



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0163743
(43) 공개일자 2022년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/86 (2013.01) H01G 11/40 (2013.01)
H01G 11/56 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/86 (2021.01)
H01G 11/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0072279
(22) 출원일자 2021년06월03일
심사청구일자 2021년06월03일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안전형
경상남도 진주시 에나로175번길 11, 404동 3301호(충무공동, 혁신도시충흥에스-클래스센트럴시티4단지)
이영근
인천광역시 미추홀구 남주길125번길 18(주안동)
이재연
경상남도 진주시 진주대로942번길 19-6, 201호(칠암동)
(74) 대리인
특허법인 무한

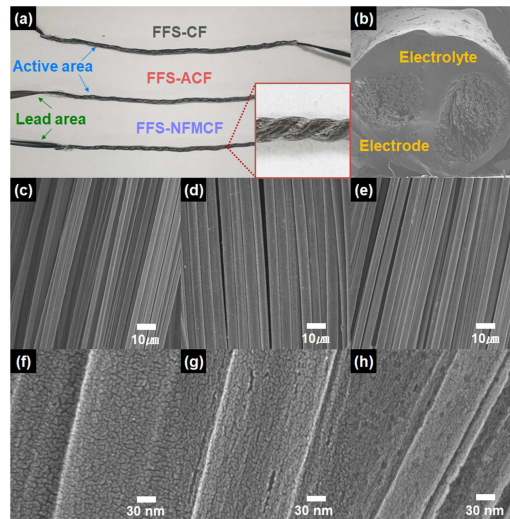
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 플렉시블 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 플렉시블 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성인 탄소섬유; 를 포함하고, 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인, 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107427
과제번호	2020R1C1C1010611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	충전기/정류기 Free 에너지 자립화 시스템: 에너지 발전 및 저장 일체화를 위한 유
도전하분리 규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 격자 내에 질소 및 할로겐이 도핑되고, 메조 다공성인 탄소섬유;
를 포함하고,
상기 할로겐은, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
탄소섬유 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 질소 및 할로겐은,
1 원자% 내지 4 원자%로 도핑되고,
상기 질소 대 상기 할로겐의 비율 (at%)은, 3 : 1 내지 6 : 1인 것인,
탄소섬유 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 탄소섬유 전극은,
2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것인,
탄소섬유 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 탄소섬유 전극은,
Z형 꼬임 구조를 가지며,
꼬임 간격 10 μm 내지 30 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 45 ° 인 것인,
탄소섬유 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 탄소섬유는, 1000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발이고,
상기 탄소섬유의 직경은, 1 μm 내지 1000 μm 인 것인,

탄소섬유 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유는,

$280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 비표면적, $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 내지 $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 기공부피, 2.5 nm 내지 3nm 의 기공크기 및 35% 내지 40% 기공 부피분을 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

탄소섬유 전극.

청구항 7

전해질이 코팅된 탄소섬유 전극;

을 포함하고,

상기 탄소섬유는, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성인 것인,

섬유형 슈퍼커패시터.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소섬유 전극은, 제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 탄소섬유 전극인 것인,

섬유형 슈퍼커패시터.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 전해질은,

폴리비닐알코올 (PVA), 인산 (H_3PO_4), 황산 (H_2SO_4), 수산화 나트륨 (NaOH), 수산화 칼륨 (KOH), 수산화 칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 겔 전해질인 것인,

섬유형 슈퍼커패시터.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 섬유형 슈퍼커패시터는,

0.50 mm 내지 2.50 mm의 두께를 갖는 것인,

섬유형 슈퍼커패시터.

청구항 11

제7항에 있어서,
 상기 섬유형 슈퍼커패시터는,
 전력 밀도 $18 \mu\text{W cm}^{-2}$ 내지 $90 \mu\text{W cm}^{-2}$ 에서 최대 에너지 밀도 $25.3 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 내지 $30.5 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ 인 것인,
 섬유형 슈퍼커패시터.

청구항 12

탄소섬유를 도펀트 소스 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계;
 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및
 건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계;
 를 포함하는,
 탄소섬유 전극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
 상기 도펀트 소스 용액은, 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물 및 용매를 포함하고,
 상기 화합물은, 할로젠화 암모늄인 것인,
 탄소섬유 전극의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,
 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계
 를 더 포함하는 것인,
 탄소섬유 전극의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,
 상기 탄소섬유를 건조하는 단계는,
 50°C 내지 80°C 온도; 및 진공, 또는 N_2 내지 Ar 중 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 이루어지고,
 상기 열처리하는 단계는,
 500°C 내지 900°C 온도; 및 공기, 또는 N_2 내지 Ar 중 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 이루어지는 것인,
 탄소섬유 전극의 제조방법.

청구항 16

탄소섬유를 도펀트 소스 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계;

도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및
건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계; 및
탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계;
를 포함하는,
섬유형 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,
성가 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계는:
열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 전해질을 상기 탄소섬유 상에 코팅하거나 또는 열처리된 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 것인,
섬유형 슈퍼커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 플렉시블 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유연한 섬유 기반 전자 섬유는, 웨어러블 기술에서 전자 응용 프로그램의 범위를 확장할 수 있는 실질적인 잠재력을 가진 미래의 지능형 플랫폼을 제공하는 것으로 간주된다. 이와 관련하여, 유연한 섬유로 구성된 에너지 저장 장치는, 구부러진 상태, 매듭진 상태 및 말린 상태에서 웨어러블 전자 섬유의 효율적인 전원 공급 및 작동을 위한 핵심 기능이다.

[0003] 최근에는 구부러진 상태, 매듭진 상태 및 말린 상태 등의 극한 상황을 견딜 수 있는 플렉시블 슈퍼커패시터에 적합한 전극 소재를 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 유연한 섬유 기반 전자 섬유로 탄소섬유는, 뛰어난 유연성과 기계적 강도로 인해 플렉시블 슈퍼커패시터의 전극 재료에 이상적인 후보이다. 또한, 탄소섬유는, 활물질과 집전체 역할을 동시에 할 수 있으며, 여러 섬유를 꼬아서 높은 유연성, 착용성, 우수한 기계적 특성을 가진 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터 (FFS, Flexible fibrous supercapacitor)의 제작에 유리할 수 있다. 또한, EDLC (electrical double layer capacitors) 기반의 탄소섬유는, 손쉬운 제조 공정, 높은 전력 밀도 및 우수한 장기 안정성으로 인해 플렉시블 에너지 저장 시스템의 요구 사항을 더욱 충족시킬 수 있다. 따라서 이러한 장점은, 웨어러블 전자 시스템에 쉽게 적용될 수 있으므로 섬유형 슈퍼커패시터가 기존 슈퍼커패시터 및 LIB (lithium-ion batteries)에 대한 바람직한 대안이 될 수 있다.

[0004] 탄소섬유 전극과 겔 전해질로 구성된 섬유형 슈퍼커패시터는, 낮은 기계적 유연성 뿐만 아니라 전극 사이의 비효율적 계면 이용으로 인해 낮은 정전 용량, 낮은 속도 성능 및 낮은 수명 안정성이라는 단점을 보유하고 있다. 최근에, 금속, 금속 산화물, 고분자와 같은 기공 형성제의 사용과 수산화 칼륨 (KOH) 활성화 등 탄소섬유 전극의 비표면적 개선을 위한 다양한 전략이 연구되고 있으나, 이러한 다공성 조성은, 주로 미세기공을 생성하여 저속 성능을 향상시킬 수 있지만 느린 이온 확산으로 인해 슈퍼 커패시터의 고속 성능을 향상시키는 것이 어렵다.

[0005] 따라서, 웨어러블 장치 시스템에 적용하기 위한 전기 화학적 성능과 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 유연한 섬유 기반 전자 섬유, 즉 탄소섬유의 개발 및 연구가 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 다공성 조성 (porosity tuning) 및 이중원자 도핑

(heteroatom-doping)에 의한 표면 엔지니어링 공정으로 전기화학적 특성뿐만 아니라 기계적 유연성이 개선된 플렉시블 탄소섬유 전극을 제공하는 것이다.

- [0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 탄소섬유 전극을 포함하는, 고성능 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 탄소섬유 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성인 탄소섬유; 를 포함하고, 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인, 탄소섬유 전극에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 질소 및 할로젠은, 1 내지 4 원자%로 도핑되고, 상기 질소 대 상기 할로젠의 비율 (at%)은, 3 : 1 내지 6 : 1인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 전극은, Z형 꼬임 구조를 가지며, 꼬임 간격 10 μm 내지 30 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 45 ° 인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유는, 1000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발이고, 상기 탄소섬유의 직경은, 7 μm 내지 9 μm 인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유는, 280 m^2g^{-1} 내지 330 m^2g^{-1} 비표면적, 0.15 cm^3g^{-1} 내지 0.20 cm^3g^{-1} 기공부피, 2.50 nm 내지 3.00 nm의 기공크기 및 35.00 내지 40.00 % 메조기공 부피분율 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 전해질이 코팅된 탄소섬유 전극; 을 포함하고, 상기 탄소섬유는, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성인 것인, 섬유형 슈퍼커패시터에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 전극은, 본 발명에 의한 탄소섬유 전극인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해질은, 폴리비닐알코올 (PVA), 인산 (H_3PO_4), 황산 (H_2SO_4), 수산화 나트륨 (NaOH), 수산화 칼륨 (KOH), 수산화 칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 및 수산화 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 겔 전해질인 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 섬유형 슈퍼커패시터는, 0.50 mm 내지 2.50 mm의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 섬유형 슈퍼커패시터는, 전력 밀도 18 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 내지 90 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 에서 최대 에너지 밀도 25.3 $\mu\text{W h cm}^{-2}$ 내지 30.5 $\mu\text{W h cm}^{-2}$ 인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 탄소섬유를 도펀트 소스 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계; 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및 건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계; 를 포함하는, 탄소섬유 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 도펀트 소스 용액은, 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물 및 용매를 포함하고, 상기 화합물은, 할로젠화 암모늄인 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유를 건조하는 단계는, 50 °C 내지 80 °C 온도; 및 진공, 또는 N₂ 내지 Ar 중 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 이루어지고, 상기 열처리하는 단계는, 500 °C 내지 900 °C 온도; 및 공기 (Air), 또는 N₂ 내지 Ar 중 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 이루어지는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 탄소섬유를 도펀트 소스 용액에 함침시켜 상기 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계; 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및 건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계; 및 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계; 를 포함하는, 섬유형 슈퍼커패시터의 제조방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 성가 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계는: 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 전해질을 상기 탄소섬유 상에 코팅하거나 또는 열처리된 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은, 1) 메조 다공성 구조로 개선하여 비표면적과 메조 기공 분율을 향상시키고, 2) 질소 (N)와 할로젠, 예를 들어, 플루오린 (F)을 탄소에 도핑시켜 기계적 유연성 및 전기화학적 특성이 개선된 탄소섬유를 제공하고, 이를 이용하여 플렉시블 탄소섬유 전극 및 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다. 즉, 메조 다공성 구조는, 전기화학적 반응 영역을 확장시켜 에너지 저장용량 (커패시턴스)를 향상시켰고, N 도핑은 전기전도도의 향상을 이끌어 빠른 속도에서의 커패시턴스 값을 향상시킬 수 있다. 또한, 할로젠 도핑, 예를 들어, F 도핑의 경우 표면 젖음성을 향상시켜 사이클링 특성을 향상시키고, 고성능의 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 의한 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터는, 소형에서 대형으로 스케일 업(생산 규모 및/또는 제품 크기)이 가능하고, 전자요금 등의 다양한 플렉서블 또는 웨어러블 장치 및 시스템뿐만 아니라 다양한 에너지 저장 장치에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 질소 및 불소 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유로 이루어진 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터의 제조 공정을 예시적으로 나타낸 것으로, (a) 탄소섬유; (b) NH₄F 코팅 공정; (c) NH₄F의 분해를 포함하는 원-팟 표면 엔지니어링 공정 (one-pot surface engineering process); (d) 질소 (N) 및 불소 (F) 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유 (FFS-NFMCF); (e) 겔-전해질 코팅된 FFS-NFMCF; (f) 꼬임 과정 (twisting process); (g) FFS-NFMCF로 구성된 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 탄소섬유 형태 및 구조 특성을 분석한 것으로, (a) 리드 및 활성영역이 있는 FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 사진 이미지; (b) FFS-NFMCF의 단면 FE-SEM 이미지; (c-h) FFS-CF (c 및 f), FFS-ACF (d 및 g) 및 FFS-NFMCF (e 및 h)의 FE-SEM 이미지이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, FFS-NFMCF의 형태 및 구성을 나타낸 것으로: (a) 저배율 및 (b 및 c) 고배율 TEM 이미지; (d) 원소 분포이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 화학적 조성, 결정상, 표면 특성 및 결합 특성을 나타낸 것으로, (a) TGA 곡선; (b) XRD 패턴; (c) BET 결과 및 (d) 라만 스펙트럼이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 표면 결합 상태를 나타낸 것으로, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF에 대한 (a) C 1s, (b) N 1s 및 (c) F 1s의 XPS 신호이고, (d) 탄소 표면의 산소 함유 작용기의 비율을 요약한 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 탄소섬유 표면과 전해질 사이의 접촉각을 나타낸 것으로 : (a) FFS-CF; (b) FFS-ACF 및 (c) FFS-NFMCF이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 전기화학적 동역학 분석 결과로서: (a) Nyquist 플롯; (b) Z_{real}과 $\omega^{-1/2}$ 사이의 상관 관계; (c) 이온 확산 계수 및 (d) 전기 전도도이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) 섬유상 슈퍼커패시터 구성의 개략도이고, (b-c) 5.0 mV s⁻¹에서 확산 영역과 의사용량성 영역 (pseudocapacitive region) 으로 분리된 두 개의 전극 전체 셀을 사용하는 FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 CV 곡선이며, (e) 0.5, 1.0, 3.0 및 5.0 mV s⁻¹의 다양한 스캔 속도에서 의사용량성의

면적 비교이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 전기 화학적 성능 테스트 결과를 나타낸 것으로, (a) 충전-방전 곡선; (b) 율속 성능 (rate performance); (c) 이전에 보고된 섬유형 슈퍼커패시터와 율속 성능의 비교 및 (d) $250.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 높은 전류 밀도에서 최대 10,000 회 사이클 안정성을 비교; 및 (e-h) FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 사이클링 안정성 후 Nyquist 플롯이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라, (a) FFS-NFMCF의 전력 및 에너지 밀도를 이전에 보고된 섬유상 슈퍼커패시터의 전력 및 에너지 밀도와 비교한 Ragone 플롯이고, (b) 스트레칭, 굽힘, 매듭, 접힘 및 말린 상태 하에서 $250.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 100 회 반복주기 동안 FFS-NFMCF의 기계적 유연성을 나타낸 것이고, (c) 3 개가 직렬 연결된 FFS-NFMCF를 대규모로 직물로 짜고, 이를 이용하여 작동하는 발광 다이오드 (LED)를 보여주는 사진 이미지이고, (d) 다중 직렬로 연결된 FFS-NFMCF를 일상 생활에 적용한 사진 이미지이다.

도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 질소 (N)와 불소 (F) 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유 (FFS-NFMCF)가 전기 화학적 성능에 미치는 표면 엔지니어링 효과(surface engineering effect)를 보여주는 개략도이며, 이는 다공도 조정 (porosity tuning) 및 N 및 F 동시 도핑 (N and F co-doping)의 시너지 효과를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0035] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0036] 이하, 본 발명의 탄소섬유 전극, 이를 포함하는 섬유형 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명은, 탄소섬유 전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 전극은, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성인 탄소섬유를 포함하는 플렉시블 전극이다. 즉, 본 발명은, 탄소섬유의 다공성 조정 및 이원자 공동 도핑의 시너지 효과에 의한 전기화학적 성능 및 기계적 유연성을 개선시킬 수 있다. 다공성 조정 및 이종원자 공동 도핑의 시너지 효과에 의해서, (i) 많은 수의 전자활성 부위 및 의사용량성 반응을 제공하는 할로젠 도핑, 예를 들어, F-도핑에 의한 산소 함유 작용기 및 다공성 조정에 의한 비표면적 증가는 전체 비정전 용량 (overall specific capacitance)을 향상시키고, ii) 향상된 율속 성능 (rate performance)은, 유익한 이온 확산을 가진 메조 다공성 탄소구조 (mesoporous carbon structure)와 질소-도핑에 의한 향상된 전기적 특성을 제공하고, (iii) 우수한 초고속 사이클링 안정성은, 전극 및 전해질 간의 효율적인 계면 활용을 유도하는 할로젠 도핑, 예를 들어, F-도핑에 의한 향상된 습윤성 (wettability)을 나타낼 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 질소 및 상기 할로젠은, 1 원자% 내지 4 원자%로 도핑되고, 상기 질소 대 상기 할로젠의 비율 (at%)은, 3 : 1 내지 6 : 1일 수 있다. 상기 질소 및 할로젠은, 상기 탄소섬유의 격자 내에 공동으로 도핑되는 것으로, 상기 범위 내에 포함되면 질소 도핑에 의한 전기전도도 향상과 이에 의한 빠른 속도에서 커패시턴스 값을 향상시키고, 할로젠 도핑, 예를 들어, F 도핑에 의해 표면 젖음성을 향상시켜 사이클링 특성을 향상시키는데 유리할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 전극은, 꼬임 구조를 갖는 실 형태이거나 상기 탄소섬유들이 직조된 원단일

수 있다. 상기 원단은, 상기 탄소섬유 단독 또는 다른 섬유와 함께 직조될 수 있다.

- [0041] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 전극은, 2 가닥 이상의 탄소섬유가 꼬여지거나 직조된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소섬유 전극은, 2가닥 이상의 탄소섬유가 Z 형 꼬임 구조로 꼬여질 수 있다. 또한, 상기 직조는, 탄소섬유 또는 상기 꼬여진 탄소섬유로 직조될 수 있고, 필요 시 본 발명에 의한 탄소섬유 외에 다른 섬유가 더 포함될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예로, 상기 2 가닥 이상의 탄소섬유는, Z 꼬임 형태를 가지며, 예를 들어, 꼬임 간격 10 μm 내지 30 μm 및 꼬임 각도 25 ° 내지 45 ° 일 수 있다. 상기 꼬임 간격 및 꼬임 각도 범위 내에 포함되면 기계적 특성 및 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 발현 및 활용에 유리할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 전극의 탄소섬유는, 1000 개 이상, 2000 개 이상; 또는 3000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발이고, 상기 탄소섬유의 직경은, 500 μm 내지 600 μm 일 수 있다. 상기 직경 범위 내에 포함되면 기계적 유연성을 유지하면서 탄소섬유의 개선된 전기화학적 성능을 제공할 수 있다. 즉, 다공성 구조의 조정을 통해서 전기 화학적 반응 영역을 확장시켜 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 전극의 탄소섬유는, 280 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 내지 400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; 280 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 내지 350 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$; 또는 280 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 내지 330 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 비표면적, 0.15 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 내지 0.20 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 기공부피, 2.50 nm 내지 3.00 nm의 기공크기 및 35.00 % 내지 40.00 % 기공 부피분율 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 크기는, 형태에 따라 길이, 직경, 두께 등일 수 있다. 즉, 다공성 조정을 통해 비표면적을 증가시키고, 메조 다공성을 형성하여 기공크기, 부피 분율 등을 제어할 수 있다. 상기 언급한 범위 내에 포함되면 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 개선시켜 용량, 고율속 성능 등을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0045] 본 발명은, 섬유형 슈퍼커패시터에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 전해질이 코팅된 탄소섬유 전극;을 포함하고, 상기 탄소섬유 전극을 적용하여 높은 전기 화학적 성능 및 기계적 유연성과 함께 고성능 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다. 즉, 탄소섬유의 다공성 조정 및 이종원자 공동 도핑의 시너지 효과로 인해 뛰어난 전기 화학적 동역학 및 에너지 저장 성능뿐만 아니라, 우수한 기계적 유연성으로 인하여 스트레칭, 구부림, 매듭, 접힘, 말린 상태 등에서 뛰어난 정전 용량 유지율을 제공할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 전극은, 상기 언급한 바와 같이, 상기 탄소섬유는, 탄소 격자 내에 질소 및 할로젠이 도핑되고, 메조 다공성을 갖는 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예로, 상기 전해질 코팅된 탄소섬유 전극은, 양극, 음극 및 집전체의 기능을 갖는 것으로, 상기 전해질의 코팅을 통해 탄소섬유들이 전기화학적으로 분리되고, 이는 양극 및 음극이 전해질에 의해서 분리된 것을 의미할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예로, 상기 전해질은, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 슈퍼커패시터에 적용 가능한 전해질이라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 황산 (H_2SO_4), 인산 (H_3PO_4), 황산나트륨 (Na_2SO_4), 수산화 칼륨 (KOH), 수산화 나트륨 (NaOH), 수산화 칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 폴리비닐알콜(PVA, polyvinyl alcohol) 등의 수계 전해질, TEA-BF₄ (tetraethylammonium tetrafluoroborate) 및 TEMA-BF₄ (triethylmethylammonium tetrafluoroborate) 등의 유기용매계 전해질, EMIM-TFSI (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 및 BMIM-TFSI (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 등의 이온성 액체 전해질 (ionic liquid), 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 언급한 전해질 중 적어도 하나 이상;과 실리카 분말 (fumed silica), 폴리아크릴산 (PAA, polyacrylic acid), 폴리비닐알콜 (PVA, polyvinyl alcohol) 등의 고분자, PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 포함하는 유기 또는 무기 화합물 중 적어도 하나 이상;이 혼합하여 제조한 이온성 액체 겔화 전해질 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0049] 본 발명의 일 예로, 상기 섬유형 슈퍼커패시터는, 0.50 mm 내지 2.50 mm의 두께를 가질 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 예로, 상기 섬유형 슈퍼커패시터는, 비정전 용량, 율속 성능, 정전용량 유지율, 싸이클링 안정성 등과 같은 개선된 전기화학적 성능을 제공할 수 있으며, 예를 들어, 10.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 240 mF cm^{-2} 이상의 비정전 용량, 전류 밀도 250.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 에서 정전 용량 유지율 90 % 이상이고, 10,000 회 이상의 우수한

초고속 사이클링 안정성을 제공할 수 있다. 또한, 전력 밀도 $18 \mu\text{W cm}^{-2}$ 내지 $90 \mu\text{W cm}^{-2}$ 에서 최대 에너지 밀도 $25.3 \mu\text{W h cm}^{-2}$ 내지 $30.5 \mu\text{W h cm}^{-2}$ 일 수 있다.

- [0051] 본 발명은, 본 발명에 의한 탄소섬유 전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 탄소섬유의 다공성 구조를 조정하고 이원자 도핑 공정이 이루어지는 원-팻 표면 엔지니어링 공정으로 탄소섬유의 전기화학적 및 기계적 특성 및 유연성을 개선시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 전극의 제조방법은, 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계; 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및 건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계는, 도펀트 소스 용액을 이용하여 다양한 코팅 방법으로 상기 탄소섬유의 표면 및/또는 내부까지 도펀트 소스 용액을 코팅할 수 있으며, 예를 들어, 스프레이 분사 공정, 함침(또는, 침지) 공정 등을 이용할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유는, 1000 개 이상의 필라멘트로 이루어진 다발이며, 상기 탄소섬유는, 질산 등의 산 등으로 세정된 이후에 코팅 공정이 이루어질 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 예로, 상기 도펀트 소스 용액은, 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물은, 탄소섬유 표면에서 열처리 공정 중 열분해를 통해 질소 및 할로젠 도펀트 소스를 제공하고, 탄소섬유 표면의 다공성 조정, 예를 들어, 메조 다공성 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어, 할로젠화 암모늄이고, 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 용매는, 상기 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물을 용해시킬 수 있는 용매라면 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 물, 알코올 등일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계는, 50°C 이상; 50°C 내지 100°C ; 또는 50°C 내지 80°C 온도에서 이루어지고, 선택적으로 진공, 또는 비활성 기체, 예를 들어, N_2 내지 Ar 중 적어도 하나를 포함하는 분위기;에서 이루어질 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열처리하는 단계는, 상기 할로젠 및 질소를 포함하는 화합물의 열분해를 통해 탄소섬유 표면 상에 메조 다공성 구조를 형성하고 질소 및 할로젠을 도핑하는 공정으로, 500°C 내지 900°C 온도; 및 공기(Air), 비활성 기체(예를 들어, N_2 , Ar 등) 중 적어도 하나를 포함하는 분위기; 및 30분 이상; 1 시간 이상; 2 시간 이상; 4 시간 이상; 4 시간 내지 10 시간; 또는 4 시간 내지 6 시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 메조기공 형성과 이원자 공동 도핑에 의한 시너지 효과의 발현에 유리하여 탄소섬유의 전기화학적, 기계적 특성 및 유연성 개선뿐만 아니라 에너지저장 성능을 개선시키는데 유리할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 탄소섬유를 꼬거나 직조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리하는 단계 이후에 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조할 수 있으며, 2개 이상의 탄소섬유를 다양한 꼬임 형태로 꼬우거나 매듭지거나 일반적으로 알려진 섬유의 직조 방식을 이용하여 원단을 형성할 수 있다. 상기 직조 방식은, 필요 시 꼬여진 탄소섬유와 다른 섬유와 함께 직조되거나 상기 꼬여진 탄소섬유들로 직조될 수 있다.
- [0059] 본 발명은, 본 발명에 의한 섬유형 슈퍼커패시터의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 탄소섬유에 도펀트 소스를 코팅하는 단계; 도펀트 소스가 코팅된 탄소섬유를 건조하는 단계; 및 건조된 탄소섬유를 열처리하는 단계; 및 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코팅하는 단계, 건조하는 단계 및 열처리하는 단계는, 상기 탄소섬유 전극의 제조방법에서 언급한 바와 같다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계는, 열처리 이후에 분사 코팅, 브러시 코팅, 스핀 코팅, 딥 코팅 등을 이용하여 전해질을 코팅하여 상기 탄소섬유를 전해질로 충분히 젖게하고, 전해질로 캡슐화된 탄소섬유를 형성할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 예로, 상기 탄소섬유 상에 전해질을 코팅하는 단계는, 열처리된 탄소섬유를 꼬거나 직조한 이후에 전해질을 코팅할 수 있다. 또는, 상기 열처리된 탄소섬유에 전해질을 코팅한 이후에 상기 탄소섬유를 꼬거나 직조할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의

범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0064] (1) 섬유형 플렉시블 커패시터의 제작

[0065] N 및 F 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유의 제조를 위해 탄소섬유를 질산 (HNO_3)에서 30 분 동안 정제하고, 3,000 개의 필라멘트로 구성된 정제된 탄소섬유를 1 M 암모늄 플루오라이드 (NH_4F)에서 12 시간 동안 교반하고 50 °C의 진공 오븐에서 가열하여 건조시켰다. 공정 후, 메조 다공성 구조를 형성하고 탄소섬유 표면에 질소와 불소를 도핑하기 위해 500 °C에서 4 시간 동안 원-팟 표면 엔지니어링 공정을 수행하였다. 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터의 제조에서 준비된 섬유를 Z 형태로 꼬아서 제작하였다. 준비된 섬유는, 양극/음극 전극의 활물질 및 집전체 역할을 한다. 다음으로, 2.0 M 인산 (H_3PO_4)과 폴리비닐알코올 (PVA)로 구성된 겔-전해질을 브러시 페인팅 방식으로 섬유에 균일하게 도포하였다.

[0066] 다음으로, 추가 겔-전해질을 더 코팅하고, 전해질로 캡슐화된 섬유를 꼬아서 양극과 음극을 분리하는 두 전극 시스템을 구성했다. 마지막으로, N 및 F 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유 (이하, FFS-NFMCF로 기재함.)로 구성된 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터가 건조 후 성공적으로 제작되었다. 전기 화학적 성능을 분석하고 비교하기 위해 정제된 탄소섬유 (이하, FFC-CF로 기재함.)와 활성 탄소섬유 (이하, FFC-ACF로 기재함.)로 구성된 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터도 각각 준비하였다. FFC-ACF는 도펀트 없이 500 °C에서 4 시간 동안 처리하여 획득하였다.

[0067] (1) 표면 및 기공 분석

[0068] FE-SEM (field-emission scanning electron microscope), FE-TEM (field-emission transmission electron microscope)(equipped with energy-dispersive spectra (EDS)), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 및 TGA (thermogravimetric analysis, 200 to 900 °C, air atmosphere)를 측정하였다.

[0069] 표면적 및 기공 구조는, BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)(nitrogen adsorption and desorption at 77 K)를 이용하여 분석하였다.

[0070] 접촉각 측정 시스템을 이용하여 다양한 샘플의 계면에서 전해질의 젖음성에 대한 실험을 실시하였다.

[0071] (2) 전기화학적 거동 분석

[0072] 다양한 슈퍼커패시터의 전기 화학적 거동은, 10^5 내지 10^{-2} Hz 의 주파수 범위에서 5 mV의 AC 신호를 사용하여 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하고, 0.0 - 1.0 V의 전위 범위에서 순환 전압 전류법 (CV)를 조사하였다. 전기 전도도는, 홀 효과 측정 (Hall-effect measurement)을 통해 조사되고, 전기 화학 에너지 저장 성능은, 전-고체 상태에서 전체 셀 시스템에 의해서 평가되었다.

[0073] 충전/방전 곡선 및 비정전 용량은, 0.0 - 1.0 V의 전위 범위에서 $8.0 - 50.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 다양한 전류 밀도에서 충전/방전 측정을 통해 획득하였다. 초고속 장기 사이클링 테스트는, $250.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 전류 밀도에서 10,000 사이클까지 수행하였다.

[0074] (3) 결과

[0075] FFS-NFMCF는, 도 1에 개략적으로 나타낸 바와 같이, 원-팟 표면 엔지니어링 공정(one-pot surface engineering process)을 통해 성공적으로 제작되었고, 이는 3,000 필라멘트 (도 1의 (a))로 구성된 탄소섬유는, 암모늄플루오라이드 (NH_4F) 용액에 분산된다(도 1의 (a)). 상기 섬유를 건조시킨 후 원-팟 표면 엔지니어링 공정 (도 1의 (c))을 수행하여 메조 다공성 구조를 형성하고 탄소섬유 표면에 N과 F를 도핑한다. 이러한 공정은, 온도 상승에 따른 NH_4F 분해로 설명할 수 있다. 즉, 분해된 NH_4F 는, H, NH, NH_2 라디칼이 될 수 있으며 탄소와 결합하면서 메탄 (CH_4), 시안화 수소 (HCN) 및 시아노젠 (CN_2)과 같은 다양한 물질을 생성하고, 메조기공 형성제로 NH_4F 의 기능이 열분해를 통한 N 및 F 공동 도핑 소스를 제공할 수 있다.

[0076] 곡선은 NH_4F 의 녹는점, NH_4F 와 탄소의 반응점, 잔류 NH_4F 의 분해점에 해당하는 ~146.2, ~208.8 및 ~247.5 °C에서 흡열 피크를 확인할 수 있다. 따라서, 제조된 탄소섬유는, 다공성 조정과 N 및 F 동시 도핑의 시너지 효과로 인해 향상된 전기 화학적 활성 부위를 나타낼 수 있다 (도 1의 (d)). 또한, 탄소섬유는 각 섬유에 겔 전해질을

코팅하여 전도성 집전체와 섬유형 플렉시블 슈퍼커패시터의 양극/음극으로 사용될 수 있다 (도 1의 (e)).

[0077] 마지막으로, N 및 F 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유 (FFS-NFMCF로 기재함.) (도 1의 (g))로 구성된 유연성 섬유상 슈퍼커패시터는, 겔 전해질을 코팅하고 양극과 음극을 유지하면서 각 섬유를 Z 모양으로 꼬아 양극 및 음극의 분리를 유지하면서 성공적으로 제작되었다(도 1의 (f)).

[0078] FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 사진 이미지는 저배율 및 고배율 FE-SEM 이미지와 함께 도 2에 나타내었다. FFS-CF, FFS-ACF, FFS-NFMCF의 활성 영역 (active area)과 리드 영역 (lead area)은, 도 2의 (a)에 나타내었다. 본 발명에 의한 제조방법은, 공정의 스케일 업이 가능하고 대량 생산을 위한 제조방법으로 활용할 수 있다.

[0079] 또한, FFS-NFMCF의 구조적 측면은, 도 2의 (b)와 같이 단면 FE-SEM을 통해 조사되었고, 섬유형 슈퍼커패시터 전극은, 직경이 500 - 600 μm 인 양극과 음극이 겔 전해질에 의해 명확하게 분리되어 싸이클링 중 전기 단락 (electrical shorting)의 가능성을 방지하는 것을 보여준다.

[0080] 또한, 탄소섬유는, 우수한 기계적 특성을 보장하기 위해 조밀하게 압축되고 겔 전해질로 단단히 싸여있는 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (c-e)에서 볼 수 있듯이 모든 샘플은 직경이 약 7-9 μm 인 1 차원 구조를 갖는다. FFS-CF, FFS-PCF 및 FFS-NFMCF의 비표면적 형태는, 도 2의 (f-h)에서 확인할 수 있다. FFS-CF (도 2의 (f))는, 상대적으로 거친 표면을 가진 FFS-ACF (도 2의 (g))와 FFS-NFMCF (도 2의 (h))에 비해 표면에 기공이 없는 매끄러운 표면을 갖는다. 또한, FFS-ACF와 비교하여 FFS-NFMCF는 원-팻 표면 엔지니어링 공정 동안 NH_4F 의 분해와 함께 표면 활성화 과정으로 인해 상대적으로 크고 균일한 분포를 갖는 뚜렷한 메조 다공성 구조 (약 2.3-12.7 nm의 직경)를 나타낸다. 다공성 조정을 통해 FFS-NFMCF는, 증가된 비표면적과 메조 다공성 구조를 나타내어 각각, 전기 화학적 활성 부위와 이온 확산 능력을 향상시킬 수 있다. 따라서, FFS-NFMCF는, 각각 증가된 활성 부위와 개선된 이온 확산 능력으로 인해 향상된 비정전 용량 및 고율속 성능을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

[0081] FFS-NFMCF의 구조 특성 및 원소 분포는 도 3의 TEM 및 EDS 맵핑을 통해 조사되었다. 도 3의 (a)-(c)에서 볼 수 있듯이 FFS-NFMCF는 거친 표면과 메조 다공성 구조 (약 2.5-11.3 nm 직경)를 나타내고, 이는 상기 FE-SEM 결과에서 언급한 바와 같이, NH_4F 의 분해로 인한 표면 활성화 공정에 의한 것이다.

[0082] 도 3d의 EDS 맵핑 이미지는, 탄소, 산소, 질소 및 불소 함량이 FFS-NFMCF 표면에 잘 분포되어 있음을 보여준다. 따라서, FE-SEM 및 TEM 결과는 원-팻 표면 엔지니어링 공정을 통해 FFS-NFMCF에 대한 다중 이원자 도핑의 성공적인 형성을 보여준다.

[0083] 다양한 시료의 구조적 특성은, 도 4에서와 같이 TGA 분석, XRD, BET 및 라만 스펙트럼으로 조사하였다. 첫째, TGA 결과 (도 4의 (a))는 모든 시료에 대해 100 % 중량 손실을 확인하였고, 불순물이 없는 순수한 탄소 조성을 갖는다. 더욱이, FFS-NFMCF의 중량 손실 곡선은, N과 F가 메조 다공성 구조를 갖는 탄소 격자로의 공동 도핑에 의한 결합으로 인해 온도 상승에 따라 약간 이동하는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (b)의 XRD 결과는, 약 25° 및 44°에서 피크를 나타내며, 이는 각 샘플에서 흑연의 (002) 및 (004) 층을 각각 나타낸다.

[0084] 다양한 시료의 비표면적과 다공성 구조는, 도 4의 (c)에 나타난 바와 같이 BET 측정을 통해 조사하였다. 질소 흡착/탈착 곡선을 통해 FFS-CF 및 FFS-ACF의 등온선은, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 언급한 미세 기공 구조 (micropore structure, 기공 폭, < 2nm)를 나타내는 유형 I 특성을 보여준다. 한편, FFS-NFMCF에 대한 등온선은, 메조다공성 구조 (기공 폭, 2-50nm)를 시사하는 IV 형 특성을 나타내며, 원-팻 표면 엔지니어링 공정 동안 NH_4F 의 분해와 함께 탄소 활성화 공정을 포함하는 다공성 조정이 메조 다공성 구조를 생성할 수 있다. 더욱이, 구체적인 BET 결과는, 표 1에 확인할 수 있다. FFS-NFMCF는 증가된 비표면적 ($326.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 총 기공 부피 ($0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), 평균 기공 직경 (2.82 nm) 및 평균 기공 분포 비율 (37.61 %)을 갖는다. 탄소섬유의 개선된 비표면적 및 메조기공 부피 비율은, 전기 화학적 활성 부위를 증가시키고 높은 전류 밀도에서 유리한 이온 확산 능력을 제공 할 수 있으며, 이는 각각, 섬유형 슈퍼커패시터의 향상된 비정전 용량 및 우수한 율속 성능으로 이어진다.

표 1

Samples	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Total pore volume ($p/p_0=0.990$) [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	Average pore diameter[nm]	Pore volume fraction	
				V_{micro} (%)	V_{meso} (%)
FFS-CF	1.63	0.01	0.08	99.73	0.27
FFS-ACF	191.14	0.10	2.13	91.05	8.95
FFS-NFMCF	326.98	0.19	2.82	62.39	37.61

[0085]

[0086]

(표 1은, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 비표면적, 총기공 부피, 평균 기공 직경 및 기공 부피분율을 나타낸 것이다.)

[0087]

라만 스펙트럼 (도 4의 (d))은, D-밴드 피크 ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)와 G-밴드 피크 ($\sim 1596 \text{ cm}^{-1}$)를 나타내며, 각각, 격자 결함과 흑연 탄소의 존재를 나타낸다(도 4의 (d)). FFS-CF, FFS-ACF, FFS-NFMCF의 강도비 (I_D/I_G)는, 각각, 0.88, 0.95, 1.01로 FFS-NFMCF 내에서 N 및 F 공동 도핑 부위를 포함한 구조적 장애 수준이 더 높은 것을 의미한다. 따라서, 이러한 결과는, 탄소섬유에서 메조 다공성 구조와 N 및 F 공동 도핑이 성공적으로 형성되었음을 보여준다.

[0088]

다양한 시료의 표면 화학적 결합을 구체적으로 확인하기 위해 XPS 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5의 (a)에 나타낸 바와 같이, FFS-CF, FFS-ACF 및 FFS-NFMCF의 C 1s 스펙트럼은, 다음과 같이 분석된다: $\sim 284.5 \text{ eV}$ (C-C), $\sim 286.2 \text{ eV}$ (C-O) 및 $\sim 288.5 \text{ eV}$ (C=O) 피크이다. 또한, 다양한 샘플의 N 1s 및 F 1s 스펙트럼이 각각, 도 5의 (b) 및 도 5의 (c)에 제시되어 있으며, N과 F 소스가 없기 때문에 FFS-CF 또는 FFS-ACF에서 피크가 나타나지 않는다. 이와 달리, 탄소 격자로의 성공적인 N 및 F 동시 도핑은, FFS-NFMCF에서 pyridinic-N ($\sim 398.4 \text{ eV}$), pyrrolic -N ($\sim 400.0 \text{ eV}$), graphite-N ($\sim 401.0 \text{ eV}$), oxidized-N ($\sim 403.0 \text{ eV}$), semi-ionic C-F ($\sim 684.8 \text{ eV}$) 및 covalent C-F ($\sim 688.1 \text{ eV}$)의 피크에 의해 확인할 수 있다.

[0089]

특히, C-N 및 C-F 결합은, C 원자 (2.55)보다 N 원자 (3.04) 및 F 원자 (3.98)의 전기 음성도가 높기 때문에 섬유상 슈퍼커패시터의 전기 화학적 성능을 향상시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 보다 구체적으로, N-C 결합은, 전자 전달 능력과 전기적 특성을 향상시켜 고율속 성능을 향상시킬 수 있다. 한편, C-F 결합은, 산소 함유 작용기를 생성할 수 있으며, 이는 의사용량성 반응의 증가로 인해 전체 정전 용량뿐만 아니라 전해질 내 이온의 전극 표면으로 용이하게 접근할 수 있고, 향상된 습윤성으로 인한 사이클링 안정성을 향상시킬 수 있다. F 도핑으로 인한 FFS-NFMCF의 산소 함유 작용기의 비율이 더 높다는 것은 도 5의 (d)에서 확인할 수 있다. 또한, FFS-CF, FFS-ACF, FFS-NFMCF의 젖음성은, 도 6과 같이 접촉각 측정을 통해 확인할 수 있으며, FFS-CF (도 6의 (a)) 및 FFS-ACF (도 6의 (b))와 비교 시 FFS-NFMCF (도 6의 (c))는, F-도핑에 의한 많은 산소 작용기로 인해 가장 낮은 접촉각 (93°)을 보여준다. 따라서, FFS-NFMCF는 N과 F 동시 도핑의 시너지 효과에 의해 향상된 전기 화학적 동역학 및 에너지 저장 능력을 나타낼 수 있다.

[0090]

전기 화학적 동역학은 도 7의 (a)와 같이 EIS 측정을 사용하여 평가하였고, Nyquist 플롯은 저주파 영역의 선형 기울기를 보여 주며, 이는 전극과 전해질 간의 이온 확산 거동을 나타낸다 (즉, Warburg 임피던스임.). Z_{real} 과 $\omega^{-1/2}$ 의 상관 관계를 통해 다양한 샘플의 σ_w 값은 도 7의 (b)에서 각각, 69.7, 17.9, 12.7 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ 이다. 이온 확산 계수는, 각각, 0.04, 0.53 및 $1.06 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (도 7의 (c))이다. 또한, 도 7의 (d)와 같이 홀 효과 측정을 통해 다양한 시료의 전기 전도도를 조사하였고, FFS-NFMCF는 N-도핑에 의한 향상된 전자 전달 능력으로 인해 23.2 S cm^{-1} 의 향상된 전기 전도도를 보여준다. 이러한 결과는, 탄소섬유에서 다공성 조정과 N 및 F 동시 도핑의 시너지 효과에 의해 향상된 이온 확산 성능과 전기적 특성을 나타내는 것이다. 이러한 결과를 고려할 때 FFS-NFMCF는 향상된 이온 확산 능력과 우수한 전기 전도성으로 인해 우수한 전기 화학적 성능을 나타낼 것으로 예상된다.

[0091]

전기 이중층의 반응과 산화 환원 반응 (redox reaction)을 포함한 에너지 저장 메커니즘이 도 8의 (a)에 나타내

었다. 특히, 산소 함유 작용기의 존재는, 의사용량성 패러데이 반응 (pseudocapacitive faradaic reaction)으로 이어질 수 있고, 이는 개선된 비정전 용량을 유도할 수 있다.

[0092] 전기 이중층 및 산화 환원 반응을 포함한 에너지 저장 메커니즘에 대한 다공성 조정 및 이원자 동시 도핑의 시너지 효과를 명확하게 입증하기 위해, 표면 의사용량성 (pseudocapacitive) 및 제조된 슈퍼커패시터의 이온 확산 정량화를 도 8의 (b-d)와 같이 0.5, 1, 3, 5 mV s^{-1} 의 다양한 스캔 속도에서 2 전극 풀 셀 시스템을 이용하여 CV 곡선을 통해 수행하였다.

[0093] 도 8의 (e)에 나타난 다양한 슈퍼커패시터의 계산된 결과를 기반으로, FFS-CF 및 FFS-ACF와 비교했을 때 FFS-NFMCF의 전체 스캔 속도에서 가장 높은 의사용량 기여 (pseudocapacitive contribution)가 나타난다. 이 결과는, 다음과 같은 이유 때문일 수 있다: (i) 다공성 조정으로 인해 활성 부위가 개선되고 (ii) F-도핑에 의해 개선된 활성 부위에 산소 함유 작용기의 넓은 분포이다. 따라서, 다공성 조정과 N 및 F 동시 도핑의 시너지 효과를 보여주는 FFS-NFMCF는, 우수한 에너지 저장 성능을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

[0094] 도 9는, 다양한 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능을 나타낸 것이다. $10.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 정전류 충전 및 방전 테스트 (galvanostatic charging and discharging test)는, 도 9의 (a)에서 수행되었으며, 뛰어난 가역성을 갖는 각 곡선은, 유사한 충전 및 방전 시간을 보여준다. 각각, 0.0 - 1.0 V 및 8.0 - 50.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 범위의 전위 및 전류 밀도에서 다양한 슈퍼커패시터의 율속 성능은, 도 9의 (b)에 나타내었다. FFS-CF 및 FFS-ACF와 비교하여 FFS-NFMCF는, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0 및 50.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도 각각에 대해 250.7, 243.9, 239.5, 230.6, 223.0, 214.0, 207.3 및 202.2 mF cm^{-2} 의 뛰어난 비정전 용량을 제공하고, 80.9 %의 현저한 율속 유지율을 제공한다. 특히, FFS-NFMCF의 율속 성능은, 도 9의 (c)에서 이전에 보고된 섬유형 슈퍼커패시터에 비하여 월등하게 증가된 것이다.

[0095] 이러한 결과는 다음과 같은 다공성 조정 및 이중원자 도핑의 시너지 효과에 따른 것일 수 있다: (i) 낮은 전류 밀도에서 우수한 비정전 용량은, 다공성 조정에 의한 비표면적 증가 및 F-도핑에 의한 개선된 산소 함유 작용기에 의한 향상된 의사 정전 용량에 의한 것이다; (ii) 우수한 고율 성능 (high-rate performance)은, N-도핑에 의한 개선된 전기 전도도 및 메조 다공성 구조에 의한 효율적인 전자 이동 정도에 따른 것이다. 또한, 250 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 최대 10,000 사이클 동안 다양한 슈퍼커패시터의 초고속 장기 안정성이 도 9의 (d)에 나타내었다. FFS-NFMCF는, FSS-CF (44.1 %) 및 FFS-ACF (85.3 %)와 비교하여 사이클링 테스트 동안 91.3 %의 뛰어난 정전 용량 유지율을 보여준다.

[0096] EIS 분석은, 도 9의 (e-g)에 제시된 바와 같이 장기 안정성을 추가로 조사하기 위해 사이클링 테스트 후 수행되었다. 제시된 FFS-NFMCF (도 9의 (g))의 Nyquist 플롯은, FFS-CF (도 9의 (e)) 및 FFS-ACF (도 9의 (f))와 비교할 때 이온 확산 능력이 가장 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. FFS-NFMCF의 우수한 장기 안정성은, 전극과 전해질 사이의 인터페이스를 촉진하는 산소 함유 작용기가 개선되어 젖음성의 향상에 따른 것이다.

[0097] 섬유형 슈퍼커패시터의 전력 및 에너지 밀도는 실제 적용에 필수이므로 FFS-NFMCF의 결과는 도 10의 (a)에 나타내었다. 도 10의 (a)에서 FFS-NFMCF는, 전력 밀도 18 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 에서 최대 에너지 밀도 30.5 $\mu\text{W h cm}^{-2}$, 전력 밀도 90 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 에서 최대 에너지 밀도 25.3 $\mu\text{W h cm}^{-2}$ 를 보여주고, 이는 이전에 보고된 섬유형 슈퍼커패시터 보다 월등하게 높은 값이다. 또한, 도 10의 (b)의 결과는, 스트레칭, 굽힘, 매듭, 접힘 및 말린 상태에서 250.0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 100 회 반복주기 동안 FFS-NFMCF의 기계적 유연성을 보여주고, 이는 FFS-NFMCF가 높은 유연성과 함께 우수한 기계적 특성을 갖는 것이다.

[0098] 이러한 슈퍼커패시터의 응용 가능성을 테스트하기 위해 도 10의 (c)와 같이 50 cm의 대규모 직렬 연결 슈퍼커패시터 3 개를 제작하였고, 여기서 사진 이미지는 제작된 슈퍼커패시터를 일반 스웨터와 같은 직물에 쉽게 엮어 발광 다이오드 (LED)를 작동할 수 있음을 나타내고 있다. 또한, 도 10의 (d)와 같이 직렬로 연결된 여러 개의 슈퍼커패시터가 일상 생활에 실제로 적용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0099] 본 발명은, 섬유형 슈퍼커패시터의 전기 화학적 성능에 대한 탄소섬유의 다공성 조정 및 헤테로 원자 동시 도핑의 시너지 효과를 입증하였다. 도 11에서 나타난 바와 같이, 다공성 조정에 의한 비표면적 증가와 F-도핑에 의한 탄소섬유 표면에 산소 함유 작용기의 도입은, 각각, 전기 이중층 및 의사용량성 반응 (pseudocapacitive reaction)을 개선시키고, 그 결과 비정전 용량을 향상시킬 수 있다. 또한, 탄소 표면에 메조 다공성 구조와 N-

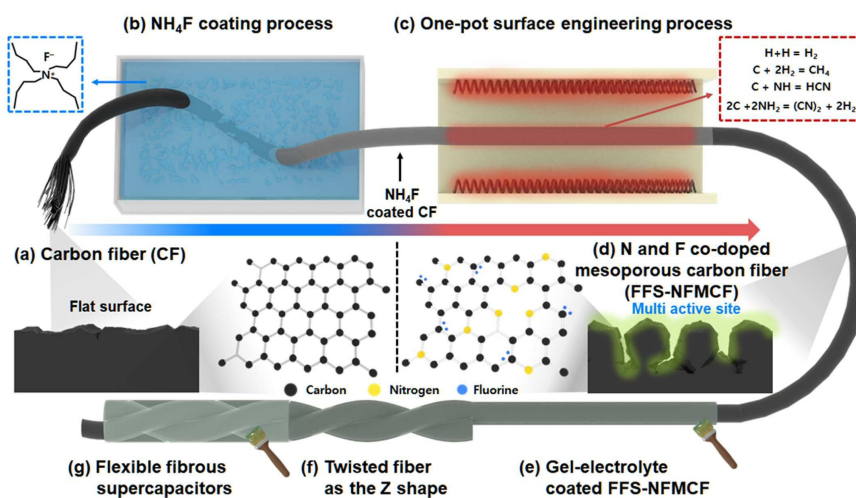
도핑을 도입하는 것은, 각각, 효율적인 이온 확산과 향상된 전기적 특성으로 인해 율속 성능을 개선시킬 수 있다. F-도핑에서 비롯된 향상된 습윤성으로 인해 전극과 전해질 사이의 효율적인 인터페이스를 활용하고, 초고속 사이클링 안정성이 향상될 수 있다. 이러한 시너지 효과를 바탕으로 FFS-NFMCF는 향상된 비정전 용량, 뛰어난 사이클링 안정성 및 우수한 에너지 밀도를 보여주고, 추가적으로, FFS-NFMCF를 직물로 짜고 LED 등의 부품을 작동시켜 전기 화학적 성능이 향상된 웨어러블 에너지 저장 장치에 실제적 적용 가능성을 확인할 수 있다.

[0100] 본 발명은, 질소와 불소 공동 도핑된 메조 다공성 탄소섬유 (FFS-NFMCF, nitrogen and fluorine co-doped mesoporous carbon fibers)로 구성된 FFS를 제시하고, 이의 전기 화학적 성능에 대한 표면 엔지니어링 (surface engineering)으로 다공성 조정 및 이원자 공동 도핑의 시너지 효과를 제공한다. 결과적으로, 슈퍼커패시터는, $10.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 243.9 mF cm^{-2} 의 높은 비정전 용량과 $250.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 전류 밀도에서 최대 10,000 회 동안 91.3 %의 정전 용량 유지율과 우수한 초고속 사이클링 안정성을 포함하는 놀라운 전기 화학적 성능을 보여준다. FFS-NFMCF는 실제 적용 시 우수한 기계적 특성과 뛰어난 안전성을 보여 웨어러블 전자 섬유에 적용할 수 있다.

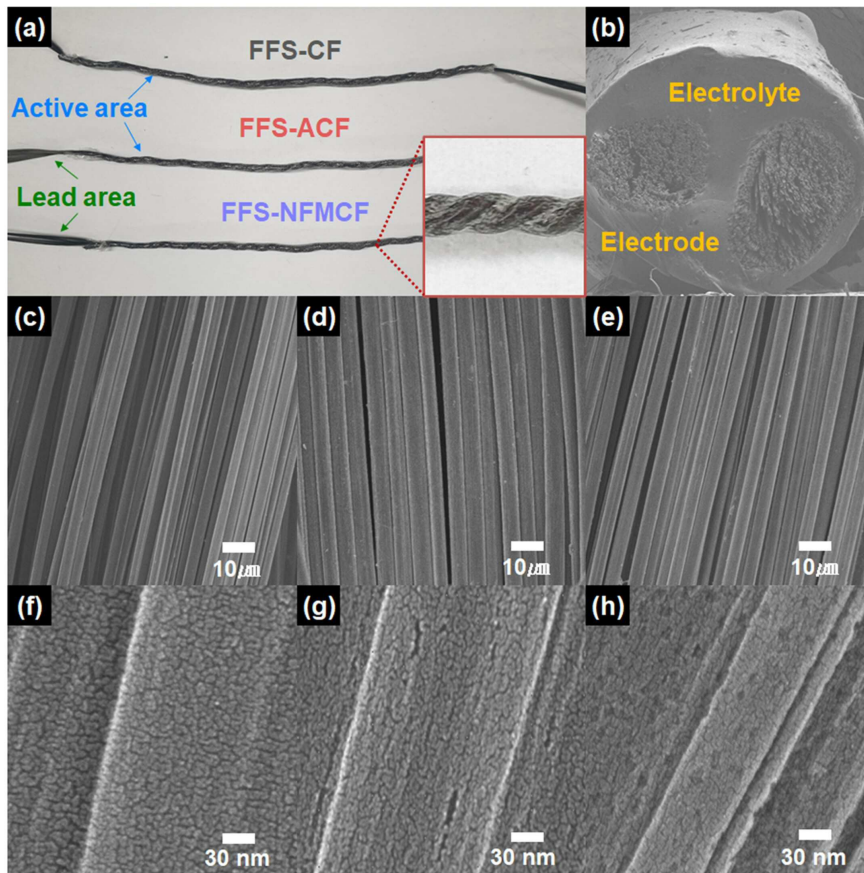
[0102] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

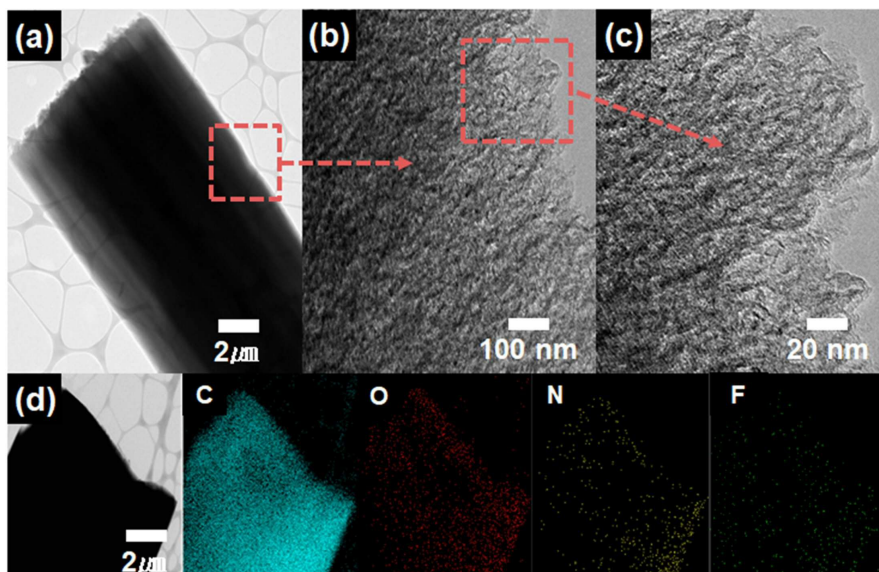
도면1



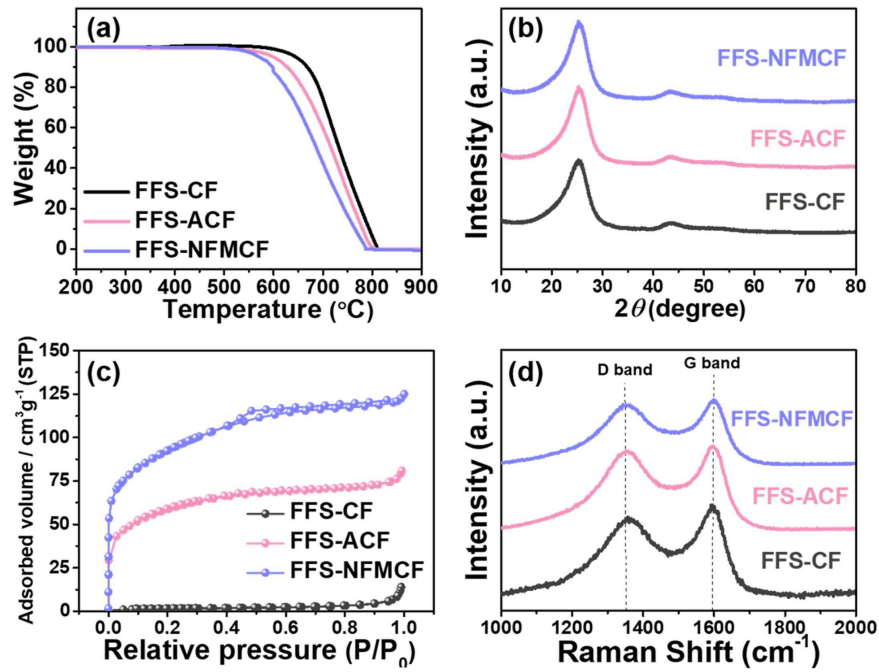
도면2



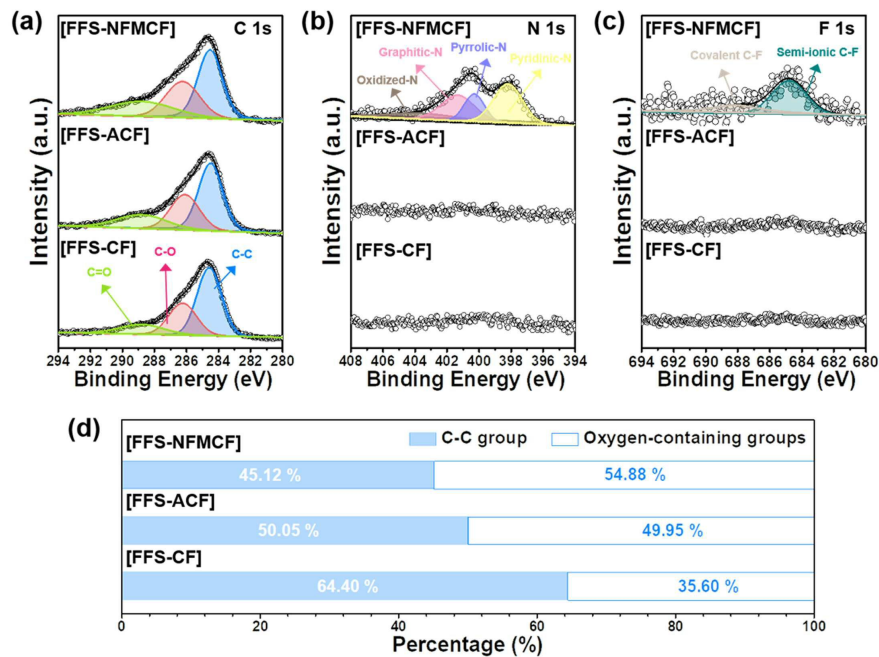
도면3



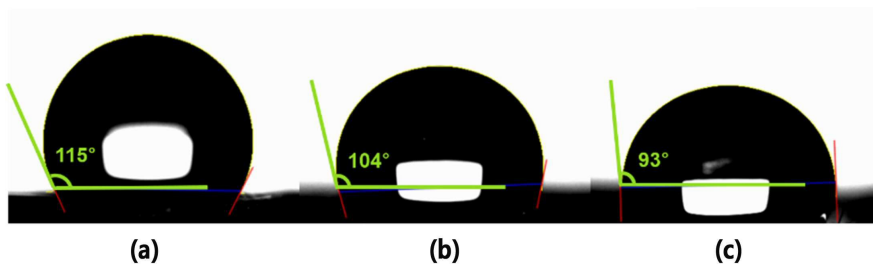
도면4



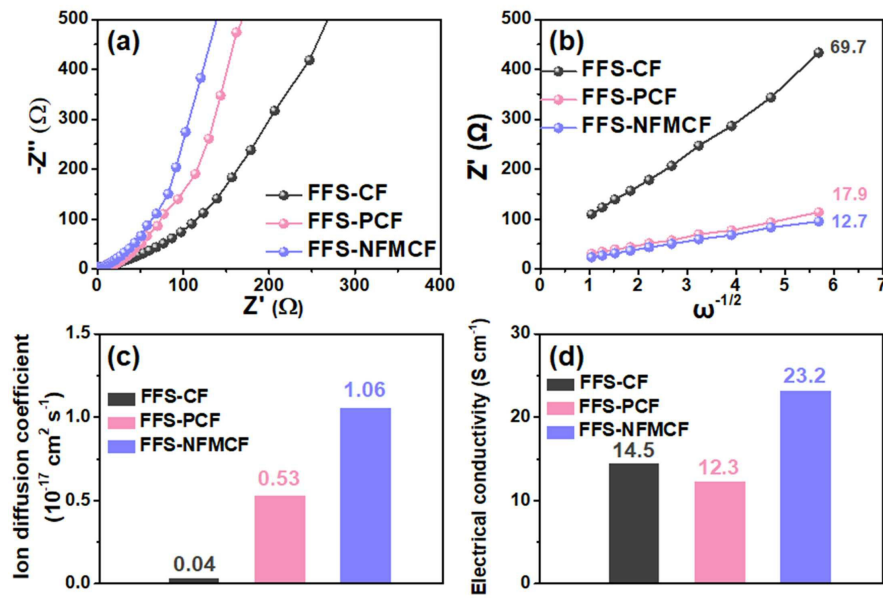
도면5



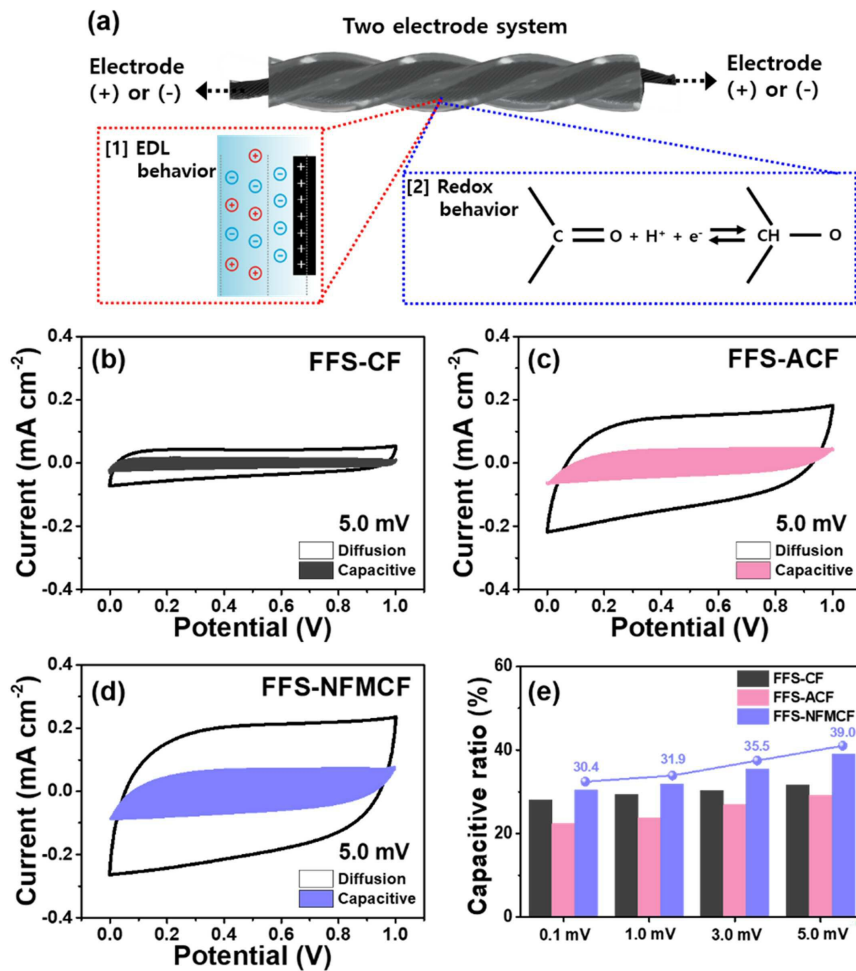
도면6



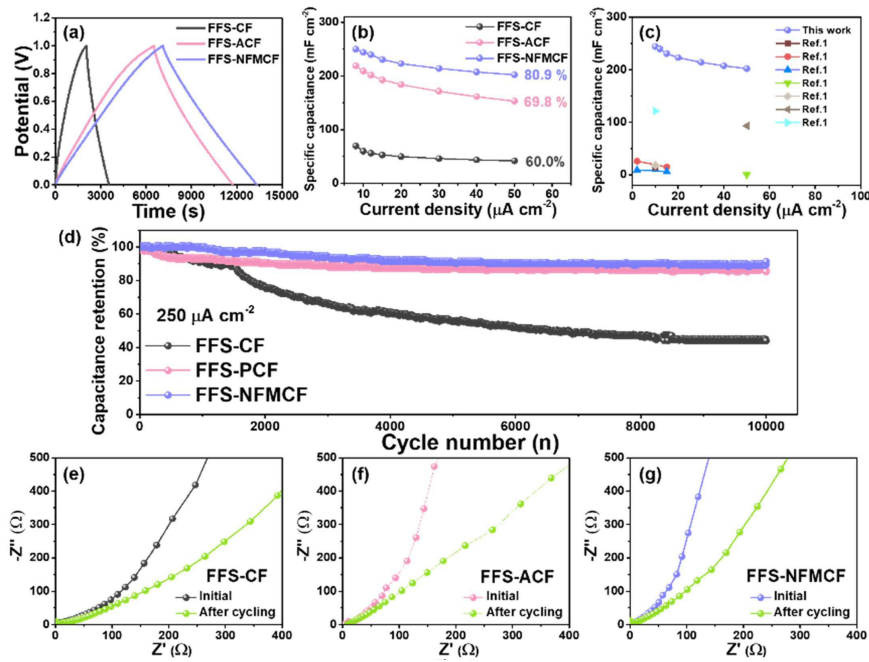
도면7



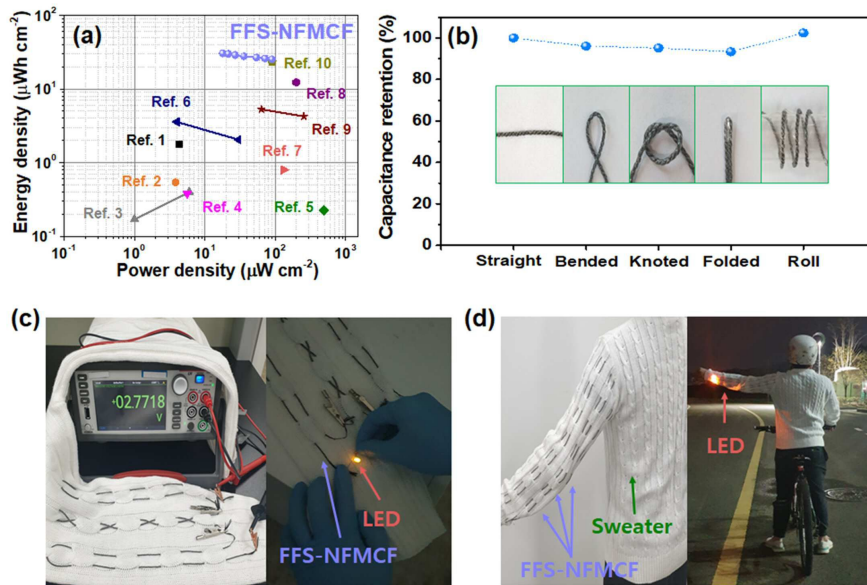
도면8



도면9



도면10



도면11

