(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0019707
(43) 공개일자 2015년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01G 11/30* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2013-0096862
(22) 출원일자 2013년08월14일
심사청구일자 2013년08월14일

(71) 출원인
**인천대학교 산학협력단**
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)
(72) 발명자
**김규원**
인천 연수구 청능대로 124, 117동 104호 (동춘동, 금호동아아파트)
**최동철**
서울 도봉구 방학로11길 36, 1동 801호 (방학동, 벽산아파트)
(74) 대리인
**차준용**

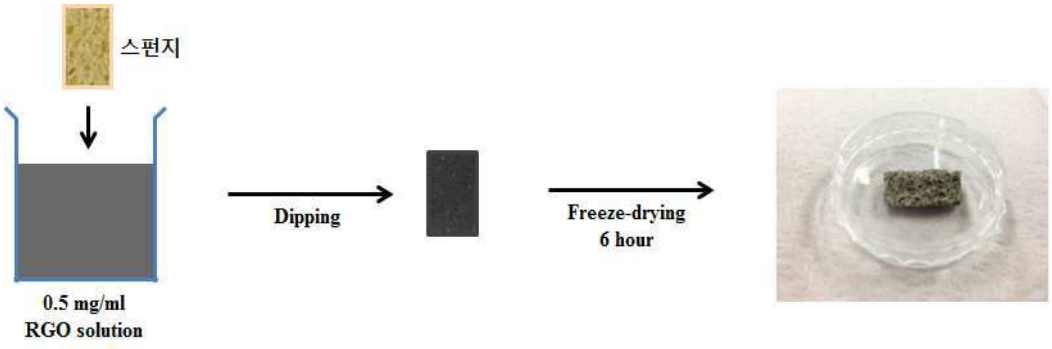
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **환원된 산화 그래핀 및 고분자 스펀지를 이용한 수퍼 캐패시터**

## (57) 요 약

본 발명은 환원된 산화 그래핀(RGO) 및 고분자 스펀지를 이용한 수퍼 캐패스터용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 수퍼 캐패스터에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수퍼 캐패스터는 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용하여 제조됨으로써 매우 큰 비정전용량을 나타내고, 우수한 충전/방전과 사이클 성능을 갖는 효과가 있다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2012-0003727
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구 신진연구 연구비지원
연구과제명 그래핀 기반 바이오센서 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인천대학교 산학협력단
연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

환원된 산화 그래핀(RGO)/고분자 스펀지 복합체를 포함하고,

상기 RGO/고분자 스펀지 복합체는 고분자 스펀지에 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액을 흡수시킨 후, 상기 RGO 수용액을 흡수한 고분자 스펀지를 동결-건조하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터용 전극.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고분자는 셀룰로오스계 고분자, 젤라틴, 콜라겐, 겔란검, 히알루론산나트륨, 알긴산나트륨, 피브로인, 콘드로이틴설페이트, 글리코스아미노글리칸, 프로테오글리칸, 엘라스틴, 키토산, 헤파린, 글루코사민, PCL(폴리ε-카프로락톤), PLA(폴리 유산), 알리파틱 폴리에스테르, PG(폴리글리콜산), 폴리인산에스테르, 폴리포스파젠, 폴리비닐 아세테이트, 및 폴리비닐 알콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터용 전극.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 RGO 수용액은 물 1ml당 0.3 내지 0.7 mg의 RGO를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터용 전극.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 동결-건조는 5 내지 7시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터용 전극.

### 청구항 5

1) 고분자 스펀지를 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액 속에 침지시켜, 고분자 스펀지에 RGO 수용액을 흡수시키는 단계; 및

2) 상기 RGO 수용액을 흡수한 고분자 스펀지를 동결-건조하는 단계를 포함하는, 수퍼 캐패스터용 전극의 제조방법.

### 청구항 6

제 1항의 환원된 산화 그래핀(RGO)/고분자 스펀지 복합체를 포함하는 전극이 전해질에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터.

### 청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 전해질은 $H_2SO_4$을 포함하는 산계 전해질, KOH를 포함하는 알칼리계 전해질 및 $Na_2SO_4$를 포함하는 중성 전해질로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터.

### 청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 수퍼 캐패스터는 1200 내지 1250 F/g의 비정전용량을 갖는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터.

## 명 세 서

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환원된 산화 그래핀(RGO) 및 고분자 스펀지를 이용한 수퍼 캐패스터용 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 수퍼 캐패스터에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 $sp^2$ 결합에 의한 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 반금속성 나노 물질로, 일반적인 탄소 구조체에 비하여 넓은 비표면적(2,630 $m^2 \cdot g^{-1}$)을 가지고 있다. 또한, 구조적 및 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라, 전기 및 열전도도가 우수하여 전자 소자, 센서, 수퍼 캐패스터, 태양전지, 및 방열소재 등에 응용이 가능한 물질로 알려져 있다.

[0003] 고분자 스펀지는, 건조 상태에서는 일정 강도의 강체 상태를 유지하다가, 용액과 접촉할 경우 용액이 표면의 공극을 통하여 모세관 현상에 의하여 고분자 스펀지의 내부로 흡수되고, 용액을 흡수한 고분자 스펀지는 강도가 급격히 낮아져서 아주 유연한 물질로 변하는 특성을 가진다. 고분자 스펀지 중 셀룰로오스 스펀지는 천연 목재 펄프를 원재료로 하기 때문에 환경 오염이 적고 섭씨 100℃ 이상의 고열에서도 잘 변형되지 않는 다공성 물질이다. 또한, 화학 스펀지와는 달리, 유독 물질을 배출하지 않으며 자연 상태에서 쉽게 분해된다. 이러한 셀룰로오스 스펀지는 주방용품, 화장용품, 목욕용품 등 각종 생활용품과 함께 공업용 필터, 보온재, 흡음재 등 산업자재로도 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 수퍼 캐패스터는 에너지 저장 장치로서, 전기화학 캐패스터, 전기이중층 커패시터, 또는 울트라 커패시터라고도 불린다. 수퍼 캐패스터는 충전/방전 동작의 반복으로 인한 열화가 작고, 급속 충전/방전이 가능하며 높은 효율과 반영구적인 수명으로 인해, 이차 전지를 대체할 수 있는 에너지 저장장치로 각광을 받아왔으며, 최근에는 그 용도가 장난감, 전기 자동차 및 태양열 에너지 저장 등에까지 폭넓게 응용되고 있다. 그러나, 지금까지 알려진 수퍼 캐패스터는 비에너지 용량이 낮은 단점을 가지고 있다. 수퍼 캐패스터를 구성하는 요소들 중 가장 중요한 역할을 하는 전극은 전기전도성 및 비표면적이 커야 하기 때문에 현재까지는 주로 활성탄 및 금속산화물 등이 이용되어 왔다. 그러나, 전극 물질로 활성탄을 사용하는 경우, 축전용량을 증가시킬 수 있으나, 구동전압을 높이는 데는 한계가 있다. 또한, 전극 물질로 금속 산화물을 사용하는 경우, 금속 이온은 모두 전이 금속이어야 하며, 전해액으로 강산이 사용되기 때문에 이러한 강산에 녹지 않아야 한다는 제한이 있다.

[0005] 따라서, 상기와 같은 수퍼 캐패스터의 단점을 극복하고 우수한 비정전용량을 갖는 수퍼 캐패스터에 대한 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 우수한 비정전용량을 갖는 수퍼 캐패스터의 제조 방법에 대해 탐색하던 중, 고분자 스펀지에 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액을 흡수시킨 후, 이를 동결-건조하여 제조한 RGO/고분자 스펀지 복합체를 수퍼 캐패스터용 전극으로 사용할 경우 매우 큰 비정전용량을 갖는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0007] 따라서, 본 발명은 환원된 산화 그래핀(RGO) 및 고분자 스펀지를 이용한 수퍼 캐패스터용 전극, 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용하여 제조한 수퍼 캐패스터를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 환원된 산화 그래핀(RGO) 및 고분자 스펀지를 이용한 수퍼 캐패스터용 전극, 및 이의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용하여 제조한 수퍼 캐패스터를 제공한다.

### 발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 수퍼 캐패스터는 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용하여 제조됨으로써 매우 큰 비정전용량을 나타내고, 우수한 충전/방전과 사이클 성능을 갖는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 환원된 산화그래핀(RGO), 고분자 스펀지 및 동결-건조 기법을 이용한 수퍼 캐패스터용 전극의 제조 방법을 나타내는 도이다.

도 2는 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용한 수퍼 캐패스터의 (a) 순환 전압 전류(CV)의 곡선, (b) 주사

(scan) 속도에 따른 비정전용량(specific capacitance), 및 (c) 사이클 수에 따른 용량 보유(capacity retention)를 나타내는 도이다.

도 3은 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용한 수퍼 캐패스터의 (a) 정전류(galvanostatic) 충전-방전 곡선 및 (b) 방전 전류 밀도에 따른 비정전용량을 나타내는 도이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0013] 본 발명은 환원된 산화 그래핀(RGO)/고분자 스펀지 복합체를 포함하고, 상기 RGO/고분자 스펀지 복합체는 고분자 스펀지에 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액을 흡수시킨 후, 상기 RGO 수용액을 흡수한 고분자 스펀지를 동결-건조하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 수퍼 캐패스터용 전극을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은

[0015] 1) 고분자 스펀지를 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액 속에 침지시켜, 고분자 스펀지에 RGO 수용액을 흡수시키는 단계; 및

[0016] 2) 상기 RGO 수용액을 흡수한 고분자 스펀지를 동결-건조하는 단계를 포함하는, 수퍼 캐패스터용 전극의 제조방법을 제공한다.

[0017] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명에 따른 수퍼 캐패스터용 전극은 환원된 산화 그래핀(RGO) 수용액을 흡수한 고분자 스펀지를 동결-건조하여 제조된 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기, 고분자 스펀지는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 고분자 스펀지는, 건조 상태에서는 일정 강도의 강체 상태를 유지하다가, 용액과 접촉할 경우 용액이 표면의 공극을 통하여 모세관 현상에 의하여 고분자 스펀지의 내부로 흡수되고, 용액을 흡수한 고분자 스펀지는 강도가 급격히 낮아져서 아주 유연한 물질로 변하는 특성을 가진다. 따라서, 본 발명에서 사용된 고분자 스펀지는, 다공성 구조로서 RGO 수용액을 흡수하는 능력이 매우 뛰어나고, 큰 내부 표면적을 가지므로 RGO 입자들의 접근성이 뛰어난 특성을 갖는다.

[0020] 상기 고분자로는 셀룰로오스계 고분자, 젤라틴, 콜라겐, 겔란검, 히알루론산나트륨, 알긴산나트륨, 피브로인, 콘드로이틴설페이트, 글리코스아미노글리칸, 프로테오글리칸, 엘라스틴, 키토산, 헤파린, 글루코사민, PCL(폴리ε-카프로락톤), PLA(폴리 유산), 알리파틱 폴리에스테르, PG(폴리글리콜산), 폴리인산 에스테르, 폴리포스파젠, 폴리비닐 아세테이트, 및 폴리비닐 알콜 등을 포함할 수 있으며, 본 발명에서는 셀룰로오스계 고분자가 바람직하다.

[0021] 상기 환원된 산화 그래핀(RGO)은 산화 그래핀(GO)을 수용성 조건에서 하이드라진(hydrazine)과 같은 환원제에 의해 환원시킨 물질이다. 이렇게 환원하는 이유는, 산화 그래핀은 표면에 수산기와 에폭시기, 가장 자리에는 카르복실기와 결합한 형태로 존재하기 때문에 그래핀 고유의 성질을 대부분 상실한다. 그러나, 산화 그래핀을 환원시켜 산소를 제거해 주면 다시 그래핀과 유사한 성질을 가지게 된다.

[0022] 상기 RGO 수용액은 환원된 산화 그래핀(RGO)을 물에 분산시킨 용액을 의미한다. RGO 수용액은 물 1ml당 0.3 내지 0.7 mg의 RGO를 포함하는 것이 바람직하고, 물 1ml당 0.5 mg의 RGO를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0023] 상기 동결-건조는 수용액이나 물을 포함하는 시료를 동결하고, 수증기압 이하로 감압하여 얼음을 승화시켜 건조하는 방법이다. 동결-건조하는 이유는 저온에서 일어나기 때문에 시료의 파손이 적고, 셀룰로오스 스펀지의 공극 속에 스며든 RGO 수용액이 동결 건조에 의해 서로 간에 연결되고, 내부 표면적이 더욱 증가하기 때문이다. 상기 동결-건조는 5 내지 7시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 6시간 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 환원된 산화 그래핀(RGO)/고분자 스펀지 복합체를 포함하는 전극이 전해질에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 수퍼 캐패스터를 제공한다.

[0025] 상기 전해질은 $H_2SO_4$을 포함하는 산계 전해질, KOH를 포함하는 알칼리계 전해질 및 $Na_2SO_4$를 포함하는 중성 전해질로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 RGO/고분자 스펀지 복합체 전극을 이용한 수퍼 캐패스터는 1200 내지 1250 F/g의 매우 큰 비정전용량을 나타내고, 우수한 충전/방전 및 1000회까지 사이클 동안 정전용량 값이 조금씩 증가하는 우수한 사이클 성능을 나타낸다.

[0027] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시 예를 제시한다. 그러나 하기의 실시 예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시 예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0028] **실시예 1. 수퍼 캐패스터용 전극의 제조**

[0029] 환원된 산화그래핀(RGO), 고분자 스펀지 및 동결-건조 기법을 이용한 수퍼 캐패스터용 전극의 제조 방법을 도 1에 나타내었다. 본 실시예에서는 고분자 스펀지로서, RGO 수용액을 흡수하는 능력이 매우 뛰어나고, 큰 내부 표면적을 갖는 셀룰로오스 스펀지를 사용하였다.

[0030] 도 1에 나타난 바와 같이, 적당한 크기의 셀룰로오스 스펀지를 물과 아세톤으로 세척한 후, 건조하였다. 상기 건조된 셀룰로오스 스펀지를 0.5 mg/ml의 RGO 수용액 속에 침지시켜, 셀룰로오스 스펀지에 RGO 수용액을 고르게 흡수시켰다. 그 다음, RGO 수용액을 흡수한 셀룰로오스 스펀지를 6시간 동안 동결-건조시켜 RGO/스펀지 복합체를 포함하는 수퍼 캐패스터용 전극을 제조하였다.

[0031] 또한, 상기 제조된 RGO/스펀지 복합체를 포함하는 수퍼 캐패스터용 전극을 1M $H_2SO_4$을 포함하는 산계 전해질에 함침하여 수퍼 캐패스터를 제조하였다.

[0032] **실험예 1. 수퍼 캐패스터의 전기화학적 특성 평가**

[0033] **(1) 비정전용량 및 사이클 성능 평가**

[0034] 상기 실시예 1에 의해 제조된, 수퍼 캐패스터의 (a) 순환 전압 전류(CV)의 곡선, (b) 주사 속도에 따른 비정전용량(specific capacitance), 및 (c) 사이클 수에 따른 용량 보유(capacity retention)를 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 순환 전압 전류(CV)의 측정은 삼전극 시스템을 사용하여 수행하였다. 상기 실시예 1에 의해 제조된 수퍼 캐패스터를 작동 전극(working electrode)으로 사용하였고, 3M NaCl을 가진 Ag/AgCl 및 백금선을 각각 기준 전극(reference electrode) 및 상대 전극(counter electrode)으로 사용하였다. 전해질로는 1M $H_2SO_4$를 사용하여 실온에서 측정하였다.

[0035] 도 2(a)에 나타난 바와 같이, CV 곡선은 한 쌍의 산화-환원 전위를 수반하는 직사각형 형태를 나타내었고, 주사 속도가 증가할수록 전류가 증가하는 것으로 확인되었다.

[0036] 도 2(b)에 나타난 바와 같이, 수퍼 캐패스터는 1 mV/s 주사 속도에서 1219 F/g의 매우 큰 비정전용량을 나타내었다.

[0037] 도 2(c)에 나타난 바와 같이, 100 mV/s 주사 속도에서 1000번의 사이클 동안, 정전 용량 값이 조금씩 증가하는 것으로 확인되었다. 이것은 RGO의 남아 있는 산소 작용기들이 환원되기 때문인 것으로 추측된다.

[0038] **(2) 충전-방전 특성 평가**

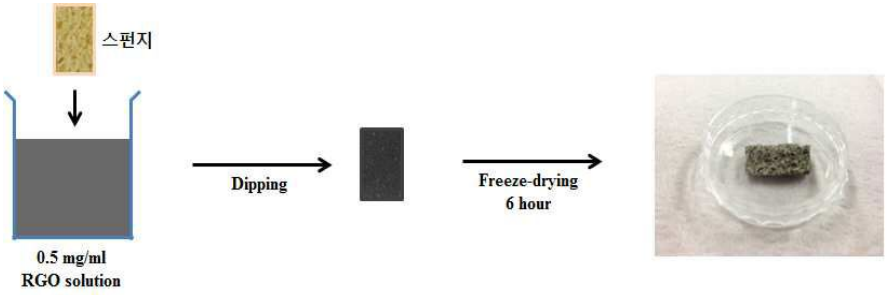
[0039] 상기 실시예 1에 의해 제조된, 수퍼 캐패스터의 (a) 정전류(galvanostatic) 충전-방전 곡선 및 (b) 방전 전류 밀도에 따른 비정전용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 정전류 충전-방전 곡선의 측정은 삼전극 시스템을 사용하여 수행하였다. 상기 실시예 1에 의해 제조된 수퍼 캐패스터를 작동 전극(working electrode)으로 사용하였고, 3M NaCl을 가진 Ag/AgCl 및 백금 선을 각각 기준 전극(reference electrode) 및 상대 전극(counter electrode)으로 사용하였다. 전해질로는 1M $H_2SO_4$를 사용하여 실온에서 측정하였다.

[0040] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 3 내지 100 A/g의 전류 밀도에서, 충전 및 방전이 잘 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

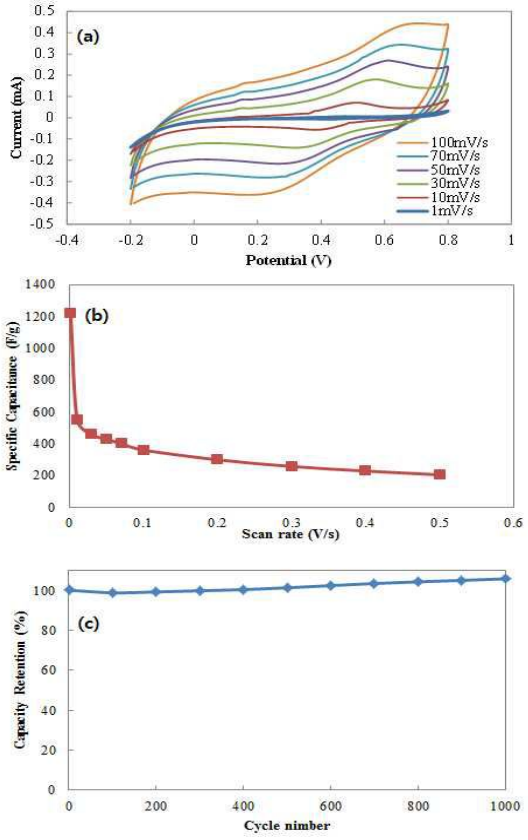
[0041] 도 3(b)에 나타난 바와 같이, 정전류 충전-방전 곡선을 통해 얻은 비정전용량 값은 3 A/g의 전류 밀도에서 1250 F/g인 것으로 확인되었다.

## 도면

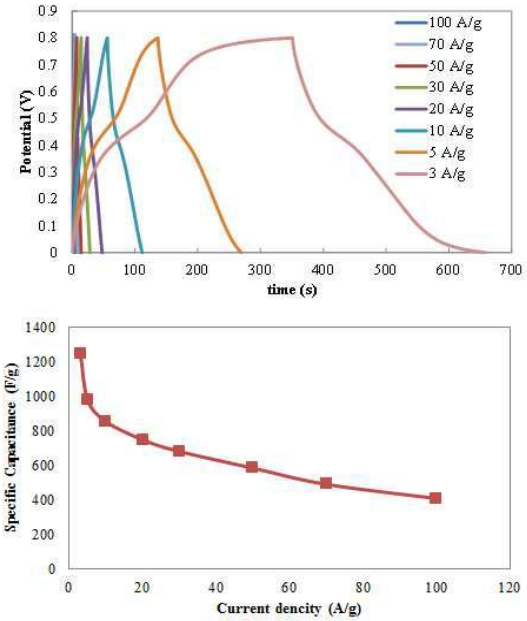
### 도면1


스펀지
Dipping
Freeze-drying
6 hour
0.5 mg/ml
RGO solution

### 도면2


(a)
Current (mA)
Potential (V)
100mV/s
70mV/s
50mV/s
30mV/s
10mV/s
1mV/s
(b)
Specific Capacitance (F/g)
Scan rate (V/s)
(c)
Capacity Retention (%)
Cycle nimber

도면3


100 A/g
70 A/g
50 A/g
30 A/g
20 A/g
10 A/g
5 A/g
3 A/g
Potential (V)
time (s)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
0
100
200
300
400
500
600
700


Specific Capacitance (F/g)
Current dencity (A/g)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
20
40
60
80
100
120