(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월16일
(11) 등록번호 10-1201942
(24) 등록일자 2012년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 9/058 (2006.01) *H01G 9/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0108101
(22) 출원일자 2011년10월21일
심사청구일자 2011년10월21일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110080913 A
KR1020110065529 A
KR1020110033652 A
KR100745193 B1

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 제기2동 벽산아파트 106-1105
강유진
경기도 용인시 수지구 성복동 버들치마을 현대힐스테이트 3차 306동 1704호
(74) 대리인
특허법인충현

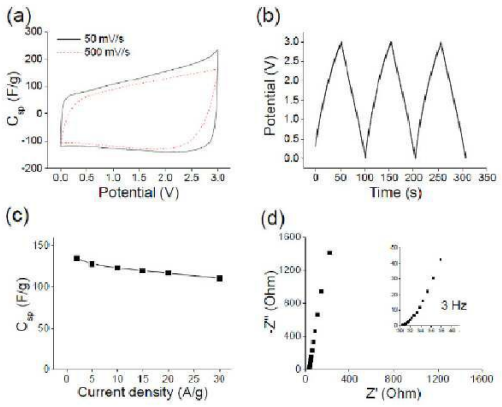
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 여인홍

(54) 발명의 명칭 **이온성 고체 전해질과 탄소나노튜브 및 종이를 기반으로 하는 유연한 고체형 슈퍼 커패시터 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이온성 고체 전해질과 탄소나노튜브 및 종이를 기반으로 하는 유연한 고체형 슈퍼 커패시터에 관한 것으로서, 탄소나노튜브 및 계면활성제로 코팅된 종이 전극 및 이온성 고체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하고, 종래의 이온성 액체 전해질을 사용한 슈퍼 커패시터 및 황산-PVA 전해질을 이용한 슈퍼 커패시터에 비해서 동일 또는 향상된 특성을 가지며, 특히 질량당 정전용량, 최대 전력밀도와 에너지 밀도가 매우 높으며, 수천회의 충-방전에서도 질량당 정전용량의 변화가 거의 없이 안정적으로 작동이 가능하다. 또한, 낮은 제조비용으로 높은 성능을 가지는 유연한 슈퍼 커패시터의 제작이 가능할 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0002128
부처명 한국연구재단
연구사업명 (원천)미래유망파이오니아사업
연구과제명 자성천이제어와 영속발광이 가능한 복합기능 마그네틱-포토닉 나노결정 개발
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.08
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0000010
부처명 교육과학기술부
연구사업명 기반형 녹색기술융합 연구사업
연구과제명 에너지 하비스팅용 나노 압전 신소재 공정 기술개발
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 R1105201
부처명 한국과학기술원
연구사업명 국가아젠다과제
연구과제명 합금 나노입자를 이용한 환원 촉매막 개발
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브 및 계면활성제로 코팅된 종이 전극; 및 이온성 고체 전해질;을 포함하는 슈퍼 커패시터로서,

상기 이온성 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMIM][NTf_2])과 실리카 입자로 이루어진 겔 상태의 전해질이고, 상기 계면활성제는 소듐도데실벤젠설포네이트인 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 종이에 코팅된 탄소나노튜브의 벽수는 1-3이고, 직경은 5-8 ㎚이며, 밀도는 0.2-0.25 ㎎/㎠인 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 및 계면활성제의 중량비는 1 : 1-1.2인 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카를 질소 분위기에서 5-7 시간 동안 교반하여 제조하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터.

청구항 5

(a) 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 증류수에 분산시켜 탄소나노튜브 분산용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 탄소나노튜브 분산용액을 종이에 드랍-코팅하여 탄소나노튜브가 코팅된 종이 전극을 제조하는 단계;

(c) 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카를 교반하여 겔 상태의 이온성 고체 전해질을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 고체 전해질을 상기 탄소나노튜브가 코팅된 전극에 코팅하는 단계;를 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 증류수, 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트의 중량비를 1 : 1 : 1-1.2로 하여 탄소나노튜브 분산용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 (a) 단계는 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 증류수에 분산시키고, 초음파 분산기(bath sonicator)에서 3-7 분 동안 반응시킨 후, 초음파 분쇄기(bar sonacator)에서 15-25 분 동안 반응시켜서 탄산나노튜브 분산용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 종이에 코팅된 탄소나노튜브의 벽수는 1-3이고, 직경은 5-8 ㎚이며, 밀도는 0.2-0.25 ㎎/㎠인 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 이온성 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카 입자를 질소 분위기에서 5-7 시간 동안 교반하여 제조하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이온성 고체 전해질과 탄소나노튜브가 코팅된 전극으로 이루어진 슈퍼 커패시터에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이온성 액체 전해질과 실리카로 합성한 겔 상태의 이온성 고체형 전해질과 탄소나노튜브/종이 기반의 전극으로 이루어진 유연한 고체형 슈퍼 커패시터 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다양한 에너지 저장장치 중에서 슈퍼 커패시터는 높은 전력밀도, 긴 수명, 구성 물질의 환경 친화성, 안정성 등에서 높은 관심을 받고 있다. 특히, 플렉서블하고 휘어질 수 있는 전자기기로서의 슈퍼 커패시터를 제작하기 위해서는 전기화학적, 기계적 그리고 전극, 분리막, 전해질, 그 이외의 부속품들 사이의 계면 성질까지 고려되어야 한다. 예를 들면 활성 전극 물질은 넓은 표면적과 높은 전기전도성이 필요하다. 반면, 전해질은 유연한 고체 물질로 이루어져야 하며, 상기 구성 물질들은 기계적으로 안정해야 한다.

[0003] 탄소나노튜브는 넓은 표면적, 높은 전기전도성, 높은 유연성, 기공 구조, 그리고 전기화학적 안정성을 가지고 있는 훌륭한 활성 물질이다. 일반 사무용 종이는 낮은 가격, 유연함 그리고 에너지 저장장치를 포함한 다양한 응용 분야의 잠재력을 가지고 있다. 최근에 탄소나노튜브가 종이에 안정적으로 코팅이 가능하고 그것이 슈퍼 커패시터로 응용될 수 있다는 점이 증명되었다.

[0004] 비록 탄소나노튜브를 코팅한 종이가 슈퍼 커패시터의 구성품으로서의 높은 잠재력은 증명되었지만 대부분의 특성화 분석은 누수 위험과 완전한 셀로 만드는데 문제점이 있는 액체 상태의 전해질에서 이루어졌다. 그 결과 고체 상태의 유연한 전해질은 휘어질 수 있는 슈퍼커패시터의 발전을 위해 반드시 개발되어야 한다.

[0005] 종래 슈퍼 커패시터 제조와 관련된 기술로서, 한국공개특허 제10-2011-0035327호에 SUS 박, 구리박 또는 알루미늄 박 전극 부재와 탄소나노튜브 등의 탄소체와 금속산화물로 이루어진 활 물질층을 포함하고, 전해질로는 PEO, PVDF 또는 PEO 고분자 겔형 전해질 또는 EC 또는 PC 액체 전해질을 사용하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터가 기재되어 있고, 한국공개특허 특2003-0006461호에는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜) 수용액에 유무기 산을 포함하는 고체 전해질과 이를 금속 산화물 유전체 상에 코팅, 건조하여 제작한 슈퍼 콘덴서에 관한 것이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 종래 액체 상태의 전해질과 동일한 특성을 보유한 고체 상태의 유연한 전해질을 포함하는 유연한 고체형 슈퍼 커패시터를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 유연한 고체형 슈퍼 커패시터의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0009] 탄소나노튜브 및 계면활성제로 코팅된 종이 전극; 및 고체 전해질;을 포함하는 슈퍼 커패시터로서,

[0010] 상기 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMIM][NTf_2]) 이온성 액체 전해질과 실리카 입자로 이루어진 겔 상태의 전해질이고, 상기 계면활성제는 소듐도데실벤젠설포네이트인 것을

특징으로 하는 슈퍼 커패시터를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시에에 의하면, 상기 종이에 코팅된 탄소나노튜브의 벽수는 1-3이고, 직경은 5-8 ㎚이며, 밀도는 0.2-0.25 ㎎/㎠일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브 및 계면활성제의 중량비는 1 : 1-1.2일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카를 질소 분위기에서 5-7 시간 동안 교반하여 제조할 수 있다.

[0014] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0015] (a) 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 증류수에 분산시켜 탄소나노튜브 분산용액을 제조하는 단계;

[0016] (b) 상기 탄소나노튜브 분산용액을 종이에 드랍-코팅하여 탄소나노튜브가 코팅된 종이 전극을 제조하는 단계;

[0017] (c) 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카를 교반하여 겔 상태의 이온성 고체 전해질을 제조하는 단계; 및

[0018] (d) 상기 고체 전해질을 상기 탄소나노튜브가 코팅된 전극에 코팅하는 단계;를 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 증류수, 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트의 중량비를 1 : 1 : 1-1.2로 하여 탄소나노튜브 분산용액을 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계는 탄소나노튜브 및 소듐도데실벤젠설포네이트를 증류수에 분산시키고, 초음파 분산기(bath sonicator)에서 3-7 분 동안 반응시킨 후, 초음파 분쇄기(bar sonacator)에서 15-25 분 동안 반응시켜서 탄산나노튜브 분산용액을 제조할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계에서 종이에 코팅된 탄소나노튜브의 벽수는 1-3이고, 직경은 5-8 ㎚이며, 밀도는 0.2-0.25 ㎎/㎠일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계의 이온성 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드와 실리카 입자를 질소 분위기에서 5-7 시간 동안 교반하여 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 탄소나노튜브, 종이 및 이온성 고체 전해질을 이용하여 제작한 플렉서블한 고체형 슈퍼 커패시터로서, 종래의 이온성 액체 전해질을 사용한 슈퍼 커패시터 및 황산-PVA 전해질을 이용한 슈퍼 커패시터에 비해서 동일 또는 향상된 특성을 가지며, 특히 질량당 정전용량, 최대 전력밀도와 에너지 밀도가 매우 높으며, 수천회의 충-방전에서도 질량당 정전용량의 변화가 거의 없이 안정적으로 작동이 가능하다. 또한, 낮은 제조비용으로 높은 성능을 가지는 유연한 슈퍼 커패시터의 제작이 가능할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1(a)는 증류수에 1 ㎎/㎖의 농도로 탄소나노튜브가 분산된 탄소나노튜브 분산용액을 보여주는 이미지이다.

도 1(b)는 종이에 코팅된 탄소나노튜브를 보여주는 SEM 이미지이다.

도 1(c)는 탄소나노튜브가 종이에 코팅되었을 때의 물성을 보여주는 고배율 SEM 이미지이다.

도 1(d) 및 도1(e)는 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 보여주는 TEM 이미지이다.

도 1(f)는 본 발명에 따른 탄소나노튜브에 대해서 라만 분광기를 통하여 측정한 G-band 및 D-band를 보여주는 그래프이다.

도 2(a)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터에 대한 순환 전압-전류 측정 그래프이다.

도 2(b)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터에 대한 정전류 충-방전 측정 그래프이다.

도 2(c)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터에 대한 질량당 정전용량과 전류밀도 측정 그래프이다.

도 2(d)는 본 발명에 따른 고체 상태의 유연한 탄소나노튜브/종이 기반의 슈퍼 커패시터에 대한 나이퀴스트 선도이다.

도 3(a)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터, 비교예 1 내지 2에 대한 특성을 비교한 그래프이다.

도 3(b)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터에 대한 4000회 이상의 충-방전 테스트 측정 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4(a)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터에 대한 유연성 측정으로 위하여 굽힘 실험 전/후에 순환 전압-전류를 측정한 그래프이다.

도 4(b)는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터의 유연성을 보여주는 이미지이다.

도 5는 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터, 비교예 3 내지 6에 대한 특성을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 유연한 고체형 슈퍼 커패시터로서, 탄소나노튜브, 일반 사무용 종이 그리고 이온성 고체 전해질을 포함한 것을 특징으로 한다. 즉, 탄소나노튜브 및 계면활성제로 코팅된 종이 전극과 고체 전해질을 포함하는 슈퍼 커패시터로서, 상기 고체 전해질은 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMIM][NTf_2]) 이온성 액체 전해질과 실리카 입자로 이루어진 겔 상태의 전해질이고, 상기 계면활성제는 소듐도데실벤젠설포네이트인 것을 특징으로 한다.

[0027] 유연한 전극은 종이 위에 탄소나노튜브(CNT)를 drop-dry 방법을 통해 코팅시켜 제작한다. 특히, 탄소나노튜브는 물을 동반한 화학기상증착법을 사용하여 성장시키고, 이를 계면활성제와 같이 증류수에 분산시켜 제조하며, 분산시에는 초음파 분산기(bath sonicator)에서 3-7 분 동안 반응시킨 후, 초음파 분쇄기(bar sonacator)에서 15-25 분 동안 반응시켜서 탄산나노튜브 분산용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 그리고, 전극 활물질로서의 탄소나노튜브의 특성을 향상시키기 위하여 계면활성제인 소듐도데실벤젠설포네이트를 탄소나노튜브 중량비 대비 1-1.2 배로 하여 탄소나노튜브와 같이 분산시킨다.

[0029] 상기 제조한 탄소나노튜브 용액을 종이 위에 드랍하고 건조시켜서 탄소나노튜브로 코팅된 유연한 종이 전극을 제조한다. 이와 같이 제조한 종이 전극의 탄소나노튜브 벽수는 1-3이고, 직경은 5-8 ㎚이며, 밀도는 0.2-0.25 ㎎/㎠인 것을 특징으로 한다. 또한, 휘어질 수 있는 유연한 종이의 면저항은 약 10 Ω/□이다.

[0030] 본 발명에 따른 겔 상태의 고체형 전해질은 이온성 액체 전해질인 1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드에 나노 사이즈의 실리카 분말을 혼합, 교반하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명에 따른 유연한 고체형 슈퍼 커패시터는 종래에 연구된 유연한 고체형 슈퍼커패시터 중에서 활성물질의 질량만 고려하였을 때 가장 높은 질량당 에너지 밀도와 질량당 전력밀도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0032] 전류 밀도가 2 A/g일 때, 질량당 정전용량은 135 F/g이며, 최고 질량당 전력밀도와 에너지 밀도 역시 각각 164 ㎾/㎏, 41 ㎾h/㎏인 것을 이하의 실험에서 확인할 수 있다. 또한, 전기화학적으로 매우 안정적이며 물리적으로 유연함을 확인하였다.

[0033] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0034] <실시예>

[0035] 제조예 1. 탄소나노튜브의 성장 및 탄소나노튜브 잉크의 제조

[0036] 탄소나노튜브는 물을 동반한 화학 기상 증착법을 사용하여 성장시켰다. 탄소나노튜브 분산 용액은 20 ㎖의 증류수에 20 ㎎의 탄소나노튜브와 20 ㎎의 계면활성제로 쓰이는 sodiumdodecylbenzenesulfonate을 분산시켜 제작하였다. 탄소나노튜브 분산 용액을 초음파 분산기(bath sonicatior)에 5 분 동안 넣은 이후에 초음파 분쇄기(bar sonicator)에 20 분 동안 분산시켰다.

[0037] 제조예 2. 탄소나노튜브/종이 전극 제조

[0038] 약 0.2 ㎖의 탄소나노튜브 잉크를 1 ㎝ ×1 ㎝ 크기의 일반 사무용 종이에 떨어뜨리고 80 ℃의 오븐에서 약 4 시간 동안 건조시켰다. 탄소나노튜브와 계면활성제의 총 질량은 약 0.40-0.45 ㎎이고, 그 중 탄소나노튜브의 밀도는 약 0.20-0.23 ㎎/㎠이다.

[0039] 제조예 3. 고체 전해질 제조

[0040] 이온성 전해질을 기반으로 한 고체 전해질은 이온성 액체 전해질인 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide([EMIM][NTf2]) 5 ㎖에 167 ㎎의 나노사이즈의 실리카를 섞어서 제조([EMIM][NTf2]-실리카 겔)하였다. 이온성 전해질과 실리카는 질소 분위기에서 6 시간 동안 교반하였다.

[0041] 제조예 4. 탄소나노튜브/종이 전극 및 고체 전해질을 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조

[0042] 고체 상태의 전해질을 Meyer rods를 이용하여 2 개의 전극에 각각 얇게 코팅하고 진공상태에서 24 시간 동안 건조시켰다. 전극이 모두 건조되면 2 개의 전극을 견고하게 접착시키기 위해 한쪽 전극에다 다시 전해질을 얇게 코팅하고 각각의 전극의 활성 물질이 마주보도록 겹쳐놓은 후 다시 진공상태에서 24 시간 동안 건조시켰다. 완성된 슈퍼커패시터의 총 부피는 약 720 ㎛이다.

[0043] 비교예 1.

[0044] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전해질을 상기 제조예 3에서 제조한 [EMIM][NTf2]-실리카 겔 대신에 황산과 고분자인 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)를 사용하여 제조한 전해질(H_2SO_4-PVA)을 사용하였고, 상기 전해질은 20 ㎖의 증류수에 20 ㎎의 PVA와 1.1 mL의 황산을 85 ℃에서 8 시간 동안 교반시켜 제조하였다.

[0045] 비교예 2.

[0046] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전해질을 상기 제조예 3에서 제조한 [EMIM][NTf2]-실리카 겔 대신에 이온성 액체 전해질([EMIM][NTf2])을 그대로 사용하여 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0047] 비교예 3.(하기 도 5(a) Ref. 16)

[0048] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전극 활성 물질을 상기 제조예 1에서 제조한 탄소나노튜브 대신에 P.C. Chen, H.T. Chen, J. Qiu, C.W. Zhou, Nano Res. 3 (2010) 594.에 기재된 탄소나노튜브와 금속 산화물을 합성한 CNT/RuO_2를 사용하였고, 전해질 역시 상기 논문에 기재된 H_3PO_4-PVA를 사용하여 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0049] 비교예 4.(하기 도 5(b) Ref. 17)

[0050] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전극 활성 물질을 상기 제조예 1에서 제조한 탄소나노튜브 대신에 M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, Nano Lett. 9 (2009) 1872.에 기재된 탄소나노튜브를 사용하였고, 전해질은 역시 상기 논문에 기재된 H_3PO_4-PVA를 사용하여 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0051] 비교예 5.(하기 도 5(c) Ref. 16)

[0052] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전극 활성 물질을 상기 제조예 1에서 제조한 탄소나노튜브 대신에 P.C. Chen, H.T. Chen, J. Qiu, C.W. Zhou, Nano Res. 3 (2010) 594.에 기재된 탄소나노튜브를 사용하였고, 전해질 역시 상기 논문에 기재된 H_3PO_4-PVA를 사용하여 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0053] 비교예 6.(하기 도 5(d) Ref. 14)

[0054] 상기 제조예 1 내지 제조예 4와 동일한 방법으로 슈퍼 커패시터를 제작하였으며, 다만 전극 활성 물질을 상기 제조예 1에서 제조한 탄소나노튜브 대신에 C.Z. Meng, C.H. Liu, L.Z. Chen, C.H. Hu, S.S. Fan, Nano Lett. 10 (2010) 4025.에 기재된 탄소나노튜브와 전도성 고분자인 폴리아닐린을 합성하여 제조한 CNT-PANI를 사용하였고, 전해질 역시 상기 논문에 기재된 H_2SO_4-PVA를 사용하여 슈퍼 커패시터를 제조하였다.

[0055] 실험예

[0056] 상기 탄소나노튜브의 구조와 형태는 주사전자현미경과 투과전자현미경을 통하여 확인하였고, 탄소나노튜브의 품질은 Raman 분광기를 통해 측정하였다. 전기화학적 특성은 전기화학 분석장치를 이용하여 2 전극 시스템에서 실시하였다.

[0057] (1) 휘어질 수 있고 전도성을 가진 종이는 일반적인 사무용 종이에 탄소나노튜브를 떨어뜨리는 drop-dry방법을 사용하여 제작하였다. 증류수에 1 ㎎/㎖의 농도로 탄소난튜브가 분산되어 있는 이미지는 하기 도 1(a)에 나타나 있다. 탄소나노튜브 분산 용액은 약 한 달이 지나도 침전물이 생기지 않을 정도로 안정적으로 분산되어 있다. 분산용액을 종이에 떨어뜨렸을 때 탄소나노튜브는 하기 도 1(b)에 나타나있는 바와 같이 종이 위해 균일하게 코팅된다. 하기 도 1(c)는 탄소나노튜브가 종이 위에 코팅된 것을 고배율의 주사전자현미경 이미지로 나타낸 것으로서, 탄소나노튜브 잉크를 떨어뜨려 종이 위에 코팅할 때 용매의 증발로 인하여 발생하는 모세관력과 종이와 탄소나노튜브 사이의 반데르발스 인력에 의해 탄소나노튜브는 종이에 매우 안정적으로 흡착되어 있다. 전도성이 있고 휘어질 수 있는 종이의 면저항은 약 10 Ω/sq이다. 탄소나노튜브의 벽수와 지름은 각각 2.1±0.5(평균±표준편차), 6.5±1.5 ㎚로 측정되었다.(하기 도 1(d), (e)) 또한, Raman 분광기를 통하여 탄소나노튜브의 품질을 측정하였을 때 G-band와 D-band의 비율은 거의 2에 가깝게 나타났다.(하기 도 1(f))

[0058] (2) 고체 상태의 유연한 탄소나노튜브/종이 기반의 슈퍼 커패시터는 매우 우수한 전기화학적 특성을 가지고 있다. 순환 전압-전류 실험결과 스캔 속도가 50 ㎷/s에서 그래프는 거의 사각형 형태를 보이고 있다.(도 2(a)) 이는 전압의 방향을 바꾸어 주었을 경우 슈퍼 커패시터가 빠르게 반응할 수 있다는 것을 의미한다. 방전시 전류와 스캔 속도의 비율은 1 V/s까지 일정하게 유지되므로 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 우수한 출력 효율을 나타내고 있다. 순환 전압-전류 실험에서 빠른 스캔 속도에서의 그래프 역시 하기 도 2(a)에 나타나 있다. 정전류 충-방전 측정에서 전류밀도를 2 A/g으로 측정하였을 때, 그래프는 하기 도 2(b)에 나타나있다. 3 V에서 2.96 V까지 작은 IR drop이 관찰되었다. 셀 기준이 정전용량과 질량당 전극의 커패시턴스는 아래의 식과 방전될 때의 기울기를 통하여 계산하였다.

[0059] $C_{cell} = I/(dV/dt)$, $C_{sp} = 4I/(M?(dV/dt))$

[0060] 여기에서 I는 가해준 전류, M은 양쪽 전극의 탄소나노튜브의 질량, dV/dt는 IR drop 이후 방전 그래프의 기울기이다. 질량당 정전용량은 전류밀도(I/M)가 2 A/g일 때, 134.6 F/g로 측정되었다.

[0061] 이와 같이, 본 발명에 따른 탄소나노튜브/종이 기반의 슈퍼커패시터는 높은 전류밀도에서 질량당 정전용량을 측정하여도 거의 감소가 없다. 질량당 정전용량과 전류밀도의 그래프에서 전류밀도를 30 A/g까지 올려주었을 때 2 A/g에 비해 82%의 정전용량을 유지한다.(하기 도 2(c))

[0062] 슈퍼 커패시터의 주파수 응답 능력은 전기화학적 임피던스 분석을 통하여 측정하였다. 나이퀴스트 그래프에서 임피던스의 가상 부분과 실제 부분이 도 2(d)에 나타나 있다. 슈퍼 커패시터로 반응하는 최대 주파수인 Knee 주파수는 3 Hz에서 관찰되었다. 등가직렬저항은 약 30.5 Ω으로 하기 도 2(d)의 삽입도에 나타나 있다. 여기서 반원이 나타나지 않는 것은 non-faradaic 반응을 하고 있음을 의미한다.

[0063] (3) 본 발명에 따른 탄소나노튜브/종이 기반의 이온성 고체 전해질 슈퍼 커패시터는 액체 상태의 슈퍼 커패시터와 비슷한 성능을 나타낸다.(하기 도 3(a)) 이는 고체 전해질의 이온들이 액체 전해질의 이온들과 마찬가지로 실리카 구조의 열려있는 경로를 통하여 자유롭게 이동할 수 있다는 것을 의미한다.

[0064] 하기 도 3(a)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브/종이 기반의 이온성 고체 전해질 슈퍼 커패시터의 경우 액체 전해질의 슈퍼 커패시터에 비해서도 성능 저하가 있지 않음을 알 수 있고, 본 발명에 따른 이온성 고체 전해질이 PVA를 기반으로 하는 수용성 고분자 전해질에 비해서도 뛰어난 특성을 갖는다. 본 발명에 따른 [EMIM][NTf2]-실리카를 사용한 고체 전해질은 전력밀도와 에너지 밀도 모두 수용성 황산-PVA 고체 전해질(상기 비교예 1)과 비교하였을 때 10 배 이상의 높은 값을 가짐을 확인할 수 있다.

[0065] 높은 전력 밀도는 실리카의 열린 경로에서 이온이 액체 상태의 전해질과 비교할 수 있을 만큼 빠르게 이동이 가능하다는 것을 의미한다. 상기 비교예 1에서는 ~ 1 V까지 작동할 수 있는 것에 비해서 본 발명에 따른 전해질은 ~ 3 V까지 작동할 수 있기 때문에 에너지 밀도가 높게 나타난다. 에너지 밀도와 출력 밀도는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

[0066] $E_{cell} = (C_{cell}?V^2)/(2M)$, $P_{cell} = V^2/(4R?M)$

[0067] 여기에서 V는 가해준 전력, M은 탄소나노튜브의 총 질량, R은 등가직렬저항에서 구한 저항값을 나타낸다.

[0068] (4) 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 하기 도 3(b)에 나타나 있는 바와 같이, 충-방전 반복 실험에서도 매우 뛰어난 특성을 가짐을 알 수 있다. 4000 회 동안 충-방전을 반복하였을 때(전류밀도 : ~ 15 A/g) 질량당 정전용량은 단지 3% 정도 변화하였다. 대부분의 변화는 처음부터 수백 회를 반복하였을 때 변화하였고, 1000 회 이상부터는 유의적 수준의 감소없이 0.4% 정도 변화를 보여 일정하게 유지됨을 확인하였다.

[0069] (5) 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 잘 휘어지는 성질을 가지며, 반복하여 굽혔다 펴는 실험을 진행하였을 때 정전용량, 에너지 밀도, 전력 밀도 등 전기화학적 특성에서 5% 내외의 변화가 일어났다. 4.5 ㎜ 곡률에서 굽혔다 펴는 동작을 100회 실시하기 전과 후의 변화는 순환 전압-전류 측정을 통하여 확인하였다.(하기 도4(a)) 질량당 정전용량의 변화는 134.6 F/g에서 139.8 F/g으로 변화하였다.

[0070] 유연한 슈퍼 커패시터의 굽힘 실험 전과 후는 하기 도 4(b)에 나타나 있다. 실험 결과, 물리적으로 굽혔다 펴는 것은 고체 전해질에서 이온의 움직임에 영향을 주지 않으며, 탄소나노튜브/종이 전극과 고체 전해질 사이의 계면 특성에 영향을 주지 않음을 의미한다.

[0071] (6) 용이한 이온 이동과 넓은 전기화학적 전압 범위의 [EMIM][NTf2]-실리카 전해질 덕분에 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터의 최대 전력 밀도는 164 ㎾/㎏이고, 에너지 밀도는 41 ㎾h/㎏으로 측정되었다. 이 측정 결과를 이제까지 발표된 다른 연구팀의 유연한 고체형 슈퍼 커패시터를 비교예(상기 비교예 3 내지 6)로 하여 비교시에 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터가 가장 높은 출력값을 가짐을 알 수 있다.(하기 도 5) 특히, 에너지 밀도는 거의 10 배 이상의 높은 값을 가지고, 전압 작동 범위에 있어서도 비교예는 ~ 1 V인 것에 비하여 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 ~ 3 V로서 작동 범위가 넓다. 상술한 바와 같이, 실리카 구조가 이온의 이동이 용이하게 하기 때문에 높은 전력 밀도를 갖는 것이 가능하고 이에 따라 에너지 밀도 역시 높아진다.

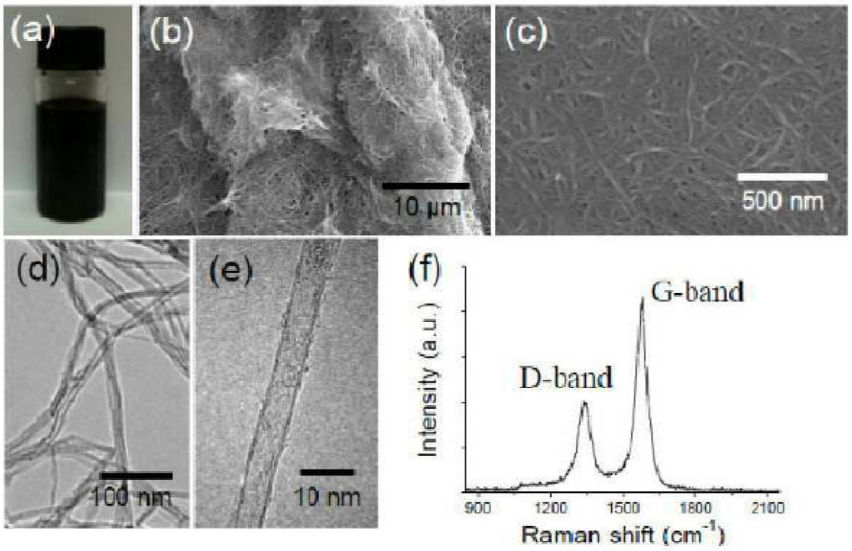
[0072] 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 탄소나노튜브, 종이 그리고 이온성 고체 전해질을 이용하여 제작한 것으로서, 종래의 이온성 액체 전해질을 사용한 슈퍼 커패시터와 동일 수준의 특성을 가지고, 황산-PVA 전해질을 이용한

슈퍼 커패시터에 비해서는 매우 뛰어난 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

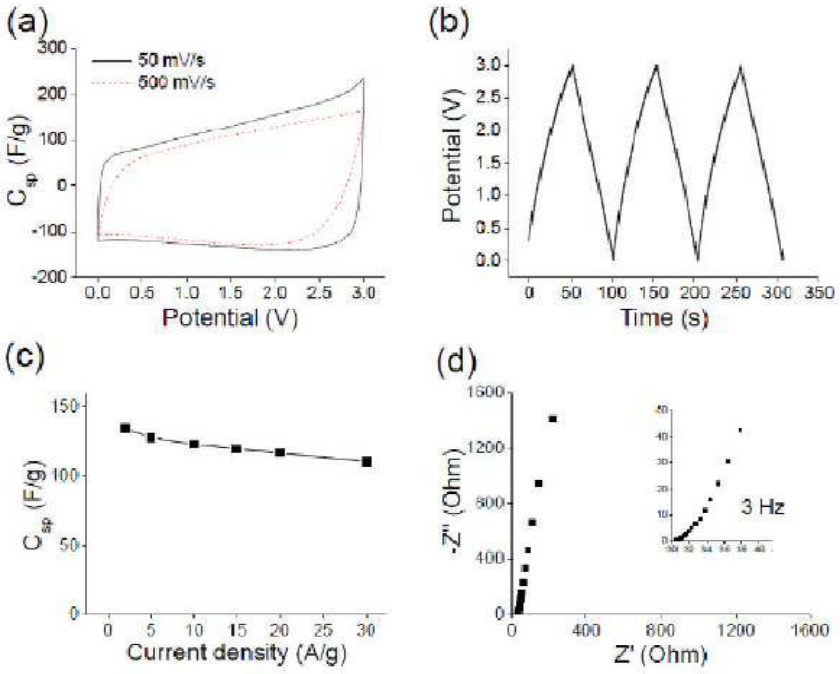
[0073] 질량당 정전용량, 최대 전력밀도와 에너지 밀도는 각각 135 F/g, 164 kW/kg, 41 Wh/kg을 갖는다. 또한, 매우 안정적으로 작동하며 충-방전을 4000 회를 반복하여도 질량당 정전용량은 약 3% 변화한다. 또한 4.5 ㎜ 곡률로 100 회 동안 굽혔다 피는 동작을 반복하였을 때 질량당 정전용량, 전력밀도, 에너지 밀도는 약 5% 미만으로 변화한다. 즉, 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터는 유연한 에너지 저장 장치 분야에서 낮은 제조비용과 높은 성능으로 다양한 분야에 활용될 수 있을 것이다.

도면

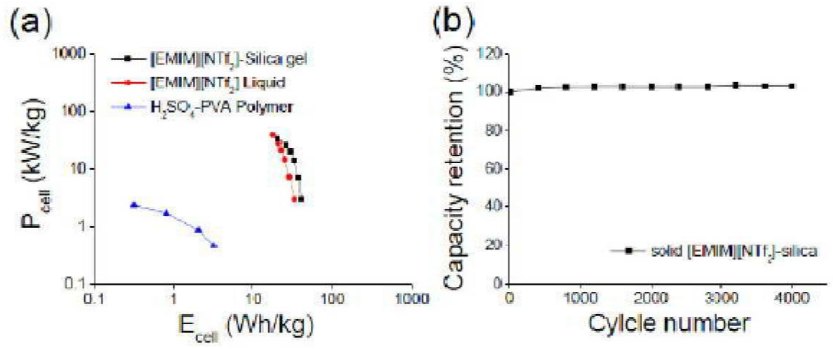
도면1



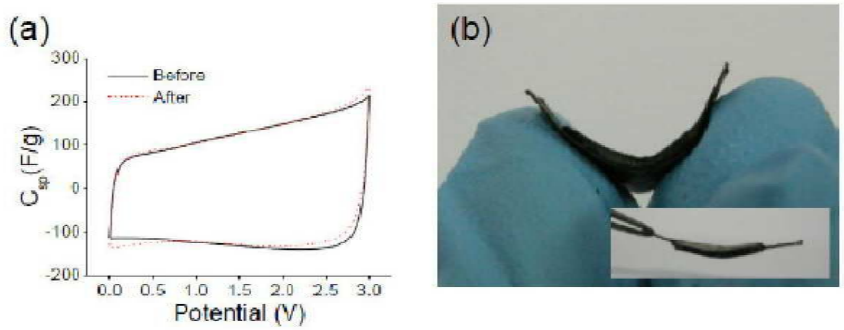
도면2



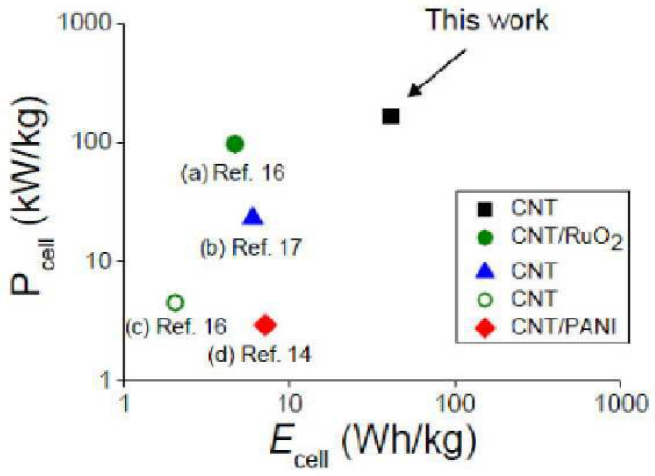
도면3


(a)
[EMIM][NTf2]-Silica gel
[EMIM][NTf2] Liquid
H2SO4-PVA Polymer
Pcell (kW/kg)
Ecell (Wh/kg)
(b)
Capacity retention (%)
solid [EMIM][NTf2]-silica
Cylcle number

도면4


(a)
Before
After
Csp (F/g)
Potential (V)
(b)

도면5


This work
(a) Ref. 16
(b) Ref. 17
(c) Ref. 16
(d) Ref. 14
CNT
CNT/RuO2
CNT
CNT
CNT/PANI
Pcell (kW/kg)
Ecell (Wh/kg)