(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0028423
(43) 공개일자 2013년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01G 9/058* (2006.01) *H01G 9/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0091968
(22) 출원일자 2011년09월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**울산대학교 산학협력단**
울산 남구 무거2동 산29
**엔바로테크 주식회사**
울산광역시 울주군 웅촌면 고연공단1길 16
(72) 발명자
**류광선**
서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호 (대치동, 대치아이파크)
**황승기**
울산광역시 중구 성마을2길 30, 정민빌라 301호 (북정동)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**황주명, 성정현**

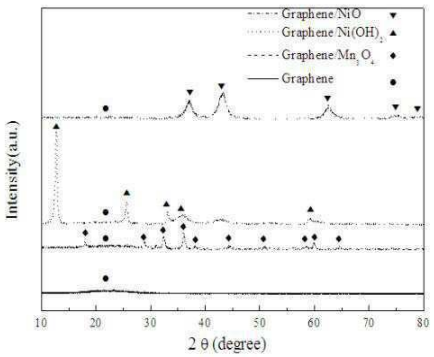
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀/금속산화물 나노 복합체를 이용한 슈퍼커패시터용 전극**

## (57) 요 약

본 발명은 그래핀의 높은 전도도와 낮은 저항의 특성을 이용함으로써 높은 정전 용량을 갖는 고에너지 밀도형 차세대 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 이용한 슈퍼커패시터에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 그래핀의 높은 전도도와 낮은 저항의 특성을 이용하여, 금속 산화물의 낮은 전도도의 단점을 극복할 수 있어 높은 정전 용량을 얻을 수 있는 효과가 있으며, 이로 인해 신개념의 에너지 저장 동력원인 고 에너지 밀도형 차세대 슈퍼커패시터를 구현할 수 있어 산업경쟁력 향상에 이바지 할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**정한모**

울산광역시 남구 신복로79번길 14, 롯데캐슬아파트 105동 1002호 (무거동)

**이시춘**

경상북도 포항시 남구 지곡로 102, 9동 1302호 (지곡동, 낙원아파트)

**신철민**

울산광역시 남구 무거동 삼익아파트 1007호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 10033739 |
| 부처명 | 지식경제부 |
| 연구사업명 | 산업원천기술개발사업 |
| 연구과제명 | 고품질 그래핀의 제조 및 응용 기술 개발 |
| 주관기관 | 엔바로텍(주)(총주관:한국화학연구원) |
| 연구기간 | 2009.06.01 ~ 2012.05.31 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

그래핀과 나노 크기의 금속산화물 입자가 혼합 또는 결합되어 이루어진 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 포함하는 수퍼커패시터용 전극.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 그래핀/금속산화물 나노 복합체는 양극 또는 음극을 구성하는 것을 특징으로 하는 수퍼커패시터용 전극.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 수퍼커패시터용 전극:

[화학식1]

MOxSy

상기 화학식 1에서, M은 전이금속, O는 산소, S는 추가된 상이한 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소, x는 전이금속 M과 결합 가능한 산소 원소의 개수, y는 추가된 다른 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소의 개수를 나타낸다.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 금속산화물은 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, 및 $LiCo_xNi_yMn_zO_2(0<x,y,z<1)$ 중 어느 하나이고,

양극의 활물질을 구성하는 것을 특징으로 하는 수퍼커패시터용 전극.

**청구항 5**

제3항에 있어서,

상기 금속산화물은 $MnO_2$, $Mn_3O_4$ $V_2O_5$, $Ni(OH)_2$, NiO, $RuO_2$, $Fe_2O_3$, $SiO_x$, $TiO_2$, $SnO_x$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Co(OH)_2$, 및 $Co_3O_4$ 중 어느 하나이고, 음극의 활물질을 구성하는 것을 특징으로 하는 수퍼커패시터용 전극.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

바인더로 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(carboxymethyl cellulose sodium salt, CMC), 스티렌부타타이엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 니트릴부타다이엔 고무(nitrile butadiene rubber, NBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 및 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 중 어느 하나 또는 하나 이상의 혼합 바인더를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 분산시키기 위한 용매로 물, 알코올 및 NMP(N-Methyl2-yolidone) 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 전극은 고무(Rubber) 또는 슬러리(Slurry) 형태인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 그래핀과 금속산화물의 혼합비율은 90:10 ~ 20:80 중량%인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터용 전극.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항에 따른 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극이 전해질에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 전해질은 수계 액체 전해질 또는 유기용매에 용해된 액체 전해질인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 수계 액체 전해질은 황산을 포함하는 산계 전해질, KOH를 포함하는 알칼리계 전해질 및 $Na_2SO_4$를 포함하는 중성 전해질 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 유기용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 다메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, γ-부티로락톤, 아세토니트릴 및 프로피오니트 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

상기 전해질은 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 리튬계 염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

**청구항 15**

제10항에 있어서,

상기 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극은 비축전 용량이 10 ~ 1200 F/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 그래핀의 높은 전도도와 낮은 저항의 특성을 이용함으로써 높은 정전 용량을 갖는 고에너지 밀도형 차세대 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 이용하여 제조한 슈퍼커패시터에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

[0002] 일반적으로 전기화학 커패시터(EC, electrochemical capacitor)는 전해콘덴서와 이차전지의 중간적인 특징을 갖는 에너지 저장장치로서, 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor; EDLC), 슈퍼커패시터(Super-capacitor) 또는 울트라커패시터(Ultra-capacitor)라고도 일컬어진다. 이는 전극 및 도전체와, 그것에 함침된 전해질 용액의 계면에 각각 부호가 다른 한 쌍의 전하층(전기이중층)이 생성된 것을 이용하는 것으로, 충전/방

전 동작의 반복으로 인한 열화가 매우 작아 보수가 필요없으며, 급속 충방전이 가능하며 높은 효율과 반영구적인 수명으로 이차전지의 병용 및 대체할 수 있는 에너지 저장장치로 각광을 받고 있다.

[0003] 이에 따라 슈퍼커패시터는 각종 전기·전자기기의 IC(integrated circuit) 백업을 하는 형태로 주로 사용되고 있으며, 최근에는 그 용도가 확대되어 장난감, 태양열 에너지 저장 등에까지 폭넓게 응용되고 있다. 특히, 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 또는 연료전지자동차(Fuel Cell Vehicle, FCV) 등과 같은 차세대 환경친화 차량 개발 분야에 있어 에너지 버퍼로써 슈퍼커패시터의 효용성은 날로 증가하고 있다. 슈퍼커패시터의 용도는 크기 및 용도에 따라 분류할 수도 있는데, 소형은 전원 차단시의 전자기기의 메모리 백업용 전원으로 사용되며, 중형 및 대형 제품에서는 하이브리드 전원시스템, 자동차의 스타터용 전원, 배기가스 촉매 가열의 보조전원이나 HEV의 회생 전원, 완구용 모터구동전지 대체용 전원 등과 같이 용도가 다양하다.

[0004] 이와 같은 슈퍼커패시터는 일반적으로 전해액이 함침된 양극 및 음극의 두 전극과, 이러한 두 전극 사이에 개재되어 이온(ion) 전도만 가능케 하고 절연 및 단락 방지를 위한 다공성 재질의 세퍼레이터(separator)와, 전해액의 누액을 방지하고 절연 및 단락방지를 위한 가스켓(gasket), 그리고 이들을 포장하는 도전체로서의 금속 캡으로 구성된 단위셀을 갖는다. 그리고 위와 같이 구성된 단위셀 1개 이상(통상, 코인형의 경우 2~6개)을 직렬로 적층하고 양극과 음극의 두 단자(terminal)를 조합하여 완성된다.

[0005] 상기 슈퍼커패시터를 구성하는 전극은 전극활물질로서 활성탄을 주로 이용하고 있다. 슈퍼커패시터의 정전용량은 전기이중층에 축적되는 전하량에 따라 정해지며, 그 전하량은 전극의 표면적이 크면 클수록 크게 된다. 따라서 일반적으로 슈퍼커패시터의 전극 제조용 활성탄은 비표면적 1500㎡/g 이상이 주로 사용되었다. 그러나 최근에는 슈퍼커패시터용 전극 제조 시 가장 어려운 점은 높은 비표면적을 가지는 전극활물질 때문에 체적당 용량을 높이기 어렵다는 문제점에 새로이 직면하게 되었다. 즉, 비표면적이 높은 활성탄을 사용하는 경우 단위 질량당 용량은 높아지나, 높은 비표면적에 의해 전극 밀도가 작아져 단위 체적과 대비하여서는 용량이 떨어진다는 문제점이 새로이 대두되었다. 이에 따라, 1000㎡/g 이하의 낮은 비표면적의 활성탄 분말을 사용하여 높은 용량을 발현시킨 결과들이 계속 선보이고 있다.

[0006] 현재까지 이러한 활성탄소를 이용하는 전기이중층 커패시터와 금속산화물 및 전도성 고분자를 이용하는 의사(Pseudo) 커패시터 등이 개발되어 있으며, 이들은 대략 1mF ~ 10000F 정도까지의 정전용량을 가질 수 있다.

[0007] 한편, 최근에는 나노 복합재료에 관한 연구가 많이 진행됨에 따라 탄소나노튜브를 이용한 도전성 나노복합재료의 제조에 관한 관심이 많이 증가하고 있는데, 관련 종래 기술을 살펴보면, 대한민국등록특허 제0806678호에는 전기화학법으로 제조된 탄소나노튜브/금속산화물 나노복합전극의 제조 방법이 개시되어 있고, 대한민국공개특허 제2011-0032999호에는 그래핀 기판 상에 나노물질이 적층되어 있는 3차원 나노구조체 및 그 제조 방법에 대한 내용이 개시되어 있으나, 이들 선행기술들은 탄소나노튜브의 소량의 첨가로도 높은 전도도를 얻을 수 있으나, 가격이 비싸며 균일한 분산이 쉽지 않아 표면 개질 등 별도의 추가 공정이 필요한 단점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 뛰어난 전기 전도성 및 낮은 저항을 특징으로 하는 탄소재료인 그래핀(Graphene)과 금속 산화물을 혼합 또는 결합시킨 나노 복합체를 슈퍼커패시터의 전극으로 사용할 경우 금속산화물들의 높은 등가직렬저항인 단점을 보완하고, 높은 정전용량을 극대화할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 이용한 슈퍼커패시터용 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 그래핀/금속산화물 나노 복합체 전극을 이용하여 제조한 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 그래핀과 나노 크기의 금속산화물 입자가 혼합 또는 결합되어 이루어진 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 포함하는 수퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀/금속산화물 나노 복합체는 양극 또는 음극을 구성할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0014] [화학식1]

[0015] MOxSy

[0016] 상기에서, M은 전이금속, O는 산소, S는 추가된 상이한 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소, x는 전이금속 M과 결합 가능한 산소 원소의 개수, y는 추가된 다른 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소의 개수를 나타낸다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, 및 $LiCo_xNi_yMn_zO_2$(0<x,y,z<1) 중 어느 하나이고, 양극의 활물질을 구성하는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속산화물은 $MnO_2$, $Mn_3O_4$ $V_2O_5$, $Ni(OH)_2$, NiO, $RuO_2$, $Fe_2O_3$, $SiO_x$, $TiO_2$, $SnO_x$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Co(OH)_2$, 및 $Co_3O_4$ 중 어느 하나이고, 음극의 활물질을 구성하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 바인더로 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(carboxymethyl cellulose sodium salt, CMC), 스티렌부타타이엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 니트릴부타다이엔 고무(nitrile butadiene rubber, NBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 및 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 중 어느 하나 또는 하나 이상의 혼합 바인더를 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 분산시키기 위한 용매로 물, 알코올 및 NMP(N-Methyl2-yolidone) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전극은 고무(Rubber) 또는 슬러리(Slurry) 형태일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀과 금속산화물의 혼합비율은 90:10 ~ 20:80 중량%일 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극이 전해질에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전해질은 수계 액체 전해질 또는 유기용매에 용해된 액체 전해질일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수계 액체 전해질은 황산을 포함하는 산계 전해질, KOH를 포함하는 알칼리계 전해질 및 $Na_2SO_4$를 포함하는 중성 전해질 중 어느 하나일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유기용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 다메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, γ-부티로락톤, 아세토니트릴 및 프로피오니트 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 전해질은 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 리튬계 염을 추가로 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극은 비축전 용량이 10 ~ 1200 F/g일 수 있다.

## 발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 그래핀/금속산화물 나노 복합체는 높은 전도도와 낮은 저항을 갖는 그래핀을 사용함으로써 금속산화물의 낮은 전도도의 단점을 극복할 수 있으며, 그래핀의 전기이중층 작용과 금속산화물의 산화, 환원 반응의 시너지 효과에 의해 높은 정전 용량을 얻을 수 있는 효과가 있으며, 이를 슈퍼터패시터의 전극으로 사용할 경우 신개념의 에너지 저장 동력원인 고 에너지 밀도형 차세대 슈퍼커패시터를 구현할 수 있어 산업경쟁력 향상에 이바지 할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 그래핀 및 그래핀/금속산화물 나노 복합체들의 XRD 측정 결과로, 이를 통해 합성된 물질이 그래핀 및 각각의 그래핀/금속산화물임을 알 수 있다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 a) 그래핀, b) 그래핀/$Mn_3O_4$, c) 그래핀/$Ni(OH)_2$, 그래핀/금속산화물의 전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 그래핀/$Ni(OH)_2$의 투과전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 합성된 그래핀과 그래핀/$Mn_3O_4$ 전극 물질을 이용하여 본 발명의 전극제조(I)의 실시예 8에 따라 제조된 전극과 수계전해액을 이용하여 제조된 슈퍼커패시터의 순환 전압 전류법 따른 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0031] 본 발명은 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 이용한 슈퍼커패시터용 전극에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 그래핀의 높은 전도도와 낮은 저항의 특성을 이용함으로써 높은 정전 용량을 갖는 고에너지 밀도형 차세대 슈퍼커패시터용 전극 및 이를 이용한 슈퍼커패시터를 제공하는데 그 특징이 있다.

[0032] 최근 신소재로 부각되고 있는 “그래핀(graphene)”은 1 ~ 5층의 흑연 육각벌집무늬의 판상으로 이루어진 흑연의 구조체를 말하는데, 이 세상에서 가장 얇은 두께를 가진 원자 한 개의 두께를 가진 2차원 탄소 구조체이다. 이러한 그래핀은 탄소나노튜브보다 더 뛰어난 물성을 갖는 것으로 알려져 있으며, 특히 매우 우수한 전기적 특성을 가지고 있다.

[0033] 부피에 비해 표면적이 매우 넓어 우수한 전기 전도도로 인하여 전기의 성능을 매우 향상시킬 수 있으며, 다른 물질에 비하여 흑연 판을 통하여 전자의 이동이 쉽다는 연구 결과 때문에, 그래핀이 향후 전자 소자의 가장 적합한 물질로 떠올랐다.

[0034] 그러나, 그래핀 물질의 이용도(availability)와 공정처리(processability)가 쉽지 않아서 전 세계적인 주목을 받고 있는 것에 비하여 쉽게 응용 연구를 못하고 있는 상황 속에서, 본 발명자들은 그래핀과 금속산화물을 나노 복합체로 합성함으로써 이용도와 공정처리의 어려움을 극복하고 경제성이 있으면서 높은 전기전도도를 가진 전극을 제조하였다.

[0035] 따라서 본 발명은 그래핀과 나노 크기의 금속산화물 입자가 혼합 또는 결합되어 이루어진 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 포함하는 수퍼커패시터용 전극을 제공한다.

[0036] 본 발명에서 사용하는 그래핀의 합성방법을 간단히 살펴보면, 흑연분말을 산화시킨 후, 제조된 산화흑연을 순간적으로 고온으로 가열하여 산화흑연을 구성하는 층들을 팽윤 박리시켜 제조한다. 여기서 산화흑연은 강산인 황산과 산화제인 질산, 염소산칼륨, 과망간산칼륨 등의 혼합물로 흑연을 산화시켜 제조한다. 만들어진 산화 흑연을 순간적으로 600℃ 이상의 고온으로 가열하면 산화에 의해 생성된 표면의 관능기들이 환원 분해되어 생성되는 기체생성물들이 순간적으로 기화하면서 산화흑연의 각 층들이 박리되어 박리된 흑연이 만들어진다. 박리에 사용된 산화흑연의 산화 정도에 따라 박리 되는 정도가 달라지며, 추가의 초음파 처리로 박리 정도를 향상시킬 수도 있다. 박리된 흑연의 표면적은 10~3000 $m^2/g$ 범위이며, 표면적이 클수록 동일량을 균일하게 분산시켰을 경우 전도도 향상효과가 크게 나타나지만, 상대적으로 균일한 분산이 어려운 단점이 있다.

[0037] 팽창된 흑연의 경우는 흑연을 구성하는 각 층 사이에 열 혹은 광에 의하여 분해되어 기체를 생성할 수 있는 물질을 삽입하고, 가열하거나 빛을 조사하게 되면 층 간 간격이 아코디언처럼 팽윤되면서 누에 모양의 팽창된 흑연을 제조할 수 있다. 대표적인 제조 방법은 흑연 분말 또는 플레이크를 $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $HNO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ 등과 같은 산화제 존재 하에서 황산 속에 담궈 두면 흑연의 표면이 가볍게 산화되면서 양전하가 생기므로 $HSO_4^-$이온이 흑연의 층 사이에 삽입되어 팽창성 흑연 (expandable graphite)이 얻어지며, 이를 600℃ 이상의 고온으로 가열하면 팽창된 흑연이 제조된다. 또한, 추가의 초음파 처리를 함으로써 팽창 정도를 향상시킬 수도 있다.

[0038] 이렇게 합성된 그래핀의 표면 위에는 금속산화물이 흡착될 수 있는 작용기가 충분하며, 여러 합성 방법 중 킬레이트를 이용한 chemical precipitation법을 사용하여 그래핀/금속 산화물 전극 물질을 합성하여 전극 물질로 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 그래핀/금속산화물 나노 복합체는 나노 크기의 금속산화물이 그래핀에 물리적으로 부착되어 있거나 화학적으로 결합되어 있으며, 이때 나노 크기의 금속산화물은 그래핀의 표면에 존재하는 작용기에 결합된 구조를 갖는다.

[0040] 본 발명에서는 그래핀과 금속산화물이 혼합 또는 결합되어 구성된 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 슈퍼커패시터의 전극 물질로 사용하는 것을 특징으로 하며, 양극 또는 음극에 적어도 하나 이상을 이용할 수 있다. 또한, 이러한 전극은 고무(Rubber) 또는 슬러리(Slurry) 형태로 이용하는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명에서 금속산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 사용할 수 있다.

[0042] [화학식1]

[0043] MOxSy

[0044] 상기에서, M은 전이금속, O는 산소, S는 추가된 상이한 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소, x는 전이금속 M과 결합 가능한 산소 원소의 개수, y는 추가된 다른 전이금속 또는 산소를 치환하는 다른 원소의 개수를 나타낸다.

[0045] 이러한 금속산화물은 보다 구체적으로, 양극의 활물질을 구성하는 금속산화물은 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, 및 $LiCo_xNi_yMn_2O_2(0<x,y,z<1)$ 중 어느 하나일 수 있고, 음극의 활물질을 구성하는 금속산화물은 $MnO_2$, $Mn_3O_4$ $V_2O_5$, $Ni(OH)_2$, NiO, $RuO_2$, $Fe_2O_3$, $SiO_x$, $TiO_2$, $SnO_x$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $Co(OH)_2$, 및 $Co_3O_4$ 중 어느 하나일 수 있다.

[0046] 본 발명에서 그래핀과 금속산화물은 90:10 ~ 20:80 중량% 비율로 혼합될 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 전극은 바인더를 추가로 포함할 수 있는데, 이러한 바인더로는 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(carboxymethyl cellulose sodium salt, CMC), 스티렌부타타이엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 니트릴부타다이엔 고무(nitrile butadiene rubber, NBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 및 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene Fluoride, PVDF) 중 어느 하나 또는 하나 이상의 혼합 바인더를 사용할 수 있다. 상기 바인더는 전극을 이루는 전체 조성물에 대하여 5~20 중량%의 양으로 첨가되는 것이 좋다.

[0048] 또한, 그래핀/금속산화물 나노 복합체를 분산시키기 위한 용매로 물, 알코올 및 NMP(N-Methyl2-yolidone) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명에서 제조된 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극은 비축전 용량이 10 ~ 1200 F/g인 것이 바람직하다.

[0050] 한편, 본 발명은 상기에서 언급한 그래핀/금속산화물 나노복합체 전극이 전해질에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0051] 상기 전해질은 수계 액체 전해질 또는 유기용매에 용해된 액체 전해질로 이루어질 수 있으며, 상기 수계 액체 전해질은 황산을 포함하는 산계 전해질, KOH를 포함하는 알칼리계 전해질 및 $Na_2SO_4$를 포함하는 중성 전해질 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 유기용매에 용해된 액체 전해질에서 유기용매로는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 다메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, γ-부티로락톤, 아세토니트릴 및 프로피오니트 중에서 선택된 1종 또는 1종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 전해질은 리튬계 염을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 리튬계 염은 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 중에서 선택된 어느 하나 또는 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0054] **<제조예 1>**

[0055] **그래핀 합성**

[0056] 교반기, 온도계, 내산펌프 등이 부착된 3L 반응조에 천연흑연분말 5g, 98% 황산 87.5mL, 그리고 발연질산 45mL를 투입하고 0℃를 유지하면서 약 1시간동안 교반 하여 섞었다. 이후, 염소산칼륨 55g을 천천히 투입한 뒤, 상온에서 120 시간 동안 교반하면서 흑연을 산화시켰다. 산화과정 중 발생하는 염소기체는 내산펌프로 제거하여

반응조가 폭발하지 않도록 하였다. 산화된 흑연은 여과기로 거르고 10N 수산화칼륨 수용액으로 1 ~ 2회 세척하고, 세척된 산화흑연은 다시 pH가 6 정도 될 때까지 증류수로 세척하였다. 이렇게 여과된 산화 흑연은 동결건조기로 건조한 후 박리된 흑연의 제조에 사용하였다.

[0057] 상기 방법으로 제조된 건조된 산화흑연을 200 ~ 300W, 47 kHz의 마이크로웨이브(극초단파)가 조사되는 아르곤가스 분위기의 공간에 수직 투입하였다. 수직으로 자유 낙하된 산화흑연은 마이크로웨이브가 조사되는 공간을 지나면서 마이크로웨이브로 인해 순간적으로 가열되어, 산화흑연의 표면에 존재하는 산소를 포함하는 관능기들이 환원반응으로 분해되면서 발생하는 기체로 인하여 산화흑연의 각 층들은 팽창 박리되면서 두께가 수~수십 nm이고 폭과 길이가 수 ㎛ 전후인 얇은 박판 형태의 박리된 흑연, 즉 그래핀을 얻었다.

[0058] **<제조예 2>**

[0059] **그래핀/금속 산화물의 합성**

[0060] 상기 <제조예 1>에서 합성된 그래핀을 분산하기 위하여 초음파 분사를 한 후, 이 수용액에 우레아(urea)를 침척시켰다. 이후, 약 30분 동안 초음파를 더 분사함으로써, 그래핀을 분산시킴과 동시에 그래핀 표면에 우레아 코팅을 유도하였다. 이렇게 우레아가 코팅된 그래핀을 60℃에서 약 12시간 건조시켰다.

[0061] 이후, 우레아 가수분해(hydrolysis)에 의해 그래핀 상에 금속 수산화물($MnO_2$, $Ni(OH)_2$, NiO)을 석출시키기 위해 금속염이 녹아 있는 혼합 용매를 95℃까지 승온시킨 후, 승온된 용액 내에 우레아가 코팅된 그래핀 복합체를 장입시키고 2시간 동안 합성하였다. 이렇게 합성된 그래핀/금속 수산화물 나노 복합체를 열처리 하여 그래핀/금속 산화물 복합체를 얻었다.

[0062] **<제조예 3>**

[0063] **전극제조(I)**

[0064] 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 분산조에 우선 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetraluoroethylene, PTFE 60 무게%) 0.17g을 넣고 증류수 150mL를 넣었다. 이후 에탄올 5mL를 넣고 제조교반기를 500 rpm 으로 약 10분간 유지하여 바인더 용액을 만들었다. 여기에 그래핀/금속 산화물 0.8g과 카본블랙(carbonblack) 0.1g을 넣고 30분 간격으로 단계적으로 첨가한 후 2000 rpm으로 약 2시간 동안 혼합하였다. 이렇게 분산된 전극 혼합물 용액을 용기에 담아 110℃ 오븐에서 24시간 건조하였다.

[0065] 이후, 건조된 슬러리를 이소프로필알코올(iso-prophyl alcohol, IPA) 약 3 ml에 첨가한 후 고무(rubber) 타입의 전극이 될 때까지 반죽하였다. 그리고 롤 프레스로 원하는 전극의 두께를 만든 후 잔존하는 이소프로필알코올을 100℃에서 12시간 건조시킨 후, 수계 전해질 대표 KOH, 비수계 전해질 대표 $Et_4NBF_4$ (Tetraethylammonium tetrafluoroborate) /프로필렌 카보네이트(Propylene carbonnate, PC) 1M 사용하여 슈퍼커패시터를 제조하였다.

*표 1*

[0066] 조성 별 실험

| 실시예 | ratio/weight | 그래핀/금속산화물 | PTFE | 카본블랙 | 합계 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | wt% | 95 | 5 | | 100 |
| | g | 0.95 | 0.50 | - | 1.00 |
| 2 | wt% | 90 | 10 | | 100 |
| | g | 0.90 | 0.10 | - | 1.00 |
| 3 | wt% | 80 | 10 | 10 | 100 |
| | g | 0.80 | 0.10 | 0.10 | 1.00 |
| 4 | wt% | 80 | 15 | 5 | 100 |
| | g | 0.80 | 0.15 | 0.05 | 1.00 |
| 5 | wt% | 80 | 5 | 15 | 100 |
| | g | 0.80 | 0.05 | 0.15 | 1.00 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | wt% | 85 | 10 | 5 | 100 |
| | g | 0.85 | 0.10 | 0.05 | 1.00 |
| 7 | wt% | 85 | 5 | 10 | 100 |
| | g | 0.85 | 0.05 | 0.10 | 1.00 |
| 8 | wt% | 75 | 15 | 10 | 100 |
| | g | 0.75 | 0.15 | 0.10 | 1.00 |
| 9 | wt% | 75 | 10 | 15 | 100 |
| | g | 0.75 | 0.10 | 0.15 | 1.00 |
| 10 | wt% | 70 | 15 | 15 | 100 |
| | g | 0.70 | 0.15 | 0.15 | 1.00 |

[0067] **<제조예 4>**

[0068] **전극제조(II)**

[0069] 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 분산조에 우선 그래핀/금속산화물과 카복시메틸 셀룰로오스 나트륨염(Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt, CMC)을 넣고 증류수 10mL를 넣었다. 이후 제조교반기를 2000rpm으로 약 30분간 유지한 후 점도 조절을 위해 증류수 10mL씩 단계 투입하였다. 그런 다음 마지막으로 스티렌 부타다이엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)를 투입한 후 제조교반기를 2000rpm으로 약 30분간 유지하여 혼합하였다. 이렇게 분산된 슬러리를 집전체 박막에 도포시킨 후 100℃에서 12시간 건조하였다.

[0070]

[0071] 그리고 프레스 과정을 거친 전극을 수계 전해질 대표 KOH, 비수계 전해질 대표 $Et_4NBF_4$ (Tetraethylammonium tetrafluoroborate) / 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonnate, PC)를 사용하여 슈퍼커패시터를 제조하였다.

[0072] **<실험예 1>**

[0073] **구조적 관찰**

[0074] 본 발명에 따라 합성된 그래핀 및 그래핀/금속산화물로 그래핀/$Mn_3O_4$, 그래핀/$Ni(OH)_2$, 그래핀/NiO에 대해 XRD를 측정한 결과, 도 1에 나타낸 바와 같이, 그래핀 및 각각의 그래핀/금속산화물이 형성되었음을 알 수 있었다.

[0075] **<실험예 2>**

[0076] **형태학적 관찰**

[0077] 본 발명에 따라 합성된 a) 그래핀, b) 그래핀/$Mn_3O_4$, c) 그래핀/$Ni(OH)_2$을 전자현미경으로 관찰한 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이, 그래핀과 그래핀 표면에 금속 결정이 분포 되어 있음을 이미지로 확인할 수 있다.

[0078] 또한, 그래핀/$Ni(OH)_2$을 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 그래핀 시트 표면에 금속 결정이 고르게 분포되어 있음을 보다 더 명확하게 이미지로 확인할 수 있다.

[0079] **<실험예 3>**

[0080] **수퍼커패시터의 특성평가**

[0081] 본 발명에 따라 합성된 그래핀과 그래핀/$Mn_3O_4$ 전극 물질을 이용하여 상기 전극제조(I)의 실시예 8의 조성으로 제조된 전극과 수계 전해액을 이용하여 제조한 슈퍼커패시터의 특성을 평가하기 위해 순환 전압 전류법으로 측정하였다.

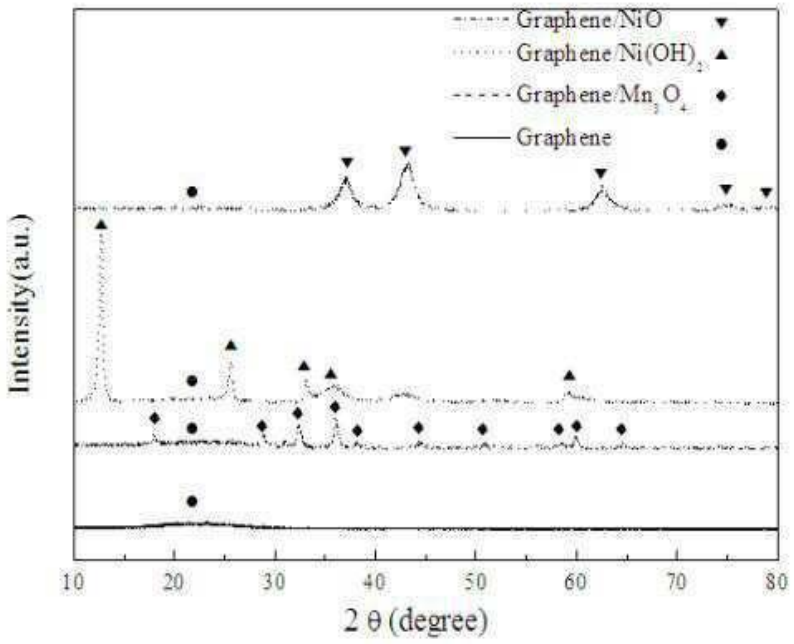
[0082] 그 결과, 도 4에 나타낸 바와 같이, 그래핀을 슈퍼커패시터의 전극으로 사용할 때 보다, 그래핀과 금속 산화물

을 혼합 또는 결합시킨 나노 복합체를 슈퍼커패시터의 전극으로 사용할 경우, 보다 높은 정전용량을 가짐을 확인하였다.

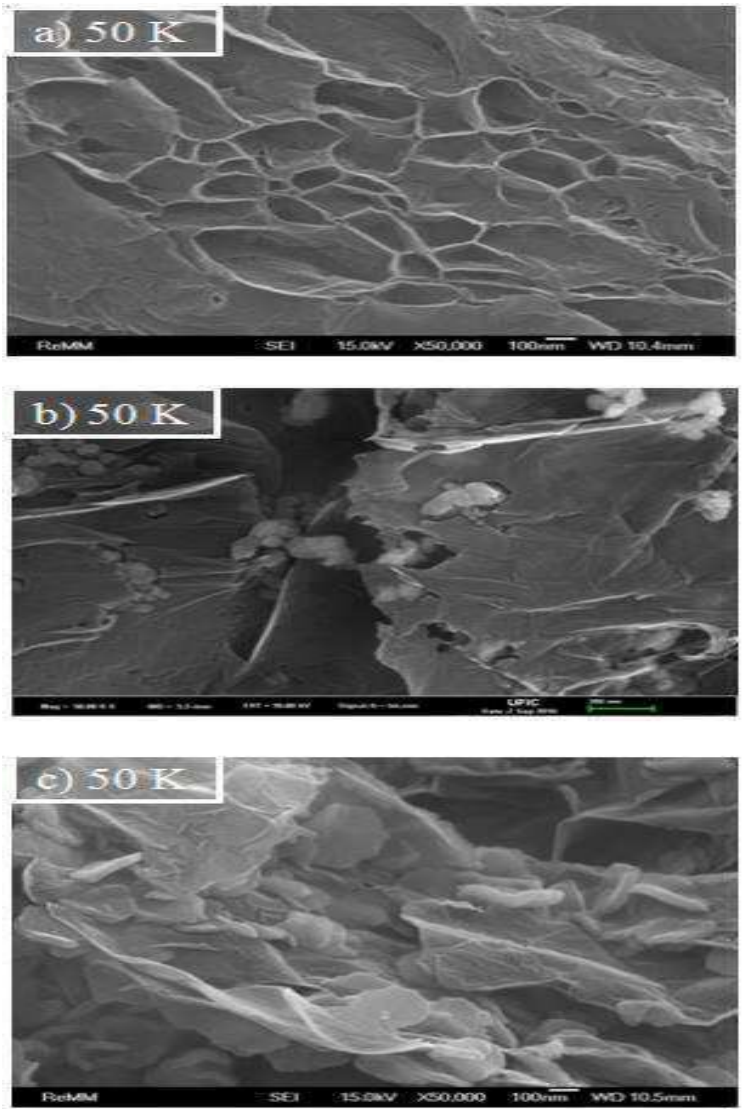
[0083] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

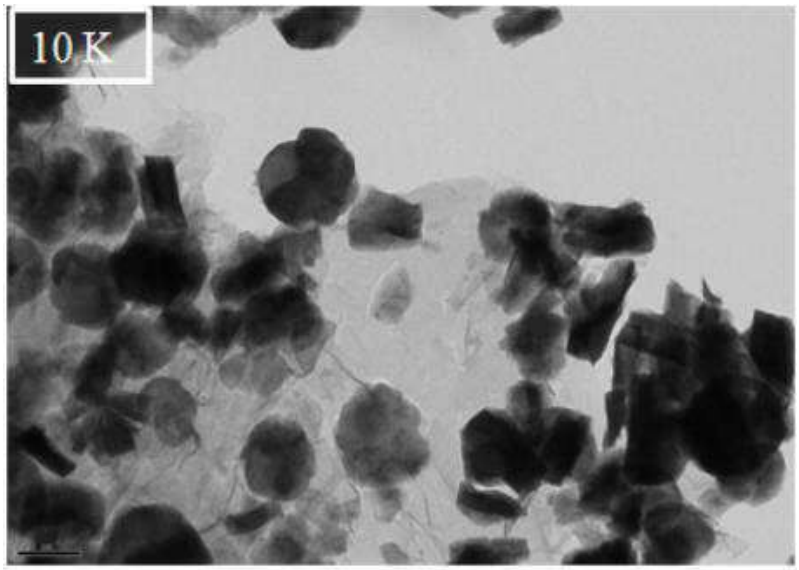
### 도면1



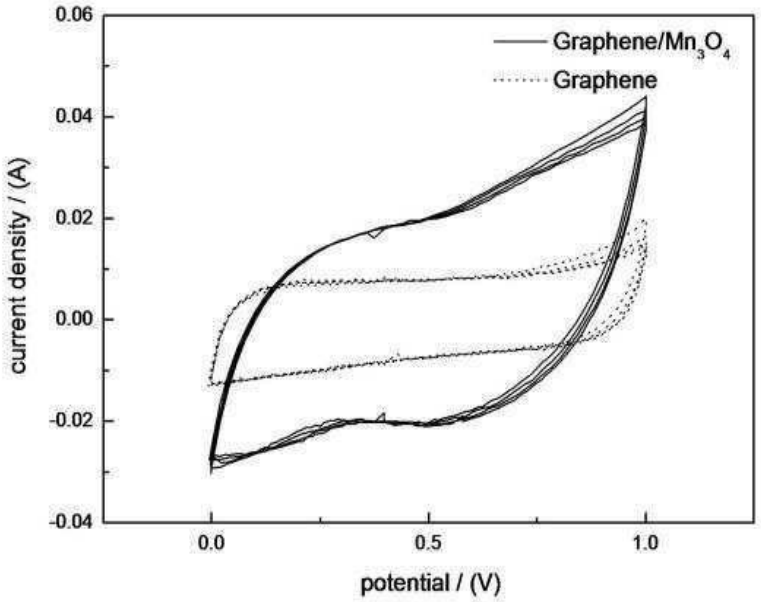
도면2




도면3



도면4


Graphene/Mn3O4
Graphene
current density / (A)
potential / (V)
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
-0.04
0.0
0.5
1.0