



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0093418
(43) 공개일자 2017년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
H01G 11/36 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0226 (2013.01)
B01J 6/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0014783
(22) 출원일자 2016년02월05일
심사청구일자 2016년02월05일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)
권동휘
서울특별시 마포구 신수로 105, 101호 (신수동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

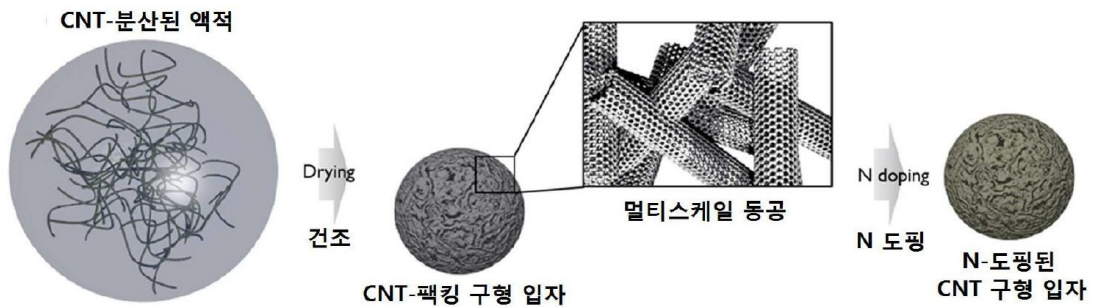
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 질소-도핑된 탄소나노튜브 입자, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극

(57) 요약

질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법, 및 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345238576

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (구)기본연구지원사업

연구과제명 고용량 슈퍼캐패시터를 위한 고밀도의 탄소나노튜브 불 제조

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711015535

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제

연구과제명 3차원 응력분산구조의 다원계 전극소재 제조기술개발

기 여 율 1/2

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.30 ~ 2015.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브-함유 수성 분산액, 계면활성제, 및 유기 용매를 포함하여 유중수형(water-in-oil type) 에멀전을 형성하는 단계;

상기 유중수형 에멀전 중 수성 액적 내 물을 증발시켜 밀집된 탄소나노튜브 입자를 수득하는 단계; 및

상기 밀집된 탄소나노튜브 입자를 질소로 도핑하는 단계

를 포함하는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 질소로 도핑하는 단계는 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자에 질소-함유 화합물을 첨가하여 소결하는 것에 의해 수행되는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 구형인 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유기 용매는 탄소수 C_{10} 내지 C_{20} 의 지방족 알칸류, 미네랄 오일, 실리콘 오일, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 소결은 300°C 내지 700°C 의 온도 범위에서 수행되는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 질소-함유 화합물은 우레아류, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 다이아졸류, 트리아졸류, 피리딘류, 다이아진류, 트리아진류, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 질소-함유 화합물의 양을 조절함으로써 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑 비율 및/또는 질소 관능기의 종류가 제어되는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 1 내지 20%인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 계층적 다공성 구조를 가지는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법.

청구항 10

질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하며, 계층적 다공성을 갖는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 따라 제조되는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 1 내지 20%인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 질소가 도핑되지 않은 밀집된 탄소나노튜브 입자보다 향상된 비정전용량을 갖는 것인, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료.

청구항 14

제 10 항에 따른 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료를 포함하는, 슈퍼캐패시터 전극.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터 전극의 비정전용량은 100 F/g 이상인 것인, 슈퍼캐패시터 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법, 및 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

탄소나노튜브(CNT)는, 슈퍼캐패시터 및 리튬-이온 전지와 같은 다양한 에너지 디바이스를 위한 흥미로운 나노구조의 탄소질(carbonaceous) 재료이다. 상기 탄소나노튜브는 높은 화학적 안정성 및 높은 전기 전도도뿐만 아니라, 독특한 형태학적 특징을 갖는다: 상기 탄소나노튜브는 고유한 중심 채널형 마이크로동공(central canal micropore)을 보유하며, CNT 어셈블리는 CNT들과 상호 연결된 메조-매크로크기의 동공 네트워크를 형성한다. 이러한 계층적 동공 구조들은 높은 표면적 CNT 필름에서 이온 수송을 효율적으로 촉진시키며, 따라서, 그들의 응용에서 역학적 특성을 촉진시킨다. 그러나, 대부분의 CNT는, 활성 탄소 및 유연-주형 또는 단단한-주형 다공성 탄소를 포함하는 다른 다공성 탄소 재료들보다 상대적으로 더 낮은 에너지 저장 밀도를 나타낸다. 슈퍼캐패시터로의 응용에서, 다공성 탄소 재료가 200 F/g 이상의 정전용량을 나타내는 반면, CNT 필름은 약 100 F/g의 전기적 정전용량을 나타낸다. CNT 필름의 이러한 낮은 정전용량에 대한 이유 중 한 가지는 섬유성 CNT의 밀집 패키징이 얽힘(entanglement)에 의하여 제한되는 것에 있다. CNT의 액체-증발-유도 어셈블리는 이러한 목적을 위하여 개발되었다. 밀집 정렬된(densely aligned) CNT는 수직으로 정렬된 CNT 어레이의 액체-유도 붕괴(collapse)에 의하여 제조될 수 있다. 본원은 용매의 증발 동안 액적 내에서 CNT의 패키징을 이용하였다.

[0003]

한편, 탄소-기반 전극에서 슈퍼캐패시터 성능의 최근의 개선은 질소(N) 및 보론(B)과 같은, 헤테로 원자들의 도핑의 도입에 또한 유도되었다. 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았지만, 상기 문헌의 대부분은 전기화학적 정전용량의 향상이 전기 전도도 및/또는 슈도정전용량(pseudocapacitance) 특성의 향상을 포함하는, 다양한 요소들과 연관되어 있음을 보고한다[Sevilla, M.; Yu, L.; Zhao, L.; Ania, C. O.; Titiricic, M.-M. Surface Modification of Cnts with N-Doped Carbon: An Effective Way of Enhancing Their Performance in Supercapacitors. ACS Sustainable Chem. Eng. 2014, 2 (4), 1049.1055.], [Wickramaratne, N. P.; Xu, J.; Wang, M.; Zhu, L.; Dai, L.; Jaroniec, M. Nitrogen Enriched Porous Carbon Spheres: Attractive Materials for Supercapacitor Electrodes and CO₂ Adsorption. Chem. Mater. 2014, 26 (9), 2820.2828.], [Han, J.; Zhang, L. L.; Lee, S.; Oh, J.; Lee, K.-S.; Potts, J. R.; Ji, J.; Zhao, X.; Ruoff, R. S.; Park, S. Generation of B-Doped Graphene Nanoplatelets Using a Solution Process and Their Supercapacitor Applications. ACS Nano 2013, 7 (1), 19.26.], [Paek, E.; Pak, A. J.; Kwon, K. E.; Hwang, G. S. On the Origin of the Enhanced Supercapacitor Performance of Nitrogen-Doped Graphene. J. Phys. Chem. C 2013, 117 (11), 5610.5616.]. 상기 도핑은 낮은 도핑 농도에서도 탄소 재료의 정전용량의 특성을 향상시킨다. 그래핀-기반 전극의 N 도핑은, 본래(pristine) 샘플보다 정전용량이 4 배 증가한다. 정렬된 메조다공성 탄소의 상기 N 도핑은, 처리되지 않은 샘플보다 약 2 배 더 높은 200 F/g 이상의 정전용량을 수득한다. 그러나, N-도핑된 CNT에 대하여 약간의 보고만이 있었다. 최근, N-도핑된 CNT가 그것들의 슈퍼캐패시터 응용에서 단지 60 F/g의 정전용량을 달성하였으며, 이것은 다른 N-도핑된 나노구조의 탄소 재료와 비교하여 상대적으로 낮은 것이다. 도핑 배열(configurate) 변경과 전기 전도도 향상 간의 상관관계는 상기 N-도핑된 CNT의 열-처리에 의하여 연구되었다. 따라서, 도핑에 의한 고유한 탄소 특성의 제어 및 상기 CNT의 모폴로지의 제어의 조합은 정전용량에서 상승적인 향상을 수득하기 위한 유망한 접근이 될 수 있다. 이러한 접근은 상업적으로 이용 가능한 CNT 재료의 실제적 응용의 관점으로부터 또한 영향을 미칠 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본원은, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법, 및 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극을 제공하고자 한다.
- [0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본원의 제 1 측면은, 탄소나노튜브-함유 수성 분산액, 계면활성제, 및 유기 용매를 포함하여 유중수형(water-in-oil type) 에멀전을 형성하는 단계; 상기 유중수형 에멀전 중 수성 액적 내 물을 증발시켜 밀집된 탄소나노튜브 입자를 수득하는 단계; 및 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자를 질소로 도핑하는 단계를 포함하는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0007] 본원의 제 2 측면은, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하며, 계층적 다공성을 갖는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 3 측면은, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료를 포함하는, 슈퍼캐패시터 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 일 구현예에 따르면, 유중수형 에멀전 방법을 이용하여 제조된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 질소-함유 화합물을 이용하여 질소 도핑함으로써, 계층적 다공성 구조와 높은 전류 밀도를 갖는 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 제조할 수 있다.
- [0010] 본원의 일 구현예에 따른 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는, 종래 질소가 도핑되지 않은 밀집된 탄소나노튜브 입자에 비하여 약 3.1배 더 높은 비정전용량을 나타내며, 고용량 특성을 나타내는 슈퍼캐패시터용 전극 물질로 적용될 수 있다는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 질소-도핑된 밀집된 CNT(탄소나노튜브) 입자 제조의 개략적 과정을 나타낸 이미지이다.
- 도 2의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 입자(a) 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(b)의 SEM 이미지이다.
- 도 3의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, CNT 에멀전 액적들의 디지털 이미지(a) 및 CNT 입자들의 저배율 SEM 이미지(b)이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 입자 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자들의 BET 등온선을 나타낸 그래프이다.
- 도 5의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(a) 및 상기 밀집된 CNT 분산액의 증발 이후 CNT 필름(b)의 이미지이다.
- 도 6의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자의 SEM 이미지(a), 및 탄소(b) 및 질소(c)의 원소 맵핑 이미지이다(스케일 바: 6 μm).
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 구체, 저-N-도핑된 밀집된 CNT 구체, 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 구체의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 구체, 저-N-도핑된 밀집된 CNT 구체, 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 구체의 XPS 서베이 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 9의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 저-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(a) 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(b)의 N1 s XPS 스펙트럼(검은색 점선), 및 N/C 조성 비율(c)을 나타낸 그래프이다.
- 도 10의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 입자(a), 저-N-도핑된 밀집된 CNT 입자

(b), 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(c)의 CV 곡선, 및 1 V/s에서 측정된 CV 곡선(d)을 나타낸 그래프이다.

도 11 의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 입자(a), 저-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(b), 및 고-N-도핑된 밀집된 CNT 입자(c)의 정전류 충/방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 종래 밀집된 CNT 및 N-도핑된 밀집된 CNT 입자들의 전기화학적 임피던스 분광 분석을 나타낸 그래프이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, 1 A/g의 일정한 전류 밀도에서 측정된 고-N-도핑된 밀집된 CNT 구체의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 14 의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 1 M H₂SO₄ 전해질 용액 내에서 500 mV/s에서 측정된 N-도핑된 밀집된 CNT 필름 및 N-도핑된 밀집된 CNT 입자의 CV 커브(a) 및 정전용량 유지율(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원의 제 1 측면은, 탄소나노튜브-함유 수성 분산액, 계면활성제, 및 유기 용매를 포함하여 유중수형(water-in-oil type) 에멀전을 형성하는 단계; 상기 유중수형 에멀전 중 수성 액적 내 물을 증발시켜 밀집된 탄소나노튜브 입자를 수득하는 단계; 및 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자를 질소로 도핑하는 단계를 포함하는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 도 1을 참고하여, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 방법을 설명한다. 볼텍스 혼합에 의하여, 탄소나노튜브-함유 수성 분산액, 계면활성제, 및 유기 용매를 포함하는 유중수형(water-in-oil) 에멀전이 생성된다. 상기 유중수형 에멀전에서, 상기 탄소나노튜브는 수성 액적 상에 도 1의 첫 번째 이미지와 같이 분산되어 있다. 상기 유중수형 에멀전을 건조시키면, 상기 에멀전 중 수성 액적 내의 물이 증발됨으로써 구형의 제한된 부피 내에서 상기 탄소나노튜브들이 어셈블리되어, 도 1의 두 번째 이미지와 같은 콤팩트 팩킹된(compact packed) 형태의 밀집된 구형의 탄소나노튜브 입자가 생성된다. 상기 수성 액적 내의 물이 증발되며 가해지는

모세관 압력이 상기 탄소나노튜브가 더욱 밀집되도록 하며, 상기 탄소나노튜브의 퍼콜레이션(percolation) 네트워크의 높은 밀도가 에너지 밀도를 향상시킨다. 또한, 탄소나노튜브의 높은 연결도(connectivity)가 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자의 전도도를 향상시킨다.

- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자는, 질소-함유 화합물을 첨가하여 소결하는 것에 의해 질소가 도핑될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 약 300℃ 내지 약 700℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은 약 300℃ 내지 약 700℃, 약 300℃ 내지 약 600℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 700℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 또는 약 500℃ 내지 약 600℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 화합물은, 질소가 포함된 화합물이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 우레아류, 아민류, 이민류, 나이트릴류, 피롤류, 다이아졸류, 트리아졸류, 피리딘류, 다이아진류, 트리아다진류, 및 이들의 유도체들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 질소-함유 화합물은 예를 들어, 우레아, 아민, 디아민, 트리아민, 폴리아민, 메틸아민, 에틸아민, 다이메틸아민, 트리메틸아민, 아닐린, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리디아진, 피리미딘, 피라진, 멜라민, 퀴놀린, 페난트롤린, 퓨린, 피롤리딘, 에틸렌이민, 아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 벤조나이트릴, 우레아 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 화합물의 양을 조절함으로써 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑 비율 및/또는 질소 관능기의 종류가 제어되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 화합물의 양을 증가시킬수록 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑 비율이 증가하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑 비율이 향상됨에 따라, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브의 슈도정전용량 및 전기 전도도가 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브의 슈도정전용량 및 전기 전도도가 향상됨에 따라, 정전용량이 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소결은 불활성 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결은 불활성 분위기 하에서, 구체적으로는 아르곤 분위기 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 계층적 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 고유한 마이크로동공(micropore)를 가지며, 상기 탄소나노튜브들이 모여 형성된 밀집된 탄소나노튜브 입자는, 상호연결된 메조-매크로크기의 동공 네트워크를 형성함으로써, 마이크로동공과 메조동공, 및 매크로동공을 모두 함유하는 계층적 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 구형인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 화합물은 밀집된 탄소나노튜브 입자 100 중량부에 대하여 약 10,000 중량부 내지 약 60,000 중량부로 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 화합물은 상기 밀집된 탄소나노튜브 입자 100 중량부에 대하여, 약 10,000 중량부 내지 약 60,000 중량부, 약 10,000 중량부 내지 약 50,000 중량부, 약 10,000 중량부 내지 약 40,000 중량부, 약 10,000 중량부 내지 약 30,000 중량부, 약 20,000 중량부 내지 약 60,000 중량부, 약 20,000 중량부 내지 약 50,000 중량부, 약 20,000 중량부 내지 약 40,000 중량부, 약 30,000 중량부 내지 약 60,000 중량부, 약 30,000 중량부 내지 약 50,000 중량부, 약 30,000 중량부 내지 약 40,000 중량부, 약 40,000 중량부 내지 약 60,000 중량부, 약 40,000 중량부 내지 약 50,000 중량부, 또는 약 50,000 중량부 내지 약 60,000 중량부로 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 약 1% 내지 약 20% 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 약 1% 내지 약 20%, 약 5% 내지 약 20%, 약 10%

내지 약 20%, 약 15% 내지 약 20%, 약 10% 내지 약 15%, 약 1% 내지 약 10%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 1% 내지 약 5% 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 탄소수 C_{10} 내지 C_{20} 의 지방족 알칸류, 미네랄 오일, 실리콘 오일, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소수 C_{10} 내지 C_{20} 의 지방족 알칸류는 헥사데칸, 펜타데칸, 옥타데칸, 헵타데칸, 및 이들의 이성질체들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 제 2 측면은, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하며, 계층적 다공성을 갖는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료를 제공한다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 계층적 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소나노튜브는 고유한 마이크로동공(micropore)를 가지며, 상기 탄소나노튜브들이 모여 형성된 밀집된 탄소나노튜브 입자는, 상호연결된 메조-매크로크기의 동공 네트워크를 형성함으로써, 마이크로동공과 메조동공, 및 매크로동공을 모두 함유하는 계층적 다공성 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 재료는 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 의하여 제조되는, 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 제 2 측면에 따른 재료에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 약 1% 내지 약 20% 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자에 함유된 질소와 탄소의 원자 비율 N/C 은 약 1% 내지 약 20%, 약 5% 내지 약 20%, 약 10% 내지 약 20%, 약 15% 내지 약 20%, 약 10% 내지 약 15%, 약 1% 내지 약 10%, 약 5% 내지 약 10%, 또는 약 1% 내지 약 5% 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 질소가 도핑되지 않은 밀집된 탄소나노튜브 입자보다 향상된 비정전용량을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 종래 질소가 도핑되지 않은 밀집된 탄소나노튜브 입자보다 약 3 배 더 높은 비정전용량을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자가 갖는 메조동공 및 매크로동공으로 인한 계층적 다공성 구조로 인하여, 효율적이며 빠른 전하 수송을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 질소가 도핑되지 않은 밀집된 탄소나노튜브 입자보다 비정전용량이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자는 구형인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 재료를 포함하는, 슈퍼캐패시터 전극을 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 슈퍼캐패시터 전극에 대하여, 본원의 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 2 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터 전극의 비정전용량은 약 100 F/g 이상, 약 120 F/g 이상, 약 150 F/g 이상, 또는 약 200 F/g 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자를 포함하는 슈퍼캐패시터 전극은, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자가 갖는 메조동공 및 매크로동공으로 인한 계층적 다공성 구조로 인하여, 효율적이며 빠른 전하 수송을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 상기 슈퍼캐패시터 전극의 비정전용량이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-도핑된 밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑률이 증가할수록, 상기 슈퍼캐패시터 전극의 정전용량이 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-도핑된

밀집된 탄소나노튜브 입자의 질소 도핑률이 증가함에 따라, 슈도정전용량 및 전기 전도도가 향상되어, 상기 슈퍼캐패시터 전극의 정전용량이 증가할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **[실시예]**

[0049] **밀집된 탄소나노튜브 입자의 제조 및 질소 도핑**

[0050] 헥사데칸 중 다중벽 탄소나노튜브(CNT) (Hanhwa Nanotech)의 수성 분산액의 에멀전은 볼텍스(vortex) 혼합에 의하여 형성되었다. 여기서, 상기 헥사데칸 중 1 wt% 비이온성 계면활성제(Hypermer 2296, Croda)가 첨가되었다. 상기 액적(droplet) 내부의 물은 밤새 60℃ 컨벡션 오븐(convection ove) 내에서 건조되었으며, 이것은 CNT 구형 어셈블리를 수득하게 하였다. 상기 CNT 어셈블리 입자들은 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA, Aldrich)로 수 회 세정되어 헥사데칸을 제거하였고 그 후 불활성 조건 하에서 500℃에서 2 시간 동안 퍼니스(furnace) 내에서 열-처리되어 잔류물을 제거하였다. N 도핑을 위해, 1,3,5-트라이진-2,4,6-트리아민(또는 멜라민) 파우더(99%, Aldrich)가 N 소스(source)로서 사용되었다. 상기 CNT 구형 입자 및 멜라민 파우더의 혼합물은 관형 퍼니스(tube furnace) 내에 배치되었고 N 분위기 하에서 300℃에서 20 분 동안 및 700℃에서 90 분간 처리되었다.

[0052] **전기화학적 측정**

[0053] 비커-형 3-전극 시스템이 상기 샘플의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 사용되었다. 상기 3-전극 셀은 작동 전극(working electrode)으로서 유리질 전극 상의 CNT 입자-어셈블리 필름, 기준 전극으로서 포화된 Ag/AgCl 전극(3 M NaCl), 및 상대 전극(counter electrode)으로서 Pt 로드(rod)를 이용하여 조립되었다. 상기 CNT 입자 필름의 질량은 0.35 mg/cm²가 되도록 제어되었다. 구체적으로, 상기 작동 전극은 유리질 탄소 전극 상에 나피온-첨가된 샘플 용액을 캐스팅함으로써 제조되었다. 전해질 용액으로서 1.0 M H₂SO₄ (Aldrich) 용액이 사용되었다. 순환 전압 전류(cyclic voltammetry, CV) 및 정전류 충-방전 곡선(galvanostatic charge-discharge curves)은 VersaSTAT 3(AMETEK)에 의하여 측정되었다. CV는 스캔 속도의 범위(0.01 내지 1 V/s)를 이용하여 Ag/AgCl(3 M NaCl)에 대하여 0 내지 1 V의 전압 범위에서 수행되었다. 상기 정전류 충-방전 측정은 0.2-5 A/g의 정전류를 이용하여 0 내지 1 V 사이의 전압 범위 하에서 측정되었다.

[0055] **특성 분석**

[0056] 상기 에멀전의 광학 현미경 이미지들은 디지털 카메라를 갖춘 광학 현미경(Nikon LV100)을 이용하여 수득되었다. 주사 전자 현미경 이미지들은 전계-방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM, Carl Zeiss, SUPRA 55 VP)을 이용하여 수득되었다. 에너지-분산 분광 분석(EDX, BRUKER, XFlash Detector 4010) 원소 맵핑은 N 도핑의 분포를 조사하기 위해 수행되었다. 라만 스펙트럼은 541 nm 에서 구동되는 공냉식 Ar-이온 레이저(air-cooled Ar-ion laser)를 구비한 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR를 이용하여 수집되었다. X-선 광전자 분광 분석(XPS)는 150 W의 입력 파워와 Al K α 단색광 빔(1486.6 eV)에서 Leybold 분광기(ESCALAB250 XPS system, Theta Probe XPS system)를 이용하여 수행되었다.

[0058] N-도핑된 CNT 구형 입자의 제조는 도 1에 기술되어 있다. 구형의 CNT 어셈블리는 헥사데칸 매질(medium) 내에 CNT 수성 분산액 액적을 형성함으로써 달성된다. 상기 에멀전을 가열하는 것에 의한 물의 증발은 상기 구형의 제한된 부피 내에서 CNT의 어셈블리를 유도하여, CNT 구형 입자를 수득한다. 물 방물의 증발에 의하여 가해지는 모세관 압력이 CNT의 팩킹을 증가시킨다. 또한, 상기 CNT 퍼콜레이팅(percolation) 네트워크의 높은 밀도는 에너지 밀도를 향상시키며, CNT에 있어서 높은 연결도(connectivity) 또한 상기 CNT 어셈블리들의 전도도를 향상시킨다. CNT 구형 입자는 불활성 분위기 하에서 멜라민의 존재 하에 열-처리된다. 상기 열-처리하는 N-풍부

분자들을 탄소 매트릭스 상의 탄소 질화물로 분해하는 것으로 보고되어있다. 또한, 더 높은 온도에서, 상기 탄소 질화물은 상기 탄소 매트릭스 내로 확산되는 N을 방출한다. 상기 CNT 구형 입자들은 물-에탄올 혼합물에서 분산되며 슈퍼캐패시터 측정을 위한 전극 필름을 제조하기 위해 기재 상에 코팅된다.

[0059] 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 2 wt % CNT 분산액을 사용하여 $15.2 \pm 4.1 \mu\text{m}$ 크기의 에멀전 액적을 제조하였으며, 이것은 증발 후에 $9.1 \pm 2.3 \mu\text{m}$ CNT 구형 입자들을 생성한다(상기 에멀전 액적의 현미경 이미지 및 CNT 입자의 저 배율 SEM 이미지는 도 3에서 볼 수 있음). 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 N-도핑된 CNT 구형 입자는 상기 CNT 구형 입자들과 비교하여, 모폴로지에서 유의한 차이점이 없었다. BET 분석은 상기 종래 CNT 구형 입자 및 N-도핑된 CNT 구형 입자가 비슷한 비표면적(specific area)을 가지고 있음을 나타낸다(도 4). 도 2의 (b)의 삽입도에서 상기 CNT 구형 입자의 확대된 이미지는, 기재 상에 상기 CNT 어셈블리 캐스트에 대하여 상대적으로 증발을 이용한, 상기 CNT의 더 작은 동공 및 더 컴팩트한 패키징을 나타낸다(도 5); 상기 CNT 메쉬에 의하여 형성된 평균 동공 크기는 상기 CNT 구형 입자들에서 약 20 nm 이고 상기 CNT 필름에서 약 130 nm 이다. 또한, 상기 CNT 구형 입자 어셈블리는 본질적으로 상기 구형의 입자들에서 약 260 nm의 매크로동공들을 형성하는 것이 확인되었다. 여기서, 상기 N 도핑 농도는 펄라민에 대하여 CNT 구형 입자의 혼합 중량 비율을 1:200 및 1:600으로 설정함으로써 조절된다. 본 실시예에서, 1:200 및 1:600 혼합 비율을 이용하여 제조된 상기 샘플들을 각각, 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자로서 명명하였다. 단일 N-도핑된 CNT 구형 입자들의 SEM 이미지 및 C 및 N의 원소 맵핑은 표면에 걸쳐 균일한 도핑을 명확하게 나타낸다[도 6의 (a) 내지 (c)].

[0060] 종래 구형 입자와 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자의 라만 스펙트럼을 측정하였다. 상기 스펙트럼은 1350 및 1580 cm^{-1} 에서 두 개의 피크를 나타내었으며, 이것은 각각 도 7에서 나타난 바와 같이, D 밴드 및 G 밴드로서 지정되었다. 상기 D 밴드는 불규칙적으로 배열된 흑연 내에서 발견되는, sp^2 -결합의 브리딩 모드(breathing mode)와 연관된 것인 반면, 상기 G 밴드는 흑연질 층(graphitic layer) 내에서 sp^2 -결합된 탄소 원자들의 진동 모드와 연관된다. 또한, 상기 N 도핑이 D 밴드 강도를 향상시키는 것을 발견하였다. D 및 G 밴드 사이의 상기 피크 강도 비율(I_D/I_G)은 종래 구형 입자에 대하여 1.01이고 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자에 대하여 각각 1.12 및 1.06이었다. 이러한 D 향상은 상기 N 도핑이 상기 흑연질 층 내에서 격자 결함(lattice defect)을 생성한다는 것을 의미한다.

[0061] 종래 구형 입자와 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자의 와이드-스캔 XPS 스펙트럼은 도 8에 나타난 바와 같이 C 1s, N 1s, 및 O 1s의 피크들을 나타낸다. 하기 표 1에서 요약된 C, N, 및 O의 원자 농도들은 상기 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자가 각각, 0.8 원자% 및 11.2 원자%의 N 함량을 가지는 것을 나타낸다. 하기 표 1은 XPS 서베이 스펙트럼에 의해 수득된 종래 탄소나노튜브 구체, 저-N-도핑된 탄소나노튜브 구체 및 고-N-도핑된 탄소나노튜브 구체의 원자 조성을 나타낸 것이다.

[0062] 또한, 상기 N 도핑이 증가함에 따라, 산소 함량이 다소 증가하는 것이 관찰되었다. 산소계 작용기들은 상기 CNT의 고온 처리에 의하여 종종 제거되었다. 따라서, 도핑에서 상기 산소 함량의 증가는 상기 N 도핑이 산소 작용기들에 의하여 매개되는 것을 의미할 수 있다.

표 1

유형	C [원자%]	N [원자%]	O [원자%]	N/C 비율 (%)
저-N-CNT	85.7	8.81	5.49	10
고-N-CNT	80.65	11.21	8.14	14

[0063]

[0064] 다양한 N 배열 피크들에 의하여 분해된, 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자의 N 1s XPS 스펙트럼은, 각각 도 9의 (a) 및 (b)에서 나타났다. 본원에서는, N 도핑의 네 가지 상이한 배열을 사용하였다: N이 2 개의 C 원자의 sp^2 혼성화(hybridization)를 갖는, 피리딘성(pyridinic) N (N-6, 398.5 eV); N이 C 원자의 5-원 고리 내로 내포되

는, 피롤성(pyrrolic) N (N-5, 399.6 eV); N이 세 개의 C 원자의 sp^3 혼성화를 갖는, 4 차(quaternary) N (N-Q, 400.8 eV); 및 산화된 N (N-X) 그룹(402.5 eV). 이러한 N 배열의 상대적 함량이 비교되었다. 상기 N-CNT 구형 입자는 도 9의 (c)에서 나타난 바와 같이 N-6 및 N-5 배열의 비교적 높은 함량과 N-Q 및 N-X 배열의 낮은 함량을 보유한다. 앞서, 상기 N 도핑 농도가 증가됨에 따라, 각 배열의 상기 농도 비율이 유지되었다.

[0065] N-CNT 구형 입자를 슈퍼캐패시터에서 전극으로서 시험하기 위해, N-CNT 입자를 조립함으로써 전극 필름을 제조하였다. CNT 구형 입자들의 상기 조립된 필름이 CNT 메쉬에서 30 nm 및 입자 팩킹으로 인한 260 nm의 계층적 동공들을 가지는 것을 발견하였다. 종래 CNT 구형 입자 전극이 비교를 위하여 또한 시험되었다. 종래 CNT 구형 입자의 순환 전압 전류(CV)를 측정하고, 이것은 다양한 스캔 속도들에서 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자에 대하여 나타났다. 상기 종래 CNT 구형 입자의 CV 곡선은 도 10의 (a)에 나타난 바와 같이 이중-층 정전용량 거동일 뿐만 아니라 한 쌍의 산화환원(redox) 피크를 가진다. 이러한 피크들은 퀴논과 하이드로퀴논 사이의 페러데이 산화환원(faradic redox) 반응으로부터 발생하며 따라서 슈도정전용량의 기여를 나타낸다. 도 10의 (b) 및 (c)에 나타난 바와 같이, 더 높은 N 도핑에서, 상기 CV 곡선은 포텐셜 스캔 범위에 걸쳐 높은 전류를 나타내며, 즉 다시 말해, 퀴논-하이드로퀴논 산화환원 피크 강도가 더 작아지는 반면 더 큰 정전용량을 나타낸다. N 도핑에 의하여 특성의 산화환원 피크 없이 정전용량 개선은, 질소계 그룹(nitrogenated group) 또는 N 원자에 인접하는 탄소를 포함하는, 다양한 부위에서 산화환원 반응에 의하여 수득된 슈도정전용량에 의하여 설명되었다. 또한, 상기 도핑에 의한 CNT의 전기 전도도에서의 증가는 정전용량 향상에 기여할 수 있으며, 이것은 하기 정전류 충-방전 실험에서의 전압 강하에 의하여 확인된다. 상기 스캔 속도가 증가함에 따라, 상기 CV 곡선의 형상은 유지되며, 따라서 이것은 빠른 충-방전 능력을 나타낸다. 이러한 결과는 CNT 입자-어셈블리 전극 내에서 빠른 전자 및 이온 전달을 나타낸다.

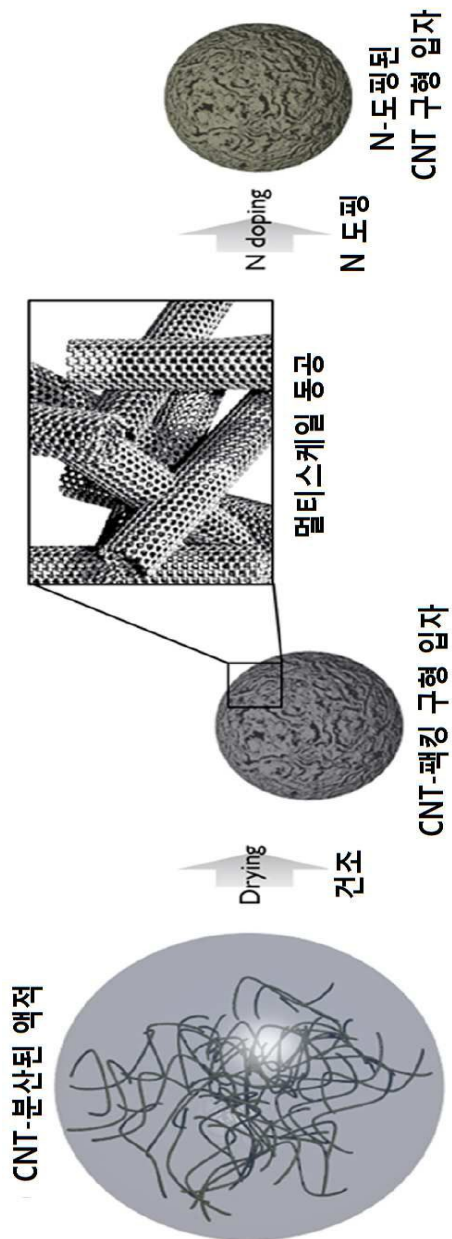
[0066] 상기 종래 CNT 구형 입자와 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자의 상기 정전류 충-방전 곡선은 도 11의 (a) 내지 (c)에 나타난 바와 같이 각각, 다양한 비전류 밀도(specific current density)에서 측정되었다. 첫 번째로, 방전 곡선에서의 옴믹(ohmic) 전압 강하를 수득하였으며, 이것은 전극의 저항과 일치한다. 종래 구형 입자와 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자에 대한 상기 전압 강하는, 각 도면에 나타난 바와 같이, 각각 20.6, 6.8, 및 3.7 mV이었다. 따라서, 더 높은 N 도핑에서, 상기 전극 저항은 더 작아진다. 상기 전기화학적 임피던스 분광 분석은 N 도핑이 전하 전달 저항성을 감소시키는 것을 나타냈다(도 12). 두 번째로, 종래 CNT 구형 입자 및 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자가 다양한 전류 밀도에서 유사한 선형의 충-방전 프로파일을 나타내는 것이 관찰되었다. 구체적으로, 상기 고-N-CNT 구형 입자의 프로파일은 좀 더 대칭적이고 선형이었으며, 이것은 뛰어난 정전용량 성능을 나타낸다. 상기 비정전용량은 방정식 $C = (i \Delta t) / (\Delta V_m)$ 를 이용하여 전형적인 전압-시간 반응 곡선의 방전 사이클로부터 계산되었으며, 여기서 C는 일정한 전류 충전/방전 측정 하에서 방전 사이클로부터 수득된 비정전용량이며, i 는 일정한 전류이며, Δt 는 방전 시간이고, ΔV 는 전위의 범위이며, 및 m 은 상기 샘플의 질량이다. 종래 CNT 구형 입자와 저-N-CNT 및 고-N-CNT 구형 입자의 0.2 A/g에서의 비정전용량은 각각, 69, 128, 및 215 F/g이다. 충전/방전 사이클에 걸친 정전용량의 측정에 의하여 평가된 고-N-CNT 구형 입자들의 사이클 성능은 도 13에 나타난 바와 같이 1500 사이클 이상에서 > 99%로 나타났다. 이전에, N-도핑된, 활성화된 그래핀 필름은 0.2 A/g의 조건에서 약 230 F/g의 성능을 나타내었다. N-도핑된 다공성 그래핀-기반 전극의 경우 상기 비정전용량은 145 F/g였다. 따라서, 상기 N-도핑된 CNT 구형 입자는 상기 그래핀-기반의 전극과 비교하여 우수한 성능을 나타낸다.

[0067] 상기 N-CNT 구형 입자 필름 전극의 상기 정전용량 성능은 종래 필름 캐스팅에 의하여 제조된 상기 N-CNT 필름과 비교되었다. 도 14에 나타난 바와 같이, 고-N-CNT 구형 입자 및 상기 N-CNT 필름의 상기 CV 측정을, 500 mV/s의 스캔 속도에서 비교하였다. 구형 입자 전극의 정전용량에 비례하는, 상기 CV 사이클에 의하여 둘러싸인 영역은, 상기 필름 전극보다 약 1.8 배 더 크다. SEM 이미지(도 2 및 도 4)에 의하여 이전에 비교한 것과 같이, 상기 구형입자에서 CNT의 더 컴팩트한 팩킹 및 그에 의한 더 높은 밀도가 이러한 더 높은 정전용량을 설명할 수 있다. 또한, 다양한 전류 밀도에서 고-N-CNT 구형 입자들과 N-CNT 필름 전극의 비정전용량을 비교하였다. 0.2 A/g에서 비정전용량과 비교하여, 상기 비정전용량 및 전류 밀도는, 각각 151 F/g(10 배 높음) 및 38 F/g이다. 따라서, 정전용량 유지율(retention)은 N-CNT 구형 입자에 대하여 70%이며 상기 N-CNT 필름에 대하여 31%이다. 구형 입자들로 형성된 상기 전극이 상기 구형 입자 내에서 메조크기 동공들 및 상기 입자들 사이에서 260 nm의 매크로크기 동공의 계층적 다공성 구조를 형성하는 것이 관찰된다. 따라서, 이러한 계층적 다공성 전극은 효율적이며 빠른 전하 수송 특성을 나타내며, 이것은 더 높은 정전용량 유지율을 유도한다.

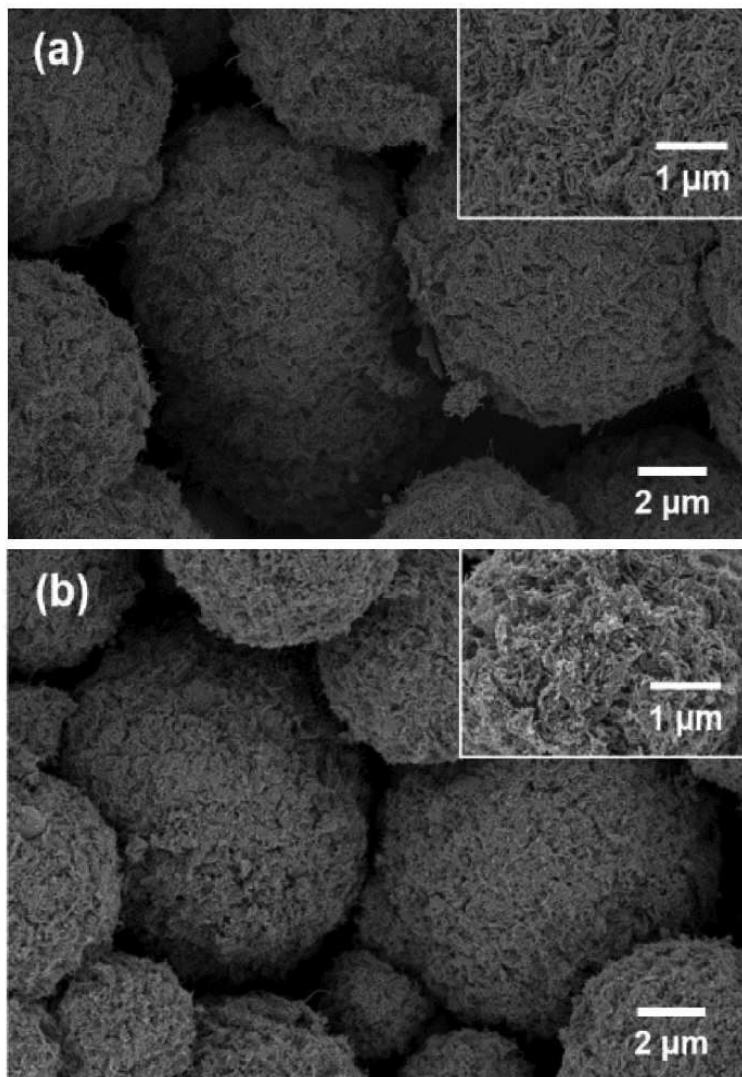
- [0069] 본원에서, 215 F/g까지의 높은 비정전용량을 나타내는 N-CNT 구형 입자가 제조되었다. 에멀전 액적들의 증발 동안 CNT의 밀집 어셈블리를 유도하였으며 열-처리 동안 N 전구체/CNT의 함량 비율을 조절함으로써 N 도핑량을 조정하였다. 용이하게 상기 N-CNT 구형 입자의 어셈블리를 제조하여 CNT 구형 입자 분산의 용액-코팅에 의하여 수퍼캐패시터 전극을 제조하였다. 11.2 원자%의 N-CNT 구형 입자는 종래 CNT 구형 입자와 비교하여 3 배 높은 더 비정전용량을 달성하였다. N-CNT 구형 입자 전극의 이러한 높은 정전용량은 N 도핑에 의하여 야기되는, 슈도정전용량 및 전기 전도도의 향상에 기인된다. 또한, N-CNT 구형 입자의 상기 비정전용량은 종래 CNT 필름보다 1.8 배 더 높은 비정전용량을 생성한다; 이러한 결과는 상기 CNT 팩킹 및 계층적 다공성 구조의 형태학적 이점을 확인한다. 이러한 접근은 상업적으로 이용 가능한 CNT로부터 고 성능 전극의 용이하며 높은 처리량의 제조를 가능하게 한다. 또한, 본원의 탄소나노튜브 입자는 다른 나노구조의 탄소 재료 및 그들의 복합체로 형성된 구형의 입자를 생산하기 위해 확장될 수 있다.
- [0071] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0072] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

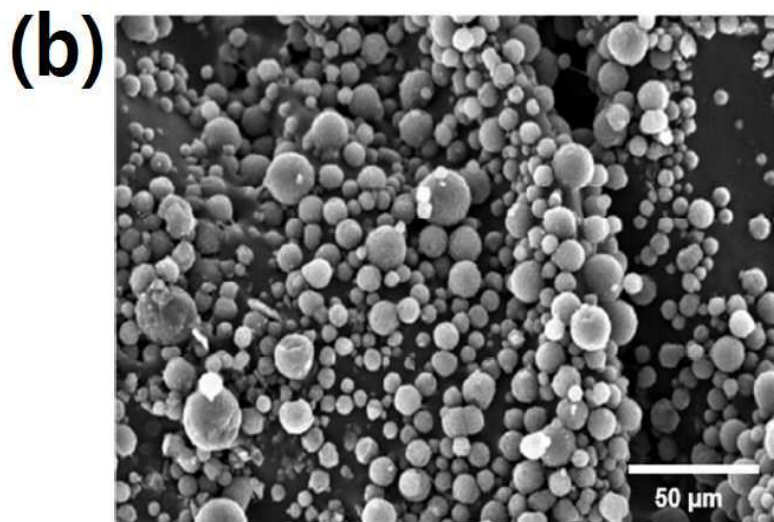
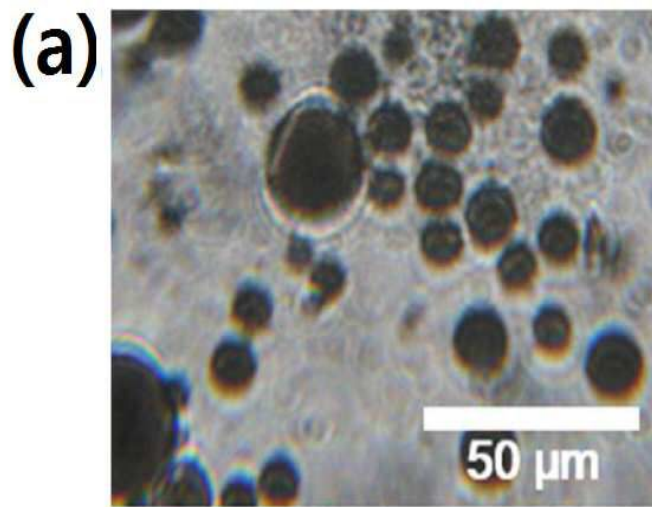
도면1



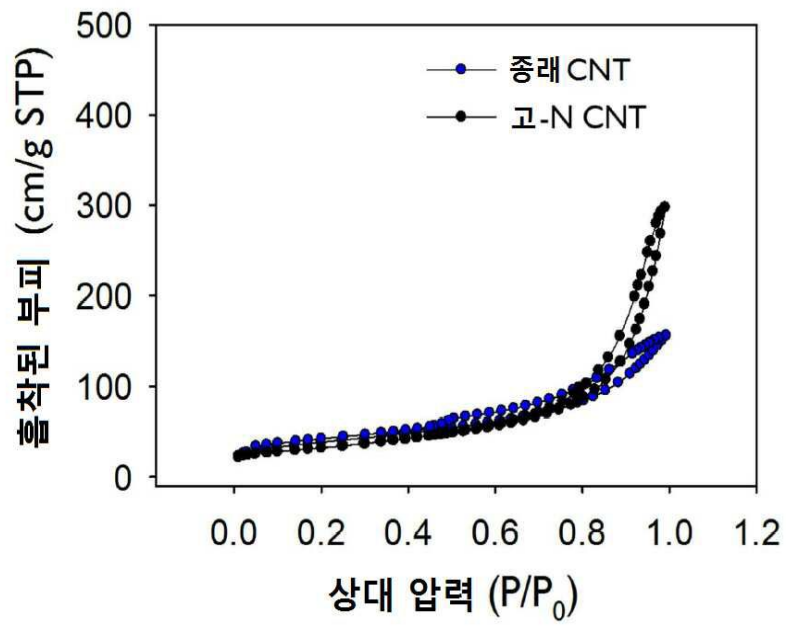
도면2



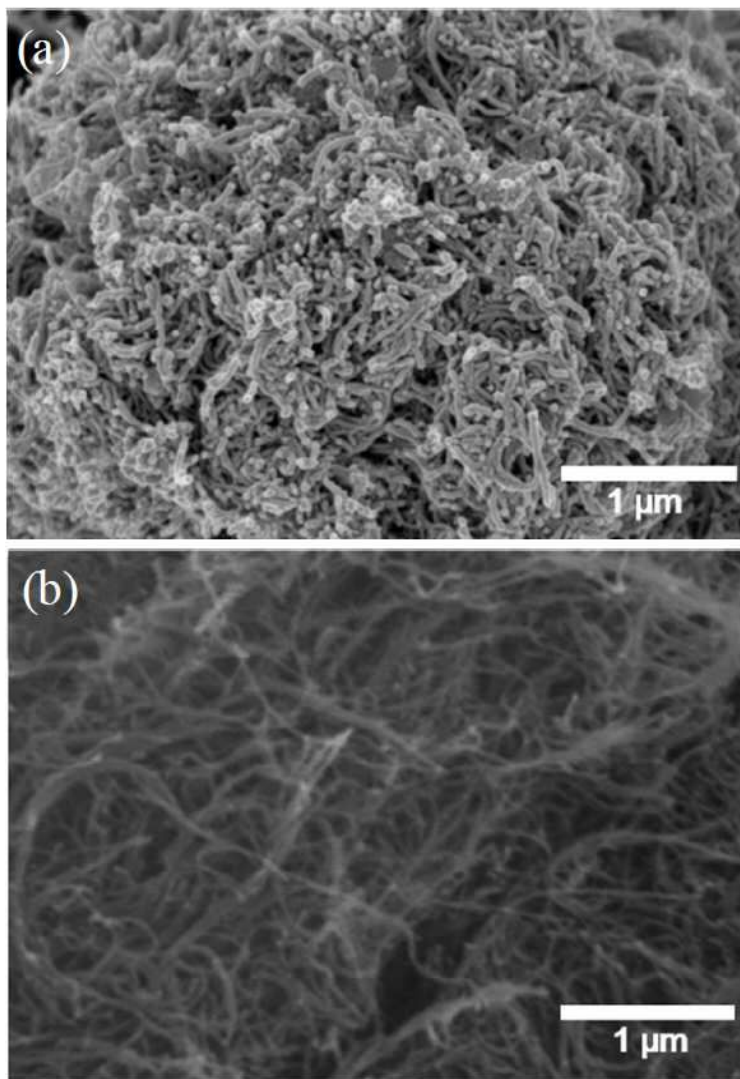
도면3



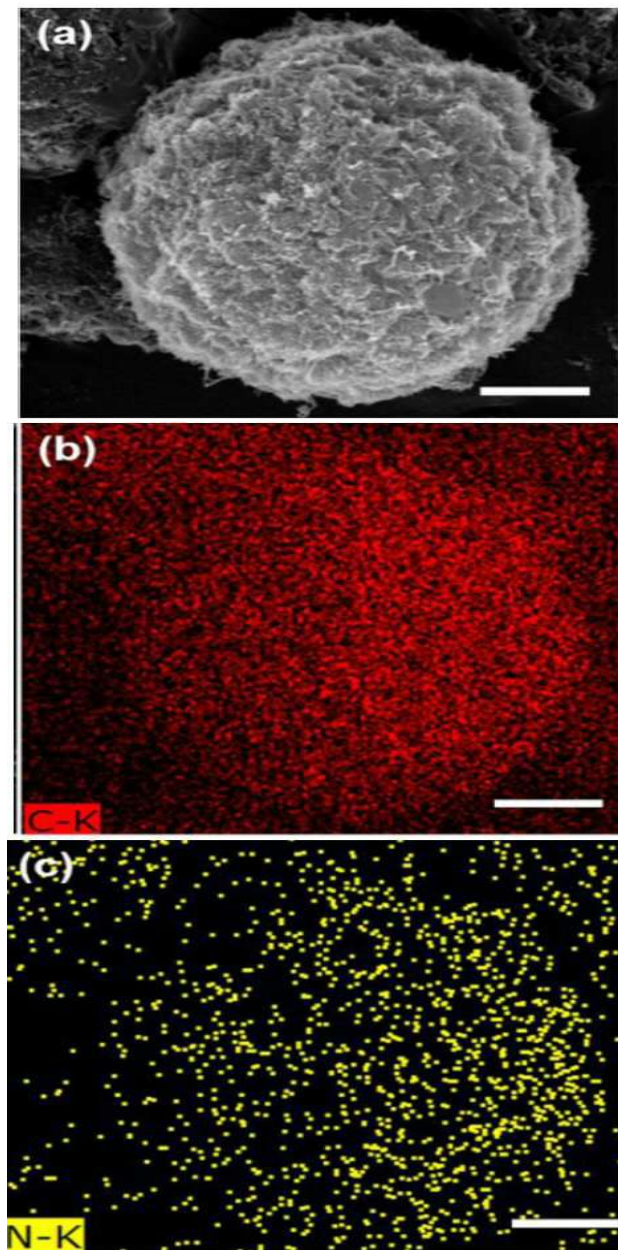
도면4



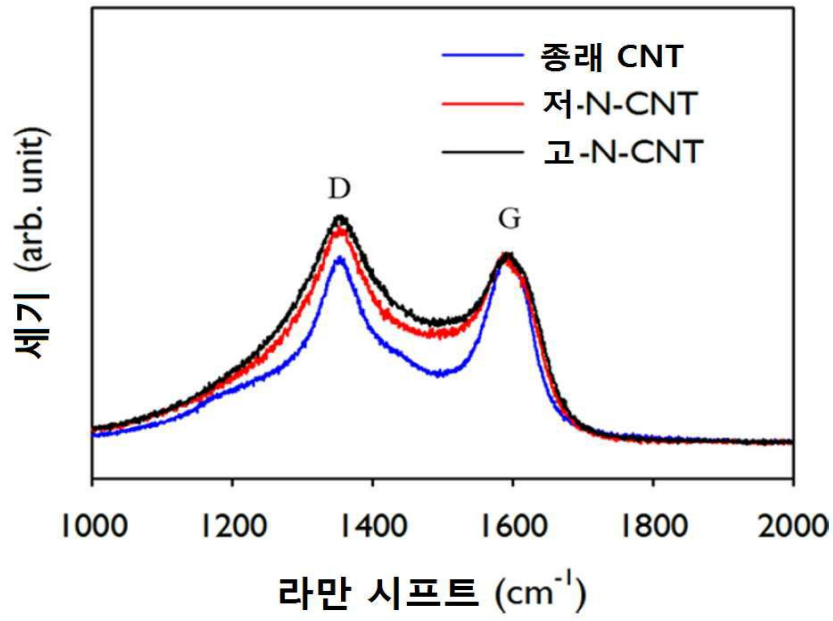
도면5



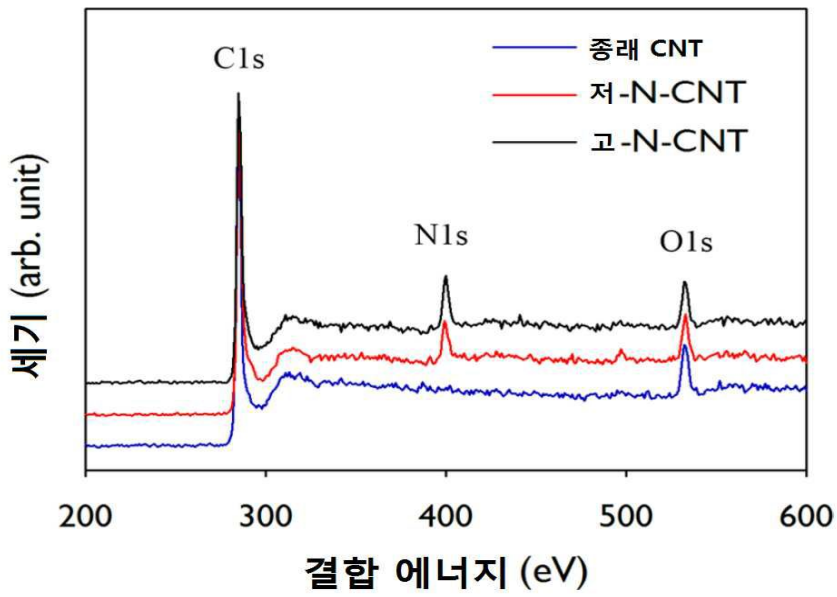
도면6



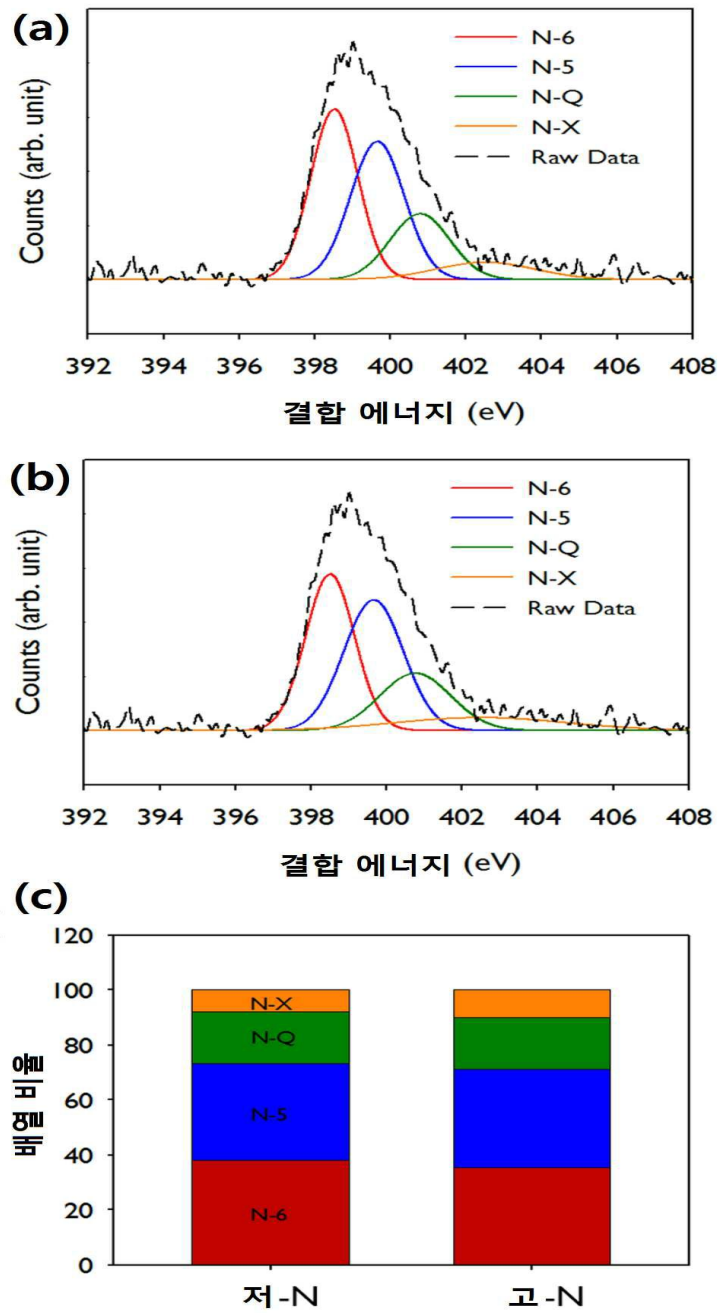
도면7



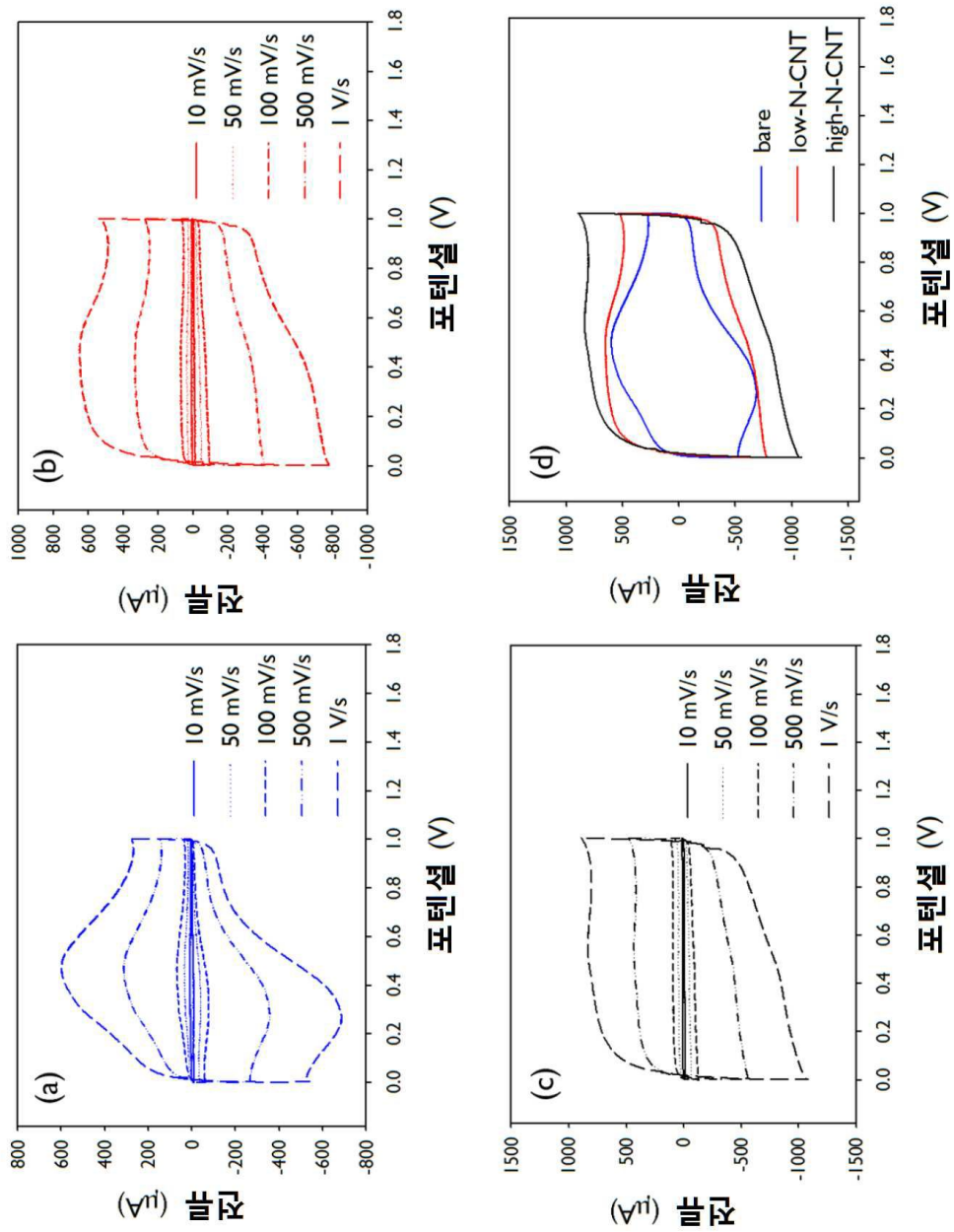
도면8



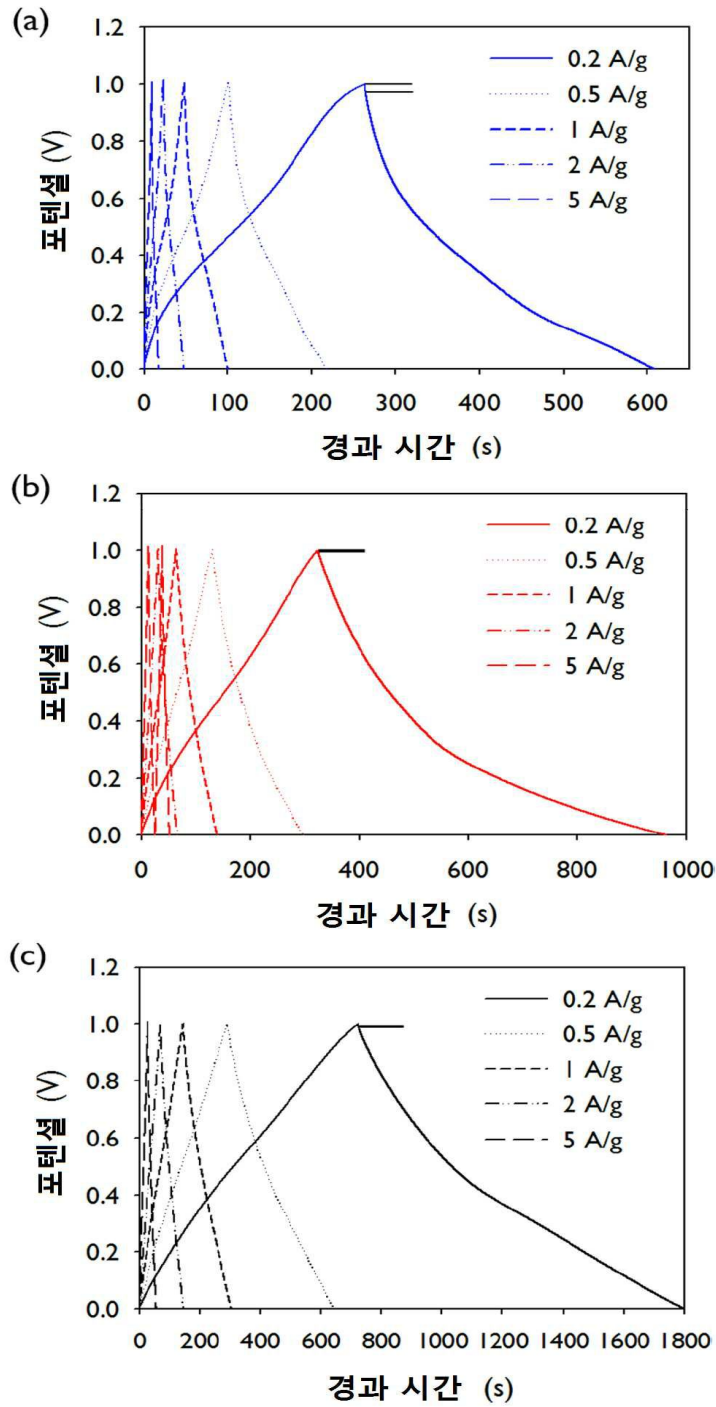
도면9



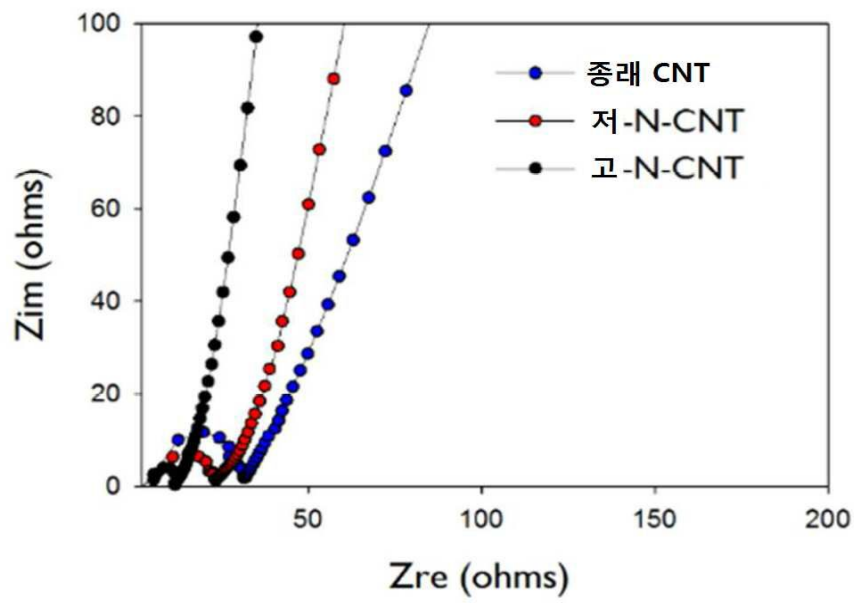
도면10



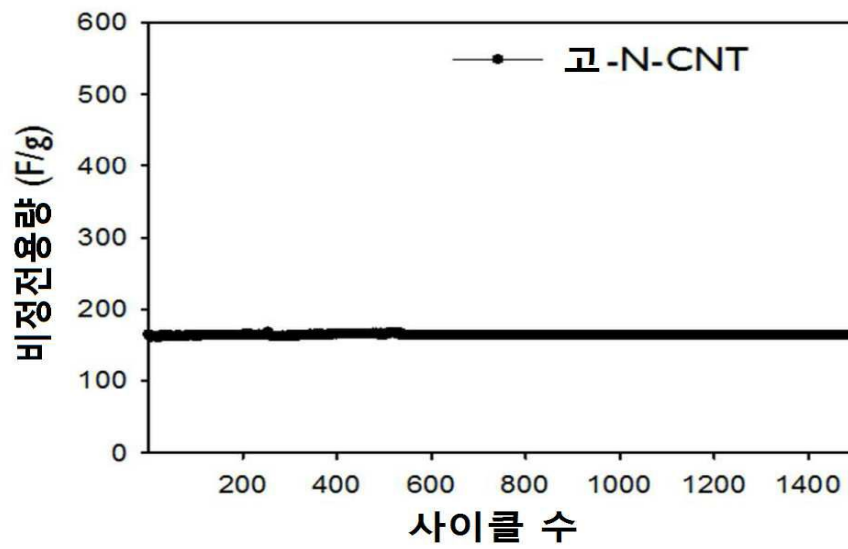
도면11



도면12



도면13



도면14

