



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월23일
(11) 등록번호 10-1821348
(24) 등록일자 2018년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) C01B 31/04 (2006.01)
H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/52 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2013.01)
C01B 32/186 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0111063
(22) 출원일자 2016년08월30일
심사청구일자 2016년08월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150142540 A*
KR101625480 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
장지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
윤기용
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

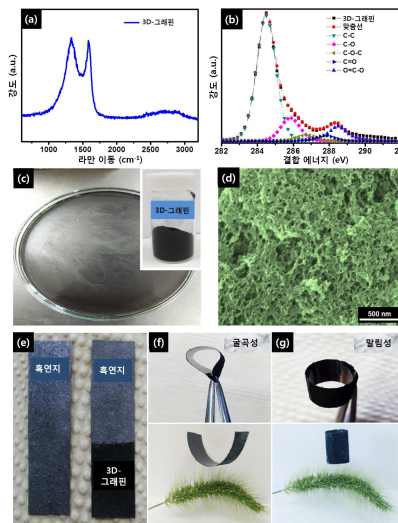
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 3D-그래핀 기반의 전극, 이의 제조방법, 및 슈퍼캐패시터

(57) 요약

3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀층을, 단순하고 빠른 자가결집 후 박리하는 방식에 의해, 유연성 카본계 기재 상에 균일하게 형성할 수 있고, 그 결과 제조된 3D-그래핀 기반의 전극은 높은 유연성 및 경량성을 가짐으로써 전고체상의 슈퍼캐패시터의 제조에 유용하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/194 (2017.08)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01)

C01B 2204/32 (2013.01)

C01P 2004/30 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415145586

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발

연구과제명 3차원 그래핀/유연모재 일체형 고용량 캐패시터

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.03.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀층을, 유연성 카본계 기재층 상에 형성하는 것을 포함하는 전극의 제조방법으로서,

상기 나노다공성 그래핀층의 형성이

- (1) 나노다공성 그래핀 분말을 제조하는 단계;
 - (2) 상기 나노다공성 그래핀 분말을 결집시켜 3차원 네트워크 구조의 나노다공성 그래핀층을 형성하는 단계; 및
 - (3) 상기 나노다공성 그래핀층을 상기 유연성 카본계 기재층 상에 전사하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수행되며,
- 이때 상기 단계 (2)의 나노다공성 그래핀 분말의 결집이,
- (2a) 상기 나노다공성 그래핀 분말을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
 - (2b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및
 - (2c) 상기 혼합액에 레일리-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 결집(interfacial assembly)을 유도하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 나노다공성 그래핀 분말의 제조가,

- (1a) 기재 위에 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 적층시켜 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성하는 단계;
- (1b) 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 채워 넣는 단계;
- (1c) 상기 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700~1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및
- (1d) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 콜로이드 실리카를 제거하는 단계를 포함하는, 전극의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 그래핀 성장용 고체 탄소원이 녹말, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;

상기 금속 전구체가 질산니켈 옥수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 초산니켈($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 황산니켈 옥수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화니켈 옥수화물($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화구리 옥수화물($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 염화제이철 옥수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및

이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며;

상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 상기 금속 전구체가 1:2 내지 1:4의 중량비로 사용되는, 전극의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2a)의 극성 유기용매가 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올, 메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고;

상기 단계 (2c)의 유기용매가 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 유연성 카본계 기재층이 흑연지(graphite paper)이며, 흑연 시트의 표면에 테이프를 붙였다가 떼어내는 방법에 의해 제조되는, 전극의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 3D-그래핀 기반의 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 슈퍼캐패시터에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 3D-그래핀 기반의 슈퍼캐패시터용 전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 고유연성, 경량성 및 고성능의 전고체상 슈퍼캐패시터에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 유연성/착용성 전자장치에 대한 수요가 급격히 증가함에 따라, 스마트 시계, 굴곡성 디스플레이, 스마트 카드, 휴대폰, 굴곡성 컴퓨터 모니터, 인공 전자 피부, 헬스 모니터링 장치 및 이식형 의료 장치와 같은 응용 제품을 위한 유연성 에너지 저장 장치에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이와 같은 응용 제품들은 초박성, 경량성, 휴대성, 굴곡성, 비틀림성, 굽힘성, 말림성, 신축성, 착용성 등의 특성을 갖는 에너지 저장 장치를 요구한다. 그러나, 종래의 전지와 슈퍼캐패시터와 같은 에너지 저장 장치들은 무겁고 단단하며 부피가 큰 문제 등으로 이들 용도에 사용되기 어렵다. 특히 휴대용 전자장치가 보다 소형화, 경량화, 유연화 및 초박화됨에 따라 유연성 전지 및 슈퍼캐패시터의 개발이 요구되고 있다.
- [0003] 에너지 저장 시스템의 다양한 형태 중에, 유연성 슈퍼캐패시터는 고출력 밀도, 빠른 충/방전 속도, 장기간의 작동수명, 저비용, 넓은 온도범위 안정성, 작동 안정성 및 친환경성과 같은 우수한 특성으로 인해 주목받고 있다. 지금까지 플라스틱, 금속 시트, 직물 섬유, 카본천 및 금속 와이어 상에 활물질로서 그래핀계 물질, 금속 산화물 또는 전도성 고분자를 증착하는 등의 방식으로 많은 유연성의 전고체상 슈퍼캐패시터가 제조되었다(Yi-Zhou Zhang et al., Chem. Soc. Rev., 2015,44, 5181-5199 참조). 그러나 종래의 슈퍼캐패시터는 플라스틱 기체가 갖는 기계적 내구성의 한계, 낮은 에너지 밀도 및 낮은 전도성으로 인해, 유연성 장치에 실시간으로 응용되기 어려운 문제가 있었다. 그러므로, 저비용의 단순한 방법으로 경량성 및 높은 기계적 내구성과 함께 높은 전기화학적 성능을 갖는 유연성 슈퍼캐패시터를 제조하는 기술은 매우 중요하다.
- [0004] 그래핀은 큰 비표면적, 우수한 기계적 강도, 높은 전기전도성, 초저밀도, 유연성 및 우수한 전기화학적 특성을 가짐으로 인해 유연성 슈퍼캐패시터의 활물질로서 최적의 재료로 알려져 있다. 그러나, 그래핀 나노시트는 강한 $\pi-\pi^*$ 상호작용으로 인해 응집되어 이온 흡탈착에 가능한 표면적이 현저히 감소함으로써 전기화학적 성능이 저해되는 문제가 있었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) Yi-Zhou Zhang et al., Chem. Soc. Rev., 2015,44, 5181-5199

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이러한 문제를 극복하기 위해 본 발명자들이 연구한 결과, 이온을 흡탈착할 수 있는 큰 표면적, 높은 기공도, 낮은 밀도, 빠른 전자 이동을 위한 우수한 전기전도성, 및 높은 기계적 안정성을 제공할 수 있는 3차원 다공성 그래핀 나노구조체를 유연성 카본계 기재 상에 형성함으로써 유연성 및 성능이 우수한 슈퍼캐패시터용 전극을 제공할 수 있음을 발견하였다.
- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 유연성 및 경량성이 우수하면서 고성능을 발휘할 수 있는 슈퍼캐패시터용 전극, 이를 간단하고 빠르게 저비용 및 친환경적으로 제조할 수 있는 방법, 및 이를 구비하여 다양한 유연성/착용성 전자장치에 사용될 수 있는 슈퍼캐패시터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적에 따라, 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀층을, 유연성 카본계 기재층 상에 형성하는 것을 포함하는, 전극의 제조방법이 제공된다.

[0009] 상기 다른 목적에 따라, (a) 유연성 카본계 기재층, 및 (b) 상기 유연성 카본계 기재층 상에 형성된 나노다공성 그래핀층을 포함하고, 상기 나노다공성 그래핀층이 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는, 전극이 제공된다.

[0010] 상기 또 다른 목적에 따라, 본 발명의 전극, 전해질 및 분리막을 포함하는 슈퍼캐패시터가 제공된다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 단순하고 빠른 자가결집(self-assembly) 후 박리하는 방식에 의해 유연성 카본계 기재 상에 전기활성의 3D-그래핀층을 균일하게 형성할 수 있고, 그 결과 제조된 3D-그래핀 기반의 전극은 높은 유연성 및 경량성을 가짐으로써 전고체상의 슈퍼캐패시터의 제조에 유용하다.

[0012] 본 발명의 전극을 이용한 슈퍼캐패시터는 완전히 충전된 상태에서 64 F g^{-1} (9 mF cm^{-2})의 최대 정전용량을 갖고, 10,000 사이클 후에 99%의 높은 정전용량 유지율을 나타내며, 178.5 W kg^{-1} (24.5 μW cm^{-2})의 출력 밀도에서 8.8 Wh kg^{-1} (1.24 μWh cm^{-2})의 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다. 특히, 상기 슈퍼캐패시터는 굽힘, 말림 또는 비틀림에도 최상의 유연성을 나타내면서 슈퍼캐패시터 성능을 잘 유지할 수 있다.

[0013] 이에 따라, 본 발명의 고유연성 및 경량성의 슈퍼캐패시터는 다양한 요구를 충족시킬 수 있는 에너지 저장 유닛을 필요로 하는 유연성/착용성 전자장치 및 소형 기기에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 이하 첨부된 아래의 도면을 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 도면의 간단한 설명에 기재된 약어들의 의미는 구체적인 실시예에서 정의한 바와 같다.

도 1: (a) 3D-그래핀의 라만 스펙트럼, (b) 3D-그래핀의 C1s에 대한 XPS 스펙트럼, (c) EA-물-NMP 혼합 용매 내에서 자가결집된 3D-그래핀의 사진, 삽입도는 CVD 방법에 의해 그래프(g) 수준으로 제조된 자가결집 이전의 3D-그래핀 분말, (d) 유연성의 흑연지 전극 상의 3D-그래핀의 FE-SEM 이미지, (e) 일반 흑연 전극 및 3D-그래핀/흑연 전극의 사진, (f) 및 (g) 굽히거나 말린 상태의 3D-그래핀/흑연 전극이 강아지풀 위에 놓여진 사진.

도 2: 전고체상의 유연한 대칭형 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성 - (a) 유연성 슈퍼캐패시터의 다양한 주사율에서의 순환전압전류(CV) 곡선, (b) 유연성 슈퍼캐패시터의 주사율 변화에 따른 중량별/면적별 정전용량, (c) 유연성 슈퍼캐패시터의 서로 다른 전류 밀도에서의 정전류충방전 곡선, (d) 유연성 슈퍼캐패시터의 전류 밀도에 따른 중량별/면적별 정전용량.

도 3: (a) 유연성 슈퍼캐패시터 소자의 0.5 mA cm^{-2} 에서 10,000 사이클 동안의 사이클 특성, 삽입도는 마지막 100 사이클의 충방전 곡선, (b) 유연성 슈퍼캐패시터에 대해 10,000 사이클 시험 전/후에 측정한 나이퀴스트(Nyquist) 곡선, 삽입도는 50 mV s^{-1} 에서의 CV 곡선, (c) 및 (d) 3D-그래핀/흑연지 기반의 대칭형 슈퍼캐패시터 소자의 중량별 및 면적별 라곤(Ragone) 곡선.

도 4: 3D-그래핀/흑연지 기반의 유연성 대칭형 소자를 다양한 형태로 구부린 후 측정한 CV 곡선, 삽입도는 3D-그래핀/흑연지 기반의 유연성 대칭형 소자의 평평한 상태, 굽힌 상태, 말린 상태, 비틀린 상태의 사진.

도 5: (a) 및 (b) 1개, 2개 또는 3개의 대칭형 슈퍼캐패시터를 직렬로 연결하여 측정한 CV 곡선 및 정전류충방전 곡선, (c) 대칭형 슈퍼캐패시터를 직렬로 연결하여 청색 LED에 전원을 공급한 사진, (d) 대칭형 소자의 누설 전류 및 자기방전 곡선(삽입도).

도 6: 3D-그래핀/흑연지 전극의 라만 스펙트럼.

도 7: 3D-그래핀 분말의 분말 전도도.

도 8: 3D-그래핀의 N_2 흡탈착 등온곡선.

도 9: 3D-그래핀/흑연지 기반의 유연성 전극을 3전극계로 구성하여 측정한 전기화학적 특성 - (a) $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 전해액 중에서의 흑연과 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 10 mV s^{-1} 의 주사율에서 측정한 순환전압전류 곡선, (b) 흑

연 및 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 0.1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 측정한 정전류충방전 곡선, (c) 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 $5\sim 100 \text{ mV s}^{-1}$ 의 서로 다른 주사율에서 측정한 CV 곡선, (d) 흑연 및 3D-그래핀/흑연지 전극에 대한 면적별 및 중량별 정전용량, (e) 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 서로 다른 전류 밀도에서 측정한 충방전 곡선, (f) 흑연 및 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 서로 다른 전류 밀도에서 측정한 면적별 및 중량별 정전용량.

도 10 : 흑연지와 3D-그래핀/흑연지 전극의 나이퀴스트 곡선, 삽입도는 나이퀴스트 곡선의 중간 이상 주파수 영역의 확대 이미지.

도 11: 1개, 2개 또는 3개의 전극을 병렬로 연결하여 측정한 CV 곡선(a) 및 정전류충방전 곡선(b).

도 12: 일례에 따른 나노다공성 그래핀 분말을 제조하는 방법을 모식적으로 나타낸 도면.

도 13: (a) 및 (b) 일례에 따른 3차원 네트워크 구조의 나노다공성 그래핀 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진 - (a) 고체 탄소원/콜로이드 실리카의 3차원 구조체의 주사전자 현미경(SEM) 사진, (b) 그래핀의 성장 후 철/콜로이드 실리카를 제거한 후의 3D-그래핀의 SEM 사진; (c) 투과전자현미경(TEM) 사진; (d) 하나의 나노단위체의 확대사진; 및 (e) 하나의 그래핀 단위 셀의 가장자리의 선택된 영역의 회절 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따르면, 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀층을, 유연성 카본계 기재층 상에 형성하는 것을 포함하는, 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0017] 상기 유연성 카본계 기재층은 유연성을 갖는 카본계 소재라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 흑연지(graphite paper) 또는 흑연 시트를 사용하거나, 또는 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 유연성 카본계 소재로 이루어진 기재층이 가능하다.
- [0018] 바람직하게는, 상기 유연성 카본계 기재층은 흑연지일 수 있다.
- [0019] 상기 흑연지는 예를 들어 통상적인 흑연 시트의 표면에 테이프를 붙였다가 떼어내는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이에 따라 상기 테이프의 표면에 수 내지 수 십 개의 층으로 이루어진 흑연 박막이 부착될 수 있다. 상기 흑연 시트에 테이프를 붙일 때 가해지는 압력을 조절함으로써 흑연지의 두께 조절이 가능하고, 예를 들어 테이프에 한번에 붙을 수 있는 흑연지의 두께는 최대 $500 \mu\text{m}$ 정도일 수 있다.
- [0020] 상기 흑연 시트에 테이프를 붙일 때 가해지는 압력은 손으로 가하는 압력일 수 있으며, 예를 들어 약 8 내지 10 N 일 수 있다.
- [0021] 또한, 흑연지의 성능(전기전도도 등)은 테이프에 포함된 접착제의 종류 또는 테이프에 붙이는 흑연 시트의 물성에 따라 달라질 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 테이프 외에도 유연성 박막 시트에 접착제를 코팅하여 접착성의 박막 시트를 제조한 뒤, 이를 흑연 시트의 표면에 붙였다가 떼어내는 방식으로도 흑연지의 제조가 가능하다.
- [0023] 앞서 제조된 유연성 카본계 기재층 상에 나노다공성 그래핀층이 형성된다.
- [0024] 일례로서, 상기 나노다공성 그래핀층의 형성은 (1) 나노다공성 그래핀 분말을 제조하는 단계; (2) 상기 나노다공성 그래핀 분말을 결집시켜 3차원 네트워크 구조의 나노다공성 그래핀층을 형성하는 단계; 및 (3) 상기 나노다공성 그래핀층을 상기 유연성 카본계 기재층 상에 전사하는 단계를 포함하는 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0025] 일례로서, 상기 단계 (1)의 나노다공성 그래핀 분말의 제조는 (1a) 기재 위에 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 적층시켜 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성하는 단계; (1b) 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체

에 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 채워 넣는 단계; (1c) 상기에서 얻은 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700~1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (1d) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 콜로이드 실리카를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0026] 상기 단계 (1a)에서는, 기재 위에 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 적층시켜 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성한다.
- [0027] 순수한 용매(예: 증류수)에 콜로이드 실리카를 균일한 상태로 분산시킨 분산 용액을 기재 위에 코팅한 후 용매를 제거하게 되면, 콜로이드 실리카는 열역학적으로 가장 안정한 상태(가장 낮은 에너지 상태)를 유지하기 위해 기재 상에 육각형 모양으로 자가결집하게 된다. 즉, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체는 기재 위에, 면심 입방 구조(face-centered cubic, FCC)로, 인근의 단결정 오팔(single crystalline opal)과 콜빈의 법칙(colvin's method)에 의해 자가결집(self-assembly)되어 형성될 수 있다.
- [0028] 상기 기재의 예로서는 석영(quartz), Al_2O_3 , GaN 또는 SiO_2/Si 기판을 들 수 있고, 그 두께 범위는 100 내지 1,000 nm, 200 내지 800 nm, 300 내지 600 nm, 400 내지 500 nm일 수 있다.
- [0029] 상기 콜로이드 실리카는 그 입경이 10 내지 300 nm, 20 내지 250 nm, 30 내지 220 nm일 수 있고, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체는 0.1 내지 6 μm , 0.5 내지 5 μm , 1 내지 4 μm 의 두께의 박막 형태로 형성될 수 있다.
- [0030] 상기 단계 (1b)에서는, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액을 코팅 등의 방식을 통해 채워 넣는다.
- [0031] 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 이루는 콜로이드 실리카의 표면은, 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 채워 들어지는 용액에 포함되어 있는 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체가 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체 내에서 균일하게 도포될 수 있도록 표면의 -OH기가 황산(H_2SO_4) 등의 무기산에 의해 활성화되어 있을 수 있다.
- [0032] 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원은, 예를 들어, 녹말(starch), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 구체적으로 폴리비닐알코올일 수 있다.
- [0033] 상기 금속 전구체는 니켈 전구체, 구리 전구체, 철 전구체 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 구체적인 예로서는 질산니켈 옥수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 초산니켈($Ni(CH_3COO)_2$), 황산니켈 옥수화물($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 염화니켈 옥수화물($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)과 같은 니켈 전구체, 염화구리 옥수화물($CuCl_2 \cdot 6H_2O$)과 같은 구리 전구체, 염화제이철 옥수화물($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)과 같은 철 전구체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 바람직하게는 질산니켈 옥수화물, 초산니켈, 황산니켈 옥수화물, 염화니켈 옥수화물과 같은 니켈 전구체일 수 있고, 보다 바람직하게는 염화니켈 옥수화물일 수 있다.
- [0034] 예컨대, 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원으로서 녹말을 사용하고, 상기 금속 전구체로서 니켈 전구체, 구리 전구체 또는 철 전구체를 사용하는 경우, 상기 녹말의 히트록시기와 상기 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온 간의 정전기 상호작용에 의해 녹말과 금속 전구체가 실리카 구조체 내에 보다 균일하게 분산될 수 있다.
- [0035] 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체는 1:2 내지 1:4, 바람직하게는 1:3 내지 1:3.5의 중량비일 수 있다. 상기 중량비와 같이 고체 탄소원 및 금속 전구체를 포함함으로써 이후의 그래핀 성장 단계에서 고체 탄소 원료로 사용될 수 있는 비정질 탄소의 사용량을 최소화할 수 있다.
- [0036] 상기 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체가 함유되는 용액의 용매로는 증류수 등이 가능하다.
- [0037] 상기 코팅 방법의 예로는 스핀 코팅, 다이 코팅, 그라비아 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 콤팩트 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 또는 스프레이 코팅 등을 들 수 있고, 바람직하게는 스핀 코팅 또는 스프레이 코팅 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 단계 (1c)에서는, 상기에서 얻은 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700 내

지 1,200 °C로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노폼(nano-foam) 구조의 그래핀을 형성한다.

- [0039] 상기 가열에 따라 상기 용액으로부터 금속을 함유하는 나노폼 구조의 그래핀이 형성되는 것은 화학기상증착법(CVD)에 의한 것일 수 있다.
- [0040] 상기 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700 내지 1,200 °C, 바람직하게는 800 내지 1,100 °C, 더욱 바람직하게는 950 내지 1,050 °C의 고온에서 가열(어닐링; annealing)하게 되면 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 포함되어 있는 탄소원의 탄화가 유도되어 나노폼 구조의 형성이 이루어진다. 또한 상기 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 함께 포함되어 있는 금속이온을 환원시킬 수 있으며, 예컨대 니켈 이온(II)을 니켈(0)로, 구리 이온(II)을 구리(0)로, 철 이온(III)을 철(0)로 환원시킬 수 있다.
- [0041] 즉, 그래핀 성장용 고체 탄소원인 고분자와 금속 전구체의 혼합물의 탄화(carbonization) 공정 중에 유기물질이 손실되어 나노폼 구조의 나노 공극이 생성된다. 수소 기체 하에서 열분해에 의해 생성된 3차원 나노 프레임(frame) 내에서 감소된 금속과 탄화된 C(carbonized-C)는 각각 CVD 공정 중의 그래핀 성장을 위한 촉매 및 고체 탄소 원료로 사용된다.
- [0042] 상기 단계 (1d)에서는, 콜로이드 실리카 및 형성된 나노폼 구조의 그래핀 중의 금속을 제거한다.
- [0043] 상기 단계 (1d)에서 콜로이드 실리카 및 금속은 식각액을 이용하여 제거(에칭; etching)될 수 있으며, 콜로이드 실리카 및 금속이 식각액 중에 용해되어 제거되므로 기재상에는 3차원 나노폼 구조만이 남게 된다.
- [0044] 상기 식각액은 불산, 염산, 황산, 암모늄 퍼설페이트 용액 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 식각액을 이용한 콜로이드 실리카 및 금속 제거시 기재도 함께 제거할 수 있으며, 이로써 자립성(freestanding) 3차원 나노폼 구조 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0046] 상기와 같은 본 발명의 3차원 그래핀 나노-네트워크 제조방법은 값비싼 금속 촉매의 사전 증착(pre-deposition) 공정 대신 탄소원 및 금속 전구체를 함유하는 용액의 코팅만을 필요로 하며, 또한 높은 가연성 및 독성을 가지는 CH₄ 또는 C₂H₂ 가스 대신 일반적으로 사용되는 고분자를 이용한다는 장점을 가진다.
- [0047] **도 12**에 상기 나노다공성 그래핀 분말의 제조방법의 일례를 모식적으로 나타내었다. **도 12**를 참조하면, (1a) 300 nm 두께의 SiO₂/Si 기판 상에 황산으로 표면 처리하여 표면 활성화된 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 3 μm의 두께로 형성하고; (1b) 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 녹말/FeCl₃ 용액을 채워 넣는 후; (1c) 녹말/FeCl₃ 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 약 1,000 °C로 가열하고; (1d) 콜로이드 실리카 및 금속을 HF/HCl 용액에 의해 제거하게 되면, SiO₂/Si 기판 상에 3차원 네트워크 구조를 갖는 나노다공성 그래핀 분말층이 남게 된다.
- [0048] **도 13**에 일례에 따른 나노다공성 그래핀의 사진이 나타나 있다. **도 13**의 (a)는 고체 탄소원/콜로이드 실리카 3차원 구조체의 주사전자현미경(SEM) 사진의 일례이고, **도 13**의 (b)는 그래핀의 성장 후 철/콜로이드 실리카를 제거한 후의 3D-그래핀의 SEM 사진의 일례이다. **도 13**의 (c)는 3D-그래핀의 나노기공을 분명히 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진의 일례이고, **도 13**의 (d)는 하나의 중공 구상의 3D-그래핀 나노단위체의 확대 이미지로서, 그래핀의 수 개 층을 확인할 수 있다. 한편, 3D-그래핀 나노단위체의 표면에서 직경 40 nm 이하의 공극들을 관찰할 수 있다. 이는 어닐링 과정에서의 철의 응집에 의해 형성된 철의 제거에 의한 것으로 추측된다.
- [0049] 이후 기재로부터 나노다공성 그래핀 분말층을 분리하여 나노다공성 그래핀 분말을 얻을 수 있다. 상기 분리는 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들어 기재로부터 나노다공성 그래핀 분말층을 끊어내는 방식을 통하여 나노다공성 그래핀 분말을 얻을 수 있다.

- [0050] 구체적 일례로서, 상기 단계 (2)의 나노다공성 그래핀 분말의 결집은, (2a) 나노다공성 그래핀 분말을 극성 유기용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (2b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (2c) 상기 혼합액에 레일리-버나드 대류(Rayleigh-Benard convection)를 발생시킬 수 있는 유기용매를 첨가하여 계면 결집(interfacial assembly)을 유도하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 단계 (2a)의 극성 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드(DMF), 에탄올, 메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 NMP일 수 있다.
- [0052] 상기 단계 (2c)에서 혼합액에 첨가하는 유기용매는 적당한 수용해도, 높은 증기압 및 낮은 계면 장력의 값을 가지고 있어 레일리-버나드 대류를 유도하여 그래핀 분말을 액상 계면으로 이동시킬 수 있는 것으로, 바람직하게는 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 클로로포름, 프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에틸아세테이트를 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 단계 (2c)에서 상기 분산액에 물을 첨가하여 물/유기용매 혼합액을 제조한 다음, 에틸아세테이트 등의 유기용매를 첨가하면 미세입자의 계면 결집이 유도되어 나노다공성 그래핀층이 형성된다. 혼합 수용액 내에서 소수성 그래핀 분말은 장기간 방치될 경우 응집되어 침전될 수 있으므로, 유기용매는 미세입자가 침전하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 상기 단계 (2c)에서 유기용매 증발 속도를 조절함으로써 그래핀층의 나노 공극의 크기와 분포 뿐만 아니라 그래핀층의 두께를 다양하게 할 수 있다. 상기 자가결집(self-assembly) 방법에 따르면, 그래핀 분말의 용액 내 응집현상과 계면 결집 현상이 경쟁적으로 일어나게 되는데, 물-공기 계면에서의 그래핀 분말의 횡적인 결집 현상이 느려지게 되면, 상대적으로 물 내부에서 입자끼리의 응집이 증가하게 된다. 따라서 느린 결집 속도는 상대적으로 두꺼운 그래핀층의 생성을 가능하게 한다. 뿐만 아니라 이러한 느린 횡적 이동 속도에 의하여 그래핀층 내부에 큰 나노 기공을 다수 포함하게 된다. 반면에 빠른 결집 현상을 유도하면, 보다 얇은 그래핀층의 제조가 가능하며, 동시에 기공이 거의 나타나지 않은 밀집된 구조로 제조가 가능하다. 만일 두께가 두꺼우면서도 기공이 없는 밀집된 구조의 그래핀층을 제조하기 위해서는, 먼저 기공이 크고 두꺼운 그래핀층을 제조한 후, 물에 떠있는 그래핀층에 일시적으로 용매의 빠른 증발을 유도하여 모세관 현상에 의해 기공을 제거할 수 있다.
- [0055] 바람직한 일례로서, 상기 단계 (2)의 나노다공성 그래핀 분말의 결집은 (a) 상기 나노다공성 그래핀 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 상기 분산액에 물을 첨가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합액에 에틸아세테이트(EA)를 첨가하여 계면 결집을 유도하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0056] 이와 같은 방법에 의하면 간단한 공정으로 매우 짧은 시간, 예를 들어 2분 내에 나노다공성 그래핀 분말의 계면 자가결집을 완료할 수 있다.
- [0057] 상기 나노다공성 그래핀층은 통상의 방법에 의해 상기 유연성 카본계 기재층 상에 전사된다. 예를 들어, 앞서와 같이 용액 중에서 계면 자가결집되어 형성된 나노다공성 그래핀층을, 흑연지 또는 흑연 시트와 같은 유연성 카본계 기재층으로 아래에서 위로 떠올리거나 위에서 아래로 찍어냄으로써, 유연성 카본계 기재층 상에 나노다공성 그래핀층을 전사시킬 수 있다. 또한 이 과정을 반복적으로 하여 유연성 카본계 기재층 상에 전사되는 나노다공성 그래핀층의 두께 조절이 가능하다.
- [0058] 전사가 완료되면 일정 시간 건조 후에, 어떠한 전도성 첨가제나 바인더의 부가 없이 슈퍼캐패시터용 활물질로 직접 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 다른 양태에 따르면, (a) 유연성 카본계 기재층, 및 (b) 상기 유연성 카본계 기재층 상에 형성된 나노다공성 그래핀층을 포함하고, 상기 나노다공성 그래핀층이 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는, 전극이 제공된다.
- [0060] 이하 각 구성성분에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0061] 상기 유연성 카본계 기재층은 집전체(current collector)로서의 역할을 한다. 상기 유연성 카본계 기재층은 유연성을 갖는 카본계 소재라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 흑연지(graphite paper) 또는 흑연 시트를 사

용하거나, 또는 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 유연성 카본계 소재로 이루어진 기재층이 가능하다.

- [0062] 바람직하게는, 상기 유연성 카본계 기재층은 흑연지(graphite paper)일 수 있으며, 흑연지는 유연하면서도 뛰어난 기계적 강도를 갖고, 전기 전도도 및 거친 (다공성) 표면으로 인해, 전자 이동 속도와 전기활성 물질의 부착력을 높일 수 있어서 소자의 기계적 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0063] 구체적으로 상기 흑연지는 수 내지 수십 개의 층으로 이루어진 흑연 박막을 포함할 수 있다. 이때 상기 흑연 박막의 두께는 0.01~500 μm , 1~500 μm , 또는 50~500 μm 일 수 있다.
- [0064] 또한 상기 유연성 카본계 기재층은 흑연 박막과 테이프를 포함하는 구성을 가질 수 있다. 이때 상기 테이프는 통상적인 투명 테이프 또는 종이 테이프일 수 있다.
- [0065] 또는 상기 유연성 카본계 기재층은 흑연 박막, 접착층 및 유연성 박막 시트를 포함하는 구성을 가질 수 있다. 이때 상기 유연성 박막 시트는 테이프의 기재로 사용되는 통상적인 고분자 필름일 수 있다.
- [0066] 높은 기계적 내구성을 갖는 적절한 유연성 기재를 사용하는 것은 유연성 슈퍼캐패시터를 제조하는데 있어 매우 중요하다.
- [0067] 흑연 시트 위에 테이프를 놓고 손으로 압력을 가한 뒤 떼어내는 간단한 방식을 통하여, 유연하면서도 기계적으로 안정한 흑연지 집전체를 간단히 제조할 수 있다. 이에 따라 수득된 흑연지는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 금속 시트 및 금속 와이어와 같은 다른 시판하는 유연성 기재와 비교하여, 유연성(굴곡성, 말림성 및 비틀림성), 전도성, 경제성, 표면거칠기, 다공성, 및 가공성 면에서 더욱 우수하다. 특히, 흑연지의 높은 전기전도도와 거친 표면은 전자 이동을 더욱 빠르게 하고 전기활성물질의 부착을 더욱 용이하게 한다.
- [0068] 상기 나노다공성 그래핀층은 전기적인 활성물질(active material)로서 역할을 한다.
- [0069] 상기 나노다공성 그래핀층은 2차원 평면상의 그래핀들이 3차원 네트워크로 서로 연결된 구조를 갖고, 상기 3차원 그래핀 네트워크로 인해 형성된 기공을 가지며, 상기 기공들 간에 서로 연결되어 연속적인 채널을 이룬다.
- [0070] 구체적인 일례로서, 상기 나노다공성 그래핀층은 3차원적으로 결집된 중공(hollow)의 구상 그래핀 나노단위체들로 이루어진 나노폼(nano-foam) 구조를 가질 수 있다.
- [0071] 이때, 상기 각각의 중공의 구상 그래핀 나노단위체의 평균입경은 10~500 nm, 50~400 nm, 또는 100~300 nm의 범위일 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 중공의 구상 그래핀 나노단위체의 겹질은 수 개의 그래핀층으로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 그래핀으로 이루어진 겹질의 두께는 1.2~10 nm, 또는 5~10 nm의 범위일 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 각각의 중공의 구상 그래핀 나노단위체들은 겹질 표면에 미세 공극을 가질 수 있고, 이에 따라 상기 미세 공극에 의해 나노단위체들의 기공들 간에 서로 연결될 수 있다. 즉 하나의 나노단위체의 기공은 이웃하는 나노단위체의 기공과 미세공극을 통해 연결되어 기공들 간에 3차원 네트워크로 서로 연결된 개방형 구조를 가질 수 있다.
- [0074] 예를 들어 상기 겹질 표면에 미세공극은 10~100 nm의 범위, 20~80 nm의 범위, 또는 30~50 nm의 범위의 직경을 가질 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 나노다공성 그래핀층은 높은 기공도 및 표면적을 가지며, 예를 들어 상기 나노다공성 그래핀층은 500~3000 m^2/g 의 범위, 1000~2500 m^2/g 의 범위, 또는 1500~2000 m^2/g 의 범위의 BET 표면적을 가질 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 나노다공성 그래핀층 내의 기공들은 0.5~100 nm, 2~100 nm, 또는 50~100 nm의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [0077] 이에 따라, 상기 나노다공성 그래핀층은 그래핀 활성물질이 3차원적으로 연결되어 보다 강력한 전도성 통로를 제공하고, 3차원적으로 연결된 그래핀으로 인해 생성(정의)된 기공들이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 구조를 가짐으로써 보다 빠른 전해질 확산을 도모할 수 있다.
- [0078] 상기 나노다공성 그래핀층은 나노다공성 그래핀 분말이 결집되어 형성된 것일 수 있다. 이때 상기 나노다공성 그래핀 분말은, (1a) 기재 위에 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 적층시켜 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성하는 단계; (1b) 상기 3차원 콜로이드 실리카 구조체에 그래핀 성장용 고체 탄소원 및 금속 전구체를 함

유하는 용액을 채워 넣는 단계; (1c) 상기에서 얻은 용액이 채워진 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 수소 기체 하에서 700~1,200℃로 가열함으로써 금속을 함유하는 나노다공성 구조의 그래핀을 형성하는 단계; 및 (1d) 상기 나노다공성 구조의 그래핀 중의 금속 및 상기 콜로이드 실리카를 제거하는 단계를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

- [0079] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 전극, 전해질 및 분리막을 포함하는 슈퍼캐패시터가 제공된다.
- [0080] 상기 슈퍼캐패시터는 본 발명에 따른 전극을 2개 이상 포함할 수 있으며, 예를 들어 2개 또는 3개 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 전해질 및 분리막은 슈퍼캐패시터에 통상적으로 사용되는 소재를 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 전해질은 고상 전해질일 수 있다.
- [0082] 상기 슈퍼캐패시터는 전고체상(all-solid-state)의 슈퍼캐패시터일 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 대칭형(symmetric)의 슈퍼캐패시터일 수 있다.
- [0084] 바람직한 일례로서, 상기 전해질은 고상 전해질이고, 상기 슈퍼캐패시터는 전고체상의 대칭형 슈퍼캐패시터일 수 있다.
- [0085] 상기 슈퍼캐패시터는 50 F g^{-1} 이상, 55 F g^{-1} 이상, 또는 60 F g^{-1} 이상의 범위의 최대 정전용량(capacitance)를 가질 수 있으며, 예를 들어, $50\sim 65 \text{ F g}^{-1}$, $55\sim 65 \text{ F g}^{-1}$, 또는 $60\sim 65 \text{ F g}^{-1}$ 의 범위의 최대 정전용량을 가질 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 10,000 사이클 이후에도 90% 이상, 95% 이상, 나아가 97% 이상의 정전용량 유지율을 가질 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 슈퍼캐패시터는 178.5 W kg^{-1} 의 출력 밀도에서 7.5 Wh kg^{-1} 이상, 8.0 Wh kg^{-1} 이상, 또는 8.5 Wh kg^{-1} 이상의 에너지 밀도를 가질 수 있으며, 예를 들어, 178.5 W kg^{-1} 의 출력 밀도에서 $7.5\sim 9.0 \text{ Wh kg}^{-1}$, $8.0\sim 9.0 \text{ Wh kg}^{-1}$, 또는 $8.5\sim 9.0 \text{ Wh kg}^{-1}$ 의 범위의 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [0088] 일례로서, 상기 슈퍼캐패시터는 55 F g^{-1} 이상의 최대 정전용량, 10,000 사이클 이후에 95% 이상의 정전용량 유지율, 및 178.5 W kg^{-1} 의 출력 밀도에서 7.5 Wh kg^{-1} 이상의 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [0089] 3D-그래핀 기반의 슈퍼캐패시터 소자의 전기화학적 성능의 증가는 아래의 요인에 의한 것으로 보인다:
- [0090] (i) 보다 견고하게 연결된 3D-그래핀 골격은 전자의 전도성 통로를 제공하고, 이로 인해 전하 이동을 빠르게 하여 높은 성능을 유지시킨다.
- [0091] (ii) 3D-그래핀 네트워크의 넓은 면적 및 풍부한 개방형 기공으로 인해 전해질 확산을 위한 많은 전기활성 사이트(다수 형성된 이중층)를 가질 수 있고, 전기화학적 프로세스 중에 대량 수송을 빠르게 할 수 있으며(전해질로부터 내부 표면까지의 확산 경로 길이를 단축시킴), 전기활성 물질과 전해질 간의 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0092] (iii) 3D-그래핀과 유연성 카본계 기재의 뛰어난 기계적 강도로 인해 매우 경량임에도 별다른 기재 없이 사용될 수 있다.
- [0093] (iv) 3D-그래핀을 유연성 카본계 기재층 상으로 직접 전사함으로써, 전도성 첨가제나 고분자 바인더가 필요 없고, 이에 따라 낮은 계면 저항 및 빠른 전하 이동 속도를 구현할 수 있다.
- [0094] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만 이하의 실시예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

- [0095] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 약어들의 정의는 아래와 같다:
- [0096] - 3D-그래핀: 3차원 네트워크로 서로 연결된 그래핀들 및 연속적인 채널을 이루는 기공들을 갖는 나노다공성 그래핀.
- [0097] - CVD: 화학기상증착법
- [0098] 이하의 실시예 및 실험예에서 사용한 시료 및 기기와 조건들은 아래와 같다:
- [0099] - 전극의 표면 형상은 필드방사 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4800)을 사용하여 획득되었다.
- [0100] - 라만 스펙트럼은 라만 분광기(WITec)에 의해 획득되었다.
- [0101] - 샘플의 조성 분석은 X-선 광전자 분광기(XPS, K-alpha; Escalab 250Xi model, Thermo Fisher, UK)에 의해 수행되었다.
- [0102] - 질소 흡탈착 등온곡선은 가속화된 표면과 기공도 측정기(ASAP 2020, Micrometritics)를 이용하여 획득되었다.
- [0103] - 샘플의 표면적은 BET(Barrett-Emmett-Teller) 모델을 이용하여 계산되었다.
- [0104] - 기공 크기 분포 곡선은 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 모델에 기반하여 등온곡선 흡착 결과로부터 획득되었다.
- [0105] - 3D-그래핀 분말의 전도도는 일정한 압력(40 kg cm^{-2}) 조건 하에서 분말 전도도 측정 키트를 이용하여 측정되었다.
- [0106] - 순환전압전류법, 정전류충방전법, 시간대전위차법(chronopotentiometry) 및 시간대전류법(chronoamperometry)은 VMP3 biologic electrochemical workstation을 이용하여 수행되었다.
- [0107] - 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정은 0.1 Hz to 100 kHz의 주파수 범위에서 VersaSTAT3(Princeton Applied Research)을 사용하여 수행되었다.
- [0108] - 중량별 비정전용량 $C_g \text{ (F g}^{-1}\text{)}$ 는 순환전압전류 곡선 및 정전류충방전 곡선으로부터 아래 수학적 1 및 2로부터 각각 계산되었다. 면적별 정전용량 $C_A \text{ (F cm}^{-2}\text{)}$ 는 CV 곡선 및 충방전 곡선으로부터 각각 아래 수학적 3 및 4를 이용하여 계산되었다. 에너지 밀도($E: \text{Wh kg}^{-1} \text{ (Wh cm}^{-2}\text{)}$) 및 전류 밀도($P: \text{W kg}^{-1} \text{ (W cm}^{-2}\text{)}$)는 각각 아래 수학적 5 및 6에 의해 계산되었다.
- [0109] [수학적 1]
$$C_g = \frac{1}{2vm\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} i dV$$
 [수학적 2]
$$C_g = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$
 [수학적 3]
$$C_A = \frac{1}{2vA\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} i dV$$
- [0110] [수학적 4]
$$C_A = \frac{I\Delta t}{A\Delta V}$$
 [수학적 5]
$$E = 0.5 \times C_{g(A)} (\Delta V)^2$$
 [수학적 6]
$$P = \frac{E}{\Delta t}$$
- [0111] 상기 식에서, $i \text{ (A)}$ 는 전류 응답, $V_1 \text{ (V)}$ 은 최저 전압값, $V_2 \text{ (V)}$ 은 최고 전압값, $\int i dV \text{ (A} \cdot \text{V)}$ 는 CV 곡선의 적분, $v \text{ (V s}^{-1}\text{)}$ 는 주사율, $\Delta V \text{ (V)}$ 는 전위 영역, $I \text{ (A)}$ 는 방전 전류, $\Delta t \text{ (s)}$ 는 방전 시간, 및 $m \text{ (g)}$ 는 정전용량 계산에 사용된 전기활성 물질의 질량이다.
- [0112] 실시예 1: 3D-그래핀/흑연지 전극의 제조
- [0113] 단계 (1) 3D-그래핀 분말의 합성
- [0114] 증류수에 콜로이드 실리카를 농도 10 중량%가 되도록 분산시켜 분산 용액을 제조하였다. 상기 제조된 분산 용

액을 300 nm 두께의 SiO₂/Si 기판 상에 스핀 코팅(3,000 rpm/min)을 이용해서 균일하게 도포하여 콜로이드 실리카를 적층시키고 용액을 제거하였다. 분산 용액을 도포하는 과정을 5회 반복한 후, 10 M의 황산으로 표면처리하여 두께 3 μ m의 표면활성화된 3차원 콜로이드 실리카 구조체를 형성하였다.

[0115] 가용성 녹말(Soluble starch, Junsei)을 증류수에 녹이고 FeCl₃·6H₂O를 적정량 혼합(녹말 1g 당 FeCl₃·6H₂O 3.5g 중량비)하였다. 수득한 용액을 앞서 제조한 SiO₂ 구조체 상에 코팅하여 SiO₂/녹말/FeCl₃ 복합체를 제조하였다. 상기 복합체를 진공 오븐에서 실온 건조하고, 수소/아르곤 혼합 분위기 하에서 1000℃의 온도로 30 분간 CVD 공정을 수행하여 3D-그래핀을 형성하였다. HF 및 HCl의 혼합 산으로 세척하여 SiO₂ 구조체 및 철 성분을 제거하였다. 그 결과, SiO₂/Si 기판 상에 나노폼(nano-foam) 형태의 3D-그래핀 분말이 합성되었다.

[0116] 단계 (2) 유연성 흑연 기재의 제조

[0117] 흑연 시트 상에 투명 테이프(스카치 테이프) 조각을 놓고 손으로 압력(약 8~10N)을 가한 뒤 떼어내어 유연성 종이 기반의 집전체(current collector), 즉 유연성 흑연지 기재를 제작하였다. 수득한 유연성 흑연지 기재를 별도의 처리 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0118] 단계 (3) 3D-그래핀의 계면 결집

[0119] 상기 단계 (1)에서 얻은 3D-그래핀 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에 분산시켜 3D-그래핀 분산액(0.05 중량%)을 제조하였다. 이를 1시간 초음파 처리하고, 물 40 mL와 혼합한 뒤, 에틸아세테이트(EA) 4 mL를 추가로 가하였다. 물-NMP 혼합용매 중의 그래핀 분산액에 EA를 가하자마자 반응이 일어나서 2분 내에 자가결집(self-assembly)되었다. 3D-그래핀의 자가결집 후에, 통상의 기법에 의해 유연성 흑연지 기재 상으로 전사하고, 75℃에서 12 시간 건조하였다. 그 결과 3D-그래핀/흑연지 전극이 완성되었다.

[0120] **실시예 2: 슈퍼커패시터의 제조 (2전극계)**

[0121] 6 g의 PVA를 60 mL의 95℃ 탈이온수에 용해시켜 투명한 용액을 얻었다. 이후, 상기 용액에 6 g의 H₂SO₄를 가하고 95℃에서 격렬히 교반하여 투명한 겔을 형성하였다. 앞서 제조한 3D-그래핀/흑연지 전극 2개를 PVA/H₂SO₄ 겔 전해질에 5 분간 침지하고, 실온에서 겔 전해질을 고상화시켰다. 이후, 여과지를 분리막으로 이용하여 상기 두 전극을 조립하여 유연성의 전고체상의 대칭형 슈퍼커패시터를 형성한 후, 실온에서 밤새 건조하여 전해질 내의 남은 수분을 제거하였다. 겔 전해질을 고형화한 후에, 고체상의 유연성 슈퍼커패시터를 테이프로 밀봉하여 수분의 흡수를 방지하였다.

[0122] **실험예 1: 3D-그래핀의 특성**

[0123] **도 1의 (a)**는 상기 실시예 1의 단계 (1)에서 제조한 3D-그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. **도 1의 (a)**에서 보듯이, 3D-그래핀의 라만 스펙트럼은 I_D/I_G 비율이 1.01인 D, G 및 2D 밴드에 의한 1331, 1579 및 2718 cm⁻¹의 주피크를 보여주며, 이는 다층 그래핀이 형성되었음을 의미한다.

[0124] 상기 실시예 1의 단계 (1)에서 제조한 3D-그래핀의 화학적 특성을 XPS로 관찰하여 **도 1의 (b)**에 나타내었다. 디콘볼루션된 C1s 스펙트럼은 C-C에 의한 주피크, 및 C-O, C-O-C, C=O 및 O=C-O에 의한 약한 피크를 보여준다. 이때 C-C, C-O, C-O-C, C=O 및 O=C-O 간의 비율은 각각 70.00%, 12.9%, 3.46%, 3.08%, 및 10.53%이었다. 3D-그래핀에서 C-C와 비교하여 산소-함유기의 함량이 낮은 것은, 전구체를 이용한 CVD 공정에 의해 벌크 수준으로 제조된 3D-그래핀의 품질이 높음을 의미한다. 분말 전도도 측정 키트에 의해 측정된 3D-그래핀의 전도도는 **도 7**에서 보듯이 4.39 S/cm이었다.

[0125] 실험예 2: 3D-그래핀/흑연지 전극의 특성

[0126] 도 6에 상기 실시예 1의 단계 (1) 내지 (3)을 거쳐 제조한 3D-그래핀/흑연지 전극의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 도 6에서 보듯이, D, G 및 2D 밴드에 의한 1337 , 1587 and 2719 cm^{-1} 의 피크가 관찰되었다. 이때 3D-그래핀/흑연지 전극의 I_D/I_G 강도 비는 0.9 로 측정되었고, 이는 다층 그래핀의 전형적인 특징이다.

[0127] 도 1의 (d) 내지 (g)에 3D-그래핀/흑연지 전극의 FE-SEM 및 사진 이미지를 나타내었다. 도 1의 (e)에서 보듯이, 흑연지의 표면 상에 3D-그래핀이 균일하고 단단하게 결합되었음을 확인할 수 있다. 도 1의 (d)에서 보듯이 3D-다공성 그래핀은 연속적인 다공성 벽의 형태를 보이는 수많은 3차원 네트워크에 의한 큰 기공들로 이루어진다. 도 8는 3D-그래핀의 N_2 흡탈착 등온곡선으로서, 3D-그래핀의 BET 표면적은 $1661\text{ m}^2/\text{g}$ 로 계산되었다. 이와 같은 3D-그래핀은 넓은 활성 표면적을 갖고 높은 기공도에 의한 많은 전기활성 사이트를 가지므로, 전해질 이온을 전극의 내부 영역으로 확산시키고 전해질 이온의 흡착도를 높여 슈퍼캐패시터 내의 전기화학 에너지 저장성을 향상시킨다.

[0128] 도 1의 (e) 내지 (g)는 3D-그래핀/흑연지 전극을 굽히거나 말아서 강아지풀 위에 올려놓은 사진으로서, 본 발명의 전극이 유연성과 기계적 강도 면에서 매우 우수하고 밀도가 현저히 낮음을 확인할 수 있다. 이에 따라 유연성 및 경량성이 매우 뛰어난 전고체상 대칭형 슈퍼캐패시터를 제조할 수 있다.

[0129] 실험예 3: 전기화학적 특성 (1)

[0130] 흑연지 또는 상기 실시예 1에서 제조한 3D-그래핀/흑연지 전극을 이용하여, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 전해질을 갖는 3전극계로 구성한 뒤 순환전압전류법(CV) 및 정전류충방전 시험을 수행하여, 전극의 전기화학적 성능을 평가하였다(도 9 참조).

[0131] 흑연지 전극 및 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 10 mV s^{-1} 의 전위 주사율을 유지하면서 CV 곡선을 얻어서 도 9의 (a)에 나타내었다. 두 개의 전극의 CV 곡선이 모두 이상적인 직사각형 형태를 나타내었고 이는 이상적인 전기용량 거동을 가짐을 의미한다. 또한, 정전류충방전 곡선(도 9의 (b))은 선형의 대칭인 삼각형을 나타내었고, 이는 전형적인 전극의 전기화학적 이중층 전하저장 거동을 나타낸다. 흑연지로서 이루어진 전극과 비교하여, 3D-그래핀/흑연지 전극은 CV 곡선에서 훨씬 넓은 적분 면적 및 긴 방전 시간을 나타내었다. 3D-그래핀/흑연지 전극에 대해 5 내지 100 mV s^{-1} 의 서로 다른 주사율에서 CV 곡선을 얻어서 도 9의 (c)에 나타내었다. 모든 CV 곡선들이 직사각형을 나타내었으며, 높은 주사율에서도 원래의 형태를 유지하였고, 이는 이상적인 이중층 전기용량 거동, 낮은 접촉 저항 및 높은 전극 성능을 가짐을 의미한다. 또한, 주사율이 5 mV s^{-1} 에서 100 mV s^{-1} 로 증가함에 따라, CV 곡선의 적분 면적이 증가하였다. CV 곡선으로부터 상기 수식 1 및 2를 이용하여 3D-그래핀/흑연지 전극의 면적별 및 중량별 비정전용량을 계산하였다. 주사율의 증가에 따른 3D-그래핀/흑연지 전극의 면적별 및 중량별 정전용량 값의 변화는 도 9의 (d)에 나타내었다. 3D-그래핀/흑연지 전극의 면적별 및 중량별 정전용량 값은 5 mV s^{-1} 의 주사율에서 15.6 mF cm^{-2} 및 260 F g^{-1} 으로 계산되었다. 주사율이 100 mV s^{-1} 로 증가 시에, 3D-그래핀/흑연지 전극의 비정전용량은 12.4 mF cm^{-2} 및 207 F g^{-1} 로 유지되어 79.5%의 정전용량 유지율을 나타내었으며, 이에 상기 전극의 성능이 매우 뛰어남을 알 수 있다. 또한, 상기 전극의 전기이중층(EDLC)의 거동을 확인하기 위해, 서로 다른 전류 밀도에서 정전류충방전을 측정하여 도 9의 (e)에 나타내었다. 모든 충방전 곡선들은 2 mA cm^{-2} 의 높은 전류 밀도에서도 선형의 대칭인 삼각형을 나타내었으며, 이는 우수한 전기용량 거동과 빠른 충전 성능을 나타낸다. 모든 충방전 곡선들은 2 mA cm^{-2} 의 높은 전류 밀도에서도 선형의 대칭인 삼각형을 나타내었으며, 이는 우수한 전기용량 거동과 빠른 충전 성능을 나타낸다. 충방전 곡선으로부터 계산된 3D-그래핀/흑연지 전극의 면적별/중량별 정전용량은 0.1 mA cm^{-2} 및 2 mA cm^{-2} 에서 각각 $15\text{ mF cm}^{-2}/250\text{ F g}^{-1}$ 및 $10.75\text{ mF cm}^{-2}/180\text{ F g}^{-1}$ 이었다. 2 mA cm^{-2} 인 경우에도, 초기 정전용량의 약 72%가 유지되었으므로, 우수한 성

능을 확인할 수 있었다.

[0132] 또한, 흑연지 전극 및 3D-그래핀/흑연지 전극의 나이퀴스트 곡선을 도 10에 나타내었다. 도 10에 첨부한 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 결과를 보면, 3D-그래핀/흑연지 전극이 3전극계에서 매우 우수한 전기화학적 성능을 나타냄을 알 수 있다.

[0133] 또한, 상기 실시예 2와 같이 두 개의 3D-그래핀/흑연지 전극, 분리막으로서 여과지, 및 겔 전해질로서 PVA-H₂SO₄를 사용하여 전고체상의 유연성 대칭형 슈퍼캐패시터를 제조하였다. 제조된 슈퍼캐패시터는 경량이면서 매우 유연하고 접혀지거나 비틀리거나 또는 말리더라도 구성요소 간의 결합이 망가지지 않았다. 유연성 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성을 CV 및 정전류충방전 측정에 의해 시험하였다. 도 2의 (a)에 5~100 mV s⁻¹의 서로 다른 주사율에서 측정한 유연성 슈퍼캐패시터의 CV 곡선을 나타내었으며, 높은 주사율에서도 거의 직사각형의 형태임을 확인할 수 있어서, 두 개의 3D-그래핀/흑연지 전극이 효율적인 전기적 이중층을 형성하였음을 의미한다. 도 2의 (b)에 주사율에 따른 대칭형 슈퍼캐패시터의 비정전용량 변화를 나타내었다. 슈퍼캐패시터의 중량별 및 면적별 비정전용량은 5 mV s⁻¹의 주사율에서 각각 80 F g⁻¹ and 11.1 mF cm⁻²으로 계산되었다. 도 2의 (c)에 다양한 전류 밀도에서 0~1 V의 전압 영역(voltage window)에 대해 얻은 슈퍼캐패시터의 정전류충방전 곡선을 나타내었다. 전압-시간 간에 선형적 관계가 성립하였고 대칭적 충방전 특성을 나타내었으므로, 전고체상의 유연성 슈퍼캐패시터의 전기용량 특성이 우수함을 알 수 있다. 도 2의 (d)에 방전 전류에 따른 비정전용량의 변화를 나타내었다. 전고체상의 유연성 슈퍼캐패시터의 비정전용량은 0.05 mA의 전류에서 64 F g⁻¹(중량기준) 및 9 mF cm⁻²(면적기준)으로 계산되었다.

[0134] 실험예 4: 전기화학적 특성 (2)

[0135] 전고체상의 슈퍼캐패시터의 전기화학적 성능을 평가하기 위해, 초기 사이클, 및 10,000 사이클 이후에 각각 EIS 및 CV 테스트를 수행하였다. 유연성 슈퍼캐패시터에 대해 0.5 mA cm⁻²의 전류밀도를 유지하면서 10,000 사이클의 정전류충방전을 실시하여 장시간 사이클 안정성을 시험하였다. 초기 6,000 사이클 동안 정전용량이 약간 증가하였으며(즉 첫 사이클(90%)부터 6,000 사이클(100%)까지), 이는 활성물질의 전기활성 과정에 기인한 것이다. 또한 상기 소자는 10,000 사이클 이후에도 초기 비정전용량의 99%를 유지하여 장시간 사이클 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

[0136] 도 3의 (a)의 삽입도는 장시간 충방전 과정에서 발생하는 전기화학적 변화가 없음을 나타낸다. 유연성 슈퍼캐패시터의 초기 및 10,000 사이클 이후의 CV 및 나이퀴스트 곡선을 도 3의 (b)에 나타내었다. 상기 소자의 사이클 테스트 전후의 CV 곡선(삽입도)은 비틀림이 거의 없이 유사한 직사각형을 나타내었다. 또한 나이퀴스트 곡선에서 고주파 영역에서의 사이클 테스트 전후의 변화가 거의 없어서 소자가 우수한 전기전도성을 가짐을 알 수 있다. 저주파 영역에서 가상의 축에 거의 평행한 직선을 나타내는 것은 소자가 이상적인 전기용량 거동을 가짐을 의미한다. 이와 같은 결과를 통해 유연성의 슈퍼캐패시터가 10,000 사이클 이후에도 성능 면에서 특별히 저하되지 않았으며, 이로부터 장시간 사이클에서도 높은 전기화학적 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0137] 슈퍼캐패시터의 에너지 밀도 및 출력 밀도를 상기 수학적 식 5 및 6을 이용하여 계산하였다. 도 3의 (c) 및 (d)의 라곤 곡선에서 보듯이, 유연성 슈퍼캐패시터는 178.5 W kg⁻¹ (25 μW cm⁻²)의 출력 밀도에서 8.87 Wh kg⁻¹ (1.24 μWh cm⁻²)의 높은 에너지 밀도를 나타내고, 7,142 W kg⁻¹ (1 mW cm⁻²)의 최대 출력 밀도에서 5.45 Wh kg⁻¹ (0.76 μWh cm⁻²)의 에너지 밀도를 나타내었다.

[0138] 에너지 밀도 및 출력 밀도는 슈퍼캐패시터의 성능을 좌우하는 두가지 주요 요인으로서, 이와 같은 본 발명의 슈퍼캐패시터의 에너지/출력 밀도 값은 종래의 대칭형 전고체상의 유연성 슈퍼캐패시터의 에너지/출력 밀도와 비교할 때 향상된 수치에 해당한다. 참고로, 종래의 주름진 그래핀 필름은 11.77 μW cm⁻²에서 0.27 nWh cm⁻²을 나타내고, 종래의 초박막 평면 CVS 그래핀은 2.0 μW cm⁻²에서 2.8 nWh cm⁻²을 나타내고, 종래의 그래핀 직조전 필름은 1 μWh cm⁻²을 나타내고, 종래의 열적 환원된 그래핀옥사이드 필름은 27.7 W kg⁻¹에서 5.8 W h kg⁻¹을 나

타내고, 종래의 그래핀 셀룰로오스 종이는 $2 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 을 나타내고, 종래의 그래핀 하이드로젤 필름은 약 0.25 kW kg^{-1} 에서 약 6.45 Wh kg^{-1} 을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0139] **실험예 5: 기계적 특성**

[0140] 상기 실시예 2에서 제조한 슈퍼캐패시터의 기계적 특성을 알아보기 위해, 3D-그래핀/흑연지 기반의 대칭형 소자를 다양한 형태로 구부린 후 50 mV s^{-1} 의 주사율에서 CV 곡선을 얻었다. 도 4에 평평한 상태, 굽힌 상태, 말린 상태, 비틀린 상태에서 얻은 CV 곡선을 나타내었다.

[0141] 수득한 CV 곡선들은 가혹한 조건에서도 비틀림이 거의 없는 직사각형 형태(이상적인 전기용량 거동)를 유지하면서 서로 중첩되었으며, 이는 본 발명의 유연성 슈퍼캐패시터가 뛰어난 유연성 및 전기화학적 안정성을 가짐을 의미한다. 이와 같은 결과를 통해 본 발명의 유연성 슈퍼캐패시터가 유연성 전기 소자에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

[0142] **실험예 6: 통합된 슈퍼캐패시터의 성능**

[0143] 다양한 응용을 위한 출력 및 에너지 요건(높은 구동 전압 및 소자의 전기용량)에 맞도록, 2개 또는 3개의 소자를 직렬로 연결하여 통합된 유연성 슈퍼캐패시터의 성능을 시험하였다.

[0144] 도 5의 (a) 및 (b)에서 보듯이, 2개 또는 3개의 소자가 직렬로 연결하여 슈퍼캐패시터를 통합시킬 경우 전압 영역(voltage window)이 보다 증가하였고, 구체적으로 3개의 소자가 직렬로 연결된 경우 1 V의 전압을 갖는 단일 소자보다 3배 증가하여 전자 소자의 높은 전압 요건을 만족하였다(병렬로 연결된 소자의 전기화학적 성능 평가 결과는 도 11에 나타내었다).

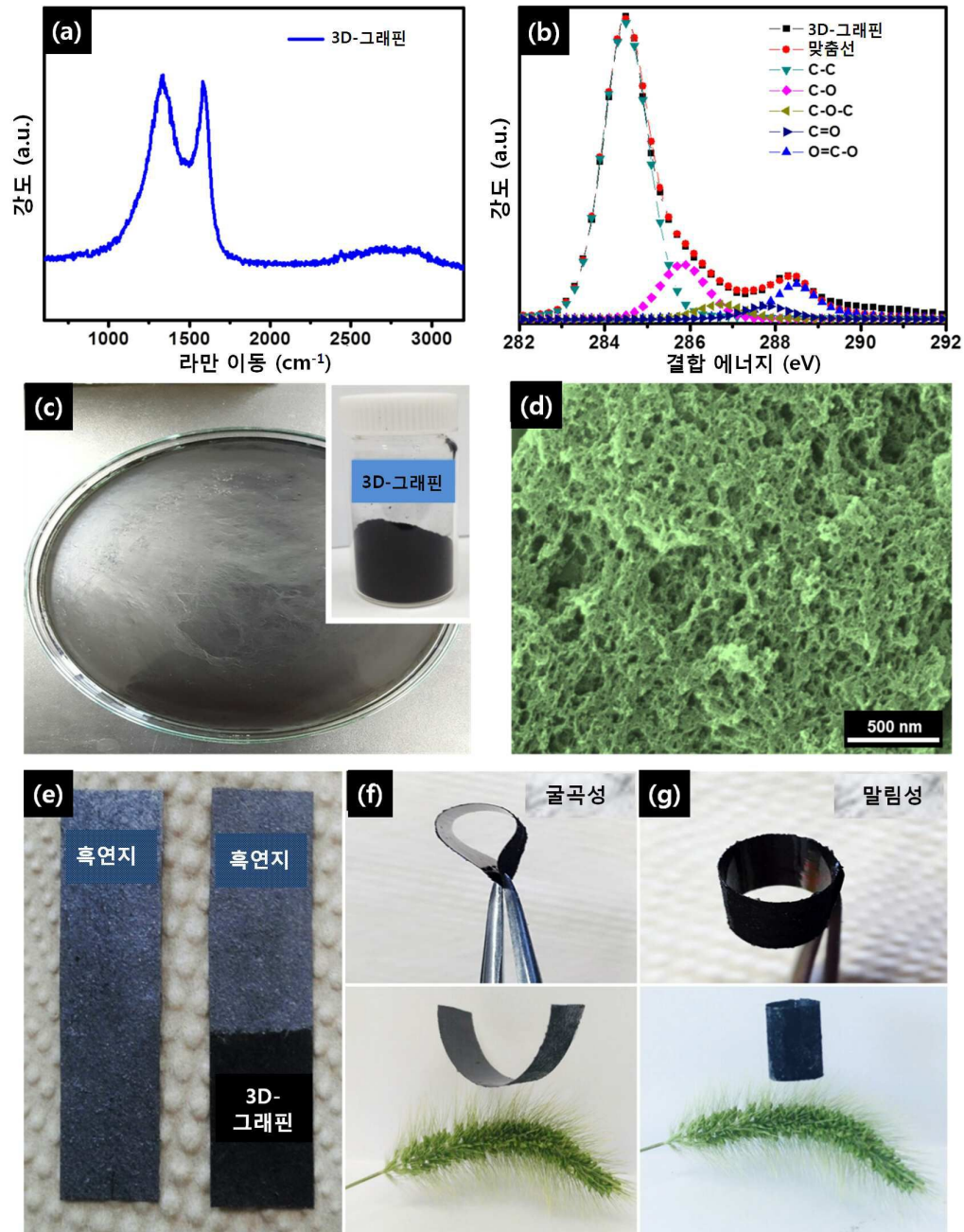
[0145] 실시예 2에서 제조한 슈퍼캐패시터 3개를 나란히 직렬로 연결하여 1.5 V의 구동 전압을 갖는 녹색 LED를 점등하였다(도 5의 (c) 참조) 일렬로 연결된 슈퍼캐패시터는 3 V의 전위로 충전된 후에 녹색 LED를 10분 이상 밝게 점등시켰고, 이로부터 유연성 전자기기에 적용되는 효과적인 에너지 저장소로서 매우 유용함을 알 수 있다.

[0146] 추가로, 실시예의 소자에 대해 누설 전류 및 자기방전 특성을 시험하여 실제 활용에 적합한지를 확인하였다. 도 5의 (d)에서 보듯이, 유연성 슈퍼캐패시터는 약 $6.5 \mu\text{A}$ 의 낮은 누설 전류와 개방회로 전위감쇠(삽입도)를 나타내었고, 이로부터 실시예의 슈퍼캐패시터가 우수한 전기화학적 성능을 가짐을 알 수 있다.

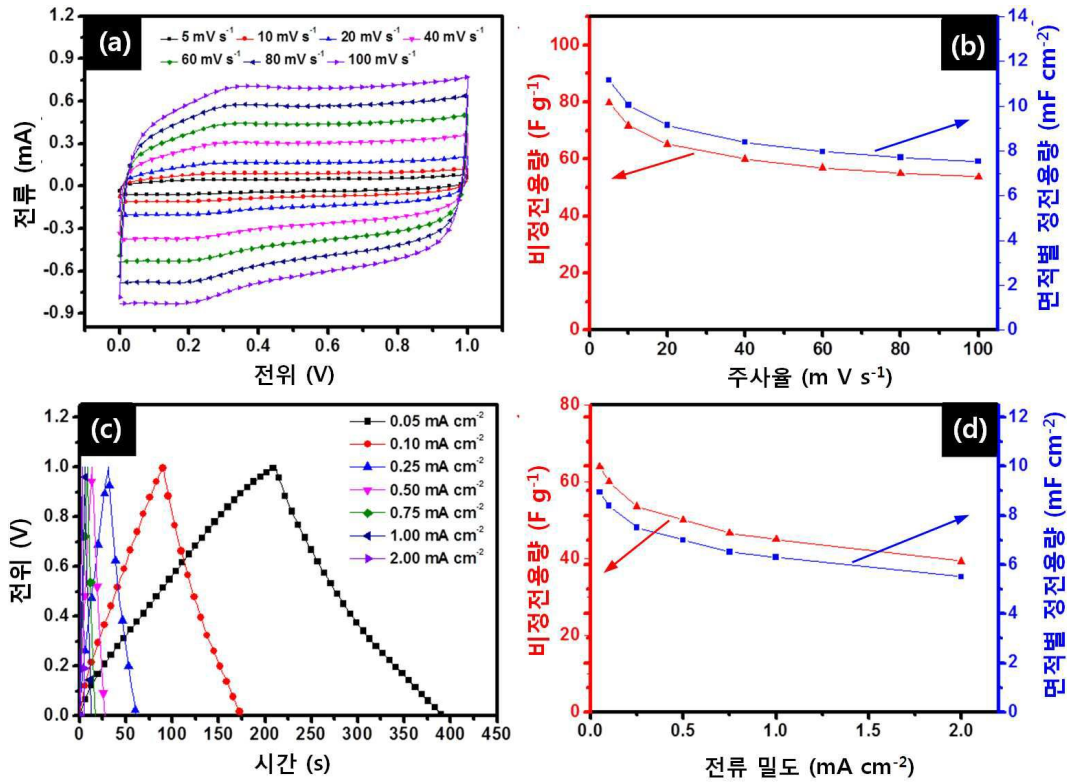
[0147] 이상의 결과로부터 실시예의 대칭형 유연성 슈퍼캐패시터의 뛰어난 활용성을 확인할 수 있었고, 이는 오늘날 요구되는 휴대성/착용성 에너지 저장장치용 소자 특성을 만족한다.

도면

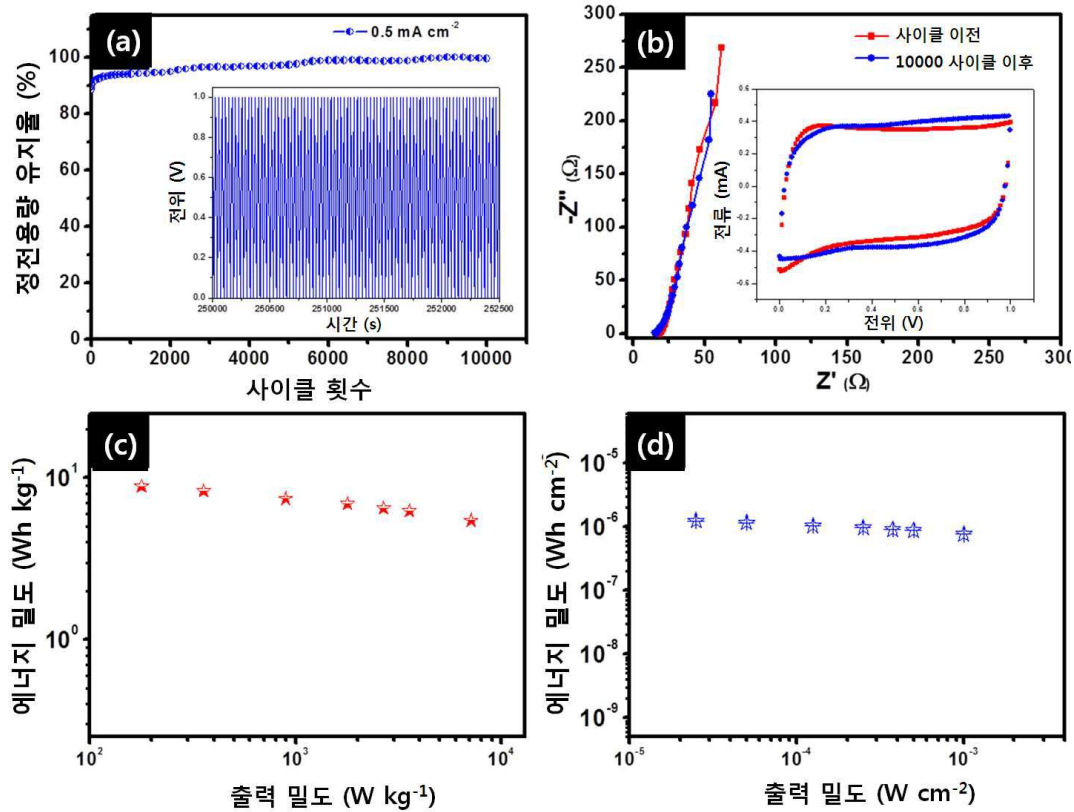
도면1



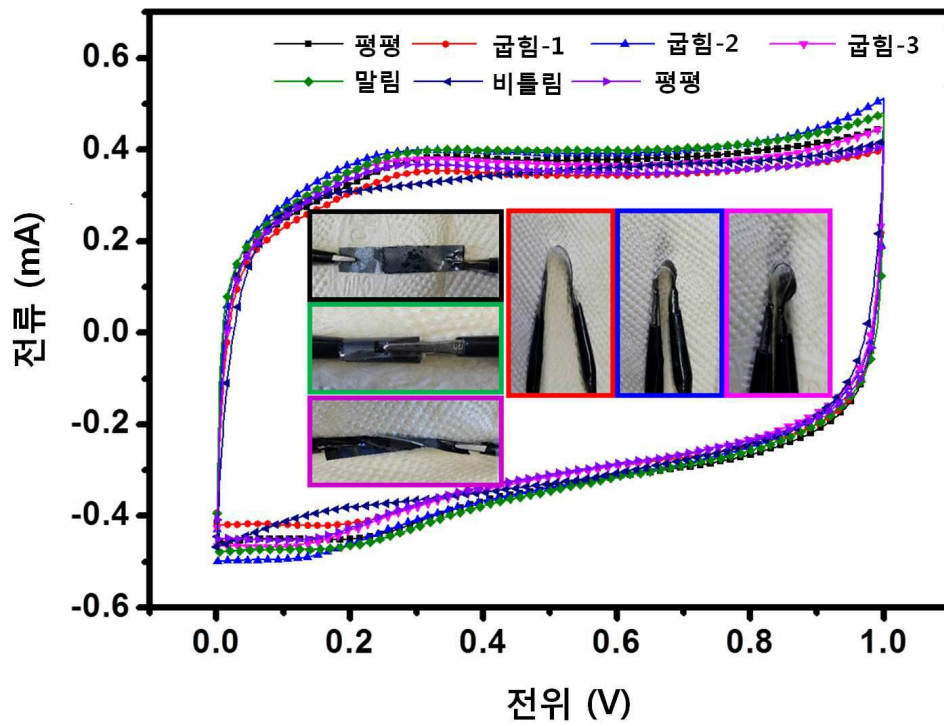
도면2



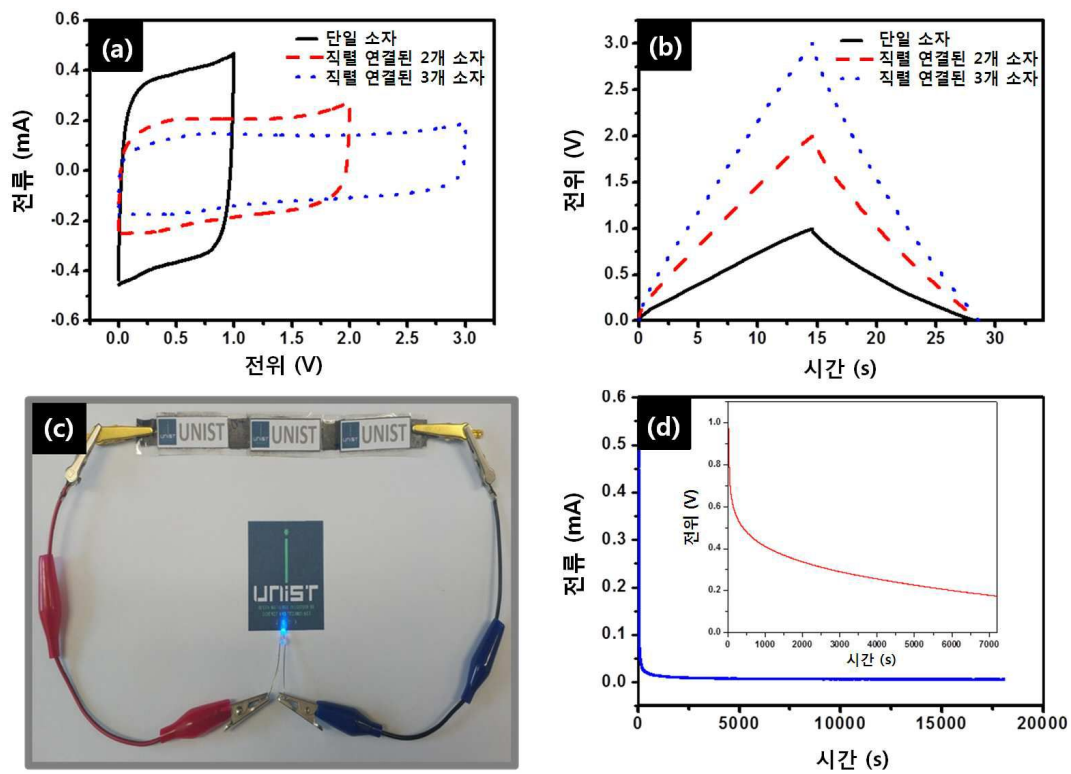
도면3



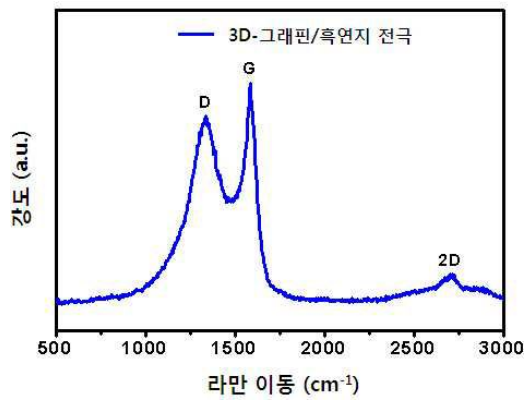
도면4



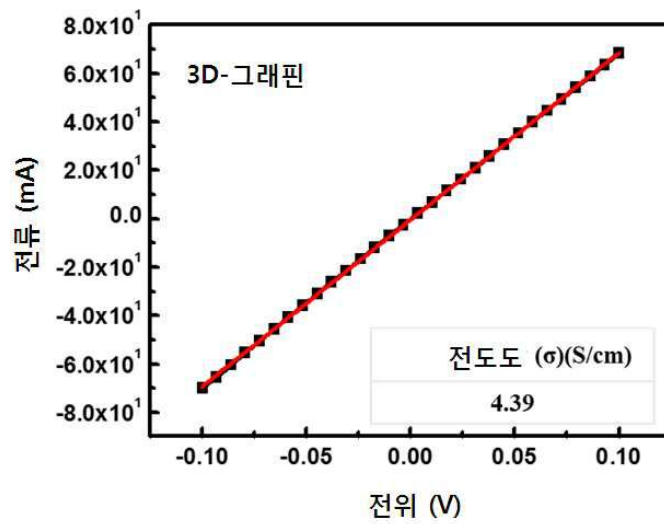
도면5



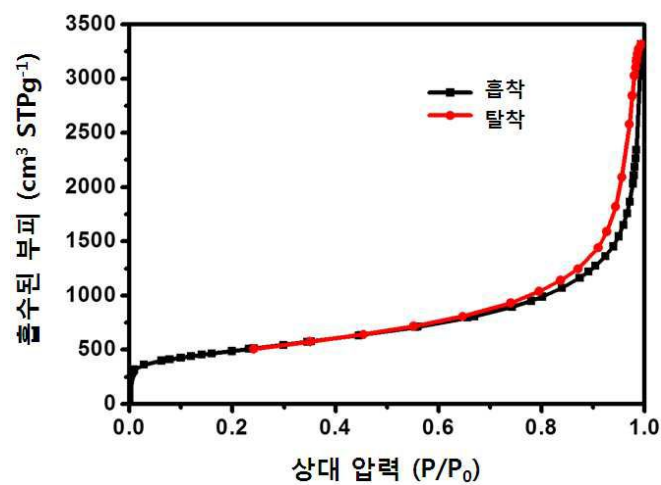
도면6



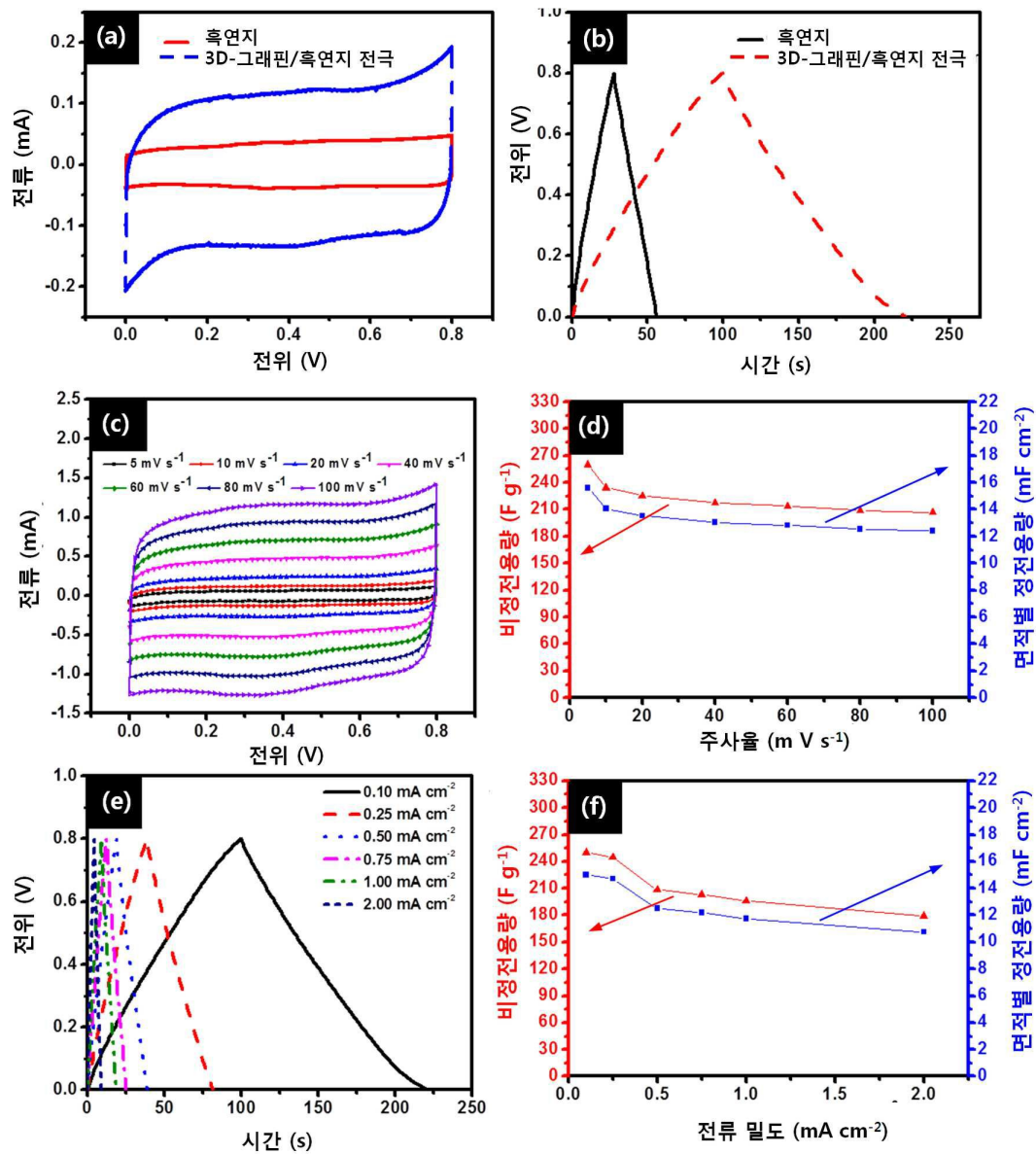
도면7



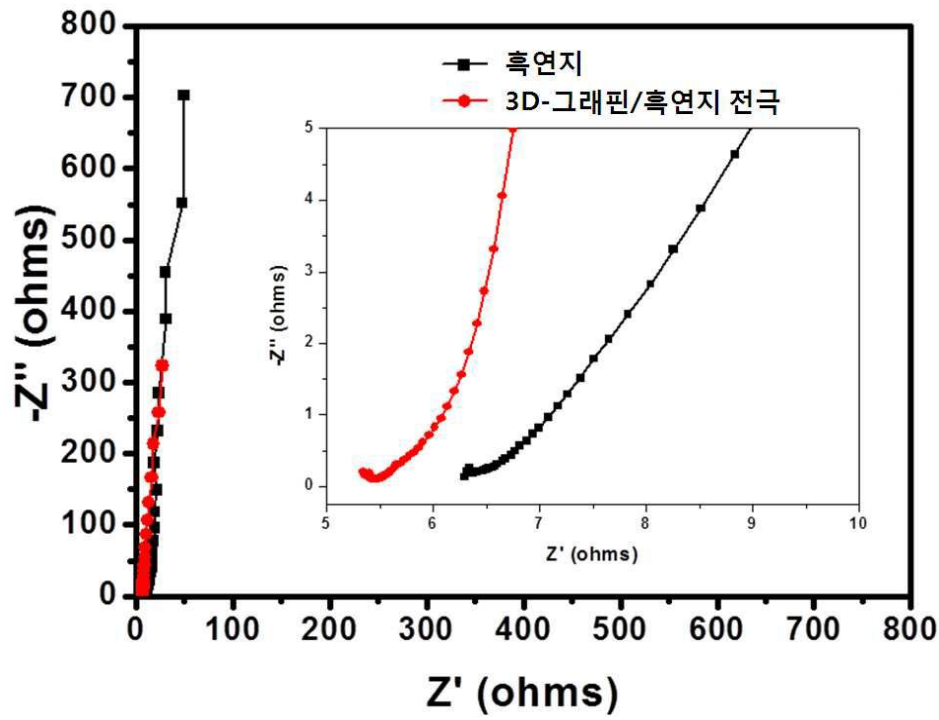
도면8



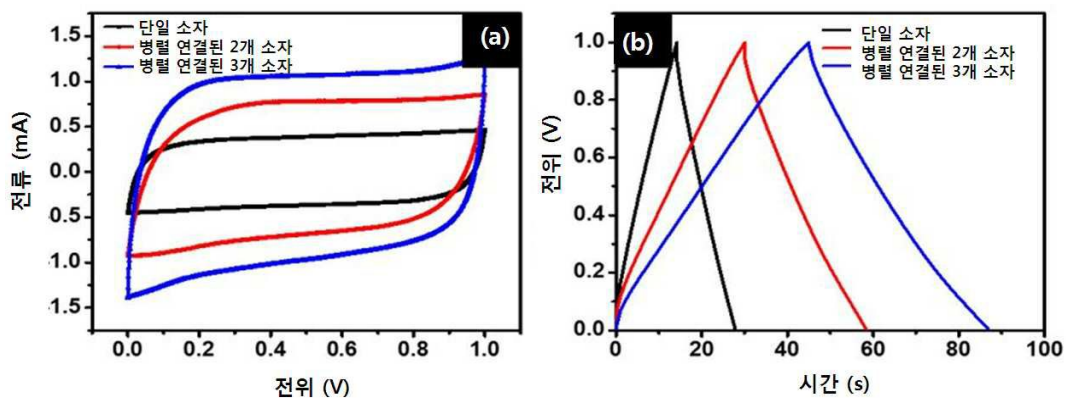
도면9



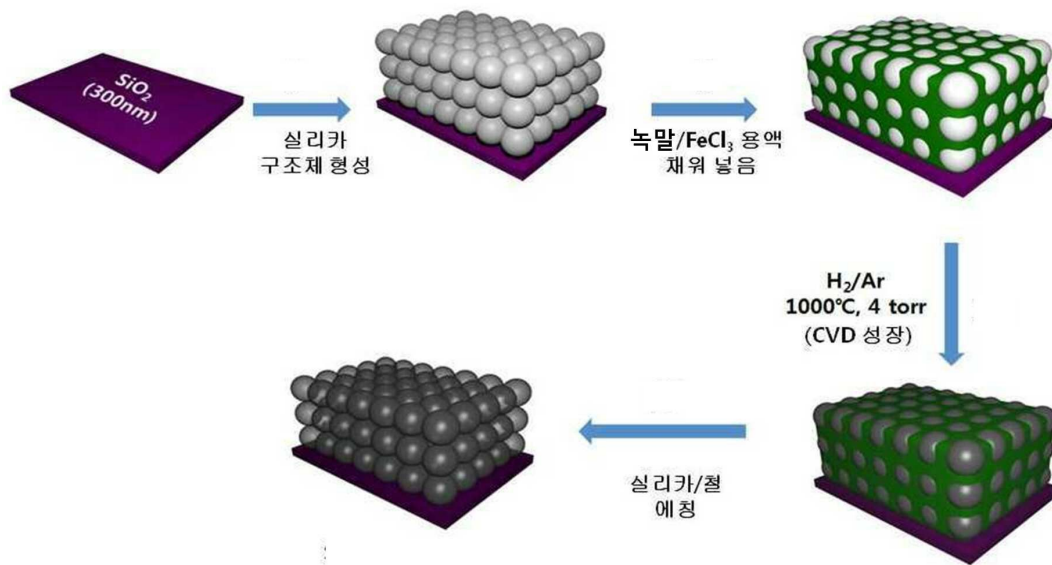
도면10



도면11



도면12



도면13

