



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0085883
(43) 공개일자 2024년06월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) H01G 11/26 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2023.08)
C08J 5/18 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2023-0177465
(22) 출원일자 2023년12월08일
심사청구일자 2023년12월08일
- (30) 우선권주장
1020220170261 2022년12월08일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
- (72) 발명자
서영수
서울특별시 동대문구 답십리로 210-30, 1-101
- 박예지
서울특별시 광진구 광나루로 382 1009호
- 라바니 이크라
서울특별시 광진구 군자로 121 213호
- (74) 대리인
특허법인 이상

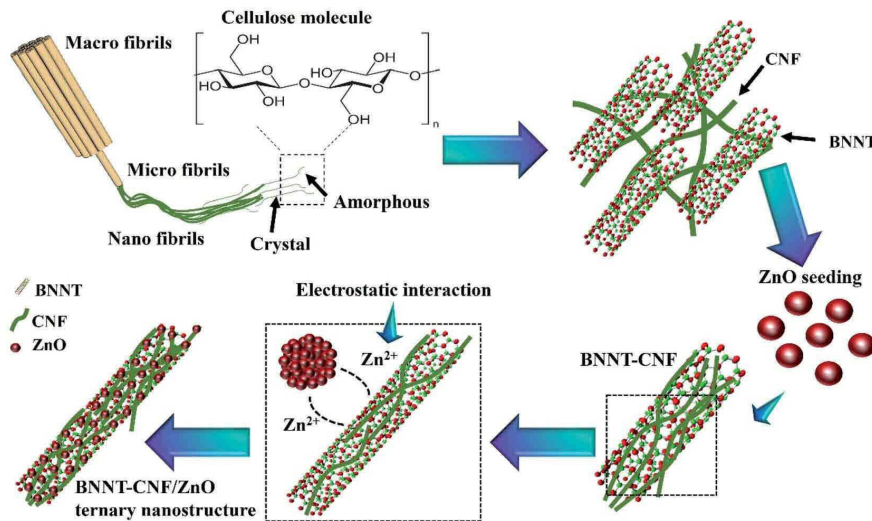
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름

(57) 요약

산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름이 제공된다. 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법은 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 압전성을 가진 산화아연(ZnO)으로 코팅하여 필름의 압전성과 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
H01G 11/26 (2023.08)
H01G 11/30 (2023.08)
C08J 2301/02 (2013.01)
C08K 2003/385 (2013.01)
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1405005300
과제번호	2020214B10-2222-AC01
부처명	산업청
과제관리(전문)기관명	한국임업진흥원
연구사업명	목재자원의고부가가치첨단화기술개발
연구과제명	셀룰로오스 원소재 제조 기술 개발 및 소수화/복합화 스케일업
기 여 율	1/1
과제수행기관명	무림피앤피(주)
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계;

상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열 합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 단계; 및

상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계;를 포함하는 산화아연-질화붕소 나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계는,

상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 용매와 혼합하여 CNF 혼합물을 준비하는 공정과,

상기 CNF 혼합물을 원심분리하여 상등액을 제거하는 공정과,

상기 상등액을 제거한 침전물을 용매 내에 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 형성하는 공정과,

상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액에 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하는 공정을 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열 합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 단계는,

상기 BNNT-CNF 현탁액에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합하여 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 형성하는 공정과,

상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 가열하는 공정과,

상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 공정을 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계는,

상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 진공 여과하여 복합재를 형성하는 공정과,

상기 복합재를 건조시켜 필름을 제조하는 공정을 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 아세톤 및 물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계에서,

상기 질화붕소나노튜브(BNNT)는 3 내지 12wt% 범위로 혼합하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법.

청구항 7

복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT);

상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT) 사이에 배치되어 상기 복수개의 질화붕소 나노튜브들과 결합된 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF); 및

상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT)와 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 결합된 복수개의 산화아연(ZnO) 나노입자;를 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 필름은,

압전체용 필름인 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 필름은,

상기 질화붕소나노튜브(BNNT) 표면의 음전하 및 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 표면의 음전하와 ZnO 표면의 아연 이온(Zn^{2+}) 사이의 정전기적 상호작용으로 인해 화학적 결합을 형성한 3원계 나노구조를 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 필름은,

메조(meso) 다공성 표면을 가진 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 필름은,

0.06 내지 0.135mm의 두께로 형성되는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 필름은,

ZnO:BNNT:CNF의 중량% 비율이 5:5:90 내지 15:15:70인 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압전재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압전재료(piezoelectric material)는 자중에 비해 상대적으로 큰 힘을 발생시키고 공급된 전압에 대해 빠르게 응답하는 특성이 있어, 다양한 산업에 응용되고 있다. 그 중 압전 필름(piezoelectric film)은 필름 양단에 힘을 가할 때에 변위가 생기고, 상기 변위에 비례하여 전압이 발생 하는 소재로 압전발전기, 센서 또는 초음파 송수신기 등에 널리 활용되고 있다.

[0003] 상업화된 압전 필름으로는 PVDF를 기반으로 만든 필름이 대부분 사용되고 있다. 이러한 PVDF 압전 필름은 주로 센서 등에 활용되고 있으나, 국내에서는 생산되지 않고 있는 물질이다. 압출 등으로 제조된 PVDF 필름은 압전성을 지니고 있지 않으며, 큐리 온도(curie temperature) 이상의 고온에서 강한 전기장을 부가하여 PVDF 내부의 극성기를 정렬시키는 폴링(polling) 공정을 통해 압전성을 띠게 된다. 이에, PVDF 압전 필름이 고온에 노출되거나, 장기간 사용 또는 외력이 가해지는 경우 압전성이 저하되는 문제점이 있어, 열적 안정성, 기계적 안정성 또는 고유전성을 가지는 압전 재료에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 폴링 공정이 수반되지 않으며 고온, 장기간 사용 또는 외력 발생시에도 압전성을 유지할 수 있는 압전 재료인, 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법 및 이에 의해 제조된 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계, 상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열 합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 단계 및 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계를 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법이 제공된다.

[0007] 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계는, 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 용매와 혼합하여 CNF 혼합물을 준비하는 공정과, 상기 CNF 혼합물을 원심분리하여 상등액을 제거하는 공정과, 상기 상등액을 제거한 침전물을 용매 내에 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 형성하는 공정과, 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액에 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하는 공정을 포함할 수 있다.

[0008] 상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열 합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 단계는, 상기 BNNT-CNF 현탁액에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합하여 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 형성하는 공정과, 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 가열하는 공정과, 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 공정을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계는, 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 진공 여과하여 복합재를 형성하는 공정과, 상기 복합재를 건조시켜 필름을 제조하는 공정을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로퓨란(THF), 아세톤 및 물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계에서, 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)는 3 내지 12wt% 범위로 혼합할 수 있

다.

- [0012] 본 발명의 다른 측면은, 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT), 상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT) 사이에 배치되어 상기 복수개의 질화붕소 나노튜브들과 결합된 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 및 상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT)와 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 결합된 복수개의 산화아연(ZnO) 나노입자를 포함하는 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 제공할 수 있다.
- [0013] 상기 필름은 압전체용 필름일 수 있다. 상기 필름은 상기 질화붕소나노튜브(BNNT) 표면의 음전하 및 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 표면의 음전하와 ZnO 표면의 아연 이온(Zn^{2+}) 사이의 정전기적 상호작용으로 인해 화학적 결합을 형성한 3원계 나노구조를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 필름은 메조(meso) 다공성 표면을 가질 수 있다.
- [0015] 상기 필름은 0.06 내지 0.135mm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0016] 상기 필름은 ZnO:BNNT:CNF의 중량% 비율이 5:5:90 내지 15:15:70일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 상술한 본 발명에 따르면, 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 압전성을 가진 산화아연(ZnO)으로 코팅하여 필름의 압전성을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 중형비가 매우 큰 셀룰로오스 나노섬유(CNF)들 사이에 질화붕소나노튜브(BNNT)가 흡착 및 분산된 구조를 가지고 있어 굽힘 등의 외력이 발생하는 경우에도 압전성을 유지할 수 있으므로 필름의 기계적 안정성을 높일 수 있다.
- [0019] 아울러, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 구성하는 3원계 나노구조는 $1Ag^{-1}$ 의 전류밀도에서 높은 에너지 밀도($37.5Whkg^{-1}$)와 출력밀도($0.9kW/kg^{-1}$)를 나타내며, $300Fg^{-1}$ 의 우수한 비축전용량을 가질 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 슈퍼커패시터의 전극으로 적용시, 필름의 압전성에 의해 전기를 생산할 수 있고, 동시에 발생한 에너지를 저장하는 슈퍼커패시터 특성을 동시에 구현할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0021] 덧붙여, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 전극으로 적용한 고체 상태의 대칭형 슈퍼커패시터는 $1Ag^{-1}$ 의 전류 밀도에서 약 $94Fg^{-1}$ 의 높은 비축전용량을 나타내며, 충방전 5,000사이클 이후에도 초기 정전용량의 97%를 유지할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 제조예4에서 필름의 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조(ternary nanostructure)의 합성 메커니즘(mechanism)을 나타낸 개략도이다.
- 도 3(a)와 도 3(b)는 원시의 질화붕소나노튜브(pristine BNNT), 도 3(c)는 원시의 산화아연(pristine ZnO), 도 3(d)와 도 3(e)는 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 도 3(f)와 도 3(g)는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 3(h)와 도 3(i)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지들이다.
- 도 4(a)는 원시의 질화붕소나노튜브(pristine BNNT), 도 4(b)는 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 도 4(c)는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 4(d)와 도 4(e)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 이미지들이다. 또한, 도 4(f)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 고해상도 전달 전자 현미경(HRTEM)으로 관찰한 이미지이며, 도 4(g) 내지 도 4(1)은 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 EDS(energy deispersive spectrometer, EDS) 원소 맵핑(elemental mapping) 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5(a)와 도 5(b)는 원시의 ZnO, 원시의 BNNT, 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석한 결과를 나타낸 도표이다. 도 5(c)와 도 5(d)는 원시의 ZnO, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 흡착-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherms) 및 BJH 곡선을 나타낸 도표이다.

도 6a는 원시의 BNNT, 도 6b는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 6c는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 분석 결과를 나타낸 도표이다.

도 7(a)와 도 7(b)는 10mVs^{-1} 의 스캔 속도(scan rate) 및 1Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서 제조예5 내지 제조예9의 3전극에 대한 순환 전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 7(c)와 도 7(d)는 10 내지 60mVs^{-1} 의 스위프 속도(sweep rate) 및 1Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예9의 3전극에 대한 순환전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다. 도 7(e)는 본 발명의 제조예5 내지 제조예9의 3전극의 다양한 전류 밀도에서의 비정전용량을 나타낸 도표이다.

도 7(f)는 본 발명의 제조예5 내지 제조예9의 0.01 내지 100kHz 에서 Nyquist 플롯을 이용한 전기화학적 거동 분석 결과를 나타낸 도표이다.

도 8(a)와 도 8(b)는 10mVs^{-1} 의 스위프 속도(sweep rate)와 1Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 본 발명의 제조예10 내지 제조예14의 각각의 2전극에 대한 순환 전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 8(c)는 10 내지 50mVs^{-1} 의 스위프 속도(sweep rate)와 1 내지 10Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예14의 2전극의 순환 전압전류법(CV) 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 8(d)는 1 내지 10Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예14의 2전극의 비정전용량(Cs)을 나타낸 도표이다.

도 8(e)는 20Ag^{-1} 전류 밀도에서의 제조예10 내지 제조예14의 2전극에 충방전 사이클을 5,000회 수행하여 사이클링 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도표이다.

도 8(f)는 제조예10 내지 제조예14의 2전극에 대한 라곤 플롯(Ragone plot)을 나타낸 도표이다.

도 9(a)는 본 발명의 제조예15와 제조예16에서 제조된 대칭 구조를 갖는 고체 상태의 유연한 슈퍼커패시터를 나타낸 개략도이다.

도 9(b)와 도 9(c)는 0.3 내지 -1.8V 전압에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 CV 및 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 9(d)는 10mVs^{-1} 의 스캔 속도에서의 제조예15의 BNNT-CNF 필름을 포함하는 슈퍼커패시터와 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 비교(comparative) CV 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 9(e)와 도 9(f)는 10 내지 60mVs^{-1} 의 다양한 스캔 속도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 CV 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 9(g)는 1Ag^{-1} 전류 밀도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 비교 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 9(h)와 도 9(j)는 1 내지 10Ag^{-1} 의 다양한 전류 밀도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 비교 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.

도 10(a)는 본 발명의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 전류 밀도에 대한 비정전용량을 나타낸 도표이다.

도 10(b)는 20Ag^{-1} 전류 밀도에서의 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터에 충방전 사이클을 5,000회 수행하여 사이클링 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도표이다.

도 10(c)는 0 내지 1.5V 의 전압에서의 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 다양한 굽힘 상태(0° , 45° , 90° , 120° , 150° 및 180°)에 따른 유연성 테스트 평가를 위한 CV 측정결과를 나타낸 도표

이다.

도 10(d)는 제조예16의 커패시터의 라곤 플롯을 나타낸 도표이다.

도 11은 제조예15 내지 제조예18의 슈퍼커패시터의 압전 계수 값(d_{33})을 나타낸 도표이다.

도 12(a) 내지 도 12(d)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT 함량을 달리한 BNNT-CNF/ZnO 필름의 디지털 사진 이미지이다.

도 13(a)는 제조예23 내지 제조예26의 BNNT-CNF 필름, 도 13(b)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT-CNF/ZnO 필름의 BNNT의 서로 다른 중량%(3, 6, 9 및 12 중량%)의 d_{33} 값을 나타낸 도표이다.

도 13(c)는 제조예23 내지 제조예26의 BNNT-CNF 필름의 두께에 따른 d_{33} 값을 나타낸 도표이며, 도 13(d)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT-CNF/ZnO 필름의 두께에 따른 d_{33} 값을 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0025] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0026] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0027] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0029] 실시예
- [0030] 본 발명의 일 측면은, 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법은 셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계(S100), 상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 단계(S200) 및 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [0033] 먼저, S100에서 셀룰로오스 나노섬유(CNF), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성할 수 있다.
- [0034] 상기 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nano fiber, CNF)는 높은 결정성, 고강도, 화학적 안정성 및 생체에 대한 안정성이 우수한 친환경 바이오매스(biomass) 재료로 알려져 있다. 본 발명은 필름 제조시 친수성을 나타내는 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 통해 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)와 상기 산화아연(ZnO) 나노입자의 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 셀룰로오스 나노섬유(CNF)가 갖는 고유의 특성을 통해 이를 포함하는 필름을 소자에 적용시 내부 저항을 줄일 수 있으며, 전해질 이온의 필수 수송 채널을 제공하여 전해질 이온이 전극 내부로 확산되는 것을 촉진할 수 있다.
- [0035] 상기 질화붕소나노튜브(boron nitride nano tube, BNNT)는 탄소나노튜브(carbon nano tube)와 기계적 특성 및 열전도 특성이 유사하다. 또한, 5eV 이상의 와이드 밴드갭(wide band gap)을 가진 물질로 전기절연성과, 약 1,000℃ 이상의 고온에서도 화학적 안정성을 가지는 것으로 알려져 있다. 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)는 상기 중형비가 큰 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 채우는 필러(filler)로도 기능할 수 있다. 상기 질화붕소나노튜브

(BNNT)는 시판되는 것을 사용할 수 있다.

- [0036] 상기 용매는 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)와 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)를 적절하게 분산시킬 수 있고, 이들을 포함하는 현탁액을 조성하기 위하여 구성할 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 테트라히드로퓨란(tetra hydro furan, THF), 아세톤(acetone) 및 물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 용매는 메탄올 또는 에탄올일 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 상기 S100은 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 용매와 혼합하여 CNF 혼합물을 준비하는 공정(S110)과, 상기 CNF 혼합물을 원심분리하여 상등액을 제거하는 공정(S120)과, 상기 상등액을 제거한 침전물을 용매 내에 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 형성하는 공정(S130)과, 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액에 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합하는 공정(S140)을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 S110에서 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 용매와 혼합하여 CNF 혼합물을 준비할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)는 겔(gel) 또는 슬러리(slurry) 형태일 수 있다. 이러한 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 용매와 혼합하여 사용함으로써 후속 공정에서 질화붕소나노튜브(BNNT)와의 혼합 및 분산을 용이하게 수행할 수 있다.
- [0039] 상기 S120에서 상기 CNF 혼합물을 원심분리하여 상등액을 제거할 수 있다. 원심분리를 통해 상기 CNF 혼합물의 상등액을 제거하고 남은 침전물만을 사용할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 원심분리는 6,000 내지 8,000rpm으로 10 내지 30분간 1회 이상 실시할 수 있다.
- [0040] 상기 S130에서 상기 상등액을 제거한 침전물을 용매 내에 분산시켜 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 형성할 수 있다. 상기 S120에서 원심분리로 인해 형성된 상등액을 제거하고 남은 침전물을 용매와 혼합하여 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 형성할 수 있다. 상기 침전물과 용매 혼합시, 통상의 균질기와 초음파 장치를 이용하여 혼합 및 분산처리를 수행할 수 있다.
- [0041] 상기 S140에서 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액에 질화붕소나노튜브(BNNT)와 용매를 혼합할 수 있다. 구체적으로, 용매에 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 현탁액을 첨가하고, 여기에 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가하여 BNNT-CNF 현탁액을 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 BNNT-CNF 현탁액을 형성하는 단계에서, 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)는 3 내지 12wt% 범위로 혼합할 수 있다. 상술한 범위 내로 질화붕소나노튜브(BNNT) 첨가함으로써, 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)가 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)와 효과적으로 결합할 수 있어 제조되는 필름의 물성 및 압전성을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 BNNT-CNF 현탁액을 형성시, 12wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 혼합할 수 있다.
- [0043] 후술하는 S200을 수행하기 이전에, 상기 S100에서 제조된 BNNT-CNF 현탁액을 초음파 분산 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 BNNT-CNF 현탁액을 60 내지 90분 동안 초음파 분산 처리할 수 있다. 초음파 장치는 통상의 초음파 분산기를 모두 사용할 수 있다.
- [0044] 이 후, S200에서 상기 BNNT-CNF 현탁액 내에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합한 후, 용매열 합성법을 사용하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 S200은 상기 BNNT-CNF 현탁액에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합하여 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 형성하는 공정(S210)과, 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 가열하는 공정(S220)과, 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성하는 공정(S230)을 포함할 수 있다.
- [0045] S210에서, 상기 BNNT-CNF 현탁액에 아연 전구체-용매 혼합물을 혼합하여 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 상기 아연 전구체-용매 혼합물은 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 결합되는 산화아연(ZnO)을 제공하기 위해 첨가할 수 있다. 상기 아연 전구체-용매 혼합물은 아연 전구체와 용매를 혼합한 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 아연 전구체는 아연(Zn)을 포함하는 금속염을 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 아연 전구체는 산화아연, 황산아연(ZnSO_4), 염소산 아연($\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 초산아연($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 또는 수산화아연 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 아연 전구체로 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)을 사용할 수 있다.
- [0046] 그런 다음, S220에서 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 가열할 수 있다. 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물을 가열하여 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물과 후술하는 염기성 용액과의 용매열 합성 반응이 적절하게 이뤄질 수 있는 반응 온도를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물은 60 내지 70℃의 온도범위로

가열하는 것일 수 있다. 실시예에 따라, 가열시 교반을 함께 수행할 수 있다.

- [0047] 다음으로, S230에서 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가하여 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 형성할 수 있다. 상기 염기성 용액은 상기 아연 전구체와 반응하여 산화아연(ZnO)을 형성할 수 있는 물질은 모두 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 염기성 용액은 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬, 수산화칼슘, 수산화 마그네슘, 수산화 리튬, 수산화 스트론튬, 수산화 바륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 및 탄산수소칼륨 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 염기성 용액은 수산화칼륨을 포함하는 용액일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가하는 것은 적가 방식(dropwise addition)으로 한 방울씩 주입하여 수행할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물과 상기 염기성 용액의 혼합은 3 내지 4시간 동안 수행할 수 있다. 이 후, 24시간이 지난 후에 반응기를 냉각시켜 반응을 종료할 수 있다.
- [0048] 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn 전구체 혼합물에 염기성 용액을 첨가함에 따라, 축합반응(condensation reaction)이 형성되고, 동시에 산화아연(ZnO)이 형성될 수 있다. 형성된 산화아연(ZnO)의 Zn^{2+} 양이온과 상기 질화붕소나노튜브(BNNT) 및 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 표면에 존재하는 음전하 사이의 정전기적 상호작용으로 인해 화학적 결합이 형성되면서 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 산화아연(ZnO) 나노입자가 코팅(coating)될 수 있다.
- [0049] 이 후, S300에서 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조할 수 있다.
- [0050] 구체적으로, 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 사용하여 필름을 제조하는 단계는, 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 진공 여과하여 복합재를 형성하는 공정(S310)과, 상기 복합재를 건조시켜 필름을 제조하는 공정(S320)을 포함할 수 있다.
- [0051] S310에서 진공 여과 공정은 통상의 진공 여과 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 진공 여과하기 위하여 진공여과장치에 테프론 멤브레인 필터(teflon membrane filter)를 사용할 수 있다. 이러한 진공 여과 장치 내 필터 상에 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액을 여과시킬 수 있다. 여과를 통해 상기 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 분산액 내 용매를 제거할 수 있다.
- [0052] 상기 S320에서 상기 진공 여과를 통해 용매가 제거된 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 복합재를 건조시켜 필름 형태로 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 건조 공정은 용매가 제거된 ZnO 나노입자가 코팅된 BNNT-CNF 복합재를 소량의 용매와 혼합하여 약 60℃, 95%의 항온항습기에서 필름 형태로 24 내지 30시간 동안 건조하여 수행할 수 있다.
- [0053] 상기와 같이, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법은 압전성을 가지는 질화붕소나노튜브(BNNT)와, 이러한 질화붕소나노튜브(BNNT)와 결합하여 이를 효과적으로 분산시킬 수 있는 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 효과적으로 결합시킬 수 있으며, 아연 전구체와 염기성 용액을 이용한 축합반응으로 압전성을 가진 산화아연(ZnO) 나노입자를 BNNT-CNF 표면에 균일하게 코팅시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 제조방법은 용매열 합성법(solvothermal synthesis)을 이용하여 용이하게 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 제조할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 다른 측면은, 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 제공할 수 있다. 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT), 상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT) 사이에 배치되어 상기 복수개의 질화붕소 나노튜브들과 결합된 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 및 상기 복수개의 질화붕소나노튜브(BNNT)와 복수개의 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 결합된 복수개의 산화아연(ZnO) 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 필름은 압전체용 필름일 수 있다. 구체적으로, 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 압전성을 가지는 질화붕소나노튜브(BNNT)와 압전성을 가지는 산화아연(ZnO) 나노입자를 구성하고, 이들을 안정적으로 결합하고 분산시킬 수 있는 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 구성되어 압전성이 향상된 압전체용 필름으로 사용할 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 상기 질화붕소나노튜브(BNNT) 표면의 음전하 및 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 표면의 음전하와 ZnO 표면의 아연 이온(Zn^{2+}) 사이의 정전기적

상호작용으로 인해 화학적 결합을 형성한 3원계 나노구조를 포함할 수 있다. 이에, 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 질화붕소나노튜브(BNNT) 및 셀룰로오스 나노섬유(CNF)가 갖는 고유의 결정 구조를 유지하면서도 이들의 표면에 구형의 산화아연(ZnO) 나노입자가 균일하고 효과적으로 부착될 수 있다.

[0058] 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 메조(meso) 다공성 표면을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)들 사이에 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF)가 배치되고, 이러한 상태로 결합됨에 따라 상기 질화붕소나노튜브(BNNT)와 상기 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 사이에는 균일한 크기의 메조 기공(meso pore)이 복수개 형성될 수 있다. 또한, 이러한 질화붕소나노튜브(BNNT) 및 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면에 산화아연(ZnO) 나노입자가 고르게 코팅됨에 따라 필름의 비표면적은 더욱 높아질 수 있다. 이에, 메조 다공성 표면을 가진 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 전극 및 소자에 적용시 전극 또는 전해질과의 접촉 면적을 제공하여 패러데이 반응을 위한 더 많은 활성 사이트에 대한 접근성을 촉진할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 전반적으로 우수한 전기화학적 성능을 구현할 수 있다.

[0059] 상기 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 0.06 내지 0.135mm의 두께로 형성될 수 있다. 상기 필름의 두께를 해당 범위로 조성함으로써 필름의 압전 성능을 최적화할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 필름은 $\text{ZnO}:\text{BNNT}:\text{CNF}$ 의 중량% 비율이 5:5:90 내지 15:15:70일 수 있다. 상기 필름을 구성하는 산화아연(ZnO), 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 상술한 중량%비율로 조성함으로써 필름의 압전 성능 뿐만 아니라 기계적 안정성도 향상시킬 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 필름은 $\text{ZnO}:\text{BNNT}:\text{CNF}$ 의 중량% 비율이 5:5:90 내지 10:10:80일 수 있다. 바람직하게는, 상기 필름은 상기 $\text{ZnO}:\text{BNNT}:\text{CNF}$ 의 중량% 비율이 10:10:80일 수 있다.

[0061] 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 중형비가 매우 큰 셀룰로오스 나노섬유(CNF)들 사이에 질화붕소나노튜브(BNNT)가 흡착 및 분산된 구조를 통해 굽힘이나 외력 등의 다양한 상태에서도 압전성을 유지할 수 있다.

[0062] 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름은 1Ag^{-1} 의 전류밀도에서 에너지 밀도는 약 37.5Whkg^{-1} 이며, 출력 밀도는 약 0.9kW/kg^{-1} 이고, 비축전용량은 약 300Fg^{-1} 일 수 있다. 구체적으로 이는, 하기 실험예를 참조할 수 있다.

[0063] 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 슈퍼커패시터의 전극으로 적용할 수 있다. 이러한 슈퍼커패시터는 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름의 압전성을 통해 전기를 생산하는 기능을 제공할 수 있고, 동시에 슈퍼커패시터의 특성인 발생한 에너지를 저장하는 기능을 제공할 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명의 산화아연-질화붕소나노튜브-셀룰로오스 나노섬유 복합 필름을 전극으로 적용한 고체 상태의 대칭형 슈퍼커패시터는 1Ag^{-1} 의 전류 밀도에서 약 94Fg^{-1} 의 비축전용량과, 충방전 5,000사이클 이후에도 초기 정전용량의 97%를 유지할 수 있다.

[0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0065] <제조예1: 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 제조>

[0066] 50ml 원심분리용 튜브에 2wt%의 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 함유한 수분산 형태의 슬러리 2.5g(CNF 고형물:0.05g)과 에탄올 37.5ml를 넣어 CNF혼합물을 제조하였다.

[0067] 상기 CNF혼합물을 8,000rpm으로 10분간 원심분리를 2회 반복 실시한 후, 상등액을 제거하였다. 이 후, 상등액을 제거한 침전물을 에탄올 50ml와 함께 250ml의 비커에 넣고 균질기(homogenizer)를 사용하여 600rpm으로 10분간 분산시켰다. 이어서 상기 비커를 초음파 욕조에 담구고 30분간 초음파 처리하여 슬러리(겔) 형태의 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 제조하였다.

[0068] 사용한 무수 에탄올(EtOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5%, $\text{Mw}=46.07$)은 한국 대정社에서 구입하였으며, CNF는 무림피앤피(한국 울산)에서 공급받았다.

[0069] <제조예2: BNNT-CNF 제조>

[0070] 상기 제조예1에서 제조된 0.2중량%의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 슬러리를 에탄올에 용해시켜, 에탄올로 3회 세

적하여 CNF 현탁액을 제조하였다.

- [0071] 메탄올(MeOH) 40mL에 상기 CNF 현탁액 90mg과 질화붕소나노튜브(BNNT) 10mg을 첨가하여 혼합한 후, 1시간 동안 초음파 분산 처리를 수행하여 BNNT-CNF 현탁액을 제조하였다.
- [0072] 다음으로, 진공 여과(filtration) 장치를 이용하여 상기 BNNT-CNF 현탁액 내 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 복합재는 소량의 메탄올이 함유된 필름 형태로 항온항습기(60℃, 95%)에서 하루동안 건조시켜 BNNT-CNF 복합 필름을 제조하였다.
- [0073] 사용한 메탄올(MeOH, 99%, Mw=32.04)은 한국 대정社에서 구입하였으며, 정제된(90%) BNNT는 한국 Naieel Technology Inc.에서 구입하였다.
- [0074] <제조예3: BNNT-ZnO 제조>
- [0075] 100mL의 비커에 378mg(1.72mmol)의 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)과 11.2mL의 메탄올(MeOH)을 용해시켜 준비하였다.
- [0076] 준비된 아연 아세테이트-용매 혼합물에 질화붕소나노튜브(BNNT) 10mg를 혼합하여 BNNT-Zn acetate 혼합물을 제조하였다.
- [0077] 상기 BNNT-Zn acetate 혼합물을 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 60℃까지 가열하였다.
- [0078] 9.1mL(0.4M) 수산화칼륨(KOH)을 메탄올(MeOH)에 혼합하여 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 준비하였다.
- [0079] 상기 가열된 BNNT-Zn acetate 혼합물에 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 적가 방식으로 한 방울씩 주입하여 3시간 동안 반응시켰다. 무색에서 크림색 흰색으로 약간의 변화가 즉시 관찰되었다.
- [0080] 24시간이 지난 후, 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였다. 반응이 완료된 복합재 분산액은 메탄올을 이용하여 수 회 세척하였다.
- [0081] 다음으로, 세척된 복합재 분산액은 진공 여과를 이용하여 복합재 분산액 내 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 복합재는 소량의 메탄올이 함유된 필름 형태로 항온항습기(60,℃ 95%)에서 하루동안 건조시켜 BNNT-ZnO 복합 필름을 제조하였다.
- [0082] 수산화칼륨(KOH, 85%, Mw=56.11)은 한국 대정社에서 구입하였으며, 아세트산 아연 이수화물($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 99.9%, Mw=219.51)은 일본 Junsei에서 구입하였다.
- [0083] <제조예4: BNNT-CNF/ZnO 제조>
- [0084] 상기 제조예3에서 질화붕소나노튜브(BNNT) 10mg를 첨가하지 않고, 상기 제조예2에서 제조된 BNNT-CNF 현탁액 20mL를 혼합한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 BNNT-CNF/ZnO 복합 필름을 제조하였다. 이 때, 상기 BNNT-CNF/ZnO 복합 필름의 ZnO:BNNT:CNF의 중량% 비율은 10:10:80였다.
- [0085] <실험예1: 필름의 특성 분석>
- [0086] 도 2는 본 발명의 제조예4에서 필름의 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조(ternary nanostructure)의 합성 메커니즘(mechanism)을 나타낸 개략도이다.
- [0087] 도 2를 참조하면, BNNT 표면의 음전하 N과 CNF 표면의 음전하 및 ZnO 표면의 Zn^{2+} 이온 사이의 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)으로 인해 화학적 결합이 형성하면서 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조가 합성된 것을 알 수 있다.
- [0088] 도 3(a)와 도 3(b)는 원시의 질화붕소나노튜브(pristine BNNT), 도 3(c)는 원시의 산화아연(pristine ZnO), 도 3(d)와 도 3(e)는 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 도 3(f)와 도 3(g)는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 3(h)와 도 3(i)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지들이다. 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지들은 낮은 배율과 높은 배율로 표시하였다.
- [0089] 도 3(a)와 도 3(b)는 원시의 BNNT의 형태로, 균일하고 매끄러운 나노튜브 형태를 확인할 수 있다. 일반적으로 BNNT의 직경은 20 내지 100nm에서 최대 수 마이크로미터(μm)까지 다양하게 형성될 수 있다.
- [0090] 도 3(c)는 원시의 ZnO의 형태로, 20 내지 25nm 크기의 구형 입자를 확인할 수 있다.

- [0091] 도 3(d)와 도 3(e)는 제조예2의 BNNT-CNF 필름의 나노구조 형태로, BNNT와 CNF가 부착되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, CNF의 첨가로 인해 BNNT가 적절하게 분산되어 나노튜브들의 응집이 관찰되지 않았다.
- [0092] 도 3(f)와 도 3(g)는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름의 나노구조 형태로, BNNT 표면에서 나노 크기의 균일한 ZnO 나노입자(nano particle, NP)를 확인할 수 있다.
- [0093] 도 3(h)와 도 3(j)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 나노구조 형태로, ZnO 나노입자가 BNNT 및 CNF의 표면에 고르게 배치된 것을 확인할 수 있다. 또한, BNNT 및 CNF 표면에 있는 ZnO 나노입자의 규칙적인 모양과 구형 모양도 확인할 수 있다.
- [0094] 도 4(a)는 원시의 질화붕소나노튜브(pristine BNNT), 도 4(b)는 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 도 4(c)는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 4(d)와 도 4(e)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 이미지들이다. 또한, 도 4(f)는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 고-해상도 전달 전자 현미경(HRTEM)으로 관찰한 이미지이며, 도 4(g) 내지 도 4(l)은 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 EDS(energy dispersive spectrometer, EDS) 원소 맵핑(elemental mapping)결과를 나타낸 이미지이다.
- [0095] 도 4(a)의 원시의 질화붕소나노튜브(pristine BNNT)의 TEM 이미지에서 직경 40 내지 50nm의 균일하고 매끄러운 나노튜브를 확인할 수 있다.
- [0096] 도 4(b)의 제조예2의 BNNT-CNF 필름의 TEM 이미지를 참조하면, 균일하게 분산된 BNNT와 CNF가 다소 유사한 형태로 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 도 4(c)의 제조예3의 BNNT-ZnO 필름에서는, ZnO 나노입자가 BNNT 표면에 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 ZnO 나노입자의 크기는 약 8.1 nm로 나타났다.
- [0098] 도 4(d)와 도 4(e)의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름에서는, 균일한 나노입자와 구형의 산화아연(ZnO) 입자가 BNNT 및 CNF 표면에 잘 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다. BNNT 및 CNF 표면에 ZnO 나노입자는 약 5nm 크기로 측정되었다.
- [0099] 도 4(f)의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 HRTEM 이미지를 살펴보면, ZnO [002] 및 BNNT-CNF [002]의 격자상수가 각각 0.26nm와 0.33nm임을 확인할 수 있다.
- [0100] 도 4(g) 내지 도 4(l)의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 EDS 맵핑 이미지에서는, 나노구조 내 탄소(C), 산소(O), 붕소(B), 질소(N) 및 아연(Zn) 원소의 분포를 확인할 수 있다. 상기 도 4(f)와 도 4(g) 내지 도 4(l)를 통해 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 구성하는 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조가 성공적으로 합성된 것을 알 수 있다.
- [0101] 도 5(a)와 도 5(b)는 원시의 ZnO, 원시의 BNNT, 제조예2의 BNNT-CNF 필름, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석한 결과를 나타낸 도표이다.
- [0102] 도 5(a)의 원시의 BNNT에서 (100)방향, 날카롭고 우세한 피크인 (002)방향을 확인할 수 있다. 또한, 도 5(b)에 BNNT-CNF에서도 (002)방향 및 (100)방향이 나타나고 있다. 이들을 도 5(a)의 제조예4의 BNNT-CNF 필름의 피크(peak)와 비교해보면 본 발명의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 3원계 나노구조가 성공적으로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0103] 아울러, 도 5(a)에 표시된 바와 같이, (100), (002), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) 및 (002)방향과 같은 원시의 ZnO에 대해 얻은 결정 평면 방향은 육각형 우르자이트(wurtzite) 구조(ZnO; 89-1397)와 연관되어 있다고 볼 수 있다.
- [0104] 또한, 도 5(a)에서 제조예3의 BNNT-ZnO 필름의 주요 (002) 및 (100) 격자 방향은 BNNT와 관련이 있을 수 있으며, 이는 ZnO 격자 피크의 육각형 우르자이트 구조와 함께 검은 점선으로 표시되었다.
- [0105] 도 5(a)의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름에서는 CNF 프로파일(profile)과 밀접한 관련이 있는 (200)방향이 추가된 것을 확인할 수 있으며, BNNT 및 ZnO의 모든 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0106] 상술한 도 5(a)와 도 5(b)의 XRD 결과를 통해 CNF와 함께 ZnO 나노 크기 입자 및 BNNT의 통합이 ZnO 및 BNNT의 결정 구조를 변경하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5(a)와 도 5(b)의 XRD 결과에서는 불순물이나 보충 피크는 관찰되지 않았다.
- [0107] 도 5(c)와 도 5(d)는 원시의 ZnO, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 흡착-탈착 등온

선(adsorption-desorption isotherms) 및 BJH 곡선을 나타낸 도표이다. 흡착-탈착 등온선의 결과인 BET 분석을 통해 다공성 물질의 표면적을 검증할 수 있으며, BJH 곡선은 재료의 기공 크기 분포를 나타낼 수 있다. BET 분석 및 BJH 분석에서 얻은 프로파일은 재료 형태와 관련된 가스의 물리 흡착을 기반으로 할 수 있다. 도 5(d)와 같이 기공 부피값은 BJH 곡선에서 결정될 수 있다.

- [0108] 도 5(c)를 참조하면, 원시의 ZnO, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 모든 등온선 프로파일은 IUPAC 분류에 따라 유형 IV로 분류될 수 있으며, 모든 재료에서 메조(meso)다공성 특성을 확인할 수 있다.
- [0109] 특히, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 비표면적은 $128.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 전체 물질 중에서 가장 높은 비표면적을 나타냈다. 원시의 ZnO의 비표면적은 $25.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 제조예4에 비해 약 3배 더 낮게 나타났다. 또한, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름의 비표면적은 $95.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 원시의 ZnO에 비해 높은 표면적을 나타냈지만, 제조예4에 보다는 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 상술한 바와 같이, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름은 큰 비표면적으로 향상된 전극/전해질 접촉 면적을 제공할 수 있으며, 패러데이(Faraday) 반응을 위한 더 많은 활성 사이트(active site)에 대한 접근성을 촉진할 수 있고, 이를 통해 전반적으로 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.
- [0111] 도 5(d)에서 각각의 물질별 기공 부피값은 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름이 $0.5876 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이며, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름이 $0.5255 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이고, 원시의 ZnO는 $0.0546 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 로 나타났다.
- [0112] 이를 통해, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름은 다른 물질보다 더 높은 메조다공성 표면을 가진 것을 확인할 수 있다. 이에, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름은 높은 기공 부피와 함께 메조다공성 거동을 나타낼 수 있어, 이를 통해 전해질 이온의 필수 수송 채널을 제공하여 전극 표면에 흡착을 허용할 수 있으므로, 전해질의 저항을 감소시켜 전력 성능에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.
- [0113] 도 6a는 원시의 BNNT, 도 6b는 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 도 6c는 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 분석 결과를 나타낸 도표이다. 이를 통해 원자가 상태 및 화학적 조성을 분석할 수 있다.
- [0114] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, 원시의 BNNT, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름 및 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 구성하는 3원계 나노구조는 주로 B 1s, C 1s, O 1s 및 Zn 2p로 구성된 것을 확인할 수 있다.
- [0115] 도 6a의 (2), 도 6b의 (1)과 도 6c의 (1)를 살펴보면, 준비된 모든 샘플에 대한 고해상도 XPS C 1s 영역은 C-O-C와 O-C=O로 인해 286.4 및 288.9eV의 솔터 피크와 함께 강한 C-C 피크(284.6eV)를 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0116] 도 6c의 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO의 경우, C 1s 영역에 대한 디콘볼루션(deconvolution)된 프로파일은 O-C=O, C-O 및 C-C 결합이 3원계 나노구조에도 존재함을 확인할 수 있으며, 이는 셀룰로오스 함량의 존재를 나타내는 것으로 볼 수 있다.
- [0117] 도 6a의 (3), 도 6b의 (2)와 도 6c의 (2)에서 원시의 BNNT, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름에 대한 N 1s 결합 에너지 스펙트럼은 각각 B-N 및 N-H 영역에 해당하는 397.2eV 및 398.0eV임을 확인할 수 있다.
- [0118] 또한, 도 6a의 (4), 도 6b의 (3)와 도 6c의 (3)에서 B 1s 프로파일은 원시의 BNNT에 대해 각각 B-O 및 B-N에 해당하는 결합에너지 191.0eV 및 191.9eV에서 두 개의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0119] 도 6b의 (4)와 도 6c(4)에서 제조예3의 BNNT-ZnO 필름과, 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 경우, Zn 2p 영역에 대한 디콘볼루션된 프로파일은 각각 1043.6eV 및 1020.6eV에서 Zn 2p_{1/2} 및 Zn 2p_{3/2}임을 알 수 있다.
- [0120] 상술한 도 6a 내지 도 6c에 도시된 XPS 분석결과와 같이, 제조예3의 BNNT-ZnO 필름과 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 나노구조가 성공적으로 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0121] <제조예5: 원시 BNNT 필름을 포함하는 3전극 제조>
- [0122] 전극 활성물질로 원시 BNNT를 필름으로 제조하여 사용하였다.
- [0123] 수은/수은 산화물(Hg/HgO) 및 백금(Pt) 와이어를 각각 기준 전극 및 상대 전극으로 사용하였다.
- [0124] 작업전극으로는 15wt% 카본블랙, 80wt% 활물질, 5wt% 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 소량의 N-메틸-2-피롤

리돈(NMP, 용매)에 혼합한 후, 막자사발과 막자를 사용하여 유화된 혼합물을 제조하였다. 얻어진 페이스트를 화장용 붓을 이용하여 니켈 폼(Ni foam) 표면에 장식한 후, 오븐(oven)에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 상기 전극 활성물질, 기준전극, 상대전극 및 작업전극을 전기적으로 연결하여 3전극을 제조하였다.

[0125] <제조예6: 원시 ZnO 필름을 포함하는 3전극 제조>

[0126] 상기 제조예5에서 전극 활성물질로 원시 ZnO 필름을 제조하여 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 3전극을 제조하였다.

[0127] <제조예7: BNNT-CNF 필름을 포함하는 3전극 제조>

[0128] 상기 제조예5에서 전극 활성물질로 상기 제조예2의 BNNT-CNF 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 3전극을 제조하였다.

[0129] <제조예8: BNNT-ZnO 필름을 포함하는 3전극 제조>

[0130] 상기 제조예5에서 전극 활성물질로 상기 제조예3의 BNNT-ZnO 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 3전극을 제조하였다.

[0131] <제조예9: BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극 제조>

[0132] 상기 제조예5에서 전극 활성물질로 상기 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 3전극을 제조하였다.

[0133] <실험예2: 3전극의 전기화학적 측정>

[0134] 1) 분석방법

[0135] 순환전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD)의 매개변수는 전기화학적 워크스테이션(SP-150)을 사용하여 검사되었으며, 비정전용량(C_s)은 하기 식(1)을 사용하여 평가하였다.

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \dots\dots \text{식(1)}$$

[0137] 준비된 모든 전극의 전기화학적 거동은 0.1 내지 0.6V의 범위에서 3.0M 수산화칼륨(KOH) 수성 전해질을 사용하는 3전극 구성 시스템을 사용하여 분석하였다.

[0138] 2) 분석결과

[0139] 도 7(a)와 도 7(b)는 10mVs⁻¹의 스캔 속도(scan rate) 및 1Ag⁻¹의 전류 밀도(current density)에서 제조예5 내지 제조예9의 3전극에 대한 순환 전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다.

[0140] 도 7(a)와 도 7(b)를 참조하면, 제조예5 내지 제조예9의 각각의 3전극의 충전 및 방전 과정 동안 전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일에서 다수 개의 산화환원 피크(redox peak)가 관찰되었다. 이는, 유사 용량성 동작(pseudocapacitive behavior)을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

[0141] 구체적으로, 도 7(a)와 도 7(b)와 같이 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극은 다른 전극들보다 더 높은 전위 산화환원 피크와 CV 프로파일에서 더 큰 통합 영역(integrated area)을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극이 가장 우수한 용량성 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0142] 도 7(c)와 도 7(d)는 10 내지 60mVs⁻¹의 스위프 속도(sweep rate) 및 1Ag⁻¹의 전류 밀도(current density)에서의 제조예9의 3전극에 대한 순환전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다.

[0143] 도 7(c)와 도 7(d)와 같이, 스위프 속도와 전류 밀도를 각각 증가시킨 후에도 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극의 CV 및 GCD 프로파일이 변경되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는, 전극의 우수한 가역성과 속도 성능에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

[0144] 도 7(e)는 본 발명의 제조예5 내지 제조예9의 3전극의 다양한 전류 밀도에서의 비정전용량을 나타낸 도표이다. 비정전용량은 GCD 프로파일을 기반으로 하여, 상기 식(1)을 사용하여 계산되었다.

- [0145] 도 7(e)와 같이, 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극이 가장 높은 비정전용량을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0146] 도 7(f)는 본 발명의 제조예5 내지 제조예9의 0.01 내지 100kHz에서 Nyquist 플롯을 이용한 전기화학적 거동 분석 결과를 나타낸 도표이다. 도 7(f)에 삽입된 이미지는 피팅된 등가 회로도이다. 여기서, R_1 과 R_2 는 각각 솔루션과 전하 이동 저항을 나타내고, Q_1 과 W_{s1} 은 각각 커패시턴스와 임피던스를 나타낸다.
- [0147] 일반적으로 Nyquist 플롯의 더 작은 반원 호는 고주파수 영역에 기인한다. 실제 x축과 함께 첫 번째 및 두 번째 절편을 사용하여 용액 저항(전해질-전극, R_1) 및 전하 이동 저항(R_2)을 평가할 수 있다.
- [0148] 도 7(f)를 참조하면, 제조예5의 원시의 BNNT를 포함하는 3전극은 1.89U, 제조예6의 원시의 ZnO를 포함하는 3전극은 1.16U, 제조예7의 BNNT-CNF를 포함하는 3전극은 1.78U, 제조예8의 BNNT-ZnO를 포함하는 3전극은 0.83U이고, 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 3전극은 0.78U으로, 제조예9의 3전극이 가장 작은 R_1 을 나타냈다.
- [0149] 또한, 제조예5 내지 제조예9의 R_2 값은 Nyquist 플롯을 적용하여 계산되었으며, 각각 0.99, 1.2, 0.97, 0.87 및 0.43U였다.
- [0150] 상기와 같이, 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 3전극은 가장 낮은 R_1 과 R_2 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 3전극은 전극 내 전하의 이동이 고주파수에서 빠를 뿐만 아니라, 저주파수에서도 더 짧은 이온 확산 저항을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 제조예9의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 3전극은 우수한 전기화학적 성능을 갖는 것으로 볼 수 있다.
- [0151] <제조예10: 원시 BNNT 필름을 포함하는 2전극 제조>
- [0152] 분리막으로는 고분자-KOH 고체막을 준비하였다. 상세하게는, 탈이온수 50mL를 폴리비닐알코올(PVA) 분말/KOH의 1:1 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 혼합물이 투명해질 때까지 용액을 90℃에서 계속 교반하였다. 그 후, 혼합물을 페트리 접시(petri dish)에 넣고 적절한 압력을 가하여 한 조각의 고체 겔($1 \times 1 \text{ cm}^2$)을 구축하여, 이를 고체 전해질로 사용하였다.
- [0153] 진공 여과 공정을 통해 원시의 BNNT로 필름을 제조하고, 상기 원시의 BNNT 필름을 건조시킨 후, 필터 막으로부터 벗겨내었다. 벗겨낸 필름을 200℃에서 25분 동안 탄화시키고, 이를 음극 및 양극으로 사용하여 음극/고체 전해질/양극으로 구성된 커패시터 장치인 2전극을 제조하였다.
- [0154] <제조예11: 원시 ZnO 필름을 포함하는 2전극 제조>
- [0155] 상기 제조예10에서 원시의 ZnO로 필름을 제조하여 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 2전극을 제조하였다.
- [0156] <제조예12: BNNT-CNF 필름을 포함하는 2전극 제조>
- [0157] 상기 제조예10에서 상기 제조예2의 BNNT-CNF 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 2전극을 제조하였다.
- [0158] <제조예13: BNNT-ZnO 필름을 포함하는 2전극 제조>
- [0159] 상기 제조예10에서 상기 제조예3의 BNNT-ZnO 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 2전극을 제조하였다.
- [0160] <제조예14: BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 2전극 제조>
- [0161] 상기 제조예10에서 상기 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 2전극을 제조하였다.
- [0162] <실험예3: 2전극의 전기화학적 분석 >
- [0163] 1) 분석방법
- [0164] 전체 셀(cell)에서 고체 상태의 대칭형 슈퍼 커패시터로서의 성능을 조사하기 위해, 0 내지 1V 전압 내에서 2전극 구성을 사용하여 CV 및 GCD 측정을 수행하였다.

[0165] Cs, 에너지 밀도(E) 및 전력 밀도(P)는 하기 식(2) 내지 식(4)를 사용하여 평가하였다.

$$C_s = \frac{2 \times I \times T_d}{m \times \Delta V} \dots\dots \text{식(2)}$$

$$E = \frac{C_s \times (\Delta V)^2}{8} \dots\dots \text{식(3)}$$

$$P = \frac{3.6 \times E}{T_d} \dots\dots \text{식(4)}$$

[0169] 여기서 C_s 는 비정전용량(Fg^{-1}), T_d 는 방전 시간(s), I 는 전류(mA), ΔV 는 동작 전압 범위(voltage window, V), m 은 부하 질량(mg), P 는 전력 밀도(kWkg^{-1})이고, E 는 에너지 밀도(Whkg^{-1})이다.

[0170] 2) 분석결과

[0171] 도 8(a)와 도 8(b)는 10mVs^{-1} 의 스위프 속도(sweep rate)와 1Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 본 발명의 제조예10 내지 제조예14의 각각의 2전극에 대한 순환 전압전류법(CV) 및 정전류 충방전(GCD) 프로파일을 나타낸 도표이다.

[0172] 도 8(a)와 도 8(b)를 참조하면, 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극의 CV 및 GCD 프로파일은 약간의 돌출부와 가장 긴 방전 시간으로 더 넓은 밀폐 면적(enclosed area)을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극의 용량성 거동이 다른 2전극에 비해 크게 향상된 것으로 볼 수 있다.

[0173] 도 8(c)는 10 내지 50mVs^{-1} 의 스위프 속도(sweep rate)와 1 내지 10Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예14의 2전극의 순환 전압전류법(CV) 프로파일을 나타낸 도표이다. 도 8(c)에 삽입된 이미지는 1 내지 10Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예14의 2전극의 순환 전압전류법(CV) 프로파일을 나타낸 도표이다.

[0174] 도 8(c)를 참조하면, 스위프 속도를 50mVs^{-1} 로 증가시켰을 때도 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극에 대한 CV프로파일의 모양이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 도 8(c)의 삽입 이미지를 참조하면, 낮은 전류 밀도에서 충전 및 방전 모양은 비표준 삼각형으로 나타났으며, 이는 슈도커패시턴스(pseudo-capacitance)의 기여로 볼 수 있다.

[0175] 도 8(d)는 1 내지 10Ag^{-1} 의 전류 밀도(current density)에서의 제조예14의 2전극의 비정전용량(C_s)을 나타낸 도표이다. 비정전용량은 장치의 저장 용량을 보장하는 매개변수로, 다양한 전류 밀도를 사용한 GCD 프로파일과 상기 식(2)를 사용하여 계산하였다.

[0176] 도 8(d)를 참조하면, 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극은 1Ag^{-1} 에서 C_s 가 300Fg^{-1} 였고, 10Ag^{-1} 에서는 C_s 가 60Fg^{-1} 를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 제조예12의 BNNT-CNF를 포함하는 2전극은 1Ag^{-1} 에서 C_s 가 116Fg^{-1} 이며, 제조예11의 원시의 ZnO를 포함하는 2전극은 1Ag^{-1} 에서 C_s 가 98Fg^{-1} 였다. 제조예10의 원시의 BNNT를 포함하는 2전극은 1Ag^{-1} 에서 C_s 가 38Fg^{-1} 로 나타났다. 상기와 같이, 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극은 다른 2전극에 비해 훨씬 높은 비정전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 상기와 같이 본 발명의 제조예14를 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극은 슈퍼커패시터 장치 등에 적용시 우수한 속도 성능을 나타낼 것으로 기대된다.

[0177] 도 8(e)는 20Ag^{-1} 전류 밀도에서의 제조예10 내지 제조예14의 2전극에 충방전 사이클을 5,000회 수행하여 사이클링 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도표이다.

[0178] 도 8(e)와 같이, 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극은 5,000사이클을 사용한 후, 0 내지 1V 사이의 20Ag^{-1} 전류 밀도에서 안정적인 사이클 수명을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한, 5,000사이클을 수행한 이후에도 초기 커패시턴스의 96%를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 다른 2전극들에 비해 높은 값임을 알 수 있

다. 아울러, 방전 프로파일은 충전 대응물과 대칭을 이루었으며 5,000사이클 후에도 균일한 전압-시간 곡선을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

- [0179] 도 8(f)는 제조예10 내지 제조예14의 2전극에 대한 Ragone 플롯을 나타낸 도표이다. 도 8(f)에서의 에너지 밀도와 전력 밀도는 다양한 전류 밀도에서의 상기 식(3)과 식(4)를 사용하여 계산하였다.
- [0180] 도 8(f)에 도시된 바와 같이, 제조예14의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 2전극은 1Ag^{-1} 의 전류 밀도에서, 에너지 밀도는 37.25Whkg^{-1} 이며, 전력 밀도는 0.9kWkg^{-1} 로 나타났다. 전류 밀도를 10Ag^{-1} 로 증가시켰을 때 전력 밀도는 9kWkg^{-1} 이었고 에너지 밀도는 여전히 6.25Whkg^{-1} 로 유지되었다. 이는, 제조예14의 2전극에 포함된 BNNT-CNF/ZnO 필름의 3원계 나노구조에서 CNF와 BNNT의 표면에 부착된 균일한 ZnO 나노입자로 인해 전극의 고유 전도도가 향상되고, 이온 전달 채널이 감소되어 더 높은 대칭형 슈퍼커패시터 성능을 나타낸 것으로 볼 수 있다. 또한, 제조예14의 2전극은 BNNT가 구성됨에 따라 분극 특성도 향상된 것으로 판단된다.
- [0181] <제조예15: BNNT-CNF 필름을 포함하는 슈퍼커패시터 제조>
- [0182] 도 9(a)는 본 발명의 제조예15와 제조예16에서 제조된 대칭 구조를 갖는 고체 상태의 유연한 슈퍼커패시터를 나타낸 개략도이다.
- [0183] 분리막으로는 고분자-KOH 고체막을 준비하였다. 상세하게는, 탈이온수 50mL를 폴리비닐알코올(PVA) 분말/KOH의 1:1 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 혼합물이 투명해질 때까지 용액을 90°C 에서 계속 교반하였다. 그 후, 혼합물을 페트리 접시(petri dish)에 넣고 적절한 압력을 가하여 한 조각의 고체 겔($1\text{X}1\text{cm}^2$)을 구축하여 이를 고체 전해질로 사용하였다.
- [0184] 상기 제조예1에서 제조된 0.2중량%의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 슬러리를 에탄올에 용해시켜, 에탄올로 3회 세척하여 CNF 현탁액을 준비하였다. 메탄올(MeOH) 40mL에 상기 CNF 현탁액 90mg 및 질화붕소나노튜브(BNNT) 10mg을 첨가하여, 1시간 동안 초음파 처리를 통해 혼합함으로써 BNNT-CNF 현탁액을 제조하였다. 이 후, 진공 여과 공정을 통해 종이 형태의 BNNT-CNF 필름을 형성하였다. 이를 건조시켜 필터에서 벗겨낸 후, BNNT-CNF 필름의 일면에 흑연 스프레이를 도포하여 상부 및 하부 전극으로써 증착하였다. 이를 방습 파우치를 사용하여 밀봉하였다. 이에, 상부전극/BNNT-CNF 필름/고체전해질/BNNT-CNF 필름/하부전극으로 구성된 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0185] <제조예16: BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 유연한 슈퍼커패시터 제조>
- [0186] 상기 제조예15에서 BNNT-CNF 필름을 사용하지 않고 제조예4의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 상부전극//BNNT-CNF/ZnO 필름//고체전해질//BNNT-CNF/ZnO필름//하부전극으로 구성된 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0187] <제조예17: CNF 필름을 포함하는 유연한 슈퍼커패시터 제조>
- [0188] 상기 제조예15에서 BNNT-CNF 필름을 사용하지 않고 제조예1의 CNF를 필름으로 제조하여 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 상부전극/CNF 필름/고체전해질/CNF 필름/하부전극으로 구성된 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0189] <제조예18: ZnO-CNF 필름을 포함하는 유연한 슈퍼커패시터 제조>
- [0190] 100mL의 비커에 378mg(1.72mmol)의 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)과 11.2mL의 메탄올(MeOH)을 용해시켜 준비하였다.
- [0191] 준비된 아연 아세테이트-용매 혼합물에 상기 제조예1의 CNF 90mg를 혼합하여 CNF-Zn acetate 혼합물을 제조하였다.
- [0192] 상기 CNF-Zn acetate 혼합물을 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 60°C 까지 가열하였다.
- [0193] 9.1mL(0.4M) 수산화칼륨(KOH)을 메탄올(MeOH)에 혼합하여 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 준비하였다.
- [0194] 상기 가열된 CNF-Zn acetate 혼합물에 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 적가 방식으로 한 방울씩 주입하여 3시간 동안 반응시켰다. 무색에서 크림색 흰색으로 약간의 변화가 즉시 관찰되었다.
- [0195] 24시간이 지난 후, 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였다. 반응이 완료된 복합재 분산액은 메탄올을 이용하여

수 회 세척하였다.

- [0196] 다음으로, 세척된 복합재 분산액은 진공 여과를 이용하여 복합재 분산액 내 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 복합재는 소량의 메탄올이 함유된 필름 형태로 항온습습기(60℃, 95%)에서 하루동안 건조시켜 CNF-ZnO 복합 필름을 제조하였다.
- [0197] 상기 제조예15에서 BNNT-CNF 필름을 사용하지 않고 상기 CNF-ZnO 복합 필름을 사용한 것을 제외하고는, 동일하게 수행하여 상부전극/CNF-ZnO 필름/고체 전해질/CNF-ZnO 필름/하부전극으로 구성된 슈퍼커패시터를 제조하였다.
- [0198] <실험예4: 필름의 압전 성능 분석>
- [0199] 1) 분석방법
- [0200] d₃₃미터(PM 3500)를 이용하고, 0.25N의 힘과 110Hz의 주파수 범위에서 압전 전하 계수 d₃₃을 조사하였다.
- [0201] 2) 분석결과
- [0202] 도 9(b)와 도 9(c)는 0.3 내지 -1.8V 전압에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 CV 및 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.
- [0203] 도 9(b)와 도 9(c)를 참조하면, 1.5V보다 큰 전위에서 산소 발생으로 인해 발생하는 한계로 인해 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터들의 안정적인 작동 전압이 0 내지 1.5V인 것을 확인할 수 있다. 이에, 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터들의 전기화학적 성능 분석시, 1.5V의 전위 범위를 선택하였다.
- [0204] 도 9(d)는 10mVs⁻¹의 스캔 속도에서의 제조예15의 BNNT-CNF 필름을 포함하는 슈퍼커패시터와 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 비교(comparative) CV 프로파일을 나타낸 도표이다.
- [0205] 도 9(d)를 참조하면, 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터에 대한 CV프로파일이 낮은 스캔 속도에서 대칭을 이루어 전형적인 EDLC(Electric Double Layer Capacitor) 동작을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 제조예16은 2배 더 높은 전류 응답과 밀폐된 CV 영역을 보여주어 더 높은 비정전용량을 유도하는 것을 알 수 있다.
- [0206] 도 9(e)와 도 9(f)는 10 내지 60mVs⁻¹의 다양한 스캔 속도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 CV 프로파일을 나타낸 도표이다.
- [0207] 도 9(e)와 도 9(f)에서, 스캔 속도 10mVs⁻¹에서 60mVs⁻¹로 증가함에 따라 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터에 대한 CV프로파일은 더 높은 스캔 속도에서도 변하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터가 우수한 전기화학적 속도 성능을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0208] 도 9(g)는 1Ag⁻¹ 전류 밀도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 비교 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.
- [0209] 도 9(g)와 같이, 비교 GCD 프로파일 테스트는 0 내지 1.5V의 범위에서 수행하였다. 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터는 제조예15의 BNNT-CNF 필름을 포함하는 슈퍼커패시터에 비해 가장 긴 방전 시간을 나타냈으며, 이는 CV 프로파일과 일치하였다.
- [0210] 도 9(h)와 도 9(j)는 1 내지 10Ag⁻¹의 다양한 전류 밀도에서의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 비교 GCD 프로파일을 나타낸 도표이다.
- [0211] 도 9(h)와 도 9(j)와 같이, 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터에 대한 GCD 프로파일 테스트는 서로 다른 전류 밀도에서 수행되었으며, 이는 대칭적인 충전 및 방전 동작을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0212] 도 10(a)는 본 발명의 제조예15와 제조예16의 슈퍼커패시터의 전류 밀도에 대한 비정전용량을 나타낸 도표이다. 비정전용량은 상기 식(2)를 사용하여 다양한 전류 밀도(1, 2, 3, 5 및 10Ag⁻¹)에서 GCD 프로파일을 기반으로 계산하였다.
- [0213] 도 10(a)와 같이, 본 발명의 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 각 전류밀도에서의 비정전용량은 94, 66, 36, 25 및 10Fg⁻¹으로, 제조예15의 BNNT-CNF 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 비정전용량(28, 20, 16, 13 및 4Fg⁻¹)보다 더 높은 정전용량을 나타냈다. 상기와 같이, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터가 우수한 용량 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

- [0214] 도 10(b)는 20Ag^{-1} 전류 밀도에서의 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터에 충방전 사이클을 5,000회 수행하여 사이클링 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도표이다. 이는 GCD 프로파일을 사용하여 분석하였다.
- [0215] 도 10(b)를 참조하면, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터는 5,000사이클 후에도 초기 정전 용량의 97%를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 앞서 상술한 바와 같이, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터는 CNF 및 BNNT 표면에 균일한 ZnO 나노입자가 부착된 형태로 구성되어, BNNT와 CNF는 ZnO의 응집을 방지하기 위한 접합으로 활용될 수 있다. 이는, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 구조적 안정성을 높일 수 있다.
- [0216] 도 10(c)는 0 내지 1.5V의 전압에서의 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 다양한 상태(0° , 45° , 90° , 120° , 150° 및 180°)에 따른 유연성 테스트 평가를 위한 CV 측정결과를 나타낸 도표이다.
- [0217] 도 10(c)를 참조하면, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터의 CV 성능이 이러한 조건에서 거의 일정하게 유지되고 있어, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터가 뛰어난 유연성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 필름을 포함하는 슈퍼커패시터는 장치의 구조를 손상시키지 않고 모든 상태에서 장치를 구부리고 접는 것이 가능할 것으로 판단된다.
- [0218] 도 10(d)는 제조예16의 커패시터의 라곤 플롯(Ragone plot)을 나타낸 도표이다. 도 10(d)에서의 에너지 밀도와 전력 밀도는 GCD 프로파일을 기반으로 상기 식(3)과 식(4)를 사용하여 계산하였다.
- [0219] 도 10(d)를 참조하면, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 슈퍼커패시터(present work)는 1.5V 전위 범위와 1Ag^{-1} 의 전류 밀도에서 각각 30.7Whkg^{-1} 및 1350Wkg^{-1} 의 높은 에너지 밀도와 1350Wkg^{-1} 의 전력 밀도를 제공할 수 있음을 확인할 수 있다. 한편, 전류밀도를 1에서 10Ag^{-1} 으로 증가시켰을 때, 에너지 밀도는 2.25Wkg^{-1} , 전력 밀도는 $13,500\text{Wkg}^{-1}$ 로 나타났다. 제조예15의 BNNT-CNF를 포함하는 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 10.85Whkg^{-1} , 전력 밀도는 1350Wkg^{-1} 으로, 제조예15보다 제조예16이 더 나은 성능을 나타냈다.
- [0220] 도 10(d)와 같이, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 슈퍼커패시터의 값은 Ref.48의 AgNP/토너/종이(1.85Whkg^{-1} 및 10.7Wkg^{-1}), Ref.49의 PEDOT 나노종이(1.8Whkg^{-1} 및 14.4Wkg^{-1}), Ref.50의 리그닌 기반 대칭 장치(4.49Whkg^{-1} 및 2600Wkg^{-1}), Ref.51의 GQD(17.36Whkg^{-1} 및 191Wkg^{-1}), Ref.52의 NAC-2(8.6Whkg^{-1} 및 38.9Wkg^{-1}), Ref.53의 그래핀/ MnO_2 (6.8Whkg^{-1} 및 62.8Wkg^{-1}), Ref.54의 MXene/CF-SSC(10.6Whkg^{-1} 및 125.5Wkg^{-1}), Ref.55의 폴리아닐린/그래핀(23.2Whkg^{-1} 및 388Wkg^{-1}), 1D Co_3O_4 @CNF(10Whkg^{-1} 및 900Wkg^{-1})와 같은 이전에 발표된 내용보다 높은 것을 확인할 수 있다. 상기와 같이, 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 필름과 이를 포함하는 슈퍼커패시터 등의 유연한 장치는 전반적으로 전기화학적 성능이 향상될 수 있다.
- [0221] 도 11은 제조예15 내지 제조예18의 슈퍼커패시터의 압전 계수 값(d_{33})을 나타낸 도표이다.
- [0222] 도 11을 참조하면, 제조예16의 BNNT-CNF/ZnO를 포함하는 커패시터의 압전 계수 값(d_{33})이 12.6pCm^{-1} 으로 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 필름은 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)가 균일하게 결합된 구조와 이러한 질화붕소나노튜브(BNNT)와 셀룰로오스 나노섬유(CNF)의 표면 전체에 산화아연(ZnO) 나노입자가 고르게 결합됨에 따라 다른 필름에 비해 압전 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0223] <제조예19: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 3wt%) 필름 제조>
- [0224] 상기 제조예1에서 제조된 0.2중량%의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 슬러리를 에탄올에 용해시켜, 에탄올로 3회 세척하여 CNF 현탁액을 준비하였다.
- [0225] 메탄올(MeOH) 40mL에 상기 CNF 현탁액 90mg와 3wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가하여 혼합한 후, 1시간 동안 초음파 분산 처리를 수행하여 BNNT-CNF 현탁액을 제조하였다.
- [0226] 100mL의 비커에 378mg(1.72mmol)의 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)과 11.2mL의 메탄올(MeOH)을 용해시켜 준비하였다.

- [0227] 준비된 아연 아세테이트-용매 혼합물에 BNNT-CNF-Zn acetate 혼합물을 제조하였다.
- [0228] 상기 BNNT-CNF-Zn acetate 혼합물을 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 60℃까지 가열하였다.
- [0229] 9.1mL(0.4M) 수산화칼륨(KOH)를 메탄올(MeOH)에 혼합하여 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 준비하였다.
- [0230] 상기 가열된 BNNT-CNF-Zn acetate 혼합물에 상기 수산화칼륨(KOH)-용매 혼합물을 적가 방식으로 한 방울씩 주입하여 3시간 동안 반응시켰다. 무색에서 크림색 흰색으로 약간의 변화가 즉시 관찰되었다.
- [0231] 24시간이 지난 후, 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였다. 반응이 완료된 복합재 분산액은 메탄올을 이용하여 수 회 세척하였다.
- [0232] 다음으로, 세척된 복합재 분산액은 진공 여과를 이용하여 분산액 내 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 복합재는 소량의 메탄올이 함유된 필름 형태로 항온항습기(60℃, 95%)에서 하루동안 건조시켜 BNNT-CNF/ZnO(BNNT 3wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0233] <제조예20: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 6wt%) 필름 제조>
- [0234] 상기 제조예19에서 6wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF/ZnO(BNNT 6wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0235] <제조예21: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 9wt%) 필름 제조>
- [0236] 상기 제조예19에서 9wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF/ZnO(BNNT 9wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0237] <제조예22: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 12wt%) 필름 제조>
- [0238] 상기 제조예19에서 12wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF/ZnO(BNNT 12wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0239] <제조예23: BNNT-CNF(BNNT 3wt%) 필름 제조>
- [0240] 상기 제조예1에서 제조된 0.2중량%의 셀룰로오스 나노섬유(CNF) 슬러리를 메탄올에 용해시켜, 메탄올로 3회 세척하여 CNF 현탁액을 준비하였다.
- [0241] 메탄올(MeOH) 40mL에 상기 CNF 현탁액 90mg과 3wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가하여 혼합한 후, 1시간 동안 초음파 분산 처리를 수행하여 BNNT-CNF 현탁액을 제조하였다.
- [0242] 다음으로, 진공 여과 장치를 이용하여 상기 BNNT-CNF 현탁액 내 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 복합재는 소량의 메탄올이 함유된 필름 형태로 항온항습기(60℃, 95%)에서 하루동안 건조시켜 BNNT-CNF(BNNT 3wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0243] <제조예24: BNNT-CNF(BNNT 6wt%) 필름 제조>
- [0244] 상기 제조예23에서 6wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF(BNNT 6wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0245] <제조예25: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 9wt%) 필름 제조>
- [0246] 상기 제조예23에서 9wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF(BNNT 9wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0247] <제조예26: BNNT-CNF/ZnO(BNNT 12wt%) 필름 제조>
- [0248] 상기 제조예23에서 12wt%의 질화붕소나노튜브(BNNT)를 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여, BNNT-CNF(BNNT 12wt%) 복합 필름을 제조하였다.
- [0249] <실험예5: BNNT 함량을 달리한 필름의 압전성 분석>
- [0250] 도 12(a) 내지 도 12(d)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT 함량을 달리한 BNNT-CNF/ZnO 필름의 디지털 사진 이미지이다.
- [0251] 도 12(a) 내지 도 12(d)를 참조하면, 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 종이 형태로 매우 유연하게 형성된

BNNT-CNF/ZnO 필름들이 용이하게 접힐 수 있음을 확인할 수 있다.

[0252] 도 13(a)는 제조예23 내지 제조예26의 BNNT-CNF 필름, 도 13(b)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT-CNF/ZnO 필름의 BNNT의 서로 다른 중량%(3, 6, 9 및 12 중량%)에 따른 d_{33} 값을 나타낸 도표이다.

[0253] 도 13(a)에서 CNF에 BNNT를 첨가하여 하이브리드된 BNNT-CNF 필름의 d_{33} 값은 BNNT의 함량이 3 내지 9wt%로 증가될 때 약 2배 정도 향상된 것을 알 수 있다. 즉, 필러(filler)인 BNNT의 함량이 증가하면서 12wt%에서 d_{33} 값이 $-7.9\text{pC}\cdot\text{V}^{-1}$ 를 나타냈다.

[0254] 도 13(b)에 BNNT-CNF/ZnO 필름의 d_{33} 은 3 내지 12wt% 농도에서 BNNT-CNF에 비해 60%로 향상된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조예19 내지 제조예26의 BNNT-CNF 필름과 BNNT-CNF/ZnO 필름이 BNNT의 첨가량에 선형적으로 비례하는 압전 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0255] 도 13(c)는 제조예23 내지 제조예26의 BNNT-CNF 필름의 두께에 따른 d_{33} 값을 나타낸 도표이며, 도 13(d)는 제조예19 내지 제조예22에서 제조된 BNNT-CNF/ZnO 필름의 두께에 따른 d_{33} 값을 나타낸 도표이다.

[0256] 도 13(c)와 도 13(d)를 참조하면, 가장 높은 d_{33} 값은 0.09mm 두께의 필름에서 발견되었으며, 이 때 BNNT-CNF 필름의 d_{33} 값은 $-7.9\text{pC}\cdot\text{V}^{-1}$, BNNT-CNF/ZnO 필름의 d_{33} 값은 $-12.6\text{pC}\cdot\text{V}^{-1}$ 로 나타났다.

[0257] 상기와 같이, BNNT-CNF에 비해 본 발명이 제시한 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조로 구성된 필름은 더 높은 압전 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는, ZnO 나노입자의 추가됨에 따라 더 높은 특성(specific)이 부여되고 표면적이 증가된 영향으로 볼 수 있다. 이를 통해 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 필름의 우수한 압전 거동과 여러 가지 잠재적 응용을 입증할 수 있다.

[0258] 하기 표 1은 물질별 압전 계수 값(d_{33})을 정리하여 나타낸 표이다.

표 1

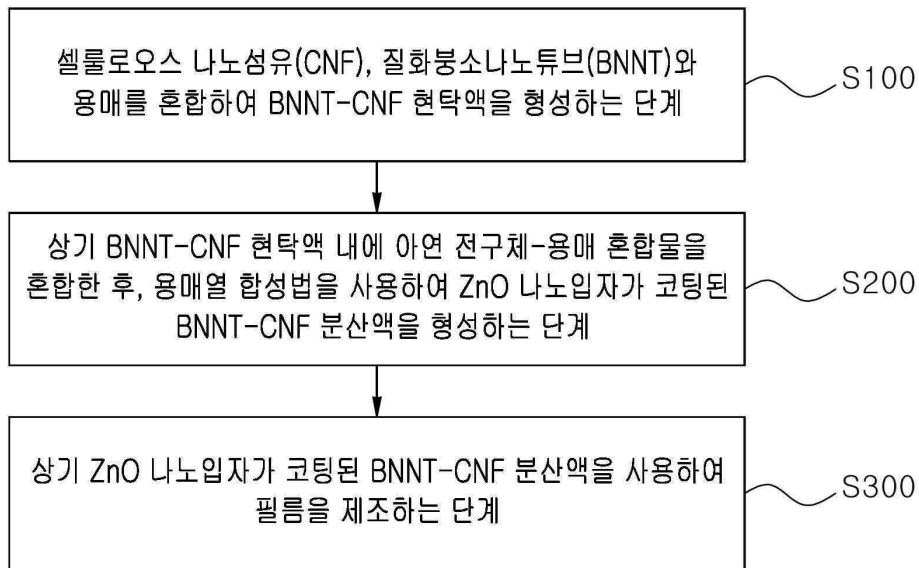
[0259]

구분	물질	$d_{33}(\text{pC}\cdot\text{V}^{-1})$	응용예
1	BNNT/PDMS randomly oriented	18	Actuator
2	Zigzag BNNT	>1	Theoretical
3	BNNT/polyimide randomly oriented	0.84	Actuator
4	BNNT/polyimide	4.71	Actuator
5	Polyurethane infiltrated BNNT mat	14.41	Actuator
6	BaTiO ₃ /PDMS	17	Sensor
7	PVDF	33	Actuator Sensor
8	P(VDF-TrFE)/BNNT	14	Nanocomposite
9	P(VDF-TrFE)/BNNT	-10	Cell
10	P(VDF-TrFE)	6	Cell
11	BNNT-CNF flexible paper	-7.9	본 발명의 실시예
12	BNNT-CNF/ZnO flexible paper	-12.6	본 발명의 실시예

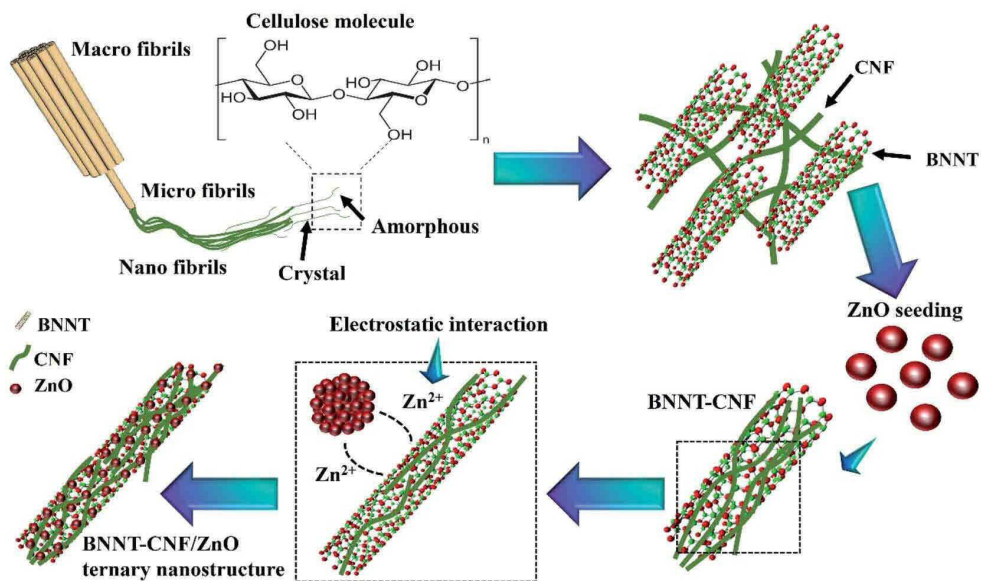
[0260] 표 1을 참조하면, 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 3원계 나노구조로 구성된 필름의 압전 전하 계수 값(d_{33})은 다른 압전 전하 계수값과 유사하며, 특히 통상적으로 잘 알려진 유연성 압전 재료인 PVDF(표 1의 7)의 압전 전하 계수 값과 유사한 것을 알 수 있다. 이러한 높은 압전 전하 계수 값을 갖는 본 발명의 BNNT-CNF/ZnO 필름은 유연하고 착용 가능한 하이브리드 에너지 하베스터 및 저장 시스템과 같은 여러 실제 응용 분야에서 적극적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

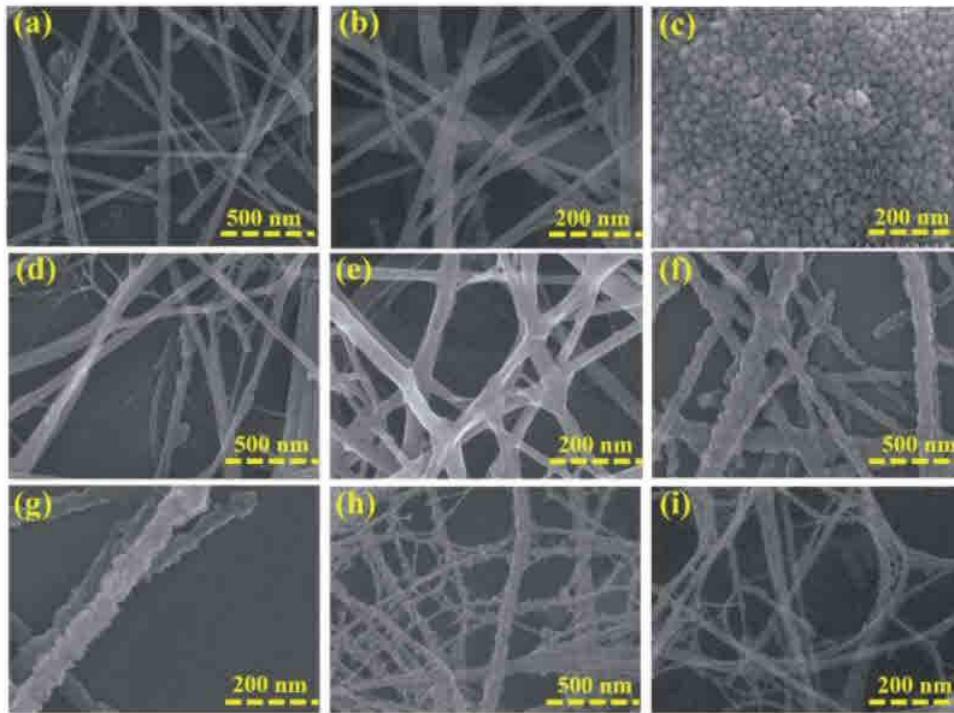
도면1



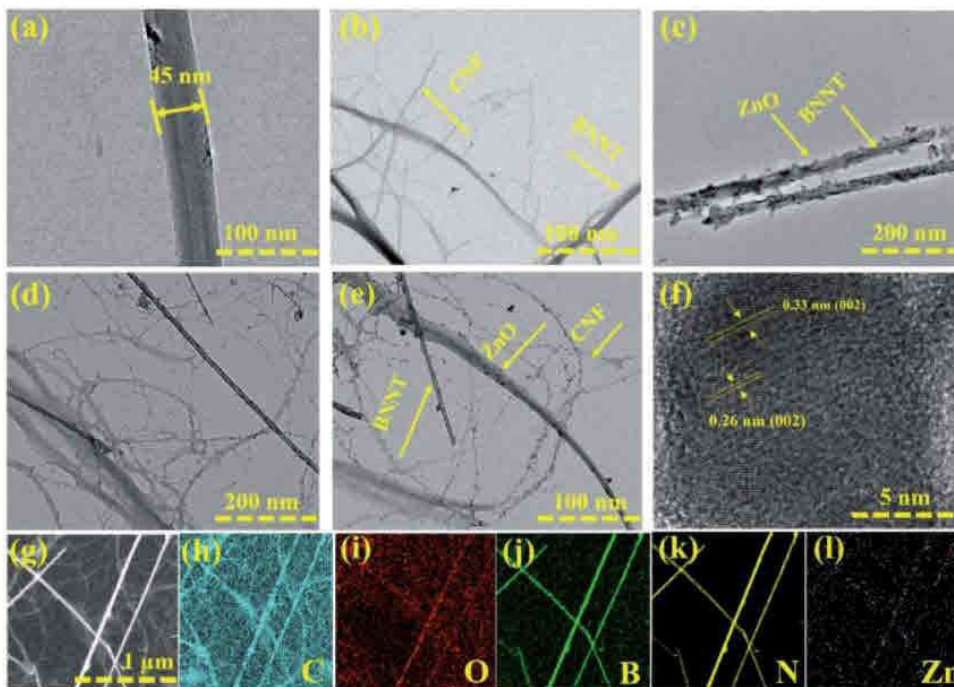
도면2



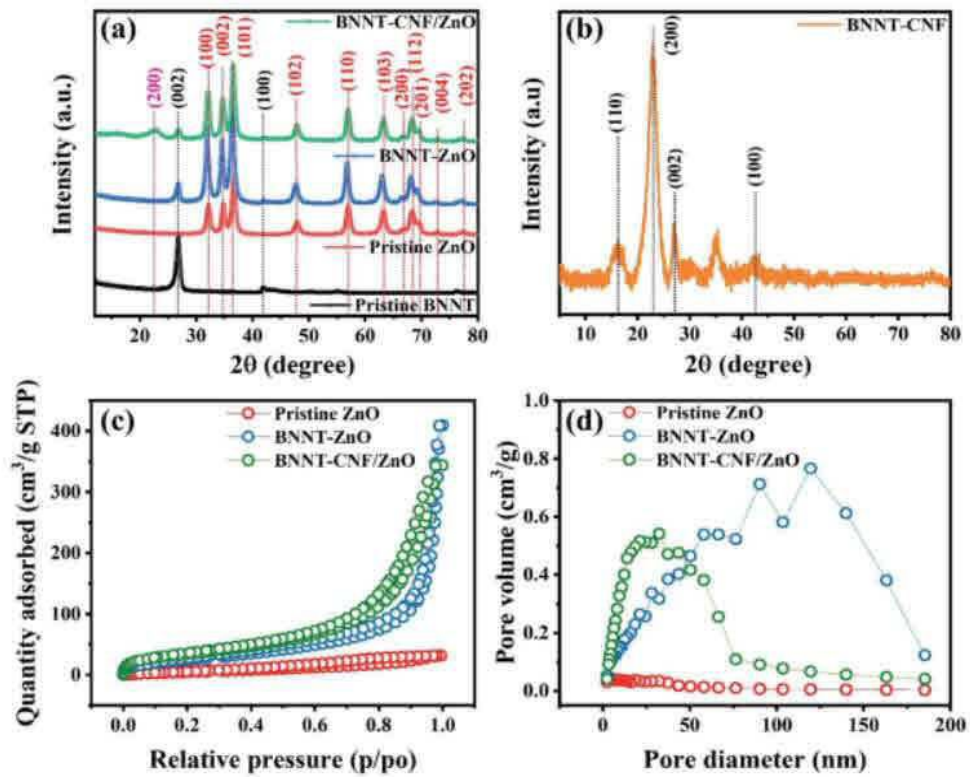
도면3



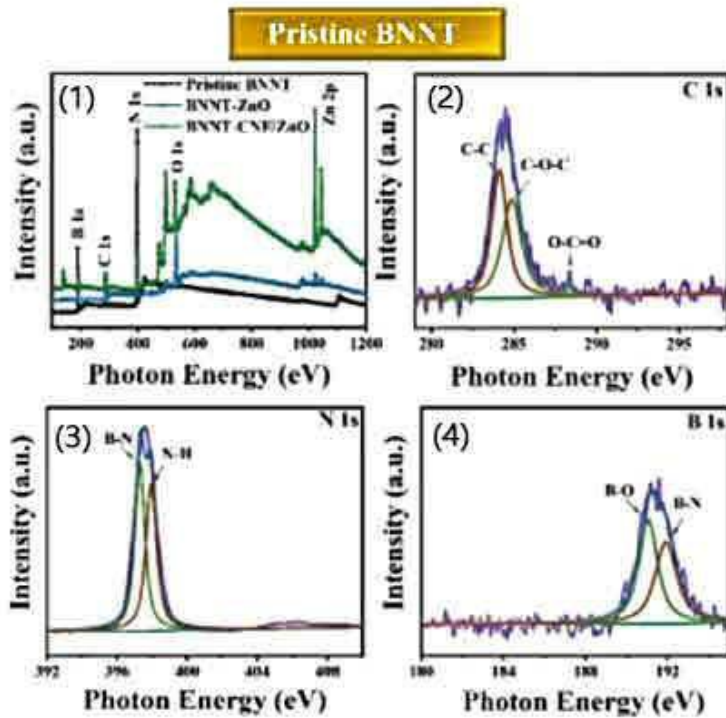
도면4



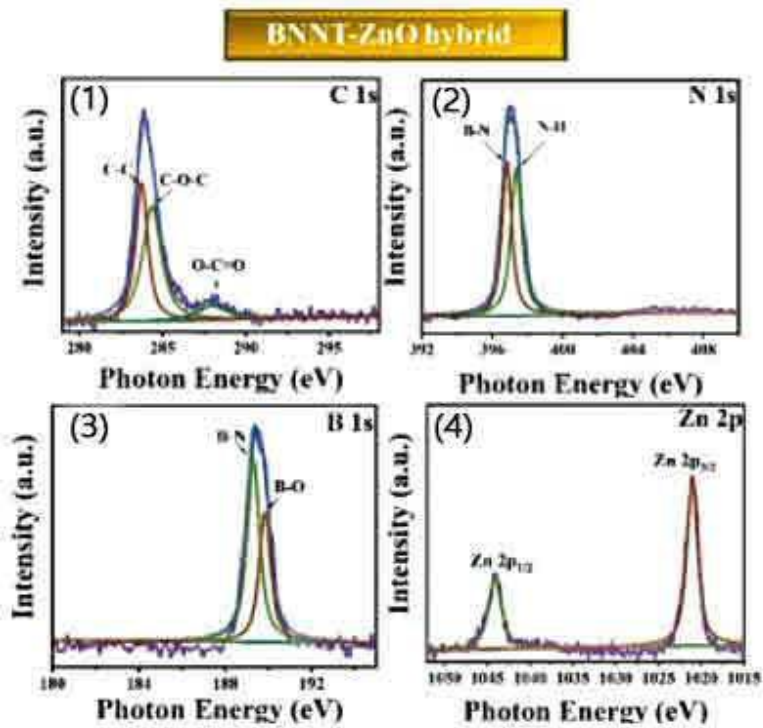
도면5



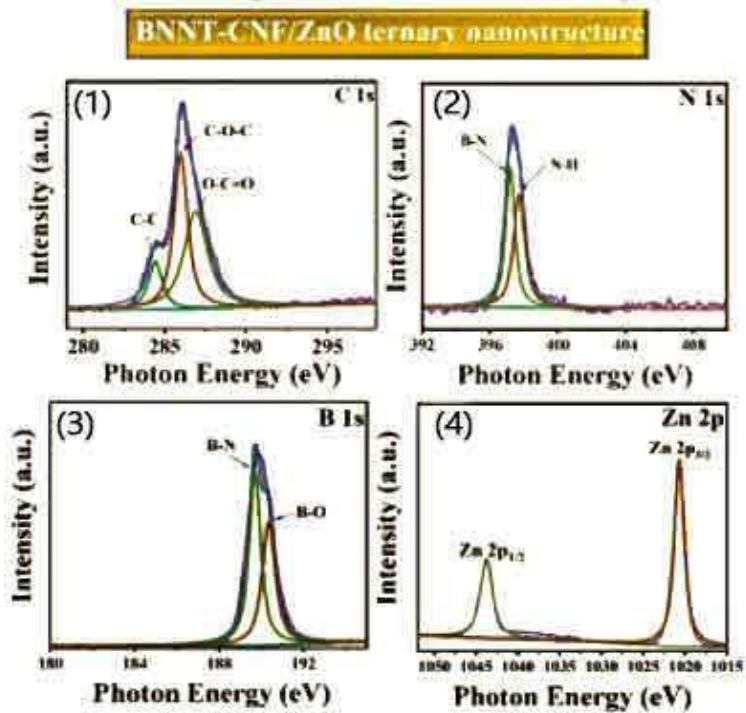
도면6a



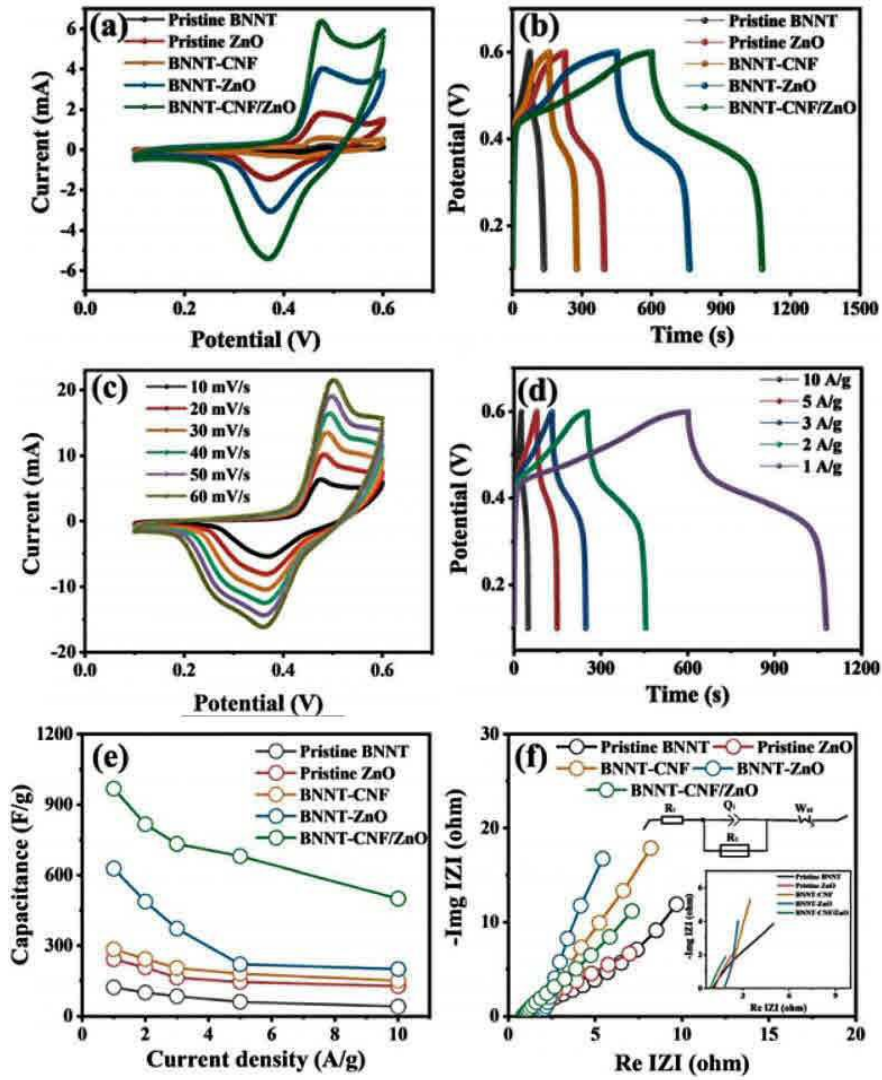
도면6b



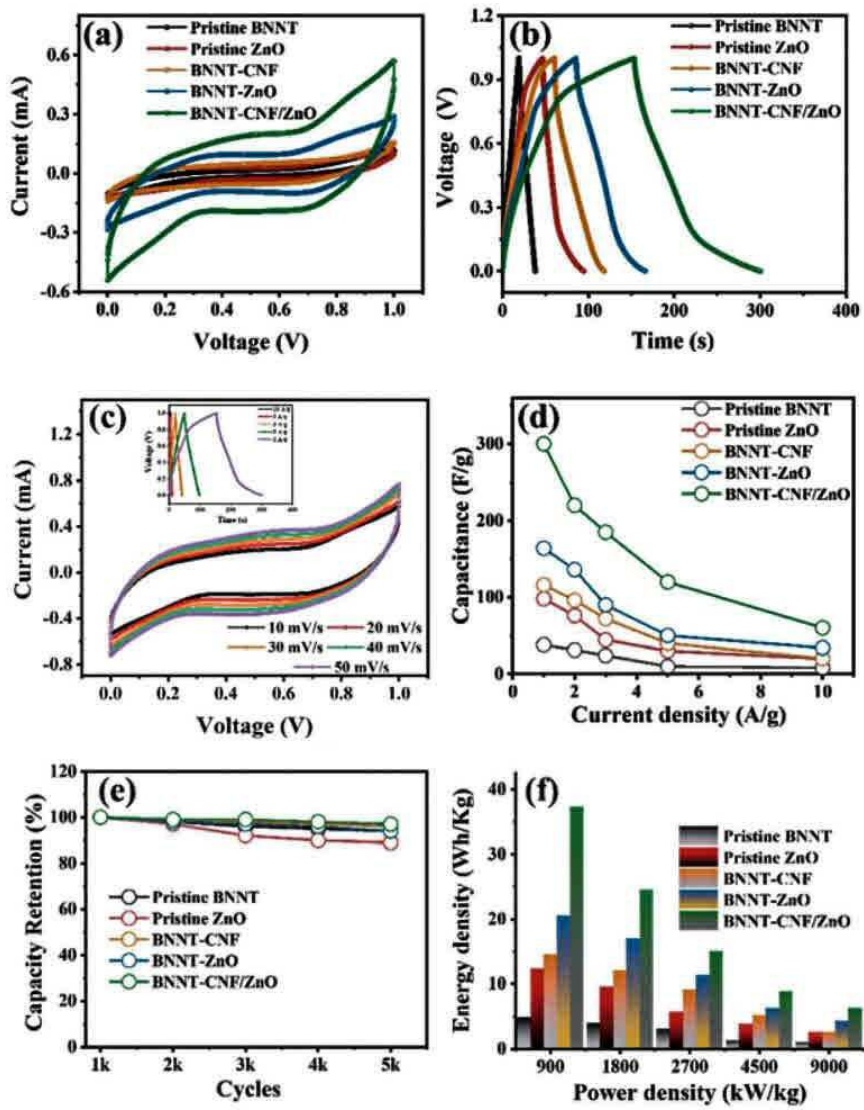
도면6c



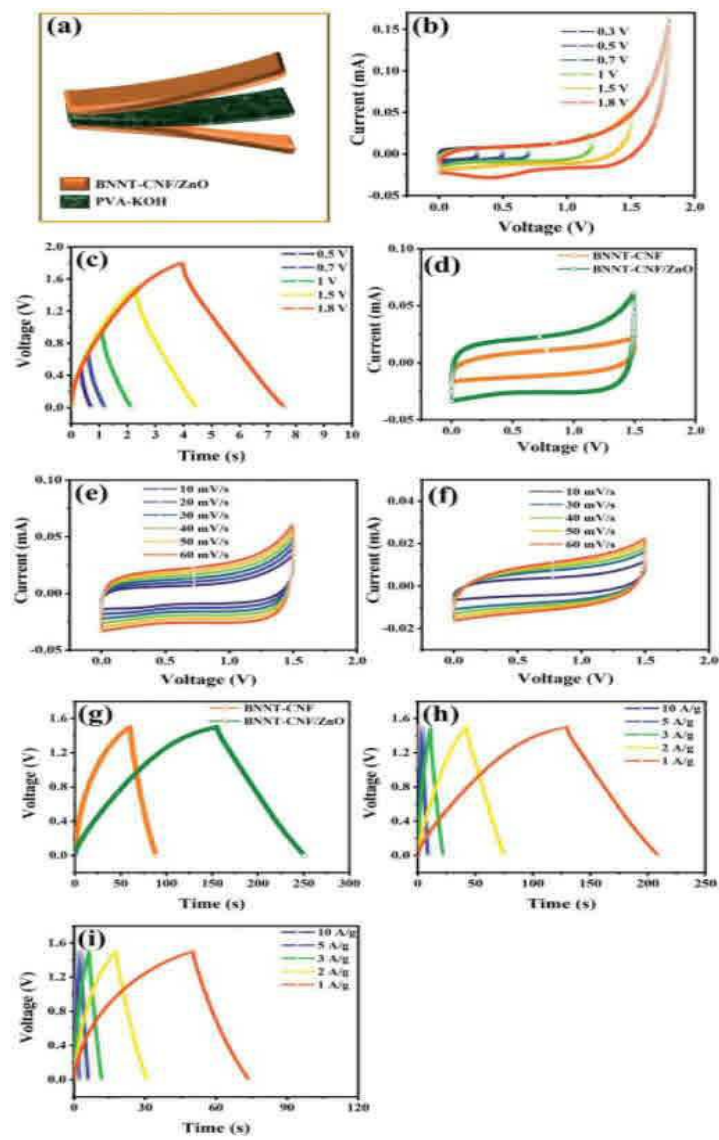
도면7



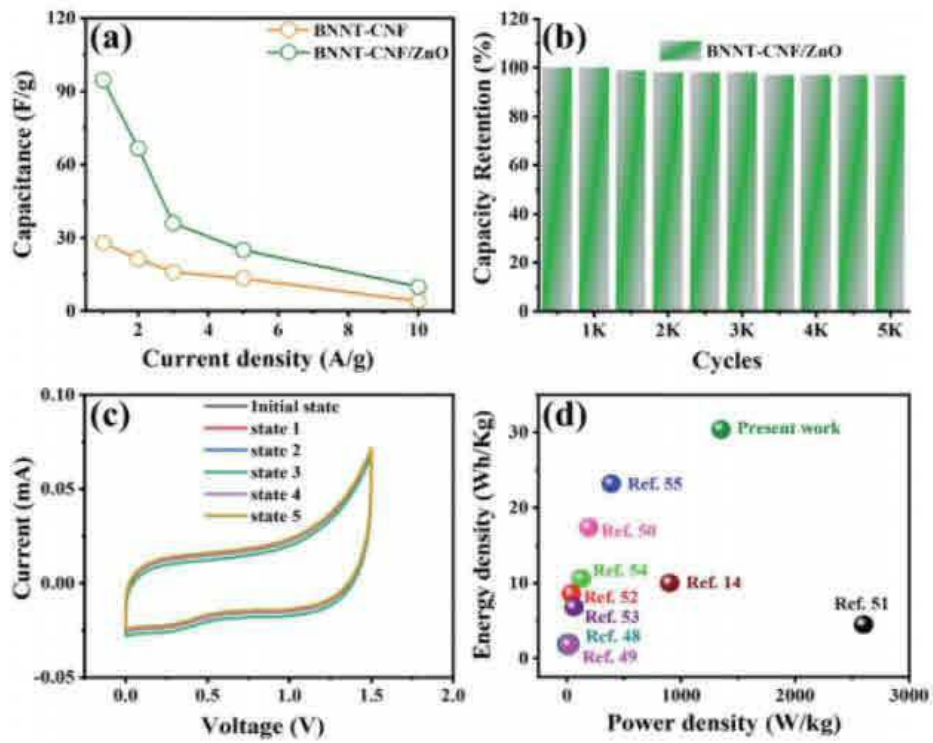
도면8



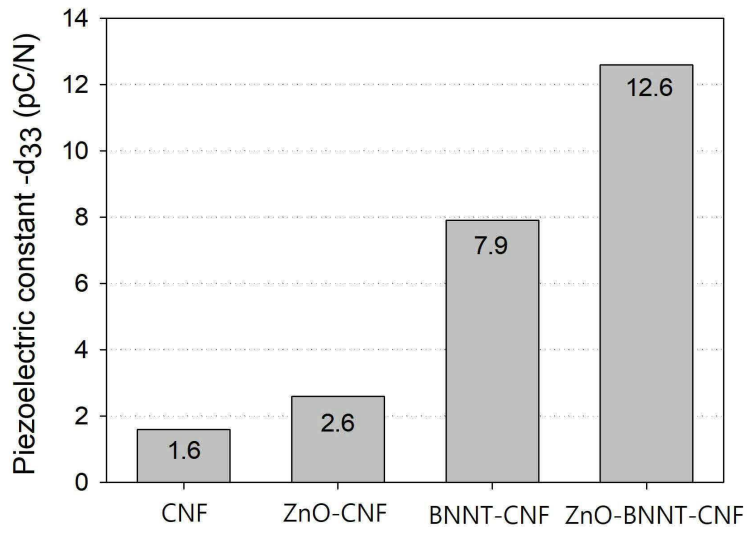
도면9



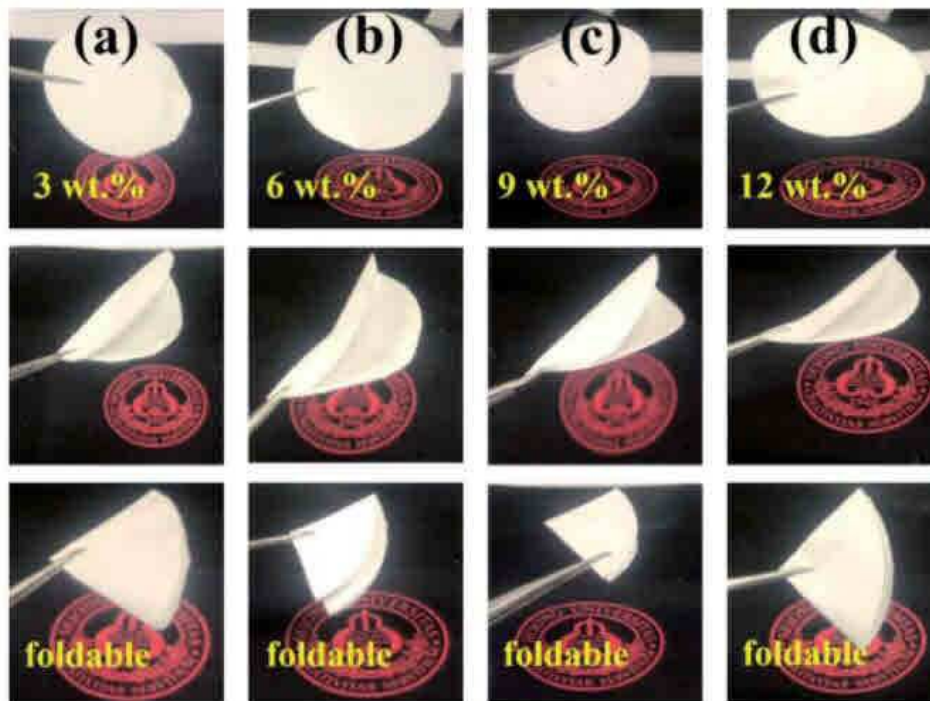
도면10



도면11



도면12



도면13

