

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0101811 (43) 공개일자 2016년08월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/583 (2010.01) C01B 31/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) H01G 11/36 (2013.01) H01M 4/133 (2010.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(52) CPC특허분류 H01M 4/583 (2013.01) C01B 31/00 (2013.01)		(72) 발명자 진형준 서울특별시 양천구 목동동로 100 신시가지13단지 아파트 1305동 206호
(21) 출원번호	10-2015-0024424	윤영수
(22) 출원일자	2015년02월17일	인천광역시 중구 참외전로244번길 1-1 4층 (도원동,도원빌딩)
심사청구일자	2015년02월17일	(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 12 항

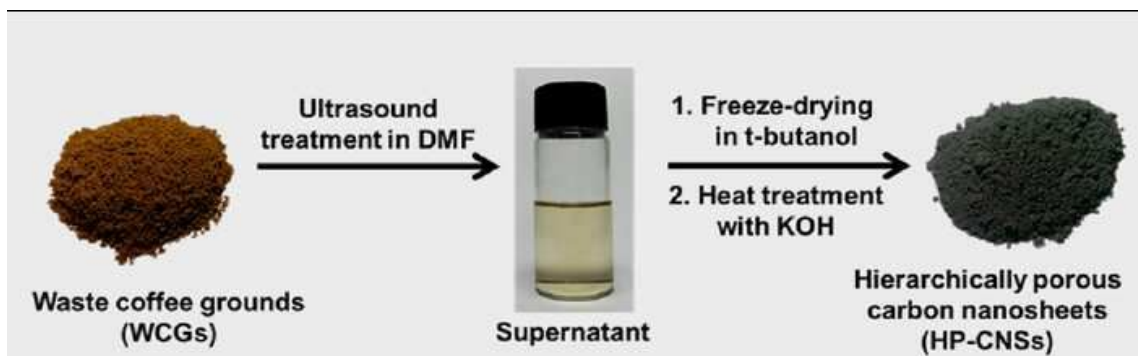
(54) 발명의 명칭 **커피찌꺼기로부터 얻어진 에너지저장소재용 다공성 탄소나노시트**

(57) 요약

본 발명은 에너지를 저장하는 소재가 될 수 있는 다공성 탄소나노시트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 커피산업에서 대량으로 남게 되는 커피찌꺼기를 박리하고 동결건조한 후 알칼리계 활성화제와 혼합하여 열처리를 하여 제조한 전기화학적 성능이 뛰어난 다공성 탄소나노시트와 그 제조방법에 관한 에너지를 저장하는 소재가 될 수 있다

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 다공성 탄소 나노쉬트에 관한 것이다.

본 발명에 따른 커피찌꺼기로부터 만들어진 나노구조화된 탄소 소재는, 3차원적으로 stacking이 거의 이루어지지 않은 작은 탄소 결정들로 구성된 비정질 탄소 구조로, 비정형적인 판상구조를 가지며 두께가 약 9 nm로 매우 얇고 측면 크기는 수 μm 에 해당되는 매우 큰 aspect ratio를 가지고 있으며, 전기전도도가 120 S cm^{-1} 에 해당되는 우수한 전기적 특성을 보이고, 매우 큰 용량과 우수한 rate capability를 동시에 보유하여, 구체적으로는 3초 만에 충방전 될 수 있는 빠른 출력에서도 100 Wh/kg 이상의 매우 높은 에너지 밀도를 갖는 효과를 보였고, 1200℃ KOH 0.5배로 제작한 FP-CNS-1200의 경우 이를 전극물질로 제조한 슈퍼커패시터가 5000 사이클 후에도 90.5%의 우수한 수명특성을 보였다.

또한 커피산업에서 다량 폐기물로 생성되어 쉽게 경제적으로 얻을 수 있는 커피찌꺼기를 재활용하는 방법이므로 친환경적인 효과를 갖는다. 이렇게 제조된 다공성 탄소나노쉬트는 에너지 저장용도로 쓰일 수 있을 뿐 아니라 전극 등의 소재로 활용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C01B 31/0206 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M1A2A2671806

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용

기 여 율 1/3

주관기관 인하대학교

연구기간 2014.09.30 ~ 2016.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050858

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 핵심소재원천기술개발사업(2단계)

연구과제명 전압 2.4V 및 에너지 밀도 35WH/L 레독스플로우전지용 이온성 액체 전해질 및 요소 기술개

발

기 여 율 1/3

주관기관 (주)씨트리

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050477

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 Na-ion 전지용 200℃에서 열수축률이 5% 이하의 고내열성 분리막과 이온전도도 9mS/cm 이상의 고성능 및 고안전성 전해액 기술 개발

기 여 율 1/3

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2014.10.01 ~ 2021.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

에너지 저장소재 용도의 활물질로 사용되는 나노구조화 된 탄소 소재에 있어서,

- (1) 커피찌꺼기(coffee grounds)를 박리하는 단계;
- (2) 상기 박리한 커피찌꺼기를 동결건조하는 단계; 및
- (3) 상기 동결건조한 커피찌꺼기를 알칼리계 활성화제와 혼합하고 열처리하는 단계;를 거쳐 제조되는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계의 박리는,

디메틸포름아미드(dimethyl-formamide) 용액에 커피찌꺼기를 넣고 초음파처리를 하여 박리하는 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계의 동결건조는,

상기 박리된 커피찌꺼기 용액을 진공여과 후, 용매를 극성용매로 치환한 후, 동결건조하는 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 극성용매는,

이소프로필 알콜, 부탄올, 물 및 이들의 혼합용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용매인 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계의 알칼리계 활성화제는,

KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계의 열처리는,

비활성 기체 하에서 동결건조한 커피찌꺼기와 알칼리계 활성화제의 혼합물을 5 내지 15℃/분(min) 속도로 승온시켜 800 내지 1,200℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 비활성 기체는,

질소 또는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논, 라돈 및 이들의 혼합기체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비활성 기체인 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노쉬트는, 비정형적인 판상구조를 가지며 판상구조의 두께가 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노쉬트는, 전기전도도가 70 내지 120 S/cm인 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노쉬트는, 100 내지 1000 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소나노쉬트는, 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 중에서 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트.

청구항 12

제 1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트를 전극활성물질로 포함하는 전극.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 에너지를 저장하는 소재가 될 수 있는 다공성 탄소나노쉬트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 커피산업에서 대량으로 남게 되는 커피찌꺼기를 박리하고 동결건조한 후 알칼리계 활성화제와 혼합하여 열처리를 하여

[0001]

제조한 전기화학적 성능이 뛰어난 다공성 탄소나노시트와 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 나노구조화 된 탄소 소재는 나노미터 크기에서 기인하는 빠른 이온 및 전자 전달과 그 물리적 특성들로 인해 에너지 저장소재 용도의 활물질로서 매우 높은 가능성이 있다. 특히 부피 대비 표면적이 매우 넓으므로 표면에서의 에너지 저장 특성이 극대화 되며, 이는 높은 출력과 수명 특성으로 연결된다. 또한 의사커패시터 거동으로부터 높은 출력특성과 함께 저장되는 에너지의 양 또한 극대화 될 수 있다. 따라서 보다 향상된 기능성을 갖춘 나노구조화 된 탄소소재를 제조하는 일은 매우 중요하게 다루어지고 있으며 많은 연구자들에 의해 진보된 소재들과 방법이 보고되고 있다. 이러한 나노구조화 된 탄소소재를 제조함에 있어서 종래에 사용되는 방법들은, 전구체 물질과 template를 이용하여 여러 단계 공정을 거쳐서 제조가 되거나, CVD 및 특수한 장비를 통해 합성이 되거나, 복잡한 산화과정을 통해 강한 산에 의해 박리되거나 하는 등, 비용 및 공정 측면에 있어서 산업적으로 응용하기에 매우 어렵거나 경제성이 부족한 특징이 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 저렴한 전구체 물질을 이용하여 쉽고 간단한 공정을 통해 제조 될 수 있어야 한다. 궁극적으로는 뛰어난 구조적, 기능적 특성을 가지는 나노구조 탄소소재의 제조를 위한 경제적이며 친환경적인 방법의 개발이 필요한 실정이다.
- [0003] 셀룰로오스를 주성분으로 함유하고 있는 커피는, 단백질을 비롯한 여러 가지 물질로 이루어져 있으며, 그에 따라 탄소 및 산소뿐만 아니라 질소 및 황과 같은 다른 유기성분들을 포함하고 있는 풍부한 천연고분자 물질로 이루어진 재료이다. 커피는 해마다 세계적으로 약 800만 톤이 생산되는 중요한 농산품으로써 생산된 대부분의 커피는 음료제조사를 거쳐 추출되고 나면 나머지는 커피찌꺼기로 버려지고 있다. 따라서 커피찌꺼기를 재활용하는 노력이 계속되고 있는데, 그 방편의 하나로써 탄화과정을 거쳐 탄소 재료를 만드는 연구들이 이루어지고 있다. 종래에 이루어지고 있는 연구는 단순한 탄소화 과정 및 활성화를 통한 다공성 탄소소재를 만드는 것이었는데 커피찌꺼기 재료는 이러한 연구들에서 많은 가능성을 보여주었다.
- [0004] 이에 따라, 본 발명자들은 커피찌꺼기를 이용하여, 나노구조를 가지며 초다공성 및 전기화학적으로 활성을 나타내고, 이종원소들을 다수 함유하고 있어 경쟁력 있는 탄소재료를, 간단하고 경제적인 공정을 통해 얻고자 하였다. 결과적으로 알칼리 활성화제를 이용하는 단순한 공정을 통해 전기화학적으로 활성을 나타내는 초다공성 탄소나노시트(Functionalized and porous carbon-based nanosheet, FP-CNS)를 제조하였고, 제조한 FP-CNS가 전기화학적으로 매우 우수한 성능을 나타내는 것을 확인하여 발명을 완성하였다.
- [0005] 관련 종래 기술의 예로는 대한민국 특허공개공보 제10-2004-0014470호(발명의 명칭 : 연료전지용전극 및 그것을 이용한 연료전지)가 있다. 이 발명은 고체 고분자 전해질과 촉매 물질을 담지한 탄소 미립자로 이루어진 고체 고분자 전해질-촉매 복합 전극에 대해 개시하고 있는데, 전극에 적용되는 고다공성 탄소 구조체를 경제적으로 생산하는 방법에 대해서는 제시하고 있지 못하는 한계점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은, 에너지 저장소재 용도로 사용될 수 있는 나노구조화 된 탄소 소재 물질을 커피산업에서 대량으로 발생하는 커피찌꺼기를 이용하여 제조하고, 이러한 제조 과정이 기존의 방법보다 쉽고 단순하며 적은 에너지와 자원이 들도록 경제성 있게 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 에너지 저장소재 용도의 활물질로 사용되는 나노구조화 된 탄소 소재에 있어서, (1) 커피찌꺼기(coffee grounds)를 박리하는 단계; (2) 상기 박리한 커피찌꺼기를 동결건조하는 단계; 및 (3) 상기 동결건조한 커피찌꺼기를 알칼리계 활성화제와 혼합하고 열처리하는 단계;를 거쳐 제조되는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노시트를 제공한다.
- [0008] 상기 (1)단계의 박리는, 디메틸포름아미드(dimethyl-formamide) 용액에 커피찌꺼기를 넣고 초음파처리를 하여

박리하는 것을 특징으로 한다.

- [0009] 상기 (2)단계의 동결건조는, 상기 박리된 커피찌꺼기 용액을 진공여과 후, 용매를 극성용매로 치환한 후, 동결 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 극성용매는, 이소프로필 알콜, 부탄올, 물 및 이들의 혼합용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용매인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 (3)단계의 알칼리계 활성화제는, KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 (3)단계의 열처리는, 비활성 기체 하에서 동결건조한 커피찌꺼기와 알칼리계 활성화제의 혼합물을 5 내지 15℃/분(min) 속도로 승온시켜 800 내지 1,200℃에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 비활성 기체는, 질소 또는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논, 라돈 및 이들의 혼합기체로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 비활성 기체인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 다공성 탄소나노쉬트는, 비정형적인 판상구조를 가지며 판상구조의 두께가 10 nm 이하인 것을 특징으로 한 다.
- [0015] 상기 다공성 탄소나노쉬트는, 전기전도도가 70 내지 120 S/cm인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 다공성 탄소나노쉬트는, 100 내지 1000 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 다공성 탄소나노쉬트는, 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 중에서 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것 을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트 중 어느 하나를 전극활성물질로 포함하는 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 커피찌꺼기로부터 만들어진 나노구조화된 탄소 소재는, 3차원적으로 stacking이 거의 이루어지 지 않은 작은 탄소 결정들로 구성된 비정질 탄소 구조로, 비정형적인 판상구조를 가지며 두께가 약 9 nm로 매 우 얇고 측면 크기는 수 μm 에 해당되는 매우 큰 aspect ratio를 가지고 있으며, 전기전도도가 120 S cm^{-1} 에 해 당되는 우수한 전기적 특성을 보이고, 매우 큰 용량과 우수한 rate capability를 동시에 보유하여, 구체적으로 는 3초 만에 충방전 될 수 있는 빠른 출력에서도 100 Wh/kg 이상의 매우 높은 에너지 밀도를 갖는 효과를 보였 고, 1200℃ KOH 0.5배로 제작한 FP-CNS-1200의 경우 이를 전극물질로 제조한 슈퍼커패시터가 5000 사이클 후에 도 90.5%의 우수한 수명특성을 보였다.
- [0020] 또한 커피산업에서 다량 폐기물로 생성되어 쉽게 경제적으로 얻을 수 있는 커피찌꺼기를 재활용하는 방법이므로 친환경적인 효과를 갖는다. 이렇게 제조된 다공성 탄소나노쉬트는 에너지 저장용도로 쓰일 수 있을 뿐 아니라 전극 등의 소재로 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명으로 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트를 제조하는 방법을 나타낸 개념도이다.
 도 2는 본 발명으로 제조된 FP-CNS의 모습을 (a) FE-SEM, (b),(c) TEM 및(d) AFM으로 찍은 사진들이다. (e)와 (f)는 FP-CNS의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. (g)는 FP-CNS의 X선 회절분석(XRD) 데이터이며, (h)는 FP-CNS의 라만 데이터이다.
 도 3은 (a)가 FP-CNS의 FT-IR spectrum이며, (b)부터 (d)까지는 FP-CNS의 X선 광전자분광분석(XPS) 그래프인데, (b)는 탄소 1s, (c)는 산소 1s, (d)는 질소 1s, 그리고 (e)는 황 2p에 대한 광전자분광분석(XPS) 스펙트럼이다.
 도 4에서 (a)는 처리 온도를 다르게(800℃, 1200℃) 하고, KOH와 커피 찌꺼기의 물 비율을 다르게(0.5, 1 및 2) 하여 만들어진 다양한 FP-CNS에 대한 질소 흡착-탈착 등온선(adsorption and desorption isotherm curve)이다. (b)는 다양한 FP-CNS에 대한 마이크로포어(micropore)의 기공 크기 분포 그래프이며, (c)는 다양한

FP-CNS에 대한 메소포어(mesopore)의 기공 크기 분포 그래프이다.

도 5는 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트가 1:1 부피비로 혼합된 용액에 1M의 LiPF_6 전해질을 녹이고, Li^+/Li 대비 1.5 ~ 4.5 볼트 전압범위에서 측정된 FP-CNS의 전기화학적 성능의 변화에 대하여, (a)는 다양한 스캔 속도로 Cyclovoltammogram을 그린 그래프이고, (b)는 다양한 전류 밀도에서 정전압방식(Galvanostatic) 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이고, (c)는 샘플에 대한 라곤 도표(Ragone plot) 그래프이고, (d)는 10,000번의 반복 사이클 동안의 싸이클릭 성능(Cyclic performance) 그래프이다.

도 6은 BMIM BF_4/AN 전해질에서 1200°C 열처리된 FP-CNS (FP-CNS-1200)를 대칭형 전극구조로 하는 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 보인 그래프이다. (a)는 스캔 속도 10, 20, 50mV/s에서 cyclovoltammogram을 구한 그래프이고, (b)는 0.75, 1, 1.5A/g 전류 밀도에서 정전압방식(Galvanostatic) 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이고, (c)는 0.1Hz 내지 100kHz 주파수 범위에서 Nyquist 도표(Nyquist plot)를 나타낸 그래프이고, (d)는 다양한 전류 밀도에 따른 정전용량(specific capacitance)의 의존성을 보이는 그래프이고, (e)는 다양한 전압 밀도에 따른 Energy vs Power 관계를 나타낸 라곤 도표(Ragone plot) 그래프이고, (f)는 1A/g 전류 밀도 상황에서 전극의 사이클 횟수의 증가에 따라 수명특성(capacitance retention)의 변화를 보이는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0023] 일 관점에서 본 발명은, 에너지 저장소재 용도의 활물질로 사용되는 나노구조화 된 탄소 소재에 있어서, (1) 커피찌꺼기(coffee grounds)를 박리하는 단계; (2) 상기 박리한 커피찌꺼기를 동결건조하는 단계; 및 (3) 상기 동결건조한 커피찌꺼기를 알칼리계 활성화제와 혼합하고 열처리하는 단계;를 거쳐 제조되는 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노시트를 제공한다.
- [0024] 본 발명에서 상기 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노시트를 "FP-CNS"라 칭한다.
- [0025] 상기 (1)단계의 박리는, 디메틸포름아미드(dimethyl-formamide) 용액에 커피찌꺼기를 넣고 초음파처리를 하여 박리하는 것을 특징으로 한다. 디메틸포름아미드(dimethyl-formamide) 용액에 대해 0.1 내지 5 중량%의 커피찌꺼기를 넣는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 1 중량%의 커피찌꺼기를 넣는다.
- [0026] 상기 (2)단계의 동결건조는, 상기 박리된 커피찌꺼기 용액을 진공여과 후, 용매를 극성용매로 치환한 후, 동결건조하는 것을 특징으로 한다. 박리된 커피찌꺼기 용액의 상등액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 극성용매는, 이소프로필 알콜, 부탄올, 물 및 이들의 혼합용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용매인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 (3)단계의 알칼리계 활성화제는, KOH, NaOH 또는 LiOH인 것을 특징으로 한다. 혼합의 비율은 커피찌꺼기 대비 KOH의 양이 0.5 내지 2배의 중량으로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 (3)단계의 열처리는, 비활성 기체 하에서 동결건조한 커피찌꺼기와 알칼리계 활성화제의 혼합물을 5 내지 15°C/분(min) 속도로 승온시켜 800 내지 1,200°C에서 열처리하는 것을 특징으로 한다. 9 내지 11°C/분(min) 속도로 승온시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10°C/분(min) 속도로 승온시킨다.
- [0030] 열처리 이후에 제조된 FP-CNS를 포함하는 생성물은 물과 에탄올을 이용하여 여러 번 세척한 후 진공여과 후에 오븐에서 건조하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 비활성 기체는, 질소 또는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논, 라돈 및 이들의 혼합기체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 비활성 기체인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 다공성 탄소나노시트는, 비정형적인 판상구조를 가지며 판상구조의 두께가 10 nm 이하인 것을 특징으로 한다. 전자현미경에 의한 관찰로는 9nm로 매우 얇고 측면 크기는 수 μm 에 해당하여 100 이상의 큰 aspect ratio를 특징으로 갖는다.
- [0033] 상기 다공성 탄소나노시트는, 전기전도도가 70 내지 120 S/cm인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 다공성 탄소나노시트는, 100 내지 1000 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 상기 다공성 탄소나노시트는, 산소(O), 질소(N) 및 황(S) 중에서 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 커피찌꺼기에 원래 존재하는 단백질 등 유기 성분으로 유래하는 헤테로 원자들이며, 바람직

하개는 인(P)을 더 포함한다.

[0036] 상기 커피찌꺼기 유래 다공성 탄소나노쉬트 중 어느 하나를 전극활성물질로 포함하는 전극을 제공한다. 이러한 전극은 사이클 특성이 우수하여 슈퍼커패시터용 전극으로 사용될 수 있다.

[0037] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 그 구성 및 작용을 설명한다. 이 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0038]

[0039] **실시예 1. FP-CNS 의 제조**

[0040] 커피찌꺼기는 음료제조사에 의해서 사용되고 버려진 찌꺼기를 사용하였으며 60℃ 오븐에서 건조한 후 dimethyl-formamide 용액에 1 중량%의 커피찌꺼기를 넣고 초음파처리를 통해 30분간 박리한 후(도 1의 첫 단계 참조) 상등액만을 진공여과를 통해 여과한 후 용매를 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol), 부탄올(butanol) 또는 물로 치환하여 동결건조 되었다(도 1의 두 번째 단계 참조). 이렇게 박리된 커피찌꺼기는 건조가 끝난 후 화학적 활성화제로 알려져 있는 수산화칼륨(KOH)와 함께 물리적으로 혼합되었다. 이때 비율은 커피찌꺼기 대비 KOH의 양이 0.5, 1, 2배로 혼합되었으며 곧 바로 전기로에서 열처리 하였다(도 1의 두 번째 단계 참조). 열처리 조건은 분당 10℃의 승온 속도로 각각 800, 1200℃로 승온하여 2시간 동안 열처리 하는 방식으로 진행되었으며 비활성 가스(N₂)를 분당 200ml씩 흘려주면서 열처리 했다. 열처리가 끝난 후에 제조된 생성물은 물과 에탄올을 이용하여 여러 번 세척한 후 진공여과 후에 오븐에서 건조하여 최종적으로 FP-CNS가 제조 되었다.

[0041]

[0042] **실시예 2. FP-CNS 의 특성 분석**

[0043] **2-1. 위상적 특성 분석**

[0044] FP-CNS의 위상적 특성을 분석하기 위하여 투과전자 현미경 (TEM, CM200, Philips, USA), 주사전자현미경 (FESEM, S-4300, Hitachi, Japan) 및 원자현미경(AFM, Digital Instrument Nanoscope IVA)이 사용되었다.

[0045] 도 2의 (a), (b), (c) 및 (d)에서 보이는 FP-CNS의 모폴로지는, 박리된 커피찌꺼기와 KOH를 1:1 비율로 혼합한 혼합물을 800℃에서 열처리하여 제조된 샘플의 이미지이며, 비정형적인 관상구조를 가지며 두께가 약 9 nm로 매우 얇고 측면 크기는 수 μm에 해당되는 매우 큰 aspect ratio를 가지고 있음을 확인하였다. 확대된 투과전자현미경 이미지는 탄소구조가 결정성이 거의 없는 비정질 탄소 구조를 가지고 있음을 보인다.

[0046] **2-2. X-선회절 분석과 라만분광 분석**

[0047] FP-CNS의 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku DMAX 2500)은 40kV, 100mA 조건에서 구리 Kα 방사선(주파수 λ = 0.154nm)을 이용하여 수행하였다. 라만분광법에서는 514 nm의 연속파 선형 분극 레이저와 50 μm의 핀홀, 그리고 600grooves/mm의 회절 격자가 사용되었다.

[0048] 도 2의 (g)에서 보이는 XRD 데이터를 통해서도 그래파이트 탄소결정 구조가 거의 없는 상태인 것을 확인할 수 있다. 반면에 도 2의 (h)에서 보이는 라만 스펙트럼에서는 탄소의 육각형 고리구조의 존재를 나타내는 D 및 G 밴드의 존재를 확인할 수 있으며 이를 통해 3차원적으로 stacking이 거의 이루어지지 않은 작은 탄소 결정들로 구성된 비정질 탄소 구조임을 확인할 수 있다. 그럼에도 불구하고 도 2의 (f)에서 보이는 것처럼 전기전도도가 120 S cm⁻¹에 해당되는 우수한 전기적 특성을 나타내며 이는 남아 있는 이중원소들의 도핑효과에 의한 영향 때문인 것으로 생각된다.

[0049] **2-3. 표면 특성 분석**

[0050] FP-CNS의 표면특성은 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다. 원소분석은 EA1112(CE instrument, Italy)를 사용하였으며, X-선 광전자분광 분석(XPS, PHI 5700 ESCA)은 모노크롬화 알루미늄 Kα 방사선(hv = 1486.6 eV) 조건에서 이루어졌다. 비파괴 측정을 위해서 저출력 레이저(<300 μW)가 사용되었다.

[0051] 박리된 커피찌꺼기와 KOH 1:1 비율의 혼합물을 800℃에서 열처리하여 제조된 FP-은 샘플의 분석결과인 도 3의

(a)를 보면, FT-IR spectrum은 각각 3445, 1715, 1092, 1120 and 1170 cm^{-1} 의 위치에서 O-H, C=O, C-O, C-O-C 및 epoxide 그룹이 존재함을 나타내고 있다. 또한 방향족 질소화합물의 피크 및 pyridine N-oxide의 stretching vibration 피크가 각각 1364, 1225 cm^{-1} 에서 그리고 N-O₂ rocking vibration 피크가 618 cm^{-1} 에서 관찰된다. 게다가 C-S stretching vibration 피크 및 C-S=O in-plane deformation vibration 피크에 해당하는 675, 536 cm^{-1} 의 peak가 관찰된다.

[0052] XPS C 1s 분석인 도 3의 (b)를 보면, C-C bonding 및 C-O, C-N bonding과 C(O)O bonding이 각각 284.4, 285.9 및 288.3 eV에서 관찰되며, XPS O 1s 분석인 도 3의 (c)를 보면, 두 개의 구별된 피크가 531.3과 532.7 eV에서 관찰되는데 이는 카르보닐그룹과 다양한 다른 산소그룹을 나타낸다. XPS N 1s의 결과인 도 3의 (d)를 보면, FP-CNS의 질소 원소가 398.5와 402.7 eV에서 pyridinic N과 N-oxide의 형태로 존재함을 보인다. 그리고 XPS S 2p의 결과인 도 3의 (e)를 보면, 164.3, 167.7 eV에서 C-S 및 C-SO_x 화학 결합이 존재함을 알 수 있다.

[0053] 2-4. 다공성 특성 분석

[0054] 표면적과 공극률 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로 얻어진 -196℃에서의 질소 흡착-탈착 등온선을 이용하여 FP-CNS의 다공성 특성을 분석하였고, BET 표면적은 Barrett-Johnson-Halender theory를 사용하여 계산하였다.

[0055] 질소의 등온 흡/탈착 실험을 이용해서 분석한 FP-CNS의 다공성 특성을 보면, 열처리 온도(800℃, 1200℃) 및 KOH 혼합비(0.5, 1, 2)에 따라 기공 특성이 다르게 나타났다. 도 4의 (a)에서 볼 수 있듯이 800℃에서 열처리된 샘플들의 질소 등온 흡/탈착 곡선은 전형적인 IUPAC type-I의 마이크로포러스 구조를 나타내며 이는 주로 2 nm 이하의 공극이 발달되어 있음을 의미한다. 그러나 1200℃에서 커피찌꺼기 대비 KOH의 양을 0.5배 혼합하여 열처리 한 샘플의 경우에는 IUPAC type-I 및 type-IV의 하이브리드 형태의 곡선을 나타내며 이는 마이크로포러스 구조뿐만 아니라 메소포러스 구조를 가지고 있는 것을 의미한다. 또한 흡/탈착 곡선에서 나타나는 이력 현상은 H2 유형으로 잘 정의되지 않는 다양한 유형의 기공들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 도 4의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 이들 샘플의 기공크기 분포를 살펴보면 열처리온도가 800℃인 경우에는 KOH의 혼합비가 많아질수록 기공의 크기가 전반적으로 커지는 것을 확인할 수 있으며 열처리 온도가 1200℃인 경우에는 커피찌꺼기 대비 KOH의 양이 0.5배 혼합된 샘플의 경우에도 800℃에서 열처리된 모든 샘플들보다 기공 크기가 커진 것을 확인할 수 있다. 특히 메소포어의 기공의 크기가 확연히 커져서 hierarchical한 기공 구조를 보인다.

[0056] 실시예 3. FP-CNS의 전기화학적 특성 분석

[0057] 전기적 특성 분석에 있어서 전극은 VEGA MM5150(30 keV filament, Tescan) 전자빔 리소그래피 머신으로 패터닝시켰으며, ZZS550-2/D e-gun evaporator(Maestech)에 의해 증착되었다. 온도에 따른 전류-전압 특성은 반도체 특성 측정기기(4200-SCS, Keithley)와 Janis 극저온 시스템의 2-프로브법을 이용하여 측정하였고, 온도에 따른 저항은 220 전류원에서 키슬리(Keithley)사의 182 나노볼트미터로 4-프로브법을 이용하여 측정하였다. 전류효과 측정을 위해 500mV의 소스-드레인 전압을 사용하였으며, 온도에 따른 저항을 구하기 위해 FP-CNS를 에탄올에 분산시켜 300nm의 SiO₂/p-도핑 실리콘웨이퍼 위에 증착시켰다. 전극은 표준 전자선 리소그래피와 Ti/Au(5/50nm)의 증발 그리고 리프트 오프 공정을 거쳐 만들어진 후, 상온에서 하룻밤 동안(12시간 이상) 진공 상태로 보관한 다음 FP-CNS의 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0058] 슈퍼커패시터 전극으로 사용된 FP-CNS의 성능을 측정하기 위하여 이 전극셀구조가 사용되었다. FP-CNS를 5중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly-vinylidene fluoride)와 섞어 페이스트(반죽, paste) 상태로 만들고, 전극은 전도성 탄소가 코팅된 알루미늄 집전체에 골고루 바른 후 프레스되어 균일한 두께로 만들었다. 각각의 전극은 1cm의 직경과 100 μm 의 두께를 가졌으며, 한 쌍의 전극은 100℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후 측정하니 2.5 내지 3.0mg의 무게였다. 유기 전해질은 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트(BMIM BF₄, SigmaAldrich)를 아세트나이트릴(AN)과 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 두 전극과 다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터(Whatman GF/D)를 스테인리스 스틸 셀 사이에 끼워 이 전극 셀을 조립했다. 전지를 조립하는 모든 과정은 아르곤 가스 환경의 글러브박스에서 이루어졌으며, 산소와 습기는 각각 1ppm 이하로 유지시켰다.

[0059] 리튬 이온 저장특성을 분석하기 위하여 CR2032-type 동전형 전지(coin cell)를 제조하여 전기화학적 성능을 측정하였다. 동전형 전지(Coin cell)는 아르곤 환경의 글러브 박스에서 조립하였으며, metallic lithium foil을

기준전극 및 상대전극으로 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate/dimethylcarbonate (1:1 v/v) 용액에 1 M LiPF₆(Aldrich 99.99%)을 녹여 전해질로 사용하였다. 전지는 Li/Li⁺ 대비 0.01 ~ 3V의 범위에서 전류밀도를 변화시키면서 정전류법으로 충/방전과정을 반복하여 측정하였다. 전극은 80중량%의 활물질(FP-CNS)과 10중량%의 전도성 탄소 충전제 및 10중량%의 polyvinylidene fluoride 바인더를 N-methyl-2-pyrrolidone 용액에 혼합하여 슬러리 형태로 알루미늄(Al) 호일에 균일하게 코팅한 후 120℃ 오븐에서 2시간동안 건조한 후 롤 프레스를 이용하여 압착함으로써 제조되었다.

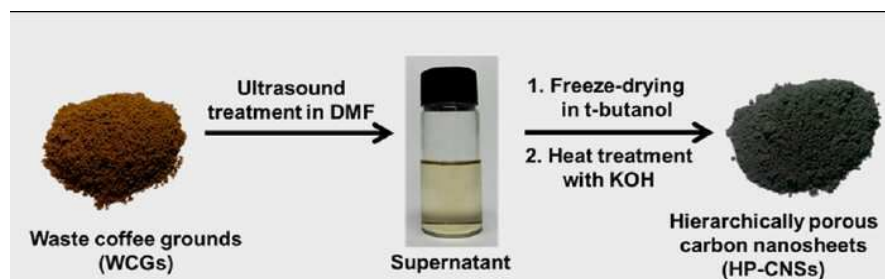
[0060] 도 5는 1 M LiPF₆가 녹아 있는 1:1 부피비의 EC/DMC 전해질에서 1.5-4.5 V의 전압범위에서 측정된 FP-CNS 전기화학적 성능을 나타낸다. 도 5의 (a)에서와 같이 낮은 주사속도의 cyclovoltammograms에서는 사각형 모양과 함께 redox 반응을 나타내는 broad peak 가 관찰된다. Redox peak는 scan rate가 빨라질수록 점점 사라지고 20 mV/s의 주사속도에서는 사각형 모양의 cyclovoltammogram이 관찰된다. 이는 capacitive 거동과 함께 pseudocapacitive 거동에 의해 추가적으로 전하가 저장됨을 나타낸다. 도 5의 (b)에서와 같이 다양한 전류 밀도에서의 충방전 곡선은 매우 큰 용량과 함께 rate capability가 매우 우수함을 보여준다. 또한 도 5의 (c)는 3초 만에 충방전 될 수 있는 빠른 출력에서도 100 Wh/kg의 매우 높은 에너지 밀도를 보유하고 있음을 나타낸다. 도 5의 (d)에서는 1 A/g의 전류속도에서 연속적인 10000 사이클의 충방전에서도 매우 훌륭한 사이클 특성을 나타냄을 보이고 있다.

[0061] 도 6은 BMIM BF₄/AN 전해질에서 1200도에서 열처리된 FP-CNS (FP-CNS-1200)를 대칭형 전극구조로 하는 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 보여준다. 도 6 (a)에서 cyclovoltammogram이 10-50 mV/s의 주사속도에서 모두 거의 사각형의 모양을 나타낸다. 이는 매우 이상적인 전하의 흡탈착 거동을 나타낸다. 또한 도 6 (b)의 galvanostatic charge/discharge profiles도 삼각형 형태의 이상적인 커패시터의 전기화학적 성능을 나타내고 있으며 매우 작은 IR drop을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 도 6 (c)의 Nyquist plot은 Warburg 저항 값이 매우 작은 것을 보여주는데 이는 1200도에서 탄화된 전극의 hierarchical 기공 구조에 의해 이온의 확산이 용이하게 이루어짐을 알려준다. 전류속도에 따른 정전용량의 의존성 데이터 (Rate capability)는 도 6 (d)에서 확인할 수 있다. 800도에서 KOH 혼합비 0.5, 1, 2배를 사용하여 제조된 샘플에 비해 1200도에서 KOH 0.5배를 혼합한 샘플이 가장 좋은 rate 특성을 나타낸다. 또한 도 6 (e)의 Energy vs Power 그래프를 통해 다시 한 번 이를 확인할 수 있다. 제조된 FP-CNS-1200 전극의 사이클 특성 또한 우수하여, 도 6 (f)를 보면 5000 사이클 후에도 90.5%의 수명특성을 보여주었다.

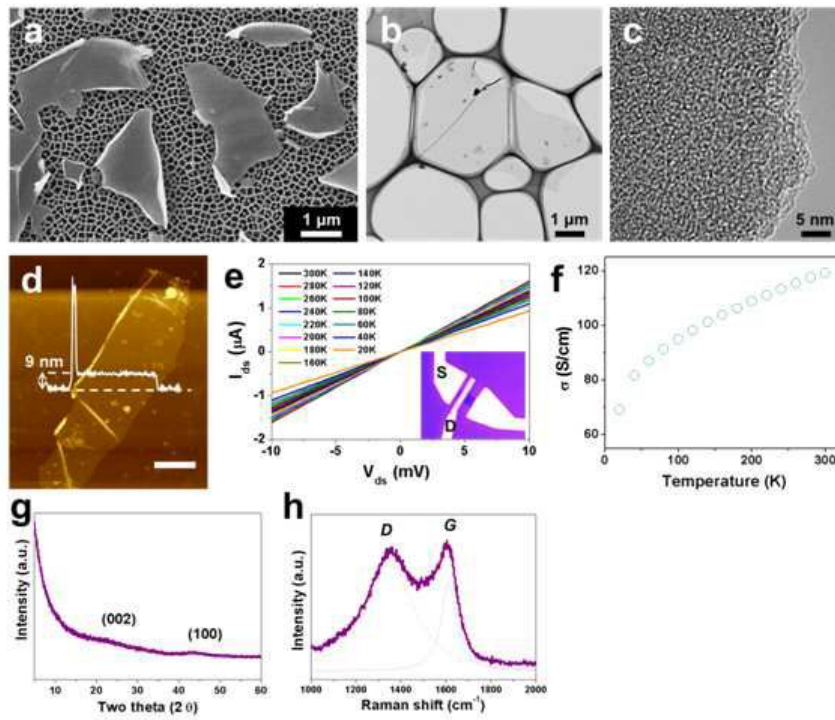
[0062] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

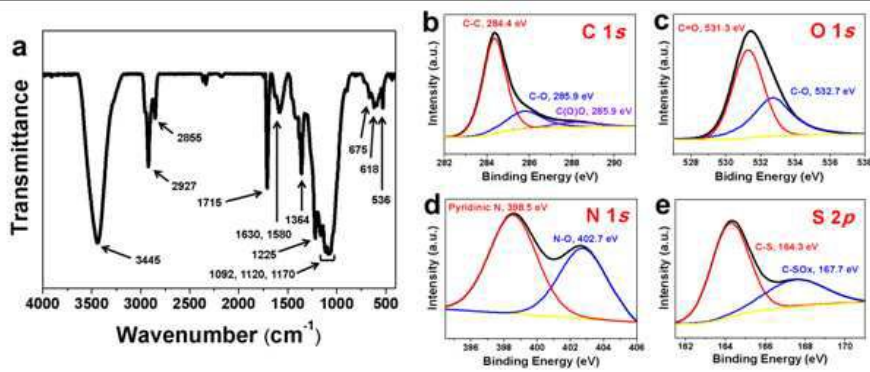
도면1



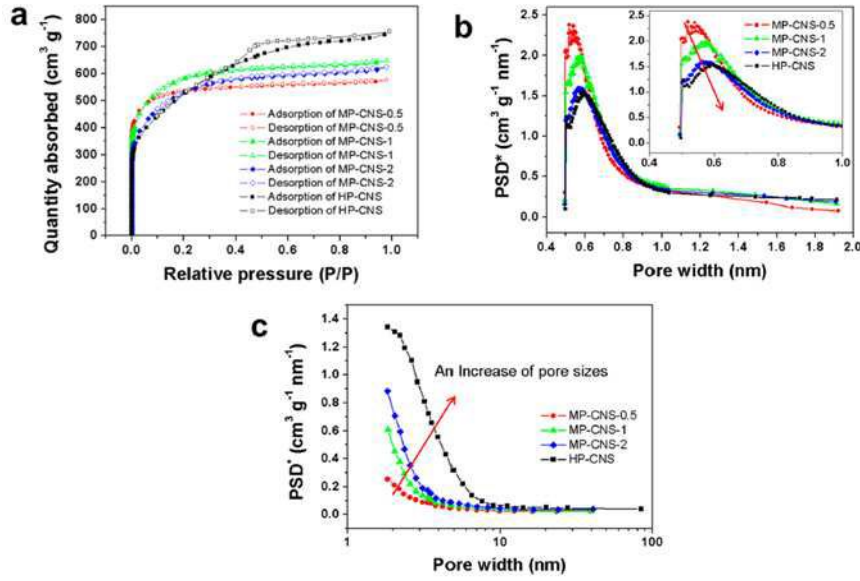
도면2



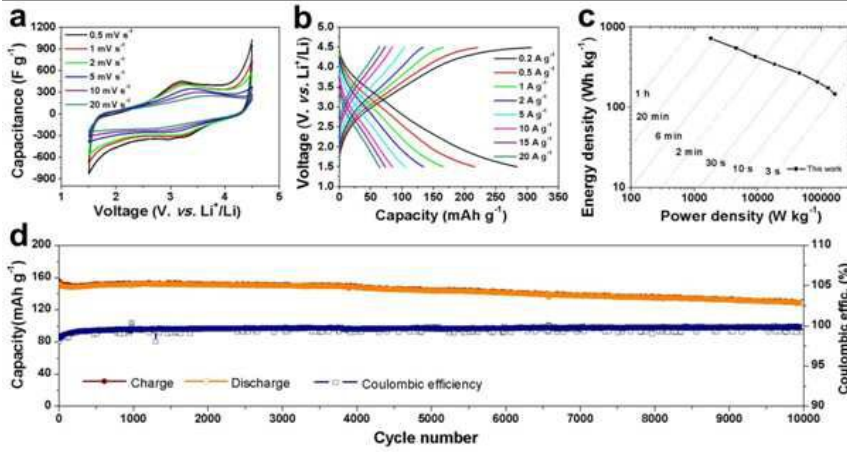
도면3



도면4



도면5



도면6

