



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0054239

(43) 공개일자 2015년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2013-0136433

(22) 출원일자 2013년11월11일

심사청구일자 2013년11월11일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

진형준

서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동13단지아파트)

윤영수

인천 남구 인주대로137번길 23-4, (용현동)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

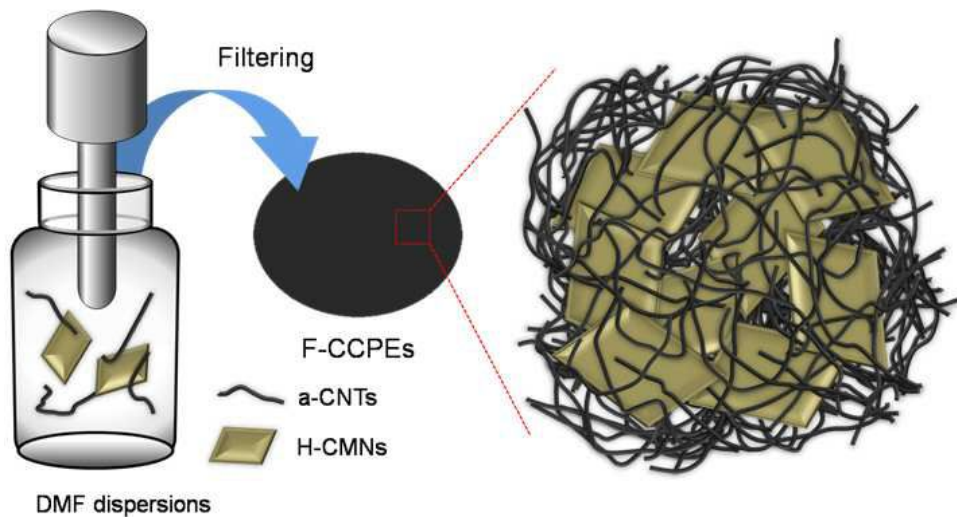
(54) 발명의 명칭 필름 형태의 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 필름 형태의 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 전기 전도도와 비표면적을 갖고 많은 헤테로 원소를 포함하며 사이클 안정성과 기계적 물성이 우수한 바인더나 집전체가 없는 자가지지형 탄소 복합체 필름 형태의 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따른 제조방법은 높은 전기 전도도와 비표면적을 갖고 슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도를 향상시키며 사이클 안정성과 기계적 물성이 우수한 바인더나 집전체가 없는 자가지지형 탄소 복합체 필름 형태의 전극을 제공하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2010-C1AAA001-0029018

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용

기 여 율 1/3

주관기관 동국대학교

연구기간 2013.09.30 ~ 2014.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A1A2A10008534

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 나노구조화된 바이오소재 기반 고에너지 탄소 전극의 개발

기 여 율 1/3

주관기관 인하대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037240

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 이온성액체 겔 고분자 전해질 소재의 고전압 안정화 기술

기 여 율 1/3

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 탄소나노튜브를 산처리하는 단계;
- (2) 누에(Bombyx mori)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계;
- (3) 재생 실크 피브로인이 용해된 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리 활성화제를 혼합하여 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 제조하는 단계;
- (4) 상기 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 탄화하여 탄소나노플레이트를 제조하는 단계; 및
- (5) 상기 (1)단계에서 산처리한 탄소나노튜브와 상기 (4)단계에서 제조한 탄소나노플레이트를 혼합하여 여과하는 단계;를 포함하는 필름 형태의 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제가 1 : 0.1 내지 10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 필름 형태의 전극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (4)단계에서 탄소나노플레이트는 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 400 내지 2500℃에서 1 내지 24시간 동안 탄화하여 제조된 것을 특징으로 하는 필름 형태의 전극의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (5)단계는 탄소나노튜브와 탄소나노플레이트가 각각 분산된 분산액을 혼합하여 진공여과법으로 여과하는 것을 특징으로 하는 필름 형태의 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 필름 형태의 전극.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 필름 형태의 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 전기 전도도와 비표면적을 갖고 많은 헤테로 원소를 포함하며 사이클 안정성과 기계적 물성이 우수한 바인더나 집전체가 없는 자기지지형 탄소 복합체 필름 형태의 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002]

슈퍼커패시터는 기존의 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도와 높은 출력 밀도를 가지며, 배터리에 비해 높은 싸이클 안정성을 가지고 있다. 특히 슈퍼커패시터는 수조 내로 완전히 에너지(10 kW Kg^{-1})를 충전하거나 방전할 수 있다. 그러나 기존의 배터리에 비해 상대적으로 낮은 에너지 밀도(대략 5 kW Kg^{-1})를 가지고 있기 때문에 전기 자동차, 휴대용 전자기기의 응용에 있어 큰 제약이 있다. 대한민국 등록특허 제10-1118186호(초고용량 커패시터용 전극물질, 이 전극물질을 이용한 초고용량 커패시터 전극 및 그 제조방법)에 탄화가능한 폴리머와 입자상으로 된 1종 이상의 탄소재를 혼합하여 집전체에 직접 방사한 후 열처리하여 전극의 충전밀도와 비표면적을 증가시켜 등가직렬저항이 작고 충전용량이 큰 초고용량 커패시터의 전극을 제조하는 방법을 제시하고 있다.

[0003]

바인더나 다른 지지체 없이 얇은 필름 형태의 전극을 제조하는 것은 슈퍼커패시터의 에너지 밀도를 최대한 높일 수 있는 방법 중 하나이다. 또한, 에너지 밀도는 $CV_i^2/2$ (C =커패시턴스, V_i =전압)으로 계산되기 때문에 높은 구동 전압이 필요하다. 출력 밀도는 $P_{\max}=V_i^2/(4R_m)$ (R =ESR, the equivalent series resistance)으로 나타내는데 이를 통해 커패시터의 성능에 C 와 ESR이 중요한 것을 알 수 있다. 그러므로 높은 커패시턴스와 전기 전도도, 빠른 이온의 이동도를 위한 미세기공을 가지는 구조의 필름이 가장 이상적인 커패시터의 전극이 될 수 있다.

[0004]

탄소재료는 슈퍼커패시터의 전극재료로 사용하기 적합한 물리적, 화학적 성질을 가지고 있어 나노 구조를 가지는 탄소계 물질이 우수한 커패시터 전극재료로써 사용되고 있다. 나노 구조를 가지는 탄소재료 중 하나인 탄소나노튜브의 경우에는 페이퍼 형태로 제작이 가능하여 집전체와 바인더 없이 전극 제조가 가능하나 탄소나노튜브로만 이루어진 전극의 경우 낮은 커패시턴스 값을 보이는데 이는 상대적으로 낮은 비표면적에 기인한다. 따라서, 이러한 낮은 커패시턴스를 해결하기 위해 의사 커패시터 효과를 보이는 산화 금속이나 전도성 고분자를 사용하여 커패시턴스 값을 올리는 방법이 사용되고 있으나, 이 경우 좋지 못한 안정성과 좁은 구동 전압을 나타내기 때문에 한계점을 지니고 있다. 이에, 본 발명자는 탄소재료에 헤테로원소를 도입하여 의사 커패시터 효과로 인해 커패시턴스의 증가를 나타내는 재생 실크 용액을 통해 제조된 탄소나노플레이트를 이용하여 집전체와 바인더가 포함되어 있지 않고 전기 전도도, 기계적 물성, 비표면적, 충/방전 안정성 등을 향상시키고자 한다.

[0005]

누에(*Bombyx mori*)의 고치로부터 생산된 실크는 자연에서 가장 풍부한 고분자 중에 하나이다. 이 실크는 섬유 단백질인 피브로인과 피브로인을 감싸고 접착, 코팅 기능을 하는 세리신 단백질로 이루어져 있는데, 실크 단백질은 보통 피브로인을 의미한다. 실크 피브로인은 수용성인 세리신을 녹이는 과정을 통해 새로운 물질인 재생 실크 피브로인으로 만들어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 발명의 목적은 높은 커패시턴스와 전기 전도도, 빠른 이온 이동도를 위한 미세기공 구조를 갖고 바인더나 다른 지지체가 없는 필름 형태의 탄소 복합체 전극을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 탄소나노튜브를 산처리하는 단계; (2) 누에(*Bombyx mori*)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계; (3) 재생 실크 피브로인이 용해된 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리 활성화제를 혼합하여 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 제조하는 단계; (4) 상기 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 탄화하여 탄소나노플레이트를 제조하는 단계; 및 (5) 상기 (1)단계에서 산처리한 탄소나노튜브와 상기 (4)단계에서 제조한 탄소나노플레이트를 혼합하여 여과하는 단계;를 포함하는 필름 형태의 전극의 제조방법을 제공한다.

[0008]

상기 (3)단계에서 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제가 1 : 0.1 내지 10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0009]

상기 (4)단계에서 탄소나노플레이트는 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 400 내지 2500℃에서 1 내지

24시간 동안 탄화하여 제조된 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (5)단계는 탄소나노튜브와 탄소나노플레이트가 각각 분산된 분산액을 혼합하여 진공여과법으로 여과하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 필름 형태의 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면 산처리한 탄소나노튜브와 많은 양의 미세기공과 헤테로원소를 갖는 탄소나노플레이트를 복합화함으로써, 높은 전기 전도도와 비표면적을 갖고 슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도를 향상시키며 사이클 안정성과 기계적 물성이 우수한 바인더나 집전체가 없는 자기지지형 탄소 복합체 필름 형태의 전극을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 (a) a-CNT 필름의 네트워크 구조를 보여주는 FE-SEM 이미지, (b) 얇힌 구조의 a-CNT 부분을 보여주는 FE-SEM 이미지.

도 2는 (a) a-CNT의 XPS C 1s 스펙트럼, (b) a-CNT 필름의 질소 등은 흡/탈착 그래프.

도 3은 (a, b) H-CMNs의 저, 고배율의 FE-TEM 이미지, (c, d) H-CMNs의 AFM 이미지.

도 4는 H-CMNs의 XPS 스펙트럼 (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s.

도 5는 H-CMNs의 (a) 라만 분석 측정 그래프, (b) 질소 등은 흡/탈착 그래프(삽입된 그래프는 기공 크기의 분포를 나타냄).

도 6은 F-CCPEs 제조방법의 개략도.

도 7은 F-CCPE의 (a) 실제 이미지, (b) FE-SEM 이미지, (c) 질소 등은 흡/탈착 그래프(삽입된 그래프는 기공 크기의 분포를 나타냄), (d) 상기 (b)에서 나타난 a-CNT 네트워크에 강하게 결합된 H-CMNs 부분의 고배율 FE-SEM 이미지.

도 8은 주사 속도 2(검정), 5(빨강), 10(초록), 20(파랑) mV/s에서 (a) F-CCPEs와 (b) F-CNTPEs의 순환 전압 전류 측정값, (c) F-CCPEs와 (d) F-CNTPEs의 galvanostatic 충/방전 그래프(전류 밀도 1(검정 실선), 2(빨강 점선), 5(파랑 점선) A/g), (e) 수계 전해질에서 다양한 전류 밀도에서 측정한 비커패시턴스(F-CCPEs(검정 사각), F-CNTPEs(빨강 원)), (f) 수계 전해질에서 10,000회 충/방전시 F-CCPEs의 커패시턴스 유지 비율.

도 9는 (a) F-CCPEs의 주사 속도 300(검정 실선), 500(빨강 점선), 750(초록 점선), 1000(파랑 점선) mV/s에서의 순환 전압 전류 측정 그래프와 300 mV/s(자주색 실선)에서의 F-CNTPEs의 순환 전압 전류 측정 그래프, (b) 다양한 전류 밀도에서 F-CCPEs(검정 사각)와 F-CNTPEs(빨강 원)의 비커패시턴스, (c) 진동수 100 kHz에서 0.1 Hz 사이에서의 F-CCPEs(검정 사각)와 F-CNTPEs(빨강 원)의 Nyquist plot, (d) 수계 전해질과 유기 전해질에서의 F-CCPE와 F-CNTPE 전극의 슈퍼커패시터 Ragone plot.

도 10은 유기 전해질에서 20,000회 충/방전시 F-CCPEs의 커패시턴스 유지 비율.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명에서 a-CNTs는 산처리한 탄소나노튜브, H-CMNs는 재생 실크 피브로인과 알칼리게 활성화제가 혼합된 필름의 탄화 과정을 통해 만든 많은 헤테로원자들을 포함한 미소공성 탄소나노플레이트, F-CCPEs는 자기지지형 탄소 복합체 필름 전극을 의미한다.

[0016] 본 발명은 (1) 탄소나노튜브를 산처리하는 단계; (2) 누에(Bombyx mori)의 고치에서 뽑은 실크로부터 세리신을 제거하여 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계; (3) 재생 실크 피브로인이 용해된 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리 활성화제를 혼합하여 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 제조하는 단계; (4) 상기 재생 실크

피브로인-알칼리 활성화제 필름을 탄화하여 탄소나노플레이트를 제조하는 단계; 및 (5) 상기 (1)단계에서 산처리한 탄소나노튜브와 상기 (4)단계에서 제조한 탄소나노플레이트를 혼합하여 여과하는 단계;를 포함하는 필름 형태의 전극의 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 (1)단계에서 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 어느 것이든 사용이 가능하다.

[0018] 상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인은 누에고치를 끓는 Na_2CO_3 수용액에서 20 내지 30분 동안 열처리하여 세리신을 제거하고 정련하여 제조될 수 있다.

[0019] 상기 (3)단계에서 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 15 내지 25 °C에서 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide의 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 의 혼합용액에 녹이고 물에서 24 내지 96시간 동안 투석하여 제조할 수 있으며, 상기 재생 실크 피브로인을 용해시키는 용매의 농도가 낮을 경우 용해될 수 있는 재생 실크 피브로인의 양이 감소하므로 용매의 농도는 1 내지 10.0 M인 것이 바람직하다. 또한, 재생 실크 피브로인 수용액의 농도는 0.01 내지 23 wt%, 바람직하게는 7 내지 8 wt%인 것이 최적의 효과를 나타낸다.

[0020] 상기 (3)단계에서 알칼리게 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상인 것이 바람직하며, 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리 활성화제를 20 내지 40분 동안 교반시키고 캐스트한 다음, 상기 캐스트된 용액을 60 내지 200 °C에서 24 내지 80시간 동안 건조시켜 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 제조할 수 있다.

[0021] 상기 (3)단계에서 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리게 활성화제가 1 : 0.1 내지 10, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 3의 중량비로 혼합된 것이 바람직하다. 활성화에 사용되는 재생 실크 피브로인 대비 알칼리게 활성화제의 중량비는 H-CMNs의 고유 표면적에 영향을 미친다. 재생 실크 피브로인과 알칼리게 활성화제의 중량비가 1일 때 가장 높은 표면적을 가지게 되며 활성화제의 양이 늘어날수록 미세공과 중기공의 비율은 증가하나, 지나치게 많은 양의 활성화제는 미세공의 생성에 오히려 부정적인 영향을 끼친다.

[0022] 상기와 같은 거친 표면을 생성하는 알칼리게 활성화제에 의한 활성화법에 의하면 증기에 의한 활성화법과 비교할 때보다 더 넓은 표면적과 바늘형태의 미세공을 더 많이 형성하게 된다. 이는 전하 축적에 많은 이점을 가지게 하는 중요한 요인이 되며, 이러한 미세공과 거친 표면은 나노플레이트가 다시 몽치(restacking)는 현상을 감소시켜 전극과 전해질의 넓은 전기화학적 접촉면을 갖게 하는 효과가 있다.

[0023] 상기 (4)단계에서 탄소나노플레이트는 재생 실크 피브로인-알칼리 활성화제 필름을 400 내지 2500 °C, 바람직하게는 800 내지 900 °C에서 1 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 4 시간 동안 탄화하여 제조된 것이 바람직하다.

[0024] 상기 (5)단계는 탄소나노튜브와 탄소나노플레이트가 각각 분산된 분산액을 혼합하여 진공여과법으로 여과하는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명에 따른 필름 전극(F-CCPEs)은 $2.3 \times 10^2 \text{ S/cm}$ 의 높은 전기 전도도와 $1211.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 갖고 전기적 활성을 가진 많은 양의 헤테로 원소를 가지며 유연한 기계적 물성을 나타내어 바인더와 집전체 없이도 높은 전기적 성능을 나타낸다. 또한, 수계와 유기계 전해질에서 각각 275, 148 F/g의 높은 정전 용량과 63 Wh/Kg과 140 kW/Kg의 높은 에너지 밀도와 출력밀도를 가지며, 20,000회의 충/방전시에도 높은 사이클 안정성을 나타낸다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 필름 형태의 전극을 제공한다.

[0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0028] 실시예 1. a-CNTs와 H-CMNs의 제조

[0029] a-CNTs는 단일층 탄소나노튜브(IIjin, Korea)를 황산과 질산이 3 : 1의 부피비로 혼합된 산용액에서 60 °C로 3시간 동안 산처리함으로써 제조하였다.

[0030] H-CMNs는 다음과 같이 제조하였다. 누에의 고치를 탄산나트륨(OCI company, 99 %, 0.02 M) 수용액에서 30분 동안 끓인 다음, 접착 및 코팅 기능을 하는 세리신을 물로 수회 깨끗하게 씻어내어 재생 실크 피브로인을 제조하였다. 상기 재생 실크 피브로인을 상온에서 9.3 M의 리튬브로마이드(Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 수용액에 녹여 20 wt%의 재생 실크 피브로인 수용액을 제조한 다음, Slide-a-Lyzer dialysis cassettes(Pierce, MWC0 3500)를 이용하여 물에서 36시간 동안 투석하여 최종 재생 실크 피브로인 수용액의 농도가 8.0 wt%가 되도록 하였다. 이후, 재생 실크 피브로인과 KOH를 1 : 1의 무게비로 H-CMNs를 제조하기 위해 100 g의 재생 실크 피브로인 수용액에 8 g의 KOH를 첨가하고 30분 동안 교반하여 용해한 후에 테프론 용기에 담아 120 °C에서 3일 동안 건조시켜 재생 실크 피브로인-KOH 필름을 제조하였다. 이렇게 만들어진 재생 실크 피브로인-KOH 필름을 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시켜 200 ml/min의 아르곤 분위기 하에서 2시간 동안 탄화하여 H-CMNs를 제조하고, 증류수와 에탄올(OCI company, 99.9 %)로 세척하여 30 °C의 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0031] 실시예 2. F-CCPEs의 제조

[0032] 상기 제조된 a-CNTs와 H-CMNs를 이용하여 F-CCPEs를 제조하였다. 10 mg의 a-CNTs와 10 mg의 H-CMNs를 각각 dimethylformamide(DMF, 0.05 wt%)에 초음파 방법을 통해 분산시킨 후, 두 분산액을 10분간 혼합하여 만든 최종 분산액을 알루미늄아 멤브레인을 통해 진공 필터를 사용하여 여과하고 에탄올로 수회 세척하여 60 °C 오븐에서 3시간 동안 건조시켰다. 최종적으로 실온의 진공 오븐에서 2일 동안 건조하여 제조하였고, 같은 방법으로 H-CMNs 없이 a-CNTs만의 전극도 제조하였다.

[0033] 실험예.

[0034] 제조된 샘플의 구조는 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan), 전계 방사형 투과 전자 현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan)과 원자 현미경(AFM, Digital Instrument Nanoscope IVA)을 통하여 분석하였다.

[0035] 성분 조사는 X선 광전자분광법(XPS, AXIS-HIS, Kratos Analytical, Japan)을 통하여 1500 eV Dual-chromatic MgK α X선을 사용하여 분석하였고, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적과 평균 기공 직경을 측정하기 위해 기공도 측정기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 -196 °C 등온 조건에서 질소 흡/탈착 분석을 이용하였다. 라만 분석에서는 473 nm(2.62 eV) 파장의 레이저, 50 μ m의 핀홀, 600 grooves/mm grating 조건으로 측정하였다. 또한, 비파괴적인 분석을 위해 약한 레이저를 사용하였다.

[0036] 전기화학적 성질은 2-전극 시스템에서 측정하였다. 제조된 필름을 직경 1 cm 크기로 잘라낸 후 사용하였다. 두 개의 전극 사이에는 다공성 폴리프로필렌 분리막을 넣고 스테인리스 셀에 아르곤 분위기의 글러브 박스(산소와 수분 1 ppm 이하)에서 조립하였다.

[0037] 전기화학 측정은 순환 전압 전류법과 대시간 전위차법 그리고 전기 임피던스 분광학(EIS)(PGSTAT302N, Autolab)을 이용하여 수계 전해질(1 M H₂SO₄(OCIcompany, 95 %))과 유기 전해질(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(BMIM BF₄)/acetonitrile(AN), 1 : 1의 무게비)에서 측정하였다. 에너지 밀도는 두 전극의 평균 질량으로 $E_{cell}=CV_{max}^2/8$ 의 공식으로 계산하였다.

[0038] (1) 제조한 a-CNT 전극의 표면 구조를 도 1(a)에서 볼 수 있다. a-CNTs가 밀집되어 얇힌 구조로 유연한 필름 형태를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 몇 개의 CNTs가 얇힌 부분 때문에 표면이 상당히 거친 것을 알 수 있다. 산처리에 의하여 표면에 결함들이 발생하지만 산처리하지 않은 CNT 필름의 전기 전도도(280 S cm⁻¹)와 거의 비슷한 수치(230 S cm⁻¹)를 나타내는데, 이는 a-CNT의 표면에서는 많은 결함이 발생되지만 여러가닥의 a-CNTs로 이루어진 번들의 내부에는 이와 같은 결함이 적기 때문에 전자가 이동할 수 있는 경로를 제공하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.

[0039] (2) 도 2(a)에 나타낸 XPS 측정값을 보면 288.6 eV에서 -C(O)O 피크와 sp²C=C의 284.2 eV 피크, sp³C-C의

285.0 eV 피크를 볼 수 있는데, 이를 통해 산처리 후 a-CNT 필름의 넓은 표면이 산화되었고 많은 결함이 발생한 것을 알 수 있다. 산소의 함유량은 12.1 at%로 계산되었다. 이러한 높은 함량은 의사 커패시터 효과에 의한 수계 전해질에서 전기화학적 성능 향상에 큰 기여를 하는 효과가 있다. 그러나, 상대적으로 밀집 구조의 a-CNT 필름의 구조는 활성탄소보다 낮은 비표면적($112.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 갖는 것으로 나타났다(도 2(b)).

[0040]

(3) H-CMNs의 고배율과 저배율의 FE-TEM 이미지는 도 3에서 볼 수 있다. 수 마이크로 크기의 측면 두께(~80 nm)를 볼 수 있으며, AFM을 통해 확인한 표면 특성도 상당히 거친 것을 알 수 있다. 이러한 거친 표면 구조는 전기화학적으로 반응할 수 있는 표면을 향상시키는데 효과가 있을 것으로 보인다. 도 3 (a)에서는 부분적으로 H-CMNs가 접힌 형태를 볼 수 있는데 이는 잘 알려진 산화 그래핀과 유사하게 유연한 성질을 가지는 것으로 볼 수 있다.

[0041]

(4) 도 4(a-c)에서 H-CMNs의 XPS 측정값을 볼 수 있다. C 1s XPS 측정값에서 몇몇 피크(C-O와 C-N의 285.9 eV, C(O)O의 289.6 eV, C-C의 284.6 eV)를 볼 수 있다. 질소 원자의 경우 대부분 pyrrolic/pyridine 형태로 존재하는 것을 400.0 eV에서의 N 1s 피크를 통해 알 수 있다. 질소는 그래핀의 가장자리에서 오각형 구조 또는 피리딘 구조로 존재할 것으로 판단된다. O 1s 측정값에서 보이는 531.5 eV와 532.1 eV 피크는 산소 원자가 카르보닐 그룹과 다른 여러 가지 그룹으로 존재하는 것을 나타낸다. 이러한 탄소 표면의 헤테로원소들은 슈퍼커패시터의 전극에 있어 장점을 나타내는 효과가 있다. 전극에서 산화/환원 반응을 일으키고 친수성 성질의 표면 때문에 전해질의 접근성이 좋아지는 장점이 있다. XPS 측정 결과 H-CMNs의 질소와 산소의 함량은 각각 4.2 wt%와 13.4 wt%로 측정되었다.

[0042]

(5) 도 5(a)는 H-CMNs의 라만 분광법 결과를 보여주고 있다. ~1357, ~1593과 ~2746 cm^{-1} 에서 D, G와 2D 구간을 보여주고 있다. G와 D의 비율($I_G I_D^{-1}$)과 G와 2D($I_G I_{2D}^{-1}$)의 비율은 각각 ~1과 ~0.36으로 나타났다. $I_G I_D^{-1} = C(\lambda)L^{-1}$ 방정식을 통해서 평균 결정 크기를 구하였다. L은 그래핀의 크기로 계산하였고, $C = 4.4 \text{ nm}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 로 결정의 크기(L)는 4.4 nm로 계산되었다. 또한, H-CMNs의 질소 등은 흡/탈착 측정과 기공 크기의 분포를 통해 IUPAC type-I 미세기공 구조를 갖는 것으로 측정되었다. 비표면적은 $2441.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 크기가 1 nm 이하의 초미세기공을 갖는 것으로 나타났다.

[0043]

(6) 도 6은 F-CCPEs의 제조방법을 나타내었다. F-CCPEs는 화학 반응이나 추가적인 처리 없이 간단한 여과법을 통해 제조하는데 이런 방법으로 제조하여도 a-CNT 네트워크에 H-CMNs가 분산되어 강하게 결합되어 있는 것을 알 수 있다.

[0044]

(7) 도 7은 F-CCPEs 분석 결과를 나타내었다. 이것을 통해 F-CCPEs의 표면이 무작위로 배향되어 있는 H-CMNs 때문에 매우 거칠게 나타났다(도 7b). 이러한 결과는 전해질과의 접촉성을 증가시키고 이온 이동도를 증가시킨다. H-CMNs와 a-CNT의 강한 결합(도 7(d))으로 인해 유연한 필름을 얻었다(도 7(a)). F-CCPEs는 F-CNTPEs의 비표면적($112.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)에 비해 매우 높은 비표면적($1211.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 갖고, 대부분의 기공은 초미세기공으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

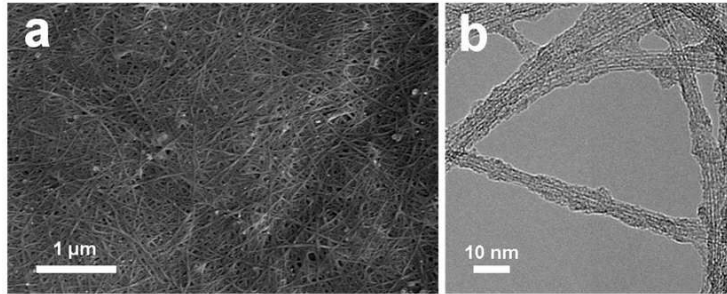
[0045]

(8) F-CCPEs와 F-CNTPEs의 전기화학 특성은 1 M H_2SO_4 수계 전해질을 사용하여 측정하였다. F-CCPEs의 순환 전압 전류법의 측정값은 도 8(a)에 나타내었다. 그래프의 형태는 이상적인 커패시터 반응을 보이는 사각형에 가까웠다. 그리고 0.5 V 부근에서 피크를 볼 수 있는데 이는 주사 속도의 증가와 함께 점차 증가하는 것으로 보였다. 측정 결과를 분석하면 F-CCPEs는 EDLC 반응과 함께 헤테로원소에 의한 의사 커패시터 반응으로 커패시터 거동을 보여주었다. F-CNTPEs 또한 비슷한 형태의 그래프를 나타냈으나, F-CCPEs에 비해 적은 EDLC 반응과 작은 피크값을 보여주었다. 이는 F-CNTPEs의 낮은 비표면적과 약한 산화/환원 반응 때문으로 보인다.

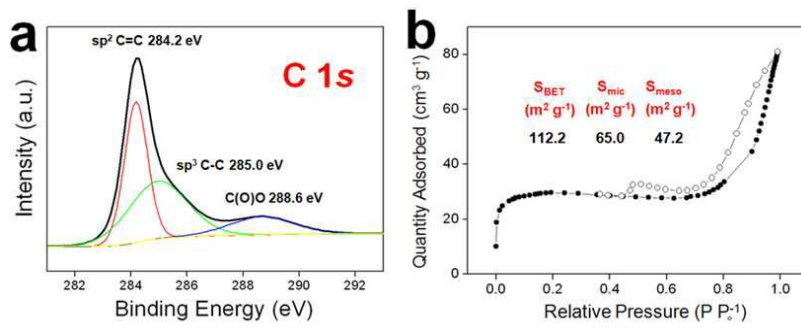
- [0046] 도 8 (c)와 (d)는 F-CCPEs와 F-CNTPEs의 galvanostatic 충/방전 그래프를 보여준다. 전류 밀도는 1, 2, 5 A g⁻¹로 측정하였다. F-CNTPEs의 경우 많은 양의 헤테로원소가 있어도 낮은 dynamic voltage (IR) drop를 보여주었고 이는 지지체가 없어도 우수한 전극으로 사용될 수 있는 것을 보여준다. 또한, 그래프를 통해 산화/환원 반응이 일어나는 것도 확인할 수 있었다. 산성 전해질에서 0.4와 0.6 V 사이에서 비선형적 그래프를 보여주는데 이는 CV 측정 결과에서도 확인할 수 있다. 그러나, F-CNTPEs는 F-CCPEs보다 낮은 커패시턴스를 보여주는데 이는 EDLC 반응과 의사 커패시터 반응이 적게 일어나기 때문이다.
- [0047] 도 8(e)는 F-CCPEs와 F-CNTPEs의 비커패시턴스 값을 보여준다. 전류 밀도가 0.1에 50 A g⁻¹으로 증가하면서 F-CCPEs와 F-CNTPEs의 비커패시턴스는 각각 275에서 73 F g⁻¹, 211에서 30 F g⁻¹으로 떨어졌다. 전류 밀도가 5 A g⁻¹보다 낮은 때에는 헤테로 원소의 의사 커패시터 효과로 인해 커패시턴스 값이 크게 증가하였다. 5 A g⁻¹보다 클 때는 비교적 평탄하였고 F-CCPEs와 F-CNTPEs의 커패시턴스 유지 비율은 5 A g⁻¹에서 50 A g⁻¹로 증가할 때 각각 61 %와 46 %였다.
- [0048] F-CCPEs는 F-CNTPEs보다 좋은 rate 특성과 밀집 구조의 F-CNTPEs보다 H-CMNs의 삽입 때문에 밀집 구조가 되지 않아 상대적으로 이온의 이동도가 높았으며, 10,000회의 충/방전에서도 좋은 안정성을 가졌다(도 8(f)). 10,000회 충/방전 후의 커패시턴스 유지 비율은 91.6 %로 나타났다.
- [0049] (9) 수계 전해질을 사용한 측정을 BMIM BF₄/AN 무게비 1:1의 유기 전해질을 이용해서도 측정하였는데, F-CCPEs와 F-CNTPEs 모두 0에서 3.5 V 범위에서 다양한 주사 속도로 측정하였을 때 전형적인 커패시터 CV 그래프 형태를 보여주었다(도 9(a)). F-CCPEs의 EDLC 반응이 더 크게 일어났고, galvanostatic 충/방전시에도 넓은 전압 범위에서 안정한 형태를 보였다. 1에서 40 Ag⁻¹ 범위에서 galvanostatic 충/방전 측정을 통해 비커패시턴스를 계산하였다. F-CCPEs의 비커패시턴스는 148 F g⁻¹까지 측정되었고, 모든 범위에서 F-CNTPEs보다 높은 값을 보였다(도 9(b)).
- [0050] 도 9(c)는 F-CCPEs와 F-CNTPEs의 진동수 100 kHz에서 0.1 Hz 사이에서의 Nyquist plot를 보여준다. 낮은 진동수 범위에서 커패시터의 이상적인 수직형 plot를 보여주었고, 높은 진동수 범위에서는 기공구조와 전하 이동 저항 관련으로 나타나는 반원 형태의 plot를 보여주었다. F-CCPEs의 반원형 plot은 F-CNTPEs의 plot보다 낮았다. 이는 F-CCPEs가 F-CNTPEs보다 좋은 기공 접근성을 가지기 때문이다. F-CCPEs의 ESR은 6.9 Ω(224 Hz에서의 결과로 측정한 값)로 F-CNTPEs(ESR = 13.6 Ω)보다 낮은 값을 가졌다. 3.5 V의 구동 전압에서 높은 커패시턴스 (~148 F g⁻¹)와 낮은 ESR를 가지는 것으로 매우 좋은 에너지와 출력 특성을 가질 것으로 판단된다. 이는 도 9(d)의 Ragone plot에서 비교하여 알 수 있다. F-CCPEs의 에너지 밀도와 출력 밀도는 각각 63 Wh Kg⁻¹과 140 kW Kg⁻¹으로 F-CNTPEs의 값(26 Wh Kg⁻¹)보다 높았고, 리튬이온전지의 값보다도 높았다.
- [0051] 또한, 지지체나 바인더 없이 제조할 수 있는 필름 형태의 전극이기 때문에 슈퍼커패시터 장비에서 최적화된 에너지 밀도값을 보여줄 것으로 판단된다. 커패시턴스 값은 20,000회 충/방전 후에도 90.3 % 유지하는 좋은 안정성을 나타냈다(도 10).
- [0052] 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

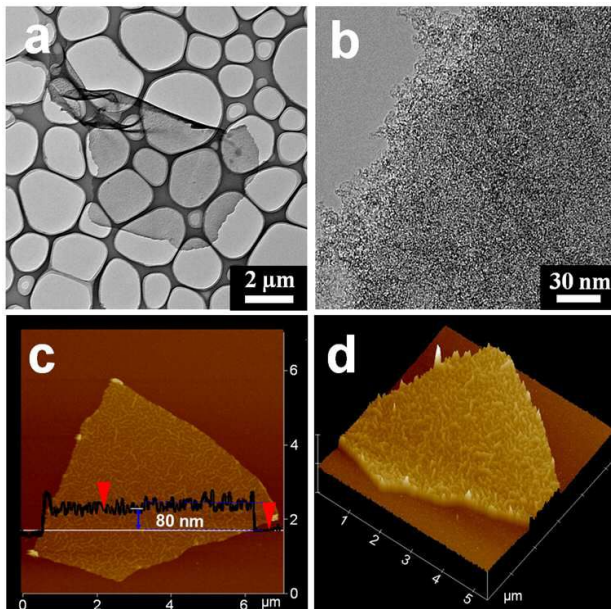
도면1



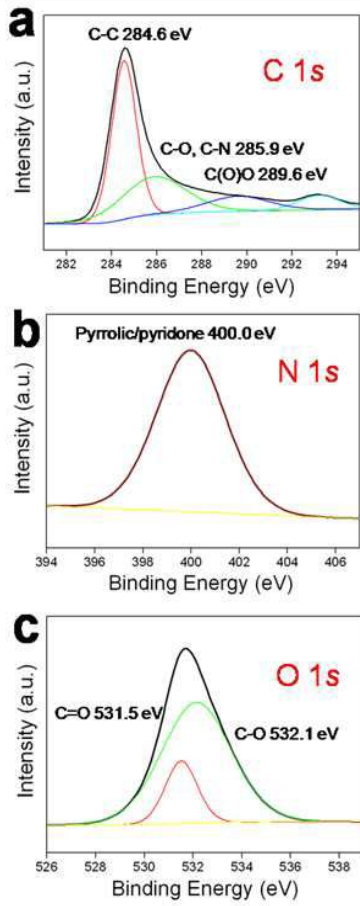
도면2



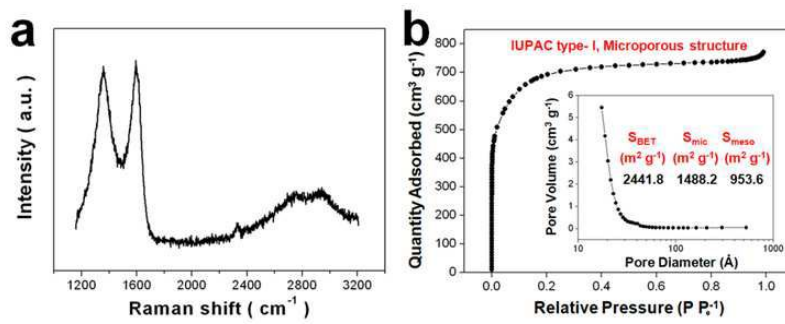
도면3



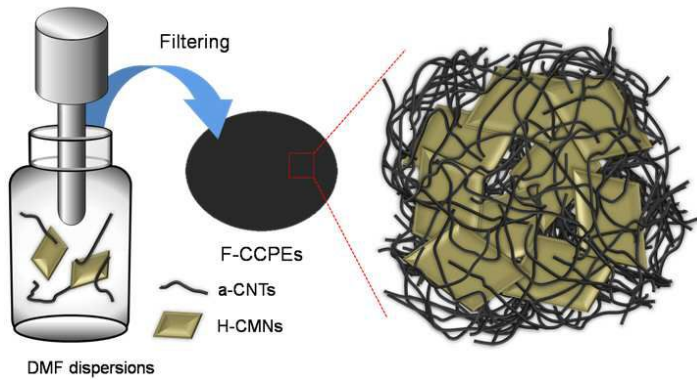
도면4



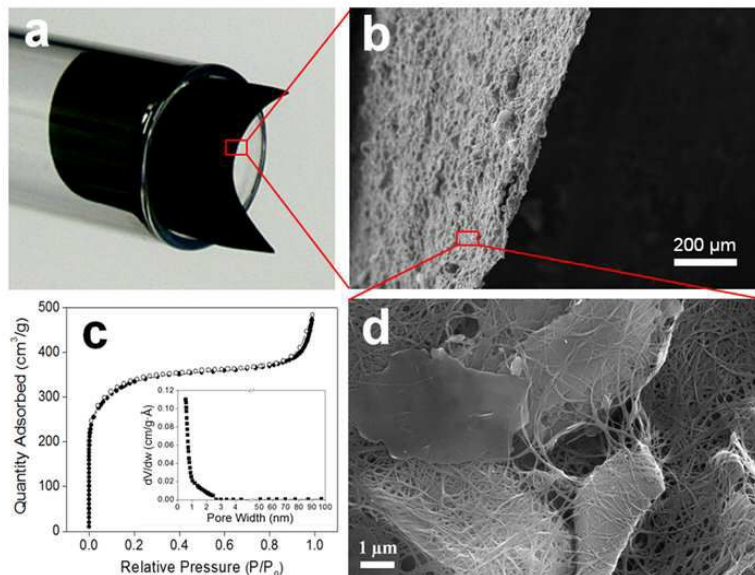
도면5



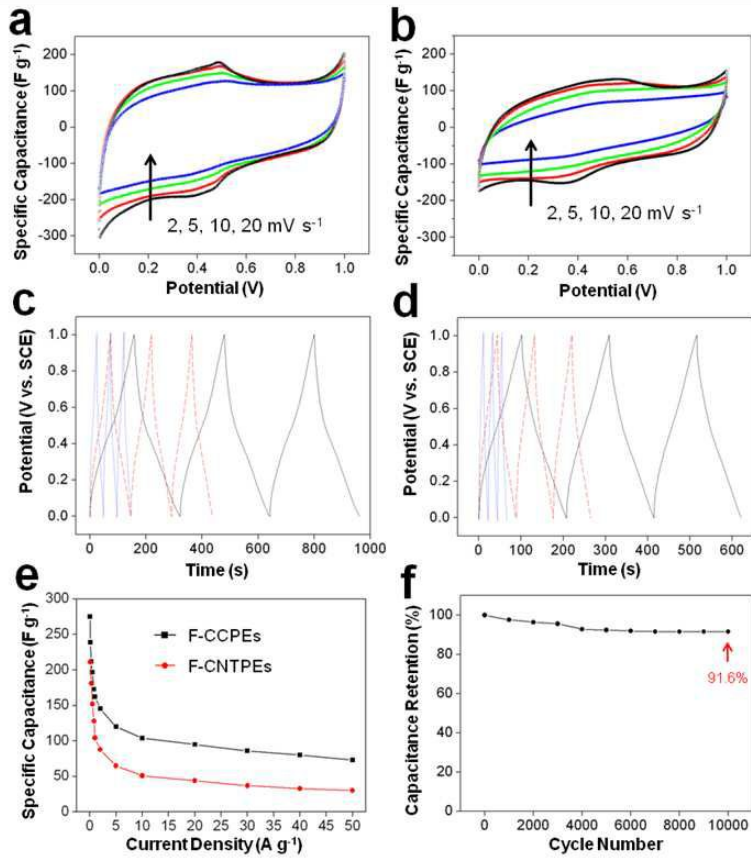
도면6



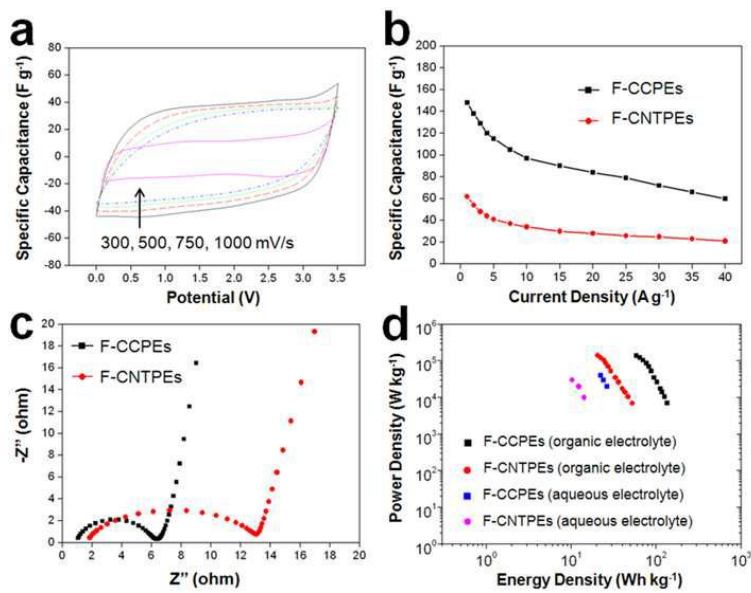
도면7



도면8



도면9



도면10

