

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0044965 (43) 공개일자 2014년04월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01G 11/22 (2013.01) C01B 31/02 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2012-0100349		
(22) 출원일자 2012년09월11일		(72) 발명자 진형준 서울 양천구 목동동로 100, 1305동 206호 (신정동, 목동13단지아파트)
심사청구일자 2012년09월11일		윤영수 인천 남구 인주대로137번길 23-4, (용현동)
		(74) 대리인 이은철

전체 청구항 수 : 총 12 항

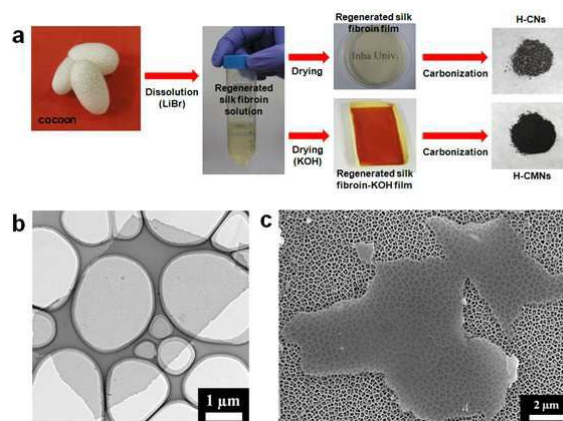
(54) 발명의 명칭 실크 단백질을 이용하여 만든 탄소나노플레이트 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 실크 단백질을 이용하여 만든 탄소나노플레이트 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실크 단백질에서 세리신을 제거한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리계 활성화제를 교반시켜 제조한 필름을 탄화함으로써 슈퍼커패시터의 낮은 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 슈퍼커패시터 전극용으로 활용이 가능한 탄소나노플레이트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제가 교반된 필름의 탄화과정 중에 일어나는 알칼리계 활성화제에 의한 활성화로 인하여 H-CMNs의 넓은 표면적이 생성되며 전해질과 접촉이 쉬운 미세공의 구조적인 이점과 이중층 형성에 유리한 공극도분포를 가진다. 또한, 뛰어난 전기적 특성과 탄소 물질에 결합된 많은 헤테로원자들로 인한 의사용량성 작용 및 극성의 향상으로 인한 고유 커패시턴스의 증가는 슈퍼커패시터의 높은 전력 밀도와 주기 안정성을 유지하면서 동시에 에너지 밀도를 향상시켜 주는 유용한 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 44275-1

부처명 한국기초과학지원연구원

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발사업

연구과제명 바이오 소재를 이용한 고효율 탄소전극의 개발 및 응용

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.30 ~ 2012.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

실크 단백질에서 세리신을 제거한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리계 활성화 화제를 첨가하여 필름을 형성하고, 상기 필름을 탄화하여 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 혼합용액에 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH을 포함하는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 형성된 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 필름은 400 내지 2500℃에서 1 내지 24시간 동안 탄화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트.

청구항 6

(1) 누에(*Bombyx mori*)의 고치에서 뽑은 실크로부터 접착 및 코팅 기능을 하는 단백질인 세리신을 제거하여 정련된 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계;

(2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인을 용해시켜 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계;

(3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리계 활성화제를 첨가하여 필름을 제조하는 단계; 및

(4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 필름을 탄화하는 단계; 를 포함하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 (1)단계에서 재생 실크 피브로인은 누에고치를 끓는 Na_2CO_3 수용액에서 20 내지 30분 동안 열처리하여 세리신을 제거하고 정련하여 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 15 내지 25℃에서 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 혼합용액에 녹이고 물에서 24 내지 96시간 동안 투석하여 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 (2)단계에서 제조된 재생 실크 피브로인 수용액은 농도가 0.01 내지 23wt%인 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인 수용액에 KOH, NaOH, LiOH을 포함하는 알칼리계 활성화제에서 선택되는 1종을 첨가하여 20 내지 40분 동안 교반시키고 캐스트한 다음, 상기 캐스트된 용액을 60 내지 200℃에서 24 내지 80시간 동안 건조시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 (4)단계에서 필름은 400 내지 2500℃에서 1 내지 24시간 동안 탄화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트의 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 실크 단백질을 이용하여 만든 탄소나노플레이트 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 실크 단백질에서 세리신을 제거한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액과 알칼리계 활성화제를 교반시켜 제조한 필름을 탄화함으로써 슈퍼커패시터의 낮은 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 슈퍼커패시터 전극용으로 활용이 가능한 탄소나노플레이트 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

[0002] 전기화학적 커패시터 또는 초고용량 커패시터로도 알려진 슈퍼커패시터(supercapacitor)는 높은 출력과 뛰어난 가역성, 그리고 긴 주기 수명으로 인하여 많은 주목을 받아왔다. 단 몇 초의 짧은 시간 동안 높은 출력(10kW/kg)의 방전과 흡수가 가능하기 때문에 슈퍼커패시터는 전기 자동차, 휴대전화, 컴퓨터에 사용되는 무정전 전원 공급 장치 등 다양한 에너지 저장분야에서 배터리를 대체 또는 보완하는데 중요한 역할을 해왔다. 하지만 슈퍼커패시터의 에너지 밀도(약 5Wh/kg)는 배터리보다 낮아서 위와 같은 분야에 사용함에 있어서 제한되는 문제점이 있기 때문에, 높은 전력 밀도와 주기 안정성을 유지하면서 에너지 밀도를 향상시킨 슈퍼커패시터의 개발을 필요로 한다.

[0003] 슈퍼커패시터의 낮은 에너지 밀도를 개선하기 위하여 대한민국 등록특허 제10-0894481호(초극세 탄소 섬유에 축적한 금속산화물로 이루어진 슈퍼커패시터용 전극 및 그 제조방법)는 높은 비표면적과 높은 전기 전도도를 가진 초극세 탄소 섬유를 기관으로 하고 상기 기관에 산화·환원반응이 가능한 금속산화물 박막을 전기화학적으로 축적시켜 고속 충·방전시에도 높은 비용량을 유지할 수 있는 슈퍼커패시터용 전극 및 그 제조방법을 제공하고 있으며, 대한민국 등록특허 제10-1079317호(슈퍼커패시터용 그래핀 전극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 슈퍼커패시터용 그래핀 전극)는 그래핀 분말, 도전재, 당밀, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 분산매를 혼합한 그래핀 혼합물을 이용하여 기존 활성탄에 비해 비축전용량이 향상된 슈퍼커패시터용 그래핀 전극의 제조방법을 제공하고 있다.

[0004] 슈퍼커패시터는 에너지 저장 메커니즘에 따라 두 개의 카테고리로 정의된다. 첫째는 전기이중층 커패시터(EDLC, electric double-layer capacitor)로서 전극과 전해질의 계면에서 축적된 정전하로부터 커패시턴스가 발생하며, 이러한 전기이중층 커패시터의 전극 물질은 넓은 표면적과 이온크기의 기공을 필요로 한다. 둘째는 의사커패시터로서 전기 활성종으로 인한 빠르고 가역적인 패러데이 과정이 일어나며, RuO₂ 또는 MnO₂와 같은 메탈 옥사이드와 전기 전도성 고분자들이 의사용량성 산화환원 반응을 통해 고유 커패시턴스를 증가시키는데 이용되어 왔다. 하지만 낮은 사이클 안정성, 낮은 전기 전도성, 비싼 가격으로 인하여 의사용량성 물질의 실질적인 사용은 제한되는 문제점이 있다. 따라서 본 발명자들은 의사용량성 효과를 가진 EDLC-기반 물질을 개발하기 위하여 노력하였다.

[0005] 슈퍼커패시터의 최대 출력 밀도는 $P_{\max}=V_i^2/(4R)$ 으로 주어지며 V_i 는 초기 전압, R 은 등가 직렬 저항(ESR) 값을 나타낸다. 이러한 전극의 저항 값은 슈퍼커패시터의 출력을 결정하는데 있어서 주요한 요인이 된다. 또한 최대 저장 에너지(storage energy)는 $CV_i^2/2$ 으로 주어지며 여기서 C 는 커패시턴스를 의미한다. 따라서 전극의 커패시턴스를 극대화시키는 것은 에너지 밀도를 향상시키기 위한 핵심 요소가 된다.

[0006] 누에(Bombyx mori)의 고치로부터 생산된 실크는 자연에서 가장 풍부한 고분자 중에 하나이다. 이 실크는 섬유 단백질인 피브로인 및 피브로인을 싸고 있으며 접착, 코팅 기능을 하는 단백질인 세리신으로 이루어져 있는데 실크 단백질은 보통 피브로인을 의미한다. 실크 피브로인은 수용성인 세리신을 녹이는 과정을 통하여 새로운 물질인 재생 실크 피브로인으로 만들어지며, 재생 실크 피브로인 여러 겹이 쌓여져서 얻어진 캐스트 필름은 한겹당 100nm 이하의 두께를 가진다. 이러한 결과는 재생 실크 피브로인의 탄화로 새로운 탄소-기반 나노플레이트를 만들 수 있음을 보여준다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 재생 실크 피브로인의 탄화와 알칼리게 활성화제를 이용한 활성화 과정을 통해 많은 헤테로원자들을 포함한 새로운 탄소기반 미소공성 나노플레이트(H-CMNs)를 제공함으로써, 기존의 낮은 에너지 밀도로 인하여 사용에 제한이 있는 슈퍼커패시터와 달리 높은 에너지와 출력 밀도를 가진 뛰어난 전기화학적 성능을 보유했던 슈퍼커패시터의 전극용으로 활용할 수 있는 의사용량성 효과를 가진 EDLC-기반 물질을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실크 단백질에서 세리신을 제거한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리게 활성화제를 첨가하여 필름을 형성하고, 상기 필름을 탄화하여 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트를 제공한다.

[0009] 상기 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-

methylmorpholine N-oxide 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 혼합용액에 용해시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH을 포함하는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 형성된 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 필름은 400 내지 2500℃에서 1 내지 24시간 동안 탄화하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 (1) 누에(Bombyx mori)의 고치에서 뽑은 실크로부터 접착 및 코팅 기능을 하는 단백질인 세리신을 제거하여 정련된 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인을 용해시켜 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리계 활성화제를 첨가하여 필름을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 필름을 탄화하는 단계; 를 포함하는 탄소나노플레이트의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 (1)단계에서 재생 실크 피브로인은 누에고치를 끓는 Na_2CO_3 수용액에서 20 내지 30분 동안 열처리하여 세리신을 제거하고 정련하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 15 내지 25℃에서 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 혼합용액에 녹이고 물에서 24 내지 96시간 동안 투석하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 (2)단계에서 제조된 재생 실크 피브로인 수용액은 농도가 0.01 내지 23wt%인 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인 수용액에 KOH, NaOH, LiOH을 포함하는 알칼리계 활성화제에서 선택되는 1종을 첨가하여 20 내지 40분 동안 교반시키고 캐스트한 다음, 상기 캐스트된 용액을 60 내지 200℃에서 24 내지 80시간 동안 건조시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 (4)단계에서 필름은 400 내지 2500℃에서 1 내지 24시간 동안 탄화하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0020] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제가 교반된 필름의 탄화과정 중에 일어나는 알칼리계 활성화제에 의한 활성화로 인하여 H-CMNs의 넓은 표면적이 생성되며 전해질과 접촉이 쉬운 미세공의 구조적인 이점과 이중층 형성에 유리한 공극도분포를 가진다. 또한, 뛰어난 전기적 특성과 탄소 물질에 결합된 많은 헤테로원자들로 인한 의사용량성 작용 및 극성의 향상으로 인한 고유 커패시턴스의 증가는 슈퍼커패시터의 높은 전력 밀도와 주기 안정성을 유지하면서 동시에 에너지 밀도를 향상시켜 주는 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1의 a는 H-CMNs의 제조과정, b는 다공성 탄소 그리드(holey carbon grid)에서 본 H-CMNs의 FE-TEM 이미지 및 c는 알루미나 형판 막(alumina template membranes)에서 본 H-CMNs의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 물에서 자가조립(self-assembly)에 의해 누에의 실크 피브로인이 라멜라와 같은 층을 형성하는 도식 모형을 나타낸 것이며, a는 200℃에서 열처리한 재생 실크 피브로인 필름의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 재생 실크 피브로인 필름의 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)에 의한 스펙트럼을 나타낸 것이며, 빨간 선은 열처리 하지 않은 필름, 초록 선은 200℃에서 열처리한 필름을 나타낸다.

도 4는 탄화된 재생 실크 피브로인 필름으로부터 박리된 탄소-기반 나노플레이트의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5의 a는 원자현미경(AFM)을 통해 본 H-CMNs의 표면 정밀 사진, b는 a사진에서 하얀 점선 안의 내용을 확대하여 나타낸 그래프, c는 H-CMNs의 라만 스펙트럼(Raman spectrum), d는 재생 실크 피브로인과 KOH의 중량비가 1:1인 H-CMNs의 질소 흡착-탈착 등온곡선과 공극도분포 및 e는 재생 실크 피브로인과 KOH의 중량비가 1:1인 H-CMNs의 미세공분포를 나타낸 것이다.

도 6은 재생 실크 피브로인과 KOH의 중량비가 (a) 1:0.5 (b) 1:0.8 (c) 1:2인 H-CMNs의 질소 흡착-탈착 등온곡선을 나타낸 것이다.

도 7은 재생 실크 피브로인과 KOH의 중량비가 (a) 1:0.5 (b) 1:0.8 (c) 1:2인 H-CMNs의 공극도분포를 나타낸 것이다.

도 8은 재생 실크 피브로인과 KOH의 중량비가 (a) 1:0.5 (b) 1:0.8 (c) 1:2인 H-CMNs의 미세공분포를 나타낸 것이다.

도 9의 a 내지 c는 H-CMNs의 X-선 광전자 분광기(XPS)에 의한 측정 결과, d는 H-CMNs의 X-선 회절기(XRD)에 의한 측정 결과, e는 온도에 따른 전류-전압(I - V)곡선 및 f는 온도에 따른 전류-전압(I - V)곡선에서 얻은 저항(ρ (T))을 나타낸 것이다. e에서 삽입된 이미지는 축척(scale bar)이 $2\mu\text{m}$ 이며 샘플 크기가 $3778\text{nm} \times 1000\text{nm} \times 35\text{nm}$ 인 H-CMNs의 원자현미경(AFM) 이미지를 나타내고, f에서 삽입된 그래프는 2차원 다양한 위치에서의 도약현상(two-dimensional variable range hopping)을 나타낸다.

도 10은 4-프로브법으로 측정한 다양한 위치에서의 도약현상(Two-dimensional variable range hopping)을 나타낸 것이다. a에 삽입된 이미지는 샘플의 광학 현미경 이미지를 보여준다.

도 11의 a는 H-CMNs의 BMIM BF_4/AN 전해질에서의 순환식 전압-전류도표(cyclic voltammogram), b는 H-CMNs의 1몰의 황산 수용액 전해질에서의 순환식 전압-전류도표(cyclic voltammogram), c는 H-CMNs의 $100\text{kHz} \sim 0.1\text{Hz}$ 까지의 주파수 범위에서 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 및 d는 유기 전해질과 수계 전해질에서 측정된 다양한 전류 밀도(current density)에 따른 비축전용량(specific capacitance)을 나타낸 것이다. c와 d에서 검은색 사각형 점은 BMIM BF_4/AN 전해질, 빨간색 원형 점은 1몰의 황산 수용액 전해질을 의미하며, d에서 삽입된 그래프는 사이클 횟수에 따른 저장 용량(capacitance retention)을 나타낸다.

도 12는 BMIM BF_4/AN 전해질(검은색 사각형 점)과 1몰의 황산 수용액 전해질(빨간색 원형 점)의 슈퍼커패시터에 기초한 H-CMNs의 에너지 밀도와 출력 밀도를 하나의 도표에 표시한 Ragone Plot을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명에서 재생 실크 피브로인-알칼리계 활성화제 필름의 탄화 과정을 통해 만든 많은 헤테로원자들을 포함한 새로운 탄소기반 미소공성 나노플레이트를 H-CMNs라 명칭한다.

[0024] 본 발명은 실크 단백질에서 세리신을 제거한 재생 실크 피브로인을 용해시킨 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리계 활성화제를 첨가하여 필름을 형성하고, 상기 필름을 탄화하여 제조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노플레이트를 제공한다.

[0025] 상기 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide 수용액, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{methanol}$ 혼합용액에 용해시켜 제조할 수 있으며, 상기 재생 실크 피브로인을 용해시키는 용매의 농도가 낮을 경우 용해될 수 있는 재생 실크 피브로인의 양이 감소하므로 용매의 농도는 1 내지 10.0M인 것이 바람직하다. 또한, 상기 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{ethanol}$ 의 혼합비율은 1 : 8 : 2M인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 알칼리계 활성화제는 KOH, NaOH 또는 LiOH을 포함하는 군에서 선택되는 1종인 것이 바람직하다.

[0027] 상기 형성된 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 3인 것이 최적의 효과를 나타낸다. 활성화에 사용되는 재생 실크 피브로인 대비 알칼리계 활성화제의 중량비는 H-CMNs의 고유 표면적에 영향을 미친다. 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 1일 때 가장 높은 표면적을 가지게 되며, 활성화제의 양이 늘어날수록 미세공과 중기공의 비율은 증가한다. 그러나 지나치게 많은 양의 활성화제는 미세공의 생성에 오히려 부정적인 영향을 끼친다.

[0028] 거친 표면을 생성하는 알칼리계 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 뭉치(restacking)는 현상을 감소시켜 전극과 전해질의 넓은 전기화학적 접촉면을 갖게 하는 효과가 있다.

- [0029] 상기 필름은 400 내지 2500℃, 바람직하게는 800 내지 900℃에서 1 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 4시간 동안 탄화하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 본 발명은 (1) 누에(*Bombyx mori*)의 고치에서 뽑은 실크로부터 접착 및 코팅 기능을 하는 단백질인 세리신을 제거하여 정련된 재생 실크 피브로인을 제조하는 단계; (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인을 용해시켜 재생 실크 피브로인 수용액을 제조하는 단계; (3) 상기 (2)단계에 의해 제조된 재생 실크 피브로인 수용액에 알칼리계 활성화제를 첨가하여 필름을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 (3)단계에 의해 제조된 필름을 탄화하는 단계; 를 포함하는 탄소나노플레이트의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 상기 (1)단계에서 재생 실크 피브로인은 누에고치를 끓는 Na₂CO₃ 수용액에서 20 내지 30분 동안 열처리하여 세리신을 제거하고 정련하여 제조할 수 있다.
- [0032] 상기 (2)단계에서 재생 실크 피브로인 수용액은 재생 실크 피브로인을 15 내지 25℃에서 LiBr, LiSCN(lithium thiocyanate) 또는 N-methylmorpholine N-oxide 수용액, CaCl₂/H₂O/ethanol 또는 Ca(NO₃)₂/methanol 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 10.0M인 것이 바람직하다. 또한, 상기 CaCl₂/H₂O/ethanol의 혼합비율은 1 : 8 : 2M인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 (2)단계에서 제조된 재생 실크 피브로인 수용액은 농도가 0.01 내지 23wt%, 바람직하게는 7 내지 8wt%인 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0034] 상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인 수용액에 KOH, NaOH, LiOH을 포함하는 알칼리계 활성화제에서 선택되는 1종을 첨가하여 20 내지 40분 동안 교반시키고 캐스트한 다음, 상기 캐스트된 용액을 60 내지 200℃에서 24 내지 80시간 동안 건조시켜 제조할 수 있다.
- [0035] 상기 (3)단계에서 필름은 재생 실크 피브로인과 알칼리계 활성화제의 중량비가 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 3인 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0036] 상기 (4)단계에서 필름은 400 내지 2500℃, 바람직하게는 800 내지 900℃에서 1 내지 24시간, 바람직하게는 2 내지 4시간 동안 탄화하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0037] 본 발명에 따른 많은 헤테로원자들을 포함한 새로운 탄소기반 미소공성 나노플레이트(H-CMNs)의 에너지 밀도(133Wh/kg)는 리튬-이온 배터리와 견줄 만하며, 출력 밀도(217kW/kg)는 리튬-이온 배터리보다 몇 배나 높은 수치를 가진다. 이러한 결과는 H-CMNs의 뛰어난 전기적 특성과 높은 커패시턴스 때문이며, H-CMNs를 이용한 커패시터 셀은 반복적 사이클에서도 매우 안정적이다. 또한, H-CMNs는 수계 전해질에서 264F/g의 고유 커패시턴스와 10,000번 이상의 사이클 후에도 안정적인 수명을 보이는 등 뛰어난 전기화학적 성능을 가지며, 300K에서 1.15 × 10⁴S/m의 높은 전기 전도도 값을 가진다. 이러한 높은 전기 전도도는 H-CMNs가 낮은 접촉저항을 가진 좋은 집전 장치임을 나타낸다.

표 1. H-CMNs의 탄소, 산소 및 질소의 함유량

Sample Name	Carbon	Oxygen	Nitrogen
H-CMNs (by XPS, at%)	88.5	7.0	3.4
H-CMNs (by EA, wt%)	82.6	10.7	5.1

- [0038]
- [0039] H-CMNs의 커패시턴스가 뛰어난 데에는 몇 가지 이유가 있다. 첫째로, H-CMNs는 표면에 직경 5~8Å의 열린 미세공을 다수 보유하고 있으며 이러한 특성은 이중층 형성에 매우 효과적이다. 둘째로, 5.1wt%의 질소와 10.7wt%의 산소 같은 전기활성 헤테로원자들은 의사커패시터 거동을 유발하며 H-CMNs의 극성을 향상시킨다. 헤테로원들에 의해 생성된 표면의 관능기들은 패러데이 반응(faradaic reaction)으로 인한 뛰어난 슈퍼커패시턴스와 친수성 극성 사이트의 증가로 인한 향상된 습윤성을 가진 뛰어난 성능의 전극을 형성하는데 유용하게 사용된다. 셋째로, H-CMNs가 가진 2553.3m²/g의 넓은 표면적과 거친 표면, 그리고 미세공의 구조는 나노플레이트가 다시 뭉치는 현상(restacking)을 막고 전해질에서 접촉면 형성에 유리하여 전기화학적 계면을 증가시킨다.
- [0040] 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 지

식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0041] **실시예. H-CMNs의 제조**

[0042] 누에의 고치를 탄산나트륨(OCI company, 99%, 0.02M) 수용액에서 30분 동안 끓인 다음, 집착 및 코팅 기능을 하는 세리신을 물로 수회 깨끗하게 씻어내어 재생 실크 피브로인을 제조하였다. 상기 재생 실크 피브로인을 상온에서 9.3M의 리튬브로마이드(Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 수용액에 녹여 20wt%의 재생 실크 피브로인 수용액을 제조한 다음, Slide-a-Lyzer dialysis cassettes(Pierce, MWCO 3500)를 이용하여 물에서 48시간 동안 투석하여 최종 재생 실크 피브로인 수용액의 농도가 7.0~8.0wt%가 되도록 하였다.

[0043] 상기 제조된 100g의 재생 실크 피브로인 수용액에 다양한 양의 KOH(4, 6.4, 8 및 16g)을 첨가하고 30분 동안 교반한 후에 테프론 접시에 캐스트하였다. 상기 캐스트된 용액은 120℃에서 3일 동안 건조시켜 재생 실크 피브로인-KOH 필름을 제조하였다.

[0044] 이렇게 만들어진 재생 실크 피브로인-KOH 필름은 아르곤 분위기에서 200ml/min의 주입속도로 상온에서 800℃까지 5℃/min의 속도로 승온한 다음, 3시간 동안 등온을 통해 탄화하여 H-CMNs를 제조하였다. 상기 탄화된 H-CMNs는 증류수와 에탄올(OCI company, 99.9%)로 여러 번 세척한 후에 30℃의 진공 오븐에서 건조시켜 두께 100nm 미만, 5 μ m 이상의 측면 크기를 가진 H-CMNs를 제조하여 하기 실험예에 사용되었다.

[0045] **실험예 1. H-CMNs의 특성 분석**

[0046] H-CMNs의 위상적 특성을 분석하기 위하여 에너지 분산형 X-선이 장착된 투과전자현미경(TEM, CM200, Philips, USA), 주사전자현미경(FESEM, S-4300, Hitachi, Japan) 및 원자현미경(AFM, Digital Instrument Nanoscope IVA)이 사용되었다. 표면적과 공극률 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로 얻어진 -196℃에서의 질소의 흡착-탈착 등온선을 이용하여 H-CMNs의 다공성 특징을 분석하였고, BET표면적(S_{BET})은 Barrett-Johner-Halendar theory를 사용하여 계산하였다.

[0047] 또한, H-CMNs의 X-선회절(XRD, Rigaku DMAX 2500) 분석은 40kV, 100mA 조건에서 구리 K α 방사선(주파수 $\lambda = 0.154\text{nm}$)을 이용하여 수행하였고, 원소 분석에는 EA1112(CE instrument, Italy)를 사용하였으며, X-선 광전자 분광(XPS, PHI 5700 ESCA) 분석은 모노크로마 알루미늄 K α 방사선($h\nu = 1486.6\text{ eV}$)조건에서 이루어졌다. 상용적으로 이용 가능한 캔틸레버인 NSG-10(NT-MDT, Russia)은 원자현미경(AFM)의 세미-컨택 모드에서 사용되었다.

[0048] 라만분광법에서는 473nm(2.62eV)의 연속파 선행 분극 레이저와 50 μ m의 핀홀, 그리고 600grooves/mm의 회절 격자가 사용되었고 비파괴 측정을 위해서 저출력 레이저(<300 μ W)가 사용되었다.

[0049] 그 결과, 도 1에서 보는 바와 같이 캐스트된 재생 실크 피브로인의 탄화에 의해 얻어진 반짝거리는 탄소 조각들과 평평한 형태의 나노플레이트 구조를 갖는 H-CMNs를 확인하였다. 상기 실시예에 의해 제조된 H-CMNs는 질소와 산소 같은 헤테로원자들을 많이 포함하고 두께 100nm 미만, 5 μ m 이상의 측면 크기를 가졌다.

[0050] 또한, 헤테로원자들이 도입된 탄소-기반 나노플레이트(H-CNs)는 N-메틸피롤리돈 같은 유기 용매에서 초음파처리를 통해 탄소 조각들에서 박리되었으며 H-CMNs는 캐스트된 재생 실크 피브로인-KOH 필름의 탄화과정을 통해서 만들어졌다. H-CNs와 H-CMNs의 큰 차이는 이러한 KOH 처리로 발생하는 것으로 보이며, 이러한 결과는 KOH이 $6\text{KOH} + \text{C} \leftrightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ 반응과 그 뒤에 일어나는 K_2CO_3 의 분해 또는 탄소와 $\text{K/K}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$ 의 반응에 의해 탄소를 활성화시킴으로써 나타나는 것으로 보인다.

[0051] 도 2 및 도 3에서 나타난 바와 같이 비결정질의 불규칙한 코일 구조를 갖는 캐스트된 재생 실크 피브로인 필름은 유리전이온도(glass transition temperature)를 넘는 200℃에서 열처리(thermal annealing)하는 단계를 거쳐 β -시트 결정형으로 이루어진 라멜라 층상 구조를 갖게 되는 것을 분석하였다. 200℃에서 열처리(thermal annealing)한 재생 실크 피브로인 필름의 2차 구조는 FTIR-ATR을 통하여 확인하였다.

[0052] H-CMNs는 거친 표면을 생성하는 KOH에 의한 활성화법에 의해 증기에 의한 활성화법과 비교할 때보다 더 넓은 표면적과 바늘형태의 미세공을 더 많이 형성하였다. 이는 전하 축적에 많은 이점을 가지게 하는 중요한 요인이다. H-CMNs의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 고유 표면적은 2557.3m²/g으로 이 값은 순수 그래핀 시트의 이론 표면적 값과 비슷한 반면, H-CNs의 표면적은 30m²/g이며 박리하기도 쉽지 않았다. 도 5-c에서 나타난 바와 같이 D, G 그리고 2D 피크는 각각 1361, 1600 그리고 2746 cm⁻¹에서 나타났다. 이러한 D/G 비율(~1)과 2D/G 비율(~0.17)은 그래핀 옥사이드 나노플레이트의 전형적인 값과 비슷하다. 도 5-d의 질소 흡착-탈착 등온곡선은 IUPAC에서 규정

하는 type-I 미세공의 구조를 나타내며, 형성된 미세공의 지름은 4nm 이하이고 대부분의 중기공들은 수나노의 직경을 가졌다. 특히, 도 5-e에서 보는 바와 같이 미세공의 대부분은 이중층 형성에 효과적인 5~8Å의 크기를 가졌다. 이러한 미세공과 거친 표면은 나노플레이트가 다시 몽치(restacking)는 효과를 감소시켜 전극과 전해질의 넓은 전기화학적 접촉면을 가지게 하는 것으로 보인다.

[0053] 도 9의 H-CMNs의 XPS C 1s 스펙트럼에서는 285.8 eV에서 C-O, C-N 및 288.7 eV에서 C(O)O의 뚜렷한 피크와 284.6 eV에서 C-C의 주요 피크가 발견되었다. H-CMNs에 있는 질소 원자들은 대부분 피롤릭/피리딘(pyrrolic/pyridine)기로 형성되며, 이것은 400.0 eV 중앙에서 나타나는 N 1s 피크로 나타났는데 이러한 피크는 그래핀 시트의 가장자리에 존재하는 오각형 고리의 피리딘기 질소에서 발견된다. 또한, O 1s 스펙트럼에서 발견되는 531.5 eV와 533.5 eV의 뚜렷한 피크는 카르보닐기에 존재하는 산소 원자와 그 외 산소를 포함한 여러 종류의 관능기에서 나타난 것으로 보인다. 이러한 헤테로원자들에 의해 생성된 표면의 관능기들은 패러데이 반응(faradaic reaction)에 의한 뛰어난 슈퍼커패시터스와 친수성 극성 사이트의 증가로 인한 향상된 습윤성을 가진 뛰어난 성능의 전극으로써 유리하게 작용하는 것으로 판단된다.

[0054] 도 9-d에서 22.5° 와 43.8° 부근에서 발견된 2세타 값은 각각 층을 이룬 탄소 구조와 정렬된 육각형 구조를 나타내었다. 2세타 값은 정렬된 육각형 탄소 구조의 생성에 따른 100면에 기인한 것으로 보인다. 덧붙여, 로우 앵글 스캐터(low-angle scatter)에서의 세기의 큰 증가는 높은 밀도의 미세공의 존재와 일치하는 것으로 보인다.

[0055] 실험예 2. H-CMNs의 전기적 특성 분석

[0056] 전극은 VEGA MM5150(with 30 keV filament, Tescan) 전자빔 리소그래피 머신으로 패터닝시켰으며, ZZS550-2/D e-gun evaporator(Maestech)에 의해 증착되었다. 온도에 따른 전류-전압 특성은 반도체 특성 측정기기(4200-SCS, Keithley)와 Janis 극저온 시스템의 2-프로브법을 이용하여 측정하였고, 온도에 따른 저항은 220 전류원에서 키슬리(Keithley)사의 182 나노볼트미터로 4-프로브법을 이용하여 측정하였다. 또한 원자현미경(AFM)은 세이코사(Seiko instrument)의 SPA-400 모델을 사용하였다.

[0057] 전류효과 측정을 위해 500mV의 소스-드레인 전압을 사용하였으며, 온도에 따른 저항을 구하기 위해 H-CMNs를 에탄올에 분산시켜 300nm의 SiO₂/ p- 도핑 실리콘 웨이퍼 위에 증착시켰다. 전극은 표준 전자선 리소그래피와 Ti/Au(5/50nm)의 증발, 그리고 리프트 오프 공정을 거쳐 만들어졌다. 상온에서 하룻밤 동안(12시간 이상) 진공에서 보관한 다음 H-CMNs의 전기적 특성을 측정하였다.

[0058] 그 결과, 도 9-e 및 도 9-f에서 보는 바와 같이 20K에서 300K까지 종래의 2-프로브법으로 측정한 전류-전압(I-V) 특성은 모든 온도범위에서 대칭적이고 선형적으로 나타났으며 저항($\rho(T)$)은 온도가 감소함에 따라 증가하였는데 이는 H-CMNs의 국부화된 전하운반체 때문인 것으로 보인다.

[0059] 다양한 위치에서의 도약현상(variable-range hopping(VRH))은 국부화된 전하운반체의 전도 메커니즘 중의 하나이다. 다양한 위치에서의 도약 모델(VRH model)에서 저항(ρ)은 온도 T와 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/(D+1)}$ 의 관계를 가지며, T_0 는 국소화 에너지-척도 함수를 뜻하며 D는 차원을 뜻한다. 저항은 이차원 시스템에서 $T^{-1/3}$ 에 비례하였고 $\ln \rho$ vs $T^{-1/3}$ 그래프는 20K에서 180K까지 비례하였으며, 이것은 도 9-f에 삽입된 그래프에서 나타난 바와 같이 H-CMNs가 이차원적 특성을 가지고 있음을 보여주었다. 이러한 거동은 도 10에서 보는 바와 같이 4-프로브법에서도 같은 결과로 나타났다.

[0060] 또한, 주목해야 할 점은 300K에서 저항이 8.7mΩ/cm(전도도 1.15×10^4 S/m)라는 것이다. 이러한 수치는 고도핑 실리콘과 비슷한 수치이며, 슈퍼커패시터 셀에 사용되는 메탈 옥사이드나 그래핀 옥사이드보다 낮은 수치이다. 이러한 높은 전기 전도도는 H-CMNs가 낮은 접촉저항을 가진 좋은 집전 장치임을 나타낸다.

[0061] 실험예 3. H-CMNs의 전기화학적 특성 분석

[0062] 슈퍼커패시터 전극으로 사용된 H-CMNs의 성능을 측정하기 위하여 이전극 셀 구조가 사용되었다. 수계 전해질에서 5wt%의 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, Sigma-Aldrich, 60wt% dispersion in H₂O)이 바인더로 사용되었고 H-CMNs와 PTFE를 막자사발용 이용하여 페이스트(반죽, paste) 상태로 섞고, 물러를 이용하여 40~50μm의 일정한 두께의 시트를 만들었다. 이렇게 만들어진 시트를 펀치를 이용하여 직경 1cm의 원형 전극으로 만들었다. 비수계 전해질에서 H-CMNs는 5wt%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly-vinylidene fluoride)와 섞어 페이스트(반죽, paste) 상태로 만들고, 전극은 두꺼운 슬러리에서 전도성 탄소가 코팅된 알루미늄 집전체에 프레스되어 만들었

다. 각각의 전극은 1cm의 직경과 100 μ m의 두께를 가졌으며, 한 쌍의 전극은 100℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후에 2.5 내지 3.0mg의 무게를 가졌다. 수계 전해질로는 1몰의 황산 수용액(OCI company, 95%)을 사용하였으며, 비수계 유기 전해질은 1-부틸-3-메틸이미다조리움 테트라플루오로보레이트(BMIM BF₄, SigmaAldrich)를 아세트나이트릴(AN)과 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다. 두 전극과 다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터를(Whatman GF/D) 스테인리스 스틸 셀 사이에 끼워 이전극 셀을 조립했다. 전지를 조립하는 모든 과정은 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 이루어졌으며, 산소와 습기는 각각 1ppm 이하로 유지시켰다.

[0063] 전기 화학 데이터는 순환식 전압전류법, 대신 전위차법 및 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 측정하였다. 커패시턴스, 에너지 밀도, 출력 밀도는 정전류법으로 측정하였다. 0.1 내지 70A/g의 전류 범위에서 전극사이의 전위는 절사값들 사이에서 sweep되었다(수계 전해질에서는 0 ~ 1V, 비수계 전해질에서는 0 ~ 3.5V). 수계와 비수계 전해질에서의 사이클 테스트를 위해서 2.5A/g이 사용되었다.

[0064] 그 결과, 도 11에서 나타난 바와 같이 0~3.5V의 다양한 전압 주사속도에 따라 직사각형의 전형적인 커패시터 거동 특성이 나타났으며, 1몰의 황산 수용액 전해질에서는 순환식 전압-전류도표가 직사각형 모형에 혹은 더해진 형태로 나타났다. 이러한 특성은 전기적 이중층 형성과 산화환원 반응의 조화로 나타나며 물질에 존재하는 헤테로원자들의 작용으로 인한 것으로 보인다.

[0065] 또한, 448Hz에서의 값으로 추산한 H-CMNs의 BMIM BF₄/AN 전해질에서의 등가직렬저항은 0.62 Ω 으로 이 값은 1몰의 황산 수용액 전해질에서 측정된 6.2 Ω 보다 훨씬 작은 수치이며, 이러한 등가직렬저항의 차이는 전해질 이온의 이동에 의한 이온저항 때문에 발생하는 것으로 판단된다.

[0066] 한편, 1몰의 황산 수용액 전해질에서의 곡선은 높은 주파수 영역에서 반원 형태를 그리는데 이는 다공성 전극의 표면 특성에 의해 나타나며 유도전류의 전하 이동 저항과 일치하였다. 따라서 1몰의 황산 수용액 전해질에서 나타나는 반원 형태를 통하여 질소와 산소 같은 헤테로원자들의 의사커패시터 거동이 일어남을 확인하였고, 이러한 결과는 도 11에서 나타난 순환식 전압-전류도표와 일치하였다.

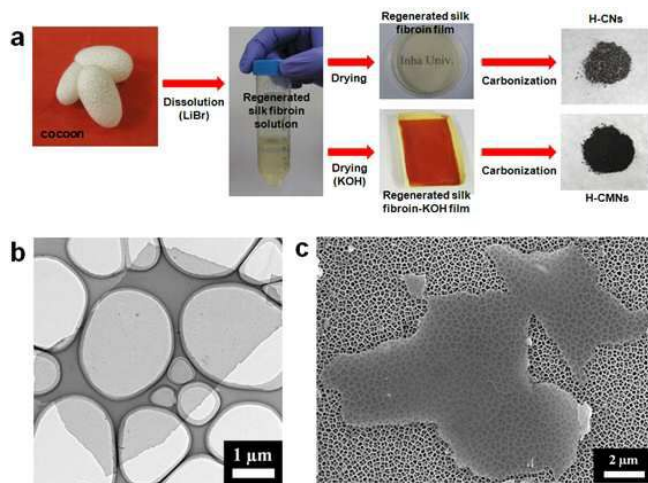
[0067] 낮은 주파수 영역에서 임피던스 플롯의 허수부는 커패시턴스 거동을 보였다. 전기 이중층 커패시터의 경우 임피던스 플롯은 이론적으로 수직으로 나타나 허수축과 평행을 이루어야 한다. BMIM BF₄/AN 전해질에서의 임피던스 플롯은 커패시턴스 거동을 따르지만, 1몰의 황산 수용액 전해질에서는 그렇지 않았다. 1몰의 황산 수용액 전해질에서 0.1A/g의 정전류하 H-CMNs의 방전곡선이 나타내는 고유 커패시턴스는 264F/g이며, 심지어 70A/g 이상에서도 커패시턴스는 100F/g 이상을 유지하고 있는 것으로 나타났고, BMIM BF₄/AN 전해질, 3.5V의 동작전압, 0.8A/g의 정전류 조건하에서 방전시 나타나는 H-CMNs의 고유 커패시턴스는 168F/g으로 나타났다(도 11-d).

[0068] 도 11-d에 삽입된 그래프에서 보는 바와 같이 2.5A/g의 전류 밀도에서 10000번의 정전류 충/방전을 반복한 후에도 커패시턴스는 초기 커패시턴스에 비하여 BMIM BF₄/AN 전해질에서는 3.5%, 1몰의 황산 수용액 전해질에서는 6.8%만 감소하여 H-CMNs의 뛰어난 사이클 안정성을 확인하였다.

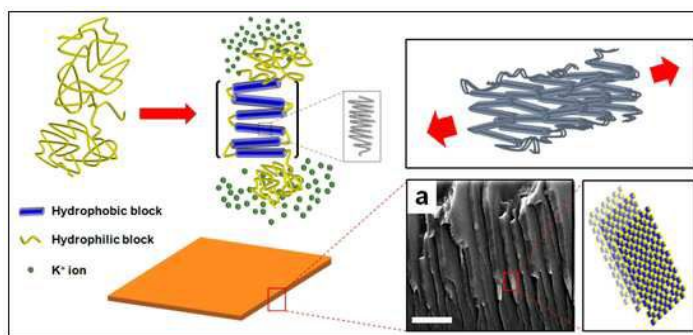
[0069] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

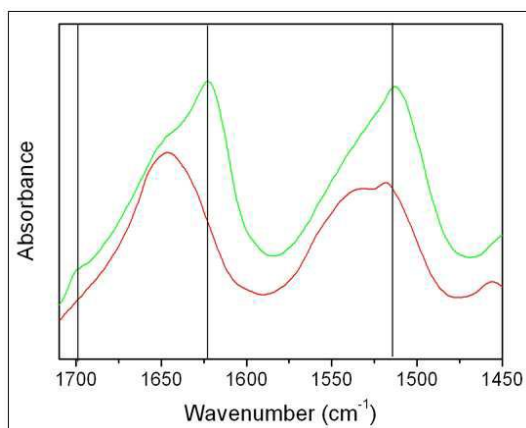
도면1



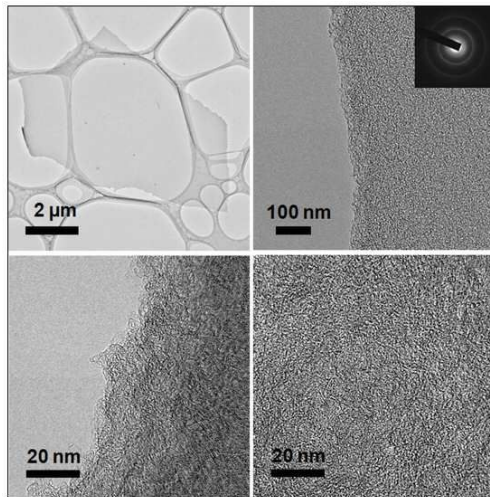
도면2



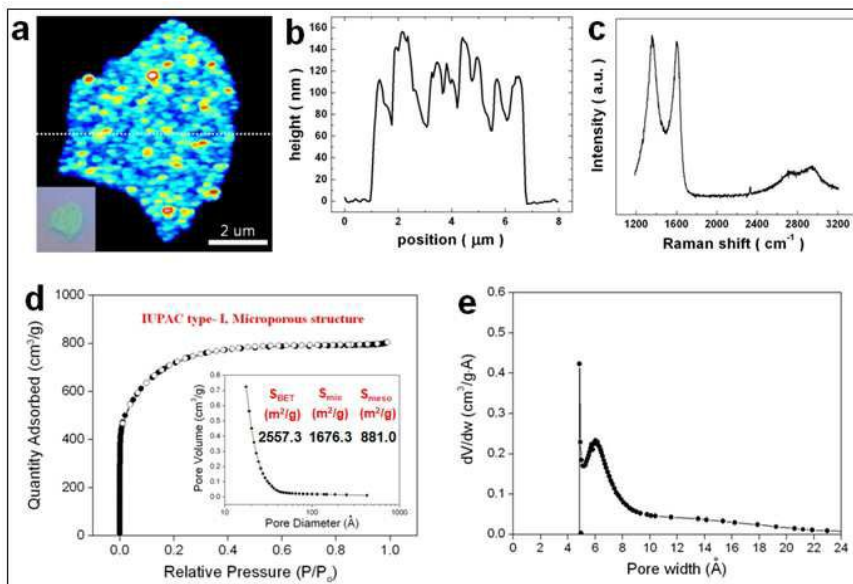
도면3



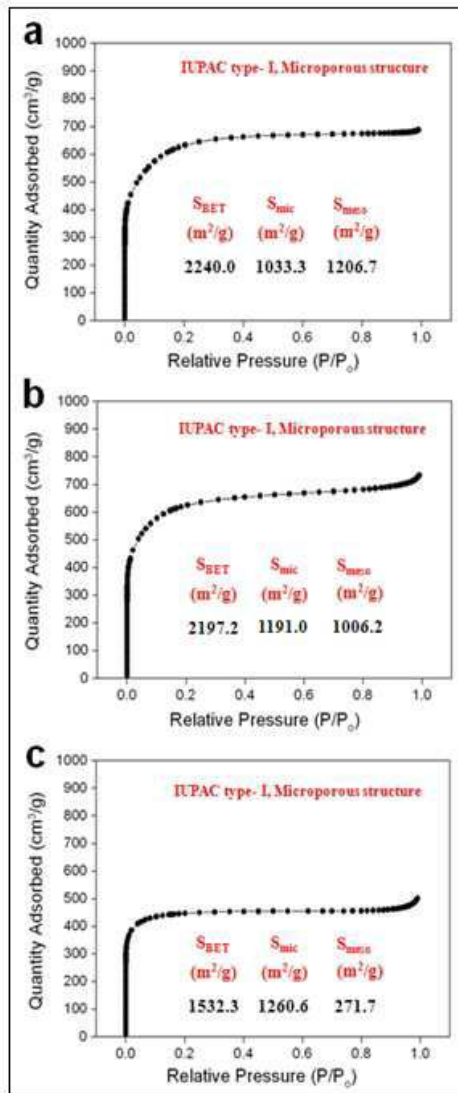
도면4



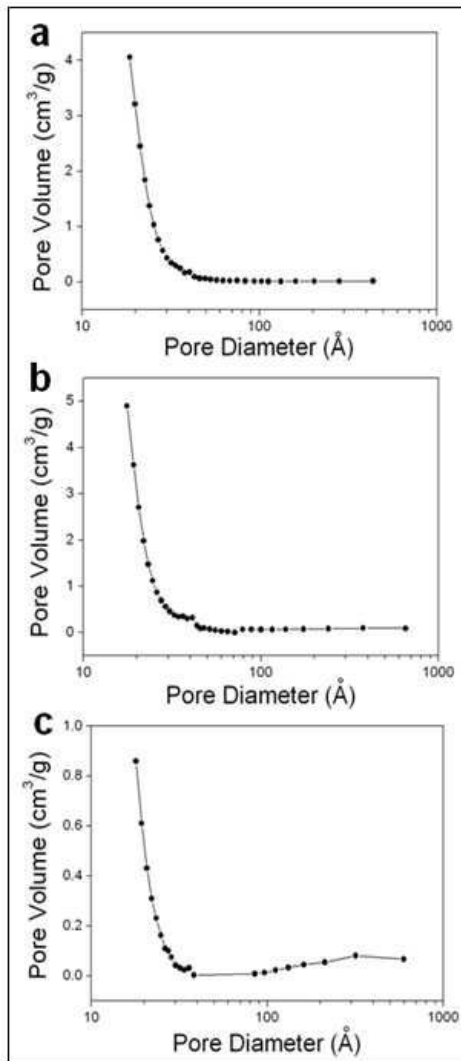
도면5



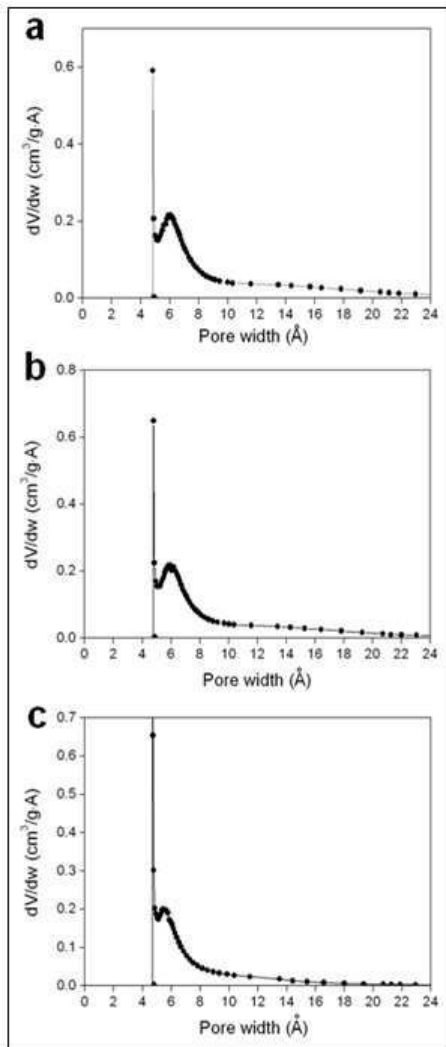
도면6



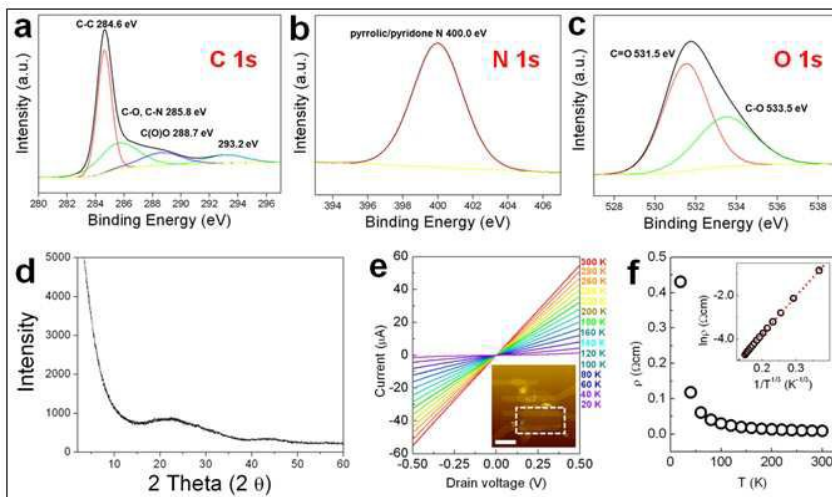
도면7



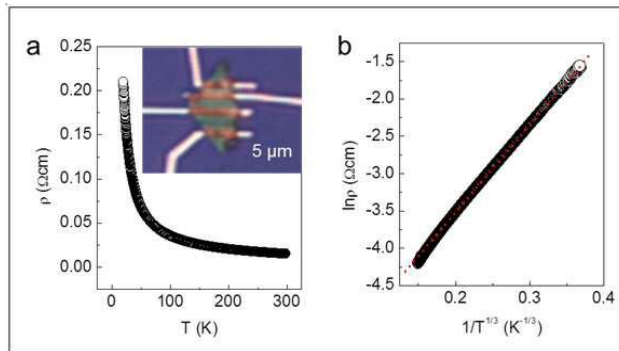
도면8



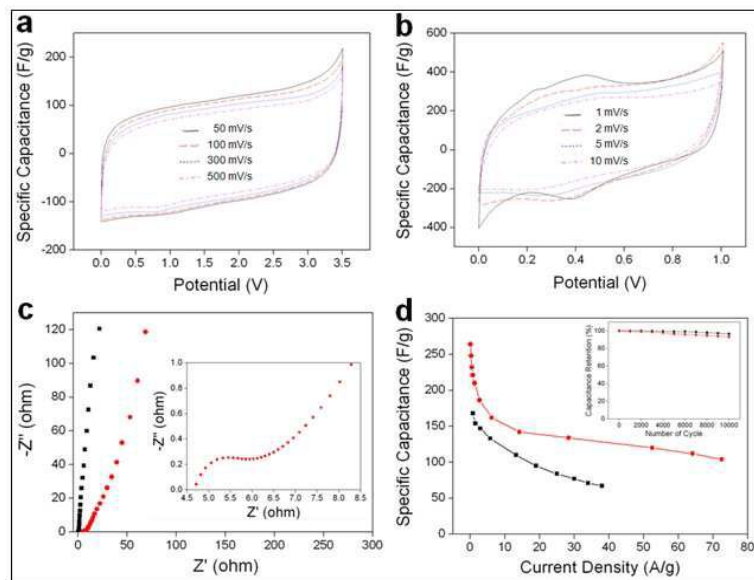
도면9



도면10



도면11



도면12

