



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월08일

(11) 등록번호 10-2540854

(24) 등록일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/48 (2013.01) H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/48 (2021.01)

H01G 11/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0073595

(22) 출원일자 2022년06월16일

심사청구일자 2022년06월16일

(56) 선행기술조사문헌

인용발명 1: 일본 공표특허공보 특표2016-540353  
호(2016.12.22.) 1부.\*인용발명 2: 이종일 외 1인, “탄소나노튜브 복합  
체의 기술동향”, 화학공학 제46권, 제 1호, 페이  
지 7 내지 14, 2008년 2월. 1부.\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대  
학교)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대  
학교)

(72) 발명자

이상영

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

이권형

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 20 항

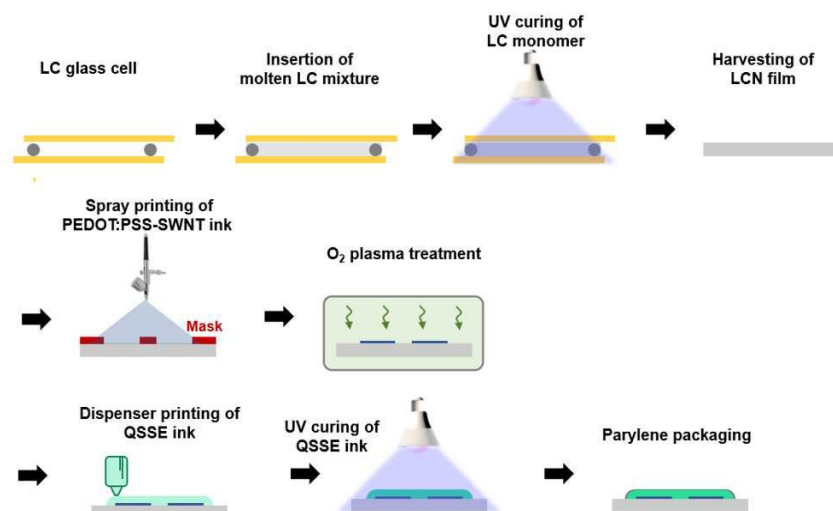
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 빛에 의해 형상이 변화되는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터

## (57) 요약

본 발명은 빛에 의해 형상이 변화되는 플렉시블한 에너지 저장 장치에 대한 것으로, 구체적으로는 액정 고분자층, 광열 변환 유연 전극층 및 전해질층을 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 이온 전도도나 정전용량 등의 전기화학적 성능, 에너지 저장 성능 및 충방전 효율이 우수하고, 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도와 온도에 따라 변화되는 형상의 유형이 달라질 수 있다. 또한 제조방법적 측면에서는 전도성 잉크를 스프레이 프린팅하여 간편하게 유연 전극층을 형성함으로써 종래보다 작업성 및 경제성이 탁월히 향상된다는 장점이 있다.

## 대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**H01G 11/56** (2021.01)

**H01G 11/86** (2021.01)

**Y02E 60/13** (2020.08)

(72) 발명자

**전지수**

경상북도 김천시 삼락택지길 132(교동, 코아루1차 아파트) 102동 1501호

**위정재**

인천광역시 서구 청라루비로 106(청라동, 청라하우스토리 커넬뷰) 351동 203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711154654

과제번호 2021R1A2B5B03001615

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 (통합Ezbaro)단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템(1/3)

기 여 율 1/3

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711156301

과제번호 2021M3D1A2043791

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 [통합이지바로] (총괄/1세부) 키네틱발전소자 일체형 고효율저장 마이크로프린터블

슈퍼커패시터 및 디바이스 맞춤형 통합전원 개발(1/3)

기 여 율 1/3

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2021.04.26 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711128006

과제번호 2019R1A2C1004559

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 [Ezbaro] 초소형 자성 소프트로봇을 이용한 집단행동 구현

기 여 율 1/3

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

공지예외적용 : 있음

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

액정 고분자층;

상기 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층; 및

상기 광열 변환 유연 전극층 상의 전해질층;을 포함하고,

상기 액정 고분자층과 광열 변환 유연 전극층은  $\pi$  전자 상호작용( $\pi$ - $\pi$  stacking interaction)에 의해 결합된 것인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 열 또는 광 조사시 형상이 변형되는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도에 따라 형상의 변형 유형이 달라지는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 광열 변환 유연 전극층은 패턴화된 것인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 광열 변환 유연 전극층은 전도성 고분자를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 광열 변환 유연 전극층은 탄소체를 더 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 광열 변환 유연 전극층은 폴리티오펜계 고분자 및 탄소나노튜브(CNT)를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 상기 폴리티오펜계 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부로 포함되는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해질층은 이온성 액체가 담지된 겔 고분자 전해질인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

## 청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 네트워크를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

## 청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 1 mV/s의 스캔속도 조건에서 면적 정전용량이 0.3 mF/cm<sup>2</sup> 이상인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터.

## 청구항 13

(a) 기판 상에 액정 고분자층을 형성하는 단계;

(b) 상기 액정 고분자층 상에 전도성 잉크를 도포 및 건조하여 광열 변환 유연 전극층을 형성하는 단계;

(c) 상기 광열 변환 유연 전극층 상에 전해질 잉크를 도포 및 경화하여 전해질층을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 전해질층 상에 보호층을 형성하는 단계;를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

## 청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 (b) 단계에서

상기 도포는 전도성 잉크를 스프레이 프린팅하는 것인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

## 청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 (b) 단계는 상기 액정 고분자층 상에 패턴 마스크를 이용하여 전도성 잉크를 도포하고, 이를 건조하여 패턴화된 광열 변환 유연 전극층을 형성하는 것인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

## 청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후,

상기 광열 변환 유연 전극층을 플라즈마 처리하는 단계를 더 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

## 청구항 17

제 13항에 있어서,

상기 전도성 잉크는 전도성 고분자, 탄소체 및 용매를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

## 청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 용매는 물, 알코올 및 극성 비양성자성 용매를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

#### 청구항 19

제 17항에 있어서,

상기 전도성 잉크 총 중량에 대해 전도성 고분자 및 탄소체의 합이 0.1 내지 1 중량%인 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

#### 청구항 20

제 13항에 있어서,

상기 전해질 잉크는 다관능성 단량체, 광개시제 및 이온성 액체를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

#### 청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 전해질 잉크는 다관능성 단량체 및 이온성 액체를 1 : 1 내지 10의 중량비로 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 빛에 의해 형상이 변화되는 플렉시블한 에너지 저장 장치에 대한 것으로, 구체적으로는 액정 고분자층, 광열 변환 유연 전극층 및 전해질층을 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 슈퍼 커패시터는 에너지 저장장치 중 하나로, 통상의 배터리에 비하여, 매우 빠르게 충방전이 가능하며 현저히 긴 수명을 가지고 있고 높은 전력밀도와 간단한 구조를 가지고 있다는 장점이 있다. 이러한 장점을 바탕으로 산업계 전반에 걸쳐 슈퍼 커패시터의 응용 분야가 점차 확대되고 있다. 일례로 전기자동차 또는 연료전지자동차 등과 같은 차세대 친환경 자동차 산업이나 유연 디스플레이 등의 전자기기 산업이나 유연성이나 적응성이 우수한 소프트 로봇 등의 로봇 산업 분야에 있어서 적극적으로 활용 가능성이 검토되고 있다.

[0003] 특히 전자기기 산업이나 로봇 산업 분야에서는 유연성을 갖는 에너지 저장장치가 필수적으로 함께 개발되어야 하는데 종래의 금속 나노입자 및 활성탄 등으로 제조되는 슈퍼 커패시터는 유연성이 미흡하여 이러한 수요를 충족시켜주지 못하고 있다.

[0004] 따라서, 유연성이 우수하면서 동시에 많은 에너지를 저장할 수 있는 슈퍼 커패시터에 대하여 연구개발이 절실하게 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 액정 고분자층, 광열 변환 유연 전극층 및 전해질층을 포함하고, 빛에 의해 형상이 변화되는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 또다른 목적은 이온 전도도나 정전용량 등의 전기화학적 성능, 에너지 저장 성능 및 충방전 효율이 우수하고, 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도나 온도에 따라 형상이 변하는 유형이 달라지는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또다른 목적은 전도성 잉크를 프린팅하여 유연 전극층을 형성함으로써 공정이 간단하고 경제성이 우

수한 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명자들은 유연성이 우수하면서 동시에 많은 에너지를 저장할 수 있는 슈퍼 커패시터를 개발하기 위해서 끊임없는 연구를 거듭한 끝에, 액정 고분자층, 광열 변환 유연 전극층 및 전해질층을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제조할 경우, 유연하면서도 빛에 감응하여 형상이 변화하고 동시에 에너지 저장 성능 및 충방전 효율이 탁월하다는 점과, 전도성 잉크를 사용하여 간편한 공정만으로도 용이하게 광열 변환 유연 전극층을 형성함으로써 작업성 및 경제성이 현저히 향상된다는 점을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0009] 본 발명은 액정 고분자층; 상기 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층; 및 상기 광열 변환 유연 전극층 상의 전해질층;을 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 광 조사시 형상이 변형될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도에 따라 형상의 변형 유형이 달라질 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 패턴화된 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 전도성 고분자를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 탄소체를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 폴리티오펜계 고분자 및 탄소나노튜브(CNT)를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소나노튜브는 상기 폴리티오펜계 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 액정 고분자층과 광열 변환 유연 전극층은  $\pi$  전자 상호작용( $\pi$ - $\pi$  stacking interaction)에 의해 결합된 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질층은 이온성 액체가 담지된 겔 고분자 전해질일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 네트워크를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 1 mV/s의 스캔속도 조건에서 면적 정전용량이 0.3 mF/cm<sup>2</sup> 이상일 수 있다.
- [0021] 본 발명은 (a) 기판 상에 액정 고분자층을 형성하는 단계;
- [0022] (b) 상기 액정 고분자층 상에 전도성 잉크를 도포 및 건조하여 광열 변환 유연 전극층을 형성하는 단계;
- [0023] (c) 상기 광열 변환 유연 전극층 상에 전해질 잉크를 도포 및 경화하여 전해질층을 형성하는 단계; 및
- [0024] (d) 상기 전해질층 상에 보호층을 형성하는 단계;를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (b) 단계에서 상기 도포는 전도성 잉크를 스프레이 프린팅하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (b) 단계는 상기 액정 고분자층 상에 패턴 마스크를 이용하여 전도성 잉크를 도포하고, 이를 건조하여 패턴화된 광열 변환 유연 전극층을 형성할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (b) 단계 이후, 상기 광열 변환 유연 전극층을 플라즈마 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전도성 잉크는 전도성 고분자, 탄소체 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는 물, 알코올 및 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전도성 잉크 총 중량에 대해 전도성 고분자 및 탄소체의 합이 0.1 내지 1 중

량%일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질 잉크는 다관능성 단량체, 광개시제 및 이온성 액체를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질 잉크는 다관능성 단량체 및 이온성 액체를 1 : 1 내지 10의 중량비로 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0033] 본 발명의 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 유연성과 형상 기억 특성을 갖는 에너지 저장 장치로써, 이온 전도도나 정전용량 등의 전기화학적 성능, 에너지 저장 성능 및 충방전 효율이 우수하고, 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도나 온도에 따라 형상이 변하는 유형이 달라질 수 있다. 또한 제조방법적 측면에서는 전도성 잉크를 프린팅하여 간편하게 유연 전극층을 형성함으로써 종래보다 작업성 및 경제성이 탁월히 향상된다는 장점이 있다. 이를 통해 우수한 유연성, 에너지 저장 성능 및 경제성을 갖는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터를 제조할 수 있으며, 차세대 친환경 자동차 산업, 유연 디스플레이 등의 전자기기 산업 및 소프트 로봇 등의 로봇 산업 분야에 적극적으로 활용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 실시예 1의 액정 고분자층, 광열변환 유연전극층 단독 및 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층 계면을 라만 분광분석법을 통해 분석한 라만 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에 따른 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 제조방법을 간략하게 나타낸 공정도이다.

도 3 A는 실시예 1의 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 각층에 대한 모식도이고, 도 3 B는 실시예 1의 패터닝된 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 이미지이고, 도 3 C는 실시예 1의 광열 변환 유연 전극층(PEDOT:PSS-MWNT) 표면을 FE-SEM으로 분석한 SEM 이미지이고, 도 3 D에 실시예 1의 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터 단면을 FE-SEM으로 분석한 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 1의 액정 고분자층 및 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층에 빛을 조사한 뒤의 온도변화 그래프이다.

도 5 (a)는 실시예 1에서 전해질 잉크를 광경화하기 전과 후의 FT-IR 스펙트럼이고, 도 5 (b)는 전해질 잉크를 광경화 전과 후의 샘플을 수직으로 기울였을 때의 흐름 거동을 관찰한 사진이고, 도 5 (c)는 전해질 잉크를 광경화하기 전과 후의 샘플의 굽힘반경(R) 테스트 결과 이미지이다.

도 6은 여러 개의 단위 셀(n=2, 3, 6)이 동일 평면상에 제조된 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 이미지와 주기 전압전류법(CV 곡선) 그래프이다.

도 7은 상온(a) 및 60℃(b) 온도조건 하에서 각각 스캔속도 조건을 1 mV/s, 2 mV/s 및 5 mV/s로 변화시킨 경우의 주기 전압전류법(CV 곡선) 그래프이다.

도 8 (a)는 0.69 내지 3.46  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도범위에서의 정전류 충방전 곡선(Galvanostatic charge-discharge curve)이고, 도 8 (b)는 13  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서의 10,000회 충방전 사이클에 대한 정전용량의 변화 그래프이다.

도 9는 실시예 1에 따라 제조된, 다양한 오프셋 각도에 따라 변화하는 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 기계적 변화 거동을 80℃ 온도 조건 하에서 관찰한 앞면과 측면 이미지이다.

도 10은 액정 고분자층만 있는 경우와 실시예 1에 따라 제조된, 다양한 오프셋 각도에 따라 변화하는 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 기계적 변화 거동을 30 내지 80℃ 온도 조건 하에서 관찰한 측면 이미지이다.

도 11 (a)는 실시예 1의 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터(오프셋 각도:0°)의 상온에서 80℃까지 온도 변화를 400 사이클 반복한 CV 곡선 그래프이고, 도 11 (b)는 동일 조건하에서 온도에 따라 형상 변화하는 곡률의 비( $R/R_0$ ) 변화 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나



의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

- [0036] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0037] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량 % 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.
- [0039] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0040] 본 명세서에 기재된 "포함한다"는 "구비한다", "함유한다", "가진다" 또는 "특징으로 한다" 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0041] 한편, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0042] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0043] 본 발명은 액정 고분자층; 상기 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층; 및 상기 광열 변환 유연 전극층 상의 전해질층;을 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터를 제공한다.
- [0044] 상기 액정 고분자층의 액정 고분자는 트위스트 네마틱 액정(twisted nematic LC)일 수 있고 상기 트위스트 네마틱 액정 분자들은 가늘고 긴 막대 모양을 가지며 일정한 피치(pitch)를 가지고 나선상으로 꼬여있어 도 3 A에서 보는 바와 같이, 액정 분자의 장축의 배열 방향이 연속적으로 90° 뒤틀린 구조를 가진다.
- [0045] 상기 액정 고분자는 자가조립(self-assembled)된 네마틱 액정일 수 있으며, 구체적으로 상기 액정 고분자는 반응성 액정 모노머로부터 제조될 수 있다. 여기서 상기 반응성 액정 모노머는 아크릴레이트 등과 같은 광경화성 관능기를 적어도 1개 이상 갖는 액정상 모노머를 말하며, 상기 반응성 액정 모노머를 광경화함으로써 액정 고분자층을 형성할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 상기 액정 고분자층 상에 형성될 수 있으며, 구체적으로 전도성 고분자를 포함할 수 있고, 탄소체를 더 포함할 수 있다. 상기 전도성 고분자는 폴리티오펜계, 폴리피롤계, 폴리페닐렌계, 폴리아닐렌계 및 폴리아세틸렌계 등에서 선택되는 하나 이상의 전도성 고분자일 수 있으며, 일 구체예로, 폴리티리페닐아민, 폴리아세틸렌(polyacetylene: PA), 폴리티오펜(polythiophene: PT), 폴리(3-알킬)티오펜[poly(3-alkyl)thiophene: P3AT], 폴리피롤(polypyrrole: PPY), 폴리이소시아나프탈렌(polyisothianaphthalene: PITN), 폴리에틸렌 디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDOT), 폴리파라페닐렌 비닐렌(polyparaphenylene vinylene: PPV), 폴리(2,5-디알콕시)파라페닐렌 비닐렌 [poly(2,5-dialkoxy)paraphenylene vinylene], 폴리파라페닐렌 [polyparaphenylene: PPP], 폴리파라페닐렌설파이드(polyparaphenylene sulphide: PPS), 폴리헵타디엔(polyheptadiyne: PHT), 폴리(3-헥실)테오펜[poly(3-hexyl)thiophene: P3HT], 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS) 및 폴리아닐린[polyaniline: PANI]등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 탄소체는 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene) 및 카본블랙(carbon black) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 폴리티오펜계 고분자 및 탄소나노튜브(CNT)를 포함할 수 있다. 상기 폴리티오펜계 고분자는 폴리티오펜, 폴리(3-알킬)티오펜, 폴리(3-헥실)테오펜 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게 폴리(3,4-에틸렌디



옥시티오펜)(PEDOT)일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT, Single-walled Carbon Nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled Carbon Nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled Carbon Nanotube, MWNT) 및 다발형 탄소나노튜브(Rope Carbon Nanotube) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)일 수 있다. 또한 상기 탄소나노튜브는 평균길이가 0.1 내지 20 $\mu$ m, 구체적으로 0.5 내지 10 $\mu$ m이고, 평균직경이 1 내지 50nm, 구체적으로 3 내지 30nm일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소나노튜브는 상기 폴리티오펜계 고분자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부, 구체적으로 1 내지 10 중량부, 보다 구체적으로 2 내지 7 중량부로 포함될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 광열 변환 유연 전극층은 효율적인 전압을 구동하기 위하여 패턴 마스크를 이용하여 단위 셀의 형태로 패턴화될 수 있다. 패턴의 모양은 용도 및 목적으로 하는 성능에 따라 용이하게 조절할 수 있다. 또한, 상기 광열 변환 유연 전극층은 빛에 감응하여 열로 변환할 수 있으며, 일 예로 도 4에서 보는 바와 같이, 상기 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층에 근적외선(약 700~2,500nm)을 약 20초간 조사할 경우 짧은 시간에 120℃ 이상의 온도까지 상승할 수 있다. 이러한 광열 변환 효과는 조사하는 광의 종류 및 시간에 따라 용이하게 조절할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 액정 고분자층과 광열 변환 유연 전극층은  $\pi$  전자 상호작용( $\pi$ - $\pi$  stacking interaction)에 의해 결합된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 광열 변환 유연 전극층의 전도성 고분자에 대한 라만 스펙트럼에서 상기 액정 고분자층과 결합 전과 후의 피크변화를 관찰할 수 있는데, 예를 들어 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 티오펜 고리의  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  대칭 신축 진동에 해당하는 1435  $cm^{-1}$  피크가 액정 고분자층 상에 형성된 후에는 1427  $cm^{-1}$ 로 변화(적색편이)하여 벤조이드가 풍부한 구조에서 퀴노이드가 풍부한 구조로 변환되었음을 알 수 있으며 이를 통해 상기 액정 고분자층과 광열 변환 유연 전극층 사이의  $\pi$  전자 상호작용의 존재를 알 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 광열 변환 유연 전극층을 포함하기 때문에 광열 변환 효과를 나타낼 수 있고, 도 9 및 10에서 보는 바와 같이, 상기 액정 고분자층과 광열 변환 유연 전극층의 열기계적 반응의 차이로 인하여, 팽창/수축 발생하여 상기 슈퍼 커패시터의 일 면으로 치우치며 형상이 변형될 수 있다. 상기 슈퍼 커패시터의 형상 변화는 온도에 따라 그 정도가 조절될 수 있다.

[0052] 또한, 상기 광열 변환 유연 전극층의 일축과 액정 고분자층의 액정 간의 오프셋 각도에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 형상기억 플렉시블 슈퍼 커패시터 형상의 변형 유형이 달라질 수 있다. 구체적으로 액정 고분자층은 액정(네마틱 액정의 장축)의 방향과 수평이라면 수축하고, 수직이라면 팽창하는 열기계적 반응을 나타내는 점을 바탕으로, 도 9 및 10에서 보는 바와 같이, 상기 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상기억 플렉시블 슈퍼 커패시터의 주축(세로 방향의 축) 사이의 오프셋 각도를 변화시킴으로써, 상기 형상기억 플렉시블 슈퍼 커패시터 형상의 변형 유형을 다르게 조절할 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질층은 이온성 액체가 담지된 겔 고분자 전해질일 수 있다. 구체적으로 상기 이온성 액체는 암모늄, 이미다졸륨, 옥사졸륨, 피페리디늄, 피라지늄, 피라졸륨, 피리다지늄, 피리디늄, 피리미디늄, 피롤리디늄, 피롤리늄(pyrrolinium), 씨리아졸륨, 트리아졸륨 및 구아니디늄 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온; 및 할로젠, 설페이트, 설포네이트, 아마이드, 이미드, 보레이트, 포스페이트, 안티모네이트, 데카네이트 및 코발트테트라-카보닐 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온;의 조합일 수 있다.

[0054] 보다 구체적으로 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움:비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드([EMIM][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메탄술포네이트)([bmim][Tf<sub>2</sub>N]), 고분자 IL 폴리(1-비닐-3-메틸이미다졸리움 비스(트리-플루오로메탄술포네이트))(폴리[ViEtIm][Tf<sub>2</sub>N]), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트([BMIM][PF<sub>6</sub>]) 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 n-옥틸술포네이트([EMIM][OctOSO<sub>3</sub>]) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움:비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드([EMIM][TFSI])일 수 있다.

[0055] 또한, 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 네트워크를 포함할 수 있다. 상기 가교 고분자 네트워크는 관능기가 3개 이상인 다관능성 단량체가 가교되어 형성된 것일 수 있으며, 상기 관능기는 이중결합(=ene, -C=C), 히드

록시(-OH), 티올(-SH), 카복실(-COOH), 이소시아네이트(-NCO), 글리시딜, 아민(-NH<sub>2</sub>), 알콕시(-OR<sub>x</sub>) 및 실릴(-SiR<sub>x</sub>) 등에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0056] 구체적으로 상기 다관능성 단량체는 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토아세테이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토아세테이트), 디펜타에리트리톨 헥사키스(3-머캅토프로피오네이트) 및 트리스[2-(3-머캅토프로피오닐옥시에틸)이소시아누레이트] 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다. 바람직하게는 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMPTMP) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)를 사용하여 티올-엔 반응을 수행함으로써 가교 고분자 네트워크를 형성할 수 있다. 또한, 제조된 겔 고분자 전해질의 겔 함량이 95% 이상, 총게는 99% 이상일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 상기 전해질층 상에 보호층을 더 포함할 수 있다. 상기 보호층은 절연소재라면 크게 제한없이 사용할 수 있으며, 일예로 PI, PET, PEN, PC, FR-4, PDMS, Epoxy, Polyester, 실리콘, 유리, 세라믹, 석영 또는 패릴린(Parylene)을 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 두께는 1 내지 500 $\mu$ m, 총게는 10 내지 100 $\mu$ m일 수 있지만, 적용하고자 하는 용도나 구현하고자 하는 성능에 따라 용이하게 조절될 수 있다. 구체적으로 액정 고분자층의 두께는 0.1 내지 300 $\mu$ m, 총게는 1 내지 200 $\mu$ m이고, 상기 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층의 두께는 0.01 내지 100 $\mu$ m, 총게는 0.1 내지 10 $\mu$ m이고, 상기 광열 변환 유연 전극층 상의 전해질층의 두께는 1 내지 300 $\mu$ m, 총게는 1 내지 200 $\mu$ m이고, 상기 전해질층 상에 보호층의 두께는 0.01 내지 100 $\mu$ m, 총게는 0.1 내지 10 $\mu$ m일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0059] 또한, 상기 액정 고분자층 및 광열 변환 유연 전극층의 두께비는 1 내지 100 : 1, 구체적으로 5 내지 50 : 1일 수 있고, 상기 전해질층 및 광열 변환 유연 전극층의 두께비는 1 내지 100 : 1, 구체적으로 5 내지 50 : 1일 수 있으며, 상기 액정 고분자층 및 전해질층의 두께비는 0.1 내지 10 : 1, 구체적으로 0.5 내지 5 : 1일 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 넓은 온도범위에서 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 수 있으며, 일예로, 1 mV/s의 스캔속도 조건에서 면적 정전용량이 0.3 mF/cm<sup>2</sup> 이상일 수 있다. 또한, 상기 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터는 탁월한 충방전 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 도 8 (b)에서 보는 바와 같이, 전류밀도 13  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>에서 충방전을 10,000 사이클 이후에도 90%, 총게는 95% 이상의 충방전 효율을 나타낼 수 있고, 또한, 도 11에서 보는 바와 같이, 온도 및 기계적 변화를 400 사이클 이상 수행하여도 전기화학적 성능이 안정적으로 유지된다는 장점이 있다.

[0061] 본 발명은 (a) 기판 상에 액정 고분자층을 형성하는 단계; (b) 상기 액정 고분자층 상에 전도성 잉크를 도포 및 건조하여 광열 변환 유연 전극층을 형성하는 단계; (c) 상기 광열 변환 유연 전극층 상에 전해질 잉크를 도포 및 경화하여 전해질층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 전해질층 상에 보호층을 형성하는 단계;를 포함하는 형상변형 플렉시블 슈퍼 커패시터의 제조방법을 제공할 수 있으며, 이에 대한 간략한 공정을 도 2에 도시하였다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (a) 단계에서 액정 고분자층은 기판 상에 상술한 반응성 액정 모노머, 카이랄 도펀트 및 광개시제를 포함하는 액정 고분자 조성물을 광경화하여 형성할 수 있으며, 통상적으로 사용하거나 공지된 방법이라면 크게 제한되지 않고 사용할 수 있다. 상기 카이랄 도펀트 및 광개시제는 통상적으로 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있다. 또한, 상기 기판은 액정 고분자층이 형성될 수 있는 소재라면 크게 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 비제한적으로 유리 등의 무기 기판을 사용할 수 있다.

[0063] 상기 광개시제의 비제한적인 예로는 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시페닐)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(피플로닐)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(3',4'-디메톡시페닐)-6-트리아진, 3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오} 프로판산 등의 트리아진 화합물; 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 등의 비이미다졸 화합물; 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐 (2-히드록시)프로필 케톤, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-몰폴리노-1-프로판-1-온(Irgacure-907), 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온 등의 아세토페논계 화합물(Irgacure-369); Ciba Geigy 사의 Irgacure OXE 01, Irgacure OXE 02와 같은 0-아실옥심계 화합물, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 2,4-디에틸 티옥산톤, 2-클로로 티옥산톤, 이소프로필 티옥산

톤, 디이소프로필 티옥산톤 등의 티옥산톤계 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일) 프로필 포스핀 옥사이드 등의 포스핀 옥사이드계 화합물; 3,3'-카르보닐비닐-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-벤조일-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-벤조일-7-메톡시-쿠마린, 10,10'-카르보닐비스[1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H,11HCl]-벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온 등의 쿠마린계 화합물 등을 들 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0064] 이어서 상기 액정 고분자층 상에 광열 변환 유연 전극층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다. 구체적으로 전도성 고분자, 탄소체 및 용매를 포함하는 전도성 잉크를 상기 액정 고분자 층에 도포한 뒤에 30 내지 80℃, 총계는 40 내지 70℃의 온도에서 1 시간 이상, 총계는 5시간 이상 건조하여 광열 변환 유연 전극층을 형성할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는 물, 알코올 및 극성 비양성자성 용매를 포함할 수 있고, 상기 알코올은 C<sub>1-10</sub>의 알코올, 구체적으로 에탄올, 이소프로판올(IPA) 및 부탄올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상기 극성 비양성자성 용매는 다이옥산, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 디메틸 설펡사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF) 및 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 물은 상기 알코올 100 중량부에 대하여 1 내지 50, 구체적으로 5 내지 30 중량부로 포함될 수 있고, 상기 극성 비양성자성 용매는 상기 알코올 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20, 구체적으로 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하는 전도성 잉크의 경우, 전도성 고분자 및 탄소체에 대하여 보다 향상된 분산성을 나타낼 수 있다. 상기 전도성 고분자, 탄소체의 구체적인 화합물의 예시는 상술한 바와 동일하므로 생략한다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전도성 잉크 총 중량에 대해 전도성 고분자 및 탄소체의 합이 0.001 내지 10 중량%, 구체적으로 0.01 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 0.1 내지 1 중량%일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (b) 단계는 상기 액정 고분자층 상에 패턴 마스크를 이용하여 전도성 잉크를 도포하고, 이를 건조하여 패턴화된 광열 변환 유연 전극층을 형성할 수 있다. 상기 패턴 마스크는 제조하고자 하는 목적 및 구현하고자 하는 성능에 따라 다양하게 사용할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 (b) 단계에서 상기 도포는 전도성 잉크를 프린팅하는 것일 수 있고, 바람직하게 스프레이 프린팅하는 것일 수 있다. 스프레이 프린팅을 이용할 경우 종래의 제조방법보다 간단하게 도포할 수 있고 값비싼 장비를 이용하지 않아도 된다는 점에서 효율적인 작업성 및 경제성을 모두 향상시킬 수 있다. 예를 들어 상기 스프레이 프린팅은 상업용 에어 브러시를 사용하여 1 내지 30 psi의 압력 조건하에서 브러시 노즐과 기판 사이의 거리가 약 5 내지 25 cm 떨어진 상태에서 도포하는 것일 수 있지만, 스프레이 프린팅의 통상적이고 공지된 방법이라면 크게 제한없이 이용할 수 있다.

[0069] 또한, 상기 전도성 잉크의 점도는 스프레이 프린팅에 적합한 점도를 가질 수 있으며, 구체적으로 1 내지 200 cPs, 보다 구체적으로 5 내지 100 cPs일 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (b) 단계 이후, 상기 광열 변환 유연 전극층을 플라즈마 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0071] 다음으로 상기 광열 변환 유연 전극층 상에 전해질층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다. 상기 전해질층은 다관능성 단량체, 광개시제 및 이온성 액체를 포함하는 전해질 잉크를 도포하고 이를 광경화하여 형성할 수 있다. 구체적으로 상기 전해질 잉크의 다관능성 단량체가 광경화됨으로써 가교 고분자 네트워크를 형성하고, 이에 따라 이온성 액체가 담지된 겔 고분자 전해질층을 형성할 수 있다. 상기 다관능성 단량체, 광개시제 및 이온성 액체에 대한 구체적인 화합물의 예시는 상술한 바와 동일하므로 생략한다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질 잉크는 다관능성 단량체 및 이온성 액체를 1 : 1 내지 20의 중량비, 구체적으로 1 : 1 내지 10의 중량비, 보다 구체적으로 1 : 3 내지 6의 중량비로 포함할 수 있다.

[0073] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명의 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] [제조예 1] 전도성 잉크의 제조

[0075] 전도성 고분자인 PEDOT:PSS 용액 (1wt%, PH1000, Clevios), MWNT(평균길이:1.5μm, 평균직경:9.5nm, NANOCYL, Belgium), 이소프로판올(IPA), 증류수 및 디메틸설펡사이드(DMSO)를 23.32 : 0.01 : 67.90 : 7.08 : 1.69의 중

량비로 포함하는 조성물을 1시간 동안 초음파 처리하고 12시간 동안 교반하여 PEDOT:PSS- MWNT의 전도성 잉크를 제조하였다.

[0076] [제조예 2] 전해질 잉크의 제조

[0077] 이온성 액체인 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드([EMIM][TFSI])과 다관능성 단량체 조성물을 8:2의 중량비로 포함하는 전해질 잉크를 제조하였다. 여기서 상기 다관능성 단량체 조성물은 트리메틸올프로판 트리스(3-머캅토프로피오네이트)(TMPTMP) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)를 1:2 몰비로 포함하고, 광개시제인 2,2-디메톡시-2-페닐아세토폰(DMPA)을 상기 다관능성 단량체 조성물 전체 중량에 대하여 1중량%로 포함한다. 마찬가지로 상기 조성물을 1시간 동안 초음파 처리하고 1시간 동안 교반하여 전해질(QSSE, quasi-solid-state electrolyte) 잉크를 제조하였다.

[0078] [실시예 1] 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 제조

[0079] 반응성 액정 모노머인 1,4-bis-[4-(3-acryloyloxypropyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene (RM257, Synthron-Chemicals), 광개시제(Irgacure 369, Shinyoung Rad. Chem. ltd), 및 카이랄 도펀트(R811, Merck)를 98.9:1:0.1의 중량비로 투입한 혼합물을 90℃로 가열한 뒤에 다양한 오프셋 각도(0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°)로 정렬된 층과 유리 기판 사이의 셀(갭 두께 20μm)에 주입하였다.(도 2 참고) 이어서 상기 유리 기판을 75℃의 핫플레이트에 올려놓고 UV(LED UV 램프 365 nm, 피크 강도:5 mW cm<sup>-2</sup>)를 20분간 조사하여 광중합함으로써 액정 고분자층(LCN)을 형성하였다.

[0080] 이어서 실리콘 마스크를 이용하여 상기 가열된(75℃) 액정 고분자층 상에 제조예 1의 전도성 잉크를 스프레이 프린팅하고 60℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시켜 광열 변환 유연 전극층을 형성해주었다. 이때 상기 스프레이 프린팅은 에어 브러시(LWA 266, Mr. Hobby)를 이용하였으며, 분무 조건은 압력 15psi, 노즐과 기판 사이의 거리 10cm를 유지한 상태에서 수행되었다. 도 1에 액정 고분자층, 광열변환 유연전극층 단독 및 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층 표면에 대하여 라만분광분석법(alpha300R, WITec, 532nm)을 통해 분석한 라만 스펙트럼(500 to 2000 cm<sup>-1</sup>)을 도시하였다. 이어서, 50 sccm의 air flow 및 50 W 조건의 RF power(COVANCE, FEMTO SCIENCE)를 이용하여 상기 건조된 광열 변환 유연 전극층을 산소 플라즈마 처리하였다.

[0081] 다음으로, 상기 플라즈마 처리된 광열 변환 유연 전극층 상에 제조예 2의 전해질 잉크를 프린팅하였으며, 상기 프린팅은 다기능 인쇄 시스템을 기반으로 하는 컴퓨터 보조 디스펜서 인쇄 프로세스(Enjet Inc.)를 사용하였다. 이어서 프린팅된 전해질 잉크를 경화하기 위해 UV(365 nm, 피크 강도:450 mW cm<sup>-2</sup>, Lichtzen)를 1분간 조사하여 전해질층을 형성하였다. 마지막으로 상기 전해질층 상에 1μm의 파릴렌-C(NRPC-500, 누리테크)를 증착하여 표면은 밀봉함으로써, 최종적으로 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0082] 상기 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 제조방법을 간략하게 도 2에 도시하였으며, 도 3 A에 제조된 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 각층에 대한 모식도를, 도 3 B에 제조한 패턴화된 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 이미지를, 도 3 C에 광열 변환 유연 전극층(PEDOT:PSS-MWNT) 표면의 SEM(S-4800, Hitachi) 이미지를, 도 3 D에 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 단면에 대한 SEM 이미지를 도시하였다.

[0083] 도 4는 실시예 1의 제조과정에서 제조된 액정 고분자층(LCN)과 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층에 각각 NIR(IR lamp with 250 W power (BR125, Philips))을 20초동안 조사하고 온도변화를 관찰(LWIR 카메라(E 60, FLIR 시스템))한 그래프이다. 도 4에서 보는 바와 같이, 액정 고분자층만 있는 경우에는 빛을 조사하여도 온도에 대해 큰 변화가 없는 반면, 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층의 경우에는 120℃까지 온도가 상승하였으며, 이를 통해 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층은 빛에 감응하여 열이 발생하는 특성이 있음을 확인하였다.

[0084] 도 5에는 프린팅된 전해질 잉크를 경화하기 전과 후의 변화를 나타냈다. 구체적으로 도 5 (a)의 경화 전과 후의 FT-IR 스펙트럼(Alpha Platinum ATR, Bruker)에서 -SH(2575 cm<sup>-1</sup>) 및 아크릴기 유래 C=C(1610-1625 cm<sup>-1</sup>) 관능기가 반응하여 피크가 사라짐으로써 경화가 완료됨을 확인하였고, 도 5 (b)에서 보는 바와 같이 경화 뒤에 전해질 잉크가 더 이상 유체 거동을 하지 않음을 확인하였다. 또한, 도 5 (c)에서 UTM(DA-01, Petrol LAB)을 이용하여 경화 후 다양한 굽힘반경 (5, 3, 2mm) 및 2mm의 굽힘반경을 10000회 반복한 이후에도 기계적 손상이 없음을 확인하였다. 나아가, 상기 실시예 1의 액정 고분자층 상의 광열 변환 유연 전극층에 대하여 추가적인 이온전도도 측정 실험(AC impedance with a perturbation of 10 mV)을 진행한 결과, 실온( $\sigma = 2.56$  mS/cm) 및 고온인



120℃ ( $\sigma = 5.6 \text{ mS/cm}$ )에서 모두 안정적인 이온전도도( $\sigma$ )를 가짐으로써 우수한 내열성을 나타내었다.

[0085] 또한, 에너지 저장 장치인 커패시터에 있어서 보다 체계적인 가동을 위해 상기 실시예 1의 제조방법에 따라 다양한 단위 셀을 갖는 슈퍼 커패시터를 제조하여 도 6에 도시하였다. 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법을 이용하여 슈퍼 커패시터를 제조할 경우, 단위 셀 간의 전해질 이온 접촉을 효과적으로 방지하고 넓은 범위의 작동 전압에 대하여 안정적인 성능을 발휘하는 반면, 다관능성 단량체를 제외하고 제조된 전해질 잉크를 전해질층으로 포함하는 경우(control) 다른 단위 셀로 전해질 층이 범람하여 정상적으로 작동할 수 없음을 확인하였다.

[0086] 또한, 상기 슈퍼 커패시터의 전기화학적 성능을 측정하였다. (potentiostat, galvanostat; VMP-300, Bio-Logic) 도 7에 상온(a) 및 60℃(b) 온도조건 하에서 각각 스캔속도 조건을 1 mV/s, 2 mV/s 및 5 mV/s로 변화시킨 경우의 주기 전압곡선(CV 곡선)을 도시하였으며, 구체적으로 1 mV/s의 스캔속도에서 면적 정전용량(capacitance)은 0.42 mF/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. 또한, 도 8 (a)에 0.69 내지 3.46  $\mu\text{A/cm}^2$ 의 전류 밀도범위에서의 정전류 충방전 곡선(Galvanostatic charge-discharge curve)을 도시하였고, 도 8 (b)에 13  $\mu\text{A/cm}^2$ 의 전류 밀도에서의 10,000회 충방전 사이클에 대한 정전용량의 변화 그래프를 도시하였다. 도 7 및 8을 통해, 본 발명의 일 실시예에 따른 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 경우, 넓은 온도 및 전류 밀도 범위에서 우수한 전기화학적 성능, 에너지 저장 성능 및 충방전 효율을 안정적으로 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0088] [평가예]

[0089] 80℃ 온도 조건 하에서 상기 실시예 1에서 제조된, 다양한 오프셋 각도(0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°)를 갖는 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 기계적 변화 거동을 앞면과 측면에서 관찰하여 도 9에 도시하였다. 도 9를 통해 액정 고분자층의 액정(네마틱 액정의 장축)과 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 주축 사이의 오프셋 각도에 따라 변형되는 형상의 유형이 달라진다는 것을 확인하였다. 나아가 30 내지 80℃ 온도 조건 하에서, 액정 고분자층만 있는 경우와 실시예 1에서 제조된, 다양한 오프셋 각도(0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°)를 갖는 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터의 기계적 변화 거동을 측면에서 관찰하여 도 10에 도시하였다. 이를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터는 온도에 따라 형상 변화를 나타내며, 마찬가지로 오프셋 각도에 따라 그 형상 변화의 유형이 달라짐을 확인하였다. 이때, 샘플을 비대류 오븐(SH-VDO-08NG, SH Scientific)에서 온도를 상승시킨 후 5분이 경과된 뒤에 이미지를 촬영하였다.

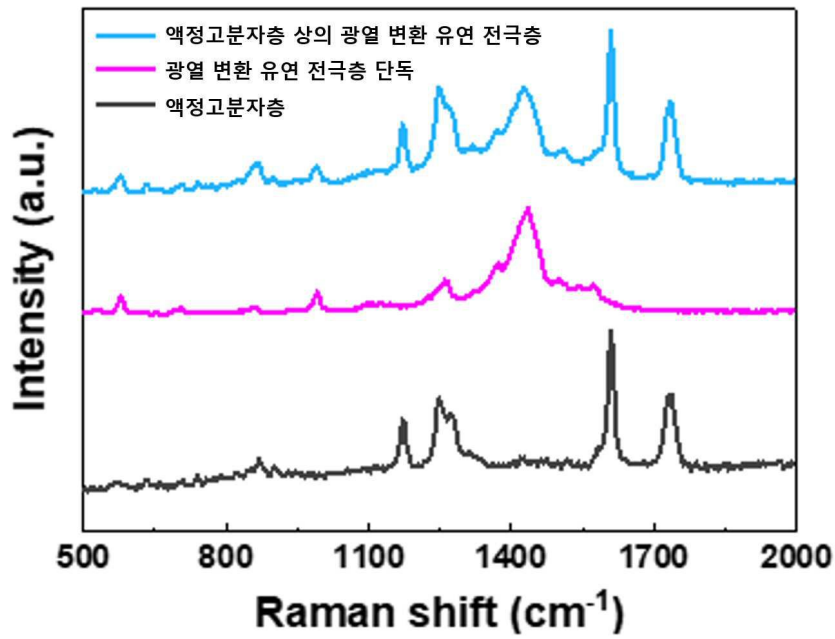
[0090] 또한, 상기 실시예 1의 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터(오프셋 각도:0°)를 상온에서 80℃까지 온도 변화를 400회 반복한 뒤의 CV 곡선을 도 11 (a), 온도에 따라 형상 변화하는 곡률의 비( $R/R_0$ )에 대한 변화 그래프를 도 11 (b)에 도시하였다. (여기서  $R_0$ 은 상온에서의 슈퍼 커패시터의 굽힘반경이고,  $R$ 은 80℃에서의 슈퍼 커패시터의 굽힘반경이다.) 도 11에서 보는 바와 같이, 수백 번의 온도 변화 및 기계적 변형에도 불구하고 본 발명의 일 실시예에 따른 형상변형 플렉서블 슈퍼 커패시터는 우수한 전기화학적 성능과 일정한 형상 변형 정도, 즉 형상 변형 성능을 효과적으로 유지할 수 있음을 확인하였다.

[0091] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

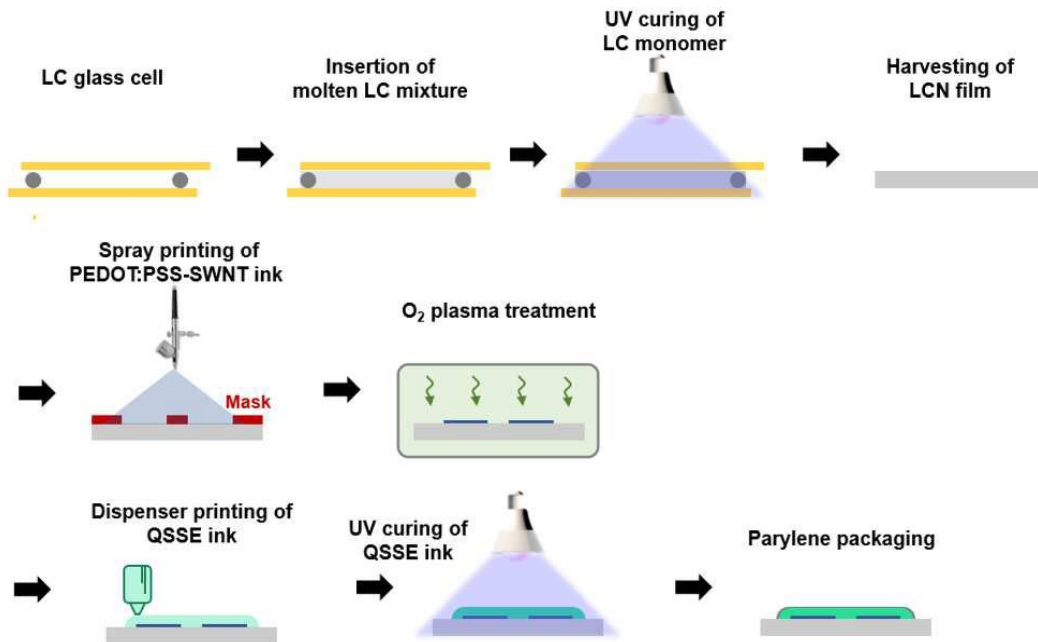
[0092] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

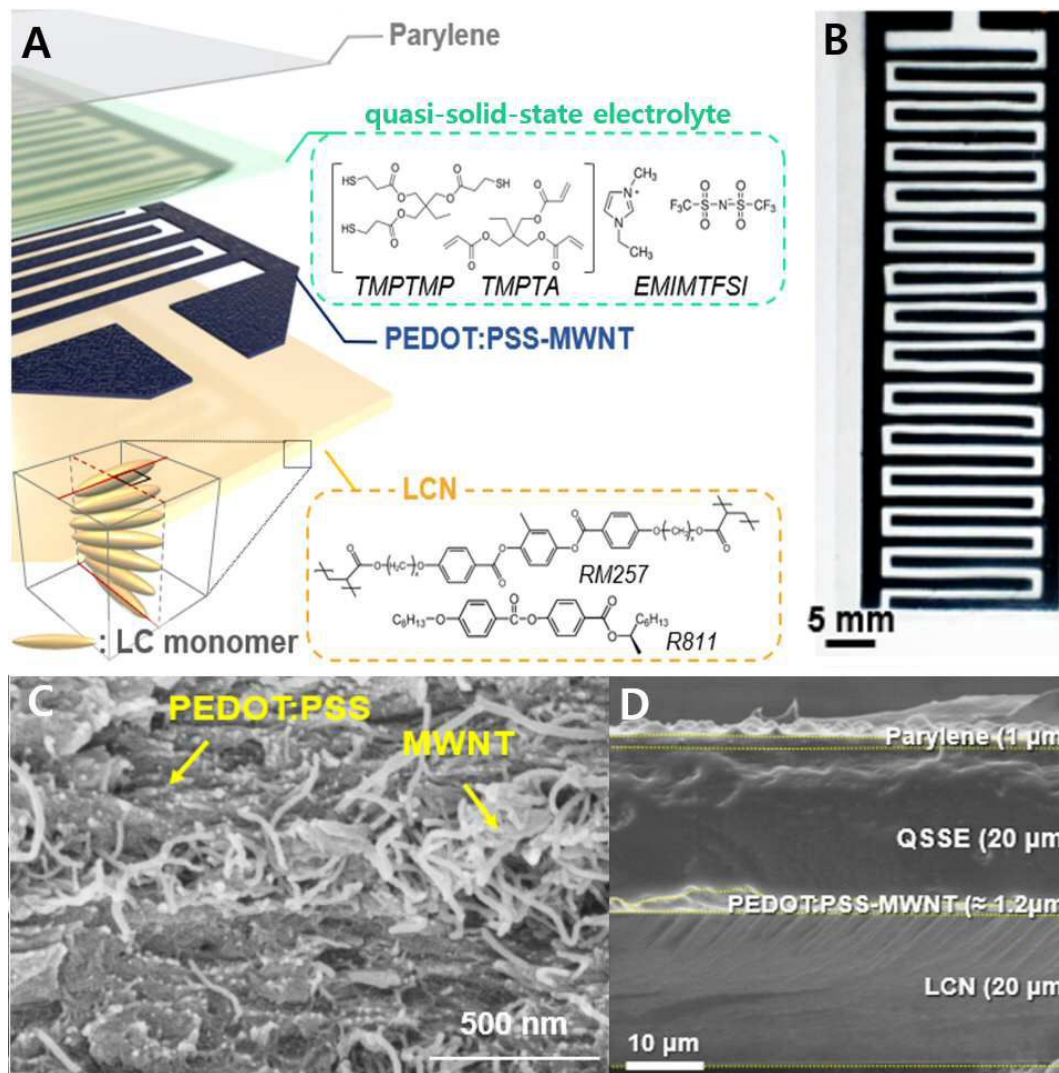
도면1



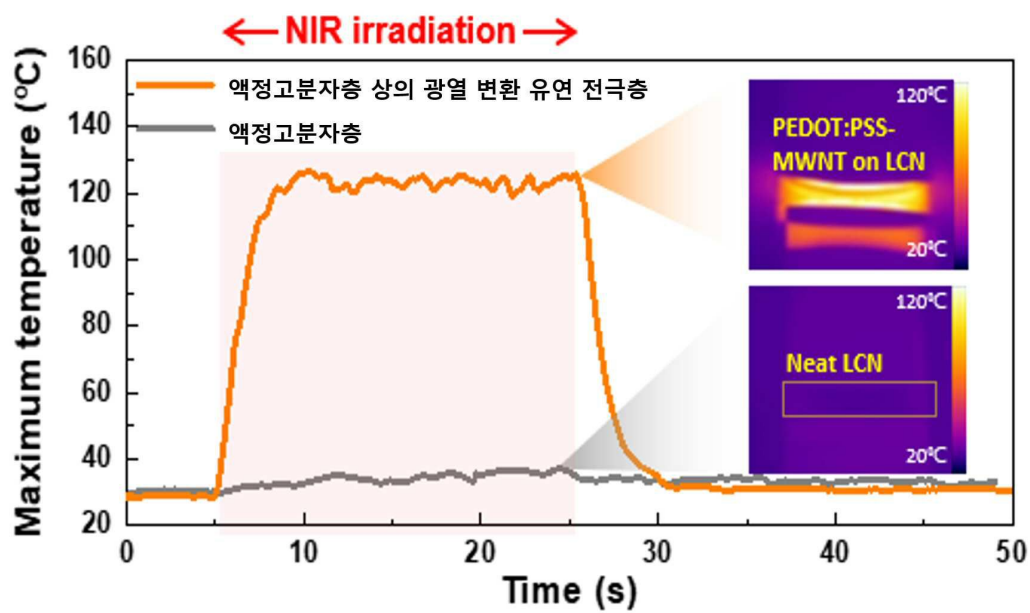
도면2



도면3

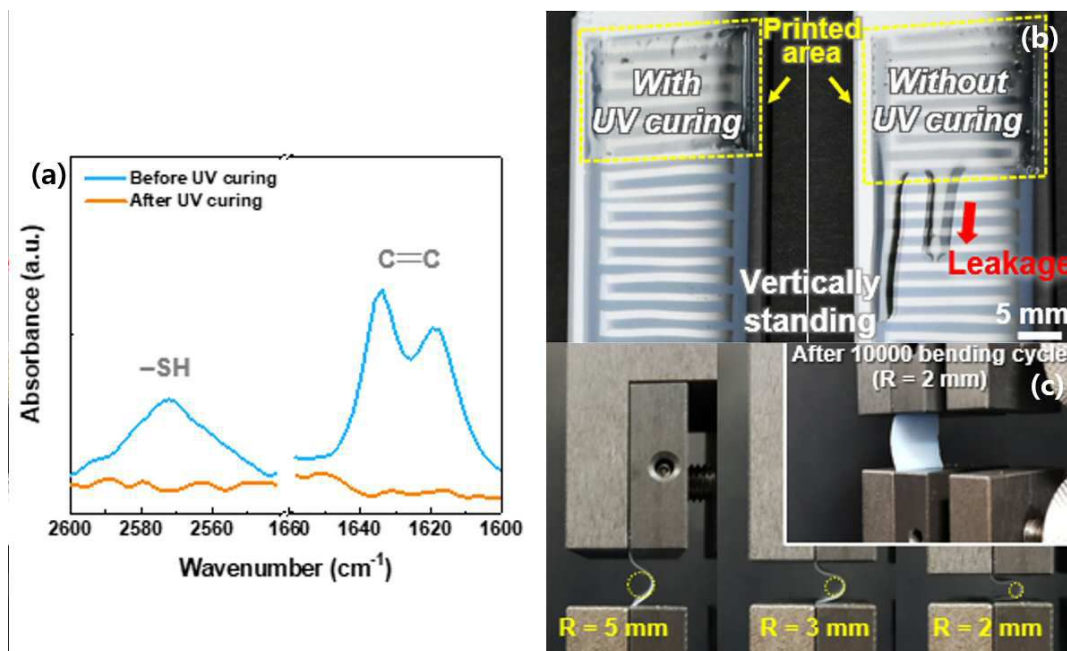


도면4

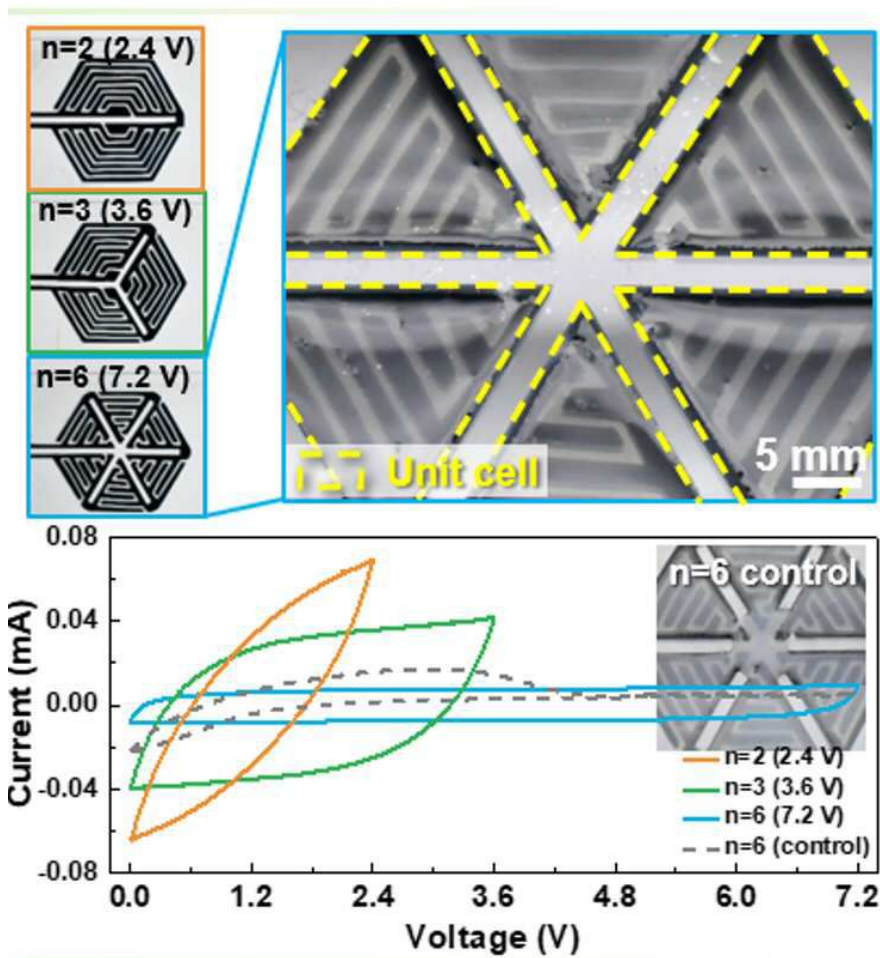




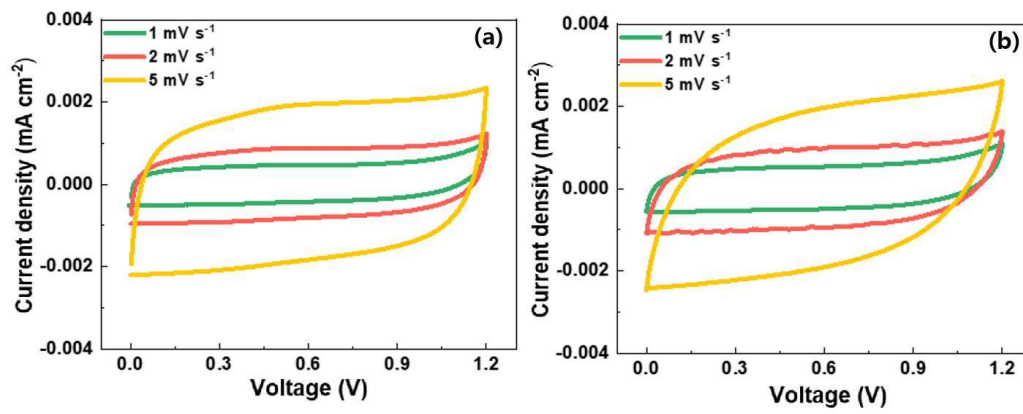
도면5



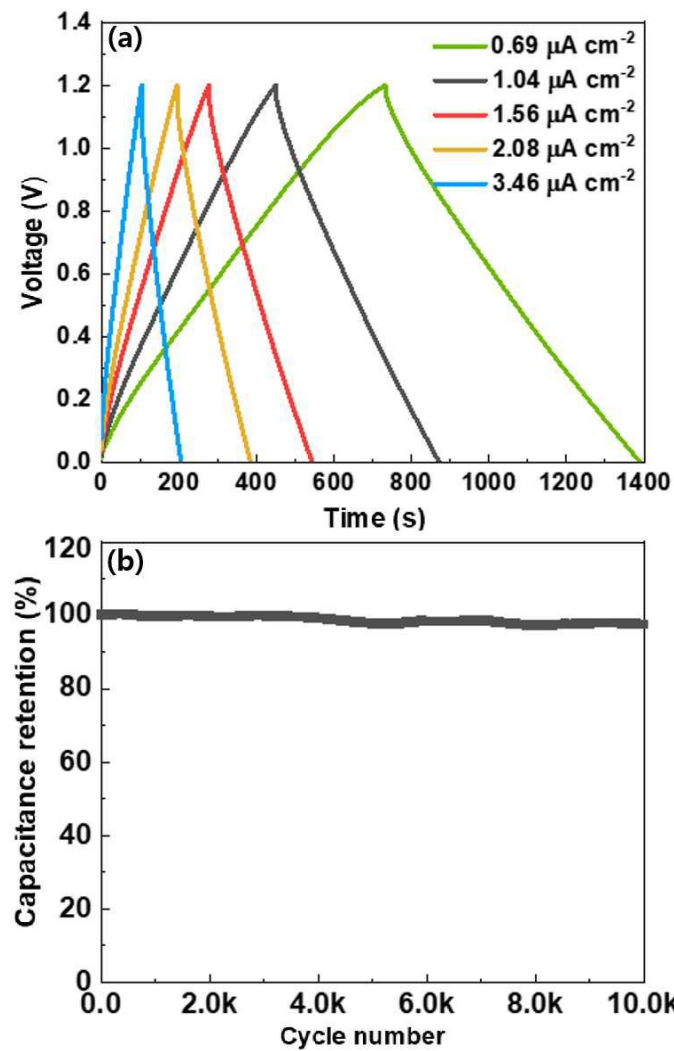
도면6



도면7



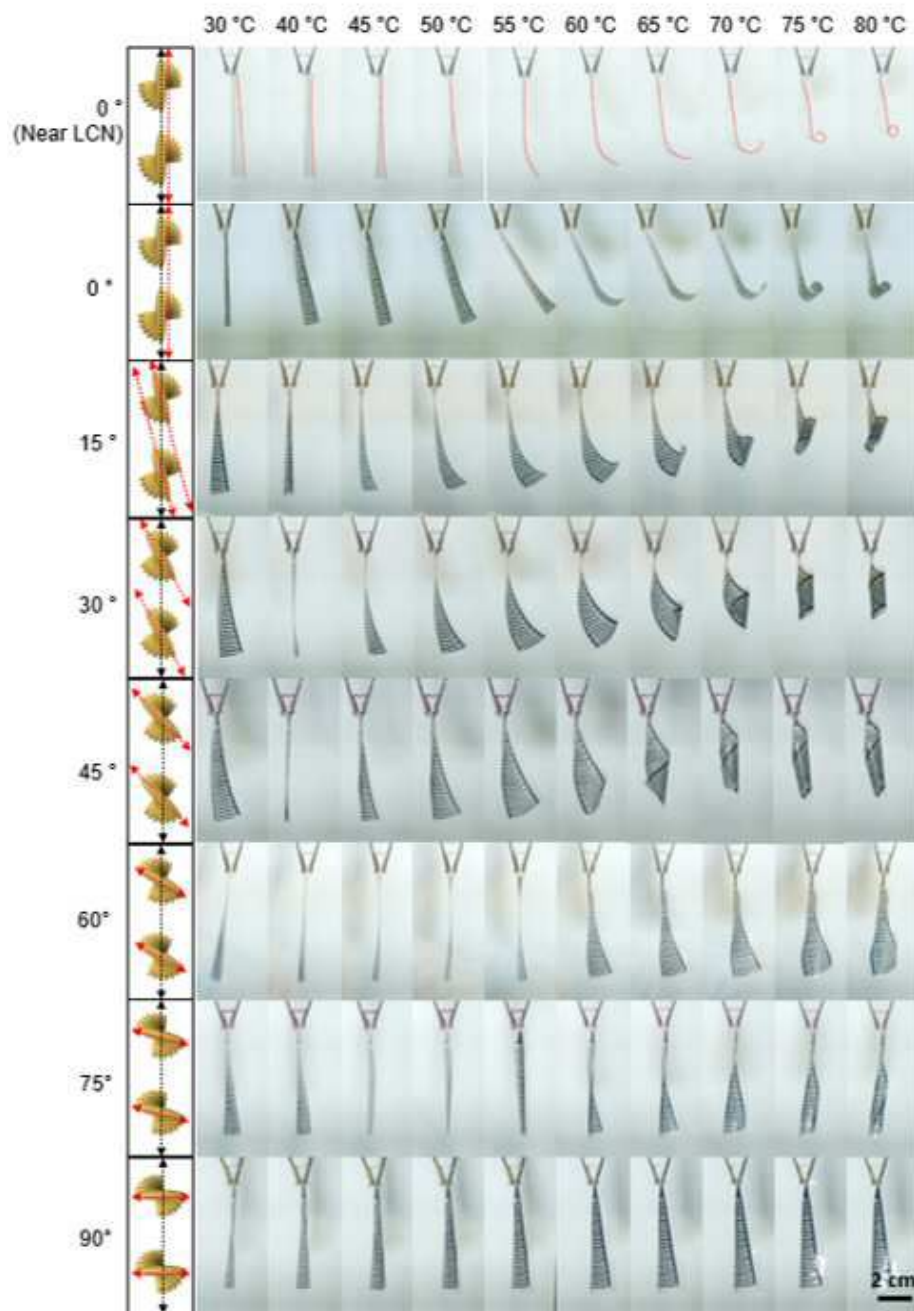
도면8



도면9



도면10



도면11

