3전극 시스템상의 활성 전극에 기반한 산화환원 부피 커패시턴스가 $\sim 90 \text{ F/cm}^3$ ($\sim 2.2 \text{ mF/cm}^2$)이고, 길이가 300 mm이며, 직경이 $\sim 7 \text{ mm}$ 인 RuO_2 기반의 Swiss-롤 마이크로-슈퍼커패시터를 보고했다. (Ji, H., Mei, Y. & Schmidt, O. G. Swiss roll nanomembranes with controlled proton diffusion as redox micro-supercapacitors. *Chem. Commun.* 46, 3881-3883 (2010).)
- [6] 또한 마이크로 패터닝 기술은 마이크로 단위 또는 나노 단위의 두께로 활성 물질이 증착된 전기화학적 커패시터 연구에 적용되어 왔다. 1M 황산에서 두께가 $\sim 2 \mu\text{m}$ 인 단일체의 카바이드로부터 제조된 탄소 필름을 사용하여 부피 정량 커패시턴스가 $\sim 160 \text{ F/cm}^3$ 인 물질이 얻어졌으며, 필름 두께가 $\sim 20 \mu\text{m}$ 인 경우에는 커패시턴스가 $\sim 100 \text{ F/cm}^3$ 로 감소되었다.
- [7] Simon 등은 전기영동증착법에 수 마이크로미터 두께를 갖는 어니언(onion) 형태의 탄소나노입자층에 의해 생성된 마이크로-슈퍼커패시터를 보고했는데, 이는 부피당 전력이 $\sim 300 \text{ W/cm}^3$ 였으며, 이는 전해 커패시터에 비할 만한 것이다.

(Pech, D. *et al.* Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nature Nanotech.* 5, 651-654 (2010)).

- [8] Ajayan 등은 그래핀 옥사이드 필름의 패터닝과 레이저 환원을 이용하여 에너지 밀도와 전력 밀도가 각각 $\sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ Wh/cm}^3$ 및 $\sim 170 \text{ W/cm}^3$ 인 탄소로만 이루어진 단일체의 마이크로-슈퍼커패시터를 보고했다.(Gao, W. *et al.* Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. *Nat. Nanotech.* 6, 496-500 (2011)).
- [9] 그러나 MEMS 기술을 기반으로 한 마이크로 패터닝 방법과 롤업 방법은 시간이 많이 소요되고, 대형화에 제한이 있으며, 변형에 의해 금속 기재에 크랙이 발생하기도 한다. 따라서 여러 가지 다양한 형태와 변형에서도 에너지 보유 성능이 유지되는 에너지 밀도와 전력 밀도가 높은 마이크로-슈퍼커패시터의 개발이 요구되고 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 목적은 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 기계적 강도가 우수하고, 가벼우며, 휴대 가능한 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.
- [12] 또한 본 발명의 다른 목적은 에너지 밀도 및 전력 밀도가 우수하고, 액체 전해질과 고체 전해질 양쪽에서 모두 작동 가능하며, 성능이 탁월한 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.
- [13] 또한 본 발명의 다른 목적은 실 형태의 금속 와이어를 커런트 컬렉터로 사용함으로써 전극의 전체 부피가 매우 작고, 유연한 마이크로-슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.
- [14] 또한 본 발명의 또 다른 목적은 상기 실 형태의 고성능 마이크로-슈퍼커패시터의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[15]

과제 해결 수단

- [16] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제공한다.
- [17] 본 발명의 일실시예에 의하면, 하이브리드 나노멤브레인은 꼬이는 과정에서 다층구조(layer-by-layer)로 형성될 수 있다. 또한 상기 탄소나노튜브 시트는 1층 또는 2층 이상의 다층구조로 이루어질 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 일실시예에 의하면, 전도성 고분자의 함량은 10 ~ 90 중량%인 것이 바람직하다. 10% 이하 90% 이상의 함량에서는 전도성 고분자 질량 대비 커패시턴스 효율이 현저히 감소한다. 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면,

사용가능한 전도성 고분자로 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리에틸렌, 폴리티오펜 등을 들 수 있다.

[19] 본 발명에 따른 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터는 액체 전해질 또는 고체 전해질 양쪽에서 모두 커패시터로 작동가능하다.

[20] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실의 인장 강도는 367 ± 113 MPa 이고, 모듈러스는 5.9 ± 1.4 GPa 이다. 실 형태이므로 구부러지고, 매듭지어지며, 직조가능하기 때문에 적용 범위가 대단히 넓다는 것이 특징이다.

[21] 또한 커패시턴스 성능을 높이기 위하여 본 발명은 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실과 금속 와이어를 2-플라이(ply)로 꼬아서 제조된 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터를 제공한다. 이때 금속 와이어는 예를 들어, 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 스테인레스 스틸(Stainless steel) 와이어를 들 수 있으며, 이 중에서 백금 와이어가 바람직하다.

[22] 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터의 부피로 정량화된 커패시턴스는 스캔 속도 1 V/s 에 대해 액체 전해질에서 $70\text{-}150$ F/cm³ 이고, 고체 전해질에서 $70\text{-}150$ F/cm³이다. 또한 1 M 황산 중에서 최대 에너지 밀도가 $20\text{-}50$ mWh/cm³ 이며, 전력 밀도는 액체 전해질에서 $2\text{-}8000$ W/cm³, 고체 전해질에서 $2\text{-}2000$ W/cm³이다.

[23] 또한 본 발명은 또 다른 기술적 과제를 해결하기 위하여, 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 습윤 상태에서 꼬아서 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제조하는 방법을 제공한다.

[24] 예를 들어, 기관 상에 상기 하이브리드 나노멤브레인을 부착시킨 후 멤브레인의 한쪽 말단을 모터축에 부착시킨 후, 모터 축을 회전시켜 꼬아서 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제조할 수 있다.

[25] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 실의 재료가 되는 하이브리드 나노멤브레인은 1) Fe(III)PTS, 피리딘, 알코올을 포함하는 소량의 혼합용액을 탄소나노튜브 시트 상에 떨어뜨려 흘린 다음 건조시켜 알코올을 증발시키는 단계; 및 2) 상기 알코올이 증발된 탄소나노튜브 시트상에 전도성 고분자의 모노머를 증기상 중합 반응(vapor phase polymerization)에 의해 중합하는 단계를 포함할 수 있다.

[26] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 탄소나노튜브 시트는 탄소나노튜브 에어로젤 시트에서 알코올을 증발시켜 형성된 고밀도 시트일 수 있으며, 사용될 수 있는 전도성 고분자의 모노머는 에틸렌디옥시티오펜(EDOT) 모노머 등을 들 수 있다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명에 따른 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실 형태의

마이크로-슈퍼커패시터는 성능이 매우 우수하다. 특히 금속와이어와 함께 꼬아서 제조한 2-플라이(ply) 전극은 액체 및 고체 전해질에서 매우 높은 전력 및 에너지 밀도를 나타낸다. 또한 본 발명에 따른 꼬인 실의 높은 기계적 강도와 유연성은 신축성 있는 기재상에서 구부리거나, 꼬거나, 직조하는 것과 같은 여러 변형을 통해서도 탁월한 전기화학적 성능을 유지 할 수 있고, 이러한 특성에 따라 향후 착용 및 이식이 가능한 마이크로-전원 개발을 위한 재료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

[29]

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 PEDOT/MWNT 나노멤브레인을 꼬아서 실을 제조하는 과정 및 꼬인 실의 물폴로지이다. a는 꼬인 실의 제조 과정을 보여주는 모식도이며, b는 정렬된 PEDOT/MWNT으로 이루어진 다공성 나노멤브레인의 AFM 이미지이고, c는 유리 기판 상에서 투명한 PEDOT/MWNT 나노멤브레인이 꼬이는 과정을 보여주는 사진이다. (d는 나노멤브레인이 실 형태로 꼬여 들어가는 부분을 확대한 광학 현미경 이미지이다.) e는 실 바이어스 각도가 약 37° 인 꼬인 실의 SEM 이미지로서, 실의 단면 및 실 표면의 확대 사진이 삽입되어 있다. f는 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 꼬인 실 내부에 형성된 다층 구조를 보여주는 확대 단면도이며, g는 2-플라이(ply)이고, h는 매듭지어진 꼬인 실이며, i는 브레이드(braid) 구조의 SEM 이미지이다. 상기 꼬인 실은 평균 두께가 약 100 nm이며, 75 중량% 의 PEDOT을 함유한 나노멤브레인으로부터 제조된 것이다.

[31] 도 2는 고체 및 액체 전해질에 담그기 전의 꼬인 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 사진과 고체 및 액체 전해질에서의 전기화학적 커패시턴스 성능을 보여주는 그래프이다. a는 집전장치로 사용하기 위해 PEDOT/MWNT으로 꼬인 실과 커런트 컬렉터인 백금(Pt) 와이어(직경 : 25 μm)을 꼬아서 2-플라이(ply)으로 만든 전극의 SEM 이미지(상부)와 2-플라이(ply) 전극의 SEM 확대 이미지(하부)이며, b와 c는 각각 액체 및 고체 전해질에서의 서로 다른 스캔 속도에 의해 측정된 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터(실 직경 : 20 μm)의 CV 곡선이다. d와 e는 액체와 고체 전해질에서 스캔 속도를 100 V/s 및 20 V/s까지 적용했을 때 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터(실 직경 : 20 μm)의 부피 및 면적으로 정량화한 커패시턴스 변화 그래프이고, f는 실 직경에 따른 부피로 정량화한 커패시턴스 변화로서 스캔 속도는 1 V/s였다.

[32] 도 3은 꼬인 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 peak power와 순환 안정성에 관련된 전기화학적 특성을 보여주는 그래프이다. a는 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터를 이용한 스캔 속도 함수로서의 방전 곡선으로서, 선형적 의존도를 보여준다. b와 c는 각각 액체 및 고체 전해질에서의 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터의 부피로 정량화한 커패시턴스의 실수부와 허수부(C' 및 C'')의

진동수를 나타낸다. 액체 (17 ms) 및 고체 (80 ms) 전해질에서 얻어진 극도로 낮은 이완시간상수(τ_0)는 전기흡착을 위한 이온의 빠른 접근 가능성을 보여준다. d는 임피던스의 실수부와 허수부를 보여주는 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터의 나이퀴스트(Nyquist) 그래프(높은 진동수 범위에서의 확대 그림 삽입)이며, e는 액체 및 고체 전해질에서의 스캔 속도가 1 V/s 일 때, 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터의 커패시턴스 대 순환 횟수이다.

[33] 도 4는 꼬인 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 다공성 모델의 모식도 및 그 에너지와 전력 밀도 그래프이다. a는 꼬인 실 형태의 슈퍼커패시터의 다공성과 전기 이중층(electric double layer) 모델을 보여주며, b와 c는 각각 액체 및 고체 전해질에서의 2-플라이(ply) 전극 마이크로-슈퍼커패시터(실 직경: 20 μm)의 부피와 면적으로 정량화된 에너지 밀도와 전력 밀도의 라곤 플롯(Ragone plot)이다.

[34] 도 5의 PEDOT의 함량이 75 중량%인 PEDOT/MWNT 나노멤브레인의 토포그래피와 높이 프로파일을 보여주는 AFM 이미지이다.

[35] 도 6는 용액 중에서 PEDOT 산화제의 농도가 증가됨에 따른 실의 표면 변화를 보여주는 SEM 이미지이다. PEDOT 산화제 농도가 증가함에 따라 실 표면의 기공 크기는 점차 감소했다.

[36] 도 7은 PEDOT의 함량이 75 중량%인 PEDOT/MWNT 꼬인 실의 인장 강도이다.

[37] 도 8는 a) 굽혔을 때, b) 늘렸을 때(웨이브 구조를 가진 2-플라이(ply) 전극이 고무 기재상에 부착되어 있다), c) 외각 직경이 1.4 mm인 유리관을 감았을 때, 및 d) 장갑으로 직조했을 때와 같은 여러 경우에 대해 사이클 수와 커패시턴스 안정성의 변화를 보여주는 그래프이다. k와 e는 각각 곡률과 변형률이다.

[38] 도 9에서 a)는 광학 현미경 이미지이다. 직경이 25 μm 인 백금(Pt) 와이어. b) 꼬인 실과 백금(Pt) 와이어를 꼬아서 제조한 2-플라이(ply) 전극을 풀 후에, PEDOT/MWNT로 꼬아서 이루어진 실이 없이 측정된 백금(Pt) 와이어만의 광학이미지이다. 남아있는 검은색 표시는 꼬는 과정에서의 접촉 압력에 의해 실과 백금 와이어 사이에 우수한 결합이 있었음을 의미한다. c) 는 (b)의 확대된 광학현미경 이미지이다.

[39] 도 10은 고주파수 범위에서 금속와이어가 있는 경우와 없는 경우의 PEDOT/MWNT로 꼬인 실의 나이퀴스트(Nyquist) 곡선이다.

[40] 도 11은 1M H_2SO_4 에서 스캔 속도 0.1 내지 10 V/s로 측정된 나노멤브레인 및 꼬인 실 형태의 슈퍼커패시터의 부피로 정량화된 커패시턴스 변화 그래프이다. 실험은 3전극 시스템에서 수행되었으며 모든 샘플은 금속 집전장치가 없는 작업 전극으로 사용하였다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하에서, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [43] 도 1a에는 전도성 고분자/MWNT 나노멤브레인을 꼬아서 실을 만드는 과정이 제시되어 있다. 증기상 중합법 (VPP)을 이용하여 나노멤브레인을 제조했으며, 이에 따라 기재상에 전도성 고분자층을 균일하게 코팅할 수 있었다. 전기전도성(최대 약 1000 S/cm) 이 높고 안정성이 우수한 폴리(3,4-에틸렌 디옥시싸이오펜)(PEDOT) 전도성 물질을 커패시터 물질로 사용했다. 잘 정렬된 MWNTs (직경: 약 10 nm)로 이루어진 고밀도의 2층 CNT 시트 (CNSs, 두께 : 75 ± 42 nm)를 호스트 매트릭스로 사용했으며, VPP 코팅 후에 정렬된 PEDOT/MWNT를 가진 나노 단위 두께의 멤브레인을 제조했다. (도 1b).
- [44] 나노멤브레인의 두께는 다른 산화제를 사용하여 조절했으며, 두께는 원자력간 현미경(AFM)으로 측정했다.
- [45] PEDOT의 함량이 75 중량%인 PEDOT/MWNT 나노멤브레인의 평균 두께는 약 102 nm(도 5)였다. 유리 기판 상에 부착된 PEDOT/MWNT 나노멤브레인을 전기 모터를 이용하여 젖은 상태에서 꼬았다. (에탄올/물 용액을 습윤 용액으로 사용했다.) (도 1c). 실로 바뀌는 나노멤브레인의 가장자리 구조(도 1d)는 단순한 Archimedean 및 Fermat spirals 보다 더 복잡한 나선형을 나타낸다. 그러나 약 25° 와 약 40° 사이의 일정한 실의 바이어스 각도를 가진 균일한 실(실의 방향과 외각 실의 표면상의 나선적으로 둘러싸인 나노튜브의 배향 사이의 각도 α)은 꼬는 횟수에 따라 조절 될 수 있다. 슈퍼커패시터에 적용하기 위해, 바이어스 각도가 약 30° 인 꼬인 실을 사용했다.
- [46] 이러한 꼬인 각도를 얻는데 필요한 미터당 꼬이는 횟수는 약 $\tan \alpha / pD$ (D 는 실의 직경이고 α 는 바이어스 각도이고 p 는 π 임.)이므로, 75 중량% PEDOT/MWNT 나노멤브레인으로 제조된 꼬인 실에 대해 미터당 꼬인 횟수는 9189 회전/m이다. ($D : 20 \mu\text{m}$, $\alpha : 30^\circ$)
- [47] 본 발명에서 2층 탄소나노튜브 시트에 8 중량% PEDOT 산화제 용액으로 PEDOT 전도성 고분자를 코팅했을 때 탄소나노튜브 시트 대비 PEDOT는 75 중량%이고, 나노멤브레인의 평균 두께는 102 nm였다. (도 5)
- [48] 또한 제조된 실의 겉 표면은 탄소나노튜브들이 PEDOT 전도성 고분자에 의해 개별적으로 코팅된 구조이고(표면적이 크고 나노 크기의 공극을 갖는다.), 단면은 나노미터 단위의 두께를 갖는 멤브레인 층이 여러 겹으로 말린 다층구조(layer-by-layer)를 갖는다. (도 1e, 1f)
- [49] 또한 75 중량% PEDOT이 코팅된 실의 기계적 강도 및 탄성계수는 각각 ~ 367 MPa(평균값)과 ~ 5.9 GPa(평균값)이며(도 6), 제조된 실은 매듭을 묶거나 2-플라이(ply) 또는 브레이드 (braid) 구조를 만들 수 있다.(도s 1g, 1h, 1i)
- [50] 한편 실 형태의 슈퍼커패시터의 전기화학 특성을 측정하기 위해 집전장치 역할을 하는 백금 와이어(두께 : $25\mu\text{m}$)와 제조된 실(지름 : $26 \mu\text{m}$)을 2-플라이(ply)로 꼬아서 전극을 준비했다.(도 2a) 75중량% PEDOT을 함유하는 실 형태의 슈퍼커패시터는 전도성 고분자와 전해질 계면에서의 빠른 충전/방전 속도에 의해 -0.2 에서 0.8 V, 1 M 황산 전해질 조건에서 20 V/s($20,000 \text{ mV/s}$)까지

- 사각형 모양의 순환전압전류곡선(CV)이 유지되었으며, 고체 전해질 조건에서는 5 V/s(5,000 mV/s)까지 사각형 모양의 CV를 유지했다.(도 2b, 2c)
- [51] 스캔 속도에 따른 방전 전류의 직선 의존도는 액체 전해질에서는 ~80 V/s, 고체 전해질에서는 ~20 V/s이었으며, 이는 실 형태의 슈퍼커패시터가 높은 스캔 속도에서도 커패시터로서의 성능이 잘 유지됨을 의미한다.(도 3a)
- [52] 커패시턴스의 허수부와 실수부를 플롯으로 나타낸 나이퀴스트 그래프에서 완화시간상수(relaxation time constant; τ_0)는 액체 전해질에서 17 ms (밀리세컨드)의 값을 갖고, 고체 전해질에서는 80 ms의 값을 갖는다. 이는 고체 전해질 보다 액체 전해질에서 슈퍼커패시터가 높은 스캔 속도에서도 커패시턴스의 큰 감소 없이 더 잘 유지된다는 것을 의미한다. (도 3b, 3c) 또한 액체/고체 전해질 내에서의 실 형태의 슈퍼커패시터의 커패시턴스는 높은 스캔 속도에서도 잘 유지되며, 액체 전해질 내에서 실의 커패시턴스 값은 부피로 정량화 시켰을 때 500 mV/s 에서 150 F/cm³, 고체 전해질 내에서는 153 F/cm³ 값을 갖고, 5 V/s에서 액체 전해질 내에서는 137 F/cm³, 고체 전해질 내에서는 117 F/cm³ 값을 갖는다. (도s 2d, 2e)
- [53] 액체 전해질 내에서의 커패시턴스 유지능력이 고체 전해질 내에서의 커패시턴스 유지능력보다 더 우수하다. 나이퀴스트 곡선에서 ESR(equivalent series resistance) 값이 액체 전해질에서 37 ohm(1kHz에서 측정)이었고, 이는 고체 전해질에서의 저항 107 ohm(1kHz에서 측정) 보다 월등히 낮은 것으로 설명이 가능하다.(도 3d) 커패시턴스 값은 실의 지름이 작아질수록 높아진다. (도 2f) CV 안정성을 측정하였을 때 1 V/s 에서 10000 사이클 측정하는 동안 고체 전해질에서 10% 정도의 커패시턴스 감소를 보였다. (도 3e)
- [54] 실 형태의 슈퍼커패시터는 기재 위에 고정시킨 후 구부렸을 때와, 기재 위에 사인 곡선 형태로 부착한 후 기재를 100% 늘렸을 때 커패시턴스의 큰 감소가 없었다.
- [55] 한편 액체/고체 전해질 내에서 측정한 실 형태의 슈퍼커패시터의 에너지밀도(액체 전해질에서는 46 mWh/cm³, 고체 전해질에서는 50 mWh/cm³)와 전력밀도(액체 전해질에서는 7012 W/cm³, 고체 전해질에서는 1370 W/cm³)는 기존의 다른 마이크로-슈퍼커패시터의 값보다 높았다. (도 4)
- [56] **발명의 실시를 위한 형태**
- [57] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [58]
- [59] **실시예 1 : 하이브리드 나노멤브레인의 제조**
- [60] 20 중량% Fe(III)PTS/부탄올 용액을 산화제로 사용했다. 피리딘(1.6 부피%)을

20 중량% Fe(III)PTS/부탄올 용액에 첨가했다. 8 내지 16 중량%의 산화제를 포함하는 Fe(III)PTS/피리딘/부탄올 용액을 20 중량% 산화제를 함유하는 부탄올 표준 용액을 희석시켜 만들었다. 희석된 용액 (75 mm × 7 mm CNS에 대해 70 μ L)을 2층의 탄소나노튜브 에어로젤 시트 위에 부었다. 탄소나노튜브 에어로젤 시트를 60 °C에서 20분 동안 건조시켜 부탄올을 증발시켰다. 이에 따라 두께가 약 50 nm인 고밀도의 CNS가 얻어졌다. VPP 챔버 중에서 고밀도 CNS의 양쪽 면에 EDOT 모노머를 캐스팅한 후, 샘플을 60 °C에서 1시간 동안 EDOT 증기에 노출시켰다. VPP 후에, PEDOT 코팅된 CNS를 탈이온수로 세 번 세척했다.

[61]

[62] **실시예 2 : 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조된 실 형태의 슈퍼커패시터 제조**

[63] 본 실시예에서는 전기 모터 장치를 이용하여 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 약 20 내지 약 35 μ m 직경의 강하고 유연성이 있는 실을 제조했다. 실의 직경은 하이브리드 나노멤브레인의 폭과 직경에 따라 달라진다. VPP를 이용하여 유리기판 상에서 하이브리드 나노멤브레인으로부터 꼬아서 만든 실을 제조하는 상세한 과정은 다음과 같다.

[64] 첫 번째로 에탄올/물 용액 중에서 유리 기판으로부터 하이브리드 나노멤브레인의 한쪽 끝을 떼어낸 후, 평평한 직각 패들을 가진 전기 모터의 축에 부착했다. 하이브리드 나노멤브레인의 다른 한 끝은 유리 기판에 잘 부착했다. 그 다음, 길이가 약 6.5 cm인 나노멤브레인을 서서히 꼬았다. 모터의 회전수는 약 400회였다. 꼬아진 실의 양쪽 끝을 카본 테이프를 이용하여 유리 기판상에 고정하고 실온에서 건조시켰다. 슈퍼커패시터에 적용하기 위해 전기 모터를 사용하여 직경이 약 25 μ m인 백금(Pt)과 PEDOT/MWNT 꼬인 실을 이용하여 2-플라이(ply)전극을 제조했다.

[65]

[66] **실험예 1 : 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 특성 분석**

[67] 본 발명에서 꼬는 기술은 속이 빈 튜브 구조를 생성하던 이전의 단순히 감는 방법과 달리 실 제조 과정 동안 높은 압력을 발생시킨다. 따라서, 나노 단위의 다공성을 가진 밀집된 PEDOT/MWNT 다층 구조가 꼬인 실 내부에서 형성되었다.(도 1e, f). PEDOT 함량이 증가함에 따라 꼬인 실의 표면 다공성이 감소하는 것이 발견되었다 (도 6). 또한 꼬인 실의 기계적 강도가 높고 유연한 특성을 갖는다는 것은 통상의 부러지기 쉬운 전도성 고분자 또는 복합체 섬유와 달리 높은 함량(75 중량%)의 전도성 고분자에도 불구하고, 이것들이 매듭지어 질 수 있고, 2-플라이(ply) 실이나 32-실 브레이드로 쉽게 제조될 수 있다는 것을 의미한다. (도 1g-i).

[68] 75 중량%의 PEDOT과 CNS로 이루어진 실의 인장 강도와 모듈러스는 각각 367.3 ± 113 MPa 과 5.9 ± 1.4 GPa 이었다. 평균 강도는 MWNT로 이루어진 실(150-300 MPa)보다 높았으며, PEDOT 함량이 증가됨에 따라 꼬인 실의 기계적

- 강도는 감소했다.(도 7).
- [69] 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 순환전류전압법(CV) 및 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS)를 사용하여 평가했다. 모든 측정은 CHI 인스트루먼트 (CHI627B)와 Gamry 인스트루먼트(reference 600, USA)를 이용하여 액체 (1 M 황산) 및 고체 (PVA/황산) 전해질을 갖는 대칭 2전극 시스템하에서 수행했다.
- [70] 고체 전해질은 30 mL 물, 1 M 황산 1.67 mL을 혼합했다. 50 mL 용량의 유리병에서 10분 동안 교반하면서 그 후, PVA (M_w 146,000-186,000) 3g을 그 용액에 첨가한 후, 약 90 °C에서 1시간 동안 혼합물을 교반하여 제조했다.
- [71] PEDOT/MWNT으로 코인 실은 다른 결합제 없이 백금 와이어(직경: 25 μm)와 함께 꼬아서 2-플라이(ply) 전극을 만들었다. (도 2a). 2-플라이(ply) 전극은 모두 추가 기준 전극 없이 대칭 슈퍼커패시터의 애노드와 캐소드로 사용되었다.
- [72] 2-플라이(ply) 전극 마이크로-슈퍼커패시터를 이용하여 얻어진 순환 전압전류 그래프(CVs)는 액체 및 고체 전해질에서 각각 스캔 속도를 약 20 V/s 및 약 5 V/s까지 올렸을 때 직사각형 형태를 나타냈다. (도 2b,c). 직사각형 형태의 CV는 본 발명에 따른 실 형태의 슈퍼커패시터가 초고속의 충전/방전 속도에서 커패시터 성능을 보유하며, 전기 이중층(electric double layer) 커패시터 물질과 같이 작동한다는 것을 의미한다.
- [73] 도 2d와 e는 다른 스캔 속도에서 얻어진 부피와 면적으로 정량화된 커패시턴스를 보여준다. 코인 실(실 직경 : 약 20 mm)과 백금 와이어로 구성된 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터는 활성 물질(코인 PEDOT/MWNT 실)의 총 부피를 기초로 하여 부피로 정량화된 커패시턴스가 1 V/s 에서 약 147 F/cm³ (액체 전해질) 및 약 145 F/cm³ (고체 전해질) 였다.
- [74] 또한 높은 스캔 속도인 10 V/s에서의 커패시턴스는 약 129 F/cm³ (액체 전해질) 및 약 97 F/cm³ (고체 전해질)이었다. 사용된 전해질의 종류가 다른 경우에도 실 형태의 슈퍼커패시터의 부피로 정량화된 커패시턴스는 마이크로 단위 두께의 활성물질을 가진 탄소 기반의 마이크로-슈퍼커패시터의 커패시턴스를 적어도 10 배까지 초과했다. (어니언형 탄소에 대해 1 V/s 에서 1.3 F/cm³, 활성 탄소에 대해 1 V/s에서 9 F/cm³ 및 그래파이트 옥사이드 필름에 대해 0.04 V/s 에서 3.1 F/cm³)
- [75] 본 발명에 따른 실 형태의 슈퍼커패시터의 커패시턴스 성능은 고체 전해질에서 측정했을 때, 전도성 고분자 기반의 마이크로-슈퍼커패시터의 성능보다도 높았다.
- [76] 최근 고성능 고체 상태 슈퍼커패시터는 기재상에 형성된 나노 단위 두께의 활성재료로 이루어져 있기 때문에, 공정한 조건에서 커패시턴스 성능을 비교하기 위해 면적으로 정량화한 커패시턴스를 사용했다.
- [77] 두께가 약 100 nm 인 폴리피롤-데코레이트된 나노기공성 골드 멤브레인 슈퍼커패시터(HClO₄/PVA gel 전해질) 가 0.1 V/s 에서 1.8 mF/cm²의 면적

커패시턴스를 가진다는 것이 보고된 바 있다. 또한 두께가 약 400 nm (H_2SO_4 /PVA gel 전해질)인 폴리아닐린 나노와이어 기반의 마이크로-슈퍼커패시터가 0.1 mA/cm^2 에서 23.5 mF/cm^2 의 커패시턴스를 갖는다는 것도 알려져 있다.

[78] 본 발명에 따른 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터는 1 V/s에서 커패시턴스가 73 mF/cm^2 이며, 이 값은 기존의 전도성 고분자 기반의 나노 단위의 슈퍼커패시터 보다 약 3배 이상 높은 값이다.

[79]

[80] 도 2f는 1 V/s에서 부피로 정량화된 커패시턴스가 실의 직경에 따라 달라진다는 것을 보여준다. 실의 직경은 하이브리드 나노멤브레인의 폭에 의해 조절될 수 있다. 사용된 하이브리드 나노멤브레인은 동일한 VPP 조건하에서 제조되었으며, 75 중량% PEDOT으로 이루어져 있다. 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터에 대해 측정된 부피로 정량화된 커패시턴스는 실의 직경이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 더 두꺼운 실에서 커패시턴스의 감소는 이온 확산 길이 효과 및 꼬은 실과 금속 와이어 사이의 접촉 압력의 감소로 인한 것 같다.

[81] Hertzian 접촉 압력 이론에 의하면, 금속 와이어(금속 와이어의 직경은 일정하다)와 평행하게 또는 대각선으로 접촉하는 실린더형 실은 접촉하는 힘이 동일할 때, 실 직경이 증가하면 더 낮은 접촉 압력을 받는다. 접촉 압력이 더 작으면 접촉 저항이 높아질 수 있으므로 결과적으로 ESR이 증가하게 된다. 또한 더 큰 직경의 실을 사용하면 수 많은 이온들이 벌크 전해질로부터 기공 구조 안으로 이동할 필요가 있다. 따라서 더 작은 접촉 압력을 가지며, 실의 직경이 더 커지면 특히 높은 충전/방전 속도에서 부피로 정량화된 커패시턴스가 저하될 가능성이 높다.

[82] 스캔 속도의 함수로써 얻어진 방전 전류는 액체 및 고체 전해질에서 각각 약 80 및 약 20 V/s까지 선형적으로 증가한다. (도 3a). 이러한 거동은 1 M Et_4NBF_4 /무수 프로필렌 카보네이트에서 측정된 고성능 어니언형 탄소 슈퍼커패시터 (필름 두께 : 약 7 mm) (약 100 V/s)와 유사했으며, 동일한 전해질 (약 1 V/s)에서 측정된 활성 탄소 슈퍼커패시터 (필름 두께 : 약 7 μm) 값 보다 우수했다. 고체 전해질 시스템에서는 이러한 선형적 비례 관계가 감소했는데 이는 끈실과 금속 와이어 사이의 전기적 접촉을 PVA가 부분적으로 방해하기 때문일 것이다.

[83] 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터의 방전 효율은 이완 시간 상수(t_0)로부터 계산될 수 있다. 본 발명에 따른 실 형태의 슈퍼커패시터 (직경 : 20 μm)는 수용성 전해질에서 매우 작은 상수값(τ_0)인 17 ms였다. 이 값은 어니언 형 탄소 (26 ms) 및 활성 탄소 (700 ms) 슈퍼커패시터의 값보다 작은 것이다. 고체 전해질에서 실 형태의 슈퍼커패시터에 대해 측정된 증가된 시간 상수는 도 3d에서 보여진 것처럼, PVA의 존재로 인한 ESR의 증가로 설명될 수 있다.

[84] 2-플라이(ply) 실 형태의 슈퍼커패시터는 순환 안정성은 우수했으며, 커패시턴스는 액체 및 고체 전해질에서 10,000 사이클에 대해 각각 약 5% 및 약

10% 감소가 관찰되었다. 커패시턴스에서 약간의 변화만 갖는 고체-상태 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터는 모든 구조에 대해 테스트되었다. 구부러짐 (2000 사이클에 대해 약 2%), 잡아당김 (2000 사이클에 대해 약 1%, 2-플라이(ply)의 실을 고무 기재상에 웨이브 구조로 부착했다), 감음 (10,000 사이클에 대해 약 10%) 및 직조 (10,000 사이클에 대해 약 1%) (도 8).

[85] 금속 와이어와 함께 꼬인 실 형태의 슈퍼커패시터에 대하여 스캔 속도에서 얻어진 커패시턴스는 사용된 제조 공정을 사용하여 이루어진 활성 물질 (꼬인 실) 및 집전 장치(Pt 와이어) 사이의 결합에 의한 것이다. (도 9). 2-플라이(ply) 전극의 제조 과정 동안 꼬임으로 인한 압력에 의해 강한 물리적 접촉이 일어나는데, 이에 따라 ESR은 낮아진다. 금속와이어가 있는 경우와 없는 경우의 두 전극 시스템에서 ESR은 166 Ohm (1 kHz에서 측정) 에서 38 Ohm(1 kHz에서 측정)까지 급격히 감소했으며, 전하 이동 저항과 관련된 Nyquist semi-circle의 반경도 감소했다. 이는 꼬인 실과 백금 와이어 사이의 전자와 전하의 빠른 이동을 나타낸다. (도 10)

[86] 또한 본 발명에 따른 제조 공정은 CNTs 및 PEDOT 의 효과적인 결합과 배열이 가능하다. (도 3a). 도 11에서 보여진 것과 같이, MWNTs 의 높은 전기적 전도성(약 530 S·cm²/g)은 탁월한 전기화학적 성능을 전달하는 꼬는 과정 동안 PEDOT 재료와 연결된 후 정렬된다.

[87] 또한 본 발명자는 꼬인 실 커패시턴스의 감소가 실 (도 1f) 내부 구조에 매크로다공성(>50 nm) 구조와 메조다공성(2-50 nm) 구조가 함께 존재하는 것과 밀접 밀접한 관련이 있다고 생각하는데, 그 이유는 비표면적(높은 커패시턴스를 확보하기 위해서)과 기공 크기 분포(전해질에 대한 접근성을 허용하기 위해서) 사이에 항상 충돌이 있기 때문이다. 일반적으로, 메조다공성(2 nm 이상 50 nm이하) 또는 마이크로다공성(2 nm 이하) 재료는 내부 기공의 네트워크에서 이온 이동의 제한 때문에 높은 스캔 속도(또는 큰 전류 밀도의 방출)에서 종종 커패시턴스의 감소가 일어난다. 특히, 커패시턴스의 감소는 ESR의 증가와 관련하여 이온의 용매 제거 현상이 일어날 수 있는 마이크로다공성 재료에 대해 더 뚜렷이 나타난다. 그러나 꼬인 실에서 다층 나노멤브레인의 매크로다공성은 충전/방전 동안 실의 내부와 외부로의 용질 확산이 빨라지게 할 수 있다. 메조다공성 멤브레인층은 높은 스캔 속도에서 커패시턴스의 감소를 일으킬 수 있음에도 불구하고, 나노 단위의 두께를 가진 층은 짧은 확산 길이의 도입으로 인해 급격한 감소를 효과적으로 완화시킬 수 있다. 따라서, 초박막 PEDOT/MWNT 층으로 꼰실과 금속 와이어로 이루어진 꼬인 실로 구성된 2-플라이(ply) 실은 고전력 고에너지 밀도 슈퍼커패시터의 기초를 형성할 수 있다.

[88] 또한 꼬인 실 형태의 슈퍼커패시터의 탁월한 에너지 및 전력 밀도는 도 4b, c의 라곤 플롯(Ragone plot)에 제시되어 있다. 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터 (꼬인 실 직경 : 20 mm)는 1M H₂SO₄에서 최대 에너지 밀도가 46 mWh/cm³ (통상적인

유닛을 사용하여 46 Wh/liter)이고, 전력 밀도가 7013 W/cm³ (약 7×10^6 W/liter)이다. 전해 커패시터와 비교할 만한 부피로 정량화된 전력 밀도 및 에너지 밀도를 갖는 어니언형 탄소 슈퍼커패시터 (약 300 W/cm³, 약 1.5 mWh/cm³)의 값보다 높다.

- [89] 또한 고체 전해질에서 측정된 본 발명에 따른 실 형태의 슈퍼커패시터의 성능은 기재 위에 나노 단위의 두께를 가진 활성층을 가진 모두 고체 상태인 전도성 고분자 기반의 마이크로-슈퍼커패시터 보다 훨씬 우수하다. 면적으로 정량화한 전력 밀도는(0.42 W/cm²) 400 nm 두께의 활성 재료 (0.05 W/cm²), 및 면적당 에너지 밀도 (2.5E⁻⁵ Wh/cm²)를 가진 폴리아닐린 나노와이어 기반의 마이크로-슈퍼커패시터 값 보다 적어도 8배 더 컸다.

[90]

산업상 이용가능성

- [91] 본 발명에 따른 꼬인 실의 높은 기계적 강도와 유연성은 신축성 있는 기재상에서 구부리거나, 꼬거나, 직조하는 것과 같은 여러 변형을 통해서도 탁월한 전기화학적 성능을 유지 할 수 있고, 이러한 특성에 따라 향후 착용 및 이식이 가능한 마이크로-전원 개발을 위한 재료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

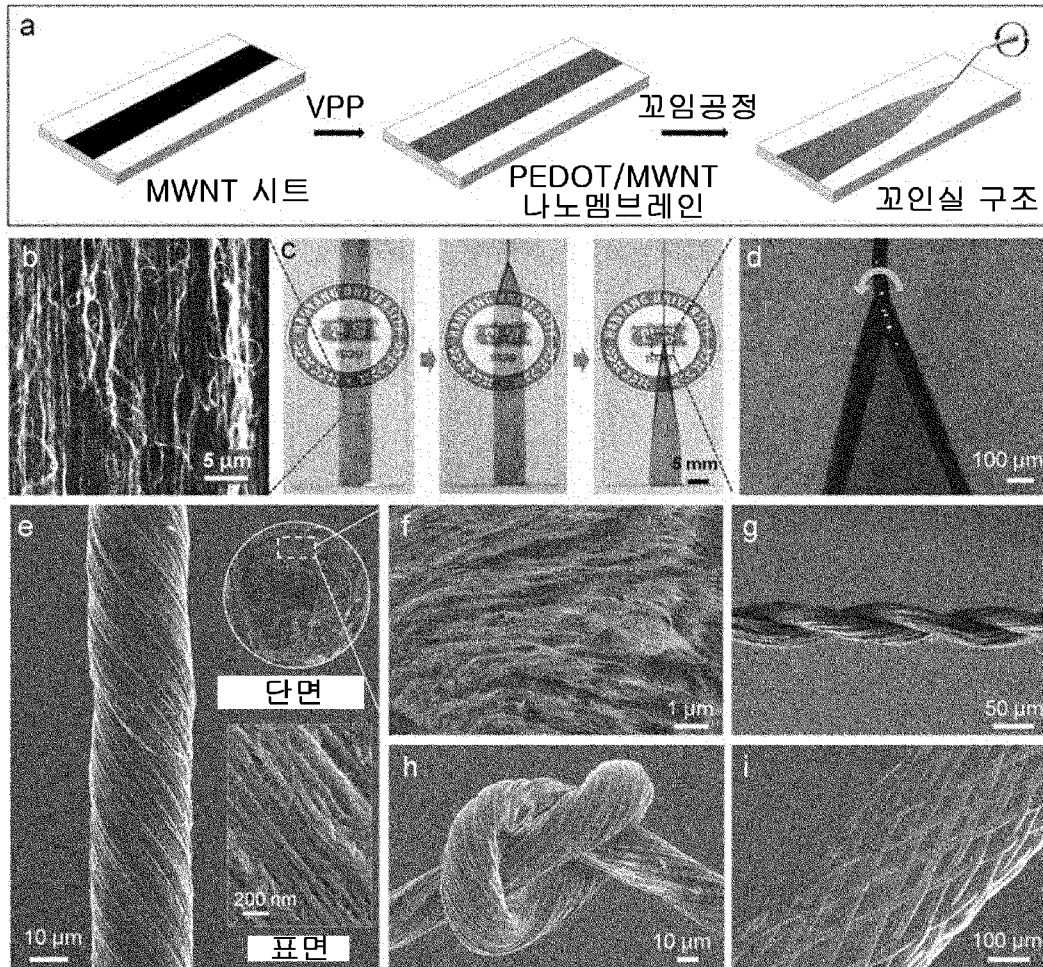
[92]

청구범위

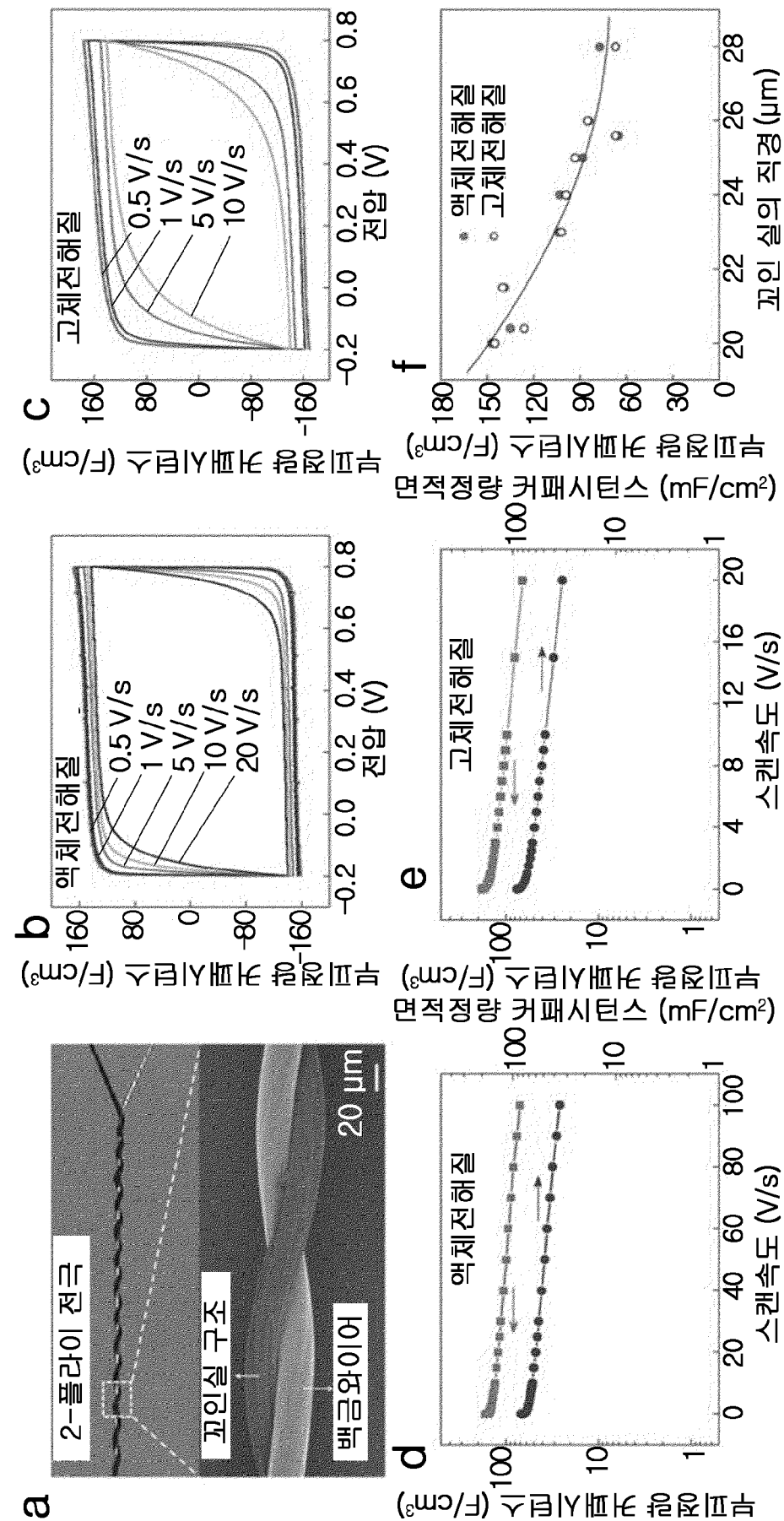
- [청구항 1] 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 하이브리드 나노멤브레인은 꼬이는 과정에서 다층구조(layer-by-layer)로 이루어진 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 시트는 1층 또는 2층 이상의 다층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전도성 고분자의 함량은 10-90 중량%인 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리에틸렌, 폴리티오펜 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
액체 전해질 또는 고체 전해질에서 커패시터로 작동가능한 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 실의 인장 강도는 367.3 ± 113 MPa 이고, 모듈러스는 5.9 ± 1.4 GPa 인 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
구부러지고, 매듭지어지며, 직조가능한 것을 특징으로 하는 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터.
- [청구항 9] 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드 나노멤브레인을 꼬아서 제조한 실과 금속 와이어를 2-플라이(ply)로 꼬아서 제조된 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 금속 와이어는 백금(Pt), 금(Au) 또는 알루미늄(Al) 와이어인 것을 특징으로 하는 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
부피로 정량화된 커패시턴스는 스캔 속도 1 V/s 에 대해 액체 전해질에서 $70-150$ F/cm³ 이고, 고체 전해질에서 $70-150$ F/cm³ 인 것을 특징으로 하는 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터.

- [청구항 12] 제10항에 있어서,
1 M H₂SO₄에서 최대 에너지 밀도가 20-50 mWh/cm³ 인 것을
특징으로 하는 2-플라이(ply) 전극 슈퍼커패시터.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
전력 밀도는 액체 전해질에서 2-8000 W/cm³이며, 고체 전해질에서
2-2000W/cm³인 것을 특징으로 하는 2-플라이(ply) 전극
슈퍼커패시터.
- [청구항 14] 탄소나노튜브 시트 상에 전도성 고분자가 코팅된 하이브리드
나노멤브레인을 습윤 상태에서 꼬아서 실 형태의
마이크로-슈퍼커패시터를 제조하는 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
기판 상에 상기 하이브리드 나노멤브레인을 부착시킨 후
멤브레인의 한쪽 말단을 모터축에 부착시킨 후모터축을 회전시켜
꼬아서 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터를 제조하는 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 하이브리드 나노멤브레인은
1) Fe(III)PTS, 피리딘, 알코올을 포함하는 혼합용액을
탄소나노튜브 시트 상에 떨어뜨려 흘린 다음 건조시켜 알코올을
증발시키는 단계; 및
2) 상기 알코올이 증발된 탄소나노튜브 시트상에 전도성 고분자의
모노머를 증기상 중합 반응(vapor phase polymerization)에 의해
중합하는 단계에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 실 형태의
마이크로-슈퍼커패시터의 제조 방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 탄소나노튜브 시트는 탄소나노튜브 에어로젤 시트에서
알코올을 증발시켜 형성된 고밀도 시트인 것을 특징으로 실
형태의 마이크로-슈퍼커패시터의 제조 방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서,
상기 전도성 고분자의 모노머는 에틸렌디옥시티오펜(EDOT)
모노머인 것을 특징으로 실 형태의 마이크로-슈퍼커패시터의
제조 방법.

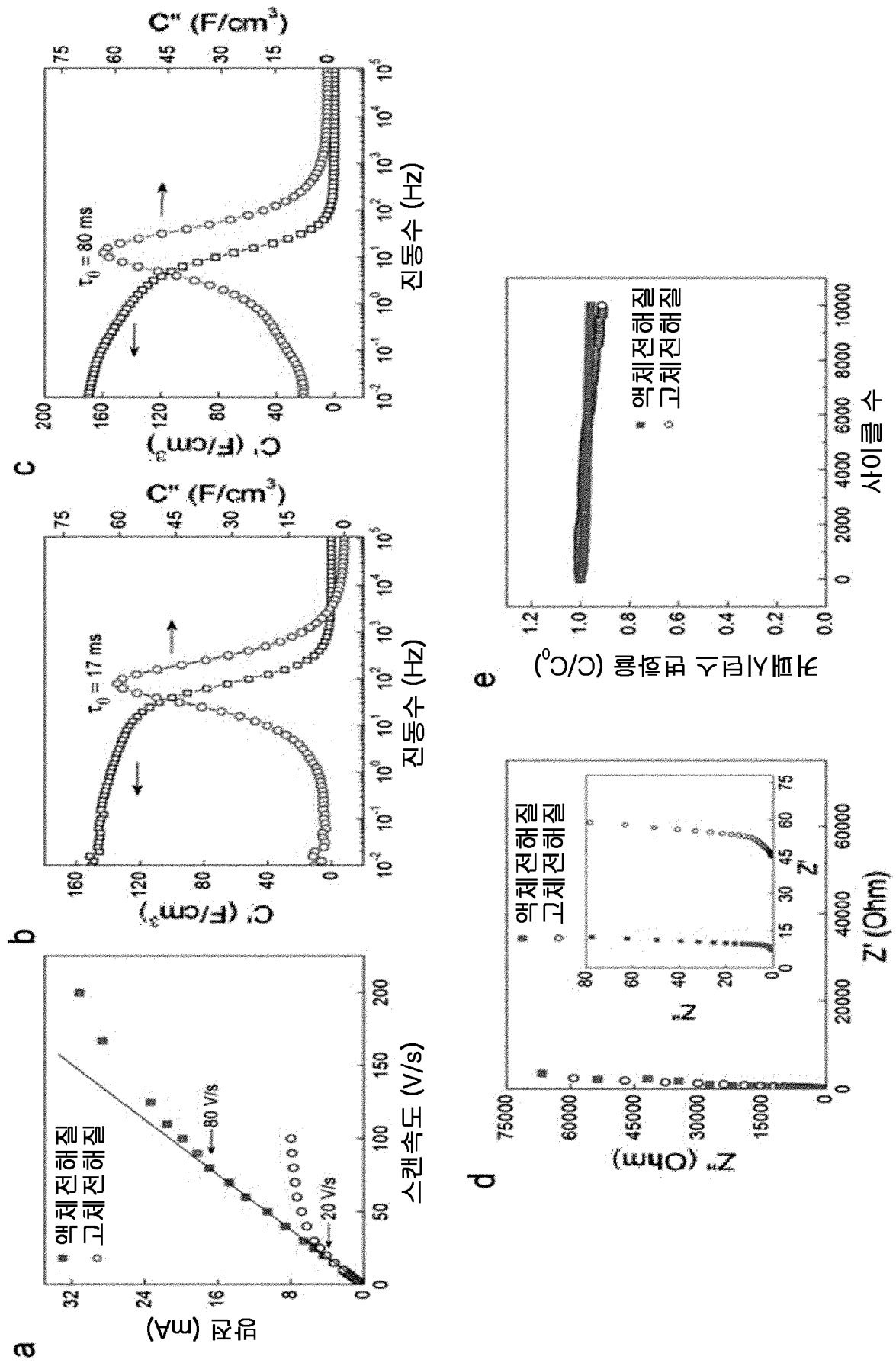
[Fig. 1]



[Fig. 2]

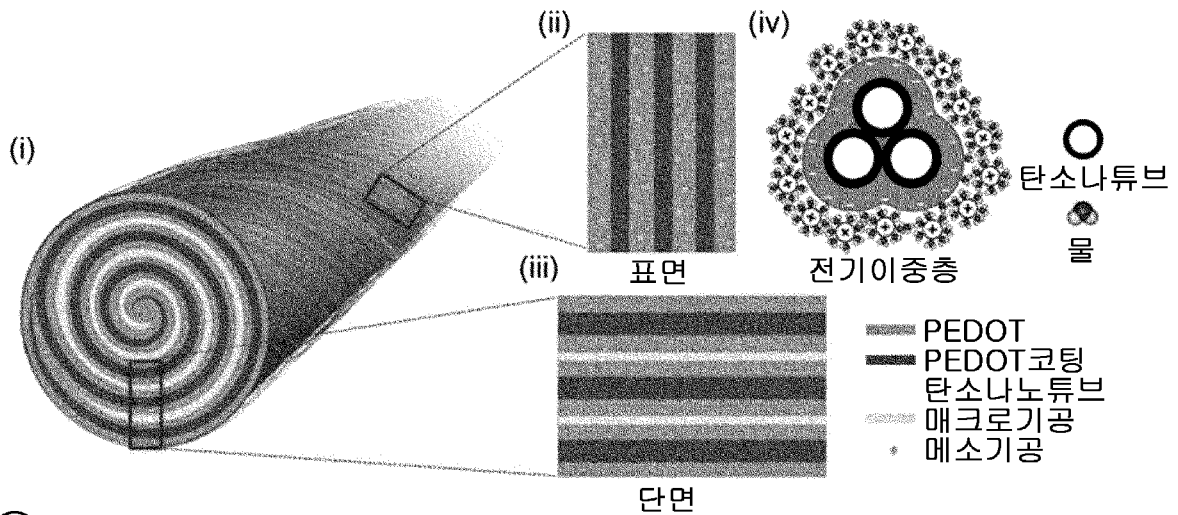


[Fig. 3]

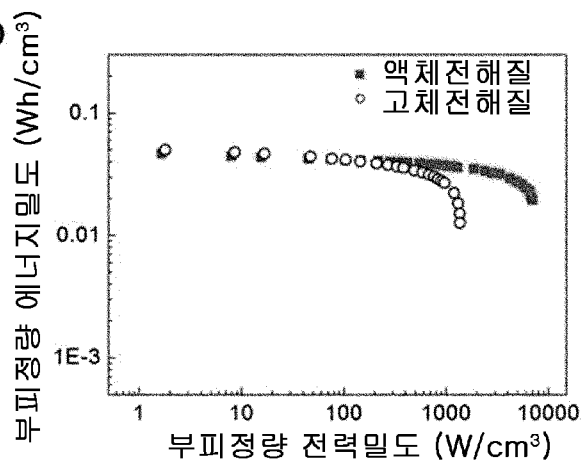


[Fig. 4]

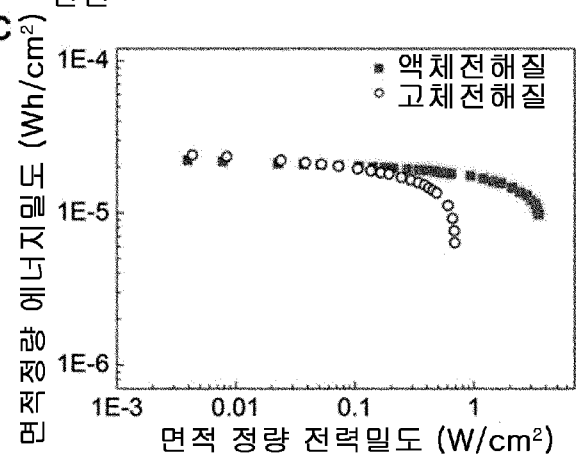
a



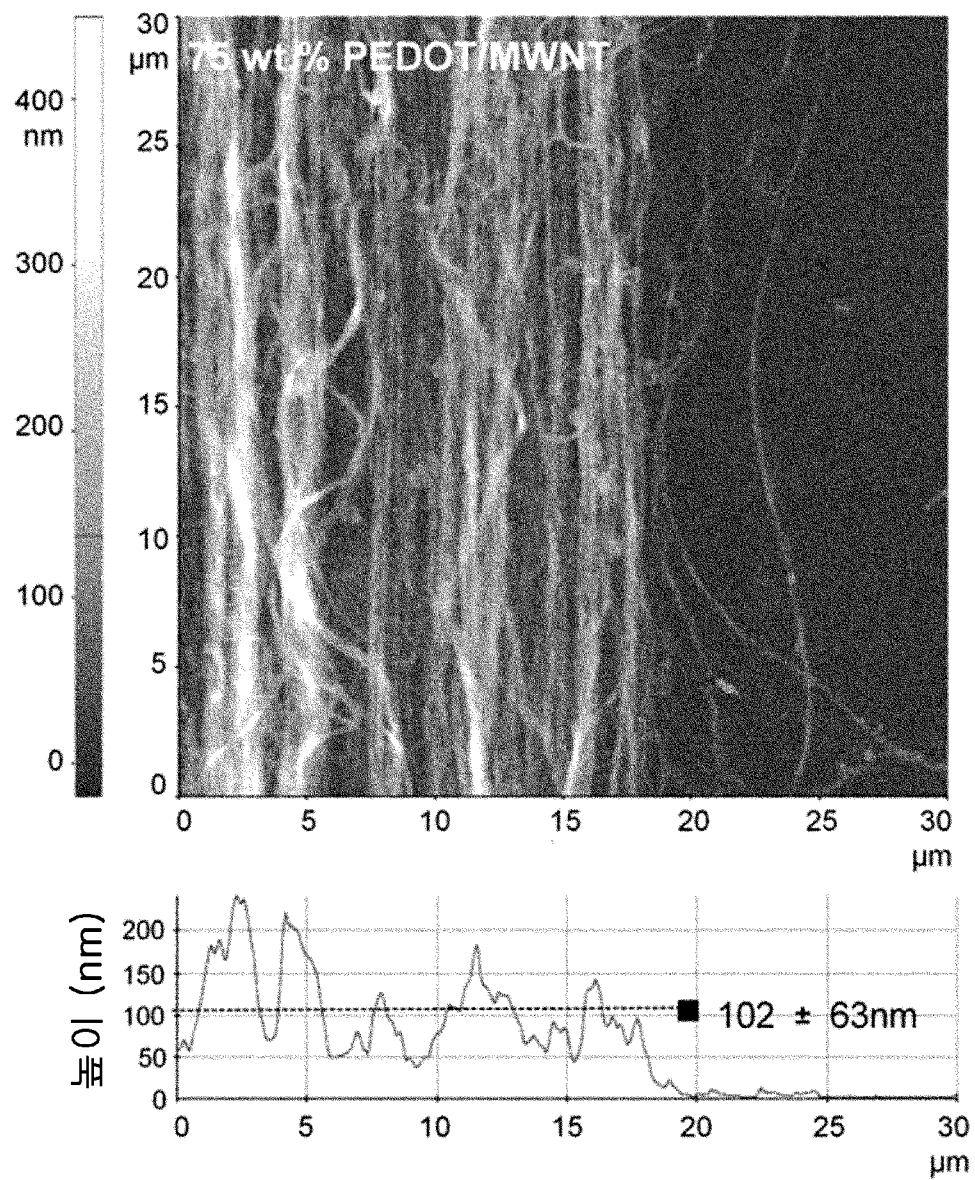
b



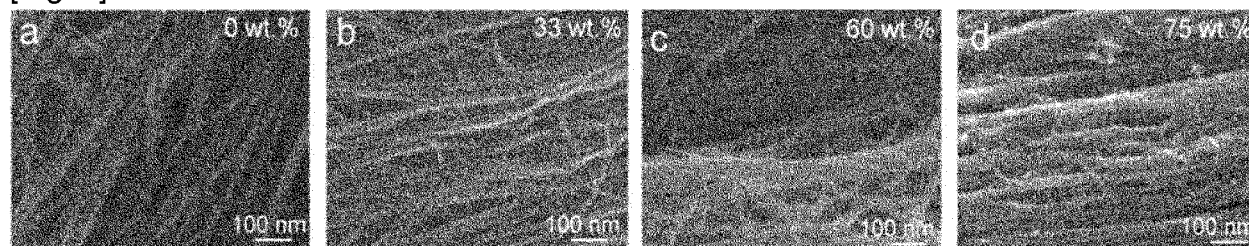
c



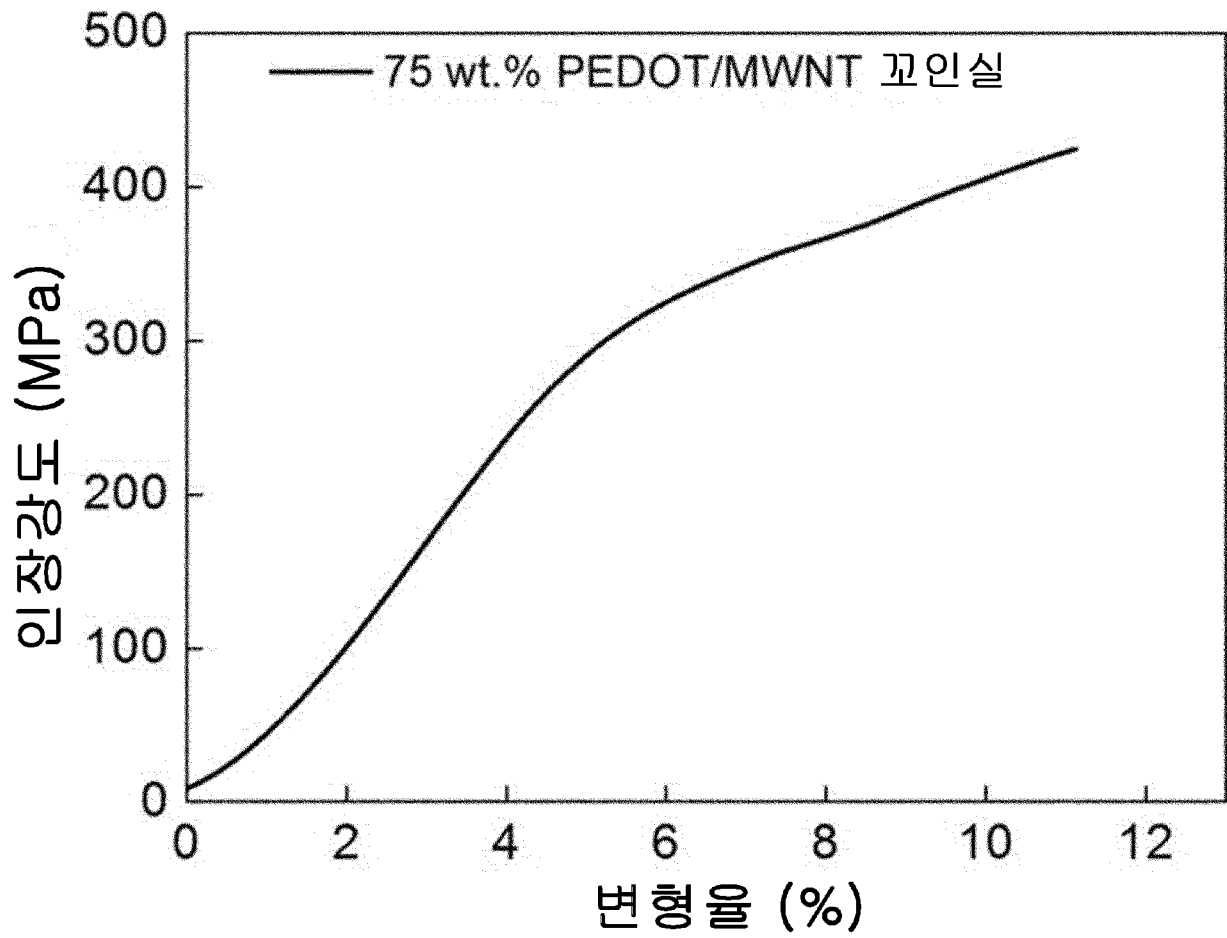
[Fig. 5]



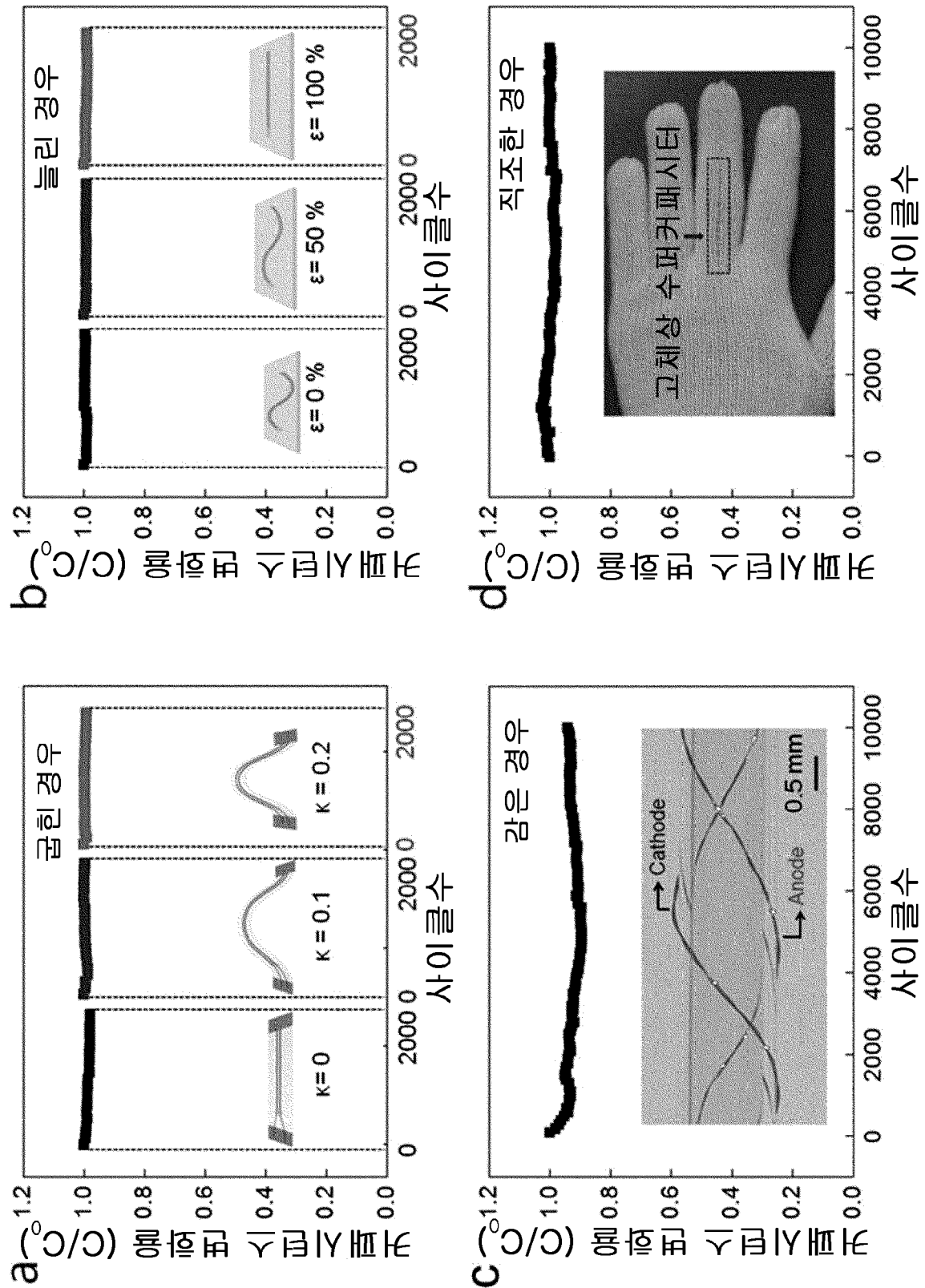
[Fig. 6]



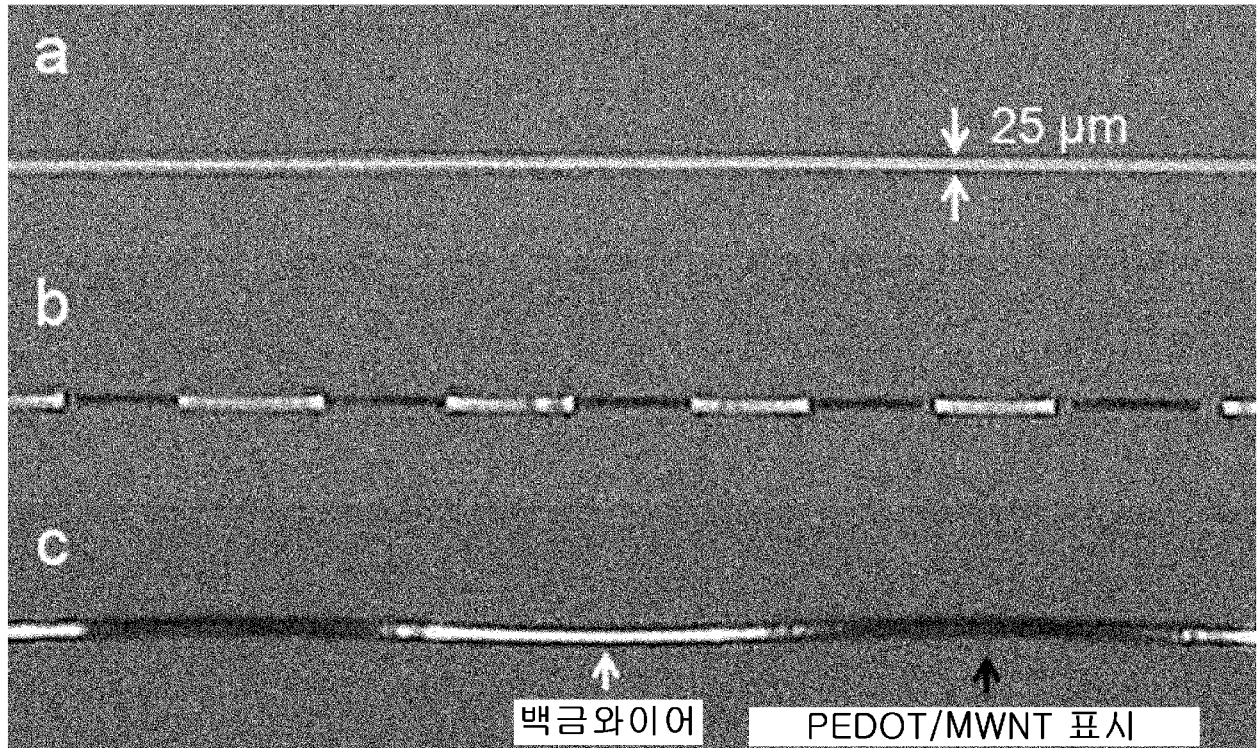
[Fig. 7]



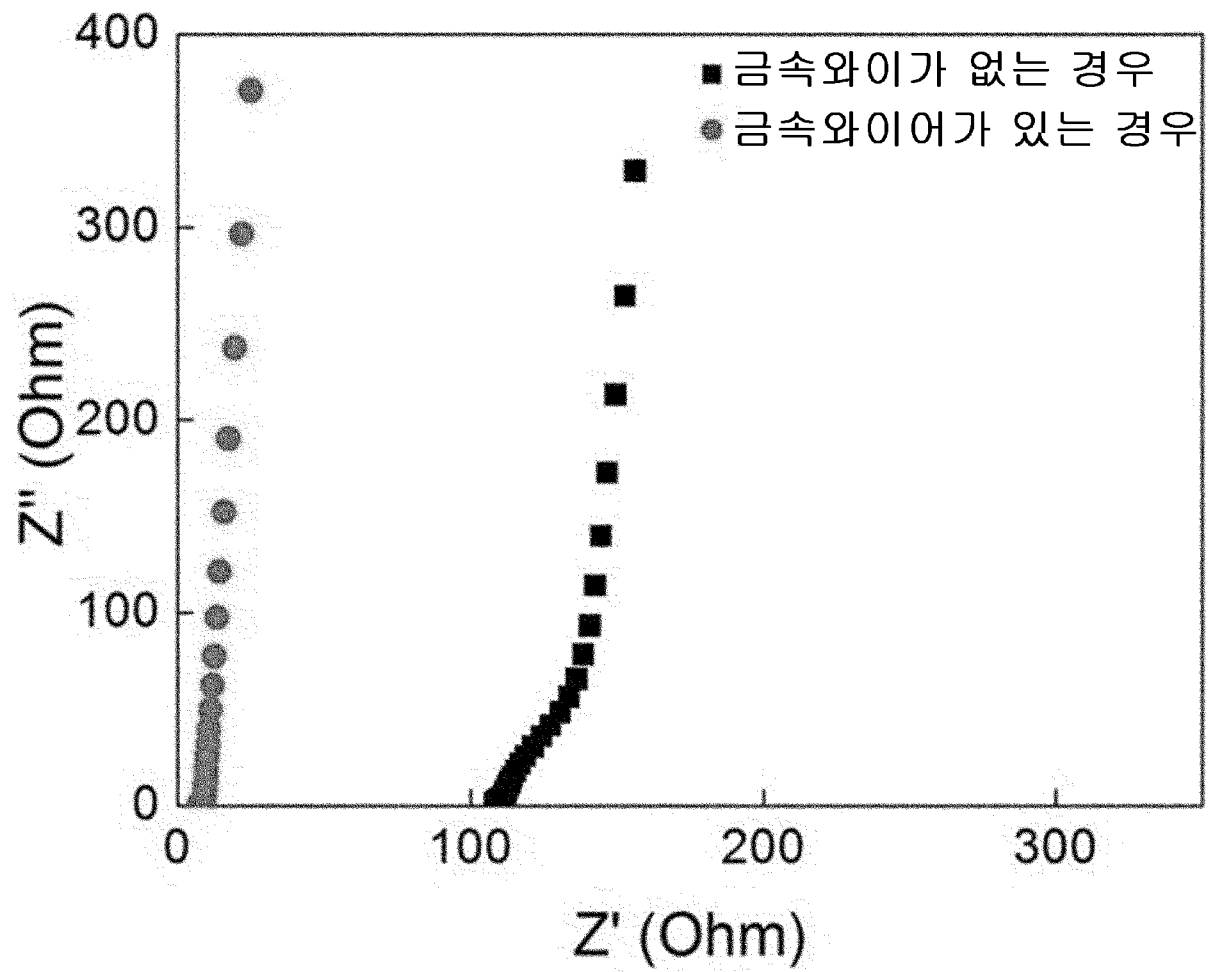
[Fig. 8]



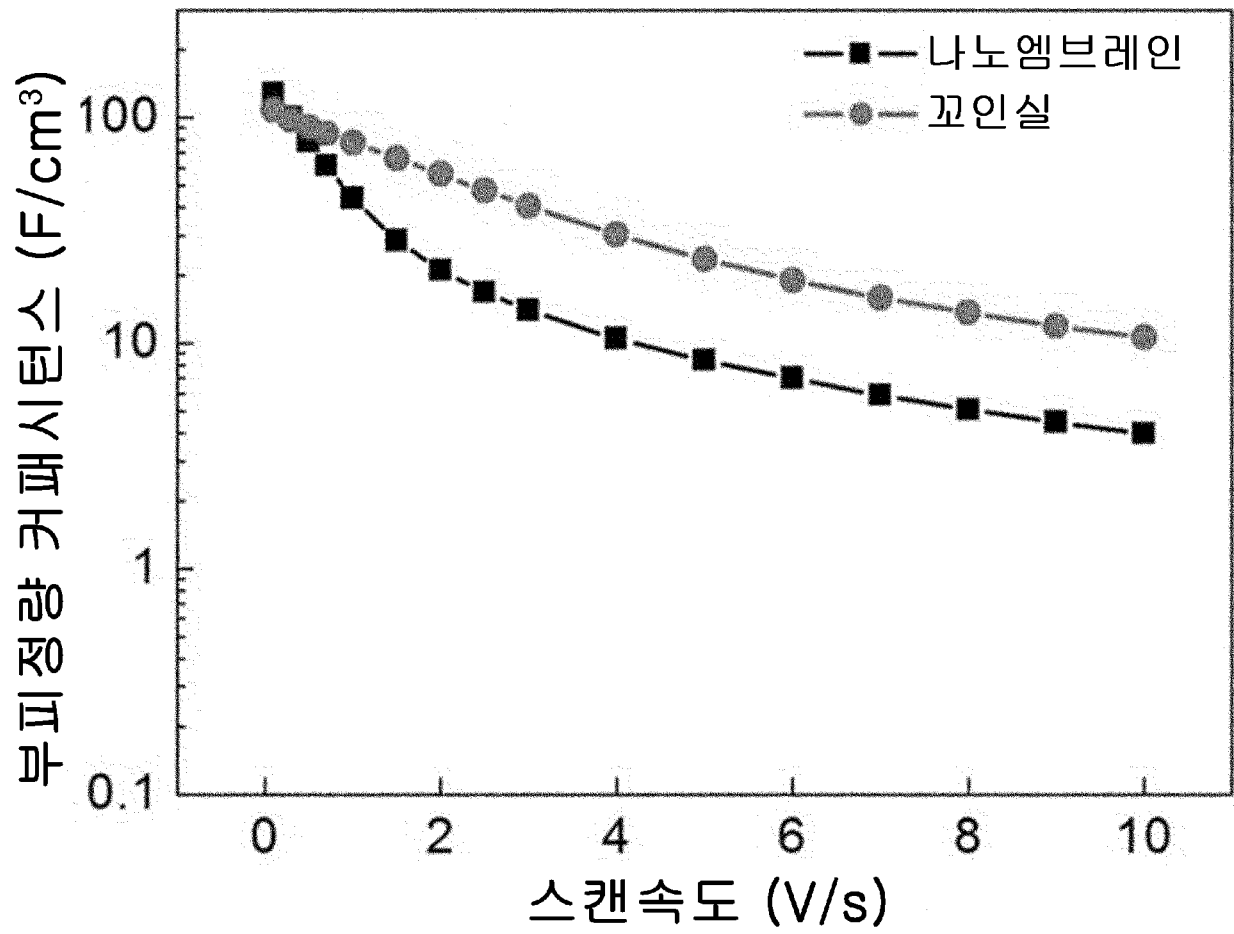
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/010230**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01G 9/155(2006.01)i, B81B 3/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G 9/155; B01J 21/06; B01J 23/75; B82B 3/00; G01N 27/333; B82Y 30/00; H01M 4/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon nano tube, polymer, membrane, yarn shape

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0032862 A (UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI) 26 March 2010 See abstract, claims 1-21.	1-18
A	KR 10-2006-0015810 A (SKC CO., LTD. et al.) 21 February 2006 See abstract, claims 1-15.	1-18
A	KR 10-2010-0077422 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 08 July 2010 See abstract, claims 1-9.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 FEBRUARY 2013 (25.02.2013)

Date of mailing of the international search report

28 FEBRUARY 2013 (28.02.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/010230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0032862 A	26.03.2010	CA 2688324 A1 CN 101796404 A EP 2159572 A1 JP 2010-531434 A US 2010-0193376 A1 WO 2008-145787 A1	04.12.2008 04.08.2010 03.03.2010 24.09.2010 05.08.2010 04.12.2008
KR 10-2006-0015810 A	21.02.2006	NONE	
KR 10-2010-0077422 A	08.07.2010	US 2010-0167053 A1 US 8202818 B2	01.07.2010 19.06.2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01G 9/155(2006.01)i, B81B 3/00(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01G 9/155; B01J 21/06; B01J 23/75; B82B 3/00; G01N 27/333; B82Y 30/00; H01M 4/88 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소나노튜브, 고분자, 멤브레인, 실험태		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0032862 A (유니베르시타트 로비라 이 비르길리) 2010.03.26 요약, 청구항 1-21 참조.	1-18
A	KR 10-2006-0015810 A (에스케이씨 주식회사 외 1명) 2006.02.21 요약, 청구항 1-15 참조.	1-18
A	KR 10-2010-0077422 A (금호석유화학 주식회사) 2010.07.08 요약, 청구항 1-9 참조.	1-18
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 02월 25일 (25.02.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 02월 28일 (28.02.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 전한철 전화번호 82-42-481-8464

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2010-0032862 A

2010.03.26

CA 2688324 A1

2008.12.04

CN 101796404 A

2010.08.04

EP 2159572 A1

2010.03.03

JP 2010-531434 A

2010.09.24

US 2010-0193376 A1

2010.08.05

WO 2008-145787 A1

2008.12.04

KR 10-2006-0015810 A

2006.02.21

없음

KR 10-2010-0077422 A

2010.07.08

US 2010-0167053 A1

2010.07.01

US 8202818 B2

2012.06.19