

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0032286 (43) 공개일자 2012년04월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/038 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0093859 (22) 출원일자 2010년09월28일 심사청구일자 2010년09월28일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 김웅 서울특별시 동대문구 약령사로 25, 벽산아파트 106동 1105호 (제기동) 강유진 서울특별시 성북구 안암로 47, 상경빌라 406호 (안암동5가) 김병우 경기도 고양시 일산동구 호수로 340-11, 1404호 (백석동, 밀레니엄리젠시) (74) 대리인 특허법인충현	

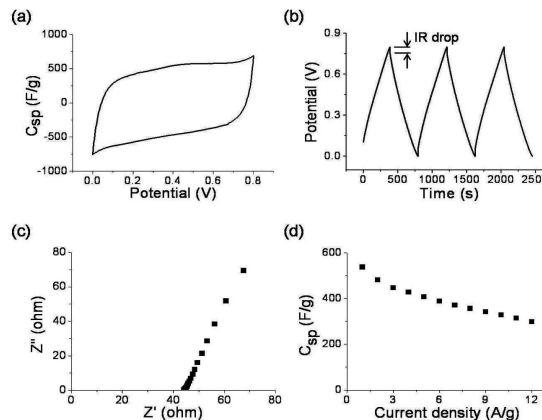
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 이산화망간 / 탄소나노튜브 / 종이를 기반으로 하는 슈퍼캐패시터 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 종이를 기반으로 하여 유연하고 높은 정전용량을 갖는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극, 그 제조 방법 및 이 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100002191

부처명 한국연구재단

연구사업명 미래유망파이오니아사업

연구과제명 자성천이제어와 영속발광이 가능한 복합기능 마그네틱-포토닉 나노결정 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 탄소나노튜브와 계면활성제를 용매에 분산시켜 탄소나노튜브의 잉크를 얻는 단계;
- (2) 상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재 위에 코팅시켜 탄소나노튜브/종이 전극을 얻는 단계;
- (3) 상기 탄소나노튜브/종이 전극 위에 이산화망간을 부착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 전도성 기관 상에서 물을 이용한 화학기상증착법을 이용하여 성장된 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 도데실벤젠설포산나트륨, 도데실설포산나트륨, 세틸트리메틸암모늄브롬화물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는 증류수인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 탄소나노튜브의 잉크를 얻는 단계는 탄소나노튜브와 계면활성제를 용매 중에 분산시킨 후 원심분리 방법으로 잉여 계면활성제를 분리하고, 여과, 세척하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재에 코팅시키는 방법은 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재 위에 떨어뜨리는 드롭-드라이(drop-dry) 방법인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 드롭-드라이 방법은 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재 떨어뜨린 후 1 ~ 3시간 동안 60 ~ 100℃에서 건조하는 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (3) 단계의 이산화망간 부착 단계는 황산나트륨과 아세트산망간 용액에 상기 탄소나노튜브/종이 전극을 담근 후 순환 전압-전류 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 황산나트륨의 농도는 0.01 ~ 0.3몰인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아세트산망간의 농도는 0.01 ~ 0.3몰인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 순환 전압-전류 방식은 0 ~ 1.2 V 에서 20 ~ 250회 반복해서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 얻은 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 60 ~ 100 °C에서 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하는 방법.

청구항 13

탄소나노튜브가 코팅된 종이 기재 및

상기 탄소나노튜브가 코팅된 종이 위에 이산화망간이 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극.

청구항 14

제13항에 있어서,

질량당 정전용량은 400 ~ 600 F/g인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극.

청구항 15

제13항에 있어서,

질량당 에너지 밀도는 1 ~ 50 Wh/kg인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극.

청구항 16

제13항에 있어서,

질량당 전력 밀도는 0.2 ~ 2 kW/kg인 것을 특징으로 하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극.

청구항 17

제13항에 따른 이산화망간/탄소나노튜브/종이로 이루어진 전극을 포함하는 플렉서블(flexible) 슈퍼캐패시터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화망간/탄소나노튜브/종이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 종이를 기반으로 하여 유연하고 높은 정전용량을 갖는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극, 그 제조 방법 및 이 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 배터리는 높은 저장밀도를 갖는 장점으로 인해 널리 연구되고 있다. 이와 더불어 배터리보다 더욱 높은 전력밀도를 갖는 슈퍼캐패시터 또는 울트라캐패시터라고 불리는 전기화학 캐패시터, 또한 급속 충방전이 가능하고 높은 충방전 효율 및 반영구적인 사이클 수명, 및 구성물질의 환경친화적인 특성으로 보조배터리나 배터리 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지 저장장치로 최근에 높은 관심을 받고 있다.

[0003] 상기와 같은 장점들로 인해 슈퍼캐패시터는 휴대용 전자 제품, 하이브리드 전기 차량, 대형 산업 설비 등에 배터리를 교체하거나 보완하는 역할로 매우 유용하게 적용될 것이다.

[0004] 상기 슈퍼캐패시터는 다양한 용량성 물질의 결합을 통해 성능을 향상시킬 수 있는데, 충전 저장 방식과 활성 물질에 따라 (i) 전기 이중층 캐패시터(EDLC; electrochemical double layer capacitor) 및 (ii) 리독스(redox) 슈퍼캐패시터(유사캐패시터(pseudo-capacitor))인 두 가지 종류로 나눌 수 있다. 상기 EDLC는 넓은 표면적을 가진 탄소 기반 물질을 대부분 사용하며, 탄소 전극 표면에서 이온의 물리적인 이동을 이용하는 간단한 에너지 저장 방법을 사용하고, 리독스 슈퍼캐패시터는 금속 산화물이나 전도성 고분자를 일반적으로 사용하며, 빠르고 가역적인 전기화학적 방법인 전하의 이동을 통하여 에너지를 저장시킨다. 유사캐패시터한 물질은 일반적으로 높은 정전용량을 가지고 있으며, 높은 표면적과 전기 전도성을 가지는 탄소 기반 물질 위에 코팅을 해서 슈퍼캐패시터의 성능을 크게 향상시킨다.

[0005] 따라서, 지속가능하고, 재생가능한 자원을 효율적으로 사용하기 위하여, 태양전지나 연료전지와 같이 에너지 변환 장치를 통해 생성되는 전기를 효과적으로 저장하는 에너지 저장장치가 활발히 개발되고 있는 실정이며, 특히 유연하고 착용가능한 전자 장치들의 넓은 개발로 인해 잘 휘어질 수 있는 장치들에 적용되는 에너지 저장장치 또한 관심이 크게 증가하는 추세이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 탄소나노튜브가 코팅된 종이 상에 전기화학적 방법에 의해 이산화망간을 부착하여, 이산화망간/탄소나노튜브/종이 슈퍼캐패시터 전극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 종이를 기반으로 하여 유연하면서도 정전 용량과 에너지 밀도가 우수하여 슈퍼캐패시터로 사용하기에 적합한 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 이산화망간/탄소나노튜브/종이로 이루어진 전극을 포함하는 플렉서블(flexible) 슈퍼캐패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 첫 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여,

[0010] (1) 탄소나노튜브와 계면활성제를 용매에 분산시켜 탄소나노튜브의 잉크를 얻는 단계; (2) 상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재 위에 코팅시켜 탄소나노튜브/종이 전극을 얻는 단계; (3) 상기 탄소나노튜브/종이 전극 위에 이산화망간을 부착시키는 단계를 포함하는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 두 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 상기 제조 방법에 따라 제조된 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극으로서, 질량당 정전 용량이 400 ~ 600F/g이고, 질량당 에너지 밀도는 1 ~ 50Wh/kg이며, 질량당 전력 밀도는 0.2 ~ 2kW/kg인 것을 특징으로 하는 슈퍼캐패시터 특성이 우수한 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터 전극을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 상기 제조 방법에 따라 제조된 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극으로 이루어진 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 종이 기반의 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조방법에 의하면, 종이를 기판으로 사용함으로써, 비용이 절감되고, 잘 휘어져 유연하면서도 정전용량과 배터리를 교체하거나 보완하기 위해서 매우 필요한 에너지 밀도가 향상되고, 강한 상태의 전극이 되어 유연하고 착용가능한 전자 장치에 적용될 수 있는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 물을 동반한 화학기상증착법을 사용하여 성장시킨 탄소나노튜브의 잘 정렬된 사진을 나타낸 도이다.

도 1(a)는 실시예에서 제조된 1mm정도까지 밀도있는 탄소나노튜브가 성장된 사진을 나타낸 도이다.

도 1(b)는 약 160 mm/min의 성장속도로 수직으로 정렬되어 성장한 탄소나노튜브를 주사전자현미경으로 측정한 사진을 나타낸 도이다.

도 1(c 및 d)는 투과전자현미경에 의해 측정된 탄소나노튜브의 사진을 나타낸 도이다. 60개의 탄소나노튜브를 측정하였고, 그 결과, 탄소나노튜브의 벽의 개수는 2.7 ± 0.9 (평균±표준편차)이고, 직경은 6.4 ± 2.1 nm였다.

도 1(e)는 라만 분광기에 의해 탄소나노튜브의 품질을 나타낸 것으로서, G-밴드와 D-밴드의 비율이 거의 2에 가깝게 나온 그래프를 나타낸 도이다.

도 2(a)는 종이 위에 탄소나노튜브가 코팅되어 있는 사진을 나타낸 도이다.

도 2(b)는 도 2(a)를 확대한 사진을 나타낸 도이다.

도 2(c)는 순환 전압-전류 실험을 50회 반복했을 때의 이산화망간의 형태를 나타낸 도이다.

도 2(d)는 순환 전압-전류 실험을 100회 반복했을 때의 이산화망간의 형태를 나타낸 도이다.

도 2(d)에 삽입사진은 기계적으로 유연하며 강한 특성을 가지는 이산화망간/탄소나노튜브/종이전극을 나타낸 도이다.

도 3(a)는 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성을 표시한 그래프를 나타낸 도이다.

도 3(b)는 전류밀도 1A/g에서 정전류 충-방전 실험을 한 결과를 나타낸 그래프를 나타낸 도이다.

도 3(c)는 나이키스트(Nyquist) 그래프를 나타낸 도이다.

도 3(d)는 다양한 전류밀도에서 측정한 질량당 정전용량을 나타낸 도이다.

도 4는 질량당 에너지 밀도와 전력 밀도 사이의 관계를 나타낸 라곤(Ragone) 그래프를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명에서는 화학기상증착법으로 탄소나노튜브를 성장시킨 후, 종이 상에 코팅시켜 탄소나노튜브/종이 전극을 얻고, 여기에 이산화망간을 부착시켜 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 제조하여, 이들의 뛰어난 전기화학적 특성을 확인하였다.

[0016] 본 발명에 따른 제조방법은,

[0017] (1) 탄소나노튜브와 계면활성제를 용매에 분산시켜 탄소나노튜브의 잉크를 얻는 단계;

[0018] (2) 상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 기재 위에 코팅시켜 탄소나노튜브/종이 전극을 얻는 단계;

[0019] (3) 상기 탄소나노튜브/종이 전극 위에 이산화망간을 부착시키는 단계를 포함하는 것이 특징이다.

[0020] 본 발명에 따른 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조방법에 있어서, (1) 단계에서, 상기 탄소나노튜브는, 화학기상증착법으로 성장시키는데, 이에 대하여 특별히 제한되지는 않는다.

[0021] 상기 화학기상증착법은, 전도성 기판 위에 8 ~ 15nm의 알루미늄과 0.8 ~ 2nm의 철을 전자빔 증착기를 이용하여 증착시킨 후, 상기 기판을 전기로에 설치된 0.8 ~ 1.5인치 지름의 석영 튜브 중앙에 위치시키고, 에틸렌(C_2H_2), 수소(H_2), 아르곤(Ar)을 각각 40 ~ 60sccm, 90 ~ 120sccm, 110 ~ 140sccm을 흘려주면서, 동시에 소량의 증류수가 포함된 아르곤을 0.5 ~ 1sccm을 함께 흘려준 후, 700 ~ 900℃에서 5 ~ 10분 동안 탄소나노튜브를 성장시키는 것이다.

- [0022] 상기 화학기상증착법에서, 8 ~ 15nm의 알루미늄과 0.8 ~ 2nm의 철을 전자빔 증착기를 이용하여 증착시키는 것이 바람직한데, 철 아래 깔린 알루미늄층이 철이 뭉치는 것을 방지해주고, 철은 고온에서도 뭉치지 않고 나노미터 단위의 입자형태를 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0023] 상기 화학기상증착법에서, 에틸렌(C_2H_2), 수소(H_2), 아르곤(Ar)을 각각 40 ~ 60, 90 ~ 120, 110 ~ 140sccm을 흘려주면서, 동시에 소량의 증류수가 포함된 아르곤을 0.75sccm을 함께 흘려주는 것이 바람직한데, 성장과정 중 0.5 ~ 1sccm의 소량의 증류수를 공급하는 것은 탄소나노튜브의 수율을 높여주고, 또한, 촉매의 표면에 필요없는 탄소화합물들이 붙는 것을 방지해서 촉매의 지속시간을 증가시켜 주기 때문에 바람직하다.
- [0024] 상기 탄소나노튜브는 700 ~ 900℃에서 5 ~ 9분 동안 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 탄소나노튜브가 충분히 성장하지 못해 바람직하지 않다.
- [0025] 상기 탄소나노튜브는 높은 전기 전도도성을 가질 뿐만 아니라, 좋은 기계적 강도, 넓은 표면적, 및 화학적 안정성을 갖는 물질로서, 코팅 과정이 매우 단순하고, 제조비용이 저렴하며, 저울로 측정가능하다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 슈퍼캐패시터에 적용될 때, 직경이 작은 것이 더 넓은 표면적을 가지고 있어 직경이 큰 것보다 선호된다. 작은 직경을 가진 탄소나노튜브는 알루미늄/철을 촉매로 사용한 상기 화학기상증착법에 의해 생산될 수 있고, 상기 탄소나노튜브의 직경은 일반적으로 촉매의 입자 크기에 의해 결정될 수 있다.
- [0026] 상기 (1) 단계에서, 상기 계면활성제는, 그 종류에 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 도데실벤젠설포산나트륨, 도데실설포산나트륨, 세틸트리메틸암모늄브롬화물 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0027] 상기 (1) 단계에서, 상기 탄소나노튜브의 잉크는, 탄소나노튜브와 계면활성제를 용매 중에 분산시킨 후 원심분리 방법으로 잉여 계면활성제를 분리하고, 여과, 세척하는 과정을 거쳐 잉크가 얻어진다.
- [0028] 상기 용매는, 그 종류에 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 증류수 등이 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (2) 단계에서, 상기 종이는, 그 종류에 특별히 한정 없이, 상업적으로 입수가 가능한 종이이면 모두 가능하며, 상기 종이는 유연하고, 제조비용이 낮아, 잠재적으로 마이크로유체(microfluidic) 장치나, 휴대용 생물학적 분석 장비, 유기 전자 공학 및 활성 매트릭스 디스플레이 등에 응용될 것으로 기대되는 재료이다. 또한, 상기 종이는 우수한 성능을 갖는 에너지 저장 장치를 제작하기 위한 훌륭한 기관으로 사용될 수 있는데, 상기 종이에 탄소나노튜브를 코팅하면 전기적인 특성을 나타낼 수 있어 기관으로서 바람직하다. 특히, 매우 유연하여 신체에 착용가능한 전자장치를 위한 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극에 적용가능하다.
- [0030] 상기 (2) 단계에서, 상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 기관에 코팅시키기 위하여, 간단히 떨어뜨리는 드롭-드라이(drop-dry) 방법을 사용하는데, 이는 종이에 코팅할 때 용매의 증발로 인한 모세관력과 종이와 탄소나노튜브 사이의 반데르발스힘에 의해 종이에 탄소나노튜브가 매우 강하게 붙어 있는 원리를 이용한 것이다.
- [0031] 또한, 상기 (2) 단계에서, 상기 탄소나노튜브 잉크를 종이 상에 코팅시켜 1 ~ 3시간 동안 60 ~ 100℃에서 건조하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 건조가 충분히 되지 않거나, 또는 전극이 딱딱해져서 부서지므로 바람직하지 않다.
- [0032] 본 발명에 따른 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조방법에 있어서, 상기 (3) 단계에서는, (2) 단계에서 얻은 탄소나노튜브 종이전극을 상기 황산나트륨 및 아세트산망간의 혼합액에 담근 후, 순환 전압-전류 방식으로 수행하여 이산화망간을 부착시킨다.
- [0033] 상기 황산나트륨은 0.01 ~ 0.3몰이고, 아세트산망간은 0.01 ~ 0.3몰인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 본 발명에 필요한 표면적이 넓은 이산화망간이 얻어지지 않아 바람직하지 않다.
- [0034] 상기 순환 전압-전류 방식은 0 ~ 1.2V에서 순환 전압-전류를 20 ~ 250회 반복해서 수행되는 것이 바람직한데, 20회 미만이면 표면적이 넓은 나노사이즈의 이산화망간이나 적은 질량의 이산화망간이 형성하지 않고, 이산화망간이 전극에 잘 부착되지 않아 바람직하지 않고, 250회를 초과하면 전극이 딱딱하고 부서지기 쉬운 상태가 되어 바람직하지 않다.
- [0035] 상기 (3) 단계에서, 이산화망간은 슈도캐패시티브(pseudocapacitive)한 물질로서, 상대적으로 비싸지 않으며, 풍부하며, 무독성 물질이다. 이산화망간의 형태나 정전용량은 순환 전압-전류 실험의 횟수에 의해 결정되고, 나노 사이즈의 이산화망간 필름 구조는 전압-전류 실험을 여러번 반복하여 얻어지는 전기화학적 방법에 의해 부착된다. 상기 전기화학적 방법은, 이산화망간을 부착하기 위한 방법으로서, 순환 전압-전류의 횟수를 증가시키면

더욱 미세한 나노 사이즈의 구조가 형성될 수 있다.

- [0036] 상기 (3) 단계에서 얻은 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은 미세한 나노 사이즈 구조를 갖는 것이 바람직한데, 나노 사이즈 구조의 전극이 더 넓은 표면적을 갖고 있으며, 이것은 단위당 더 높은 정전용량을 가질 수 있다.
- [0037] 상기 (3) 단계에서 얻은 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 60 ~ 100℃에서 1 ~ 1.5시간 동안 건조시키는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 건조가 충분치 못하여 제대로 된 전극을 얻지 못하거나, 과하게 건조되어 전극이 딱딱해지거나 부러질 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0038] 또한, 상기 제조 방법에 따라 제조된 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은 수용액에서 질량당 정전 용량이 400 ~ 600 F/g 인 것이 특징이다.
- [0039] 또한, 상기 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은 수용액 속에서, 질량당 에너지밀도가 1 ~ 50Wh/kg, 질량당 전력밀도는 0.2 ~ 2kW/kg이다.
- [0040] 또한 본 발명에 따라 제조된 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은, G-밴드와 D-밴드의 비(G/D ratio)는 1 ~ 6 이고, 순환 전압-전류 그래프의 형태는 직사각형이다.
- [0041] 궁극적으로 본 발명에 따라 제조되는 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은 전기화학적 특성이 우수하므로, 슈퍼캐패시터에 적용할 수 있다는 것이 특징이다.

- [0042] 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0043] **실시예**

[0044] **실시예 1-1: 탄소나노튜브 제조**

- [0045] 실리콘 기판 위에 10nm의 알루미늄과 1nm의 철을 전자빔 증착기를 이용하여 증착시킨 후, 상기 기판을 전기로에 설치된 1인치 지름의 석영 튜브 중앙에 위치시키고, 에틸렌(C_2H_2), 수소(H_2), 아르곤(Ar)을 각각 50, 100, 125sccm을 흘려주면서, 동시에 소량의 증류수가 포함된 아르곤을 0.75sccm을 같이 흘려주었다. 그런 다음, 800℃에서 7분 동안 탄소나노튜브를 성장시켰다.

[0046] **실시예 1-2: 탄소나노튜브 잉크(용액)의 제조**

- [0047] 20mL의 증류수에 상기에서 성장된 탄소나노튜브 20mg과 계면활성제로서 도데실벤젠설포나트륨 20mg을 분산시켜서 제조하였다. 상기에서 제조된 탄소나노튜브 용액을 초음파 세척기(bath sonication)에 5분 동안 담근 후에 바 초음파분쇄기(bar sonicator)로 20분 동안 분산시켰다. 그런 다음, 얻어진 용액을 원심분리기를 이용하여 3000rpm에서 5분 동안 탄소나노튜브와 남은 계면활성제를 분리시키고, 이 계면활성제들을 제거하였다. 남은 탄소나노튜브 침전물들은 필터를 사용하여 증류수로 세척하면서 아직 남아있는 계면활성제를 제거하였다. 계면활성제들이 제거된 탄소나노튜브를 20mL의 증류수에 넣고, 초음파분쇄(sonication)를 실시하여 다시 분산시켜 탄소나노튜브 잉크를 제조하였다.

[0048] **실시예 1-3: 탄소나노튜브/종이 전극의 제조**

- [0049] 1cm×1cm의 종이 위에 0.2mL의 탄소나노튜브 용액을 떨어뜨린 후, 80℃에서 2시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 건조 후, 탄소나노튜브/종이 전극의 면저항을 측정한 결과, 약 10W/sq이었고, 질량당 정전용량은 200F/g이었다.

[0050] **실시예 1-4: 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극의 제조**

- [0051] 상기에서 얻어진 탄소나노튜브/종이 전극을 0.1몰의 황산나트륨과 0.1몰의 아세트산망간을 혼합한 용액에 탄소나노튜브/종이 전극을 담그고 0V ~ 1.2V에서 총 100회 동안 전압을 변화시킴으로써 이산화망간을 전극에 부착시

켰다. 그런 다음, 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극을 80℃에서 1시간 동안 오븐에 건조시켰다.

[0052] 실험예

[0053] <물성측정방법>

[0054] 슈퍼캐패시터의 형태와 구조는 주사전자현미경과 투과전자현미경에 의해 측정되었고, 탄소나노튜브의 품질은 라만 분광기(Raman Spectroscopy)에 의해 측정되었으며, 탄소나노튜브와 이산화망간의 조성비율은 에너지 분산형 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX)를 사용하여 분석하였다. 또한, 전기화학적 특성은 3 전극 시스템으로 실시하였고, 이산화망간/탄소나노튜브/종이 전극은 working 전극, Pt gauze는 counter 전극, 3 몰 Ag/AgCl 전극은 기준전극으로 각각 사용되었다. 순환 전압-전류 실험과 정전류 충-방전 측정은 0.1몰의 황산 나트륨 용액에서 0 ~ 0.8V의 전압변화를 사용하여 측정하였다. 임피던스 분광기(Impedance spectroscopy)를 통하여 등가직렬저항(ESR: equivalent series resistance)을 측정하였다.

[0055] EDX 마이크로 분석기(Energy Dispersive X-ray microanalysis; EDX)로 분석한 결과, 망간과 산소의 비율은 거의 1:2이었다.

[0056] 상기 실시예의 정전용량을 측정한 결과, 0.1몰 황산나트륨(Na_2SO_4)에서 측정하였을 때, 질량당 정전용량은 540F/g이었는데, 이는 미세한 나노 사이즈의 이산화망간 구조, 탄소나노튜브가 코팅된 종이의 낮은 저항, 그리고 각 물질들 사이의 좋은 접착력으로 인해 높은 질량당 정전용량을 나타낸 것이다.

[0057] 또한, 0.1몰 황산나트륨에서 측정하였을 때, 5A/g의 전류밀도로 실험하였을 때는, 질량당 에너지밀도가 20.5Wh/kg이었으며, 질량당 전력밀도는 1.5kW/kg이었는데, 이는 높은 정전용량, 기계적으로 유연함과 강함, 저비용, 친환경성으로 인해 실시예가 유연한 에너지 저장 장치의 응용에서 큰 잠재력을 가질 수 있다는 것을 나타낸 것이다.

[0058] 또한, 전류 밀도가 1A/g일 때, 가장 높은 에너지 밀도인 43.3Wh/kg로 측정되었으며, 전력 밀도는 가장 낮은 값인 0.4kW/kg이었다. 반대로 전류 밀도가 12A/g일 때는 가장 높은 전력 밀도인 1.9 kW/kg가 얻어졌다.

[0059] 탄소나노튜브/종이전극의 질량당 정전용량은 약 200F/g으로서, 실시예는 탄소나노튜브/종이전극 보다 훨씬 높은 정전용량값을 가진 것으로, 이는 슈도캐패시티브한 물질인 이산화망간을 부착함으로써 크게 향상된 것이다.

[0060] 상기 실시예를 직경 2.6mm의 막대에 대고 구부렸다 펴는 과정을 100회 반복하였는데, 정전용량이 단지 5 ~ 10% 정도만이 약간 감소하는 결과를 얻었다.

[0061] 또한, 도 2d에 삽입된 사진과 같이, 실시예는 유연성이 매우 좋아 착용가능한 전자장치 등에 작용가능한 것을 확인하였다.

[0062] 도 3에서, 실시예의 전기화학적 특성을 살펴보면, 도 3a는 순환 전압-전류 실험 결과 그래프를 나타낸 것으로서, 그래프의 형태가 직사각형에 가까운 모양을 나타내었고, 그 결과, 실시예는 캐패시터로서 우수한 성질을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한, 상기에서 언급한 바와 같이, 실시예의 질량당 정전 용량은 540F/g이었고, 하기식에 의해 계산되었다.

[0063] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프인데, 캐패시터에서만 나오는 직사각형 모양의 CV 특성이 나왔다.

[0064] [수학식 1]

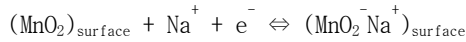
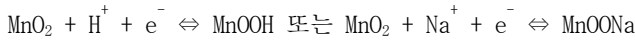
$$C_{sp} = \frac{\int I dV}{m \times \Delta V \times S}$$

[0065]

[0066] 여기에서 I는 측정된 전류, V는 가해진 전압, m은 탄소나노튜브와 이산화망간의 질량, ΔV 는 가해주는 전압의 범위, 그리고 S는 전압 변화 속도를 의미한다. 만약 이산화망간의 질량($0.38\text{mg}/\text{cm}^2$)만 고려한다면 질량당 710F/g의 정전용량이 얻어진다. 이 결과는 이론적으로 기대되는 정전용량(1370F/g)의 절반 정도의 값에 도달한

다. 일반적으로 이산화망간 전극에서는 이론적 기대값의 절반보다도 더 낮은 결과값이 나오는 것으로 측정되었으며, 최근에 이산화망간의 질량이 적을 때(<0.2 mg/cm²) 이론적 기대값의 절반 정도의 값(본 실험 결과와 비슷한 값)이 나온다고 발표되었다. 충전 저장방식은 이산화망간 덩어리와 H⁺ 또는 Na⁺ 이온 사이의 상호작용과 이산화망간 표면에서 Na⁺의 흡착을 기반으로 한다.

[화학식 1]



상기 방식에 따르면 전하는 주로 MnO₂의 표면에 저장되어 있다. 그 결과 MnO₂의 표면적을 넓히는 것은 정전용량의 향상을 위해 반드시 필요하다. 실시예의 경우, 적은 질량의 MnO₂와 미세한 나노 사이즈 구조의 MnO₂ 필름 형성에 의해 표면적의 넓이가 넓어졌으며 더불어 질량당 정전용량 또한 향상되었음을 알 수 있다.

도 3b는 전류밀도 1A/g에서 정전류 충-방전 실험을 한 결과를 나타낸 그래프로서, 이때 작은 IR drop이 나타났다.

도 3c는 등가직렬저항이 44Ω로 측정된 것으로, 나이키스트(Nyquist) 그래프를 나타낸 것이다.

다양한 전류밀도에서 측정한 질량당 정전용량은 도 3d에 나와있으며, 이때 정전용량은 다음의 식을 통하여 계산하였다.

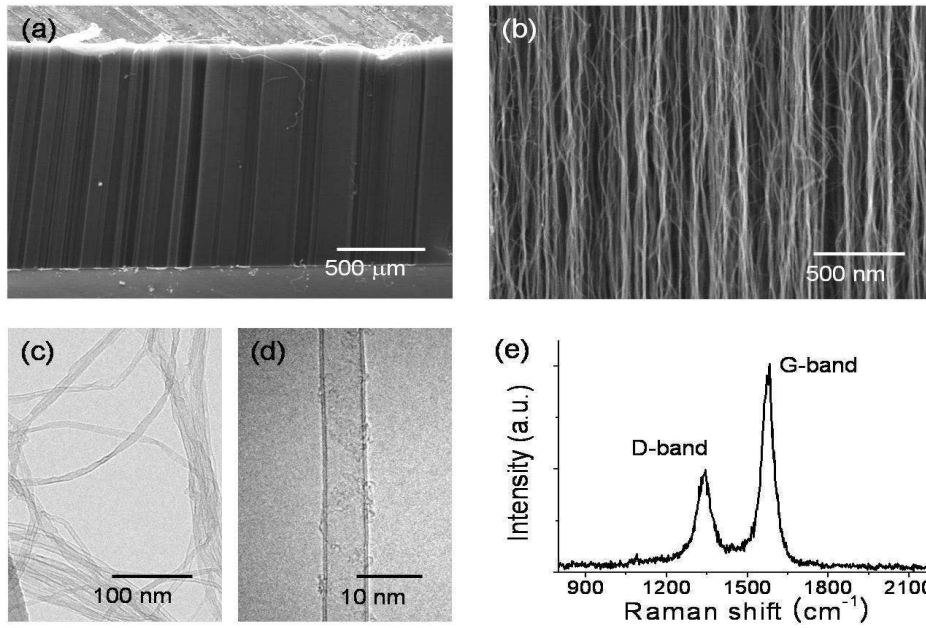
[수학식 2]

$$C_{sp} = \frac{I}{m \times dV/dt}$$

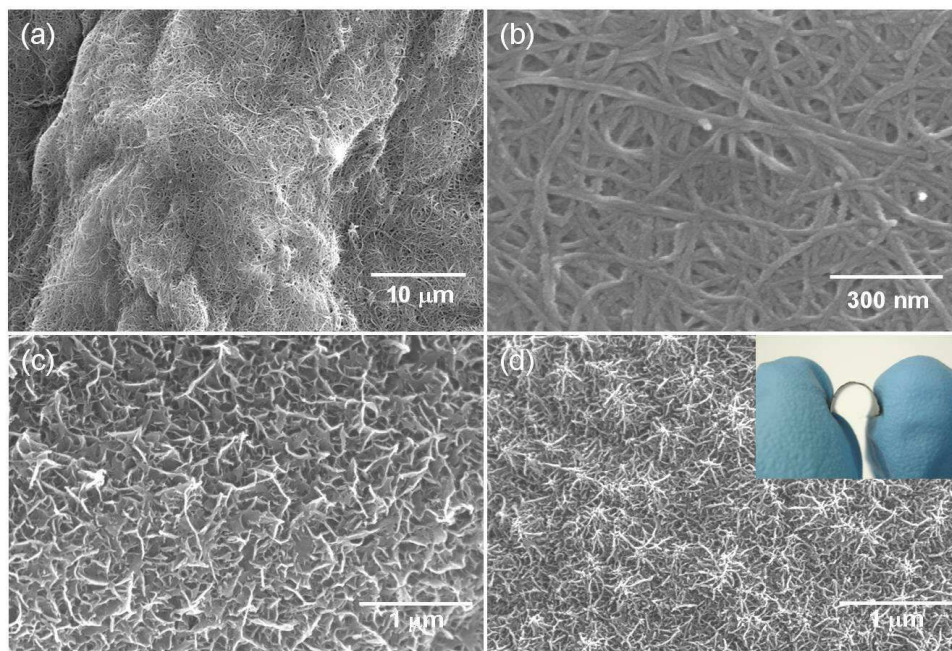
여기에서, I는 가해진 전류, m은 탄소나노튜브와 이산화망간의 질량, 그리고 dV/dt는 IR drop 이후의 기울기를 뜻한다. 전류밀도를 1A/g에서 12A/g으로 증가시켰을 때, 질량당 정전용량이 56%정도 유지되었다. 질량당 에너지 밀도와 전력 밀도는 각각 $E_{sp} = C_{sp}V^2/2$, $P_{sp} = E_{sp}/t$ 로 계산하였다. C_{sp}는 정전류 충-방전 실험을 통해 얻은 질량당 정전용량을 나타내며, V는 전압, t는 방전시 걸린 시간을 뜻한다. 질량당 에너지 밀도와 전력 밀도 사이의 관계를 나타낸 라곤(Ragone) 그래프는 도 4에 나타내었다. 전류 밀도가 5A/g일 때 질량당 에너지 밀도와 질량당 전력 밀도는 각각 20.5Wh/kg, 1.5kW/kg이었다. 전류 밀도가 1A/g일 때, 가장 높은 질량당 에너지 밀도(43.3 Wh/kg)로 측정되었으며, 이때 질량당 전력 밀도는 가장 낮은 값(0.4kW/kg)이 얻어졌다. 반대로 전류 밀도가 12A/g일 때는 가장 높은 질량당 전력 밀도(1.9kW/kg)가 얻어졌다.

도면

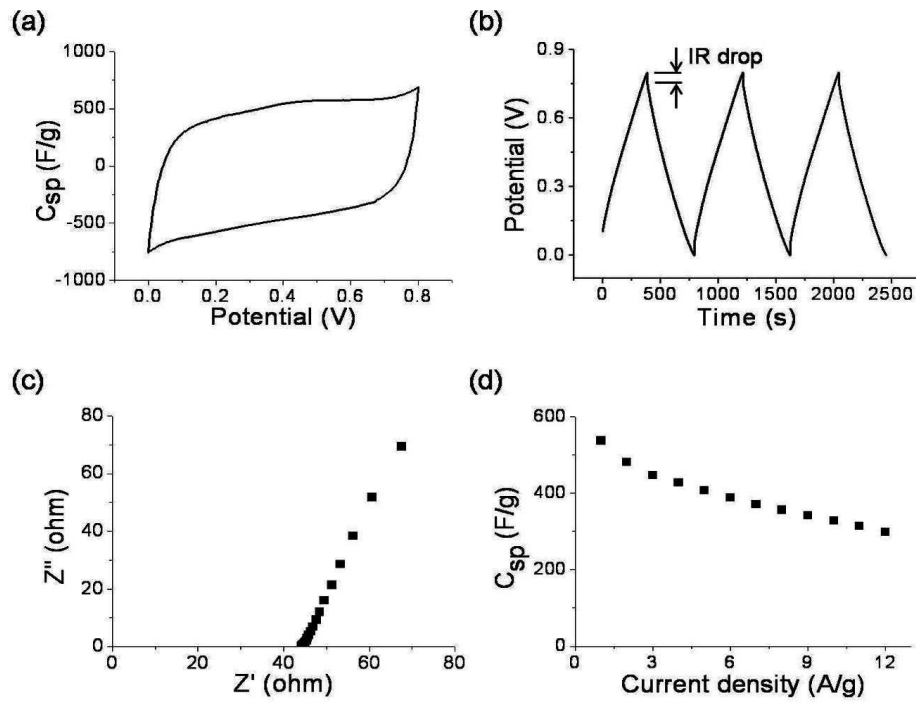
도면1



도면2



도면3



도면4

