

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157644

(43) 공개일자 2023년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/56 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2022-0057065

(22) 출원일자 2022년05월10일

심사청구일자 2022년05월10일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

정봉근

서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 RA관 405호

이희욱

서울특별시 마포구 백범로 35, 서강대학교 RA관 405호

(74) 대리인

특허법인에스알비, 윤대웅

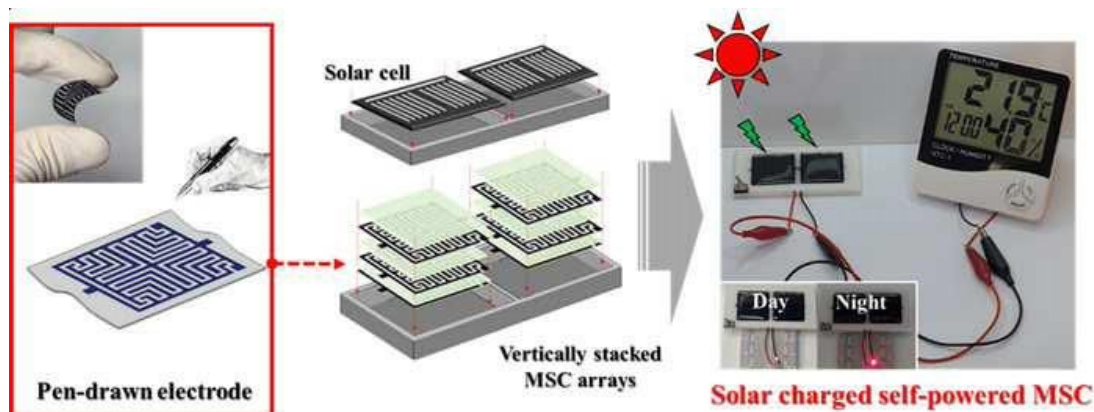
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 나노복합 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이

(57) 요약

본 발명은 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 나노복합 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이원종 금속산화물 전기전도성 잉크 및 이를 통해 제작한 고효율의 슈퍼커패시터 어레이는 전기화학적 성능 및 기계적 강도와 유연성이 우수하여, 태양광 자가충전식 전원공급장치에 이용될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345312114
과제번호	2016R1A6A1A03012845
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	뇌질환 약물 평가 기능 나노바이오칩 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131177
과제번호	2015M3D3A1A01064926
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	C1 가스 리파이너리 사업
연구과제명	가스 전달 한계를 극복하는 고효율 C1 가스 전환 시스템 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345333317
과제번호	2021R1I1A1A01055640
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의도전연구기반지원
연구과제명	프린팅 공정 기반의 전압 조절 가능한 롤러블 아연-이온 이차전지 모듈 시스템 기술
개발	
기 여 율	30/100
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 구조체;
상기 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및
도전성 화합물;을 포함하는, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소구조체는,
카본 플레이크 (carbon flake), 흑연, 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 플러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것인, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속산화물은,
이산화망간 (MnO_2), 오산화바나듐 (V_2O_5), 산화루테튬 (RuO_2), 산화코발트 (Co_3O_4), 산화철 (Fe_2O_3), 산화주석 (SnO_2), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화인듐 (In_2O_3), 산화텅스텐 (WO_3), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화란탄 (La_2O_3), 산화네오디뮴 (Nd_2O_3), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화납 (PbO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀 (Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상인 것인, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도전성 화합물은,
3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT)인 것인, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속산화물은
이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐 (V_2O_5)인 것인, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 6

제5항에 있어서, 나노복합 전기전도성 잉크는,
상기 이산화망간 및 오산화바나듐을 1:1 비율로 포함하는 것인, 나노복합 전기전도성 잉크.

청구항 7

탄소 구조체;
탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및
전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는, 나노복합 전극.

청구항 8

전기전도성 잉크를 포함하는 전극 패턴이 배치된 전기전도성 전극; 및
상기 전기전도성 전극상에 부착된 전해질층;을 포함하고,
상기 전기전도성 전극은:

탄소 구조체;
상기 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및
전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는 것인, 슈퍼커패시터.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탄소구조체는,
카본 플레이크(carbon flake), 흑연, 그래핀(graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 플러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것인, 슈퍼커패시터.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 금속산화물은,
이산화망간(MnO_2), 오산화바나듐(V_2O_5), 산화루테튬(RuO_2), 산화코발트(Co_3O_4), 산화철(Fe_2O_3), 산화주석(SnO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화란탄(La_2O_3), 산화네오디뮴(Nd_2O_3), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화세륨(CeO_2), 산화납(PbO), 산화비스무트(Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀(Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상인 것인, 슈퍼커패시터.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 전도성 고분자는,
폴리아닐린(Polyaniline; PANI), 폴리피롤(Polypyrrole; PPy), 폴리아세틸렌(Polyacetylene; PA), 폴리싸이오펜(Polythiophene; PT), 3,4-에틸렌다이옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PEDOT)로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것인, 슈퍼커패시터.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 전해질층은,
폴리비닐알콜-황산(PVA-H₂SO₄) 겔을 포함하는 것인, 슈퍼커패시터.

청구항 13

다음 단계를 포함하는 나노복합 전기전도성 잉크의 제조방법:
2종 이상의 금속산화물 분말, 탄소 구조체 및 도전성 화합물 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계; 및
상기 혼합물을 분산시키는 분산 단계.

청구항 14

태양전지;
전기전도성 잉크를 포함하는 전극 패턴이 배치된 전기전도성 전극; 및
전기전도성 전극상에 부착된 전해질층;을 포함하고,
상기 전기전도성 전극은:
탄소 구조체;
상기 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및
전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는 것인, 태양광 자가충전식 전원공급장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 나노복합 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 전기화학적 성능이 우수한 이원종 금속산화물 전기전도성 잉크 및 이를 통해 제작한 고효율의 슈퍼커패시터 어레이에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다양한 소재를 기반으로 한 플렉서블/웨어러블 스마트 디바이스의 확산에 따른 자가발전 에너지 하베스팅 및 에너지 저장 방법이 최근 큰 관심을 받고 있다. 이러한 목적을 위해 태양으로부터의 광 에너지를 전기에너지로 변환하는 광전변환 태양전지, 압전 또는 마찰전기로부터 전기를 발생시키는 나노제너레이터, 전기화학적으로 에너지를 저장하는 슈퍼커패시터 등의 개별 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 플렉서블/웨어러블 소자로 제작되기에는 한계가 있으며, 에너지 하베스팅으로 태양전지만을 사용할 경우 햇빛을 받을 수 없는 실내의 경우 동작하지 않는 문제점이 있다.

[0003] 종래 기술에 대한 문제를 해결하기 위해서는 실내외에서 사용 가능한 플렉서블/웨어러블에 적합한 소자의 제작이 가능한 고효율의 에너지 저장, 장기간의 충방전, 저비용의 제작 등을 포함한 에너지 하베스팅 융합소자를 위한 에너지 저장 시스템의 개발 연구 필요하다. 그리고, 이러한 배경에서 에너지 하베스팅 융합소자에 활용되는 에너지 저장 시스템인 슈퍼커패시터용 전극 잉크 제조하는 방법 및 이를 이용한 슈퍼커패시터 개발이 진행되고 있다.

[0004] 에너지 저장 시스템 중 하나인 기존 전기화학적 슈퍼커패시터는 에너지 밀도 측면에서 2차 전지에 비해 작으나, 사용 및 충전 시간, 출력 등에서 2차 전지에 비해 우수한 특성을 보인다. 또한 배터리에 비하여 충방전 횟수가 반영구적으로 사용 가능하고 충전시간이 빠르며 출력 밀도도 배터리에 비해 수십배 이상인 것으로 알려져 있다. 슈퍼커패시터는 비표면적이 크고 유전율이 높을수록 큰 축전용량을 얻을 수 있다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서 활성탄소분말, 카본블랙, 활성탄소섬유 등을 이용한 연구들이 많이 발표되었고, 현재 상용화된 슈퍼커패시터는 활성탄 소재에 기반을 두고 있으나, 슈퍼커패시터의 에너지 밀도 향상을 위하여 의사 커패시터에 의해 탄소 소재 대비 우수한 비축전용량을 보유한 금속 산화물, 전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되었으나, 아직까지는 만족할만한 결과가 없는 실정이다.

[0005] 이러한 배경에서, 전기화학적 성능이 우수한 이원종 금속산화물 전기전도성 잉크 및 이를 통해 제작한 고효율의 슈퍼커패시터 어레이에 대한 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 전기 전도성 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이를 제작하였으며, 이의 전기화학적 성능이 월등히 우수한 것을 확인하였다.

[0007] 이에, 본 발명의 목적은 나노복합 전기전도성 잉크를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 나노복합 전기전도성 잉크의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 전기전도성 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 슈퍼커패시터의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 태양광 자가 충전식 전원공급장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 나노복합 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전기전도성 잉크 및 이를 이용한 슈퍼커패시터는 우수한 전기화학적 성능을 나타낸다.

[0014] 이하 본 발명을 더욱 자세히 설명하고자 한다.

- [0015] 본 발명의 일 양태는, 탄소 구조체; 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및 도전성 화합물;을 포함하는, 나노복합 전기전도성 잉크이다.
- [0016] 본 명세서 상의 용어 "탄소 구조체"는 적어도 하나의 단면 치수가 약 1 마이크론 미만이며, 30 % 이상의 탄소 질량을 포함하는 물체들을 의미한다. 본 발명에 있어서 탄소 구조체는 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 또는 그 이상의 탄소를 질량으로 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에서, 탄소 구조체는 카본 플레이크 (carbon flake), 흑연, 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 풀러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 본 발명의 기술분야에서 전기전도성 잉크의 탄소 구조체로 사용될 수 있는 탄소계 소재라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [0018] 본 명세서 상의 용어 "도핑"은 전기적 특성을 조절하기 위해 물질에 불순물을 도입하는 것을 의미한다.
- [0019] 본 명세서 상의 용어 "금속산화물"은 탄소 구조체 상에, 또는 탄소 구조체 내부에 도핑되는 물질로, 탄소 구조체에는 서로 다른 두 가지의 금속산화물 (이원종 금속산화물)이 도핑될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에서, 금속산화물은, 이산화망간 (MnO_2), 오산화바나듐 (V_2O_5), 산화루테튬 (RuO_2), 산화코발트 (Co_3O_4), 산화철 (Fe_2O_3), 산화주석 (SnO_2), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화인듐 (In_2O_3), 산화텅스텐 (WO_3), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화란탄 (La_2O_3), 산화네오디뮴 (Nd_2O_3), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화납(PbO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀(Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상의 금속산화물인 것일 수 있고, 예를 들어, 금속산화물은 이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐인 (V_2O_5) 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에서 나노복합 전기전도성 잉크에 이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐인 (V_2O_5)이 탄소구조체에 도핑된 경우 두 금속산화물의 동반상승 효과를 통하여 단일 금속산화물이 도핑된 전기전도성 잉크에 비해 더 높은 전류밀도를 보였으며 (도 14 참조), 정전류식 충전 및 방전 시험 결과 같은 정전류 밀도에서도 우수한 가역성과 속도를 가진 것으로 확인되었다 (도 15 참조). 또한, 비축전량 비교에서도 동일한 전기밀도에서 단일 금속산화물이 포함된 전기전도성 잉크에 비해 2배 이상의 비축전량을 가지며 (도 16 참조), 전기화학적 임피던스 분광법 분석결과 다른 전극에 비해 향상된 전기 전도도를 보여주는 것을 확인하였다 (도 17 참조).
- [0022] 본 발명의 일 구현예에서, 나노복합 전기전도성 잉크는, 이산화망간 및 오산화바나듐을 1:1 비율로 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예에서, 나노복합 전기전도성 잉크에 포함된 탄소 구조체와 금속산화물의 중량비는 1:100 내지 100:1 범위일 수 있고, 예를 들어, 탄소 구조체와 금속산화물의 중량비는 1:50 내지 50:1 범위, 구체적으로 예를 들면, 1:10 내지 10:1 범위, 더 구체적으로, 1:1일 수 있다. 나노복합 전기전도성 잉크에 탄소 구조체와 금속산화물이 상기 범위로 포함되는 경우, 전기전도성 잉크의 전기화학적 성능이 향상되고, 전극으로 제작할 시에 기계적 강도 및 유연성이 증가될 수 있다.
- [0024] 본 명세서 상의 용어 "링커"는 전기 전도 능력을 갖는 고분자를 포함하는 것으로, 전도성 고분자는 전기 전도성 잉크 또는 전기 전도성 잉크로 제조된 전극의 물리적 강도 및 유연성을 향상시킬 수 있으며, 잉크 또는 전극의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 본 명세서 상에서 용어 "링커"는 용어 "바인더"로 상호교차되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT)이 도전성 화합물로 이용되는 경우, EDOT이 PEDOT으로 중합됨에 따라 두 종 이상의 금속산화물을 탄소구조체 상에 도핑시키는 접합체 (바인더)로써 기능하게 되며, 각 금속산화물이 도핑된 탄소구조체를 상호 연결시킬 수 있게 된다. 따라서, 링커는 전기전도성을 가지면서도 도핑된 탄소구조체를 서로 연결시켜 전기전도성을 극대화시키는 것이 가능하다.
- [0025] 본 발명의 일 구현예에서, 도전성 화합물은, 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT)인 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 전기 전도성 고분자로 3,4-에틸렌다이옥시티오펜이 사용되는 경우, 인쇄된 후 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)로 중합될 수 있다. 구체적으로, 나노복합 전기전도성 잉크 상에 $Fe(ClO_4)_3$ 용액에 접촉됨에 따라 3,4-에틸렌다이옥시티오펜이 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)로 중합될 수 있고, 이를 통해 전기 전도성 잉크 내의 이원종 금속산화물이 전기 전도성 고분자를 통해 탄소 구조체 표면에 도핑될 수 있다. 또는, 3,4-에

틸렌다이옥시티오펜은 다른 방식을 통하여 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)로 중합될 수 있고, 예를 들어, 물리적 흡착에 의한 방법 또는 화학적 처리 방법에 의해 중합되는 방법이 수행될 수 있고, 구체적으로, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액과 접촉됨에 따라 중합될 수 있다.

- [0027] 본 발명의 다른 양태는, 탄소 구조체; 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및 전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는, 나노복합 전극이다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에서, 탄소 구조체는 카본 플레이크 (carbon flake), 흑연, 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 플러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에서, 금속산화물은, 이산화망간 (MnO_2), 오산화바나듐 (V_2O_5), 산화루테튬 (RuO_2), 산화코발트 (Co_3O_4), 산화철 (Fe_2O_3), 산화주석 (SnO_2), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화인듐 (In_2O_3), 산화텅스텐 (WO_3), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화란탄 (La_2O_3), 산화네오디뮴 (Nd_2O_3), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화납(PbO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀(Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상의 금속산화물인 것일 수 있고, 예를 들어, 금속산화물은 이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐인 (V_2O_5) 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에서, 전기 전도성 고분자는 폴리아닐린 (Polyaniline; PANI), 폴리피롤 (Polypyrrole; PPy), 폴리아세틸렌 (Polyacetylene; PA), 폴리싸이오펜 (Polythiophene; PT), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PEDOT), 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT) 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 양태는 다음 단계를 포함하는 나노복합 전기전도성 잉크의 제조방법이다:
- [0032] 2종 이상의 금속산화물 분말, 탄소 구조체 및 도전성 화합물 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계; 및 혼합물을 분산시키는 분산 단계.
- [0033] 본 발명의 일 구현예에서, 탄소 구조체는 카본 플레이크 (carbon flake), 흑연, 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 플러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에서, 금속산화물은, 이산화망간 (MnO_2), 오산화바나듐 (V_2O_5), 산화루테튬 (RuO_2), 산화코발트 (Co_3O_4), 산화철 (Fe_2O_3), 산화주석 (SnO_2), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화인듐 (In_2O_3), 산화텅스텐 (WO_3), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화란탄 (La_2O_3), 산화네오디뮴 (Nd_2O_3), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화납(PbO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀(Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상의 금속산화물인 것일 수 있고, 예를 들어, 금속산화물은 이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐인 (V_2O_5) 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 본 발명의 일 구현예에서, 전기 전도성 고분자는 폴리아닐린 (Polyaniline; PANI), 폴리피롤 (Polypyrrole; PPy), 폴리아세틸렌 (Polyacetylene; PA), 폴리싸이오펜 (Polythiophene; PT), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PEDOT), 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT) 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예에서, 혼합 단계는 금속산화물 분말과 탄소 구조체를 1:100 내지 100:1 범위로, 예를 들어, 탄소 구조체와 금속산화물의 중량비를 1:50 내지 50:1 범위로, 구체적으로 예를 들면, 1:10 내지 10:1 범위로, 더 구체적으로, 1:1로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 구현예에서, 분산 단계는 혼합물을 초음파로 분산시키는 초음파 분산 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 양태는 다음 단계를 포함하는 나노복합 전기전도성 전극의 제조방법이다:
- [0039] 2종 이상의 금속산화물 분말, 탄소 구조체 및 도전성 화합물 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계; 혼합물을 분산시켜 전기 전도성 잉크를 제조하는 제조 단계; 전기 전도성 잉크로 패틴을 형성하는 패터닝 단계.
- [0040] 본 발명의 일 구현예에서, 전기전도성 전극의 제조방법은 전기 전도성 잉크 내의 도전성 화합물을 전도성 고분

자로 중합하는 중합 단계를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 중합 단계는 전기전도성 잉크에 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 용액을 접촉시키는 접촉 단계를 포함하는 것일 수 있다. 전기 전도성잉크는 중합 과정에 따라 잉크내의 3,4-에틸렌다이옥시티오펜이 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)로 중합될 수 있다.

- [0041] 본 발명의 또 다른 양태는, 전기전도성 잉크를 포함하는 전극 패턴이 배치된 전기전도성 전극; 및 전기전도성 전극상에 부착된 전해질층;을 포함하고,
- [0042] 전기전도성 전극은:
- [0043] 탄소 구조체; 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및 전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는 것인, 슈퍼커패시터이다.
- [0044] 본 발명의 일 구현예에서, 탄소 구조체는 카본 플레이크 (carbon flake), 흑연, 그래핀 (graphene), 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 플러렌으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 구현예에서, 금속산화물은, 이산화망간 (MnO_2), 오산화바나듐 (V_2O_5), 산화루테튬 (RuO_2), 산화코발트 (Co_3O_4), 산화철 (Fe_2O_3), 산화주석 (SnO_2), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화인듐 (In_2O_3), 산화텅스텐 (WO_3), 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화란탄 (La_2O_3), 산화네오디뮴 (Nd_2O_3), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화납 (PbO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 및 오산화나이오븀(Nb_2O_5)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 2 이상의 금속산화물인 것일 수 있고, 예를 들어, 금속산화물은 이산화망간 (MnO_2) 및 오산화바나듐인 (V_2O_5) 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에서, 전기 전도성 고분자는 폴리아닐린 (Polyaniline; PANI), 폴리피롤 (Polypyrrole; PPy), 폴리아세틸렌 (Polyacetylene; PA), 폴리싸이오펜 (Polythiophene; PT), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PEDOT), 3,4-에틸렌다이옥시티오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene; EDOT) 로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 구현예에서, 전해질층은, 폴리비닐알콜-황산 (PVA- H_2SO_4) 겔을 포함하는 것일 수 있다. 폴리비닐알콜-황산 (PVA- H_2SO_4) 겔의 경우 제조 방법, 관리, 측정 등 많은 부분이 쉽고 빠르게 활용될 수 있는 장점이 있다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 양태는, 하기 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조방법이다:
- [0049] 전기 전도성 잉크로 전극 패턴을 형성하여 전기전도성 전극을 제조하는 전극 제조 단계; 및 전기전도성 전극 상에 전해질 층을 공급하는 공급 단계.
- [0050] 본 발명의 일 구현예에서, 슈퍼커패시터 제조방법은 전기전도성 잉크를 제조하는 잉크 제조 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에서, 잉크 제조 단계는, 2종 이상의 금속산화물 분말, 탄소 구조체 및 전도성 고분자 용액을 혼합하여 혼합물을 제조하는 혼합 단계; 및 혼합물을 분산시키는 분산 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 양태는,
- [0053] 태양전지; 전기전도성 잉크를 포함하는 전극 패턴이 배치된 전기전도성 전극; 및 전기전도성 전극상에 부착된 전해질층;을 포함하고,
- [0054] 전기전도성 전극은:
- [0055] 탄소 구조체; 상기 탄소 구조체상에 도핑된 2종 이상의 금속산화물; 및 전도성 고분자를 포함하는 링커;를 포함하는 것인, 태양광 자가충전식 전원공급장치이다.

발명의 효과

- [0056] 본 발명은 태양광 자가충전식 전원공급장치를 위한 이원종 금속산화물 나노복합 잉크 및 이를 이용한 고효율 슈퍼커패시터 어레이에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이원종 금속산화물 전기전도성 잉크 및 이를 통해 제작한 고효율의 슈퍼커패시터 어레이는 전기화학적 성능 및 기계적 강도와 유연성이 우수하여, 태양광 자가충전식 전원 공급장치에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057]

도 1은 인쇄된 라인 패턴에 펜 리소그래피 및 중합 공정을 통해 PET 필름에 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크를 포함하는 전극을 제작하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터 어레이를 제작하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 자가충전식 전원공급장치 제작하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터 및 통합된 태양광 자가충전식 전원공급장치를 태양 전지로 충전한 후의 사용과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 전극을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 자기방전 곡선을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 10mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 충전한 후의 충전곡선과 방전곡선을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 태양광 자가충전식 전원공급장치의 주간 및 야간에서의 사용을 설명하기 위한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크로 형성한 전극의 중합 전과 중합 후의 주사전자 현미경 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크로 형성한 전극을 EDX 맵핑(mapping)을 통해 구성성분을 분석한 결과를 나타낸 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크로 형성한 전극을 라만(Raman)을 통해 구성성분을 측정 한 결과를 나타낸 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크로 형성한 전극을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)를 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크의 전기화학적 특성을 분석하기 위한 과정을 설명하기 위한 도면이다.

도 14는 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크(PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)를 포함하는 잉크의 전기화학적 특성을 순환전압전류법을 통해 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 15는 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크(PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)를 포함하는 잉크의 전기화학적 특성을 정전류식 충전 및 방전을 통해 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 16은 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크(PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)를 포함하는 잉크의 전기화학적 특성을 비촉전량을 통해 분석한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 17은 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크(PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)를 포함하는 잉크의 전기화학임피던스를 비교한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 18은 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크(PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크

($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)를 포함하는 잉크의 에너지 밀도/출력밀도를 나타내는 그래프이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 순환전압전류법으로 적정 전압을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 용량 및 확산 영향을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 정전류식 충전 및 방전으로 적합한 전류밀도를 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 적합한 전류밀도에 따른 비축전량을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 반복 충방전했을 때의 비축전량을 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 순환전압전류법으로 단위 셀의 직렬 또는 병렬 연결시의 전류량을 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 기계적 유연성을 테스트한 결과를 설명하기 위한 도면이다.

도 26은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 기계적 유연성 테스트 과정에서 순환전압전류법 테스트를 실시한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0060] 실시예 1: 태양광 자가충전식 전원공급장치 제작

[0061] 1-1. 전기전도성 잉크의 합성

[0062] 전기전도성 잉크 합성을 위한 이원종 금속산화물로는 MnO_2 와 V_2O_5 를 사용하였다. MnO_2 분말 1g과 V_2O_5 분말 1g을 막자 사발에서 갈아준 후, 그래핀 플레이크 (graphene flakes) 2g과 함께 부틸 아세테이트 용매 10g을 섞은 후, EDOT용액을 $50\mu\text{l}/\text{ml}$ 을 넣고, 1시간 동안 초음파로 분산시켜 전기전도성 잉크를 제조하였다.

[0064] 1-2. 유연성 슈퍼커패시터 제작

[0065] 시중에서 1mm의 롤-볼 형태의 펜을 구입하여, 펜의 카트리지에내에 실시예 1-1에서 제조된 전기전도성 잉크를 주입하여, 펜 리소그래피에 사용할 펜을 준비하였다. 이후, 도 1과 같이 PET 필름 상에 일반 프린터를 이용하여 전극 패턴의 아웃라인을 인쇄한 후, 볼펜을 이용해 패턴 모양대로 실시예 1-1에서 제조한 전기전도성 잉크로 전극 패턴을 형성하였다. 그 다음, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 3.5 g을 5 ml의 3차 증류수에 녹인 용액을 그 전극 패턴 위에 뿌린 후, 1시간 동안 두었으며, 이 과정에서 EDOT 모노머를 PEDOT 폴리머로 중합시켰다.

[0066] 필름상에 형성된 전극 패턴을 에탄올로 세척한 후에 상온에서 30분 동안 건조시키고, 아세톤으로 아웃라인을 구성하는 프린트 잉크를 제거하여, 일 실시예에 따른 전기전도성 잉크를 통해 형성된 전극 패턴을 가지는 전기전도성 전극을 제조하였다.

[0067] 패턴화된 전극 위에 전해질을 공급하여 슈퍼커패시터를 제조하였다. 전해질로는 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$ 를 사용하였으며, 이는 PVA 3 g을 3차 증류수 30 ml에 넣고, 80°C 에서 용해시킨 후에, H_2SO_4 3 g을 첨가하여 제조하였다. 제조된 겔 전해질을 패턴화 전극 위에 뿌리고 12시간 동안 방치하여 최종적으로 슈퍼커패시터 (MSC)를 제조하였다.

[0069] 1-3. 태양광 자가충전식 전원공급장치 제작

[0070] 도 3과 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 슈퍼커패시터를 정렬시켜 시중에서 판매되는 태양전지와 함께 3D틀에 조립하였다. 3D 프린터를 이용하여 PLA를 이용한 3D 틀을 0.4 mm로 설계 후 인쇄 온도는 200℃로 설정하여 3D 틀을 제작하였다. 이후, 도면 2와 같이 수직으로 적층된 슈퍼커패시터를 직렬-병렬로 정렬하여 패턴화된 3D 틀에 조립하였다. 그 후 각 전극 사이에 은에폭시 페이스트로 연결하고 상온에서 2시간 건조시켰다. 이후, 도 3과 같이 UV-경화성 폴리머인 NOA 63를 최종 정렬된 슈퍼커패시터 위에 도포 후 3분 동안 UV 램프로 경화시켜 조립하며 에너지 저장 모듈을 제작하였다. 다른 3D 틀에는 상업용 태양전지로 구성된 모듈을 조립 후 태양전지 모듈 후면에 에너지 저장 모듈을 조립하고, 은 에폭시 페이스트로 조립 및 연결시켜주어 태양광 자가충전식 전원공급장치를 제작하였다.

[0071] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 제작된 일 실시예에 따른 태양광 자가충전식 전원공급장치는 태양에너지를 변환하여 전기 에너지를 생성할 수 있었으며, 태양에너지가 변환되어 생성된 전기 에너지는 슈퍼커패시터 어레이에 저장되며, 태양광 자가충전식 전원공급장치는 저장된 전기 에너지를 공급할 수 있었다. 이때, 펜으로 그려진 전극을 포함하는 슈퍼커패시터 어레이는 적정 작동 전압과 전류로 조절된다 (도 5 참조). 태양 전지로 충전 후 자가방전시 오랜 시간 1.6 V의 전압을 유지하는 것인 확인되었으며 (도 6 참조), 충방전시 외부 전압이 일정하게 방전되는 것이 확인되었다 (도 7 참조). 또한, 이를 통해 태양전지로 주간에 슈퍼커패시터를 충전하고, 야간에는 충전된 용량만큼 오랜시간 방전시킬 수 있음을 확인하였다 (도 8 참조).

[0073] 실시예 2: 전기전도성 잉크의 형태학적 분석

[0074] 주사전자현미경 (SEM), EDX 맵핑, 라만 (Raman) 분석 및 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 분석을 이용하여 통해 실시예 1에서 제조한 전기전도성 잉크의 형태학적 분석을 실시하였다.

[0075] 실험결과, 도 9에서 확인할 수 있듯이, 주사전자현미경을 통한 세부구조의 관찰 결과, 제조된 전기전도성 잉크의 중합 전의 표면은 거칠고 큰 결정립을 보인 반면, 중합 후의 표면은 비교적 매끄럽고 다공성 특성을 갖는 다수의 작은 입자 유사 구조를 함유하고 있음을 확인하였다. 또한, PEDOT 사슬과 이원종 금속산화물이 결합하여 그래핀 플레이크 상에 입자형태로 부착되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 표면 형태의 변화를 통해 PEDOT, 그래핀 플레이크, MnO_2 및 V_2O_5 조성 간의 상호작용이 PEDOT 사슬과 강한 $\pi-\pi$ stacking 및 반데르발스힘에 의해 고르게 포함될 수 있음을 확인하였다. 또한, EDX 맵핑을 통해 분석한 결과, 도 10에서 확인할 수 있듯이, 전체 전극 표면에 걸쳐 C, O, S, Mn 및 V 이온 원소의 균일한 분포를 관찰할 수 있었다.

[0076] 라만 분석 결과, 도 11에서 확인할 수 있듯이, 전기전도성 잉크의 구성성분인 그래핀 플레이크, 이산화망간, 오산화바나듐 및 이산화망간 (MnO_2)/오산화바나듐 (V_2O_5)/PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이크의 구성 성분을 확인하였다. 구체적으로, 그래핀 플레이크는 1357, 1584 및 2721cm^{-1} 3개의 피크가 확인되었으며, 이산화망간의 라만 스펙트럼은 538과 658cm^{-1} 의 피크에서 확인할 수 있었다. 오산화바나듐의 존재는 147cm^{-1} 의 지배적인 피크 (V-O-V 사슬의 진동), 996cm^{-1} 피크 (V+5=0의 신축 진동) 및 524 및 692cm^{-1} 의 피크로 확인되었다. 또한, PEDOT의 존재는 943, 582 및 445cm^{-1} 의 피크에서 확인되었다.

[0077] X선 광전자 분광법을 통한 분석 결과, 도 12에서 확인할 수 있듯이, XPS 프로파일로부터 이산화망간과 오산화바나듐이 모두 전기전도성 잉크내에 존재함을 확인하였다. Mn 2p 스펙트럼에서 이중선은 각각 Mn $2p_{1/2}$ (= 651.5 eV) 및 Mn $2p_{3/2}$ (= 639.8 eV)의 결합 에너지에서 나타났다. 피크는 전기 전도성 잉크 내에서 망간의 산화 상태가 Mn^{4+} 임을 보여주고 두 피크 사이의 에너지 차이 (11.8 eV)는 복합체의 +4 산화 상태를 확인하는 것으로 나타났다. V 2p 스펙트럼에서 2개 V $2p_{1/2}$ (= 524 eV) 및 V $2p_{3/2}$ (= 517 eV)에서 각각 피크가 관찰되었다. V_2O_5 와 MnO_2 는 모두 우수한 산화환원 활성을 가진 유사 정전용량 물질이고, 비정전용량 향상에 효과적으로 기여할 수 있으며, 이러한 금속과 PEDOT 사슬의 조합은 또한 빠른 전극-전해질 이온 삽입 및 높은 전기전도성을 유도하기 때문에, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크는 전극에 사용될 시 동반상승 효과를 창출할 수 있을 것으로 예상되

었다.

[0079] 실시예 3: 전기 전도성 잉크의 전기화학적 특성 비교

[0080] 실시예 1에서 제조한 전기 전도성 잉크의 동반상승 효과를 확인하기 위하여, PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이트 (PEDOT@GF), 이산화망간이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이트 ($\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$), 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 도핑된 그래핀 플레이트 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 및 이산화망간과 오산화바나듐이 PEDOT을 통해 그래핀 플레이트에 도핑 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$) 된 전기 전도성 잉크를 제조하여 전기화학적 특성을 비교하였다. 전기화학적 특성은 각각의 제조된 잉크를 도 13과 같이 음극 및 양극의 전체 넓이가 0.99cm^2 인 균일한 전극 넓이로 측정을 진행하였다.

[0081] 순환전압전류법을 통한 비교결과, 도 14에서 확인할 수 있듯이, 금속산화물이 없는 PEDOT@GF 및 단일 금속산화물이 도핑된 $\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$ 와 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$ 는 준 직사각형의 모양을 나타낸 반면, 이원 금속 산화물이 있는 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)는 직사각형의 모양을 나타낸 것을 확인하였다. 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)는 10 mV s^{-1} 에서 $\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$ (0.21 mA cm^{-2}) 및 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$ (0.34 mA cm^{-2})보다 더 높은 전류밀도 (0.8 mA cm^{-2})를 나타내었다.

[0082] 정전류식 충전 및 방전 시험 결과, 도 15에서 확인할 수 있듯이, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크는 0.1 cm^{-2} 의 정전류 밀도에서 우수한 가역성과 속도를 가진 것으로 확인되었다.

[0083] 또한, 비축전량 비교에서도 0.5 mA cm^{-2} 의 전기밀도에서 PEDOT@GF은 4.25 mF cm^{-2} , $\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$ 은 10.70 mF cm^{-2} , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$ 이 19.45 mF cm^{-2} 에 불과한데 비하여 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)는 50.1 mF cm^{-2} 의 비축전량을 갖는 것을 확인하였다 (도 16 참조). 따라서, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크는 단순히 PEDOT이 도핑된 그래핀 플레이트에 비해 비정전용량을 거의 12배 이상 증가시킨다는 것을 확인하였으며, 이는 상술한 이산화망간과 오산화바나듐 및 PEDOT 사이의 시너지 효과에 의해서 일어나는 것으로 확인되었다.

[0084] 그리고, 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS) 분석에서도 전하 전달 저항이 있는 다른 전극과 비교하여 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)는 향상된 전기 전도도를 보여주었다. 구체적으로, 도 17에서 확인할 수 있듯이, PEDOT@GF은 $124.90\text{ }\Omega$, $\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$ 은 $77.45\text{ }\Omega$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$ 이 $70.24\text{ }\Omega$ 에 불과한데 비하여 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)는 $30.63\text{ }\Omega$ 의 전하 이동 저항 값을 갖는 것을 확인하였다. 따라서, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크의 낮은 저항 값은 내부 저항이 낮고 전극의 전도성이 향상되었음을 확인하였다.

[0085] 라곤표 (Ragone plot)를 통한 에너지밀도 분석 결과, 도 18에서 확인할 수 있듯이, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크의 에너지 밀도가 향상된 것을 확인하였다. 구체적으로, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크 ($\text{MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$)의 에너지 밀도는 $25\text{ }\mu\text{Wh cm}^{-2}$ 의 전력밀도에서 ($6.96\text{ }\mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$), PEDOT@GF ($0.59\text{ }\mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$), $\text{MnO}_2/\text{PEDOT@GF}$ ($1.49\text{ }\mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$) 및 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT@GF}$ ($2.7\text{ }\mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$)보다 높은 것을 확인하였다.

[0086] 이러한 결과로, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크가 단일 금속 산화물 전극에 비해 상당한 이점을 보여주는 것을 확인하였으며, 이는 이원 금속산화물 사이의 동반상승효과에 의해서 발생하는 것으로 확인되었다.

[0088] 실시예 4: 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석

[0089] 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크가 적용된 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 분석하였다. 도 19에서 확인할 수 있듯이, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크가 적용된 슈퍼커패시터는 최대 1.4V 의 전압 인가가 가능하였으

며, 도 20에서 확인할 수 있듯이, 용량성 기여도와 확산 제어 기여도가 확인되었으며, 용량성 전하가 100mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 90%를 차지하는 반면 확산 제어 기여는 증가함에 따라 감소하였다.

[0090]

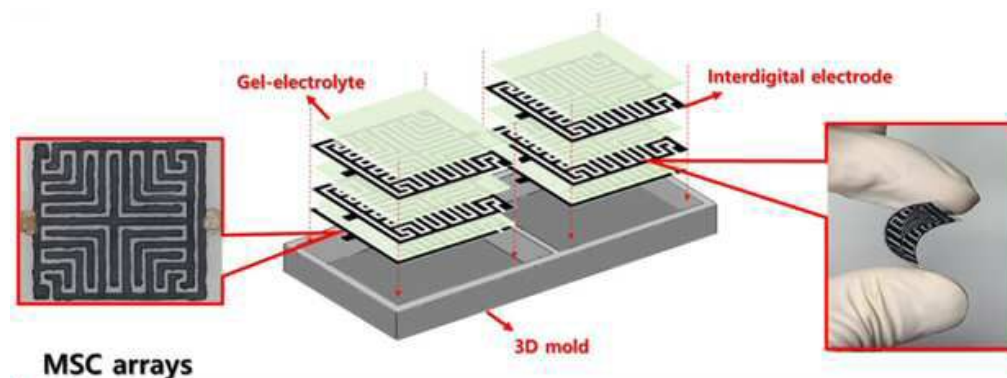
또한, 도 21에서 확인할 수 있듯이, 일 실시예에 따른 전기 전도성 잉크가 적용된 슈퍼커패시터는 0.5mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 최대면적 커패시턴스가 89.3mF cm^{-2} 로 추정되었으며, 면적 커패시턴스는 전류 밀도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 2,500 충방전 사이클 후 2mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 82%의 정전 용량 유지를 보여주고 쿨롱 효율은 전류 밀도에 관계없이 94% 이상의 우수한 사이클링 안정성을 나타냈다 (도 22참조). 순환전압전류법으로 단위 셀의 직렬 또는 병렬 연결시의 전압량을 비교하였을 때, 총 전류 출력과 방전 시간이 셀의 연결이 증가됨에 따라 증가함을 확인하였다 (도 24 참조). 그리고, PET 필름에 제작된 슈퍼커패시터의 기계적인 유연성을 테스트한 결과, 다양한 각도로 굽히는 것이 가능하였으며 (도 25 참조), 이때, 순환전압전류법으로 산화환원의 넓이 변화가 없는 것이 확인되었다 (도 26참조).

도면

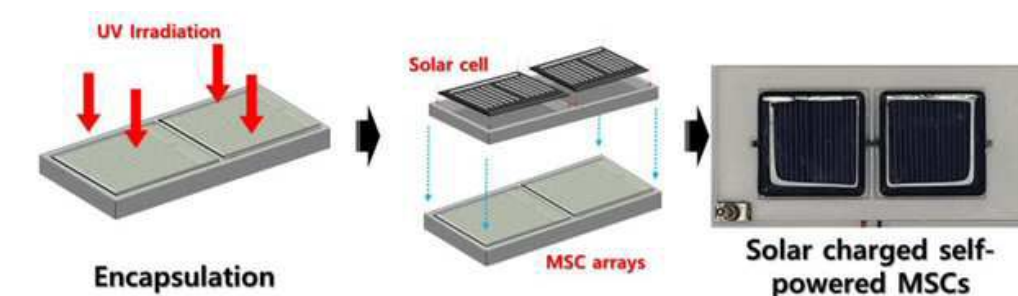
도면1



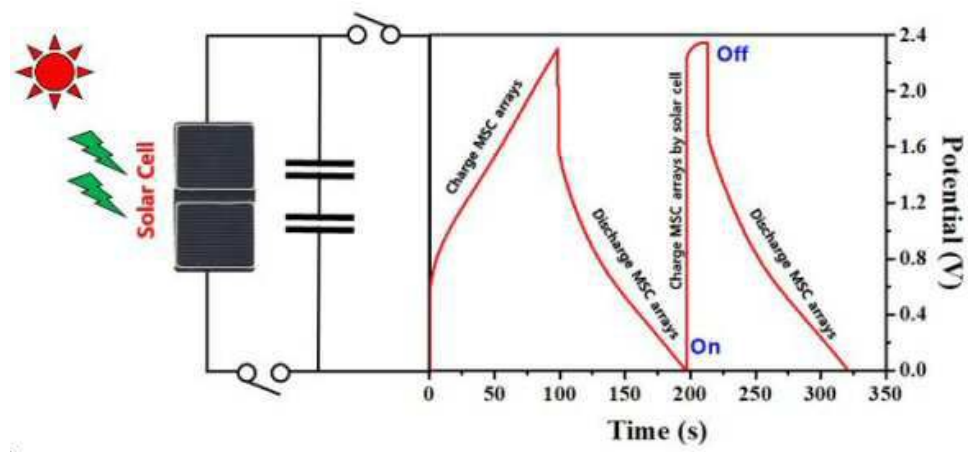
도면2



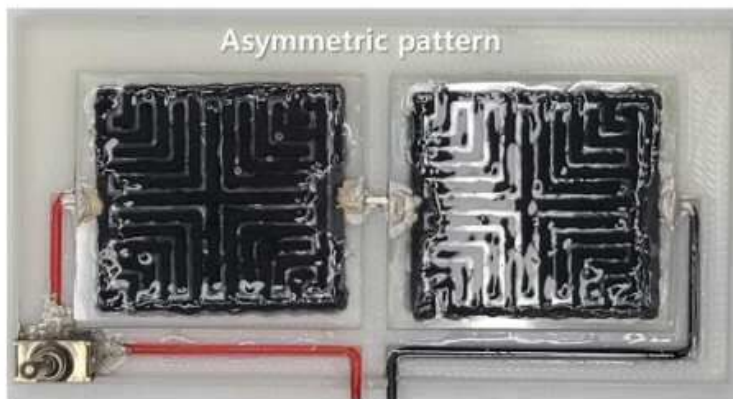
도면3



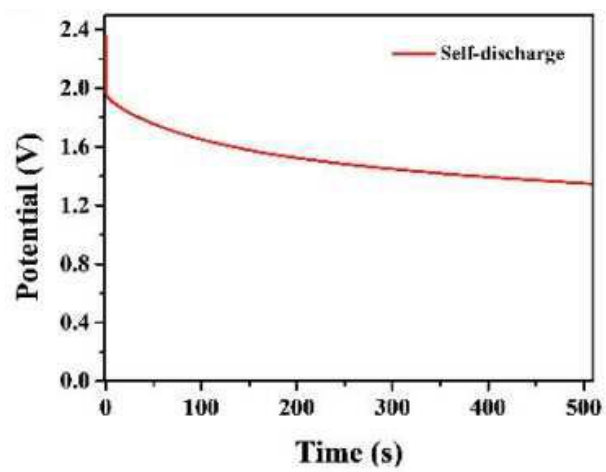
도면4



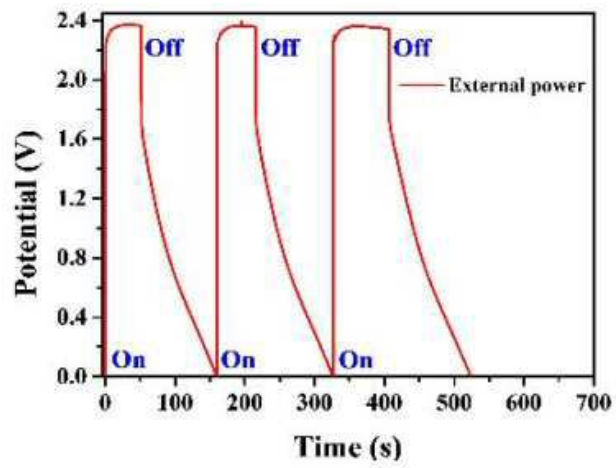
도면5



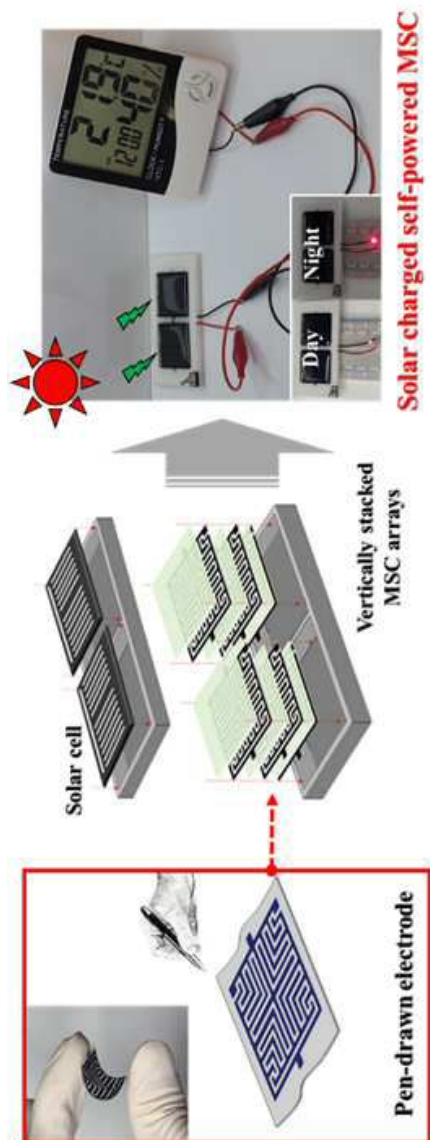
도면6



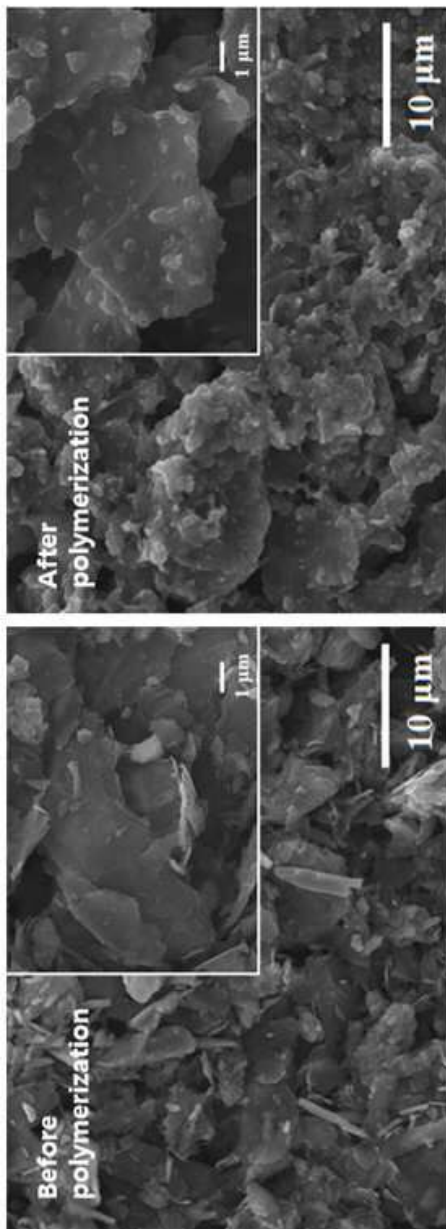
도면7



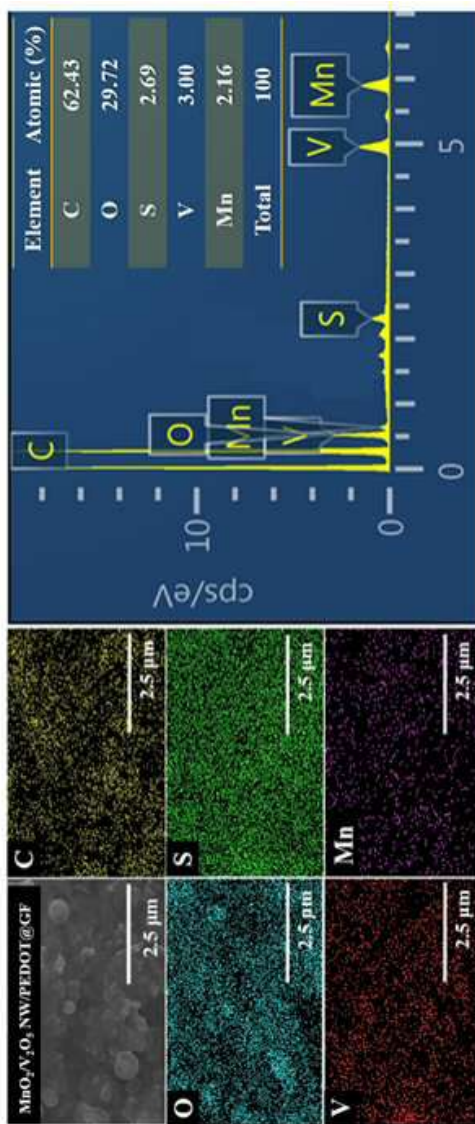
도면8



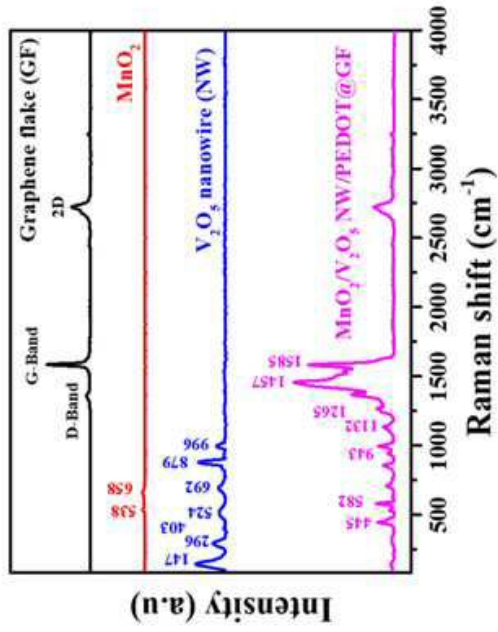
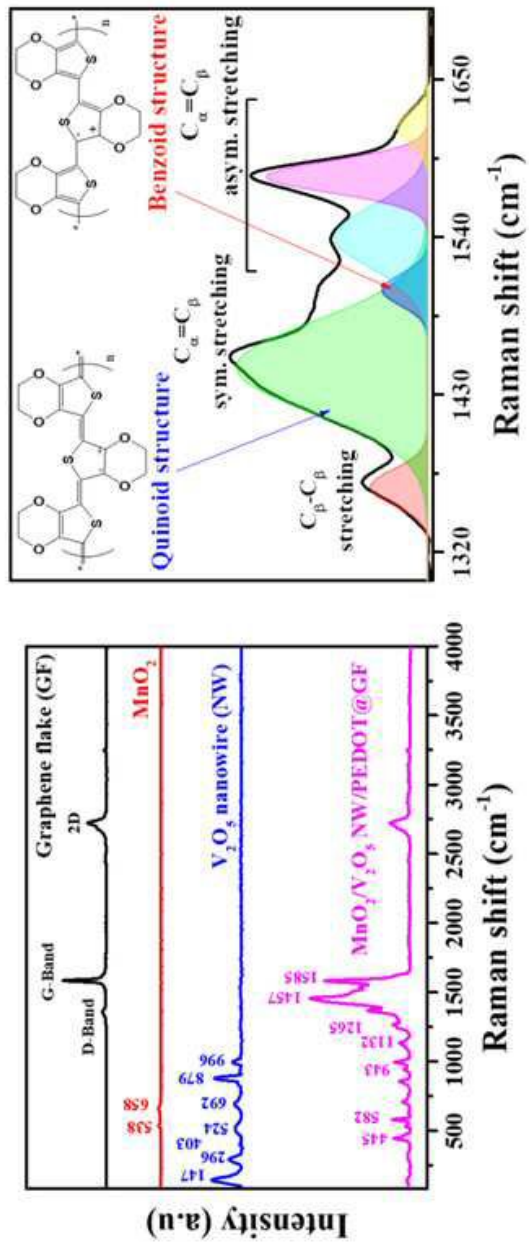
도면9



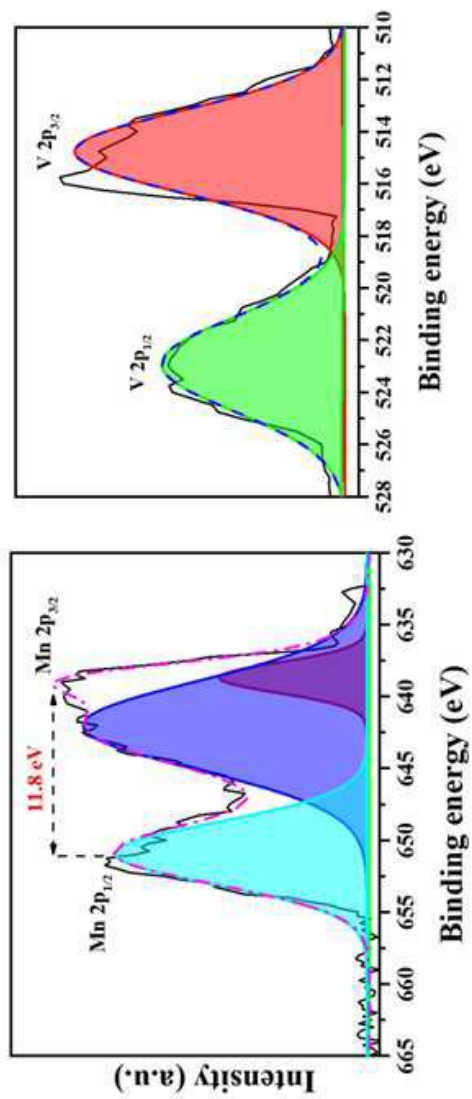
도면10



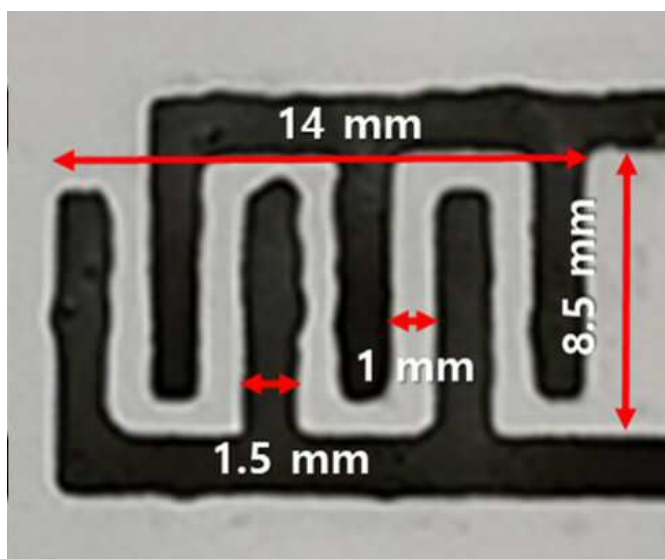
도면11



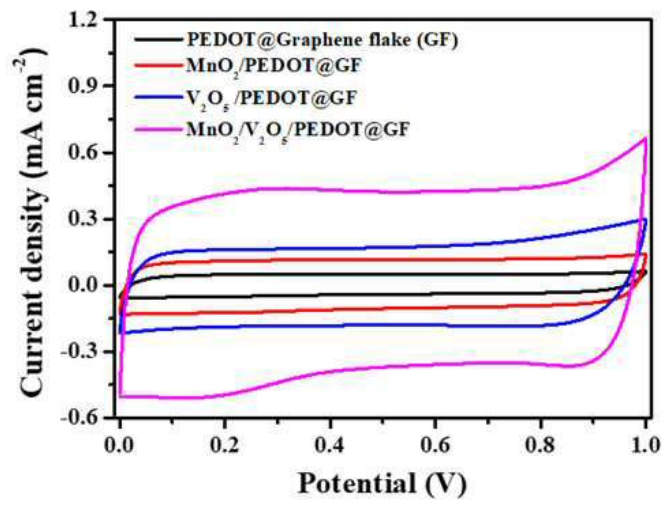
도면12



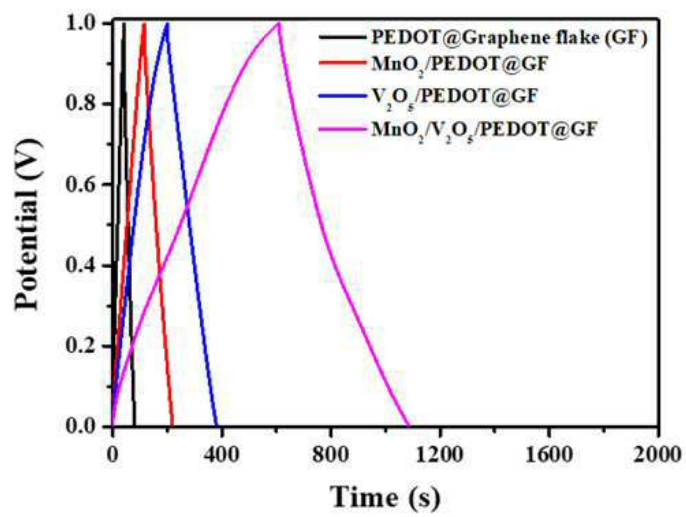
도면13



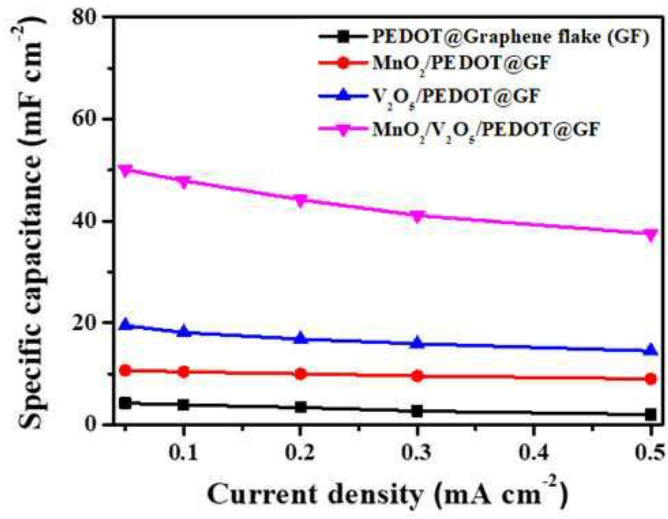
도면14



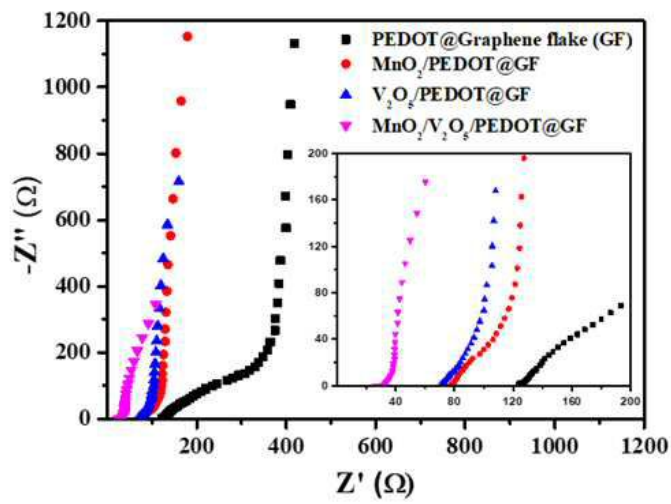
도면15



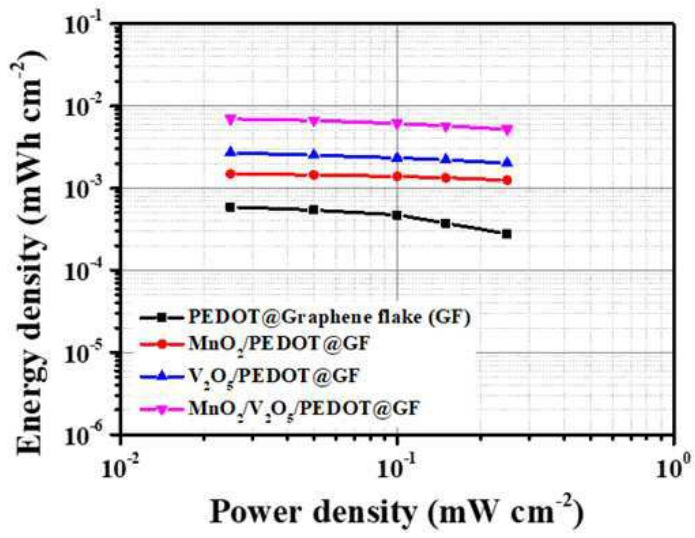
도면16



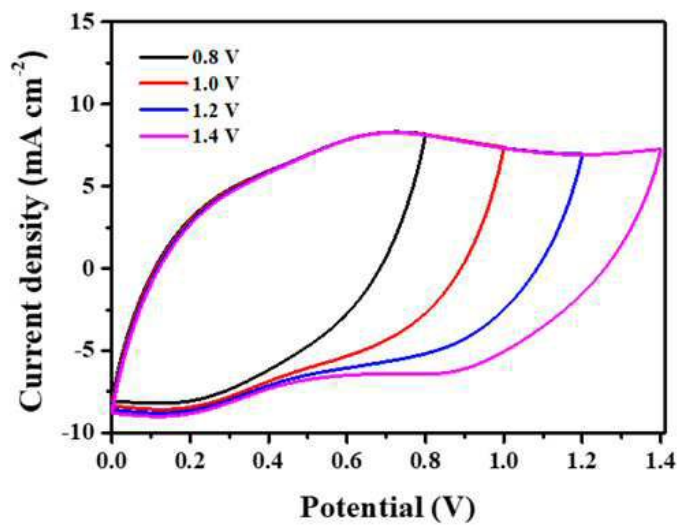
도면17



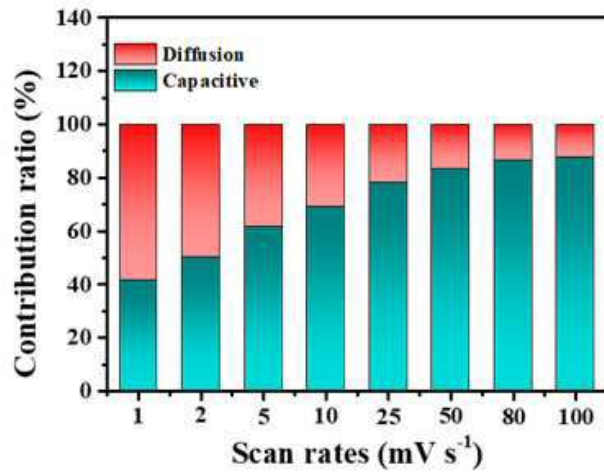
도면18



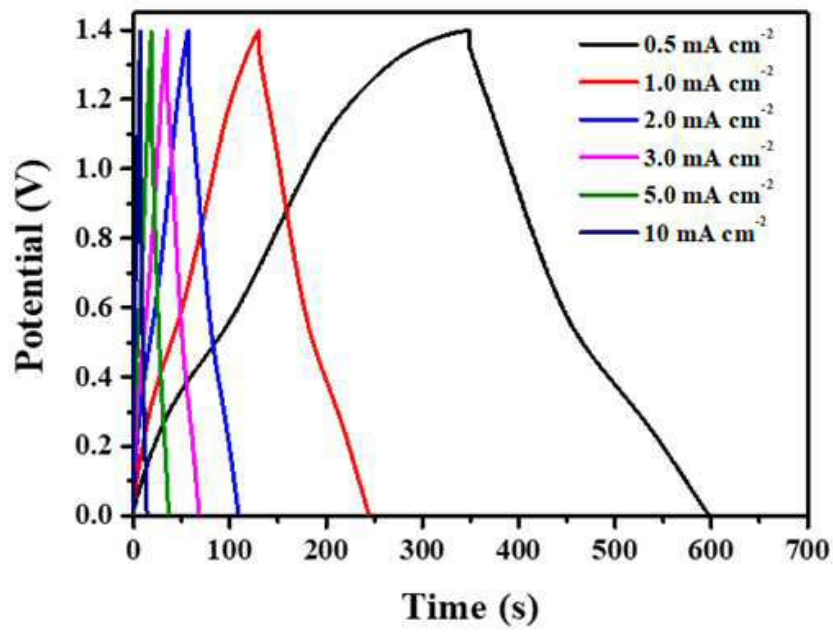
도면19



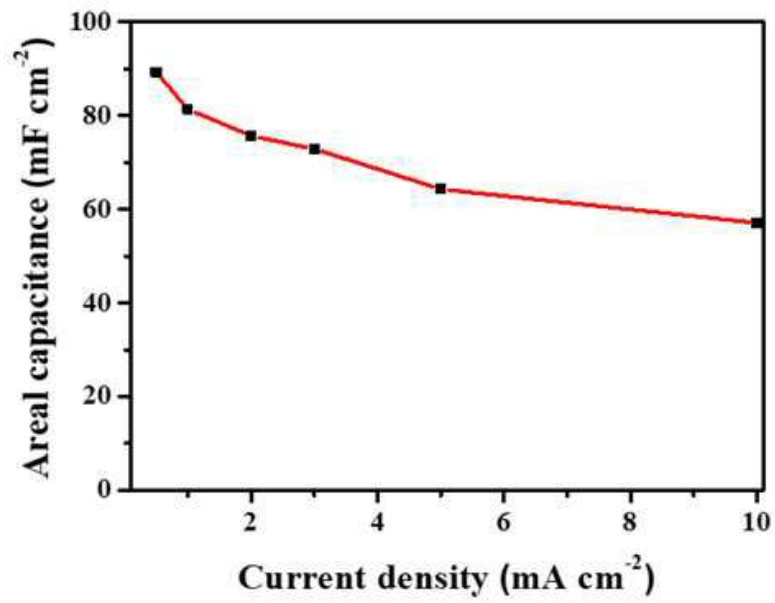
도면20



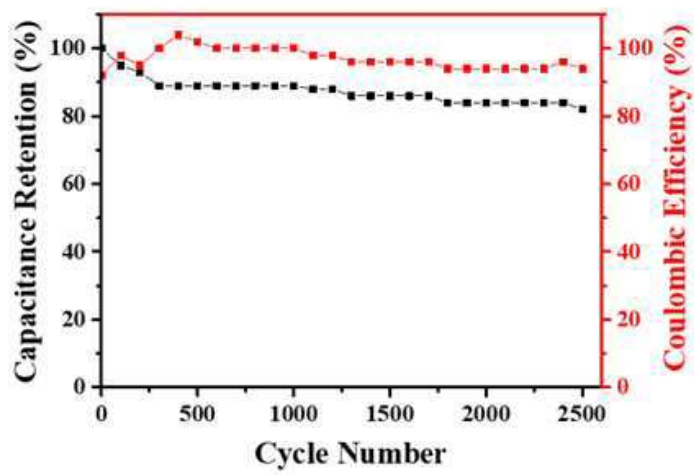
도면21



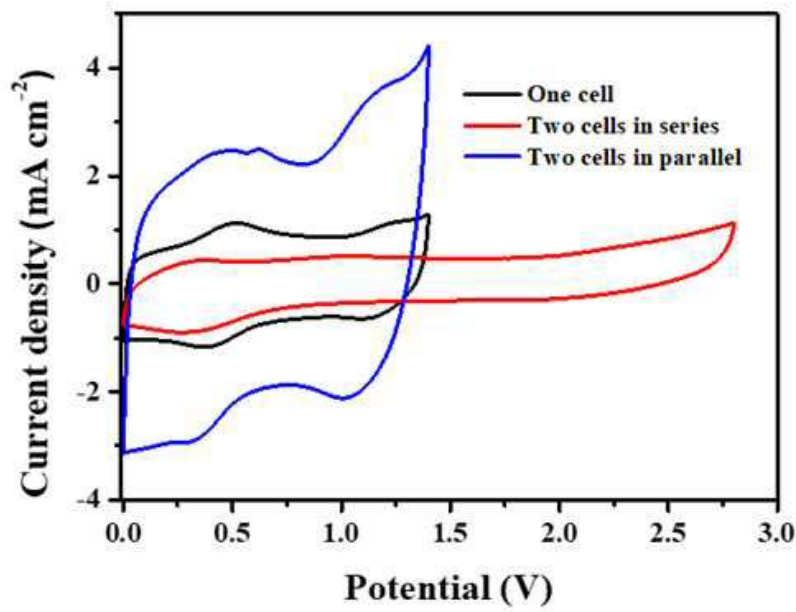
도면22



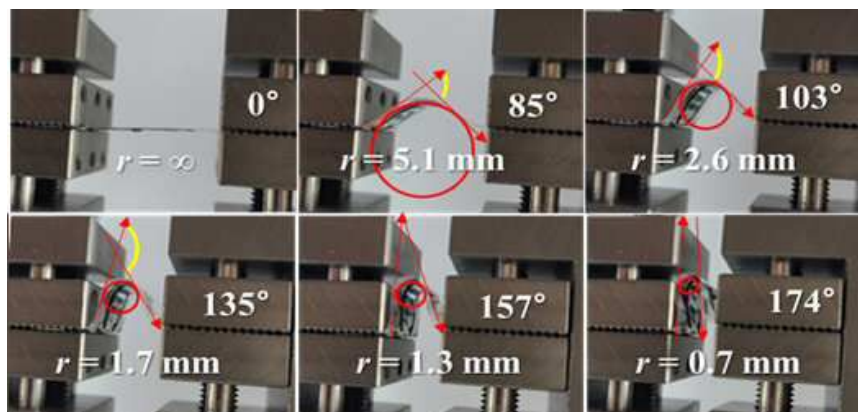
도면23



도면24



도면25



도면26

