(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0135198
(43) 공개일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/36 (2013.01) *H01G 11/40* (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01) *H01G 11/62* (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0060345
(22) 출원일자 2018년05월28일
심사청구일자 2018년05월28일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박형욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 13 항

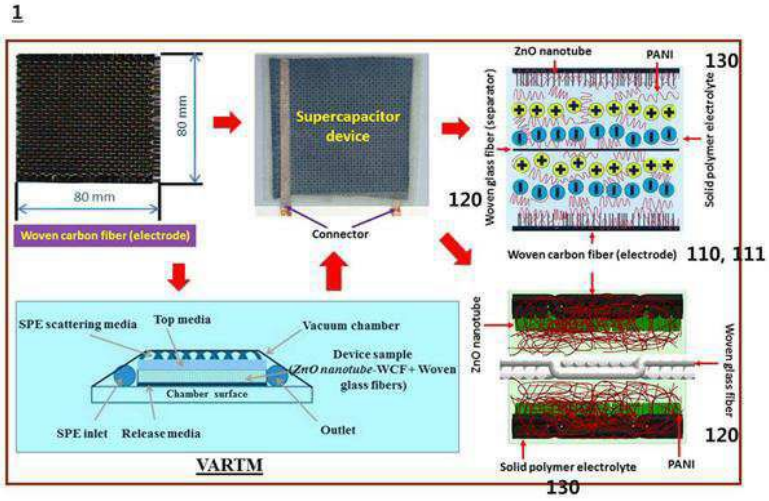
(54) 발명의 명칭 **슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 나노 튜브가 성장된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF) 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는, 표면에 복수의 나노 튜브들이 형성된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF)를 포함하는 복수의 전극들, 상기 전극들 사이에 마련된 전자 절연체인 분리막 및 상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 마련된 폴리머 전해질을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01G 11/52 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065576
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 모바일 생산 시스템용 사고형 스마트 자가 진단 및 공정 운용 통합 플랫폼 연구
기 여 율 1/2
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065971
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원(R&D)
연구과제명 산업수요기반 고효율·안전 항공핵심기술 연구센터
기 여 율 1/2
주관기관 경상대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

표면에 복수의 나노 튜브들이 형성된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF)를 포함하는 복수의 전극들;

상기 전극들 사이에 마련된 전자 절연체인 분리막; 및

상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 마련된 폴리머 전해질;

을 포함하는,

슈퍼 커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 나노 튜브들 각각은,

일단부가 상기 우븐 카본 파이버의 표면과 접촉되며, 상기 우븐 카본 파이버의 표면과 수직을 이루도록 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된,

슈퍼 커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 나노 튜브들은, 상기 폴리머 전해질에 수용된,

슈퍼 커패시터.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 나노 튜브들 각각은,

산화아연(Zinc Oxide, ZnO)으로 이루어진,

슈퍼 커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분리막은,

우븐 글래스 파이버(Woven Glass Fiber; WGF)로 이루어진,

슈퍼 커패시터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리머 전해질은,

불포화 폴리에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin), 이온성 액체(ionic liquid) 및 리튬 염(lithium salt)이 혼합된 혼합물을 포함하는,

슈퍼 커패시터.

청구항 7

복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 튜브들을 형성하여, 복수의 전극들을 제조하는 단계;

상기 전극들 사이에 분리막을 마련하는 단계; 및

상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 마련하는 단계;

를 포함하는,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복수의 전극들을 제조하는 단계는,

상기 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 성장 용액에 침지시키고, 수열 합성(hydrothermal treatment)으로 상기 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 로드들을 성장시키는 단계; 및

상기 표면에 복수의 나노 로드들이 성장된 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 기설정된 시간 동안 강염기 용액에 침지시켜,

상기 복수의 나노 로드들로부터 상기 복수의 나노 튜브들을 형성하는 단계;

를 포함하는,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 성장 용액은,

헥사메틸렌테트라민(HexaMethyleneTetrAmine; HMTA, $C_6H_{12}N_4$; HMTA)과 아연 질산염 사수화물(zinc nitrate tetrahydrate; $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$)이 1:1 몰 비율로 혼합된 용액이며,

상기 복수의 나노 로드들 각각은,

산화아연(Zinc Oxide, ZnO)으로 이루어진,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 기설정된 시간은, 4시간 이상 6시간 미만인,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 폴리머 전해질을 마련하는 단계는,

상기 주입된 레진에 가교제를 혼합하여 매트릭스를 제조하는 단계;

를 포함하는,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 매트릭스를 제조하는 단계는,

상기 레진에 이온성 액체 및 리튬 염을 혼합하는 단계;

를 포함하는,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 주입된 레진은 불포화 폴리에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin)인,

슈퍼 커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 튜브가 성장된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF) 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 슈퍼 커패시터(super capacitor)는 우수한 성능을 가지고, 응용 가능성(applicability)이 높기 때문에, 새로운 에너지 저장장치로 각광 받고 있다. 예를 들어, 슈퍼 커패시터의 원리에 기반하여, 두 개의 카본 파이버 층(Carbon Fiber Layer)으로 샌드위치된 하나의 글래스 파이버 층(Glass Fiber Layer)을 포함하는 자동차 에너지 저장장치가 개발되었다. [비특허문헌 1]

[0004] 그러나, 이러한 종래의 슈퍼 커패시터는 전극의 활성 영역(active area)이 비교적 좁아 전극 반응이 활발하게 일어나지 않는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 종래의 슈퍼 커패시터는, 포함된 폴리머 전해질 때문에 전기화학적 성능이 저하되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] N. Shirshova, H. Qian, M.S.P. Shaffer, J.H.G. Steinke, E.S. Greenhalgh, P.T. Curtis, A. Kucernak, A. Bismarck, Structural composite supercapacitors, Compos. A 46 (2013) 96-107.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하고자 창출된 것으로, 본 발명은, 나노 튜브가 성장된 우븐 카본 파이버 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은, 나노 튜브가 성장된 우븐 카본 파이버 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 목적들은 상술된 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술된 목적들을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는, 표면에 복수의 나노 튜브들이 형성된 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF)를 포함하는 복수의 전극들; 상기 전극들 사이에 마련된 전자 절연체인 분리막; 및 상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 마련된 폴리머 전해질; 을 포함한다.

[0013] 실시예에서, 상기 복수의 나노 튜브들 각각은, 일단부가 상기 우븐 카본 파이버의 표면과 접촉되며, 상기 우븐 카본 파이버의 표면과 수직을 이루도록 상기 우븐 카본 파이버의 표면에 형성된다.

[0014] 실시예에서, 상기 복수의 나노 튜브들은, 상기 폴리머 전해질에 수용된다.

[0015] 실시예에서, 상기 복수의 나노 튜브들 각각은, 산화아연(Zinc Oxide, ZnO)으로 이루어진다.

[0016] 실시예에서, 상기 분리막은, 우븐 글래스 파이버(Woven Glass Fiber; WGF)로 이루어진다.

[0017] 실시예에서, 상기 폴리머 전해질은, 불포화 폴리에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin), 이온성 액체(ionic liquid) 및 리튬 염(lithium salt)이 혼합된 혼합물을 포함한다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법은, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 튜브들을 형성하여, 복수의 전극들을 제조하는 단계; 상기 전극들 사이에 분리막을 마련하는 단계; 및 상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 마련하는 단계; 를 포함한다.

[0019] 실시예에서, 상기 복수의 전극들을 제조하는 단계는, 상기 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 성장 용액에 침지시키고, 수열 합성(hydrothermal treatment)으로 상기 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 로드들을 성장시키는 단계; 및 상기 표면에 복수의 나노 로드들이 성장된 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 기설정된 시간 동안 강염기 용액에 침지시켜, 상기 복수의 나노 로드들로부터 상기 복수의 나노 튜브들을 형성하는 단계; 를 포함한다.

[0020] 실시예에서, 상기 성장 용액은, 헥사메틸렌테트라민(HexaMethyleneTetrAmine; HMTA, $C_6H_{12}N_4$; HMTA)과 아연 질산염 사수화물(zinc nitrate tetrahydrate; $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)이 1:1 몰 비율로 혼합된 용액이다.

[0021] 실시예에서, 상기 복수의 나노 로드들 각각은, 산화아연(Zinc Oxide, ZnO)으로 이루어진다.

[0022] 실시예에서, 상기 기설정된 시간은, 4시간 이상 6시간 미만이다.

[0023] 실시예에서, 상기 폴리머 전해질을 마련하는 단계는, 상기 주입된 레진에 가교제를 혼합하여 매트릭스를 제조하는 단계; 를 포함한다.

[0024] 실시예에서, 상기 매트릭스를 제조하는 단계는, 상기 레진에 이온성 액체 및 리튬 염을 혼합하는 단계; 를 포함한다.

[0025] 실시예에서, 상기 주입된 레진은 불포화 폴리에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin)이다.

[0026] 상술된 목적들을 달성하기 위한 구체적인 사항들은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술될 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[0027] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구성될 수 있으며, 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, "통상의 기술자")에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과들을 가진다.

[0030] 우선, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는, 나노 튜브가 성장된 우븐 카본 파이버를 전극으로 포함하고 있기 때문에, 전극의 활성 영역이 넓어져, 매우 활발한 전극 반응이 유도되는 효과가 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는, 안쪽 부분이 에칭된 나노 튜브가 성장된 카본 파이버를 전극으로 포함하고 있기 때문에, 전극의 활성 영역이 더욱 넓어져, 더욱 활발한 전극 반응이 유도되는 효과가 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터는, 불포화 폴리에스테르 레진, 이온성 액체 및 리튬 염을 포함한 폴리머 전해질을 포함하고 있기 때문에, 그 등가 직렬 저항 및 분극 저항이 감소되고, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 향상되어, 비정전용량이 증가된 효과가 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법에 의하면, 진공성형(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding; VARTM) 공정을 통하여 슈퍼 커패시터를 제조하기 때문에, 안정적이고 짧은 시간 내에 슈퍼 커패시터를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법은, 그 공정 과정이 비교적 간단하여, 쉽게 슈퍼 커패시터를 상업화 및 대량 생산할 수 있는 효과가 있다.

[0035] 본 발명의 효과들은 상술된 효과들로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술적 특징들에 의하여 기대되는 잠정적인 효과들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 구성도이다.

도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법을 도시한 도면이다.

도 3a 내지 도 3f는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 대한 X선 회절분석(X-Ray Diffraction Spectroscopy; XRD) 결과 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 고해상도투과전자현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 순환전압전류 곡선이다.

도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리머 전해질을 전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 7a 및 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 방전 곡선이다.

도 8a 및 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 싸이클 안정성(Cyclic Stability)를 나타낸 도면이다.

도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 인장강도곡선과 전단응력변형 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 이를 상세히 설명하고자 한다.

[0039] 청구범위에 개시된 발명의 다양한 특징들은 도면 및 상세한 설명을 고려하여 더 잘 이해될 수 있을 것이다. 명세서에 개시된 장치, 방법, 제법 및 다양한 실시예들은 예시를 위해서 제공되는 것이다. 개시된 구조 및 기능상의 특징들은 통상의 기술자로 하여금 다양한 실시예들을 구체적으로 실시할 수 있도록 하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 개시된 용어 및 문장들은 개시된 발명의 다양한 특징들을 이해하기 쉽게 설명하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0040] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0041] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 슈퍼 커패시터 및 그 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 구성도이다.

[0043] 도 1을 참조하면, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)는, 전극들(110, 111)분리막(120) 및 폴리머 전해질(130)을 포함한다.

[0044] 전극들(110, 111)은 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber; WCF)를 포함한다. 우븐 카본 파이버는 직조된 탄소 섬유이다. 각 전극들(110, 111)에 포함된 우븐 카본 파이버의 표면에는 산화아연 나노 튜브들(140, 141)이 형성되어 있다.

[0045] 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)는, 각각 산화아연 나노 튜브(140, 141)가 형성된 우븐 카본 파이버를 포함하는 전극들(110, 111)을 그 구성 요소로 포함함으로써, 기존의 우븐 카본 파이버만을 포함하는 전극을 갖는 슈퍼 커패시터보다 넓은 활성 영역을 가진다. 따라서, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)는, 전극들(110, 111)과 폴리머 전해질(130)이 닿는 면적이 넓어, 반응이 촉진된다.

[0046] 또한, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)에 포함된 산화아연 나노 튜브들(140, 141)은 그 표면적이 매우 넓기 때문에, 본 실시에에 따른 슈퍼 커패시터(1)는 매우 큰 커패시턴스(Capacitance)를 갖는다. 따라서, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)는 매우 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[0047] 분리막(120)은, 전극들(110, 111) 사이에 위치하며, 전자 절연체로 구성된다. 분리막(120)은, 전극들(110, 111) 사이에 위치하여 전기적 단락을 방지하고, 이온의 이동 통로 역할을 한다. 분리막(120)은, 예를 들어, 우븐 글래스 파이버(Woven Glass Fiber; WGF)로 구성되며, 평직(plane weave) 형태일 수 있다.

[0048] 폴리머 전해질(130)은 전극들(110, 111)과 분리막(120) 사이에 위치한다. 폴리머 전해질(130)은, 불포화 폴레에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin), 이온성 액체(ionic liquid) 및 리튬 염(lithium salt)을 포함한다. 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)는, 폴리에스테르 레진만으로 구성된 폴리머 전해질을 포함하는 종래의 슈퍼 커패시터와는 달리, 폴리에스테르 레진, 이온성 액체 및 리튬 염을 포함하는 폴리머 전해질을 그 구성으로 함으로써, 그 퍼포먼스가 향상된 효과가 있다.

[0049] 구체적으로, 폴리머 전해질(130)에 폴리에스테르 레진과 이온성 액체가 포함되어 있기 때문에, 이온이 쉽게 이동할 수 있고, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 향상되어, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)의 비정전용량이 향상된다.

[0050] 또한, 폴리머 전해질(130)에 리튬 염이 포함되어 있기 때문에, 에너지 밀도 및 전력 밀도가 더욱 향상되어, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)의 비정전용량이 더욱 향상된다.

[0051] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법을 도시한 도면이고, 도 3a 내지 도 3f는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)으로 촬영한 이미지

이다.

[0052] 도 2a를 참조하면, 본 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 제조 방법은, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 튜브들을 형성하여, 복수의 전극들을 제조하는 단계(S20), 전극들 사이에 분리막을 마련하는 단계(S30) 및 전극들과 분리막 사이에 각각 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 마련하는 단계(S40)를 포함한다.

[0053] S20 단계는, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 튜브들을 형성하여, 복수의 전극들을 제조하는 단계이다. 도 2b를 참조하여 S210 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0054] 도 2b를 참조하면, 복수의 전극들을 제조하는 단계는, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 에탄올 용액을 이용하여 세척하는 단계(S210), 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 시드 용액에 침지시키는 단계(S220), 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 성장 용액에 침지시키고, 수열 합성으로 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 로드들을 성장시키는 단계(S230) 및 표면에 복수의 나노 로드들이 성장된 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 기설정된 시간 동안 강염기 용액에 침지시켜, 복수의 나노 로드들로부터 복수의 나노 튜브들을 형성하는 단계(S240)를 포함한다.

[0055] S210 단계는, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 에탄올 용액을 이용하여 세척하는 단계이다.

[0056] 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면을 에탄올 용액으로 세척함으로써, 표면의 불순물을 제거하고, 나노 로드들의 성장을 유도할 수 있다.

[0057] S220 단계는, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 시드 용액(seeding solution)에 침지시키는 단계이다.

[0058] 세척된 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 시드 용액에 침지시켜, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면과 나노 로드들 간의 상호 작용(interaction)을 증대시킨다. 시드 용액은, 10mM 아연 아세테이트 이수화물(zinc acetate dihydrate)일 수 있다.

[0059] S230 단계는, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 성장 용액에 침지시키고, 수열 합성(hydrothermal treatment)으로 복수의 우븐 카본 파이버들 각각의 표면에 복수의 나노 로드들을 성장시키는 단계이다.

[0060] 성장 용액은, 헥사메틸렌테트라민(HexaMethyleneTetrAmine; HMTA, $C_6H_{12}N_4$; HMTA)과 아연 질산염 사수화물(zinc nitrate tetrahydrate; $Zn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$)이 1:1 몰 비율로 혼합된 용액이다. S220 단계를 거친 복수의 우븐 카본 파이버들 각각은 성장 용액에 침지되어 스테인리스 스틸 오토클레이브에 담겨 가열 오븐에서 대기압 및 100℃에서 8시간 동안 산화아연 나노 로드들이 합성된다.

[0061] 산화아연 나노 로드들이 수열합성 되는 동안 하기 반응식 1 내지 4 중 하나 이상의 반응이 일어난다.

[0062] [반응식 1]

[0063] $C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \leftrightarrow 6HCHO + 4NH_3$

[0064] [반응식 2]

[0065] $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

[0066] [반응식 3]

[0067] $2OH^- + Zn^{2+} \leftrightarrow Zn(OH)_2$

[0068] [반응식 4]

[0069] $Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO + H_2O$

[0070] S240 단계는, 표면에 복수의 나노 로드들이 성장된 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 기설정된 시간 동안 강염기 용액에 침지시켜, 복수의 나노 로드들로부터 복수의 나노 튜브들을 형성하는 단계이다.

[0071] 이때, 강염기는 높은 농도의 수산화칼륨(KOH) 용액일 수 있으며, 수산화칼륨 용액에 의하여 각 나노 로드의 안쪽 부분이 에칭되어 나노 튜브가 형성된다.

[0072] 나노 로드로부터 나노 튜브가 형성되는 동안에는 하기 반응식 5와 같은 반응이 일어난다.

[0073] [반응식 5]

[0074] $ZnO + 2OH^{-} \leftrightarrow ZnO^{2-} + H_2O$

[0075] 도 3a 내지 도 3f를 참조하여, S240 단계에 대하여 구체적으로 설명한다. 본 실험예에서, 강염기는 0.18M 수산화칼륨(KOH) 용액일 수 있으며, 수산화칼륨 용액에 의하여 각 나노 로드의 안쪽 부분이 에칭되어 나노 튜브가 형성된다.

[0076] 도 3a는 S230 단계를 거친 우븐 카본 파이버의 이미지이다. 도 3a를 참조하면, S230 단계를 거친 우븐 카본 파이버의 표면에는 복수의 나노 로드들이 균일하게 성장된 것을 확인할 수 있다.

[0077] 도 3b 내지 도 3f는, 강염기 용액에 침지된 우븐 카본 파이버를, 침지된 시간에 따라 촬영한 이미지이다.

[0078] 도 3b 내지 도 3f를 참조하면, 우븐 카본 파이버가 강염기 용액에 침지된 지 2시간(도 3b) 및 4시간(도 3c)이 경과된 경우, 나노 로드들에 거의 변화가 없으나, 4시간 이후부터 각 나노 로드의 안쪽 부분이 에칭되기 시작하여, 각 나노 로드가 튜브 형태로 변화되는 것을 확인할 수 있다.

[0079] 이에, 우븐 카본 파이버가 강염기 용액에 침지된 지 5시간(도 3d)이 경과되면, 나노 로드들이 나노 튜브의 형태로 변화되며, 시간이 경과됨에 따라 나노 튜브의 옆면이 얇아지면서, 5.5시간(도 3e)이 경과되면, 우븐 카본 파이버의 표면에 복수의 나노 튜브들이 균일하게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0080] 한편, 우븐 카본 파이버가 강염기 용액에 침지된 지 6시간(도 3f)이 경과되면, 나노 튜브의 옆면이 파괴되어, 우븐 카본 파이버의 표면에 더 이상 나노 튜브들이 균일하게 형성되지 않게 되는 것을 확인할 수 있다.

[0081] 도 3a 내지 도 3f로부터, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 강염기 용액에 침지시키는 시간은 4시간 이상 6시간 미만이어야 한다는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 3a 내지 도 3f에 나타난 구체적인 실험 결과를 수치로 나타내면 하기 표 1과 같다. 하기 표 2에서 기공 크기 분포와 비표면적은 Physisorption Analyzer(ASAP2020 Analysis, Micromeritics, Morcross, GA, USA)를 이용하여, Brunauer, Emmett and Teller(BET) 방법에 따라 온도 77K 및 순수한 질소 대기 하에서 측정되었다.

표 1

[0083]

Sample	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
WCF	0.742±0.003	0.0162	91.1
Pure ZnO nanorods	139.612±0.001	0.743	84.3
Pure ZnO nanotubes (4 hr)	152.624±0.005	0.774	73.7
ZnO nanotube-WCF (4 hr)	144.219±0.004	0.791	75.5
ZnO nanotube-WCF (5 hr)	151.323±0.005	0.824	68.6
ZnO nanotube-WCF (5.5 hr)	164.821±0.003	0.938	61.3
ZnO nanotube-WCF (6 hr)	157.543±0.002	0.864	75.8

[0084] 표 1을 참조하면, WCF 만 포함하는 전극, 나노 로드들만 포함하는 전극, 나노 튜브만 포함하는 전극에 비하여, 표면에 나노 튜브들이 형성된 우븐 카본 파이버 전극은 매우 넓은 표면적을 가지게 되고, 기공 부피도 증가 되며, 기공 크기는 작아져, 전극의 전기적 특성이 향상될 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 복수의 우븐 카본 파이버들 각각을 강염기 용액에 침지시키는 시간은 4시간 이상 6시간 미만이어야 한다는 것도 다시 확인할 수 있다.

[0085] S20 단계에서 제조된 우븐 카본 파이버를 포함하는 전극에, 전도성 에폭시 접착제를 이용하여 구리 전극을 부착

할 수 있다.

[0086] S30 단계는, 전극들 사이에 분리막을 마련하는 단계이다. S10 단계에서 제조된 복수의 전극들 사이에 분리막을 마련한다.

[0087] S40 단계는, 전극들과 분리막 사이에 각각 진공성형 공정(VARTM)을 이용하여 레진을 주입하여 폴리머 전해질을 마련하는 단계이다.

[0088] S30 단계에서 형성된 분리막-전극들 복합체를 VARTM 챔버 내에 위치시킨다. 챔버에 설치된 유입구(inlet)과 배출구(outlet)을 통해 챔버 내부를 진공 상태로 형성하고, 챔버 안으로 레진이 주입될 수 있도록 한다. 배출구는 챔버 내부의 압력을 약 60kPa로 형성할 수 있는 진공 펌프와 연결될 수 있고, 챔버 내부의 압력을 감소시켜, 레진이 챔버 안으로 흐르도록 한다.

[0089] S40 단계에서, 주입된 레진에 가교제를 혼합하여 매트릭스가 제조될 수 있다. 가교제는 메틸 에틸 케톤 페록사이드를 포함할 수 있다. 매트릭스는 레진에 이온성 액체 및 리튬 염을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 주입된 레진은 불포화 폴리에스테르 레진(Unsaturated Polyester Resin)일 수 있다. 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕소산염($EMIMBF_4$)일 수 있다. 리튬 염은 리튬 트리플루오메탄에술포네이트(LiTf)일 수 있다. 그러나, 이러한 이온성 액체의 종류 및 리튬 염의 종류는 이에 한정되는 것은 아니며, 알려진 다른 이온성 액체 및 금속 염으로 대체될 수 있다. 레진 주입이 완료되면, 샘플을 48시간 동안 경화시키면, 폴리머 전해질이 고체 상태가 되어, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터(1)가 제조된다.

[0090] 이하, 본 발명의 다양한 실험예들을 설명한다. 다만, 본 발명이 이하의 실험예들에 의하여 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실험예들은 통상의 기술자에게 본 발명을 보다 명확하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0091] 실험예 1 : 전극에 대한 X선 회절분석 및 고해상도투과전자현미경분석

[0092] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 대한 X선 회절분석(X-Ray Diffraction Spectroscopy; XRD) 결과 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 고해상도투과전자현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM)으로 촬영한 이미지이다.

[0093] 도 4a를 참조하면, 23.5° (002)에서 결정 평면의 넓은 회절 피크는 슈퍼 커패시터의 우븐 카본 파이버에 의하여 나타난다. 카본 파이버의 표면에서 ZnO의 성장은 새로운 일련의 크리스탈 평면들을 발생시켰는데, 이는 30.3° , 33.6° , 36.7° , 46.5° , 56.1° , 62.4° , 65.8° , 67.7° , 69.8° , 73.1° 그리고 77.9° 에서 나타났다.

[0094] 도 4b를 참조하면, 나노 튜브의 길이는 80~100nm, 나노 튜브의 내부 직경(inner diameter)는 5~15nm, 나노 튜브의 외부 직경(outer diameter)는 20~25nm로 관찰되었다.

[0095] 실험예 2 : 슈퍼 커패시터의 순환전압전류 곡선

[0096] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 순환전압전류 곡선이다.

[0097] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 스캔 속도 10mv/s에서 측정된 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 순환전압전류 곡선은 직사각형 형태로 나타났다. $EMIMBF_4$ 이온성 액체와 리튬 염(LiTf)가 SPE에 첨가된 경우, 커패시턴스가 급격히 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이온성 액체는 높은 열적 안정성, 우수한 가수분해 안정성, 매우 낮은 증기압 및 광범위한 전기화학적 성질 등과 같은 고유한 물리화학적 성질로 인하여 에너지 저장 장치에서 가장 중요한 요소 중 하나로 간주된다.

[0098] 한편, 도 5b를 참조하면, 스캐닝 속도의 변화가 커패시턴스에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다. 스캔 속도가 낮을수록, 슈퍼 커패시터가 이상적으로 동작하는 반면, 스캔 속도가 높아지면 전압 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로, 전해질 내의 세공들을 막음과 동시에 슈퍼 커패시터에서 분극현상이 발생되었다. 이에, 순환전압전류 곡선은 규칙적인 직사각형 형태를 벗어나고, 커패시턴스 또한 감소하는 것이 확인되었다. 또한, 이온의 확산 계수 및 전극의 표면에 존재할 확률은 스캔 속도가 높을수록 낮아져, 커패시턴스에 상당한 영향을 미친다.

[0099] 실험예 3 : 폴리머 전해질의 전자 현미경 분석

[0100] 도 6a 내지 도 6c는 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리머 전해질을 전자현미경으로 촬영한 이미지이다.

[0101] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, 폴리머 전해질에 다수의 세공들(pores)가 형성된 것을 확인할 수 있다. 폴리머

전해질에 형성된 다수의 세공들은 이온성 액체에 의하여 형성된 것이며, 다수의 세공들은 슈퍼 커패시터 내부로의 이온 수송을 용이하게 한다. LiTf 염의 Tf 음이온의 약 2/3이 SPE 내부에 자유롭게 남아 있는 반면에, Tf 음이온의 약 1/3은 Li 양이온과 결합되어 있음이 정량적 분석에 의하여 도출되었다. LiTf의 Li 양이온의 나머지 2/3은 $EMIMBF_4$ 이온성 액체의 BF_4 음이온과 결합되어 있다. 나머지 자유로운 Tf 이온들과 BF_4 이온들은 슈퍼 커패시터의 이온 전도도를 증가시킨다. 또한, 카본 파이버 전극 상에 ZnO 나노 튜브를 형성하는 것은 커패시턴스 향상에 중요한 영향을 끼쳤다. 그리고 폴리 아닐린(PANI)의 혼입은 슈퍼 커패시터의 커패시턴스를 더욱 향상시켰다. 폴리 아닐린은 전도성 고분자로써, 전해질을 통한 이온 수송을 용이하게 하여 농축 과정에서 중요한 역할을 한다. ZnO 형성이 더욱 두드러질수록 커패시턴스가 더욱 향상된 것으로 나타났다. 그리고 커패시턴스는 전술한 우븐 카본 파이버가 강염기 용액에 침지된 시간이 5.5시간일 때 최대가 되는 것으로 나타났다. 이는 전술한 바와 같이 5.5 시간이 나노 튜브를 형성하기 위한 최적의 시간이기 때문이다.

[0102] 실험예 4 : 슈퍼 커패시터의 방전 실험

[0103] 도 7a 및 도 7b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 방전 곡선이다.

[0104] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 모든 슈퍼 커패시터 샘플들은 안정적인 소자 성능을 나타내고 있다는 것을 확인할 수 있다. 그리고, ZnO 나노 튜브에 의하여 제공된 더 넓은 표면적 및 활성 위치는 슈퍼 커패시터가 안정적인 에너지 및 전력 밀도를 나타낼 수 있도록 하였다.

[0105] 실험예 5 : 슈퍼 커패시터의 싸이클 안정성 실험

[0106] 도 8a 및 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 싸이클 안정성(Cyclic Stability)를 나타낸 도면이다.

[0107] 도 8a 및 도 8b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 탁월한 가역성으로 인하여 2500 싸이클 동작 이후에도 약 93.2%의 커패시턴스 유지율을 보였다. 이러한 싸이클 안정성은 나노 튜브와 폴리머 전해질 간의 상호 작용을 향상시키는 우븐 카본 파이버의 표면과 폴리 아닐린 나노 섬유에서 성장한 ZnO 나노 튜브에 의한 것이다.

[0108] 실험예 6 : 슈퍼 커패시터의 기계적 특성

[0109] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼 커패시터의 인장강도곡선과 전단응력변형 곡선을 나타낸 도면이다.

[0110] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, ZnO 나노 튜브를 4시간 동안 성장시킨 이후, 슈퍼 커패시터의 인장강도 및 응력이 각각 66.8%, 72.7% 개선된 것을 확인할 수 있다. 이온성 액체는 전해질의 계면 부분을 차지함으로써 계면 상호작용을 감소시키지만, PANI 나노 섬유를 전해질에 적용함으로써 슈퍼 커패시터의 기계적 특성이 더욱 향상된 것을 확인할 수 있었다. PANI 의 농도가 증가함에 따라 전반적인 기계적 성질이 증가하였으며, 최적 조건은 ZnO 나노 튜브를 5.5 시간 동안 성장시키는 것으로, 이때 인장강도 111.3%, 응력 95.4% 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 나노 튜브 성장으로 인한 체적분율의 향상은 고분자 전해질에 대한 섬유의 습윤성을 향상시켜 기계적 특성을 향상시킨다. 그러나, ZnO 나노 튜브를 6시간 이상 형성시킨 경우, 인장강도는 94.5%, 응력은 89.5%로 감소되었는데, 이는 전술한 바와 같이 나노 튜브 구조의 파괴에 따른 표면적 감소에 기인한다.

[0111] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 통상의 기술자라면 본 발명의 본질적인 특성이 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능할 것이다.

[0112] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0113] 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

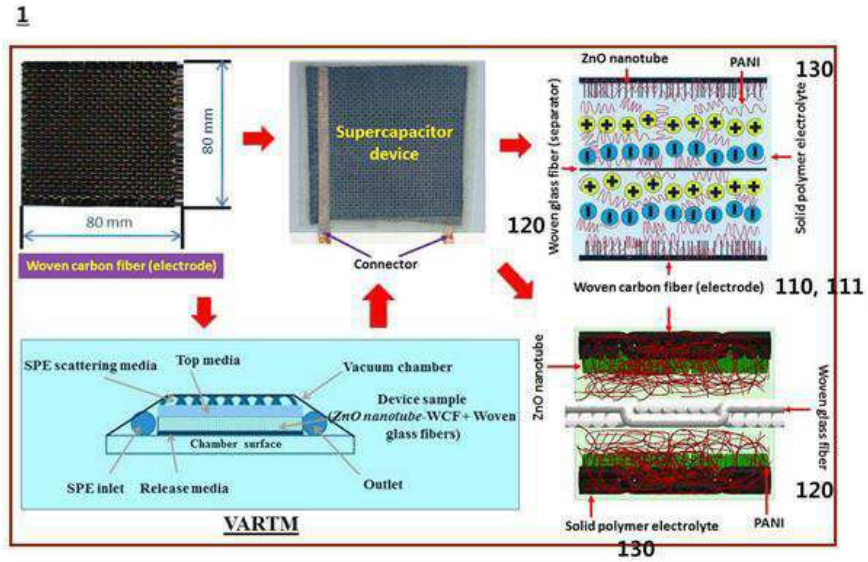
부호의 설명

[0114] 1 : 슈퍼 커패시터 110, 111 : 전극들

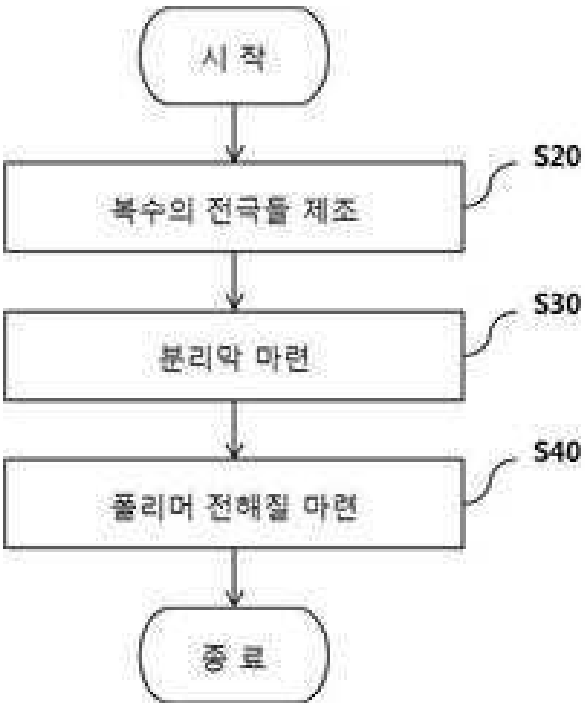
120 : 분리막 130 : 전해질

도면

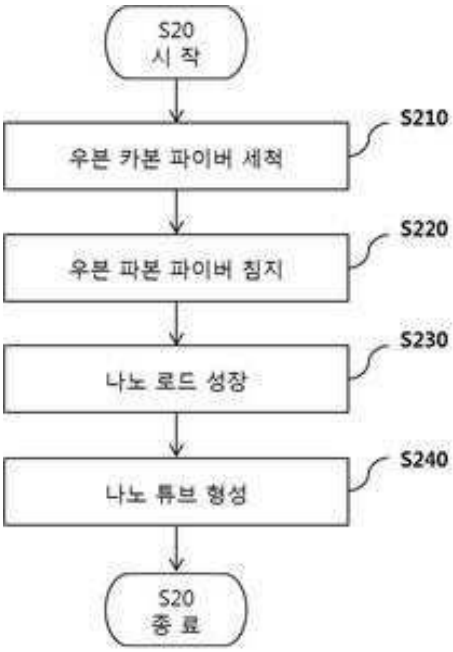
도면1


1
80 mm
80 mm
Woven carbon fiber (electrode)
Supercapacitor device
Connector
ZnO nanotube
PANI
130
Woven glass fiber (separator)
120
Solid polymer electrolyte
Woven carbon fiber (electrode)
110, 111
SPE scattering media
Top media
Vacuum chamber
Device sample
(ZnO nanotube-WCF+ Woven glass fibers)
Chamber surface
SPE inlet
Release media
Outlet
VARTM
ZnO nanotube
Woven glass fiber
120
Solid polymer electrolyte
PANI
130

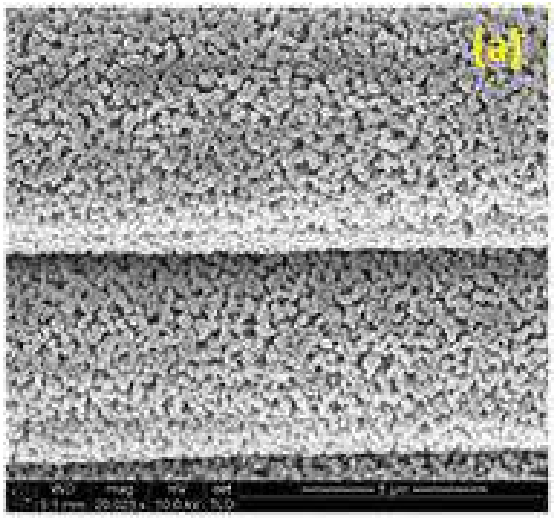
도면2a


시 작
S20
복수의 전극들 제조
S30
분리막 마련
S40
폴리머 전해질 마련
종 료

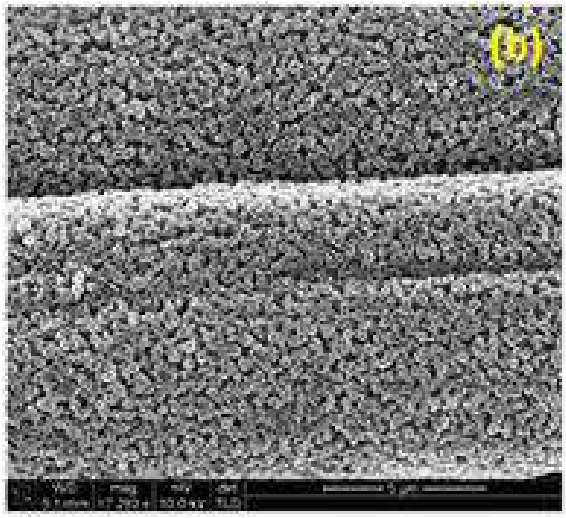
도면2b


S20
시 작
S210
우븐 카본 파이버 세척
S220
우븐 파본 파이버 침지
S230
나노 로드 성장
S240
나노 튜브 형성
S20
종 료

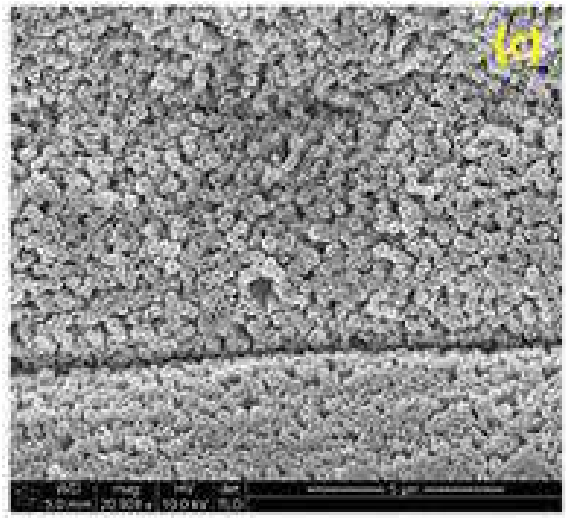
도면3a


(a)

도면3b



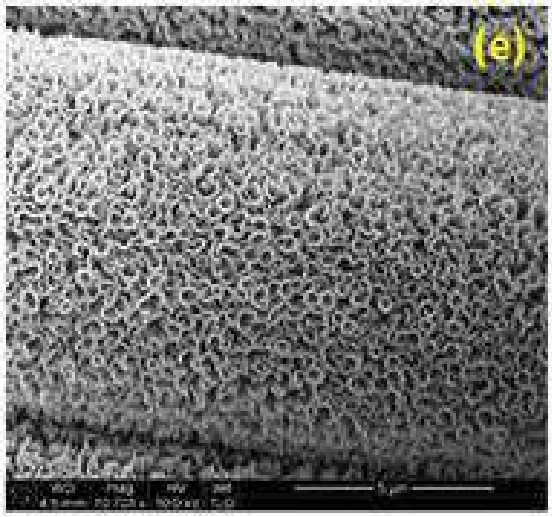
도면3c



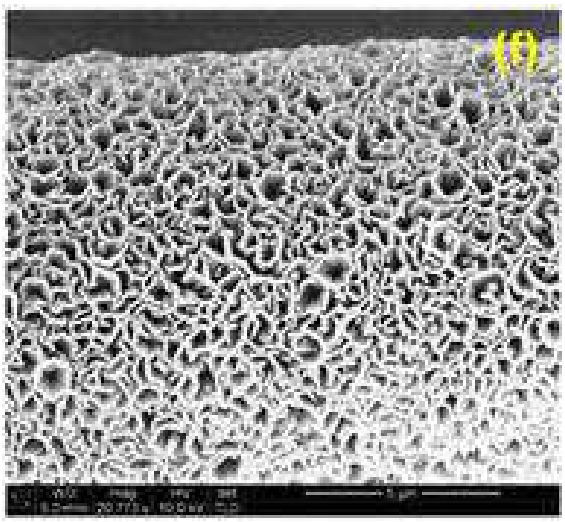
도면3d



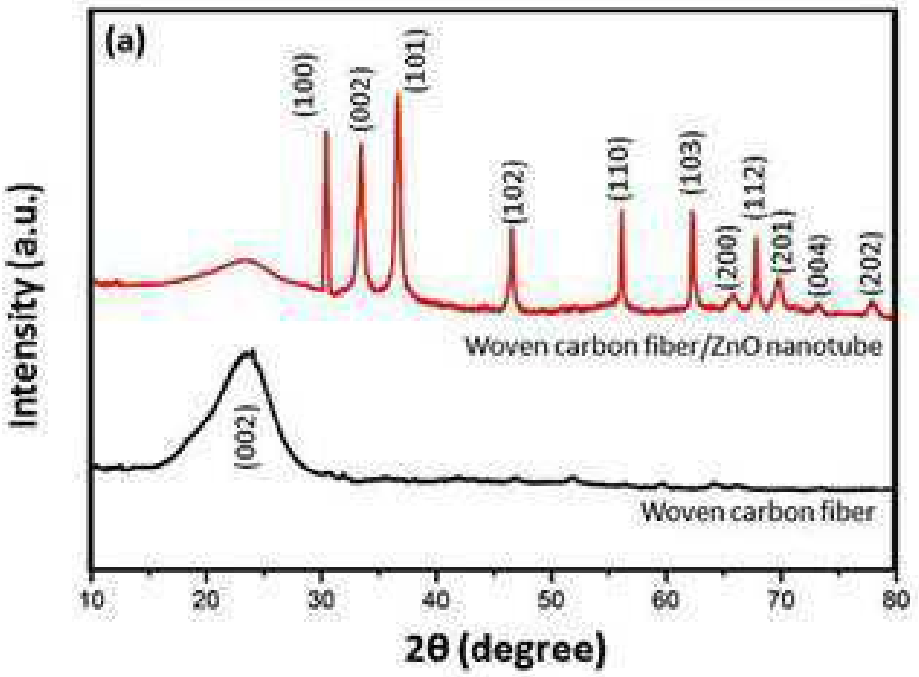
도면3e



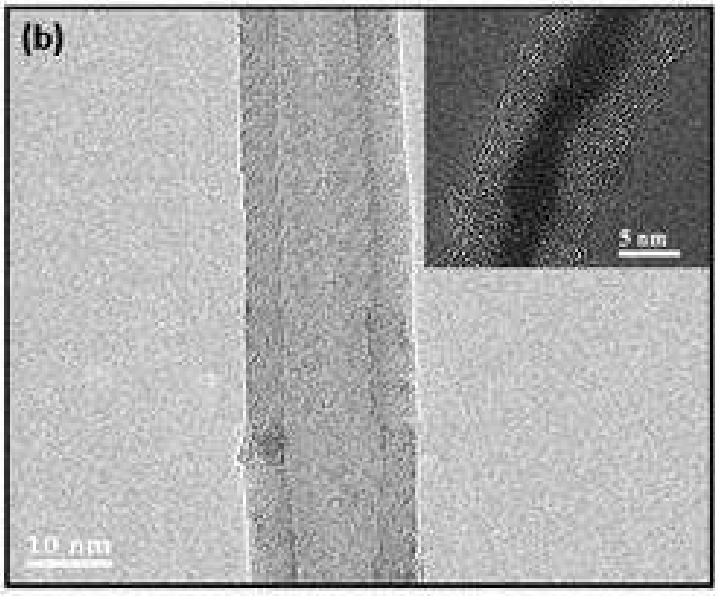
도면3f



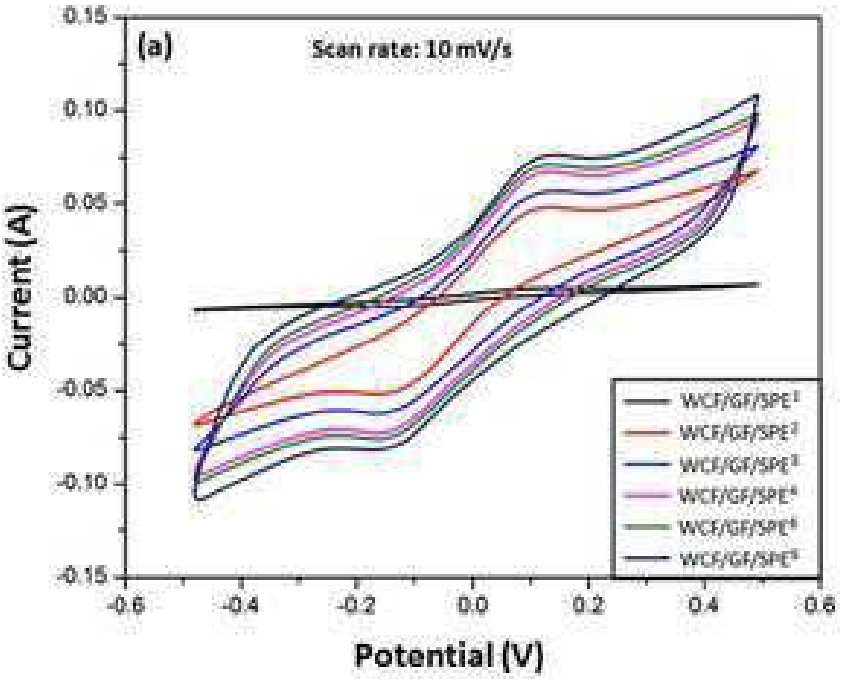
도면4a


(a)
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(112)
(201)
(004)
(202)
Woven carbon fiber/ZnO nanotube
(002)
Woven carbon fiber
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

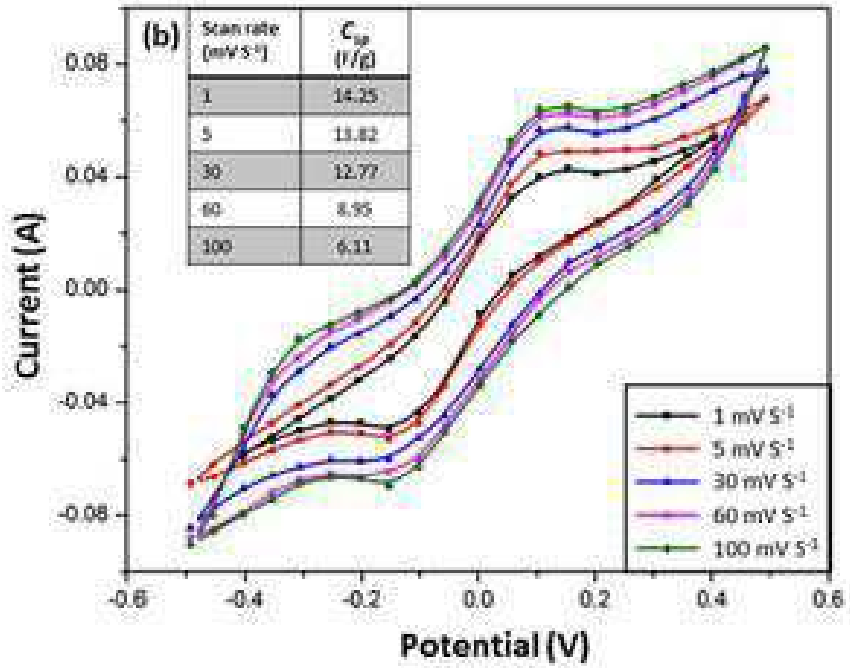
도면4b


(b)
5 nm
10 nm

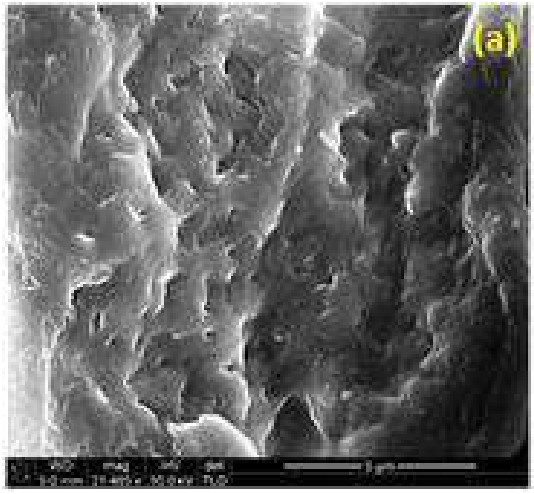
도면5a


(a)
Scan rate: 10 mV/s
Current (A)
Potential (V)
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
WCF/GF/SPE1
WCF/GF/SPE2
WCF/GF/SPE3
WCF/GF/SPE4
WCF/GF/SPE5
WCF/GF/SPE6

도면5b


(b)
Scan rate (mV S-1)
Csp (F/g)
1
16.25
5
13.82
30
12.77
60
8.95
100
6.11
Current (A)
Potential (V)
0.08
0.04
0.00
-0.04
-0.08
-0.6
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
1 mV S-1
5 mV S-1
30 mV S-1
60 mV S-1
100 mV S-1

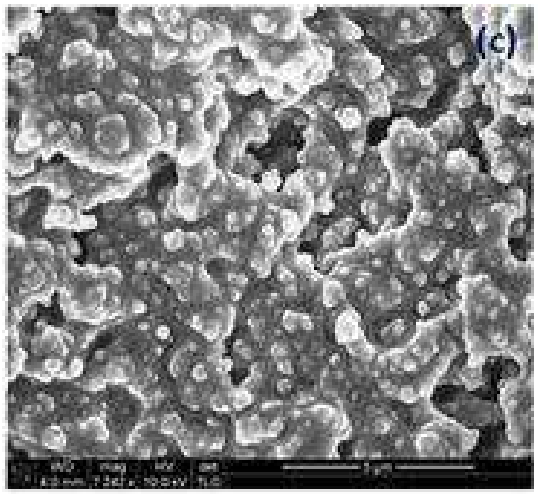
도면6a



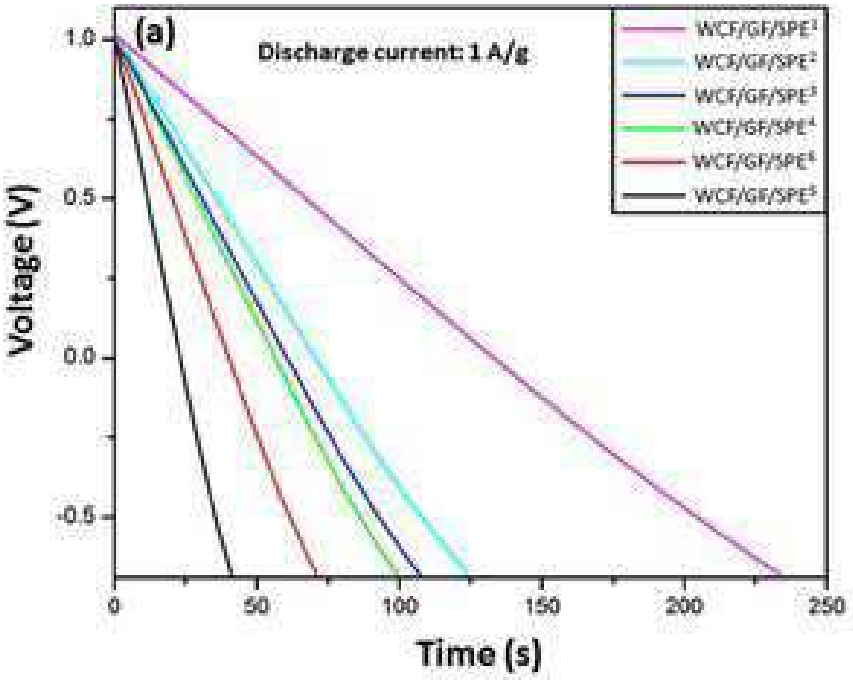
도면6b



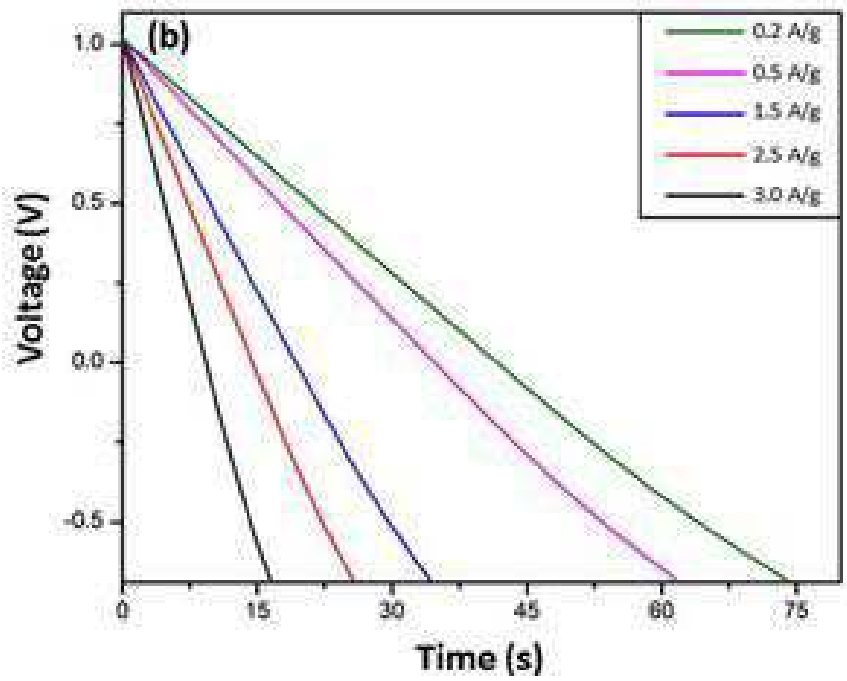
도면6c



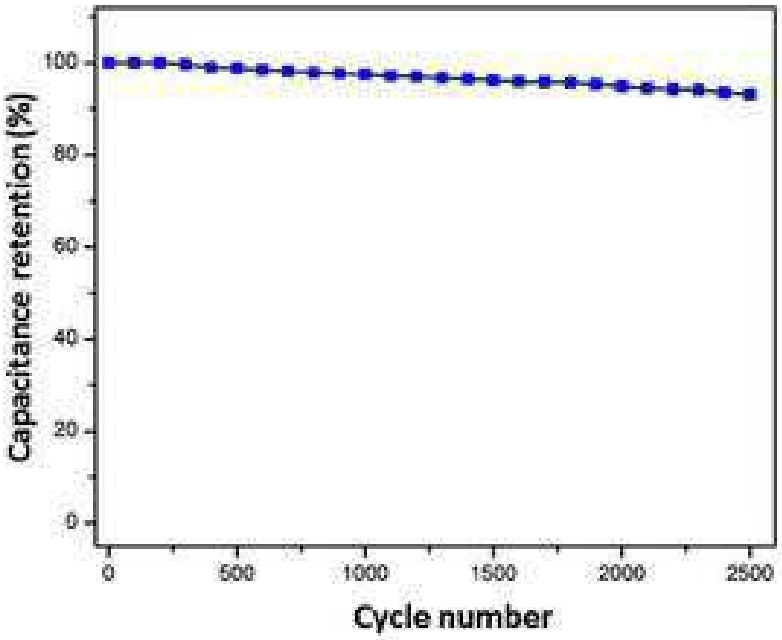
도면7a


(a)
Discharge current: 1 A/g
WCF/GF/SPE¹
WCF/GF/SPE²
WCF/GF/SPE³
WCF/GF/SPE⁴
WCF/GF/SPE⁵
WCF/GF/SPE⁶
Voltage (V)
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
50
100
150
200
250
Time (s)

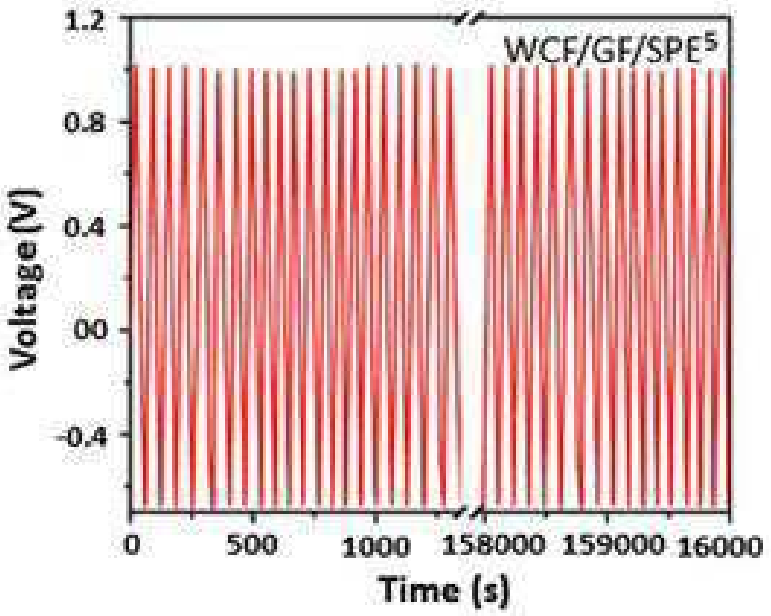
도면7b


(b)
0.2 A/g
0.5 A/g
1.5 A/g
2.5 A/g
3.0 A/g
Voltage (V)
1.0
0.5
0.0
-0.5
0
15
30
45
60
75
Time (s)

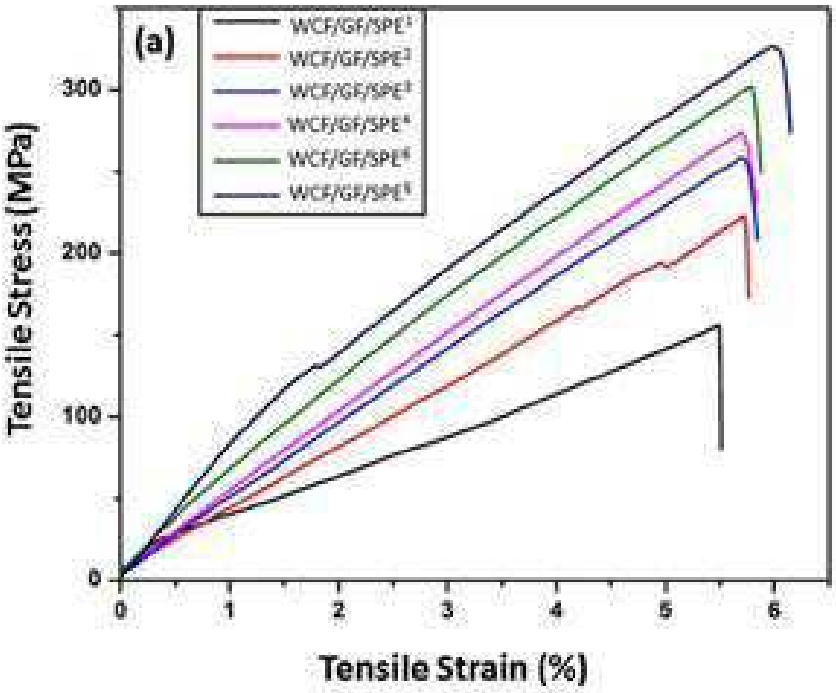
도면8a


Capacitance retention (%)
100
80
60
40
20
0
0
500
1000
1500
2000
2500
Cycle number

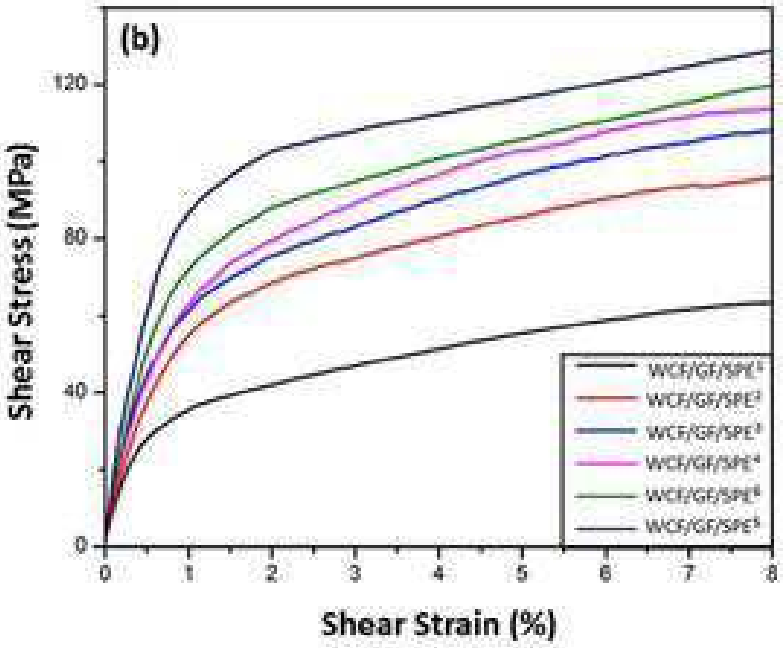
도면8b


WCF/GF/SPE5
Voltage (V)
1.2
0.8
0.4
00
-0.4
0
500
1000
158000
159000
16000
Time (s)

도면9a


(a)
WCF/GF/SPE¹
WCF/GF/SPE²
WCF/GF/SPE³
WCF/GF/SPE⁴
WCF/GF/SPE⁶
WCF/GF/SPE⁵
Tensile Stress (MPa)
0
100
200
300
0
1
2
3
4
5
6
Tensile Strain (%)

도면9b


(b)
Shear Stress (MPa)
0
40
80
120
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Shear Strain (%)
WCF/GF/SPE¹
WCF/GF/SPE²
WCF/GF/SPE³
WCF/GF/SPE⁴
WCF/GF/SPE⁶
WCF/GF/SPE⁵