(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0098917
(43) 공개일자 2016년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/00 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/00 (2013.01)
B32B 9/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0021179
(22) 출원일자 2015년02월11일
심사청구일자 2015년02월11일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
홍종달
인천광역시 연수구 아카데미로 119
이명섭
인천광역시 연수구 아카데미로 119
위분홍
인천광역시 연수구 아카데미로 119
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 22 항

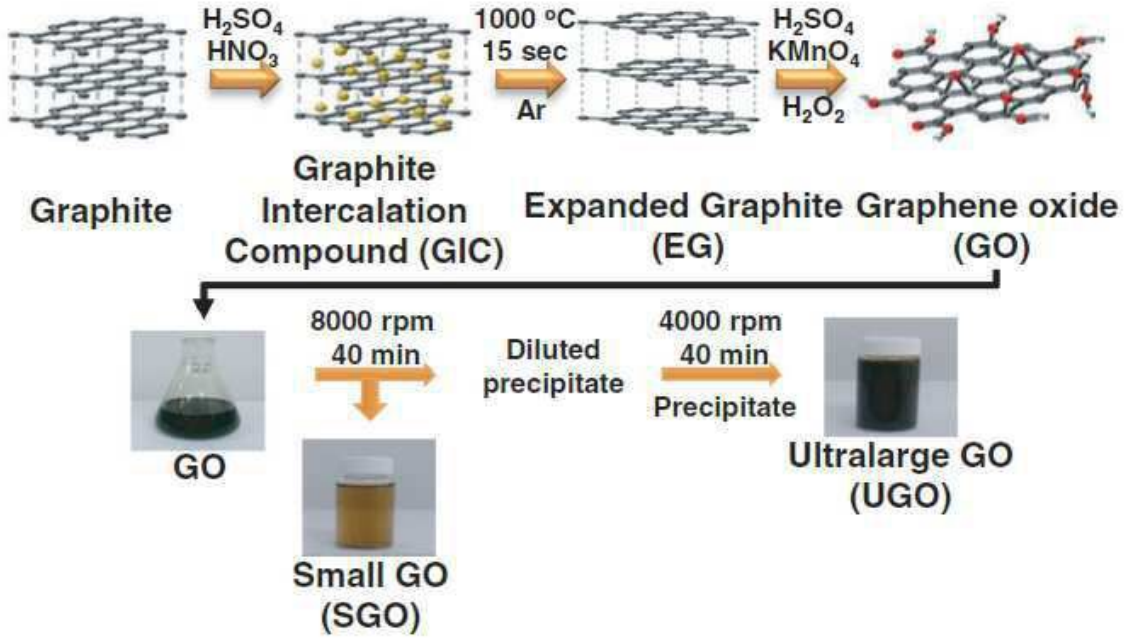
(54) 발명의 명칭 **거대면적 그래핀 시트를 이용한 전극용 필름**

(57) 요 약

본 발명은 거대면적 그래핀 시트를 이용한 전극용 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래파이트로부터 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛에 이르는 거대면적 산화그래핀 시트를 손상없이 분리해내고, 이를 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자와 소정 비율로 혼합하여 필름을 형성한 후, 이를 슈퍼커패시터 등의 전극에

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



활용함으로써, 종래 하머스 방법에 따라 제조된 소면적 그래핀(1㎛ 이하) 대비 필름의 시트 저항을 100배 가량 감소시키고 전극의 비정전용량을 2배 가량 증가시켜 소자의 전기화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있는, 거대면적 그래핀 시트를 이용한 전극용 필름, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전극 및 전기/전자 소자(슈퍼커패시터, 배터리, 센서, 터치스크린 등)에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 그래핀 시트 크기의 대형화를 이용한 전기적 특성 향상을 통해 슈퍼커패시터는 물론 차세대 배터리, 투명전극 등 다양한 그래핀 관련 소자의 성능 개선에 크게 기여할 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01B 13/0026 (2013.01)
B32B 2307/202 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20110015807
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초과학연구
연구과제명 자기조립된 그래핀 나노복합체 필름의 제조와 특성 연구
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20120005575
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초과학연구
연구과제명 자기조립된 그래핀 나노복합체 필름의 제조와 특성 연구(2/3)
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛인 거대면적 산화그래핀 시트; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자;를 포함하는 전극용 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화그래핀은 열적으로 환원된 산화그래핀인 것을 특징으로 하는 전극용 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 코발트 산화물, 루테늄 산화물, 니켈 산화물, 바나듐 산화물, 망간 산화물, 철 산화물, 주석 산화물 및 티타늄 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전극용 필름.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전이금속 산화물은 VO_2인 것을 특징으로 하는 전극용 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아닐린계 고분자, 폴리피롤계 고분자, 폴리싸이오펜계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리아세틸렌계 고분자, 폴리아세탈계 고분자, 폴리파라페닐렌계 고분자, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전극용 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

거대면적 산화그래핀 시트 30 ~ 70 중량%; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자 30 ~ 70 중량%;를 포함하는 전극용 필름.

청구항 7

제6항에 있어서,

거대면적 산화그래핀 시트 30 중량%; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자 70 중량%;를 포함하는 전극용 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극용 필름의 시트 저항은 0.57±0.03 kΩ/cm^2인 것을 특징으로 하는 전극용 필름.

청구항 9

(a) 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계;

(b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000 ~ 1200℃로 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;

(c) 산화제를 투입하고 3900 ~ 4100 rpm의 회전속도로 원심분리를 수행하여 산화그래핀층을 분리해내는 단계;

(d) 분리된 산화그래핀층에 대해 7900 ~ 8100 rpm 및 3900 ~ 4100 rpm의 회전속도로 각각 원심분리를 수행하여, 소면적 산화그래핀 시트와 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛인 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해내는 단계;

(e) 분리된 거대면적 산화그래핀 시트와 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 균일하게 혼합하는 단계;

(f) 혼합물을 진공여과하여 필름을 얻는 단계; 및

(g) 얻어진 필름을 200 ~ 400℃로 열처리하여 산화그래핀 시트를 열적으로 환원시키는 단계;

를 포함하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전극용 필름의 제조방법은 초음파 처리를 하지 않고 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해내는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전극용 필름의 제조방법은 모노레이어 및 더블레이어를 포함한 4층 미만의 층으로 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해내는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계는 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000℃로 10초 동안 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 (c) 단계는 산화제를 투입하고 4000 rpm의 회전속도로 원심분리를 수행하여 산화그래핀층을 분리해내는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 (d) 단계는 분리된 산화그래핀층에 대해 8000 rpm의 회전속도로 40분 동안 원심분리를 수행하여 소면적 산화그래핀 시트를 분리해낸 후, 침전물을 다시 수용액에 분산한 후에 4000 rpm의 회전속도로 40분 동안 재차 원심분리를 수행하여 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해내는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 (e) 단계는 분리된 거대면적 산화그래핀 시트:전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 3:7 ~ 7:3의 중량비로 혼합하는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 (e) 단계는 분리된 거대면적 산화그래핀 시트:전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 3:7의 중량비로 혼합하는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 (g) 단계는 얻어진 필름을 250℃로 2시간 동안 열처리하여 산화그래핀 시트를 열적으로 환원시키는 것임을 특징으로 하는 전극용 필름의 제조방법.

청구항 18

기판; 및 상기 기판상에 형성된 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 필름;을 포함하는 전극.

청구항 19

제18항에 따른 전극을 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터 전극의 전류밀도 1 A/g에서의 비정전용량은 434 ~ 769 F/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는 하이브리드 슈퍼커패시터인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 22

제18항에 따른 전극을 포함하는 배터리, 센서, 투명전극, 광 검출기, 터치스크린, 플렉서블 OLED, 플렉서블 LED, 태양전지, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor) 또는 전기자동차용 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 거대면적 그래핀 시트를 이용한 전극용 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 그래파이트로부터 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛에 이르는 거대면적 산화그래핀 시트를 손상없이 분리해내고, 이를 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자와 소정 비율로 혼합하여 필름을 형성한 후, 이를 슈퍼커패시터 등의 전극에 활용함으로써, 종래 하머스 방법에 따라 제조된 소면적 그래핀(1㎛ 이하) 대비 필름의 시트 저항을 100배 가량 감소시키고 전극의 비정전용량을 2배 가량 증가시켜 소자의 전기화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있는, 거대면적 그래핀 시트를 이용한 전극용 필름, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전극 및 전기/전자 소자(슈퍼커패시터, 배터리, 센서, 터치스크린 등)에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따르면, 그래핀 시트 크기의 대형화를 이용한 전기적 특성 향상을 통해 슈퍼커패시터는 물론 차세대 배터리, 투명전극 등 다양한 그래핀 관련 소자의 성능 개선에 크게 기여할 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 그래핀(Graphene)은 원자 수준(~3 Å)의 두께를 지닌 2D 구조의 시트형 물질로서 전기전도성, 유연성, 역학적/화학적 안정성 등 전기적, 기계적 특성이 탁월하여 신소재 분야에서 꿈의 소재로 불리고 있으며, 향후 차세대 전기/전자 소자의 혁신적인 발전을 주도할 것으로 예상되고 있다. 구체적으로, 그래핀은 화학센서, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor) 및 유기 광전자 소자(Organic optoelectronic device)를 비롯한 광범위한 분야에 적용될 수 있는 첨단 탄소소재로 부각되고 있으며, 최근에는 그래핀, 그래핀/전도성 고분자, 그래핀/금속 산화물, 그래핀/탄소나노튜브, 그래핀/금속 나노입자 등의 복합소재들이 다양한 전극 재료로서 슈퍼커패시터, 터치스크린, 배터리, 투명전극 등의 특성 개선을 목적으로 활용되고 있다.

[0004] 이러한 그래핀의 기술개발 과정을 지원하기 위해 다양한 형태의 그래핀 대량제조 기술이 소개되고 있는데, 지난 10여년간 소개된 그래핀 관련 연구들은 거의 대부분 화학적인 하머스 방법(Hummers method)을 이용하는 것으로 편중되어 있다. 하머스 방법이란 그래파이트를 강산화제를 포함하는 수용액과 접촉시켜 산화시키고 산화된 층들 사이에 존재하는 반발력을 이용하면서 초음파 처리(Sonication)를 통해 박리하여 산화그래핀(Graphene oxide; GO) 시트로 분리해내는 방법을 말한다.

[0005] 그러나, 이러한 종래의 하머스 방법은 초음파 처리라는 역학적 자극을 가하여 분리를 수행하는 것인바 GO 시트가 손상된 상태로 얻어지는 문제가 있다.

[0006] 특히, 상기 하머스 방법을 통해 그래파이트로부터 분리된 그래핀은 시트의 크기가 1㎛ 이하(예컨대, 200 ~ 600㎚ 정도) 수준인바, 현재 그래핀과 관련된 연구들 또한 이러한 소면적 그래핀만을 이용하는 방식으로 일관되어 있는 상태이다.

[0007] 그러나, 이러한 소면적 그래핀 시트로 코팅된 전극들은 상당히 높은 시트 전기저항을 나타내기 때문에 슈퍼커패시터, 터치스크린, 플렉서블 OLED/LED, 태양전지와 같은 분야에의 응용 과정에 있어 큰 난관으로 작용하고 있다. 구체적으로, 현재 박막 전자 소자에 사용되는 그래핀 시트의 면적은 보통 수백 μm^2 정도인데, 이러한 소면적 그래핀 시트로 이루어진 필름은 시트간에 정션이 다수 존재하여 높은 전기저항을 유발한다. 이를 개선하려면 그래핀의 면적 내지 크기가 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 실질적인 연구가 선행되어야 함에도,

아직까지 이들간의 상관관계를 구체적으로 입증한 연구 및 개발은 전무한 상태이다.

[0008] 이에, 그래핀 시트의 면적과 전기화학적 특성 간의 상관관계를 적극적으로 규명, 입증하고, 그 결과를 바탕으로 최적의 그래핀 시트를 슈퍼커패시터 등의 전극에 활용하여 소자의 전기화학적 성능을 대폭 향상시킬 수 있는 기술에 대한 개발이 절실한 시점이다. 또한 이의 전제로서 최적의 그래핀 시트(즉, 거대면적 그래핀 시트)를 쪼개짐이나 손상없이 온전한 상태로 그래파이트로부터 박리해낼 수 있는 방법에 대한 개발 또한 필요하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) X. Cai, M. Peng, X. Yu, Y. Fu, D. Zou, J. Mater. Chem. C2014, 2, 1184.

(비특허문헌 0002) S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, J. H. Lee, J. Mater. Chem. 2012, 22, 767.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛에 이르는 거대면적 산화그래핀(Ultralarge graphene oxide; UGO) 시트를 이용한 전극용 필름, 이를 포함하는 전극, 및 그래파이트로부터 상기 UGO 시트를 손상없이 온전하게 분리해내는 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

[0011] 구체적으로, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 그래파이트로부터 거대면적 산화그래핀 시트를 쪼개지지 않은 온전한 상태로 분리해내고, 이를 활용하여 전극(예컨대, 슈퍼커패시터 전극)을 제작한 다음 각종 특성 항목에 대해 실험함으로써, 전극의 전기화학적 성능이 그래핀의 크기 내지 면적에 의존한다는 것을 처음으로 입증하고 본 발명에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛인 거대면적 산화그래핀(UGO) 시트; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자;를 포함하는 전극용 필름을 제공한다.

[0013] 본 발명에 사용되는 거대면적 산화그래핀 시트는 평균 측면크기(Lateral size)가 47±22㎛ 수준, 개별 시트의 측면크기는 최대 150㎛ 이상에 이를 정도로 크기가 매우 큰 것이다.

[0014] 일 구체예에서, 상기 산화그래핀은 열적으로 환원된 산화그래핀(Reduced graphene oxide; RGO)일 수 있는바, 이러한 열적 어닐링을 통해 그래핀 고유의 컨쥬게이션(Conjugation)이 재생되어 보다 전기/전자적 특성 면에서 보다 유리한 효과를 거둘 수 있다.

[0015] 본 발명의 전극용 필름에는 상기 거대면적 산화그래핀 시트에 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자가 소정량 함께 배합된다.

[0016] 상기 전이금속 산화물로는 코발트 산화물, 루테늄 산화물, 니켈 산화물, 바나듐 산화물, 망간 산화물, 철 산화물, 주석 산화물 및 티타늄 산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 VO_2 나노벨트를 사용할 수 있다.

[0017] 전이금속 산화물은 그 의사용량적(Pseudocapacitive) 거동, 실제적 유용성 및 환경적합성으로 인해 최적의 전기활성 물질로 사용될 수 있다. 또한 전이금속 산화물은 비용량이 크고, 합성이 쉬우며, 비독성이고, 다양한 산화

상태를 지녀 하이브리드 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 시스템에 매우 유용하게 적용될 수 있다. 특히, 준안정 바나듐 산화물은 +2에서 +5에 이르는 넓은 산화 상태를 지닌 매력적인 전극 재료이다. 그러나, 순수한 바나듐 산화물로 구성된 전극은 충전/방전 과정 중 재료의 구조적 안정성이 열악하여 이상적인 전기용량적 거동을 나타내지 못하며, 전기전도도가 낮고 사이클 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 본 발명에서는 바나듐 산화물 등 전이금속 산화물과 함께 상기 거대면적 산화그래핀 시트를 소정량 함께 혼합 사용함으로써 상승적 효과를 도모한다.

[0018] 상기 전도성 고분자로는 폴리아닐린계 고분자, 폴리피롤계 고분자, 폴리싸이오펜계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리아세틸렌계 고분자, 폴리아세탈계 고분자, 폴리파라페닐렌계 고분자, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 이외에 도핑에 의해 전도성으로 전이가능한 비전도성 고분자도 마찬가지로 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 거대면적 산화그래핀 시트; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자;는 거대면적 산화그래핀 시트 30 ~ 70 중량%; 및 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자 30 ~ 70 중량%;의 비율, 더욱 상세하게는 거대면적 산화그래핀 시트 30 중량%; 및 전이금속 산화물 나노벨트(예컨대, VO_2 나노벨트) 또는 전도성 고분자 70 중량%;의 비율로 혼합되는 것이 무결점 필름의 제조, 시트 저항 감소 및 전기화학적 특성 개선 측면에서 가장 바람직하다.

[0020] 한편, 본 발명에 있어서, 측면크기(Lateral size)란 그래파이트로부터 분리된 산화그래핀 시트 조각의 길이를 직사각형 프레임 기준으로 측정했을 때 가로 및 세로 길이 중 상대적으로 더욱 긴 길이, 또는 산화그래핀 시트 조각의 임의의 양단을 연결한 거리 중 최장 거리로 해석될 수 있다.

[0021] 본 발명의 전극용 필름은 거대면적 산화그래핀 시트를 사용함에 따라 시트간 터널링 장벽(Tunneling barrier)이 감소하여 필름의 시트 저항이 0.57 ± 0.03 $k\Omega/cm^2$ 수준으로 낮아져 전기전도도를 크게 증가시킬 수 있다. 이러한 시트 저항은 종래 하머스 방법에 따라 제조된 소면적 산화그래핀(Small scale graphene oxide; SGO, 평균 측면크기 0.8㎛ 정도) 시트를 사용한 경우 대비 약 100배나 감소된 수치이다.

[0022] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계; (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000 ~ 1200℃로 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 단계; (c) 산화제를 투입하고 3900 ~ 4100 rpm의 회전속도로 원심분리를 수행하여 산화그래핀층을 분리해내는 단계; (d) 분리된 산화그래핀층에 대해 7900 ~ 8100 rpm 및 3900 ~ 4100 rpm의 회전속도로 각각 원심분리를 수행하여, 소면적 산화그래핀 시트와 평균 측면크기(Lateral size)가 47 ± 22㎛인 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해내는 단계; (e) 분리된 거대면적 산화그래핀 시트와 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 균일하게 혼합하는 단계; (f) 혼합물을 진공여과하여 필름을 얻는 단계; 및 (g) 얻어진 필름을 200 ~ 400℃로 열처리(열적 어닐링)하여 산화그래핀 시트를 열적으로 환원시키는 단계;를 포함하는 전극용 필름의 제조방법이 제공된다.

[0023] 본 발명은 대면적 그래핀으로 구성된 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 내부로 용액이 흡수되도록 한 상태에서 약 1000℃의 고온으로 짧은 시간(예컨대, 10 ~ 30초 정도) 동안 가열하여 용매의 증발에 따라 그래파이트층이 팽창되도록 한 후, 초음파 처리를 하지 않고 산화공정 및 원심분리를 수행하여 그래파이트로부터 GO층을 분리해낸 다음, 분리된 GO층에 대해 회전속도별로 순차적으로 원심분리를 수행하여 거대면적 산화그래핀 시트를 분리해낸다. 즉, 전극용 필름의 제조 전 공정에 있어 종래 하머스 방법에서와 같은 물리적인 초음파 처리가 배제되어 시트의 손상없이 온전한 상태로 거대면적 산화그래핀 시트를 수득할 수 있고, 이로부터 전극용 필름을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 제조방법에 따를 경우 UGO 단일층의 수 분율(UGO 단일층의 개수/플레이크 전체 개수)이 약 35% 정도로서, 높은 수율로 모노레이어를 수득할 수 있다. 구체적으로, 모노레이어 및 더블레이어를 포함한 4층 미

만의 층(두께 = 1 ~ 3nm)을 포함하는 UGO 플레이크가 UGO 분산액 중 약 74%로 다량 포함되어 있음을 실험을 통해 확인하였다(도 2).

[0025] 본 발명의 전극용 필름 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는 원료로서 시트가 넓은 대면적 그래핀으로 구성된 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계이다.

[0026] 일 구체예에서, 상기 (b) 단계는 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000℃로 10초 동안 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 것일 수 있다.

[0027] 또한, 상기 (c) 단계는 산화제(예컨대, H_2SO_4 + $KMnO_4$)를 투입하고 4000 rpm의 회전속도로 20분 동안 원심분리를 수행하여 산화그래핀층(= GO 전구체)을 분리해내는 것일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 (d) 단계는 분리된 산화그래핀층에 대해 8000 rpm의 회전속도로 40분 동안 원심분리를 수행하여 소면적 산화그래핀(SGO) 시트를 분리해낸 후, 침전물을 다시 수용액에 분산한 후에 4000 rpm의 회전속도로 40분 동안 재차 원심분리를 수행하여 거대면적 산화그래핀(UGO) 시트를 분리해내는 것일 수 있다.

[0029] 또한, 상기 (e) 단계는 분리된 거대면적 산화그래핀 시트:전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 3:7 ~ 7:3의 중량비로 혼합하는 것, 더욱 상세하게는 거대면적 산화그래핀 시트:전이금속 산화물 나노벨트(예컨대, VO_2 나노벨트) 또는 전도성 고분자를 3:7의 중량비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0030] 또한, 상기 (f) 단계는 혼합물을 진공여과시켜 쪼개지지 않은 온전한 상태로 자유지지(Free-standing) 필름을 얻는 것일 수 있다.

[0031] 또한, 상기 (g) 단계는 얻어진 필름을 250℃로 2시간 동안 열처리하여 산화그래핀 시트를 열적으로 환원(= URGO 시트 제조)시킴으로써, URGO 시트; 및 나머지 전도성 소재, 예컨대 VO_2 나노벨트;로 구성된 VURGO 필름을 제조하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명자들은 상기와 같은 방법에 따라 250℃에서의 열처리를 통해 GO를 RGO로 변환시킨 후, 그래핀의 측면크기가 VO_2/GO 전극으로 구성된 하이브리드 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 구체적으로, GO 분산액에 대해 서로 다른 회전속도의 원심분리를 통해 UGO(최대 측면크기 ≥ 150㎛) 및 SGO(측면크기 ≤ 1㎛)를 분리한 후, 이들과 VO_2 나노벨트와의 각 혼합물을 진공여과한 다음, 온화한 열처리를 수행하여 VO_2/URGO(= VURGO) 및 VO_2/SRGO(= VSRGO) 자유지지 필름 전극을 제조하고(도 1 참조), 이를 대상으로 각종 특성을 실험하였다.

[0033] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 기판; 및 상기 기판상에 형성된 본 발명의 전극용 필름;을 포함하는 전극, 및 슈퍼커패시터가 제공된다.

[0034] 본 발명에 따른 전극은 전기에너지 저장매체, 특히 슈퍼커패시터(예컨대, 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터)용 전극으로 매우 적합하게 적용될 수 있을 것이다. 실험결과, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 전극은 전류밀도 1 A/g에서의 비정전용량(Specific capacitance)이 434 ~ 769 F/g에 이를 정도로 전기적 성능이 우수하였는바, 이는 종래 소면적 그래핀 시트를 사용한 경우 대비 비정전용량이 2배 가량 증가된 수치이다.

[0035] 본 발명의 거대면적 그래핀 시트를 사용한 전극은 슈퍼커패시터 외에, 그래핀을 활용하는 각종 전기/전자 소자 및 기기, 배터리, 차세대 배터리, 센서, 광 검출기, 터치스크린, 플렉서블 OLED, 플렉서블 LED, 태양전지, 전계효과 트랜지스터(Field-effect transistor) 및 전기자동차용 배터리와 같은 전기 동력장치의 성능 개선에도 광범위하게 적용될 수 있을 것이다. 또한, 현재의 금속 투명전극을 본 발명에 따른 그래핀 투명전극으로 대체할 경우 그 파급효과는 상당히 클 것이다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따른 거대면적 그래핀 시트(평균 측면크기 47±22㎛)를 이용한 전극용 필름 및 이를 포함하는 전극은 종래의 소면적 그래핀 시트(평균 측면크기 0.8±0.5㎛)를 이용한 경우 대비, 시트 저항이 약 100배 감소(55.74 ±9.35 kΩ/cm^2 → 0.57±0.03 kΩ/cm^2)되고, 비정전용량이 약 2배 증가(385 F/g → 769 F/g)하며, 우수한 용량보유율(사이클 안정성)을 나타내는 등 소자와 관련된 제반 요구성능들을 크게 향상시킬 수 있다.

[0037] 이러한 결과는 거대면적 그래핀 시트의 사용으로 인해 시트간 터널링 장벽이 최소화되고, 그 결과 시트 저항을 크게 낮출 수 있음을 뒷받침한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 열적으로 팽창된 그래파이트(EG)를 이용해 산화그래핀(GO)을 합성하는 과정, 및 상이한 측면크기를 갖는 시트들로 이루어진 GO 서스펜션을 회전속도 조절을 통해 분리하는 과정을 개략적으로 나타낸 플로우챠트이다.

도 2는 Si/SiO_2 기판상에 형성된 UGO (a) 단일층, (b) 이중층, (c) 삼중층, 및 (d) 다중층(4층 이상)의 AFM 이미지 및 높이 프로파일을 나타낸 도면이다.

도 3의 (a) 및 (c)는 UGO 시트의 측면크기 분포에 대한 FE-SEM 이미지 및 히스토그램; (b) 및 (d)는 SGO 시트의 측면크기 분포에 대한 FE-SEM 이미지 및 히스토그램; (e)는 Si/SiO_2 기판상에 형성된 UGO 단일층의 AFM 이미지 (삽입도 = UGO 단일층의 높이 프로파일); (f)는 UGO 시트의 두께 분포에 대한 히스토그램이다.

도 4의 (a)는 열적 환원(250℃) 전 UGO 및 SGO 시트의 UV-Vis 흡수 스펙트럼; (b)는 열적 환원(250℃) 후 UGO 및 SGO 시트의 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다(삽입도 = URGO 및 SRGO 흡수 스펙트럼의 확대도).

도 5는 각각 UGO:VO_2가 (a) 7:3, (b) 5:5, 및 (c) 3:7의 중량비로 구성된 VUGO 자유지지 필름의 사진 이미지이다(삽입도 = 자유지지 필름의 유연성을 보여주는 사진).

도 6은 각각 (a) VUGO(7:3), (b) 순수 UGO, (c) VSGO(7:3), (d) 순수 SGO 자유지지 필름의 사진 이미지이고 ((a) 및 (b)의 삽입도 = 굽힘시 필름의 유연성을 보여주는 사진, (c)의 삽입도 = 멤브레인으로부터 벗겨낼 때 VSGO 필름의 부서짐 정도를 보여주는 사진); (e)는 열처리된 VURGO 및 URGO 필름의 인장 테스트로부터 얻은 응력-변형률(Stress-strain) 곡선이다.

도 7의 (a) 내지 (c)는 각각 순서대로 순수 URGO, VURGO, 및 VSRGO 필름의 표면 모폴로지; (d) 내지 (f)는 각각 순서대로 순수 URGO, VURGO, 및 VSRGO 필름의 단면 이미지이다.

도 8은 어닐링(250℃, 2시간) 후 VURGO 및 VSRGO 필름의 XPS 스펙트럼이다((a) = Survey scan, (b) = C 1s, (c) = O 1s, (d) = V 2p, (b) 내지 (d)의 (○) = 실험 XPS 곡선, (b) 내지 (d)의 (－) = Shirley 백그라운드 교정을 수행한 후 Gaussian-Lorentzian 함수를 이용하여 도출된 피팅 XPS 곡선).

도 9는 각각 어닐링(250℃, 2시간) 후의 i) 순수 VO_2, (ii) URGO, 및 (iii) VURGO 필름의 (a) FT－IR, 및 (b) 라만 스펙트럼이다.

도 10은 각각 i) 어닐링(250℃, 2시간) 전, 및 (ii) 어닐링(250℃, 2시간) 후의 VUGO의 (a) FT－IR, 및 (b) 라만 스펙트럼이다.

도 11은 0.5M K_2SO_4 전해질 하 3-전극 시스템을 이용하여 측정한, 상이한 중량비로 구성된 VURGO 필름(VO_2:URGO = 7:3(적색), 5:5(청색), 3:7(검정색)의 전기화학적 특성을 비교한 도면이다((a) = 스캔속도 5 mV/s에서의 CV 곡선, (b) = 전류밀도 1 A/g에서의 정전류 충전-방전 곡선, (c) = 전류밀도에 따른 비정전용량).

도 12는 0.5M K_2SO_4 전해질 하 3-전극 시스템을 이용하여 측정한, VURGO (■), VSRGO(▲) 및 URGO(●) 필름의 전기화학적 특성을 비교한 도면이다((a) = 스캔속도 5 mV/s에서의 CV 곡선, (b) = 전류밀도 1 A/g에서의 정전류 충전-방전 곡선, (c) = 전류밀도(1 ~ 10 A/g)에 따른 비정전용량, (d) = 주파수 범위 0.01 ~ 10^5 Hz에서 측정된 임피던스 플롯).

도 13은 0.5M K_2SO_4 전해질 하 3-전극 시스템을 이용하여 측정한, 전류밀도 5 A/g에서의 VURGO(■), VSRGO(●) 및 URGO(▲) 전극에 대한 사이클 안정성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0040] **실시예**

[0041] (1) 재료

[0042] 천연 그래파이트 플레이크(입자 크기 = -10 메쉬)를 Alfa Aesar로부터, 과망간산칼륨($KMnO_4$)을 Sigma-Aldrich로부터, 포름산(HCOOH, 88%)을 Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd로부터, 암모늄 메타바나데이트(NH_4VO_3)를 Junsei Chemical Co., Ltd로부터, 발연 질산(HNO_3, 93%)을 Matsunoen Chemicals Ltd로부터, 진한 황산(H_2SO_4, 95%), 과산화수소(H_2O_2, 34.5%) 및 염산(HCl, 35%)을 Samchun Pure Chemical Co., Ltd로부터, 수산화암모늄(NH_4OH, 29%)을 Mallinckrodt Baker Inc(NJ, USA)로부터 각각 구입하였다.

[0043] 모든 화학물질은 분석용 등급의 것을 추가적인 정제없이 사용하였다.

[0044] 증류수(DI water)(18 MΩ/cm)를 세척 절차를 포함한 모든 실험 단계에 사용하였다.

[0045] 주석이 도핑된 산화 인듐 기판(ITO 글래스, 8 Ω/cm, d = 100mm, MEMC Electronic Material Inc, Malaysia)을 각각 순서대로 15분 동안 톨루엔, 아세톤 및 에탄올에 침지시켜 세척하였다.

[0046] 용융 실리카 및 실리콘 웨이퍼(d = 100mm, Libby Owens Ford, USA)를 피라나 용액(H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3) 및 RCA 용액(H_2O:H_2O_2:NH_4OH = 5:1:1)의 순으로 70℃에서 1시간 동안 세척한 후, 증류수로 린스하였다.

[0047] 진공여과법을 통한 자유지지 필름 제조를 위해, 셀룰로오스 아세테이트 멤브레인(기공 크기 = 200nm, d = 0.2㎛)을 Toyo Roshi Kaisha, Ltd로부터 구입하였다.

[0048] (2) 열적으로 팽창된 그래파이트(EG)로부터 산화그래핀(GO)의 제조

[0049] 천연 그래파이트 플레이크(2 g) 및 진한 황산(60 mL)을 24시간 동안 잘 교반하였다.

[0050] 발연 질산(20 mL)을 상기 혼합물에 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 24시간 동안 계속 교반하였다. 증류수(80 mL)를 천천히 첨가하고 1시간 동안 유지하였다. 혼합물을 증류수로 3회 세정한 후, 4000 rpm에서 20분 동안 원심분리 한 다음, 침전물을 60℃에서 2일 동안 건조시켜 그래파이트 층간 화합물(GIC)을 수득하였다.

[0051] 상기 화합물을 세라믹 보트에 넣은 후, 긴 석영관에 삽입하였다. 석영관을 아르곤으로 충진시키고 고무마개를 이용하여 밀봉하였다.

[0052] 밀봉된 석영관을 1000℃ 온도의 관상로 안에 30초 동안 넣어두어, 팽창된 그래파이트(EG) 화합물을 수득하였다.

[0053] 이러한 열처리 후, 고밀도 그래파이트 플레이크의 물리적 외관은 고도로 팽창된 그래파이트 분말의 형태로 급격히 변하였다.

[0054] EG로부터 GO를 합성하기 위해, EG 화합물(1 g)을 진한 황산 200 mL 중에 교반한 후, 과망간산칼륨(10 g)을 천천히 첨가하고 24시간 동안 교반하였다. 이어서, 증류수(200 mL) 및 과산화수소(50 mL, 35%)를 혼합물에 서서히 첨가하고, 30분 동안 교반하였다. 이러한 과정을 통해, 서스펜션의 색상이 짙은 녹색에서 밝은 갈색으로 변하였다.

[0055] 상기 서스펜션을 10% HCl(v/v) 용액으로 반복 세척하고 4000 rpm에서 20분 동안 3회 원심분리하였다.

[0056] 이어서, 서스펜션의 pH가 5 ~ 6에 도달할 때까지 증류수로 세척하였다.

[0057] (3) 거대면적 산화그래핀(UGO)의 제조

[0058] 상기 제조된 GO 서스펜션을 증류수로 희석하고, 8000 rpm에서 40분 동안 원심분리하여 상층액(소면적 산화그래핀; SGO)을 수집하였다.

[0059] 침전물을 다시 증류수에 분산시킨 후, 4000 rpm에서 40분 동안 원심분리하여 거대면적 산화그래핀(UGO)을 함유하는 침전물을 수집하고, 증류수에 재분산시켰다.

[0060] 즉, 전체 제조 공정에 있어 초음파 처리를 배제함으로써, GO 시트의 측면크기가 유의적으로 감소되는 것을 방지할 수 있었다.

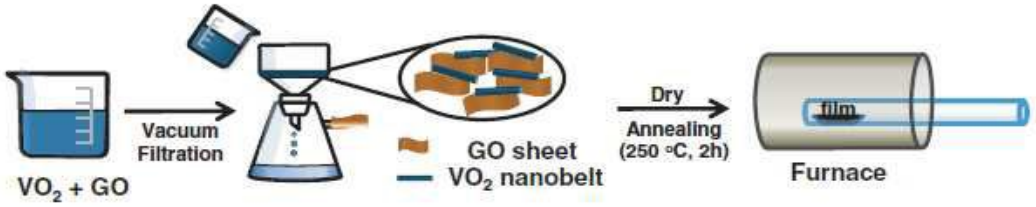
[0061] (4) VUGO 및 VSGO 자유지지(Free-standing) 필름의 제작

[0062] 전구체 VO_2 나노벨트를 수열법으로 합성하였다.

[0063] 하이브리드 전극의 제조는 i) VO_2:UGO(또는 VO_2:SGO)가 7:3의 중량비로 혼합된 조성물, ii) VUGO 및 VSGO 필름에 대한 어닐링 온도(250℃, 2시간)라는 두 가지 조건에서 최적화될 수 있으며, 이러한 전극의 제조조건은 전기화학적 특성화를 위한 견고한 자유지지 필름의 형성에 결정적 역할을 하였다.

[0064] 구체적으로, VO_2 7 mg 및 UGO(또는 SGO) 3 mg을 70℃에서 1시간 동안 교반한 다음, 혼합물을 셀룰로오스 아세테이트 멤브레인을 통해 진공여과법을 이용하여 여과하였다(그림 1 참조).

[0065] [그림 1] VO_2 및 GO 시트로 구성된 자유지지 필름의 제조공정 개략도

[0066] 

[0067] 이어서, 얻어진 필름을 증류수로 수회 세척하고 공기 중에서 건조시킨 다음, 조심스럽게 여과지로부터 박리하였다.

[0068] 그 후, 얻어진 필름을 아르곤 가스 중에서 250℃로 2시간 동안 어닐링하여 산화그래핀을 환원시켰다.

[0069] 비교를 위해, VO_2 없이 UGO 10 mg만을 함유한 UGO 필름을 동일한 방법으로 제조하여, VO_2가 필름에 미치는 영향을 확인하고자 하였다.

[0070] **실험예**

[0071] (1) UGO 및 SGO 샘플의 특성

[0072] Si/SiO_2 기판상에 드롭-코팅된 UGO 및 SGO 시트의 측면크기를 FE-SEM을 이용하여 측정하였으며, 그 크기 분포를 도 3에 나타내었다.

[0073] UGO 시트의 평균 측면크기는 47㎛(±22㎛)였다. 특히, UGO 시트는 최대 150㎛가 넘는 측면크기를 지닐 정도로 그 크기가 매우 큼을 확인하였다(도 3의 (a), (c)). 이는 약 22500$㎛^2$의 면적에 상응하는 것으로서 수백 nm ~ 수 ㎛ 수준인 종래의 전형적인 GO 시트보다 그 측면크기가 훨씬 더 큰 것이다.

[0074] 반면, SGO 시트의 평균 측면크기는 0.82㎛(±0.50㎛)였는바(도 3의 (b), (d)), 이는 상기 UGO 시트의 경우보다

약 60배 더 작은 크기이다.

[0075] 원자력현미경(AFM)을 이용하여 측정한 결과 Si/SiO_2 기판상에 형성된 UGO 단일층의 두께는 1.05nm였다(도 3의 (e)). 또한 다수의 UGO 플레이크(n = 154 플레이크)를 분석하여 플레이크 두께 통계에 대한 히스토그램을 얻었다(도 3의 (f)).

[0076] UGO 단일층의 수 분율(UGO 단일층의 개수/관찰된 플레이크 전체 개수)은 35%였다. 특히, 4층 미만의 층(두께 = 1 ~ 3nm)을 포함하는 UGO 플레이크가 UGO 분산액 중 약 74%에 이르는 점은 주목할만하다(도 2).

[0077] GO의 RGO로의 환원은 UV-Vis 분광법을 통해 확인하였다(도 4).

[0078] 열처리 전, UGO 샘플의 스펙트럼은 C-C 및 C=C 결합의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인하여 약 228nm에서 GO의 특징적인 피크를 나타냈으며, C=O 결합의 $n-\pi^*$ 전이에 기인하여 300nm 부근에서 넓은 숄더를 나타내었다.

[0079] 열처리 후, 228nm에서의 피크는 228nm에서 262nm로($\Delta\lambda$ = 34nm) 적색이동(Red-shift)하였는바(도 4의 (b)), 이는 환원에 따라 그래핀 시트 내의 전자적 공액이 회복되었음을 의미한다.

[0080] 흥미롭게도, SGO의 흡수 피크는 223nm에서 245nm로($\Delta\lambda$ = 22nm) 더욱 작은 적색이동을 나타내었는바, 이는 SRGO에서의 π-공액 길이가 URGO와 비교하여 약간 더 짧음을 나타낸다. 이러한 차이는 π-공액 길이가 GO 시트의 측면크기에 의해 크게 영향 받음을 시사한다.

[0081] 결국, SRGO 시트로부터 제조된 전극은 URGO 시트 대비 더욱 많은 수의 시트간 정션을 지녀 전기전도도가 상대적으로 더욱 낮아진다.

[0082] (2) 필름 제작을 위한 VO_2:UGO의 최적 혼합비 탐색

[0083] 서로 다른 VO_2:UGO 중량비(7:3, 5:5 및 3:7)로 이루어진 VUGO 필름을 제조하였다(도 5).

[0084] 이 중, VO_2:UGO = 7:3인 시스템이 균일하면서도 결점없는 필름을 제조하는데 최적으로 확인되었다. 구체적으로, VO_2:UGO = 7:3인 시스템의 경우 멤브레인 필터로부터 필름을 벗겨낼 때 필름 엣지의 크랙킹 현상 등이 발생하지 않았다.

[0085] 따라서, 합리적 비교를 위해 VO_2:SGO = 7:3인 시스템을 VSGO 필름의 제조에도 사용하였다.

[0086] (3) 필름의 기계적 특성

[0087] VUGO(중량비 7:3), VSGO(중량비 7:3), 순수 UGO 및 순수 SGO 필름의 견고성 및 유연성을 포함한 기계적 특성을 비교하였다 (도 6).

[0088] VUGO 및 UGO 필름 모두 견고하고 균일하였으며, 쉽게 셀룰로오스 아세테이트 멤브레인으로부터 박리하여 고품질의 유연한 자유지지 필름을 수득할 수 있었다(도 6의 (a), (b)의 삽입도).

[0089] VUGO와 달리 VSGO 필름은 약하고 박리공정 중에 작은 조각으로 파괴하는 경향이 있어(도 6의 (c)), 자유지지 SGO 필름을 얻을 수 없었는바, 이는 0.2㎛보다 작은 크기의 SGO 시트 대부분이 멤브레인 필터의 기공에 포집되어 멤브레인으로부터 필름을 박리할 수 없었기 때문이다(도 6의 (d)).

[0090] 또한, 열처리된 VURGO 및 URGO의 전형적인 응력-변형률 곡선을 도 6의 (e)에 나타내었다.

[0091] 응력-변형률 곡선으로부터 얻어진 VURGO 대한 영률(Young's modulus), 최대 인장 변형률(Ultimate tensile strain) 및 응력은 각각 23 GPa, 0.07% 이상 및 13 MPa였다. 이를 통해, VURGO 필름이 URGO 필름(6 GPa, 0.23% 및 8 MPa)과 비교하여 우수한 기계적 특성을 발휘함을 명확히 알 수 있었다.

[0092] 상기 필름들의 최대 인장 변형률(0.07% ~ 0.23%)은 낮은 수준이었는바, 기계적으로 보다 안정적이고 일축 연신보다는 굽힘 과정 중의 변형에 더욱 잘 견딜 수 있었다(도 6의 (a), (b)의 삽입도). 한편, VSGO 및 SGO의 경우

너무 쉽게 부서져 기계적 특성 자체를 조사할 수 없었다.

[0093] (4) 필름의 표면 및 단면 모폴로지

[0094] VURGO, VSRGO 및 순수 URGO 필름의 표면 및 단면 모폴로지를 FE-SEM을 사용하여 특성화하였다(도 7).

[0095] URGO 필름은 고밀도-스택킹 그래핀 시트로 구성된 전형적인 주름진 모폴로지를 나타내었으며, 낮은 다공성을 보였다(도 7의 (a), (d)).

[0096] 반면, URGO 시트 및 VO_2 나노벨트(VO_2 나노벨트: 약 130nm의 평균 폭 및 약 5㎛의 평균 길이)의 균일 혼합물로부터 제조된 VURGO 필름은 고도의 다공성 및 상호연결된 삼차원 미세조직을 나타내었다(도 7의 (b), (e)). VO_2의 존재는 그래핀 시트의 응집을 방지할 뿐만 아니라, 하이브리드 필름의 전기전도도를 증가시킨다.

[0097] VSRGO 복합 필름은 VURGO 필름의 것과 유사한 표면 모폴로지를 나타내었지만, 상대적으로 다공성이 떨어졌다(도 7의 (c), (f)).

[0098] 한편, 단면 FE-SEM 이미지로부터 측정된 VURGO, VSRGO 및 순수 URGO 필름의 두께 (d)는 각각 5.03, 2.58 및 2.33㎛였다(도 7의 (d), (e), (f)).

[0099] (5) 필름의 분광 특성

[0100] X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 VURGO 및 VSRGO 필름의 표면 화학 분석을 수행하였다.

[0101] VURGO 및 VSRGO 필름의 XPS 조사 스캔(Survey scan) 결과, C 1s(285 eV), O 1s(531 eV) 및 V 2p(516 eV)에 상응하는 3개의 뚜렷한 피크를 나타내었다(도 8의 (a)).

[0102] C 1s, O 1s 및 V 2p의 화학적 상태는 각각의 고에너지 XPS 신호를 피크-피팅하여 얻었다(표 1).

[0103] [표 1] VURGO 및 VSRGO 필름의 고에너지 분해 XPS 스펙트럼에서 C 1s, O 1s 및 V 2p 코어-레벨 피크 화학 상태의 결합에너지(eV) 및 조성(%)

[0104]

Films		C 1s				O 1s				V 2p	
		C-C	C-O	C=O	O-C=O	O_2^{2-}	O-C=O	OH	H_2O	$V2p_{3/2}$	$V2p_{1/2}$
VURGO	[eV]	284.6	285.8	287.3	288.5	530.3	531.6	532.9	534.0	516.7	523.9
	[%]	63.6	23.4	6.0	6.8	30.2	37.7	22.0	10.0	75.6	23.6
VSRGO	[eV]	284.7	286.2	287.3	288.5	530.3	531.5	532.7	533.7	516.8	523.9
	[%]	69.4	16.3	5.9	8.3	41.2	30.4	17.4	10.9	78.2	21.7

[0105] 250℃에서 필름을 열처리한 후, C 1s 피크의 데콘볼루션(도 8의 (b))은 C-C/C=C(sp^2 탄소 원자)에 상응하는 피크와 더불어, 여전히 C-O, C=O 및 O-C=O에 해당하는 3개의 특징적 피크를 나타내었는바, 이는 RGO 시트 상에 산소화된 작용기가 존재함을 의미한다. 이러한 낮은 온도에서의 어닐링은 산소화된 작용기의 제거 수율을 낮춘다.

[0106] O 1s 피크의 데콘볼루션(도 8의 (b))은 O_2^{2-}, C=O/O-C=O, OH 및 H_2O에 상응하는 4개의 피크를 나타내었는바, 여기서 O_2^{2-} 피크는 VO_2에 속하는 것이다.

[0107] V 2p 영역에 있어 517 eV 및 524 eV에서 V $2p_{3/2}$ 및 V $2p_{1/2}$ 피크의 존재(도 8의 (d))는 수열법으로 합성된 VO_2 나노벨트 내 바나듐(IV)의 존재를 확인시켜 준다.

[0108] VURGO 필름의 구조적 특징은 FT-IR 및 라만(λ_{ex} = 532nm) 분광법을 이용하여 조사하였으며, VURGO 필름의 FT-

IR 및 라만 스펙트럼을 순수 VO_2 및 URGO 필름의 스펙트럼과 비교하였다(도 9).

[0109] VURGO 필름의 라만 스펙트럼에 있어, 150 ~ 1000 cm^{-1}의 범위에서 VO_2의 다양한 진동모드가 관찰되었다. 138 및 278 cm^{-1}에서의 강렬한 피크는 V-O-V 벤딩모드에 속하는 것이고, 399 cm^{-1}에서의 피크는 V-O-O 가교결합에 기인한 것이고, 465 및 517 cm^{-1}에서의 피크는 V-O-V 스트레칭모드에 속하는 것이다.

[0110] 또한, 684 cm^{-1}에서의 피크는 산소 원자와 결부된 3-배위 바나듐 원자의 스트레칭모드에 기인한 것이고, 986 cm^{-1}에서의 피크는 비뚤어진 8면체 및 유사-피라미드 구조에서의 V=O 결합의 스트레칭모드에 기인한 것이다.

[0111] URGO에 대해서는 1596 cm^{-1}(G 밴드, 2D-육각 격자에서의 sp^2 혼성 C-C 결합) 및 1354 cm^{-1}(D 밴드, 병진대칭성의 붕괴 내지 결함 정도)에서 2개의 특징적인 피크가 관찰되었다.

[0112] 250℃에서의 열처리 후, D-to-G 강도 비율은 1.02에서 1.82로 증가하였는바(도 10의 (b)), 이는 산소-함유기가 제거됨에 따라 기저 평면상에 결함 내지 공백이 형성되었기 때문이다.

[0113] 열적으로 환원된 산화그래핀은 위상적 결함 내지 홀에 의해 분리된 다수의 소규모 sp^2 도메인으로 구성되며, 이는 비정질 탄소의 특징과 매우 유사한 것이다.

[0114] (6) 필름의 전기화학적 특성

[0115] 슈퍼커패시터용으로서 이상적인 전극은 전기적으로, 또한 이온적 측면에서 전도성이어야 한다.

[0116] VURGO 및 VSRGO 필름의 전기화학적 특성은 0.5M K_2SO_4 전해액을 이용한 3-전극 셋업에서 순환전압전류법(CV)과 정전류 충전-방전(GCD) 측정을 이용하여 조사하였다.

[0117] K^+ 이온을 함유하는 전해액은 K^+ 이온의 이온 반경이 작아 Li^+ 또는 Na^+ 이온을 이용한 경우에 비해 높은 전도성을 나타내는바, K^+ 이온을 전극 재료의 전기화학적 성능 평가를 위한 이온으로 선택하였다.

[0118] 평가 결과, VUGO 필름의 전기용량적 특성은 VO_2:UGO의 중량비에 의존함이 확인되었다.

[0119] VO_2:UGO = 7:3인 VURGO 필름은 VO_2:UGO = 5:5인 VURGO(625 F/g) 및 VO_2:UGO = 3:7인 VURGO(434 F/g)인 경우와 비교하여 상대적으로 높은 비정전용량(769 F/g)을 나타내었다(도 10).

[0120] 따라서, 합리적 비교를 위해 VSRGO 필름 전극의 전기화학적 특성 또한 VO_2:SGO = 7:3의 중량비인 것을 기준으로 측정하였다.

[0121] CV 및 GCD를 이용하여 RGO 시트의 측면크기가 VURGO 및 VSRGO 필름 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다(도 12).

[0122] VURGO 전극의 CV(스캔속도, 5 mV/s) 및 GCD(전류밀도, 1 A/g) 곡선은 VSRGO 및 URGO 전극의 경우보다 매우 컸는바(도 12의 (a)), 이는 전극의 전기용량적 특성이 크게 개선되었음을 의미한다.

[0123] 구체적으로, 정전류 방전 곡선으로부터 계산된 VURGO 전극의 비정전용량(769 F/g)은 VSRGO(385 F/g) 및 URGO(286 F/g)의 경우보다 2 ~ 3배나 더 높았다(표 2). 이러한 차이는 박막 전극에 있어 거대면적 GO 시트를 사용함에 따른 크기 관련 효과에 기인한다.

[0124] 한편, VURGO 전극은 왜곡된 CV 곡선과 비선형 GCD 곡선을 나타냈는바, 이는 하이브리드 전극의 전형적 특징인 EDL 전기용량과 슈도 전기용량의 조합을 의미한다.

[0125] [표 2] GO의 측면크기가 어닐링(250℃) 후 자유지지 하이브리드 필름의 시트 저항, 전기전도도 및 전기용량에 미치는 영향

Films	Sheet resistance [kΩ sq.$^{-1}$]	Conductivity [S cm^{-1}]	Capacitance at 1A/g [F/g]
VURGO	0.57 ± 0.03	3.60 ± 0.30	769
VSRGO	55.74 ± 9.35	0.10 ± 0.01	385
URGO	10.30 ± 0.81	0.40 ± 0.03	286

[0126]

[0127] 1 A/g의 전류밀도에서 VURGO 전극의 비정전용량(769 F/g)은 그래핀 및 VO_2(Starfruit-like VO_2)로 구성된 종래 하이브리드 전극(200 F/g, 1 A/g), VO_2(B)/MWCNT 복합체 전극(250 F/g, 1 A/g) 내지 Starfruit-like VO_2 전극(216 F/g, 1 A/g)의 수치보다 3 ~ 4배 높았다. 비교를 위해, VURGO 전극 및 문헌에 보고된 VO_2-기반 전극의 비정전용량을 하기 표 3에 리스트하였다.

[0128] [표 3] VURGO 자유지지 전극 및 종래 VO_2-기반 전극의 비정전용량 비교

Ref.	Journal	Electrode Material	Specific Capacitance (F/g)*
[S4]	*J. Mater. Chem. A* **2014**	VO_2/Reduced Graphene Oxide	426
		VO_2	234
[S5]	*Electrochim. Acta* **2013**	VO_2/Reduced Graphene Oxide	200
		VO_2	120
[S6]	*Chem. Commun.* **2013**	VO_2	304†
[S7]	*J. Alloy Compd.* **2013**	VO_2/CNTs/Acetylene black	250
		VO_2/Acetylene black	120
[S8]	*J. Power Sources* **2012**	VO_2/Acetylene black	216
	Our Study	VO_2/UltralargeGraphene (VURGO)	769

Note: * Single electrode specific capacitance at current density of 1 A/g. † Single electrode specific capacitance is calculated using the equation $4C/m$, where C is the measured capacitance for the two-electrode cell and m is the total mass of the active material in both electrodes.[S9]

[0129]

[0130] 한편, 10 A/g의 높은 방전 전류밀도에서도 VURGO 전극의 비정전용량은 95 F/g로서 VSRGO(53 F/g) 및 URGO(35 F/g) 전극에 비해 여전히 매우 높았다(도 12의 (c)).

[0131] 0.01 ~ 10^5 Hz의 주파수 범위에서 EIS를 사용하여, GO 시트의 측면크기가 VURGO 전극의 임피던스에 미치는 영향을 평가하고, 이를 VSRGO 및 URGO 전극의 임피던스와 비교하였다.

[0132] 세 필름 모두 고주파수 영역에서는 함몰 반원, 중-저주파수 영역에서는 급경사의 전형적인 임피던스 플롯을 나타내었다(도 12의 (d)).

[0133] 중주파수 영역에서의 함몰 반원 직경으로부터 계산한 전하 이동 저항은, VURGO의 경우(0.37 kΩ)가 VSRGO(0.73 kΩ) 및 URGO(0.48 kΩ)의 경우보다 작았다.

[0134] EIS 데이터를 뒷받침하기 위해, 4-포인트 프로브 기술을 사용하여 VURGO, VSRGO 및 URGO 필름의 시트 저항을 측정하였다(상기 표 2 참조).

[0135] VURGO 필름의 시트 저항은 0.57±0.03 kΩ/sq(전기전도도 3.60±0.30 S/cm)로서, VSRGO 필름의 경우(55.74±9.35 kΩ/sq, 전기전도도 0.10±0.01 S/cm)보다 100배 정도나 더 낮았다. 이러한 결과는 거대면적 GO 시트를 이용하여 형성된 필름의 경우, 시트간 터널링 장벽의 수가 감소하여 시트간 저항도 감소됨을 의미한다.

[0136] 또한, VURGO 필름은 URGO 필름(10.30±0.81 kΩ/sq, 0.40±0.03 S/cm)보다도 9배 정도 전기전도도가 우수하였는

바, 이는 VO_2 나노벨트 및 URGO의 조합이 필름의 전기전도도에 있어 상당한 상승적 효과를 발휘함을 확인시켜 준다.

[0137] 요컨대, 전극의 종합적인 성능은 i) 전극 재료 고유의 전기/전자적 저항, 및 ii) 전극 재료의 물리적 특성(다공성)이라는 2개의 주요 요소에 의해 영향을 받는데, 전자는 전극의 비정전용량 및 출력 전달에 주로 영향을 미치는 반면, 후자는 작은 기공에서 이동하는 이온의 저항에 주로 영향을 미친다. 실제로, 전극의 전도성이 매우 높다 하더라도 전극의 다공성이 낮으면 높은 전기용량적 성능을 발휘하지 못할 수 있고, 마찬가지로 전극의 다공성이 매우 높다 하더라도 전극 재료 고유의 전기/전자적 저항이 높으면 전극의 종합적인 성능이 떨어질 수 있다. 따라서, 고성능 슈퍼커패시터 전극의 개발을 위해서는 이러한 2개의 주요 요소가 세심하게 최적화되어야 한다.

[0138] 각 샘플의 장기 사이클 안정성은 5 A/g의 전류밀도에서 5000 사이클 동안 GCD 곡선 실험을 반복하여 테스트하였다.

[0139] 5000 사이클 후, VURGO, VSRGO 및 URGO 전극의 초기 용량보유율(Capacitance retention)은 각각 82%, 75% 및 68%였다(도 13). 비교를 위해, VURGO 전극 및 문헌에 보고된 VO_2-기반 전극의 사이클 수명을 하기 표 4에 리스트하였다.

[0140] [표 4] VURGO 자유지지 전극 및 종래 VO_2-기반 전극의 사이클 수명(용량보유율) 비교

[0141]

Ref.	Journal	Electrode	Capacitance Retention (%)
[S4]	*J. Mater. Chem. A* **2014**	VO_2/Reduced Graphene Oxide	92 (10 A/g, 5000 cycles)
		VO_2	59 (10 A/g, 5000 cycles)
[S5]	*Electrochim. Acta* **2013**	Reduced Graphene Oxide/VO_2	65 (5 A/g, 1000 cycles)
		VO_2	47 (5 A/g, 1000 cycles)
[S7]	*J. Alloy Compd.* **2013**	VO_2/CNTs/Acetylene black	70 (10 A/g, 200 cycles)
[S8]	*J. Power Sources* **2012**	VO_2/Acetylene black	95 (1 A/g, 500 cycles)
	Our Study	VO_2/UltralargeGraphene(VURGO)	82 (5 A/g, 5000 cycles)

[0142] 상기와 같은 실험결과, VURGO 전극의 우수한 전기화학적 성능은 거대면적 그래핀 시트 넓은 비표면적에 따른 전기전도도 증가, 및 VO_2(전기활성 재료)와 URGO (전도성 지지체) 상호간의 상승적 상호작용에 기인한 것으로 파악된다.

[0143] **결과 검토**

[0144] 상기 실시예 및 실험예들을 통해, UGO 시트 및 전기활성 재료(VO_2 나노벨트)로 구성된 플렉서블 하이브리드 슈퍼커패시터 전극을 제조하고, 그 전기화학적 특성을 고찰하였다.

[0145] 구체적으로, 상기 VURGO 전극의 성능을 SGO 시트(평균 측면크기: 0.8±0.5㎛) 및 VO_2로 구성된 VSRGO 전극과 비교하였다.

[0146] 본 발명에 따라 분리된 UGO에서 GO 시트의 최대 측면크기는 150㎛($22500㎛^2$의 면적에 상응)를 초과하였으며, 이러한 수치는 종래 보고된 샘플의 측면크기(수백 nm ~ 수 ㎛ 정도) 대비 훨씬 더 큰 값이다.

[0147] 또한, 진공여과법을 이용하여 VURGO 및 VSRGO 자유지지 필름을 제조하고, 250℃에서 온화한 열처리를 수행하여 GO를 RGO로 환원시켰다.

[0148] 이러한 제조기술은 공정이 용이하여 바인더가 생략된 기계적 물성이 우수한 박막 전극의 개발을 촉진할 것이며, 다양한 플렉서블 전기/전자 소자의 생산에도 광범위하게 적용될 수 있을 것이다.

[0149] 한편, VURGO 필름(d = 5.03㎛) 및 VSRGO 필름(d = 2.58㎛)의 FE-SEM 이미지는 VO_2 나노벨트가 필름 전반에 걸쳐

균일하게 분포하고 있음을 보여주었다.

[0150] 또한, VURGO 필름은 고도의 다공성 및 상호연결된 삼차원 미세조직을 갖는 반면, VSRGO 필름은 보다 치밀하고 다공성이 약한 모폴로지를 갖는 것으로 확인되었다.

[0151] 특히, VURGO 필름의 시트 저항은 VSRGO 필름의 시트 저항 대비 100배나 감소하였으며, 전극의 비정전용량 등 전기용량적 성능이 2배나 증가함을 확인하였다.

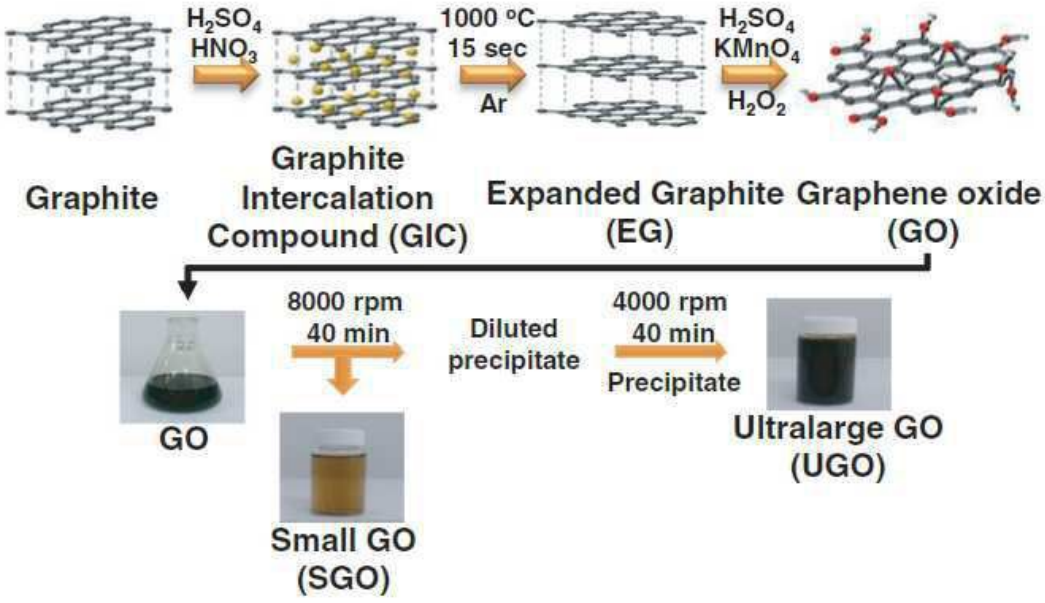
[0152] 또한, 임피던스 측정결과, VURGO 필름의 전하 이동 저항은 VSRGO 필름의 절반 수준으로 감소하였는바, 이는 거대면적 GO 시트를 사용함에 따른 유리한 효과(시트간 터널링 장벽 감소의 효과)를 극명히 보여주는 예이다.

[0153] 본 발명에 따른 VURGO 전극은 종래 보고된 전극(예컨대, Starfruit-like VO_2 전극, Starfruit-like VO_2/그래핀 전극(Hummers method), VO_2(B)/MWCNT 전극 등)에 비해 3배 정도 우수한 의사용량적(Pseudocapacitive) 성능을 발휘하였다.

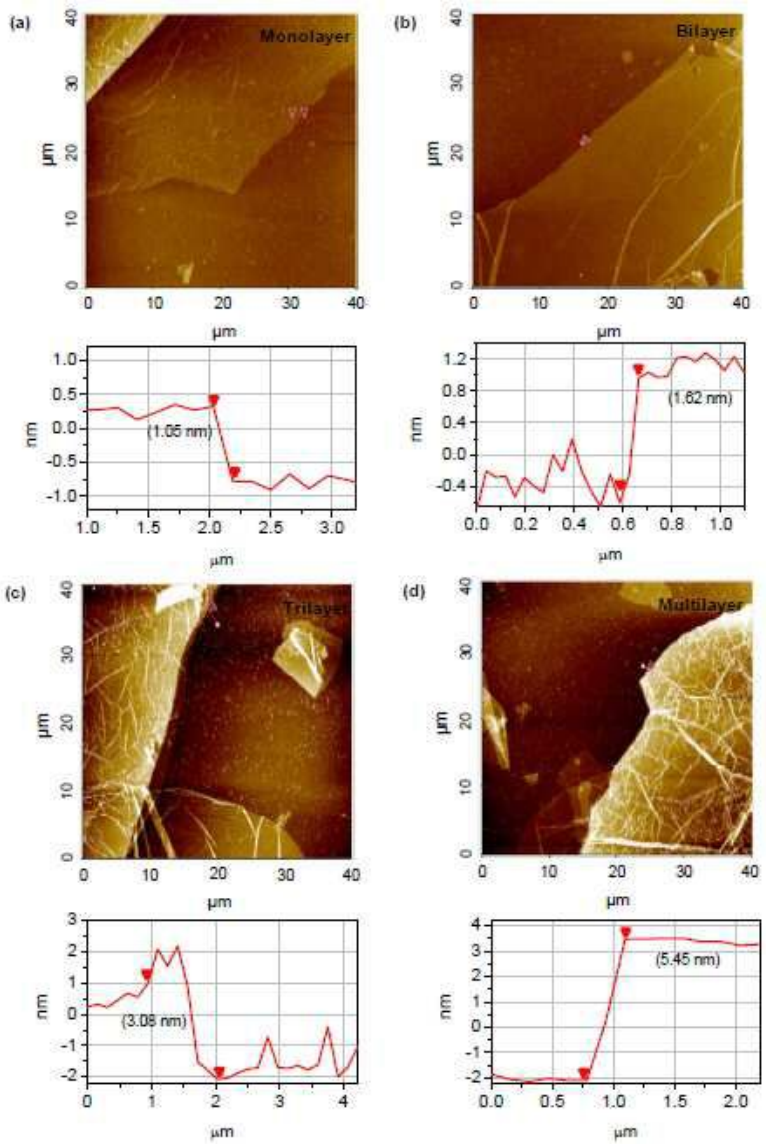
[0154] VURGO 전극의 이러한 우수한 전기화학적 특성은 전기활성 재료로서 전이금속 산화물 나노벨트 또는 전도성 고분자를 포함하는 각종 하이브리드 전극에 있어 URGO의 전도성 지지체로서의 활용성을 배가시킬 수 있을 것이며, 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 시스템은 물론 고성능이 필요한 각종 전기/전자 박막 소자들에도 광범위하게 적용될 수 있을 것이다.

도면

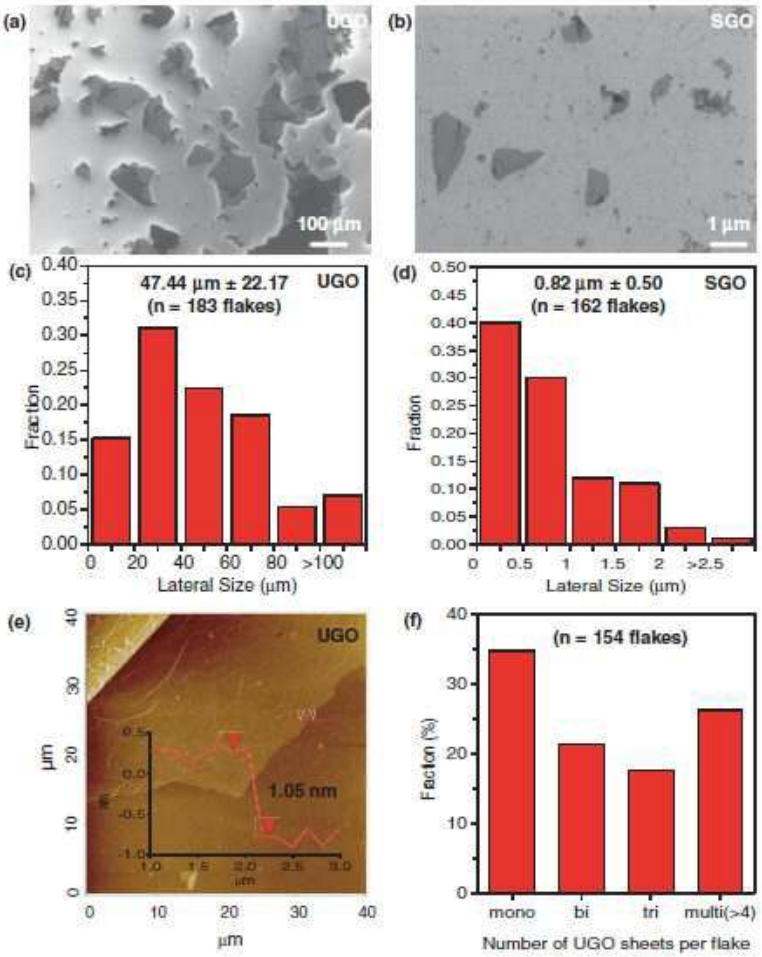
도면1



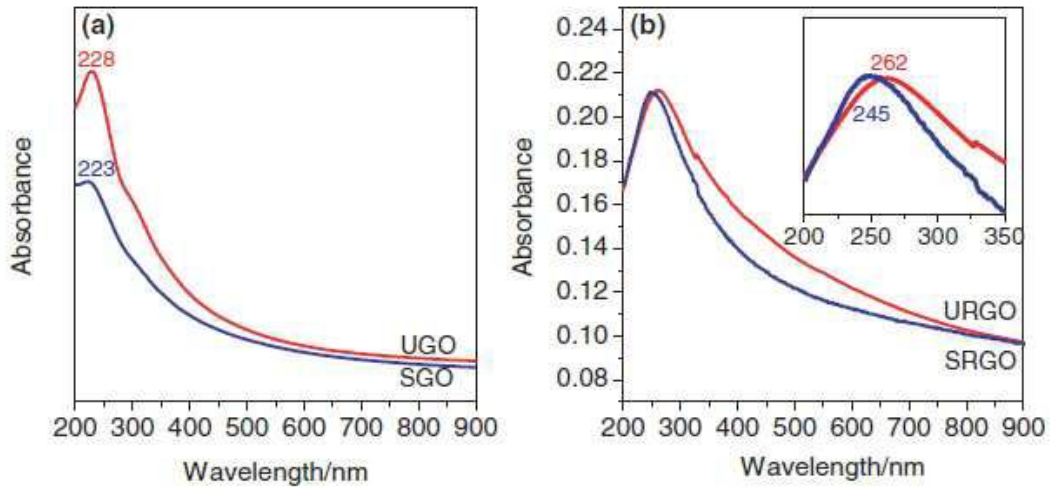
도면2


(a)
Monolayer
(b)
Bilayer
(c)
Trilayer
(d)
Multilayer
(1.05 nm)
(1.62 nm)
(3.08 nm)
(5.45 nm)
μm
nm

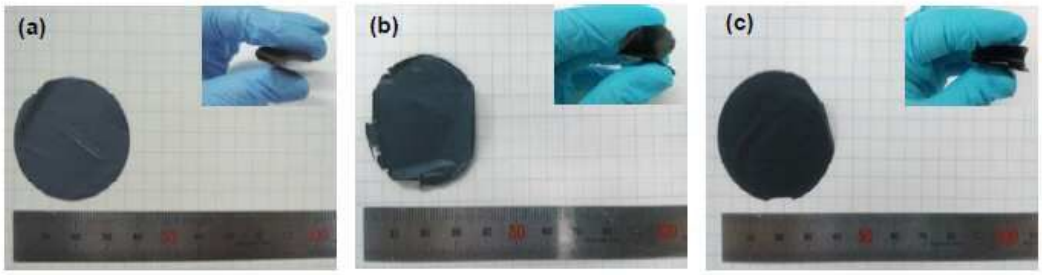
도면3


(a)
UGO
100 μm
(b)
SGO
1 μm
(c)
47.44 μm ± 22.17
(n = 183 flakes)
UGO
Fraction
Lateral Size (μm)
(d)
0.82 μm ± 0.50
(n = 162 flakes)
SGO
Fraction
Lateral Size (μm)
(e)
UGO
1.05 nm
μm
(f)
(n = 154 flakes)
Fraction (%)
mono
bi
tri
multi(>4)
Number of UGO sheets per flake

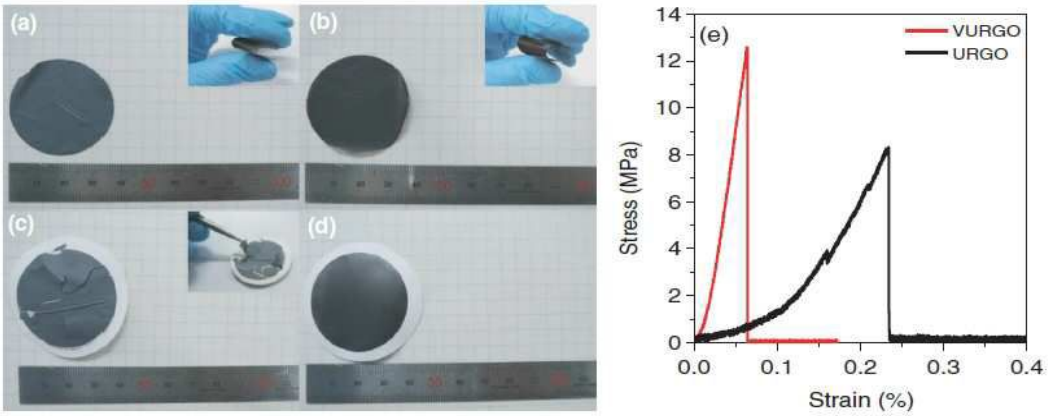
도면4


(a)
228
223
UGO
SGO
Absorbance
Wavelength/nm
(b)
262
245
URGO
SRGO
Absorbance
Wavelength/nm

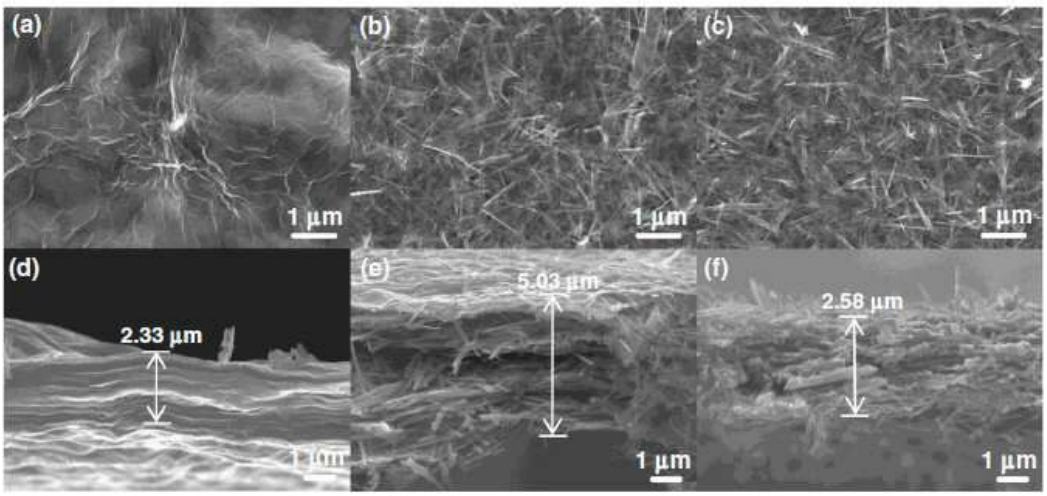
도면5


(a)
(b)
(c)

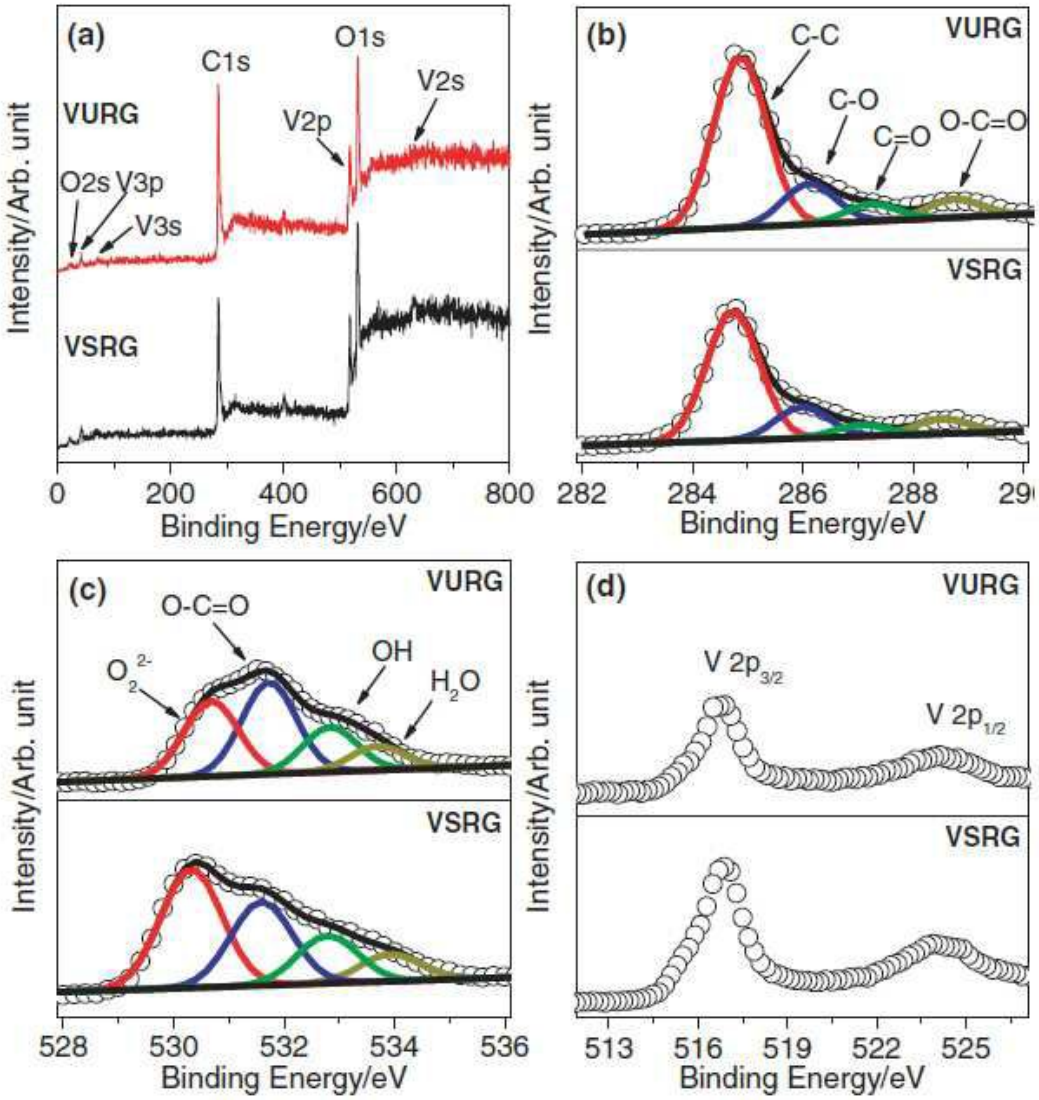
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
VURGO
URGO
Stress (MPa)
Strain (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4

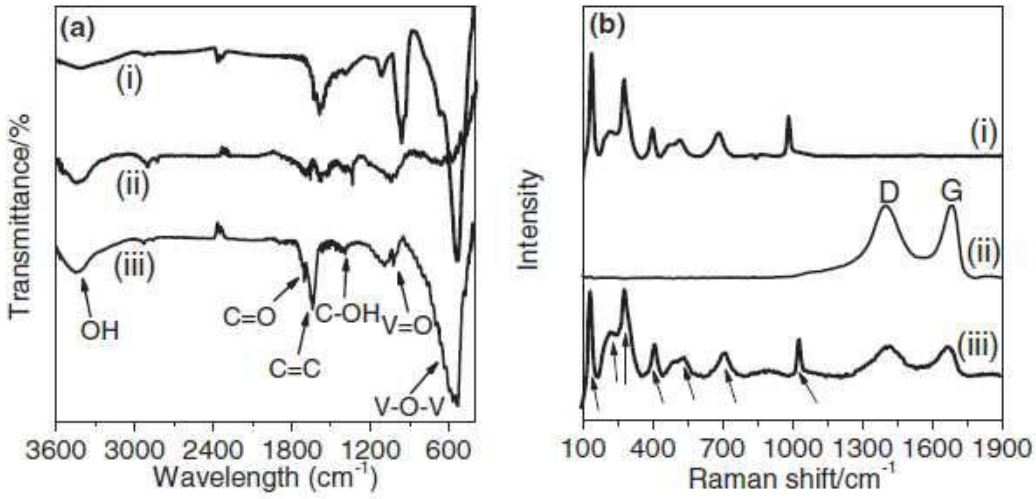
도면7


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
1 μm
2.33 μm
5.03 μm
2.58 μm

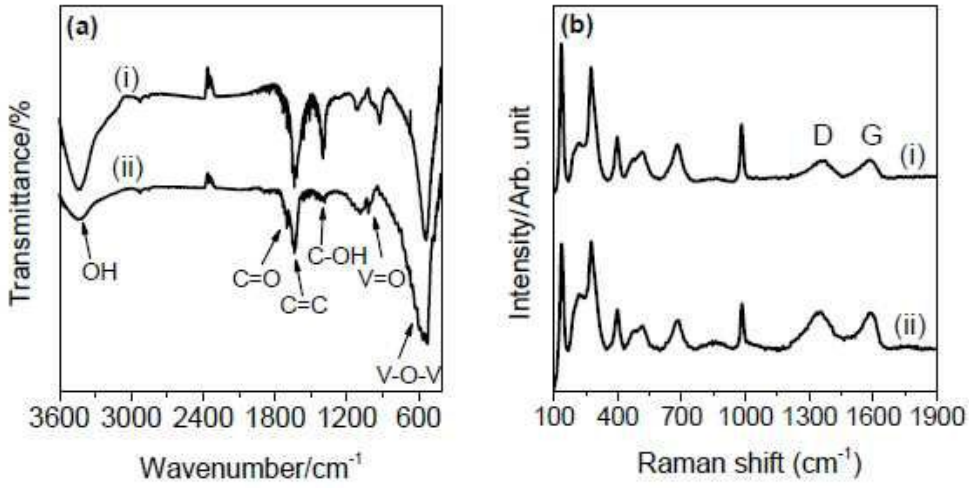
도면8


(a)
C1s
O1s
V2s
V2p
VURG
O2s V3p
V3s
VSRG
Intensity/Arb. unit
0 200 400 600 800
Binding Energy/eV
(b)
C-C
VURG
C-O
C=O
O-C=O
VSRG
Intensity/Arb. unit
282 284 286 288
Binding Energy/eV
(c)
O-C=O
VURG
OH
O_2^{2-}
H_2O
VSRG
Intensity/Arb. unit
528 530 532 534 536
Binding Energy/eV
(d)
VURG
V $2p_{3/2}$
V $2p_{1/2}$
VSRG
Intensity/Arb. unit
513 516 519 522 525
Binding Energy/eV

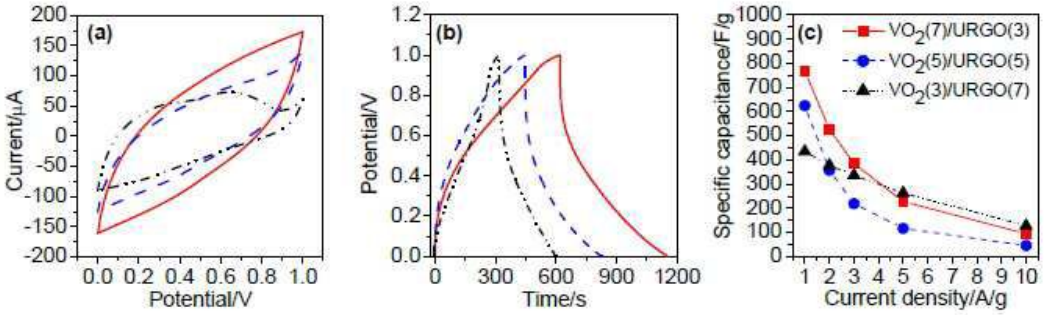
도면9


(a)
(i)
(ii)
(iii)
OH
C=O
C-OH
V=O
C=C
V-O-V
Transmittance/%
3600 3000 2400 1800 1200 600
Wavelength (cm^{-1})
(b)
(i)
D
G
(ii)
(iii)
Intensity
100 400 700 1000 1300 1600 1900
Raman shift/cm^{-1}

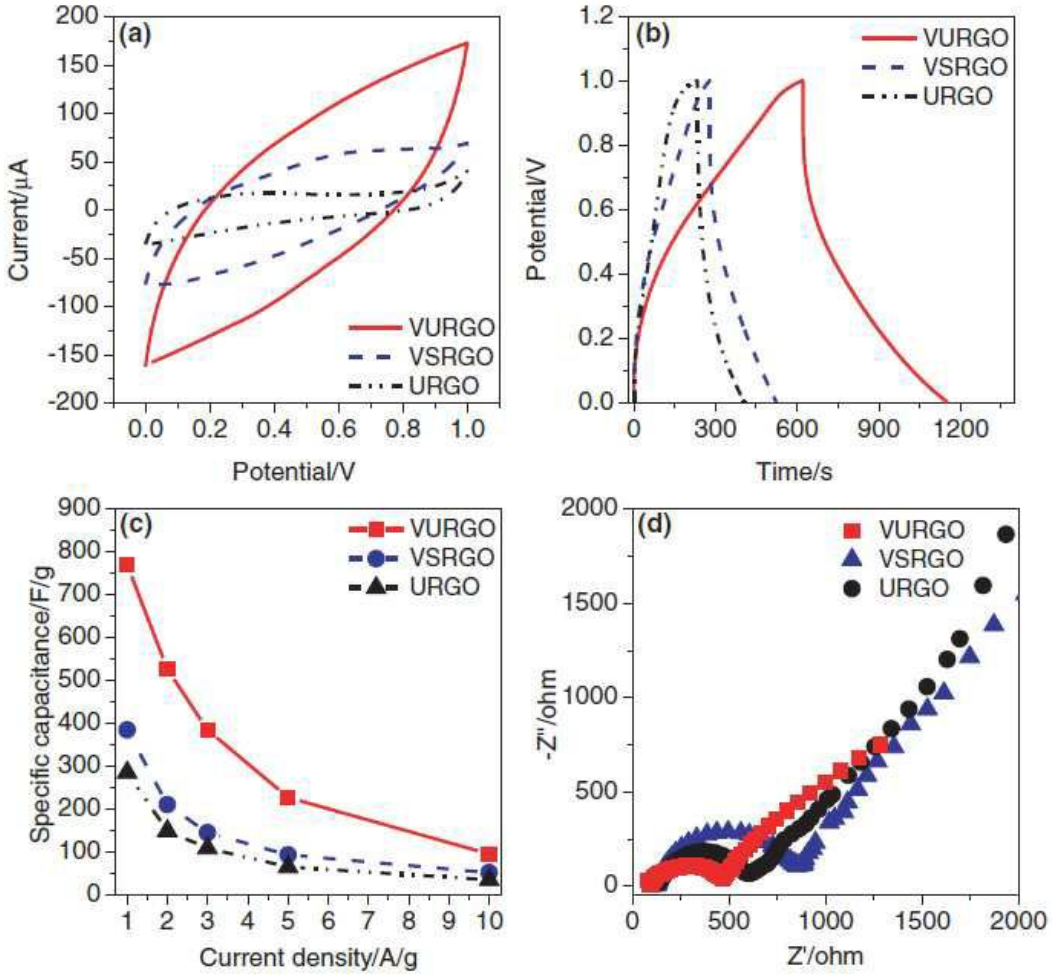
도면10


(a)
(i)
(ii)
OH
C=O
C=C
C-OH
V=O
V-O-V
Transmittance/%
3600 3000 2400 1800 1200 600
Wavenumber/cm-1
(b)
D
G
(i)
(ii)
Intensity/Arb. unit
100 400 700 1000 1300 1600 1900
Raman shift (cm-1)

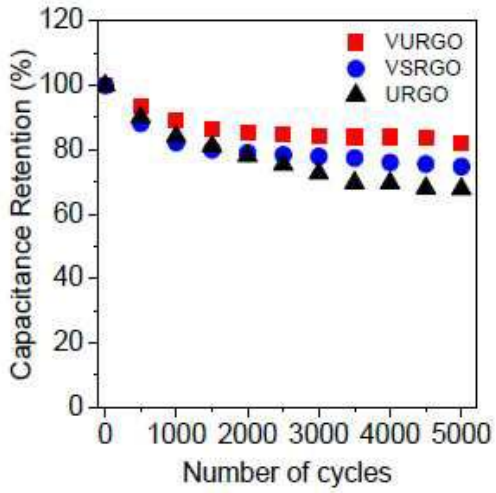
도면11


(a)
Current/μA
Potential/V
(b)
Potential/V
Time/s
(c)
VO2(7)/URGO(3)
VO2(5)/URGO(5)
VO2(3)/URGO(7)
Specific capacitance/F/g
Current density/A/g

도면12


(a)
Current/μA
Potential/V
VURGO
VSRGO
URGO
(b)
Potential/V
Time/s
VURGO
VSRGO
URGO
(c)
Specific capacitance/F/g
Current density/A/g
VURGO
VSRGO
URGO
(d)
-Z''/ohm
Z'/ohm
VURGO
VSRGO
URGO

도면13


Capacitance Retention (%)
Number of cycles
VURGO
VSRGO
URGO