



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0006882  
(43) 공개일자 2018년01월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01G 11/24* (2013.01) *H01G 11/28* (2013.01)  
*H01G 11/46* (2013.01) *H01G 11/50* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)  
*H01M 4/136* (2010.01) *H01M 4/137* (2010.01)  
*H01M 4/66* (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)  
*H01M 4/86* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01G 11/24* (2013.01)  
*H01G 11/28* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7027328
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월09일  
 심사청구일자 2017년09월26일
- (85) 번역문제출일자 2017년09월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2015/076135
- (87) 국제공개번호 WO 2016/161587  
 국제공개일자 2016년10월13일

- (71) 출원인  
**린 커창**  
 중국 361009 푸젠 샤먼 쓰밍 디스트릭트 뤼링 로드 넘버 1721-1725  
**황 이주이**  
 중국 361009 푸젠 샤먼 쓰밍 디스트릭트 뤼링 로드 넘버 1721-1725
- (72) 발명자  
**린 커창**  
 중국 361009 푸젠 샤먼 쓰밍 디스트릭트 뤼링 로드 넘버 1721-1725  
**황 이주이**  
 중국 361009 푸젠 샤먼 쓰밍 디스트릭트 뤼링 로드 넘버 1721-1725
- (74) 대리인  
**리엔목특허법인**

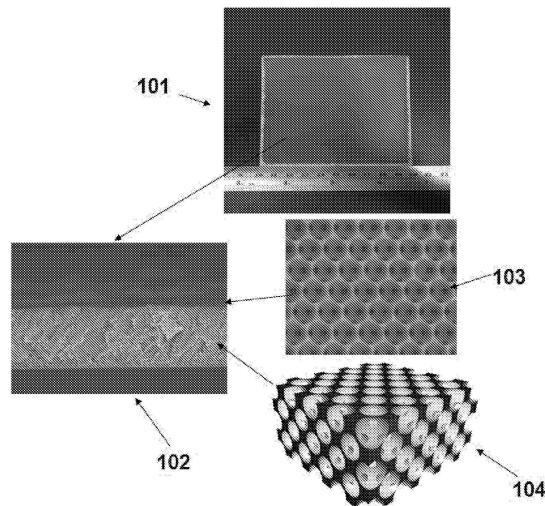
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **전극 재료 및 에너지 저장 장치**

**(57) 요약**

전극 재료는 미세-배열 다공성 재료를 포함한다. 상기 미세-배열 다공성 재료는 <20%의 분산도로 <1000 μm의 실질적으로 균일한 크기를 갖는 복수의 기공을 포함하고, Ni, Al, Ti, Sn 및 Mn과 같은 금속을 포함한다. 금속 미세-배열 다공성 전극 재료는 다공성 전극 재료의 표면 상에 금속 산화물을 형성하도록 표면-처리될 수 있거나, 또는 RuO<sub>2</sub>, TaO를 포함하는 금속 산화물로 코팅될 수 있다. 상기 미세-배열 다공성 전극 재료를 함유하는 전기 에너지 저장 장치, 예컨대 슈퍼커패시터 또는 리튬 배터리는 종래 재료와 비교하여 유의하게 개선된 성능을 가질 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01G 11/46* (2013.01)  
*H01G 11/50* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)  
*H01M 4/131* (2013.01)  
*H01M 4/136* (2013.01)  
*H01M 4/137* (2013.01)  
*H01M 4/661* (2013.01)  
*H01M 4/808* (2013.01)  
*H01M 4/8605* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

미세-배열 다공성 재료를 포함하는, 전기 에너지 저장 장치에 사용하기 위한 전극 재료로서,  
 상기 미세-배열 다공성 재료는 약 1000  $\mu\text{m}$  미만의 크기를 갖는 복수의 기공을 포함하고;  
 상기 복수의 기공의 크기는 약 20% 미만의 분산도(variation)로 실질적으로 균일하고;  
 상기 미세-배열 다공성 재료는 약 40 내지 85%의 공극률을 갖는,  
 전극 재료.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 에너지 저장 장치가 슈퍼커패시터이고, 상기 미세-배열 다공성 재료가 Ni, Al, Ti, Sn, Mn, Zr, V, Nb, Ta, W, Cr, Fe, Co, Rh, Ir, Pt, Pd, Cu, Ag, Au 또는 Ru 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 재료.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 미세-배열 다공성 재료의 표면 상에 금속 산화물을 추가로 포함하고, 상기 금속 산화물이 상기 미세-배열 다공성 재료에 사용된 바와 같은 금속으로부터 유래된 것인 전극 재료.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 미세-배열 다공성 재료의 표면 상에 금속 산화물을 추가로 포함하고, 상기 금속 산화물이  $\text{RuO}_2$ , TaO,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , PZT,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ZnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  또는 PLZT 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 재료.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전기 에너지 저장 장치가 슈퍼커패시터이고, 상기 미세-배열 다공성 재료가  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  또는  $\text{MnO}_2$  중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 재료.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 복수의 기공의 공극 공간 내에 제2 재료를 추가로 포함하는 것인 전극 재료.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제2 재료가 그래핀, 그래판, 메조카본 미소구, 석유 코크, 탄소 섬유, 열분해 탄소 수지 또는  $\text{LiCoO}_2$  중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 재료.

#### 청구항 8

제2항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료의 표면에 입자-형상의 유전체 재료 층을 추가로 포함하는 전극 재료.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유전체 재료가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , PZT, TaO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ZnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,

$\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , PLZT 또는  $\text{TiO}_2$  중 적어도 하나를 포함하는 것인 전극 재료.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 전기 에너지 저장 장치가 리튬 배터리이고, 상기 미세-배열 다공성 재료가  $\text{Li-MnO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ 로부터 선택된 리튬화 삼원 전이 금속 산화물의 조성을 갖는 것인 전극 재료.

**청구항 11**

미세-배열 다공성 재료를 포함하는 전극을 포함하는 에너지 저장 장치로서,  
 상기 미세-배열 다공성 재료는 약 1000  $\mu\text{m}$  미만의 크기를 갖는 복수의 기공을 포함하고;  
 상기 복수의 기공의 크기는 약 20% 미만의 분산도로 실질적으로 균일하고;  
 상기 미세-배열 다공성 재료는 약 40 내지 85%의 공극률을 갖는,  
 에너지 저장 장치.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 Ni, Al, Ti, Sn, Zr, V, Nb, Ta, W, Cr, Fe, Co, Rh, Ir, Pt, Pd, Cu, Ag, Au 또는 Mn 중 적어도 하나로부터 선택된 금속을 포함하는 것인 장치.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 미세-배열 다공성 재료의 표면 상에 금속 산화물을 추가로 포함하는 것인 장치.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ , TaO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ZnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , PZT 또는 PLZT 중 적어도 하나를 포함하는 것인 장치.

**청구항 15**

제11항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 복수의 기공의 공극 공간 내에 그래핀을 추가로 포함하는 것인 장치.

**청구항 16**

제11항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 상기 미세-배열 다공성 재료의 표면 상에 입자-형상의 유전체 재료 층을 추가로 포함하는 것인 장치.

**청구항 17**

제11항에 있어서, 애노드를 갖는 리튬 배터리를 포함하며, 상기 애노드의 미세-배열 다공성 재료가  $\text{Li-MnO}_2$  또는  $\text{LiFePO}_4$ 로부터 선택된 리튬화 삼원 전이 금속 산화물의 조성을 갖는 것인 장치.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 캐소드의 미세-배열 다공성 재료가 Ni, Al, Ti, Sn, Zr, V, Nb, Ta, W, Cr, Fe, Co, Rh, Ir, Pt, Pd, Cu, Ag, Au 또는 Mn 중 적어도 하나로부터 선택된 조성을 갖는 것인 장치.

**청구항 19**

제11항에 있어서, 제1 금속 산화물 미세-배열 다공성 층 및 제2 금속 산화물 미세-배열 다공성 층을 포함하는 슈퍼커패시터를 포함하며, 상기 제1 층은 상기 제2 층보다 더 높은 전도성을 갖는 것인 장치.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 제1 층이 ITO 또는 IZO, 전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 층이 금속 산화물 또는 중합체를 포함하는 것인 장치.

**청구항 21**

제11항에 있어서, 반대 전극으로서 작용하는 전극을 추가로 포함하는 장치.

**청구항 22**

에너지 저장 장치를 위한 전극 재료의 제조 방법으로서,  
 복수의 기공을 포함하는 미세-배열 다공성 재료를 3-D 프린팅하는 단계  
 를 포함하며;  
 상기 복수의 기공은 약 1000 μm 미만의 크기를 갖고;  
 상기 복수의 기공의 크기는 약 20% 미만의 분산도로 실질적으로 균일하고;  
 상기 미세-배열 다공성 재료는 약 40 내지 85%의 공극률을 갖는,  
 에너지 저장 장치를 위한 전극 재료의 제조 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 상기 미세-배열 다공성 재료가 PPV, PPY, PAC, PANI, PT, PEDOT 또는 PPS로부터 선택된 전도성 중합체를 포함하고, 상기 전도성 중합체가 유사 커패시터로서 작용하는 거대 분자를 포함하는 것인 전극 재료.

**청구항 24**

제11항에 있어서, 또 다른 전극으로서 작용하는 전해질을 추가로 포함하는 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

배경기술

[0002]

슈퍼커패시터 또는 리튬 배터리와 같은 전기 에너지 저장 장치는 전기 및 하이브리드 전기 자동차, 휴대용 전자 장치 및 고정식 전기 에너지 저장 장치에 널리 사용된다. 전기 에너지 저장 장치의 전극은 전형적으로 높은 에너지 용량을 달성하기 위해 큰 표면적을 갖도록 구성된다. 슈퍼커패시터에서, 이는 얇은 절연 플라스틱 또는 종이 재료에 의해 분리된 나선형-권취의 긴 전도성 포일에 의해 및/또는 특별한 구조 또는 조성을 갖는 재료로 제조되거나 코팅된 전극을 적용함으로써 달성될 수 있다.

**발명의 내용**

[0003]

본 개시내용은 전극 재료, 및 구체적으로 전극에 사용하기 위한 미세-배열 다공성 재료에 관한 것이고, 또한 전기 에너지 저장 장치에서의 이의 적용에 관한 것이다.

[0004]

슈퍼커패시터 또는 배터리와 같은 기존의 전기 에너지 저장 장치의 전극은 전극의 상대 표면적을 상승시켜 그에 저장된 전기 에너지의 용량을 추가로 증가시키기 위해 활성탄과 같은 다공성 재료로 제조되거나 코팅될 수 있다. 이러한 탄소 전극 재료는 전형적으로 0.5 μm 내지 100 μm 범위의 입자 크기를 갖고, 약 90 내지 95% 범위의 공극률을 갖는다. 이러한 탄소 전극 재료는 25 nm 내지 1000 nm의 기공 크기 분산도(variation)를 가질 수 있다.

[0005]

본원의 개시내용은 전극 재료를 포함한다. 상기 전극 재료는 높은 표면적-대-부피 비의 미세-배열 다공성 재료를 포함한다. 이러한 미세-배열 다공성 재료는 막의 형상을 취할 수 있고, 100 cm<sup>2</sup>보다 더 큰, 예컨대 20 cm × 20 cm의 표면적을 가질 수 있고, 예를 들어 약 1000 μm 미만, 바람직하게는 약 0.1 μm 미만의 기공 크기를 가질 수 있고, 약 40 내지 85% 범위, 바람직하게는 약 74%의 공극률을 가질 수 있다. 미세-배열 다공성 재료 내 기공의 크기는 약 20% 미만, 바람직하게는 약 10% 미만의 분산도로 실질적으로 균일하다. 이러한 특징은

전극 재료의 상이한 영역 사이의 안정된 물질 이동을 허용하여, 전극 재료의 비균일한 조성에 의해 초래되는 저항의 불균등한 분포로 인한 국부적 저항 가열을 효과적으로 감소시킨다. 또한, 미세 배열 다공성 전극 재료의 현저히 보다 큰 공극 공간은 전극 재료 내에서 전해질의 균등한 확산을 갖는 것을 가능하게 하여, 전하가 전극의 표면 상에 안정하게 저장되는 것을 허용하며, 이는 종래의 탄소 전극 재료에서 실행될 수 없는 특징이다.

- [0006] 일부 구현예에서, 전극에 사용하기 위한 미세-배열 다공성 재료는 다공성 재료의 기계적 강도를 증가시키기 위해 고체 재료로 충전되는 복수의 입계 영역을 포함할 수 있으며, 비(比)표면적은 4100/mm보다 더 높고, 크기 분산도는 약 10% 미만이고, 상기 입계 영역은 약 5 μm 내지 15cm의 크기를 갖는다.
- [0007] 일부 구현예에서, 전극에 사용하기 위한 미세-배열 다공성 재료는 Ni, Al, Ti, Sn, Mn 및 Ru와 같은 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 미세-배열 다공성 재료는 각각 Ni, Al, Ti, Sn, Mn 및 Ru 미세-배열 다공성 재료의 표면 상에 NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, 및 MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RuO 및 RuO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물을 형성하도록 추가로 처리될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 미세-배열 다공성 재료는 금속 산화물로 코팅될 수 있다. 예는 RuO<sub>2</sub>로 코팅된 Al 미세-배열 다공성 전극 재료 및 TaO로 코팅된 Ti 미세-배열 다공성 전극 재료를 포함한다. 또한 일부 다른 구현예에서, 미세-배열 다공성 전극 재료는 RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 금속 산화물을 전적으로 포함할 수 있다.
- [0008] 일부 구현예에서, 전극에 사용하기 위한 미세-배열 다공성 재료는 기공의 공극 공간에 추가의 보다 작은 규모의 전극 재료를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 보다 작은 규모의 전극 재료의 예는 흑연, 그래핀, 메조카본 미소구, 석유 코크, 탄소 섬유, 열분해 탄소 수지 및 LiCoO<sub>2</sub>를 포함한다. 이러한 특징은 추가의 보다 작은 규모의 전극 재료를 함유하는 미세-배열 다공성 전극 재료를 포함하는 전극의 상대 표면적을 추가로 증가시킬 수 있다.
- [0009] 일부 구현예에서, 전극에 적용된 미세-배열 다공성 재료는 전극의 표면 상에 입자-형상의 유전체 재료 층을 추가로 포함할 수 있으며, 이는 전극의 상대 표면적을 추가로 증가시킨다. 상기 유전체 재료는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, PZT, PLZT 또는 TiO<sub>2</sub> 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0010] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 양극 및/또는 음극이 미세-배열 다공성 전극 재료를 포함하는 슈퍼커패시터이다. 이와 같은 슈퍼커패시터는 이중-층 커패시터에서의 전극의 매우 큰 상대 표면적으로 인하여 전통적인 커패시터보다 훨씬 더 높은 이중-층 정전용량을 가질 수 있다. 슈퍼커패시터가 미세-배열 금속 다공성 전극 재료 상에 금속 산화물, 예컨대 MnO<sub>2</sub>, NiO, RuO<sub>2</sub>를 추가로 포함하는 일부 구현예에서, 전극에서의 금속 산화물의 사용은 슈퍼커패시터의 패러데이 유사 정전용량을 추가로 크게 증가시킬 수 있다. 이러한 특징은 슈퍼커패시터에 저장된 전기 에너지의 용량을 극적으로 상승시킬 수 있다.
- [0011] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 금속 미세-배열 다공성 전극 및 상기 전극의 표면에 금속 산화물, 예컨대 Ni/NiO, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Ti/TiO<sub>2</sub>를 포함하는 슈퍼커패시터이다. 이와 같은 슈퍼커패시터는 유의하게 감소된 전기 저항을 가질 수 있고, 이에 따라 크게 개선된 충방전율 및 수명을 가질 수 있다. 이러한 구성은 전기 저항으로 인해 생성되는 열의 양을 감소시킬 수 있고, 금속 산화물 전극으로의 전자 이동 거리를 단축시켜, 감소된 전기 저항 및 에너지 저장 동안 감소된 에너지 낭비를 유발할 수 있다. 또한, 전극 재료 및 커패시터 전극 전도체는 일체로 형성 또는 연결될 수 있고, 이에 의해 전극 재료 및 외부 전극 납선 사이의 저항과 같은 문제를 감소시킬 수 있다. 전도성 집전체 및 미세-배열 전극 재료 사이의 효과적인 전기적 연결을 가짐으로써, 이러한 금속-금속 산화물 구성은, 집전체 및 전극 재료, 예컨대 활성탄 사이의 비-이상적인 연결로 인하여 전형적으로 높은 전기 저항을 갖는 종래 슈퍼커패시터와 비교하여 유의하게 감소된 전기 저항을 가질 수 있다.
- [0012] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 애노드 및 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함하는 슈퍼커패시터이다.
- [0013] 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 이온 교환 막/미세다공성 막일 수 있다. 일부 구현예에서, 복수의 미세-배열 다공성 막이 이용된다. 예를 들어, 제1 미세-배열 다공성 재료가 캐소드로서 사용되고, 제2 미세-배열 다공성 재료가 애노드로서 사용되고, 상이한 기공 크기를 갖는 제3 미세-배열 다공성 막이 세퍼레이터로서 이용될 수 있다.
- [0014] 일부 다른 구현예에서, 전해질 그 자체가 슈퍼커패시터의 캐소드로서 작용할 수 있고, 미세-배열 다공성 재료가 애노드로서 작용할 수 있다. 이러한 구성에서, 전용 세퍼레이터는 필요하지 않을 수 있다. 대신에, 금속 산화물 코팅이 전기적 세퍼레이터로서의 역할을 할 수 있다.

- [0015] 일부 구현예에서, 수성 전해질이 슈퍼커패시터에 사용된다. 일부 다른 구현예에서, 비-수성 전해질이 슈퍼커패시터에 사용된다.
- [0016] 일부 구현예에서, 전해질은 전극으로서 작용할 수 있다. 전해질은 유기 물질로 구성된 액체이거나 또는 기공 내에 배치된 고체 분말일 수 있다.
- [0017] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 복수의 슈퍼커패시터를 포함하는 고용량, 긴 수명의 전원 배터리이며, 상기 복수의 슈퍼커패시터는 전극에 미세-배열 다공성 재료를 포함한다. 상기 전원 배터리는, 예를 들어 전기 자동차 및 가정용 에너지 저장 장치에 사용될 수 있다.
- [0018] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 단기간 내에 높은 전력 출력을 가능하게 하는 고전력 배터리이며, 상기 고전력 배터리는, 복수의 슈퍼커패시터 각각의 전극에 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 복수의 슈퍼커패시터를 포함한다. 이러한 유형의 배터리는, 예를 들어 시동기에 사용될 수 있다.
- [0019] 일부 구현예에서, 전기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 배터리이다. 리튬 이온 배터리의 양극(애노드)은 금속 미세-배열 다공성 재료를 포함하며, 상기 금속 미세-배열 다공성 재료의 표면은 리튬화 삼원 전이 금속 산화물, 예컨대  $\text{Li-MnO}_2$  및  $\text{LiFePO}_4$ 의 조성을 갖는다. 일부 구현예에서, 리튬 배터리의 음극(캐소드)은 미세-배열 다공성 재료를 또한 포함하고, 조성의 예는 Cu, Ni 및 Mn을 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0020] 도 1은 에너지 저장 장치 내 전극에 사용하기 위한 미세-배열 다공성 재료를 예시한다.
- 도 2는 일부 구현예에 따른, 기공 내부에 추가의 보다 작은 규모의 전극 재료를 함유하는 미세-배열 다공성 전극 재료를 예시한다.
- 도 3은 일부 구현예에 따른, 이의 전극에 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 슈퍼커패시터를 예시한다.
- 도 4는 일부 구현예에 따른, 이의 전극에 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 리튬 배터리를 예시한다.
- 도 5는 일부 구현예에 따른 슈퍼커패시터 또는 배터리의 횡단면도이다.
- 도 6은 일부 구현예에 따른 리튬 배터리의 모식도이다.
- 도 7은 일부 다른 구현예에 따른 슈퍼커패시터 또는 배터리의 횡단면도이다.
- 도 8은 미세-배열 다공성 필름을 제조하는 데 사용되는 조밀-패킹된 콜로이드 입자의 템플레이트를 예시한다.
- 도 9는 템플레이트 제거 후의 미세-배열 다공성 필름을 예시한다.
- 도 10은 대면적 미세-배열 다공성 필름을 예시한다.
- 도 11은 가요성 전자장치를 위한 전원으로서 사용될 수 있는 가요성 미세-배열 다공성 필름을 예시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 도 1은 슈퍼커패시터 또는 리튬 배터리와 같은 전기 에너지 저장 장치의 전극에 사용되는 높은 표면적-대-부피 비의 미세-배열 다공성 재료를 예시한다. 미세-배열 다공성 재료는 막(101)의 형상을 가질 수 있고,  $100 \text{ cm}^2$ 보다 더 큰, 예컨대  $20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ 의 표면적을 가질 수 있고, 예를 들어 이의 횡단면도(102)에서  $25 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 미세-배열 다공성 재료는 2D 뷰(103) 및 3D 뷰(104)에 도시된 바와 같이 고도로 패킹된 미세-배열 기공을 함유한다. 기공은, 예를 들어 약  $1000 \mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 약  $0.1 \mu\text{m}$  미만의 크기를 가질 수 있고, 40 내지 85%, 바람직하게는 약 74%의 공극률을 가질 수 있다. 미세-배열 다공성 재료 내 기공의 크기는 약 20% 미만, 바람직하게는 약 10% 미만의 분산도로 실질적으로 균일하다.
- [0022] 훨씬 더 작은 기공 크기 및 공극률로 인하여, 도 1에 개시된 전기 에너지 저장 장치의 전극은 매우 큰 비표면적을 가질 수 있고, 이에 따라 전기 에너지를 저장하기 위한 매우 큰 용량을 또한 가질 수 있으며, 이는 기존 슈퍼커패시터 및 리튬 배터리의 전형적인 전극 재료의 것보다 유의하게 더 크다. 또한, 미세-배열 다공성 전극 재료의 주기적인 구조(103 및 104)는 전해질이 전극 둘레에 균등하게 흡수되고 평활하게 전달되는 것을 허용하며, 이러한 특징으로 인하여 전해질 용액의 농도 및 또한 내부 저항은 보다 안정되고, 수명 및 충전/방전 사이클은 연장될 수 있다.

[0023] 도 2는 일부 구현예에 따른, 기공 내부에 추가의 보다 작은 규모의 전극 재료를 함유하는 미세-배열 다공성 전극 재료를 예시한다. 일 구현예에서, 미세-배열 다공성 재료(210)은 보다 작은 규모의 메조카본 미소구(212)를 함유하는 기공(211)을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 미세-배열 다공성 재료(220)은 보다 작은 규모의 그래핀(222)를 함유하는 기공(221)을 갖는다.

[0024] 도 3은 일부 구현예에 따른, 이의 2개의 전극(301 및 302)에 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 슈퍼커패시터(300)을 예시한다. 양극(301) 및 음극(302) 각각은 미세-배열 다공성 재료(303 및 304) 및 전도성 집전체(305 및 306)를 포함한다. 슈퍼커패시터(300)은 세퍼레이터(307)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, 일부 구현예에 따르면, 전용 세퍼레이터는 필요하지 않을 수 있으며, 대신에 미세-배열 다공성 재료의 일체 부분으로서의 산화물일 수 있다. 전해질(308)은 슈퍼커패시터에 배치되어 집전체(305 및 306) 및 세퍼레이터(307) 사이의 접촉을 일으킬 수 있다. 슈퍼커패시터(300)은 부하 저항(310) 및 전원(312)와 함께 작동할 수 있다.

[0025] 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 슈퍼커패시터는 그에 함유된 이중-층 커패시터 내 전극의 매우 큰 비표면적으로 인하여 전통적인 커패시터보다 훨씬 더 높은 이중-층 정전용량을 가질 수 있다. 슈퍼커패시터가 미세-배열 다공성 전극 재료에 금속 산화물, 예컨대 MnO<sub>2</sub>, NiO, RuO<sub>2</sub>를 포함하는 일부 구현예에서, 전극에서의 금속 산화물의 사용은 슈퍼커패시터의 패러데이 유사 정전용량을 추가로 크게 증가시킬 수 있다. 이러한 특징들은 둘 모두 슈퍼커패시터에 저장된 전기 에너지의 용량을 극적으로 상승시킬 수 있다.

[0026] 전자 저장 능력에서의 개선은 하기의 비표면적 식에 기초하여 작업 표면적으로부터 추정될 수 있다:

$$s_v \approx \frac{281.8}{d} [(1-\theta)^{1/2} - (1-\theta)] \cdot (1-\theta)^{0.4}, \quad (1)$$

[0027] 상기 식에서, S<sub>v</sub>는 비표면적이고, d는 mm 단위의 평균 기공 직경이고, θ는 기공률 또는 공극률이다. 예를 들어, d = 0.01 mm, 90%의 기공률의 경우, 비표면적은 2425/mm이다. 리튬 배터리 탄소 전극 또는 슈퍼커패시터 탄소 전극의 경우, 작업 공극률은 예를 들어 0.9 내지 0.95의 범위 내일 수 있다. 본원에 개시된 다공성 재료(예를 들어, 역 오팔(inverse opal) 구조)의 경우, 공극률은 약 0.74일 수 있다. 상응하게, 계산된 파라미터는 하기의 비교를 가질 수 있다:

[0029] <표 1>

비표면적	상수	D(mm)	θ	(1-θ) <sup>0.5</sup>	1-θ	(1-θ) <sup>0.4</sup>	Sv
탄소 슈퍼커패시터	281.8	0.1	0.95	0.224	0.05	0.30	147.60
	281.8	0.05	0.95	0.224	0.05	0.30	295.21
	281.8	0.01	0.95	0.224	0.05	0.30	1476.03
미세 배열 다공성 슈퍼커패시터	281.8	0.1	0.74	0.510	0.26	0.58	410.87
	281.8	0.05	0.74	0.510	0.26	0.58	821.73
	281.8	0.01	0.74	0.510	0.26	0.58	4108.66

[0030] 상기 식 및 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 작은 기공 크기 및 보다 작은 공극률로 인하여, 본원에 개시된 구현예에 따른 다공성 재료는 전극으로서 사용되는 경우, 탄소 전극보다 실질적으로 더 큰 작업 표면적을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 미세-배열 다공성 재료는 탄소 슈퍼커패시터 전극의 약 2.8배 이상으로 비면적(specific area)을 증가시킬 수 있다. 일부 다른 구현예에서, 비면적은 100배 더 클 수 있다. 슈퍼커패시터 배터리에 적용되는 경우, 매우 우수한 작업 전극 표면적은 또한 슈퍼커패시터의 성능을 유의하게 개선한다.

[0032] 미세-배열 다공성 구조는 금속 전도체로 제조될 수 있고, 재료 표면에서 산화되어 금속 산화물, 예컨대 Ni/NiO, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>, Sn/SnO<sub>2</sub>, Mn/MnO<sub>2</sub>를 형성할 수 있다. 다르게는, 금속 전도체는 Al/RuO<sub>2</sub>, Ti/TaO 등과 같이



귀금속 산화물의 1개 이상의 층으로 코팅될 수 있다. 일부 구현에서, 미세-배열 다공성 구조는 RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 등과 일체로 제조될 수 있다.

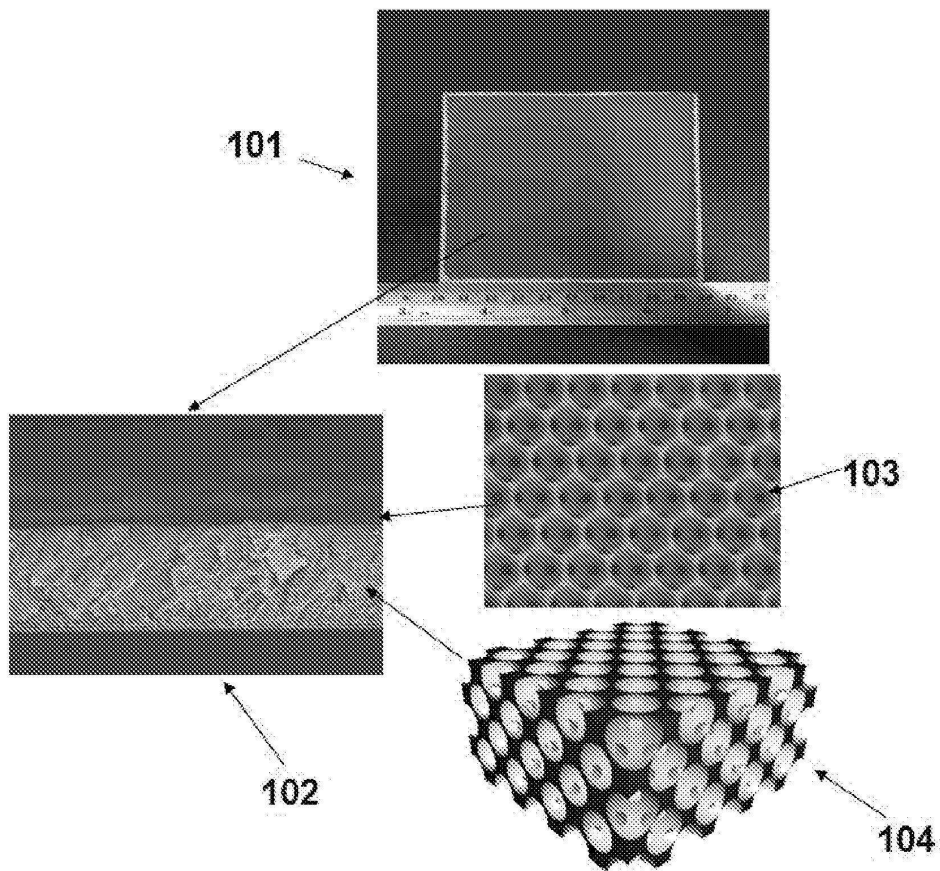
- [0033] 본원에 개시된 미세-배열 다공성 구조를 사용하여 슈퍼커패시터의 애노드 또는 캐소드를 형성함으로써, 비면적을 증가시키므로써 이중-층 커패시터 면적을 유의하게 증가시키는 것에 더하여, 패러데이 정전용량 특성과 함께 산화물 (RuO<sub>2</sub>, NiO, MnO<sub>2</sub> 등)과 같은 재료 선택의 결과로서, 슈퍼커패시터의 전기 저장 용량은 극적으로 개선될 수 있다.
- [0034] 슈퍼커패시터에 사용되는 재료는, 예를 들어 Ni/NiO, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/CuO, Ti/TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TaO<sub>2</sub> 등으로부터 선택될 수 있다. 적합한 미세 배열 다공성 재료를 제조하기 위해 소정의 제조 시스템이 이용될 수 있다. 상기 시스템은 콜로이드 입자 템플레이트를 제조하도록 구성된 콜로이드 입자 템플레이트 형성 부분; 상기 콜로이드 입자 템플레이트를 침윤제 물질로 침윤시키도록 구성된 침윤 부분; 및 콜로이드 결정 템플레이트를 제거하고, 침윤제 물질이 실질적으로 무손상인 상태로 유지되도록 구성된 템플레이트 제거 부분을 포함할 수 있다. 제조 공정은 하기 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 도 4는 일부 구현예에 따른, 이의 전극에 미세-배열 다공성 재료를 포함하는 리튬 이온 배터리(400)를 예시한다. 리튬 이온 배터리(400)는 캐소드(410) 및 애노드(420)를 포함하며, 이는 Li<sup>+</sup> 이온이 횡단하여 이동하는 것을 허용하는 세퍼레이터(430)에 의해 분리되어 있다. 캐소드(410)은 양극 집전체(411) 및 미세-배열 다공성 캐소드 재료(412)를 포함한다. 애노드(420)은 음극 집전체(421) 및 미세-배열 다공성 애노드 재료(422)를 포함한다. Li<sup>+</sup>를 함유하는 전해질(440)은 리튬 배터리(400) 내에 배치된다.
- [0036] 일부 구현예에서, 리튬 이온 배터리의 애노드는 금속 미세-배열 다공성 재료를 포함하며, 상기 금속 미세-배열 다공성 재료의 표면은 Li-MnO<sub>2</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>와 같은 리튬화 삼원 전이 금속 산화물의 조성을 갖는다. 일부 구현예에서, 리튬 이온 배터리의 캐소드 또한 미세-배열 다공성 재료를 포함하며, 이의 조성의 예는 Cu, Ni 또는 Mn을 포함한다.
- [0037] 도 5는 일부 구현예에 따른 슈퍼커패시터 또는 배터리(500)의 횡단면도이다. 상기 구조는 집전체(502, 504), 세퍼레이터(506), 및 이들 사이에 샌드위치된 높은 표면적의 다공성 재료(508)를 포함할 수 있다. 상기 재료(508)는 입자 및/또는 섬유(510)를 포함할 수 있다. 전해질(512)은 상기 입자 또는 섬유들 사이에 배치될 수 있다. 상기 입자 또는 섬유(510)는 그 내부에 복수의 기공(514)를 가질 수 있다. 상기 입자 또는 섬유(510) 둘레에 전기적 이중-층 구조(516)이 형성될 수 있다. 에너지 저장은 상기 이중-층 구조(516)에서의 전하 분리에 의해 실현될 수 있다.
- [0038] 도 6은 일부 구현예에 따른 리튬 배터리(600)의 모식도이다. 배터리(600)는 전극, 예컨대 캐소드(602)를 포함할 수 있으며, 이는 미세-배열 다공성 재료, 뿐만 아니라 특정한 에너지에서 Li-O 및 O-O 결합을 생성하고 파괴하기 위한 촉매를 포함할 수 있다. 배터리(600)는 전해질(604)를 또한 포함할 수 있으며, 이는 일부 구현예에 따르면 전해질(604) 및 캐소드(602) 사이의 계면을 안정화하도록 구성된 고체 전해질일 수 있다. 안정한 전해질은 양호한 이온 전도성을 또한 제공한다. 상용가능한 계면 막이 분리를 위해 포함될 수 있다. 이온성 물질(606)은 전달 및 전도성을 위해 나노다공성 탄소 재료(608)를 통해 배터리(600)으로 공급될 수 있다.
- [0039] 도 7은 일부 다른 구현예에 따른 슈퍼커패시터 또는 배터리(700)의 횡단면도이다. 상기 구조(700)는 집전체(702, 704), 다공성 음극(706), 다공성 양극(708), 세퍼레이터(710) 및 이의 연관된 계면 세라믹 층(712)를 포함할 수 있다. 다공성 음극(706)은 전해질(716)에 배치되는 흑연 재료(714)를 포함할 수 있다. 다공성 양극(708)은 중합체 결합제(720)를 사용하여 함께 결합된 금속 재료(718)를 포함할 수 있다.
- [0040] 일부 구현예에서, 상술된 전극에 사용되는 다공성 재료는 3D 프린팅 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 3D 프린팅에서, 입계와 같은 파라미터는 제어 프로그램으로 설계될 수 있다. 일부 구현예에서, 3D 프린팅에 의해 제조된 다공성 재료는 입계를 거의 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않는다. 예를 들어 FCC, HCP, BCC, SC, DC 또는 다른 주기적인 구조를 포함하는 주기적인 구조는 3D 프린터를 사용하여 프린팅될 수 있다.
- [0041] 일부 다른 구현예에서, 다공성 재료는 하기 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0042] (1) 실질적으로 균일-크기의 콜로이드 나노구 현탁액을 함유하는 전기영동 용액이 전기영동 탱크에 배치될 수 있다. 작업 전극은 이동가능한 연속 전도성 테이프를 포함할 수 있으며, 이는 전기영동 탱크 내로 공급되고, 전기영동 탱크에서 콜로이드 입자 템플레이트의 형성을 위한 표면을 제공하고, 콜로이드 입자 템플레이트의 전

기영동 자기-조립이 완료되면 전기영동 탱크 밖으로 이동하도록 구성된다. 작업 전극은 0.1  $\mu\text{m}/\text{sec}$  내지 5 mm/sec와 같이 속도가 변화되며 공급될 수 있거나, 또는 고정된 속도에서 또는 속도 변화 없이 (0  $\mu\text{m}/\text{sec}$ ) 공급될 수 있다. 일부 구현예에서, 작업 전극은 고체, 예컨대 금속판, 실리콘 웨이퍼, ITO 유리 등일 수 있다. 자기-조립된 콜로이드 입자 템플레이트는 도 8에 도시되어 있다.

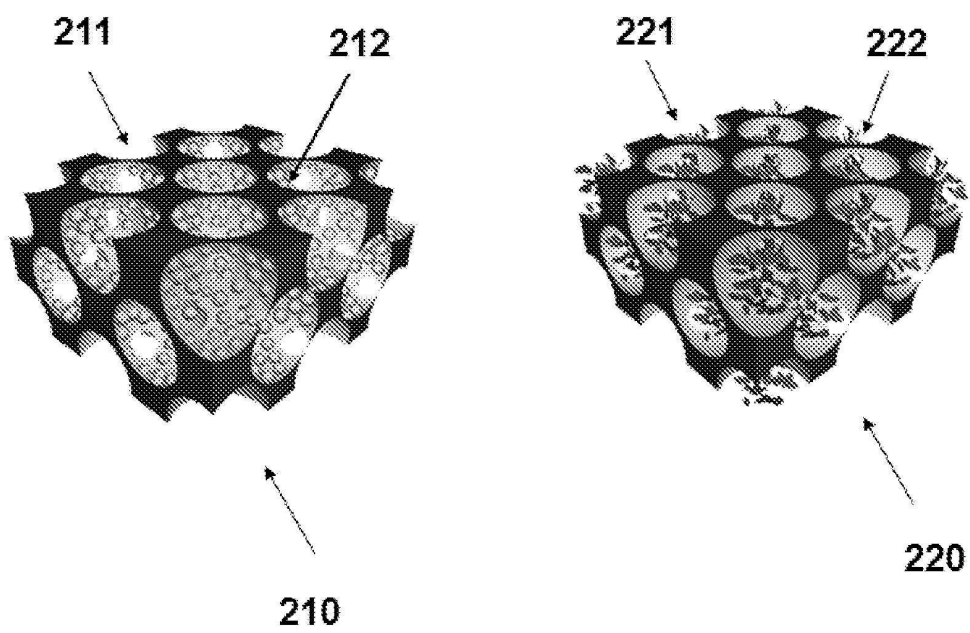
- [0043] (2) 상기 콜로이드 입자 템플레이트는, 예를 들어 전도성 테이프 또는 다른 기판을 사용하여 건조를 위해 오븐을 통해 운송될 수 있다. 건조 공정은 상기 템플레이트가 이동하면서 (즉, 동적) 또는 상기 템플레이트가 오븐 내부에 고정된 상태로 수행될 수 있다.
- [0044] (3) 건조된 콜로이드 입자 템플레이트를 보유하며 상기 전기영동 부분으로부터 나온 작업 전극 (예를 들어, 테이프)은 도금 (예컨대 전기도금, 졸-겔, CVD, PVD 등)을 위한 증착 탱크 내로 공급될 수 있다. 균일하게 적층된 입자의 미세 배열을 템플레이트로서 사용하여, 금속, 중합체, 세라믹 또는 다른 물질이 템플레이트 위에 도금되어 입자들 사이의 공간을 채워, 상기 콜로이드 입자 템플레이트 위에 미세-배열 다공성 필름을 형성할 수 있다.
- [0045] (4) 상기 콜로이드 입자 템플레이트의 제거를 위해 에칭 용액이 이용될 수 있고, 이에 따라 미세-배열 다공성 필름이 얻어질 수 있다. 높은 비표면적을 갖는 미세-배열 다공성 필름의 일례가 도 9에 예시되어 있다.
- [0046] (5) 조밀하게 적층된 기공을 포함하는 미세-배열 다공성 필름으로부터 기판이 제거될 수 있고, 생성된 필름은 도 10에 예시된 바와 같이 큰 면적을 가질 수 있다. 생성된 필름은 도 11에 도시된 바와 같이 또한 가요성일 수 있다.
- [0047] (6) 미세-배열 다공성 필름은 절단되어 다양한 적용을 위한 필름 또는 특정화된 형상 및 크기를 얻을 수 있다.
- [0048] 가요성 미세-배열 다공성 재료는 비통상적인 형상을 갖는 전극으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에 따르면, 원통형 전극이 제공될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 가요성 전극 및 이에 따라 가요성 슈퍼커패시터 및 배터리가, 예를 들어 착용가능한 전자장치의 부분으로서 제공될 수 있다.
- [0049] 본원에 개시된 하나 이상의 구현예의 하나 이상의 이점은, 예를 들어 감소된 전극 저항, 개선된 전해질 농도 및 보다 높은 비면적 이용을 포함할 수 있다.
- [0050] 구체적인 구현예가 상기에 상세히 설명되었지만, 이러한 설명은 단지 예시의 목적을 위한 것이다. 따라서, 상술된 다수의 측면은 명시적으로 달리 언급되지 않는 한 요구되거나 또는 필수적인 요소로서 의도되지 않는다는 것을 알아야 한다. 예시적인 구현예의 개시된 측면의 다양한 변형 및 이에 상응하는 등가의 작용이 상술된 것에 더하여 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 이는 하기 청구범위에 한정된 개시내용의 취지 및 범주를 벗어나지 않으면서 본 개시내용의 이점을 갖고, 이의 범주는 이러한 변형 및 등가의 구조를 포함하도록 하는 가장 넓은 해석으로 간주되어야 한다.

도면

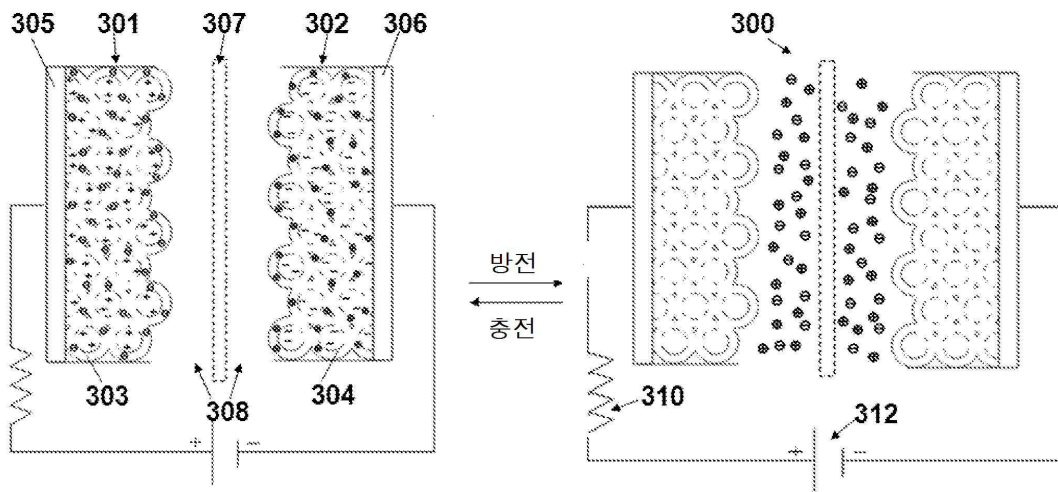
도면1



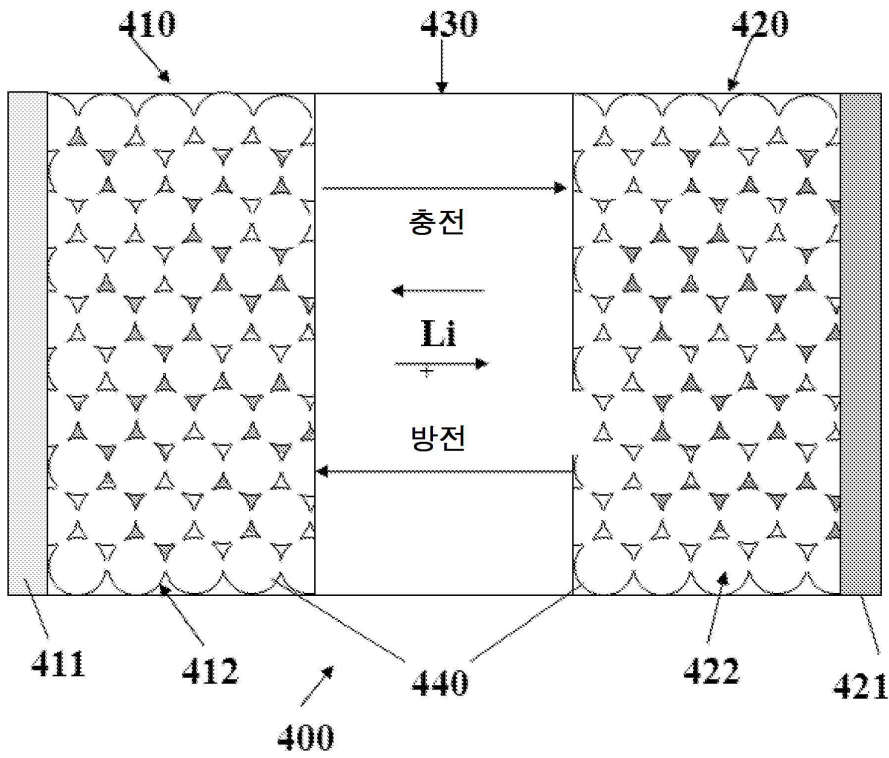
도면2



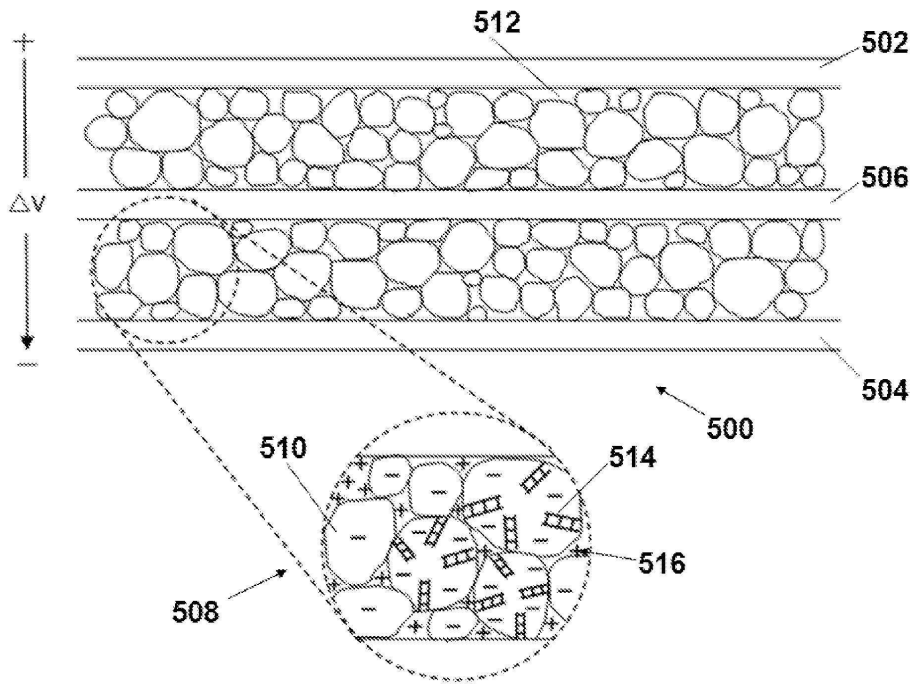
도면3



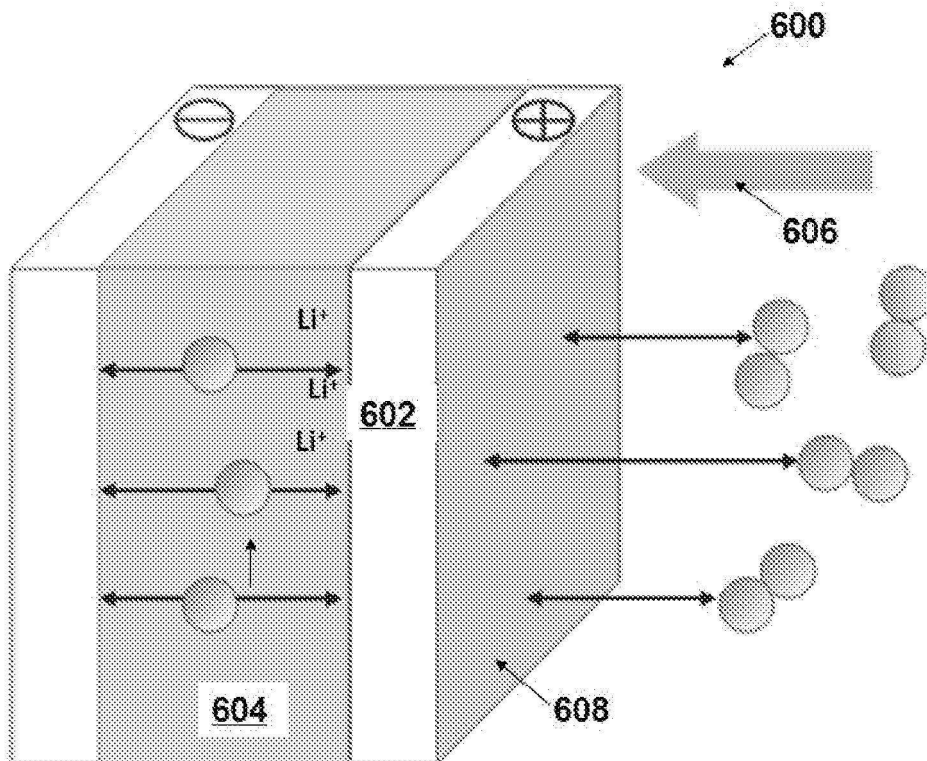
도면4



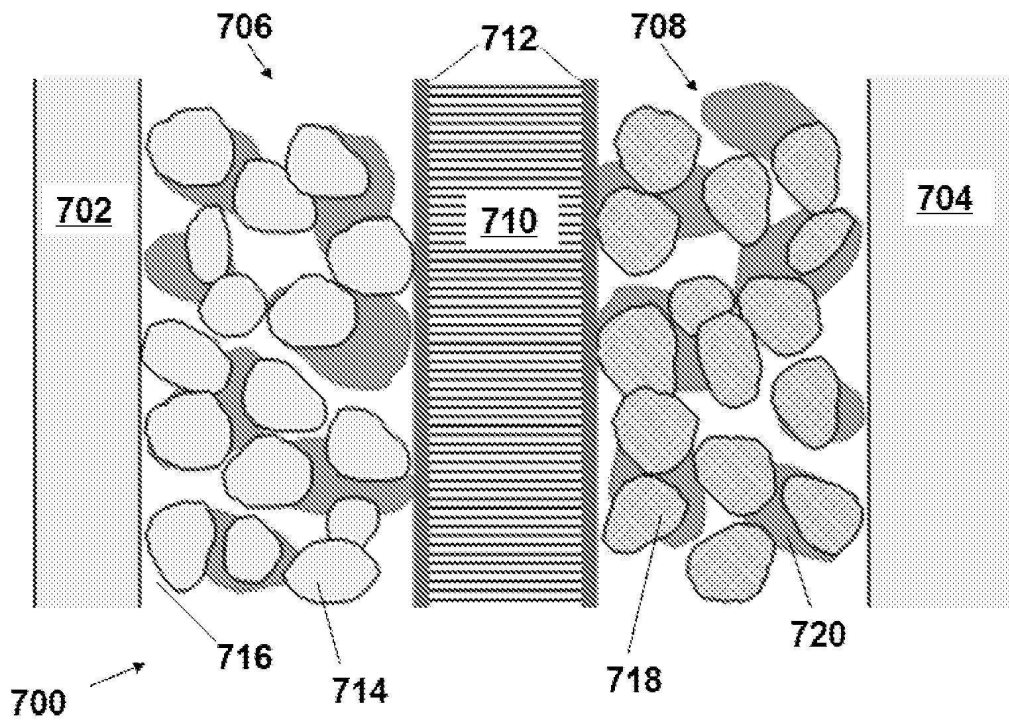
도면5



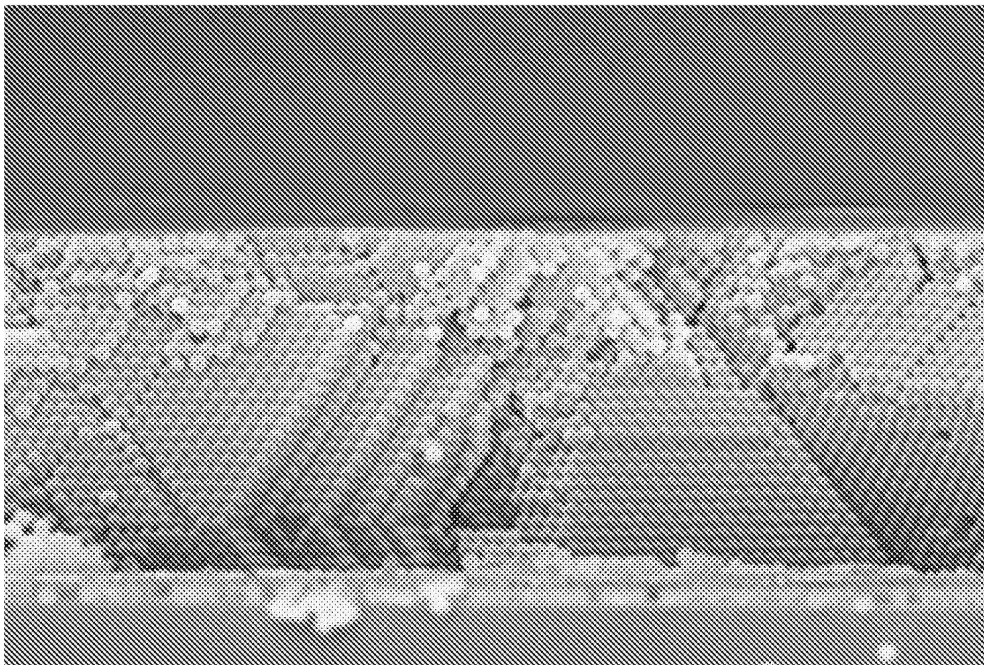
도면6



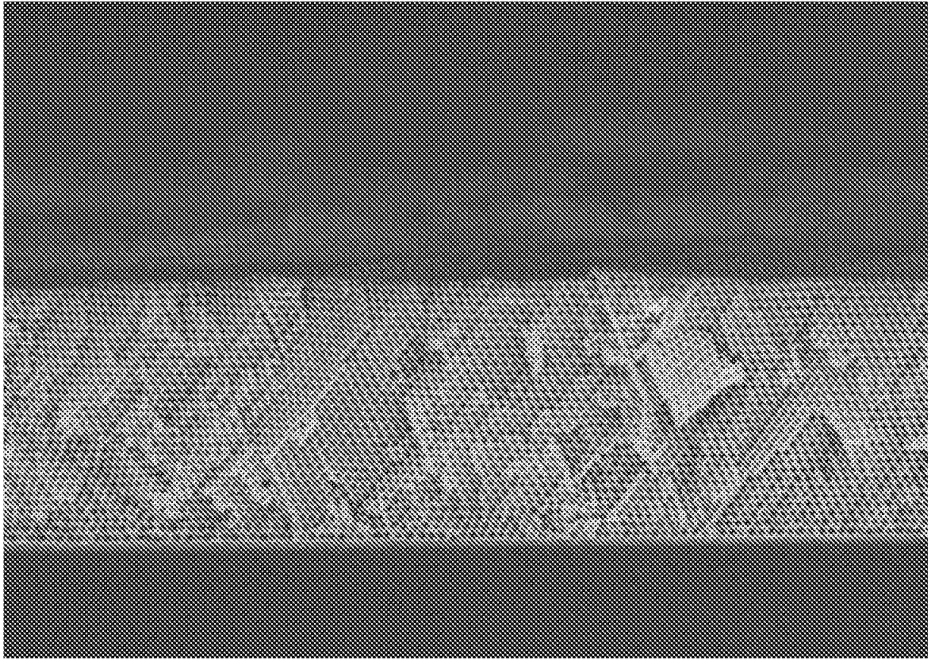
도면7



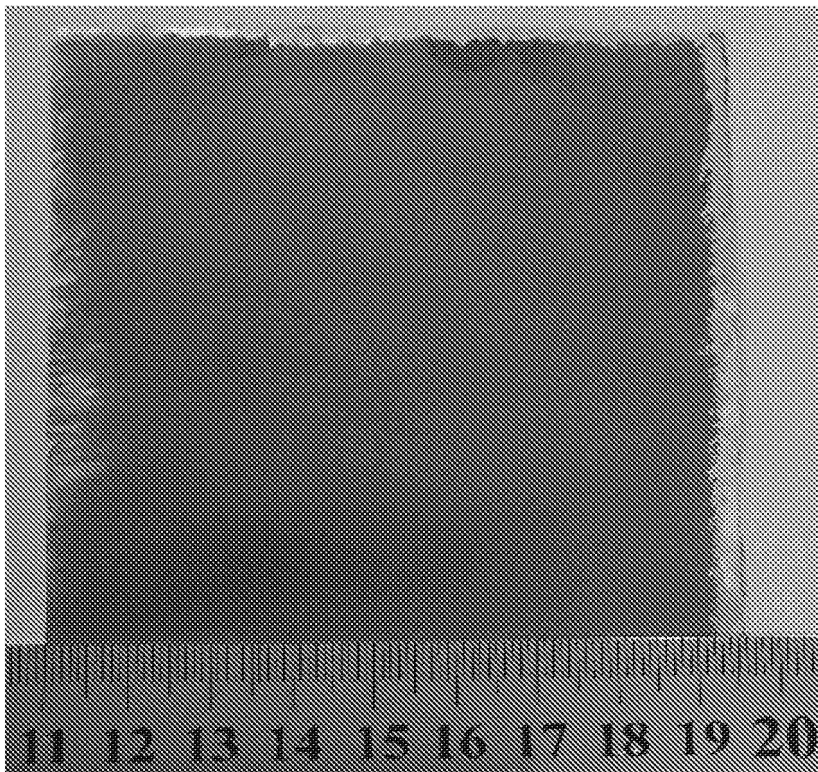
도면8



도면9



도면10



도면11

